

ELECTROKINÉTICA DE
SUSPENSIONES CONCENTRADAS
DE NANOPARTÍCULAS
ESFEROIDALES



TESIS DOCTORAL
RAÚL ALBERTO RICA ALARCÓN
FÍSICA DE INTERFASES Y SISTEMAS COLOIDALES

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Granada, 2011

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Raúl Alberto Rica Alarcón
D.L.: GR 731-2012
ISBN: 978-84-694-6353-6

Ángel V. Delgado Mora y María L. Jiménez Olivares, Catedrático y Contratada Ramón y Cajal, respectivamente, del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada,

CERTIFICAN:

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

**ELECTROKINÉTICA DE SUSPENSIONES
CONCENTRADAS DE NANOPARTÍCULAS
ESFEROIDALES**

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante sus estancias en el Institut für Chemie, Karl-Franzens University, en Graz (Austria) y en el Dipartimento di Chimica, Biochimica e Biotecnologie per la Medicina, Università degli Studi di Milano, Milán (Italia), por el Licenciado D. Raúl Alberto Rica Alarcón, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Dr. Ángel V. Delgado Mora

Catedrático del Departamento de
Física Aplicada.
Universidad de Granada

Dra. María L. Jiménez Olivares

Contratada Ramón y Cajal del
Departamento de Física Aplicada.
Universidad de Granada

El doctorando

Raúl Alberto Rica Alarcón

*An expert is a man who has made all the mistakes which can be made in
a very narrow field*

Niels Bohr

Índice general

1. Justificación y objetivos	1
1.1. Objetivos y plan de trabajo	3
2. Fenómenos electrocinéticos	5
2.1. La doble capa eléctrica en equilibrio	5
2.2. Fenómenos electrocinéticos: Generalidades	8
2.2.1. Estructura de no equilibrio	10
2.2.2. El caso de campos alternos	17
2.3. Técnicas electrocinéticas	21
2.3.1. Movilidad electroforética	21
2.3.2. Movilidad dinámica: movilidad electroforética en campos AC	23
2.3.3. Permitividad y conductividad eléctricas	26
2.3.4. Suspensiones concentradas	30
2.4. Limitaciones de los modelos electrocinéticos actuales	32
3. Suspensiones concentradas de esferoides	35
3.1. Electrocinética de partículas no esféricas	35
3.1.1. Permitividad eléctrica	37
3.1.2. Movilidad electroforética	37
3.1.3. Birrefringencia eléctrica	41
3.2. Modelos teóricos	43
3.2.1. Teoría de DCE delgada	44
3.2.2. Resolución aproximada de las ecuaciones electrocinéticas	54
3.2.3. Interacciones entre partículas	55
3.3. Predicciones teóricas	57
3.3.1. Polarizabilidad eléctrica	57
3.3.2. Permitividad eléctrica	61
3.3.3. Movilidad dinámica	64
3.3.4. Birrefringencia eléctrica	67

4. Aspectos experimentales	71
4.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas esféricas . . .	71
4.1.1. Goetita	71
4.1.2. Nanopartículas monodispersas de hematita	73
4.1.3. Preparación de suspensiones coloidales concentradas . . .	73
4.2. Movilidad electroforética	74
4.3. Espectroscopía dieléctrica: LFDD	76
4.3.1. Errores en las medidas de LFDD: polarización de electrodos	78
4.3.2. Corrección de la polarización de electrodos: el método de la derivada logarítmica	80
4.4. Birrefringencia eléctrica	85
5. Electrocinética de suspensiones concentradas de goetita	91
5.1. Introducción	91
5.2. Efecto de la carga superficial: movilidad y respuesta dieléctrica	94
5.3. Efecto de la fuerza iónica	99
5.4. Interacciones entre partículas	102
5.5. Discusión y conclusiones	105
6. Esferoides monodispersos de hematitas	109
6.1. Introducción. Interés del estudio	109
6.2. Efecto de la fuerza iónica	115
6.3. Efecto de la concentración de partículas	119
6.3.1. Resultados experimentales	119
6.3.2. Discusión	128
6.4. Conclusiones	132
7. Conclusiones	135
English summary	139
1. Introduction	141
1.1. Objectives and work plan	143
2. Electrokinetic phenomena	145
2.1. The equilibrium electric double layer	145
2.2. Electrokinetic phenomena: generalities	147
2.2.1. Non-equilibrium structure	148
2.2.2. The case of AC fields	153
2.3. Electrokinetic techniques	155
2.3.1. Electrophoretic mobility	155
2.3.2. Dynamic mobility: electrophoresis in AC fields	156
2.3.3. Electric permittivity and conductivity	157

2.3.4. Concentrated suspensions	161
2.4. Limitations of existing electrokinetic models	163
3. Concentrated suspensions of spheroids	165
3.1. Electrokinetics of non-spherical particles	165
3.1.1. Electric permittivity	166
3.1.2. Electrophoretic mobility	167
3.1.3. Electric birefringence	169
3.2. Theoretical models	170
3.2.1. Thin double layer theory	171
3.2.2. Aproximate solution of the electrokinetic equations . .	176
3.2.3. Particle-particle interactions	177
3.3. Theoretical predictions	178
3.3.1. Electric polarizability	178
3.3.2. Electric permittivity	180
3.3.3. Dynamic mobility	182
3.3.4. Electric birefringence	184
4. Experimental	189
4.1. Synthesis and characterization of spheroidal nanoparticles . .	189
4.1.1. Goethite	189
4.1.2. Monodisperse hematite nanoparticles	189
4.1.3. Preparation of concentrated colloidal suspensions . . .	191
4.2. Electrophoretic mobility	191
4.3. Dielectric spectroscopy: LFDD	192
4.3.1. Uncertainties in LFDD determinations: electrode po- larization	192
4.4. Electric birefringence	197
4.4.1. Experimental device	197
5. Electrokinetics of concentrated goethite suspensions	201
5.1. Introduction	201
5.2. Effects of surface charge: mobility and dielectric response . .	203
5.3. Effects of the ionic strength	207
5.4. Interactions between particles	209
5.5. Discussion and conclusions	211
6. Monodisperse hematite spheroidal particles	215
6.1. Introduction	215
6.2. Effects of ionic strength	220
6.3. Effect of particles content	223
6.3.1. Experimental results	223
6.3.2. Discussion	231
6.4. Conclusions	234

7. Conclusions	237
Bibliografía	241

Capítulo 1

Justificación y objetivos

El conocimiento en coloides e interfases posee más de dos mil años de historia, pero es en los últimos 50 años en los que ha adquirido la categoría de ciencia. En este periodo, los avances en ciencias tan dispares como el Electromagnetismo o la Mecánica de Fluidos, por un lado, y la Síntesis Química o la Química-Física de Interfases, por otro, han permitido fundamentar nuestro conocimiento de los sistemas dispersos y comprender el complejo mundo mesoscópico de las suspensiones coloidales, donde los fenómenos que ocurren en las interfases juegan un papel esencial en el comportamiento macroscópico. Esto es así porque, como Freundlich señaló a principios del siglo XX, lo esencial de estos sistemas es precisamente la existencia de grandes valores de área interfacial y por tanto de energía superficial, y su consecuencia, la adsorción.

Además, desde principios del s. XIX se sabe que las partículas de sólidos dispersos en medio acuoso o, en general, en medios polares se mueven a lo largo de las líneas de fuerza cuando se les somete a un campo eléctrico. Ello prueba que las partículas están cargadas y, de nuevo, por razón de su elevada área superficial, dicha carga con frecuencia domina el comportamiento físico de estos sistemas. El acceso experimental directo a la carga es con frecuencia difícil o imposible. Ya desde Helmholtz se supo que podía establecerse una conexión entre la estructura eléctrica de la interfase y un conjunto de fenómenos y técnicas en los que se evalúa la respuesta de las interfases a campos externos. Se trata de los *Fenómenos electrocinéticos* [1, 2, 3] en los que siempre se asocia el transporte de masa y carga eléctrica con el movimiento tangencial de dos fases, una con respecto a la otra. Incluyen tanto situaciones en las que un campo eléctrico externo produce movimiento relativo de las dos fases, o en las que es ese movimiento el que produce transporte de carga y por tanto genera corriente eléctrica o diferencia de potencial. A pesar de sus más de doscientos años de historia [4], y gracias a recientes avances tecnológicos que permiten la fabricación de canales a escalas micro y nanométricas, se ha producido una verdadera revolución en los aspectos

tos teóricos y experimentales de la Electrocinética, encontrando múltiples aplicaciones en la explicación y control del comportamiento de líquidos y suspensiones coloidales en diferentes situaciones [5, 6, 7, 8].

Además de campos de muy reciente desarrollo como la micro y nano-flúidica, existe un continuo esfuerzo investigador por desarrollar nuestro conocimiento sobre Electrocinética tanto desde un punto de vista teórico como experimental. Así, la inclusión del tamaño finito de los iones en las ecuaciones electrocinéticas [7, 9] o la consideración de “superficies blandas” [10, 11] son líneas de investigación muy activas. La aplicación de las técnicas electrocinéticas a procesos biológicos es de singular interés, siendo especialmente prometedora la espectroscopía dieléctrica. Se ha demostrado que permite realizar un seguimiento no invasivo y en tiempo real del crecimiento de células en cultivo [12, 13], ofreciendo mucha información sobre las propiedades de estas células, incluyendo su forma, la capacidad de su membrana, y la conductividad y permitividad citoplasmáticas. Del mismo modo, la espectroscopía dieléctrica se ha revelado muy útil en el estudio y caracterización de suspensiones salinas de moléculas de ADN [14].

El estudio de *suspensiones concentradas*, en las que las partículas en suspensión ocupan una parte considerable del volumen de la misma y las interacciones entre ellas deben ser tenidas en cuenta, es un campo todavía poco explorado a pesar de su importancia fundamental y tecnológica. Así, un gran número de suspensiones de interés tecnológico son concentradas, como es el caso de las pinturas, cerámicas, fármacos y sustratos, por mencionar algunos [15]. Es interesante también el estudio de líquidos que responden a campos externos, como los fluidos magnetorreológicos [16, 17] y electroreológicos [18, 19], suspensiones típicamente concentradas de partículas cuyas propiedades de flujo cambian bajo la acción de campos magnéticos y eléctricos, respectivamente, o aquellas situaciones en las que la aplicación de campos eléctricos permite separar, mezclar o concentrar partículas coloidales en suspensión [20, 21].

Muy frecuentemente, todas estas aplicaciones requieren técnicas (ya sea en la propia línea de producción o en laboratorios de control de calidad) para caracterizar el estado físico de la suspensión, en lo que respecta a su estabilidad, tamaño de las partículas y su carga superficial. En el caso de suspensiones diluidas, las técnicas de dispersión de luz son muy útiles para tal caracterización, pero tienen limitada aplicabilidad cuando las suspensiones son concentradas u opacas, a pesar de los recientes avances orientados a extender su uso a tales circunstancias [22].

Por ello, los métodos basados en la determinación de alguna propiedad electrocinética de suspensiones concentradas están ganando aplicabilidad y aceptación para caracterizar estos sistemas, especialmente desde la aparición de las técnicas electroacústicas [23] y los recientes avances en la determinación de la permitividad eléctrica de baja frecuencia de suspensiones [24]. En el caso de suspensiones diluidas de esferas [3, 25], existe una gran cantidad

de estudios teóricos que relacionan estas magnitudes con las propiedades físicas de los sistemas objeto de estudio, aunque hasta hace muy poco no han aparecido tratamientos rigurosos que permitan tal análisis en el caso de suspensiones concentradas [26].

Otra carencia en el desarrollo de la Electrocinética está en la consideración de la geometría de las partículas en suspensión. Aunque existen algunos estudios sobre la electroforesis de partículas esferoidales [27, 28, 29], la investigación del papel de la geometría en las determinaciones de la permitividad eléctrica de baja frecuencia ha recibido poca atención en el pasado [30]. Sin embargo, el estudio de la polarización eléctrica de tales sistemas ha cobrado reciente interés [31, 32], ya que la polarización es determinante de las fuerzas que se ejercen sobre las partículas por un campo eléctrico aplicado.

Así, surge de forma natural el considerar la Electrocinética de suspensiones concentradas de partículas no esféricas. En estas suspensiones, la anisotropía de las partículas se manifiesta en sus interacciones, dando lugar a comportamientos inusuales en su orientación [33] y estructuración [34]. El tratamiento teórico de las interacciones entre partículas no esféricas bajo la acción de un campo eléctrico es una tarea difícil de abordar, ya que incluso la polarización de una única partícula aislada carece de solución analítica y un adecuado análisis numérico requiere la implementación de códigos muy elaborados [31]. Así, parece necesario realizar un estudio experimental exhaustivo de las interacciones entre partículas no esféricas, de modo que se identifiquen los mecanismos responsables de las mismas, contribuyendo al desarrollo de futuros tratamientos teóricos.

1.1. Objetivos y plan de trabajo

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

De este modo, en el Capítulo 2 revisamos los fundamentos de la Teoría Electrocinética de suspensiones coloidales, identificando su fenomenología y las principales magnitudes de interés en el caso de esferas. En el Capítulo 3 estudiamos cómo extender esta teoría al caso de partículas no esféricas, en particular, los casos más simples de esferoides alargados (prolatos) y achatados (oblatos). Se discuten las modificaciones necesarias para tener en cuenta las interacciones entre partículas y se muestran las predicciones teóricas que se obtienen de estos modelos.

En el Capítulo 4 describimos los métodos y técnicas experimentales utilizadas para la verificación de los modelos teóricos. Para ello, hemos elegido dos tipos de óxido de hierro muy similares en forma y tamaño: goetita comercial (considerablemente polidispersa) y hematites sintetizada en

el laboratorio (muy monodispersa en forma y tamaño), y que aproximaremos como esferoides alargados al contrastar teoría y experimento. Tras indicar sus principales características, revisamos las técnicas experimentales de movilidad electroforética, electroacústica, espectroscopía dieléctrica y birrefringencia eléctrica utilizadas, indicando cómo se obtienen las magnitudes electrocinéticas de interés.

Los resultados experimentales obtenidos se detallan en los Capítulos 5 y 6. En el primero de ellos se realiza un estudio sistemático de cómo afectan la carga superficial, la fuerza iónica y la fracción de volumen ocupado por las partículas de goetita a la permitividad eléctrica de baja frecuencia (1 kHz-1 MHz) y la movilidad dinámica en el rango de los MHz. Como veremos, la realización conjunta de estos dos estudios permite detectar y analizar los principales mecanismos de polarización que ocurren en suspensiones coloidales de partículas cargadas a través de dos procesos de relajación: la relajación alfa o polarización de concentración y la relajación de Maxwell-Wagner-O’Konski.

Finalmente, en el Capítulo 6 mostramos que las suspensiones acuosas moderadamente concentradas (hasta un 20% en volumen) de esferoides de hematites son un buen ejemplo de “partículas modelo”, cercanos a la idealidad que suponen los tratamientos teóricos presentados. Así, este sistema nos permite, entre otras consideraciones, obtener información sobre las interacciones entre partículas en suspensión, especialmente las inducidas por acción del campo eléctrico en el rango de baja frecuencia (< 1 MHz).

Capítulo 2

Fenómenos electrocinéticos

2.1. La doble capa eléctrica en equilibrio

Es un hecho casi universal que cuando una superficie está en contacto con una disolución electrolítica aparece, mediante diversos mecanismos, una carga eléctrica distribuida sobre dicha superficie. Ello a su vez da lugar a una distribución volúmica de carga en la disolución, originando la estructura que llamamos *doble capa eléctrica* (DCE). Esta estructura está formada por la superficie con carga de un signo y la disolución adyacente, que contiene mayoritariamente iones de signo contrario o *contraiones*, de modo que la carga total en la DCE es nula. La distancia típica a la cual el campo electrostático provocado por la carga superficial es apantallado es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración iónica de la disolución, esto es, a altas concentraciones la DCE es más delgada.

Este tipo de estructuras es prácticamente ubicua en toda interfase sólido-disolución, pero sus propiedades son especialmente relevantes en el comportamiento físico de sistemas en los que la relación área/volumen es elevada. Así, los primeros estudios sobre DCE surgieron en el ámbito de la ciencia coloidal, aunque los recientes avances tecnológicos hacia la miniaturización de canales (microfluídica y nanofluídica) y otros dispositivos han supuesto un gran impulso al estudio de la estructura de la DCE.

Si bien su origen físico es bastante comprensible, su estructura resulta ser muy complicada incluso en el equilibrio. El acceso experimental directo a la distribución de carga y potencial resultantes no es posible en general, con la excepción -a veces- de la carga en la superficie, por lo que su caracterización está sujeta al uso de modelos teóricos, que suelen ser limitados. La Fig. 2.1 es un esquema de las diferentes regiones que podemos diferenciar en cualquier DCE. Cerca de la superficie o sobre ella misma, se encuentran las cargas que constituyen la carga superficial, con densidad σ_0 . Al potencial ψ_0 en este plano se le denomina potencial superficial. Inmediatamente después puede existir una capa de iones específicamente adsorbidos y que podrían

estar parcialmente deshidratados en la dirección de la superficie. Estos se encuentran localizados en un plano, el *plano interior de Helmholtz* (IHP), situado a una distancia del orden de un radio iónico (β_1 en la Fig. 2.1). Si consideramos el modelo de iones puntuales, entonces el perfil de potencial en esa capa es como el que se muestra en la Figura. La densidad de carga en este plano la denotamos por σ_i . En esta capa, los iones interactúan con la superficie por fuerzas de enlace suficientemente intensas como para vencer la agitación térmica y a veces incluso un campo eléctrico contrario. Estas fuerzas pueden deberse a enlaces covalentes, atracción de van der Waals, enlaces de hidrógeno, fuerzas hidrófilas o hidrófobas, etc. No es posible obtener información de esta primera capa (llamada *capa de Stern* o parte interna de la DCE) de la atmósfera iónica, por lo que todo tratamiento debe basarse en un conjunto de hipótesis más o menos realistas.

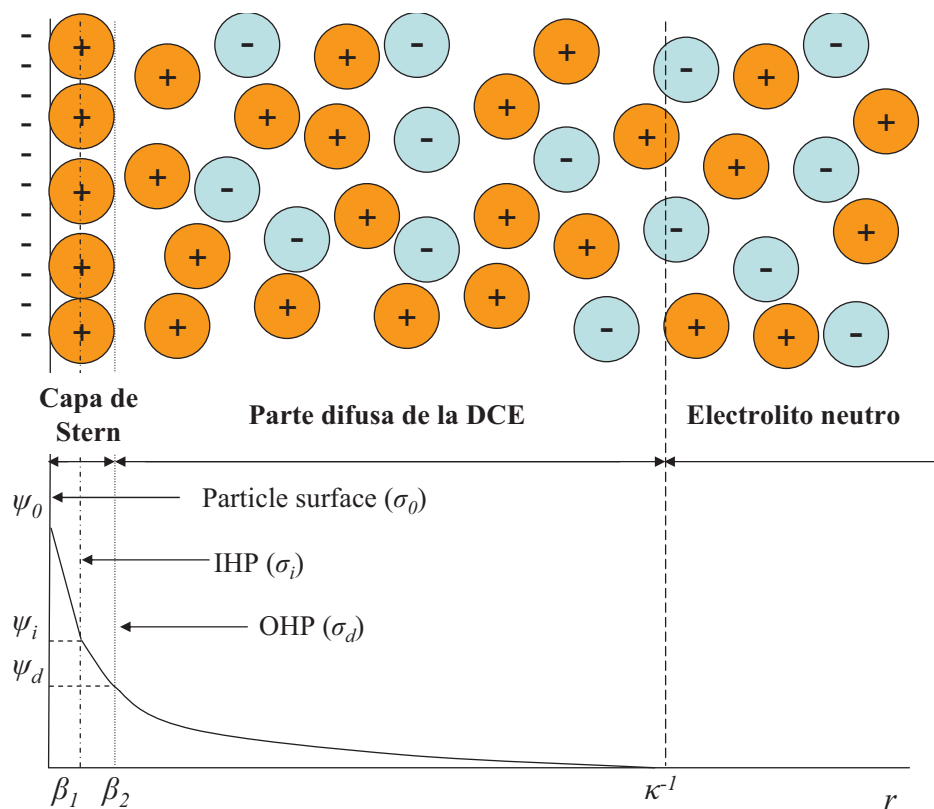


Figura 2.1: Estructura de equilibrio de la DCE.

A partir de la capa de Stern, las interacciones de los iones con la partícula son solo de tipo electrostático. Estos iones están hidratados y, por tanto, la distancia de máximo acercamiento a la superficie β_2 es el radio de un ion hidratado. A esta distancia de la superficie, las colisiones con las moléculas del medio se hacen significativas, impidiendo que los iones se distribuyan en

un único plano y dando lugar a una distribución espacial de carga. A esta nueva región se le llama *capa difusa* de la DCE, y se inicia a la distancia β_2 , en la que se localiza el llamado *plano exterior de Helmholtz* (OHP). El potencial en esta superficie ideal se conoce como potencial de Stern o potencial difuso ψ_d . Aun tratándose de una distribución espacial de carga, suele utilizarse el concepto de densidad superficial de carga difusa σ_d , que se define como la cantidad de carga que habría en el OHP si toda la capa difusa se concentrara en el mismo. La condición de electroneutralidad de la DCE lleva a

$$\sigma_0 + \sigma_i + \sigma_d = 0 \quad (2.1)$$

Para la distribución espacial de iones podemos utilizar el tratamiento propuesto por Gouy y Chapman, en el que se consideran iones puntuales y se desprecia cualquier correlación espacial entre ellos. Además, se admite que los iones en la capa difusa se encuentran en un disolvente cuyas propiedades son las mismas que lejos de la partícula. Esta suposición se basa en el hecho de que para soluciones electrolíticas suficientemente diluidas, el espesor de la DCE es mucho mayor que el radio de acción de las fuerzas de interacción de corto alcance con la superficie de la partícula (esto es, que al tamaño de la región próxima a la partícula donde las propiedades del fluido están alteradas). Un radio de Debye típico es del orden de las decenas de nanómetros, mientras que el radio de acción de las fuerzas moleculares no supera el nanómetro. La distribución iónica está pues determinada por el equilibrio entre las fuerzas debidas al campo eléctrico y al gradiente de concentración en cada punto:

$$-ez_k \nabla \psi(\mathbf{r}) - k_B T \nabla \ln n^k(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.2)$$

Aquí, e es la carga del electrón, z_k es la valencia del ión k -ésimo, $\psi(\mathbf{r})$ el potencial eléctrico en la posición \mathbf{r} , k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y $n^k(\mathbf{r})$ es el número de iones de la especie k -ésima por unidad de volumen en la posición \mathbf{r} . En este supuesto, los iones se distribuyen en la parte difusa de la DCE según una distribución de Boltzmann,

$$n^k(\mathbf{r}) = n_0^k \exp\left(-\frac{z_k e \psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

que se obtiene sin más que integrar la ecuación anterior sujeta a la condición $n^k(\mathbf{r}) = n_0^k$ cuando $\psi = 0$, siendo n_0^k es el número de iones por unidad de volumen lejos de la DCE (donde la presencia de la partícula no perturba la distribución de iones y donde se sitúa el origen de potenciales). Finalmente, la ecuación de Poisson proporciona la relación entre el potencial eléctrico y las concentraciones iónicas. Aplicando la ec. 2.3 se tiene:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \sum_{k=1}^N e z_k n_0^k \exp\left(-\frac{e z_k \psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

En esta expresión, ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío, ε_m la permitividad relativa del medio, $\rho(\mathbf{r})$ la densidad de carga en el punto \mathbf{r} y N es el número total de especies iónicas. Puede demostrarse que si el potencial ψ_0 es pequeño ($\frac{e\psi_0}{k_B T} \ll 1$), la distribución de potencial en torno a una esfera de radio a es:

$$\psi(r) = \psi_0 \frac{a}{r} e^{-\kappa(r-a)} \quad (2.5)$$

donde

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_B T}{\sum_{k=1}^N n_0^k (z_k e)^2}} \quad (2.6)$$

(que también se suele denominar λ_D). De la ec. 2.5 se deduce que κ^{-1} (longitud de Debye) es una medida del espesor de la parte difusa de la DCE.

Es interesante introducir en el estudio de la DCE el concepto de capacidad específica (por unidad de superficie) entre algunos de estos planos ideales, suponiendo que toda la carga se concentra en los mismos, por lo que se acepta que la DCE se puede modelar como una asociación serie de condensadores ideales. Así, podemos identificar un primer condensador cuyas placas son la superficie sólida y el IHP, siendo su capacidad específica C_1

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_i} \quad (2.7)$$

El segundo condensador que podemos identificar es el formado por los dos planos de Helmholtz, situados en las posiciones β_1 y β_2 :

$$C_2 = \frac{\sigma_0 + \sigma_i}{\psi_i - \psi_d} = -\frac{\sigma_d}{\psi_i - \psi_d} \quad (2.8)$$

donde se ha utilizado la condición de electroneutralidad, ec. 2.1. Aunque esta simplificación idealiza en exceso la descripción de la DCE y da una visión irreal de su estructura, estas definiciones permiten estimar los valores de los potenciales arriba descritos a partir de diversos conjuntos de datos experimentales [1], por lo que son de gran utilidad práctica y su uso está muy extendido.

2.2. Fenómenos electrocinéticos: Generalidades

Como ya mencionamos en el apartado anterior, no es posible en general medir directamente las magnitudes características de la doble capa eléctrica. Una estrategia para acceder a estas magnitudes consiste en provocar el movimiento relativo entre el líquido (cargado) adyacente a la superficie sólida y esta misma. Esto provoca una serie de fenómenos observables macroscópicamente y que se denominan *electrocinéticos*. Los métodos experimentales basados en ellos son los métodos o técnicas electrocinéticas.

Sin pérdida de generalidad, supongamos que se aplica un campo eléctrico paralelamente a una interfase (supuesta plana) entre una superficie sólida cargada fija en el sistema de referencia del laboratorio y una disolución electrolítica. Como se ha descrito anteriormente, el líquido contenido en la DCE no es eléctricamente neutro, sino que contiene mayoritariamente iones de signo opuesto al de la superficie. Así, aparece un flujo neto de iones por acción del campo, y estos producen un transporte neto de líquido por arrastre viscoso. Este fenómeno recibe el nombre de *electro-ósmosis*, y fue, junto con la *electroforesis* que debajo definimos, el primero de los efectos electrocinéticos en ser observado. Su estudio se remonta a 1808, cuando el científico alemán afincado en Rusia Ferdinand Friedrich Reuss realizó algunos experimentos con la recién descubierta pila de Volta y que publicó en 1809 en “Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moskou” [4].

La descripción que acabamos de hacer del flujo electro-osmótico sólo es válida en la parte difusa de la DCE. Como ya indicamos en el apartado anterior, el líquido adyacente a la partícula interacciona fuertemente con su superficie, y es una evidencia experimental la existencia de una *capa de estancamiento*, en la que no se observa movimiento de líquido. La existencia de dicha capa es muy general, tanto en superficies hidrófilas como hidrófobas, interfases lisas como rugosas, etc. Los desarrollos teóricos suelen modelar este comportamiento asumiendo que la viscosidad η del líquido se puede describir mediante una función escalón con la distancia a la superficie, observándose un salto desde un valor infinito de viscosidad hasta el valor de la misma lejos de la superficie. El *plano de deslizamiento* es el plano ideal que define la posición respecto de la superficie donde se observa ese salto y al potencial eléctrico en el mismo se le llama *potencial electrocinético* o potencial ζ . Es usual (aunque no rigurosamente exacto) aproximar la distancia de este plano a la superficie por β_2 , donde comienza la parte difusa de la DCE (Fig. 2.1).

Debemos mencionar aquí que el aceptar la existencia de un plano de deslizamiento es una abstracción que conduce a una visión simplificada de la situación física real. Sin embargo, el proceder de este modo e identificar, por un lado, la capa de estancamiento con la capa de Stern y, por el otro, al potencial ζ con el potencial difuso ψ_d resulta ser muy útil en el estudio de los fenómenos electrocinéticos, por lo que está generalmente aceptado este modelo de salto en la viscosidad.

Como dijimos anteriormente, existe una gran variedad de fenómenos electrocinéticos, que involucran distintos tipos de causas y efectos. Así, la causa o el origen de la electro-ósmosis es la aplicación de un campo eléctrico, mientras que su efecto es el movimiento del fluido. En electroforesis, una partícula coloidal cargada se mueve bajo la aplicación de un campo eléctrico. Recíprocamente, causas de origen mecánico pueden dar lugar a efectos de tipo eléctrico: tal es el caso de los potenciales de sedimentación y flujo. El potencial de sedimentación consiste en la aparición de una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos entre los que sedimentan partículas

coloidales cargadas en suspensión, mientras que el potencial de flujo aparece cuando un líquido es forzado a pasar a través de un tubo capilar o tapón poroso cuyas paredes están cargadas. La existencia de estos fenómenos recíprocos (electro-ósmosis/potencial de flujo o electroforesis/potencial de sedimentación, por ejemplo) fue observada por primera vez a finales del siglo XIX, cuando Uno Saxén particularizó las relaciones de reciprocidad de Onsager [35, 36] a los fenómenos electro-ósmosis/potencial de flujo [37]. Una consecuencia fundamental de este trabajo fue la demostración de que el mismo potencial ζ es el responsable de los distintos fenómenos electrocinéticos que pueden observarse, mostrando la utilidad y conveniencia de combinar diferentes técnicas electrocinéticas en la caracterización de diversos sistemas, hecho sobre el que incidiremos en capítulos posteriores.

2.2.1. Estructura de no equilibrio

La descripción que hicimos de la DCE en el apartado 2.1 no es válida en presencia de campos externos, ya que estos perturban su estructura. En este apartado, describimos los fenómenos que se producen en la DCE desde que se aplica un campo eléctrico hasta que el sistema alcanza su estado estacionario. La perturbación producida por el campo en las concentraciones iónicas de la DCE da lugar a una distribución de potencial diferente a la del equilibrio $\psi_0(\mathbf{r})$, y que se puede expresar añadiendo a ese valor una contribución que representaremos por $\varphi(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

La perturbación del potencial consta de dos términos. El primero está asociado al propio campo aplicado. Además, la redistribución de carga que tiene lugar por efecto del campo produce a su vez una contribución adicional, que en primera aproximación se puede considerar dipolar. Si \mathbf{d} es el momento dipolar inducido en una partícula esférica, podemos escribir:

$$\varphi(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{d}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0 r^2} \cos \theta \quad (2.10)$$

donde E_0 es el módulo del campo aplicado y θ el ángulo formado por el vector de posición y dicho campo. Es útil definir el coeficiente dipolar C que, para el caso de una partícula esférica de radio a , está dado por:

$$\mathbf{d} = 4\pi\epsilon_m\epsilon_0 a^3 C \mathbf{E}_0 \quad (2.11)$$

Como podemos ver, C contiene toda la información sobre los procesos que tienen lugar en la interfase al aplicar el campo, por lo que es muy ilustrativo el describir esos procesos en función de su valor.

El primer proceso que ocurre tras la aplicación del campo es el de polarización de las nubes electrónicas, que se manifiesta en un fuerte pulso de

corriente de muy corta duración (menos de 10^{-15} s), por lo que queda fuera de nuestro rango de estudio y lo consideraremos instantáneo. Así, el primer proceso que tendremos en cuenta es el de *polarización molecular*, tanto de las partículas como del medio, como se muestra en la Fig. 2.2.

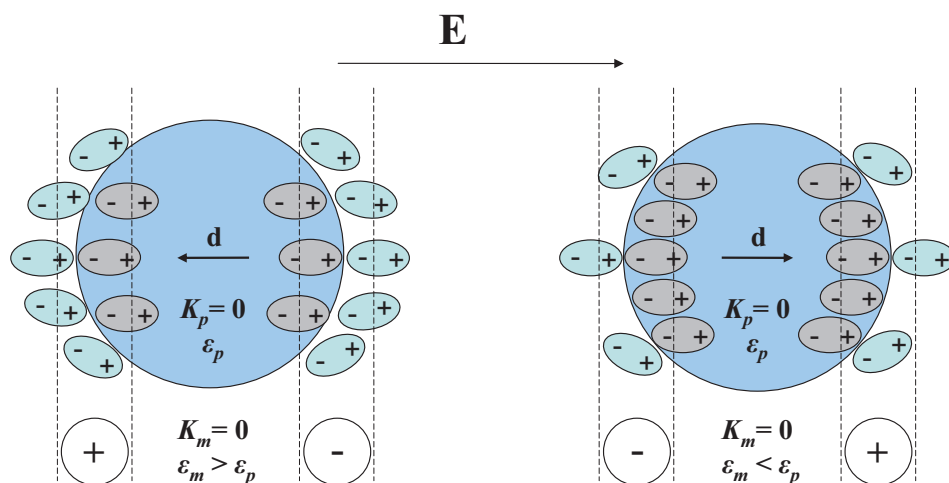


Figura 2.2: Esquema de los dipolos eléctricos asociados a las cargas ligadas en la interfase sólido-líquido (partícula aislante en medio aislante). La orientación de los dipolos indica la dirección de las líneas de campo eléctrico.

Dada la diferencia entre las permitividades eléctricas de partícula y medio (en medios polares como el agua, la permitividad de la partícula suele ser mucho menor que la del medio; este es el caso de los óxidos metálicos, arcillas o látex en agua), aparece una densidad superficial de carga en la interfase entre la partícula y el medio, que será negativa en uno de los polos y positiva en el otro, dependiendo de la relación entre las permitividades de partícula ($\epsilon_p \epsilon_0$) y medio. Así, cuando ha transcurrido un tiempo del orden de 10^{-11} s, el coeficiente dipolar de una esfera toma la forma [38]:

$$C_{\text{perm}} = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad (2.12)$$

En el caso de que partícula y medio tengan conductividades no nulas, se producen movimientos migratorios de los portadores de carga. De nuevo, en el caso de conductividades diferentes, se produce acumulación de carga en la interfase, pasando la polarización del sistema de depender de las permitividades a hacerlo de las conductividades. La Fig. 2.3 ilustra esta situación, en el caso en el que la conductividad de la partícula K_p es mayor que la del medio K_m .

Así, una vez transcurrido el tiempo necesario y de acuerdo con la teoría de Maxwell-Wagner [39, 40], el coeficiente dipolar pasa a depender del con-

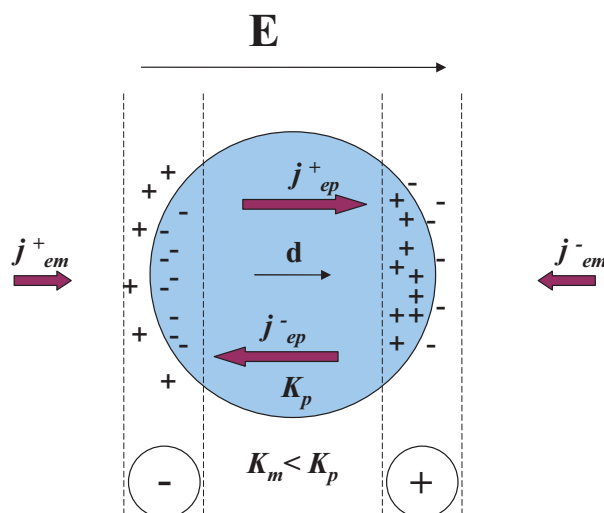


Figura 2.3: Dipolo originado por los flujos electromigratorios de carga libre, en el caso de que la conductividad de la partícula sea mayor que la del medio. j_{ep}^{\pm} , j_{em}^{\pm} : flujos electromigratorios de carga libre en partícula y medio, respectivamente.

traste de conductividades de partícula y medio:

$$C_{\text{cond}} = \frac{K_p - K_m}{K_p + 2K_m} \quad (2.13)$$

Las partículas coloidales con las que trabajaremos son en general no conductoras, por lo que esta contribución suele no estar presente. Sin embargo, la presencia de la DCE introduce un mecanismo adicional de conductividad que, aunque localizado en la interfase puede asignarse a la partícula. En efecto, la DCE posee un exceso de conductividad asociada a la densidad espacial de carga existente (exceso de contraiones, defecto de coiones). Este exceso de conductividad puede representarse como una *conductividad superficial* K^{σ} , aproximación que resulta ser muy útil cuando el espesor de la DCE es pequeño en comparación con el radio de la partícula. Fue O’Konski [41] el primer autor que estudió este efecto en partículas esféricas, por lo que la teoría que estudia el efecto de la conductividad superficial sobre la polarización de suspensiones coloidales se denomina de Maxwell-Wagner-O’Konski. La conductividad del medio se expresa como:

$$K_m = \sum_{k=1}^N \frac{(z_k e)^2 n_0^k N_A}{k_B T} D^k \quad (2.14)$$

siendo D^k el coeficiente de difusión de la especie k-ésima y N_A el número de Avogadro. Siguiendo el llamado *modelo estándar* para la dinámica de la

DCE¹, se llega a la expresión de Bikerman para la conductividad superficial que, para el caso $N = 2$, $z_1 = -z_2 = z$ se escribe [1]:

$$K^\sigma = K^{\sigma+} + K^{\sigma-} \quad (2.15)$$

$$K^{\sigma+} = \frac{2z^2 e^2 n_0^k}{\kappa k_B T} D^+ \left(\exp \left(-\frac{ze\zeta}{2k_B T} \right) - 1 \right) \left(1 + \frac{3m^+}{z^2} \right) \quad (2.16)$$

$$K^{\sigma-} = \frac{2z^2 e^2 n_0^k}{\kappa k_B T} D^- \left(\exp \left(\frac{ze\zeta}{2k_B T} \right) - 1 \right) \left(1 + \frac{3m^-}{z^2} \right) \quad (2.17)$$

donde m^\pm son coeficientes adimensionales relacionados con el movimiento convectivo de los iones:

$$m^\pm = \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0}{3\eta D^\pm} \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2 \quad (2.18)$$

Es posible simular la distribución de campo eléctrico resultante en torno a la partícula junto con su DCE suponiendo que ambas forman un material uniforme con una conductividad efectiva K_p^{ef} , dada por:

$$K_p^{\text{ef}} = 2K^\sigma/a \quad (2.19)$$

Así, el campo eléctrico fuera de la doble capa es el mismo si consideramos la situación real que si resolvemos el problema de una partícula uniforme de tamaño $a + \kappa^{-1}$ y conductividad K_p^{ef} . El capítulo de C. Grosse en Ref. [42] muestra la estructura del campo eléctrico en diversas situaciones, detallando cómo se realizan los cálculos. La importancia de la conducción en la DCE en la dinámica del sistema se cuantifica a través del *número de Dukhin* $Du = K^\sigma/aK_m$, grupo adimensional introducido por Bikerman y llamado así en honor a S.S. Dukhin, quien generalizó su uso con el nombre *Rel*.

En esta nueva situación, el coeficiente dipolar de una partícula no conductora pero con conductividad superficial debido a la DCE depende del contraste de conductividades, por lo que la ec. 2.13 toma la forma:

$$C_{\text{cond}} = \frac{K_p^{\text{ef}} - K_m}{K_p^{\text{ef}} + 2K_m} = \frac{2Du - 1}{2Du + 2} \quad (2.20)$$

El tiempo característico necesario para que se establezca esta nueva situación está relacionado con los movimientos electromigratorios por los cuales se redistribuyen los iones en la DCE. El proceso es similar al de carga de un condensador, y el tiempo citado viene dado por la expresión:

$$\tau_{MWO} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_p + \varepsilon_0 \varepsilon_m}{K_p^{\text{ef}} + K_m} \quad (2.21)$$

¹La 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, esto es, no hay conducción en la capa de estancamiento

que, en el caso usual en que $\varepsilon_p \ll \varepsilon_m$ y $K_p^{\text{ef}} \ll K_m$, toma la forma aproximada $\tau_{MWO} \simeq \varepsilon_0 \varepsilon_m / K_m$, siendo del orden de 10^{-7} s.

El último proceso en ocurrir tras la aplicación del campo eléctrico (el de mayor tiempo característico), es debido a que los números de transporte dentro de la DCE son distintos para cationes y aniones:

$$t^\pm = \frac{z_\pm D^\pm e^{\frac{z_\pm e\psi}{k_B T}}}{z_+ D^+ e^{-\frac{z_+ e\psi}{k_B T}} + z_- D^- e^{\frac{z_- e\psi}{k_B T}}} \quad (2.22)$$

mientras que lejos de la misma son prácticamente iguales:

$$t_\infty^\pm = \frac{z_\pm D^\pm}{z_+ D^+ + z_- D^-} \quad (2.23)$$

Esto hace que los flujos electromigratorios de aniones y cationes (\mathbf{j}_{en}^- y \mathbf{j}_{en}^+ , respectivamente) sean distintos dentro y fuera de la DCE. En particular, cerca de la superficie el flujo de corriente es debido casi exclusivamente a aniones y sólo una pequeña fracción a cationes, mientras que lejos de la partícula ambos flujos son prácticamente iguales. Esto produce un aumento continuo de concentración de sal en un lado de la partícula y una disminución en el lado contrario, alcanzando el estado estacionario cuando el aumento de sal es compensado por flujos difusivos. Este fenómeno se conoce como *polarización de concentración*.

Veamos con más detalle cómo transcurren los mecanismos físicos responsables de que se alcance el estado estacionario. Para ello, consideremos una partícula cargada positivamente y un campo eléctrico aplicado externamente de izquierda a derecha, Fig. 2.4. Como la carga de la partícula es positiva, la DCE estará mayoritariamente compuesta por aniones, siendo su número de transporte dentro de la DCE mucho mayor que el de los cationes y mayor que fuera de la DCE, donde el electrolito es neutro. En esta situación, el flujo electromigratorio superficial (dentro de la DCE) de iones negativos (de derecha a izquierda) será *mayor* que el flujo normal de iones del mismo tipo ($|\mathbf{j}_{es}^-| > |\mathbf{j}_{en}^-|$) que es transportado hacia fuera de la DCE a la izquierda de la partícula y hacia la DCE a la derecha de la misma. Por lo tanto, aparece una acumulación de iones de este tipo en el lado izquierdo de la parte externa de la doble capa y un defecto de los mismos en el lado derecho. Recíprocamente, es fácil razonar que debido al *menor* transporte de cationes dentro de la DCE se llega a la misma situación (exceso a la izquierda, defecto a la derecha), por lo que el resultado es que aparece un exceso de iones a la izquierda y un defecto a la derecha, en el borde externo de la DCE. La acumulación y el defecto no ocurren indefinidamente, sino que aparecen flujos difusivos normales (\mathbf{j}_{dn}^\pm) contrarios a estos gradientes de concentración de electrolito neutro, dirigidos hacia la partícula desde la parte derecha y desde la izquierda de la partícula hacia el electrolito neutro. De

igual modo, aparecen flujos difusivos tangenciales (\mathbf{j}_{ds}^{\pm}), dentro de la DCE, de izquierda a derecha, siendo $|\mathbf{j}_{ds}^{-}| \gg |\mathbf{j}_{ds}^{+}|$.

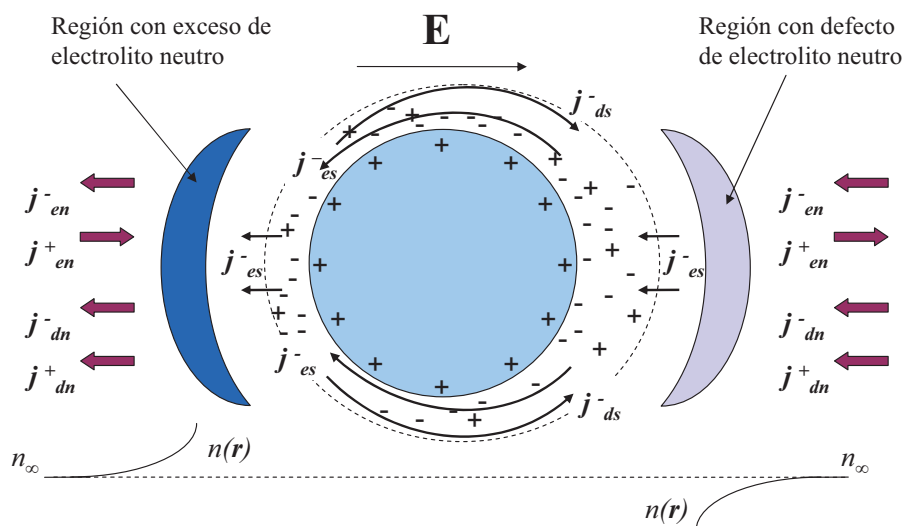


Figura 2.4: Esquema de los flujos electromigratorios y difusivos en la DCE y en sus proximidades. \mathbf{j}_{dn}^{\pm} (\mathbf{j}_{en}^{\pm}): flujos difusivos (electromigratorios) de iones fuera de la DCE; \mathbf{j}_{ds}^{\pm} (\mathbf{j}_{es}^{\pm}): flujos difusivos (electromigratorios) de iones dentro de la DCE; $n(r)$: concentración de electrolito neutro fuera de la DCE; n_{∞} : concentración de electrolito neutro lejos de la DCE. La DCE (línea de puntos en torno a la partícula) aparece más delgada (gruesa) a la izquierda (derecha) por la mayor (menor) fuerza iónica en la región externa de la misma debido a la polarización de concentración.

El tiempo característico necesario para que se establezcan estos flujos es el de transporte difusivo de iones a lo largo de distancias del orden del radio de la partícula:

$$\tau_{\alpha} \simeq \frac{a^2}{2D_{\text{ef}}} \quad (2.24)$$

donde el subíndice α se usa porque a este proceso se le suele denominar con esa letra griega. D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo:

$$D_{\text{ef}} = \frac{2D^{+}D^{-}}{D^{+} + D^{-}} \quad (2.25)$$

De este modo, suponiendo un radio del orden de los cientos de nanómetros y un valor típico $D_{\text{ef}} \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, obtenemos $\tau_{\alpha} \simeq 10^{-4} \text{s}$.

La polarización de concentración provoca una disminución del coeficiente dipolar C_{cond} por dos razones:

1. Debido al aumento de concentración de electrolito en un lado de la partícula y a su disminución en el opuesto, la doble capa se deforma

haciéndose más delgada por un lado y más gruesa en el otro, respectivamente. Así, la distribución de carga formada por la partícula rodeada mayoritariamente por contraiones pierde su simetría central y crea un dipolo dirigido contra el campo.

2. Los flujos difusivos tangenciales dentro de la DCE reordenan la distribución de contraiones, disminuyendo la contribución al coeficiente dipolar creada por la diferencia de conductividades.

No es posible resolver todas las ecuaciones que describen la polarización de concentración en el caso general, por lo que cualquier desarrollo está sujeto a varias aproximaciones. Una de ellas se refiere al movimiento convectivo de los iones. En efecto, además de flujos difusivos de iones existen también los flujos convectivos, en los que se produce transporte iónico por el arrastre del líquido que se mueve por electro-ósmosis. Dado que estos flujos iónicos tienen la misma dirección para cationes y aniones, cabría la posibilidad de que sean estos los responsables de compensar la acumulación y defecto de sal a uno y otro lado de la partícula. Un sencillo análisis permite justificar que esta contribución no es la principal responsable de alcanzar un estado estacionario. Escribamos la ecuación de continuidad teniendo en cuenta sólo los flujos convectivos \mathbf{j}_{convec}^k :

$$-\frac{\partial n^k}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{j}_{convec}^k = \nabla \cdot (n^k \mathbf{v}) = \nabla n^k \cdot \mathbf{v} + n^k \nabla \cdot \mathbf{v} \simeq \nabla n^k \cdot \mathbf{v}$$

donde \mathbf{v} es la velocidad del líquido. Dado que ∇n^k es aproximadamente perpendicular a la superficie de la partícula, sólo la componente normal de la velocidad del líquido contribuirá de forma significativa a variar la concentración de sal, y esta es muy pequeña cerca de la partícula. Por lo tanto, en primera aproximación, podemos despreciar el movimiento convectivo de los iones y, suponiendo DCE delgada ($\kappa a \gg 1$), llegamos a la siguiente expresión para la contribución de este mecanismo al coeficiente dipolar C_{cp} [43], que debe ser añadida al término C_{cond} :

$$C_{cp} = -\frac{3}{2} \frac{Du^2}{(2Du+1)(Du+1)} \quad (2.26)$$

Es muy instructivo conocer los valores límite que el coeficiente dipolar puede tomar en función del tiempo transcurrido tras la aplicación del campo eléctrico y las características de las fases involucradas. Así, podemos escribir:

$$C = \begin{cases} C_{perm} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} & t \ll \tau_{MWO} \\ C_{cond} = \frac{2Du-1}{2Du+2} & \tau_{MWO} \ll t \ll \tau_\alpha \\ C_{cond} + C_{cp} = \frac{1}{2} \frac{Du-1}{2Du+1} & t \gg \tau_\alpha \end{cases}$$

Y en función de las características de las fases:

- $t \ll \tau_{MWO}$

$$C_{\text{perm}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} & \varepsilon_p/\varepsilon_m \ll 1 \\ 0 & \varepsilon_p/\varepsilon_m = 1 \\ -1 & \varepsilon_p/\varepsilon_m \gg 1 \end{cases}$$

- $\tau_{MWO} \ll t \ll \tau_\alpha$

$$C_{\text{cond}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} & Du \ll 1 \\ 0 & Du = 1/2 \\ \frac{1}{4} & Du = 1 \\ 1 & Du \gg 1 \end{cases}$$

- $t \gg \tau_\alpha$

$$C_{\text{cond}} + C_{\text{cp}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} & Du \ll 1 \\ 0 & Du = 1 \\ \frac{1}{4} & Du \gg 1 \end{cases}$$

2.2.2. El caso de campos alternos

Recíprocamente al estudio en función del tiempo, consideramos ahora la polarización de una partícula coloidal en presencia de un campo alterno. Cuando se estudia la polarización en el dominio de la frecuencia, las magnitudes involucradas se pueden expresar de forma compleja. De este modo, consideremos un campo eléctrico alterno de frecuencia angular ω dado por $\mathbf{E}_0 e^{j\omega t}$, siendo $j = \sqrt{-1}$. Dado que los procesos descritos en el apartado anterior requieren un tiempo finito para establecerse, algunos de ellos estarán desfasados con el campo, por lo que el coeficiente dipolar resulta ser una cantidad compleja:

$$C^* = C' - jC'' \quad (2.27)$$

siendo C' y C'' números reales, y donde por conveniencia matemática se ha definido la parte imaginaria como $-C''$. En el dominio de la frecuencia, el espectro del coeficiente dipolar muestra diversas relajaciones que proporcionan información valiosa sobre los procesos que tiene lugar en torno a la partícula y su doble capa. Una relajación del coeficiente dipolar ocurre cuando la frecuencia del campo aplicado es tan alta que un determinado proceso no tiene tiempo de establecerse entre dos inversiones consecutivas del campo, por lo que no contribuye al valor de C . Las frecuencias características de estos procesos son las inversas de los tiempos característicos necesarios para establecer los procesos arriba descritos, por lo que distinguimos dos relajaciones si nos desplazamos de altas a bajas frecuencias:

- *Relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski*

Si la frecuencia del campo eléctrico aplicado es mucho mayor que $\omega_{MWO} = 1/\tau_{MWO}$, los flujos electromigratorios no tienen tiempo de redistribuir los iones en la DCE, por lo que el momento dipolar depende exclusivamente de la diferencia entre las permitividades de partícula y medio. Si la frecuencia es menor, los flujos electromigratorios dominan la dinámica del sistema y el coeficiente dipolar depende de la diferencia de conductividades. Así, en torno a $\omega \simeq \omega_{MWO}$ se produce una relajación del coeficiente dipolar, que se observa en la parte real como una transición entre dos valores.

- *Relajación α*

Cuando disminuimos aún más la frecuencia del campo externo, aparece el fenómeno de polarización de concentración, y el valor de la parte real del coeficiente dipolar disminuye conforme a lo descrito en el apartado anterior. Esta relajación ocurre en torno a frecuencias $\omega_\alpha = 1/\tau_\alpha$, para las cuales la parte real del coeficiente dipolar tiende al valor del estado estacionario $C_{\text{cond}} + C_{\text{cp}}$.

El estudio de estas dos relajaciones es muy útil para la evaluación de las propiedades de las fases en juego y su estado de polarización, ya que las características de las mismas (frecuencia característica, amplitud y forma de las curvas de relajación) aportan mucha información que, convenientemente analizada, permite estimar el tamaño y la forma de las partículas coloidales, así como su carga, conductividad superficial, etc.

Como ejemplo, la Fig. 2.5 muestra un espectro típico de C^* de una suspensión de esferas de látex ($\varepsilon_p = 2$) de radio $a = 100$ nm, $\zeta = 100$ mV en una disolución acuosa 0.5 mM de KCl y con una concentración del 5% en volumen, obtenido con el modelo de celda publicado en la Ref. [44]. Vemos claramente tres diferentes regiones, separadas por las dos relajaciones arriba mencionadas. Así, a muy alta frecuencia la parte real tiene un valor determinado por el contraste entre permitividades de partícula y medio (en este caso, cercano a $-1/2$, ya que $\varepsilon_p \ll \varepsilon_m$), como ya dijimos. Por otro lado $C''(\omega \gg \omega_{MWO}) = 0$, lo que indica que el momento dipolar está en fase con el campo externo. Conforme disminuimos la frecuencia, en torno a la frecuencia característica de MWO ω_{MWO} , los mecanismos de polarización MWO comienzan a activarse haciendo crecer C' hacia un valor determinado por el valor de Du , esto es, el contraste entre las conductividades de partícula y medio. Este valor intermedio puede llegar a observarse como un *plateau* si las dos relajaciones están lo suficientemente alejadas en el espectro y puede ser mayor o menor que el valor de alta frecuencia. En la misma región de frecuencias, C'' describe un pico que indica que hay mecanismos de polarización desfasados con el campo. Si la frecuencia es aún más baja, en torno a ω_α , C' experimenta una disminución en su valor (la polarización de concentración siempre es una contribución negativa al coeficiente dipolar,

ec. 2.26), tendiendo hacia el valor de baja frecuencia (que, en el dominio del tiempo, es el alcanzado cuando el tiempo transcurrido es $t \gg \tau_\alpha$). Por otro lado, C'' muestra otro pico en torno a ω_α (negativo en este caso), región en la que parte de los mecanismos de polarización están retrasados con respecto al campo eléctrico externo, para finalmente ir a cero cuando $\omega \rightarrow 0$.

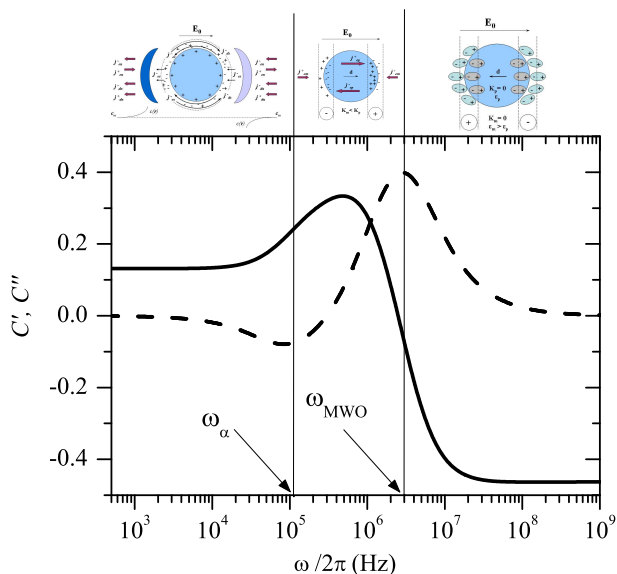


Figura 2.5: Partes real (línea continua) e imaginaria (línea discontinua) del coeficiente dipolar de una suspensión de esferas de látex de radio 100 nm al 5% en volumen, $\zeta = 100$ mV y fuerza iónica 0.5 mM de KCl. Las frecuencias características de las relajaciones α y MWO se estiman como la posición de los extremos relativos de la parte imaginaria y están señaladas por las líneas verticales en el caso de los valores aquí indicados.

No todos los fenómenos electrocinéticos permiten obtener el coeficiente dipolar en el dominio de la frecuencia, pero podemos distinguir al menos cinco técnicas que permiten tal aproximación [42]:

- *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. Hay dos tipos de fenómenos electroacústicos, recíproco uno del otro, dependiendo del tipo de causa o fuerza impulsora y el efecto que se obtiene: excitaciones de tipo mecánico (ondas de presión) que dan lugar a fenómenos eléctricos (diferencia de potencial o corriente eléctrica a través de la suspensión), y viceversa, excitaciones de tipo eléctrico (un campo eléctrico aplicado AC) que dan lugar a efectos de tipo mecánico (onda de presión armónica).

Dentro del primer grupo distinguimos entre “Colloid Vibration Potential” (CVP), cuando medimos una diferencia de potencial entre los extremos de la suspensión, y “Colloid Vibration Current” (CVI), cuando medimos la corriente que pasa a través de la misma. En el segundo caso, el fenómeno recíproco de CVI y CVP se denomina “Electrokinetic Sonic Amplitude” (ESA), y consiste en analizar la onda de presión armónica generada en una suspensión coloidal bajo la acción de un campo eléctrico alterno. La evaluación de medidas de ESA permite obtener la movilidad electroforética (llamada *dinámica* en el caso de campo alterno) de las partículas en suspensión y, a partir de esta y mediante el uso de modelos teóricos adecuados, el coeficiente dipolar y el potencial ζ .

- *Medidas de impedancia compleja.* La aplicación de una diferencia de potencial o una corriente entre dos electrodos sumergidos permite medir la impedancia compleja de una suspensión coloidal. A partir de esta, podemos obtener la conductividad y la permitividad eléctricas de la suspensión, directamente relacionadas con el coeficiente dipolar, como luego veremos.
- *Medida de la birrefringencia eléctrica de la suspensión.* Por birrefringencia eléctrica (EB) se conoce la anisotropía óptica inducida en una suspensión coloidal por la acción de un campo eléctrico externo. Puede decirse que nos servimos de un campo para modificar la estructura interna de la suspensión de modo que el índice de refracción de la luz dependa de la dirección de propagación. Esto es consecuencia de que el camino óptico que la luz recorre a través de la suspensión no es el mismo si las partículas tienen su momento dipolar orientado paralela o perpendicularmente a la dirección de propagación. Mediante esta técnica, obtenemos información sobre la *polarizabilidad de las partículas* (incluida su DCE), relacionada a su vez con el coeficiente dipolar como después veremos. Para que la orientación del dipolo tenga algún efecto sobre el camino óptico es necesario que las partículas sean anisótropas, ya sea porque sus propiedades ópticas dependan de la orientación (como puede ser el caso de partículas cristalinas en las que diferentes planos tienen distinta absorbancia) o porque su geometría no es esférica, caso en el que estamos interesados.
- *Electro-rotación.* Mediante esta técnica, es posible medir la parte imaginaria del momento dipolar inducido sobre la partícula. Si aplicamos un campo eléctrico rotatorio mediante una célula de cuatro electrodos, la parte del momento dipolar inducido que no está en fase con el campo interacciona con este, apareciendo un momento sobre la partícula que la puede hacer girar tanto en el sentido del campo como en el opuesto. Así, la determinación de la velocidad de rotación (que puede

realizarse tanto por métodos ópticos como por medidas de autocorrelación de luz dispersada) proporciona información sobre el estado de polarización de la partícula y su DCE.

- *Dielectroforesis*. En este fenómeno electrocinético, el campo aplicado es espacialmente no homogéneo, dando lugar a la traslación de una partícula polarizada. Estas medidas involucran el análisis microscópico del movimiento en función de la frecuencia del campo aplicado. Dicho movimiento estará dirigido hacia regiones donde la intensidad del campo es máxima o mínima, dependiendo del estado de polarización de la partícula y su DCE. Un diseño adecuado de la celda y los electrodos permite la manipulación de partículas coloidales y células biológicas; así, es posible controlar la concentración de las mismas enfocando su movimiento hacia posiciones donde la intensidad del campo adquiere valores extremos.

2.3. Técnicas electrocinéticas

En el desarrollo de esta Tesis se han utilizado cuatro técnicas electrocinéticas diferentes, tres de ellas en el dominio de la frecuencia, y que se incluyen dentro de los tres primeros grupos que acabamos de describir. Así, se realizaron determinaciones de movilidad dinámica con electroacústica, de permitividad eléctrica a partir de medidas de impedancia compleja en baja frecuencia (que denominamos LFDD, acrónimo inglés de “Low Frequency Dielectric Dispersion”) y de la polarizabilidad mediante birrefringencia eléctrica. La cuarta técnica electrocinética utilizada es la movilidad electroforética en DC. En los siguientes apartados ilustramos su fundamento teórico y establecemos las definiciones básicas de la movilidad (tanto AC como DC) y de la permitividad eléctrica, mientras que la extensión al caso de partículas no esféricas, tema central de esta Tesis, se describe en el próximo capítulo. De igual modo, la técnica de birrefringencia eléctrica se analizará en ese capítulo, por tratarse de una técnica aplicable sólo al caso de partículas no esféricas. Los detalles de la metodología experimental de todas ellas se dan en el Capítulo 4.

2.3.1. Movilidad electroforética

Cuando una partícula coloidal cargada en suspensión es sometida a un campo eléctrico externo (que por ahora consideramos DC), se mueve en la dirección del campo en un sentido dado por el signo de su carga. La determinación de su velocidad, la *velocidad electroforética* \mathbf{v}_e , es la técnica electrocinética más utilizada y sobre la que más estudios teóricos existen. Si el campo eléctrico aplicado no es muy intenso, \mathbf{v}_e depende linealmente de

\mathbf{E}_0 , siendo la constante de proporcionalidad la *movilidad electroforética* u_e :

$$\mathbf{v}_e = u_e \mathbf{E}_0 \quad (2.28)$$

En el caso de DCE delgada, podemos obtener una relación sencilla entre la movilidad electroforética y el coeficiente dipolar. Para ello, supongamos un sistema de referencia fijo en el centro de la partícula, por lo que el problema se describe como movimiento del fluido respecto a la partícula. La presencia de esta afecta a la distribución de velocidades del fluido, de manera que su componente tangencial (velocidad electroosmótica) es [1]:

$$u_\theta = -\frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} (\zeta - \psi(\mathbf{r})) E_\theta \quad (2.29)$$

siendo E_θ la componente tangencial del mismo. Dado que fuera de la DCE el flujo es aproximadamente potencial ($\mathbf{u} = \nabla \varphi_u$, siendo φ_u una función escalar), la condición de incompresibilidad $\nabla \cdot \mathbf{u}$ nos lleva a una ecuación de Laplace para φ_u fuera de la DCE. Las condiciones de contorno que esta ha de verificar son la de un valor constante \mathbf{u}_0 lejos de la partícula y la ec. 2.29. La solución de la ecuación de Laplace nos lleva a un potencial de velocidades de tipo dipolar:

$$\varphi_u = -u_0 r \cos \theta - \frac{1}{2} u_0 \frac{a^3}{r^2} \cos \theta \quad (2.30)$$

Calculando u_θ a partir de esta expresión e igualando a la condición de contorno dada por la ec. 2.29 en el borde externo de la DCE (supuesta muy delgada), donde $\psi(a) \simeq \psi(a + \kappa^{-1}) = 0$ y, por tanto, $u_\theta = -\frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta E_\theta$, obtenemos:

$$u_\theta = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta \frac{E_\theta}{\sin \theta} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C) E \quad (2.31)$$

donde E_θ se ha obtenido a partir de la ec. 2.10. Si ahora volvemos al sistema de referencia del laboratorio, en el que el fluido lejos de la partícula esta en reposo y esta se mueve respecto del fluido con velocidad $v_e = -u_0$, obtenemos la siguiente expresión para la velocidad electroforética de una partícula coloidal con DCE delgada:

$$v_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C) E \quad (2.32)$$

Cuando el potencial ζ es muy bajo, $Du \ll 1$, el coeficiente dipolar toma el valor $-1/2$, y obtenemos la conocida ecuación de Helmholtz-Smoluchowski para la velocidad electroforética:

$$v_e = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E \quad (2.33)$$

El comportamiento de la movilidad electroforética en función del potencial ζ en condiciones arbitrarias de espesor de la doble capa y del valor del propio ζ se representa en la Fig. 2.6. En el límite $Du \rightarrow 0$ (potencial zeta pequeño) y doble capa delgada la movilidad electroforética es proporcional a ζ siguiendo la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, ec. 2.33. Para valores bajos de κa la dependencia $u_e - \zeta$ es también lineal, pero la pendiente es diferente, de acuerdo con la ecuación de Debye-Hückel [42]:

$$u_e = \frac{2\varepsilon_m\varepsilon_0}{3\eta}\zeta \quad (2.34)$$

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 ec. 2.32: cuando el potencial zeta aumenta, también lo hace la conductividad superficial de la partícula y, por ende, el valor de C . Así, la disminución del término $(1 - C)$ compensa el incremento de ζ y da lugar al plateau. Por otro lado, $(1 - C)$ no tiende a cero para valores muy elevados de ζ porque la polarización de concentración limita el valor máximo de C a $1/4$, e impide que llegue a la unidad.

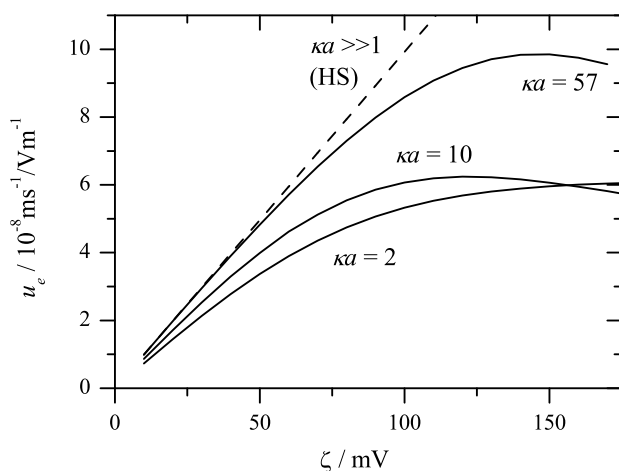


Figura 2.6: Representación de la movilidad electroforética en función del potencial zeta, para distintos valores de κa .

2.3.2. Movilidad dinámica: movilidad electroforética en campos AC

Las ecuaciones mostradas en el apartado anterior son válidas en el estado estacionario en presencia de un campo DC, cuando ha transcurrido el

tiempo necesario para que todos los mecanismos de polarización se hayan establecido. Sin embargo, la información es mucho más completa si se utilizan campos AC, ya que permiten analizar por separado los distintos mecanismos de polarización. Como ya adelantamos en el apartado 2.2.2, en el caso de campos alternos que varían con el tiempo, el coeficiente dipolar depende del valor de la frecuencia y, por lo tanto, también lo hará la movilidad electroforética. Así surge el concepto de *movilidad dinámica* u_e^* , que es la movilidad electroforética en presencia de un campo que depende del tiempo.

La forma usual de medir esta magnitud es mediante técnicas electroacústicas, como ya hemos discutido, pero en principio cabrían otros métodos para su determinación. Por ello, nos limitamos aquí a la descripción teórica del fenómeno electrocinético como tal, posponiendo los detalles de la técnica experimental de la electroacústica, utilizada en la presente Tesis, para el Capítulo 4.

La movilidad dinámica es una magnitud compleja que de forma aproximada se puede expresar como una modificación de la ec. 2.32, considerando el coeficiente dipolar complejo C^* [45, 46, 47]:

$$u_e^* = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C^*) G^*(\omega) \quad (2.35)$$

donde se ha introducido la función G^* , también compleja, y que tiene en cuenta los efectos de inercia en el movimiento oscilatorio de una partícula coloidal en un fluido viscoso. En el caso de una esfera viene dada por [48]:

$$G^* = \frac{1 + \lambda(\omega)}{1 + \lambda(\omega) + \frac{\lambda^2(\omega)}{9} \left(3 + 2 \frac{\Delta\rho}{\rho_m}\right)} \quad (2.36)$$

donde $\Delta\rho = \rho_p - \rho_m$ es el contraste de densidades entre partícula (ρ_p) y medio (ρ_m), origen del efecto electroacústico, como veremos. La función $\lambda(\omega)$ corresponde al producto k^*a , donde k^* es el vector de onda complejo de la onda de presión generada en el fluido por las oscilaciones de partículas en el fluido viscoso [49], y tiene la forma:

$$\lambda(\omega) = (1 - j) \sqrt{\frac{\omega a^2 \rho_m}{2\eta}} \quad (2.37)$$

A muy alta frecuencia, no hay tiempo suficiente para que se establezcan los flujos electroosmóticos alrededor de la partícula, por lo que la movilidad dinámica muestra una caída brusca en su valor, la *caída inercial*, que ocurre para frecuencias del campo eléctrico en torno a un nuevo valor característico:

$$\omega_{in} = \frac{\eta}{\rho_m a^2} \quad (2.38)$$

Las líneas continuas en la Fig. 2.7 muestran el espectro en frecuencia de la movilidad dinámica de suspensiones en las mismas condiciones que

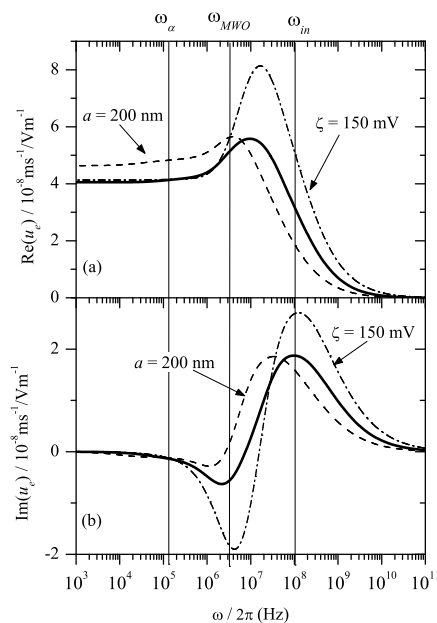


Figura 2.7: Partes real (a) e imaginaria (b) de la movilidad dinámica de suspensiones (5% v/v) de esferas de látex con potencial zeta 100 mV y radio 100 nm, en solución 0.5 mM de KCl (línea continua). Las otras líneas corresponden a los mismos valores de los parámetros, excepto para el indicado por la etiqueta en cada caso.

la Fig. 2.5. En este espectro, aparecen tres diferentes relajaciones en lugar de dos, ya que a las dieléctricas descritas anteriormente hemos de añadir la caída inercial que acabamos de introducir. Sin embargo, como podemos ver, la relajación α es prácticamente indetectable en medidas de movilidad dinámica, y sólo es observable cuando el potencial ζ es muy elevado. Así, las principales relajaciones en este espectro son la MWO y la inercial, por lo que usualmente las medidas de interés se encuentran en el rango de los MHz.

Es interesante analizar el efecto de los distintos parámetros sobre las frecuencias características y los valores de la movilidad. Así, cuando ζ no es muy elevado, su aumento se traduce en un incremento de la movilidad en todo el rango de frecuencias, aunque este incremento no es uniforme. Por otro lado, partículas más grandes desplazan todas las relajaciones hacia frecuencias menores, como se desprende de las expresiones de las frecuencias características, ecuaciones 2.24, 2.21 y 2.38.

2.3.3. Permitividad y conductividad eléctricas

La permitividad eléctrica en sistemas dispersos

En el caso de sistemas dispersos, la definición de una permitividad eléctrica no es sencilla, por no tratarse de medios homogéneos. Buscamos definir una magnitud macroscópica, que sea capaz de caracterizar un sistema heterogéneo en el que una fase dispersa (en nuestro caso, sólida) se encuentra distribuida en un medio líquido que, además, tendrá portadores de carga (iones) que se pueden mover y redistribuir bajo la acción de campos, tanto externos (un campo eléctrico aplicado), como internos (los campos existentes dentro de la DCE). Además, estamos interesados en definir una magnitud que dependa del tiempo transcurrido tras la aplicación de un campo externo o, alternativamente, de la frecuencia del mismo en el caso de campos AC. Nos restringimos a esta segunda aproximación, puesto que estamos interesados en la respuesta del sistema a una excitación armónica, $\mathbf{E}_0 e^{j\omega t}$.

El primer paso hacia esta definición consiste en aceptar la existencia de una conductividad eléctrica compleja K^* de nuestro sistema macroscópico, relacionando los valores promedio de la densidad de corriente \mathbf{J}^* (también compleja) y el campo eléctrico [24]:

$$\langle \mathbf{J}^* \exp(j\omega t) \rangle = K^* \langle \mathbf{E}_0 \exp(j\omega t) \rangle \quad (2.39)$$

donde los promedios se toman sobre todo el volumen de la suspensión, que ha de ser grande comparado con la escala de inhomogeneidad del sistema (típicamente, el tamaño de las partículas):

$$\langle \cdot \rangle = \frac{1}{V} \int \int \int_V (\cdot) dV \quad (2.40)$$

La corriente en campo alterno tiene dos contribuciones, una debida a portadores libres y otra de desplazamiento:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^* \exp(j\omega t) &= K_{DC} \mathbf{E}_0 \exp(j\omega t) + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \\ &= K_{DC} \mathbf{E}_0 \exp(j\omega t) + j\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (2.41)$$

que simplificando da lugar a:

$$K^* = K_{DC} + j\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 \quad (2.42)$$

donde se ha tenido en cuenta que $\mathbf{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 \exp(j\omega t)$. $K_{DC} = K_m + \Delta K_{DC}$ es la conductividad en campo continuo y tendrá contribuciones debidas a los iones en solución (K_m), y a las DCE en torno a las partículas y a las propias movibilidades de las partículas (ΔK_{DC}). Por otro lado, esta ecuación nos ha permitido ya definir la *permitividad eléctrica relativa* de la suspensión ε^* , que pasamos a relacionar con el coeficiente dipolar complejo C^* . Para esto,

el modelo de Maxwell-Wagner propone considerar un sistema *homogéneo* de permitividad eléctrica relativa ε^* inmerso en el mismo medio que la suspensión original, de modo que el potencial que se obtiene fuera de una región del mismo volumen en ambos casos cuando los dos están sometidos al mismo campo eléctrico externo es el mismo [39, 40, 42].

Este método permite obtener la siguiente regla de mezclas de Maxwell-Wagner:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) \frac{1 + 2\phi C^*(\omega)}{1 - \phi C^*(\omega)} \quad (2.43)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de sólidos en suspensión y se ha escrito explícitamente la dependencia de las magnitudes con la frecuencia. Recíprocamente:

$$C^*(\omega) = \frac{K^*(\omega) - K_m^*(\omega)}{\phi(K^*(\omega) + 2K_m^*(\omega))} \quad (2.44)$$

En estas ecuaciones, $K_m^*(\omega)$ es la conductividad compleja del medio:

$$K_m^*(\omega) = K_m + j\omega\varepsilon_m^*\varepsilon_0 \quad (2.45)$$

que depende de su conductividad DC K_m y de ε_m^* , su permitividad eléctrica compleja. Cuando ϕ es pequeño, se pueden despreciar las interacciones entre partículas, con lo que la conductividad depende linealmente de esa cantidad:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) (1 + 3\phi C^*(\omega)) \quad (2.46)$$

Es útil identificar los incrementos de conductividad (ΔK^*) y permitividad eléctrica ($\Delta\varepsilon^*$, también llamado *incremento dieléctrico*) como las diferencias entre los valores de la disolución y de la suspensión:

$$\Delta K^* = K^* - K_m^* \quad (2.47)$$

$$\Delta\varepsilon^* = \varepsilon^* - \varepsilon_m^* \quad (2.48)$$

Estos incrementos cuantifican la contribución a esas magnitudes debida a la presencia de partículas (junto con sus DCE) en suspensión. Conviene escribir la siguiente relación entre estas dos cantidades, que será de utilidad en capítulos posteriores:

$$\Delta\varepsilon^* = \frac{\Delta K^* - \Delta K_{DC}}{j\omega\varepsilon_0} \quad (2.49)$$

Dado que para bajos valores de la fracción de volumen la dependencia es lineal con esta, es también común utilizar sus equivalentes específicos:

$$\delta K^* = \frac{\Delta K^*}{\phi} = \frac{\Delta K' + j\Delta K''}{\phi} \quad (2.50)$$

$$\delta\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon^*}{\phi} = \frac{\Delta\varepsilon' - j\Delta\varepsilon''}{\phi} \quad (2.51)$$

donde se han descompuesto las magnitudes en partes real ($'$) e imaginaria ($''$). Finalmente, teniendo en cuenta que la permitividad eléctrica del medio no varía en el rango de frecuencias que vamos a considerar ($\varepsilon_m^* = \varepsilon_m$) y sabiendo que $K_{DC} = K^*(\omega = 0) = K_m(1 + 3\phi C^*(\omega = 0))$, obtenemos la relación entre la permitividad eléctrica compleja de la suspensión y el coeficiente dipolar:

$$\begin{aligned}\varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \\ &= \varepsilon_m(1 + 3\phi C^*(\omega)) - j\frac{3\phi K_m}{\omega\varepsilon_0}(C^*(\omega) - C^*(0))\end{aligned}\quad (2.52)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_m(1 + 3\phi C'(\omega)) + \frac{3\phi K_m}{\omega\varepsilon_0}C''(\omega)\quad (2.53)$$

$$\varepsilon''(\omega) = 3\phi\varepsilon_m C''(\omega) + \frac{3\phi K_m}{\omega\varepsilon_0}(C'(\omega) - C'(0))\quad (2.54)$$

donde se ha utilizado que $C'''(0) = 0$.

Suspensiones coloidales de partículas esféricas

Cuando la fase dispersa está compuesta por partículas sólidas esféricas, el espectro de la permitividad eléctrica de la suspensión muestra dos relajaciones en el rango de baja frecuencia (hasta los MHz), que es el relevante en nuestro estudio. Estas relajaciones son las mismas que se observan en el coeficiente dipolar, la relajación α y la de MWO, como ya discutimos en el apartado 2.2.2. Así, en las mismas condiciones que en la Fig. 2.5, obtenemos los espectros de ε' y ε'' mostrados en la Fig. 2.8.

Como vemos en esta Figura, la principal característica de estas curvas es la presencia de un gran decaimiento de ε' cuando aumentamos la frecuencia por encima de los kHz, esto es, de ω_α . El origen de este comportamiento no es sencillo, pero podemos argumentarlo físicamente. Primero, recordemos que el campo local no es el aplicado, sino que este se encuentra perturbado por la presencia de los momentos dipolares inducidos, ec. 2.10. Así, tenemos una contribución al campo eléctrico total, el *campo de polarización* que es proporcional al coeficiente dipolar. Como ya hemos discutido, el coeficiente dipolar es complejo y tiene una parte que está retrasada respecto del campo externo, por lo que el campo dipolar también será complejo y tendrá contribuciones desfasadas y en fase con el aplicado. En particular, la concentración de polarización da lugar a corrientes difusivas dentro de la DCE en fase con el campo de polarización (corrientes de conducción para el campo de polarización), desfasadas con el campo externo. Respecto de este, se observan macroscópicamente como corrientes de desplazamiento ($\mathbf{J}_D = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*\mathbf{E}_0 = \omega\varepsilon_0(\varepsilon'' + j\varepsilon')\mathbf{E}_0$), de modo que si la corriente difusiva es elevada, puede interpretarse macroscópicamente como un valor elevado de ε' . Este razonamiento queda reflejado en la ec. 2.53, sin más que observar el segundo sumando, que es proporcional a la inversa de la frecuencia, $1/\omega$.

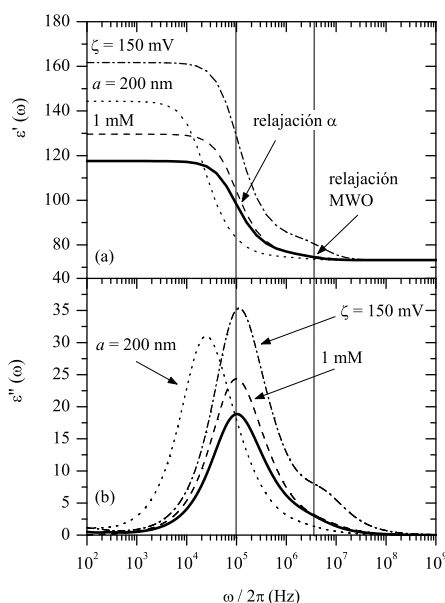


Figura 2.8: Partes real (a) e imaginaria (b) de la permitividad relativa de suspensiones (5% v/v) de esferas de látex con potencial zeta 100 mV y radio 100 nm, en solución 0.5 mM de KCl (línea continua). Las otras líneas corresponden a los mismos valores de los parámetros, excepto para el indicado por la etiqueta en cada caso. Las frecuencias características de las relajaciones α y de MWO se estiman como la posición de los extremos relativos de la parte imaginaria.

Cuando la frecuencia del campo aplicado es baja pero no nula, $C''(\omega) \neq 0$, por lo que este término es el dominante a baja frecuencia (nótese que es siempre positivo). Por otro lado, a alta frecuencia este sumando se hace muy pequeño, y la permitividad eléctrica depende exclusivamente de la parte del coeficiente dipolar que está en fase con el campo.

Al contrario del espectro de movilidad dinámica, la relajación de MWO es difícil de detectar en medidas de permitividad, por ser su amplitud mucho menor que la del proceso α . De hecho, la relajación MWO suele ser indetectable en medidas de LFDD, excepto cuando ζ es muy elevado, situación en la que ω_α y ω_{MWO} pueden estar lo suficientemente separadas en el espectro de frecuencias, ya que ω_{MWO} crece con la conductividad superficial, ec. 2.21.

Como vemos, el tamaño de las partículas tiene un efecto muy significativo sobre la relajación α , disminuyendo la frecuencia característica y aumentando la amplitud de la relajación. La interpretación física está en que mayores partículas dan lugar a longitudes de difusión más largas, lo que requiere tiempos de difusión más largos y menores frecuencias características, mientras que el aumento en la amplitud de la relajación es debido a que la intensidad del dipolo inducido depende de la distancia entre los polos positivo y negativo.

Finalmente, si aumentamos la fuerza iónica (manteniendo constante el valor de ζ), la presencia de mayor número de iones hace crecer la conductividad del medio, por lo que el término responsable de los altos valores de baja frecuencia (segundo sumando en la ec. 2.53), es también mayor. De otra manera, si aumentamos la fuerza iónica aumentará igualmente la concentración de iones en la doble capa, lo que conlleva un aumento del gradiente de concentración por polarización de la misma, y por tanto una mayor permitividad de baja frecuencia.

2.3.4. Suspensiones concentradas

Un tema central en esta Tesis es el estudio de las interacciones entre partículas. Como veremos después, las técnicas experimentales utilizadas para determinar la permitividad eléctrica y la movilidad dinámica permiten realizar medidas en suspensiones concentradas, en las que los métodos ópticos (determinación de la polarizabilidad a partir de medidas de birrefringencia eléctrica o la movilidad electroforética con técnicas de dispersión de luz) no son aplicables por ser tales suspensiones opacas a la luz visible.

Utilizamos aquí dos sencillos modelos fenomenológicos, uno para la permitividad eléctrica en la región de frecuencias donde se produce la relajación α [50] y otro para la movilidad dinámica en la región de la dispersión MWO [51]. Estos modelos consideran situaciones de concentración moderada de partículas, en las que se supone que no se produce solapamiento de dobles capas pero sí una perturbación del medio debida a la presencia de otras partículas.

Efecto de ϕ en la relajación α

El modelo desarrollado en la Ref. [50] calcula cómo cambian el incremento dieléctrico y la frecuencia característica del proceso α debido a las interacciones entre las nubes de polarización de concentración de distintas partículas, estimando la disminución del tamaño característico de esas regiones, L_D . Usando la notación:

$$\delta\varepsilon_\alpha^d = \left(\frac{\Delta\varepsilon_\alpha}{\phi} \right)_{\phi \rightarrow 0} \quad (2.55)$$

para el incremento dieléctrico específico de una suspensión diluida, de este modelo obtenemos las siguientes relaciones entre los valores del incremento dieléctrico y la frecuencia característica en suspensiones moderadamente concentradas y el caso diluido:

$$\Delta\varepsilon_\alpha = \delta\varepsilon_{\alpha,d} \phi \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \quad (2.56)$$

$$\omega_\alpha = \omega_{\alpha,d} \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right) \quad (2.57)$$

Estas ecuaciones predicen los comportamientos mostrados en la Fig. 2.9. Inicialmente, cuando las partículas están muy alejadas, $\Delta\varepsilon_\alpha$ crece proporcionalmente al número de partículas en suspensión, ya que las partículas no interactúan. A medida que crece ϕ , las partículas están cada vez más cerca, por lo que las regiones de distintas partículas en las que la concentración de electrolito neutro se ve modificada por la polarización de concentración se solapan entre sí, y lo hacen de modo que la región con exceso de una partícula se aproxima a la región de defecto de su vecina, por lo que se cancelan parcialmente. De este modo, estos dos efectos (el aumento debido al mayor número de partículas polarizadas y la disminución debida al solapamiento de las regiones de polarización de concentración) compiten y dan lugar al máximo observado, seguido de un decrecimiento monótono cuando la concentración es elevada. Por otro lado, el solapamiento de las regiones en las que la concentración de electrolito se ve modificada hace que su tamaño disminuya, por lo que las longitudes de difusión decrecen igualmente, lo que se traduce en un crecimiento monótono de la frecuencia característica de la relajación α .

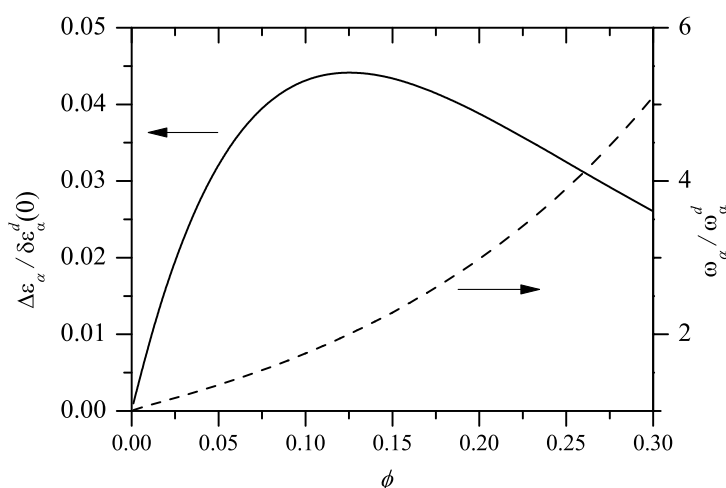


Figura 2.9: Predicciones de las ecs. 2.56 y 2.57.

Movilidad dinámica de suspensiones concentradas

La evaluación de la movilidad dinámica con técnicas electroacústicas encuentra su rango óptimo de aplicación en la caracterización de suspensiones concentradas. Para conseguir una correcta interpretación de los resultados experimentales, es necesario tener en cuenta las interacciones entre partículas que se encuentran próximas entre sí. En nuestro estudio utilizamos un modelo sencillo desarrollado recientemente por Ahualli y cols. [51]. Este mo-

delo permite incluir una descripción de las interacciones electrostáticas e hidrodinámicas, y sus predicciones concuerdan cualitativamente con otros modelos más elaborados basados en las interacciones de pares de partículas [52] o en la solución numérica de modelos de celda [44].

De acuerdo con este modelo, las interacciones eléctricas e hidrodinámicas pueden ser tenidas en cuenta de modo aproximado multiplicando la movilidad dinámica en condiciones diluidas, ec. 2.35 por el siguiente factor:

$$f = \frac{1 - \phi}{(1 - \phi C)(1 + \phi \Delta\rho/\rho_m)} \quad (2.58)$$

En esta expresión, el numerador se debe a las interacciones hidrodinámicas, y se obtiene considerando que, fuera de la DCE delgada, la velocidad del fluido se deriva de una función potencial que satisface la ecuación de Laplace [42]. El término principal de la solución es dipolar, por lo que cada partícula se comporta como un dipolo hidrodinámico. Así, el efecto hidrodinámico que ejercen las partículas vecinas se incluye evaluando el flujo de retorno (“back flow”) debido a los perfiles de flujo en torno a cada una de ellas. Por otro lado, el primer factor del denominador, $(1 - \phi C)$, es debido a las interacciones electrostáticas entre partículas, y su origen está en el hecho de que la presencia de otras partículas modifica el campo eléctrico local que afecta a cada partícula. Finalmente, el término $(1 + \phi \Delta\rho/\rho_m)$ asegura que todos los cálculos se realizan en el sistema de referencia de momento nulo, que es en el que la movilidad se evalúa de forma correcta. Esto es así ya que en toda la deducción precedente se usó un sistema de referencia inmóvil en el laboratorio. Sin embargo, la teoría electroacústica de O’Brien [48, 53] define la velocidad electroforética en términos de un sistema de referencia de *momento nulo*. Dado que el software del dispositivo experimental que luego describimos utiliza esta teoría, debemos utilizar el mismo sistema de referencia si queremos interpretar correctamente los datos experimentales obtenidos.

2.4. Limitaciones de los modelos electrocinéticos actuales

Los modelos teóricos de electrocinética, cuyas bases se establecieron durante la primera mitad del siglo XX y que se han venido perfeccionando desde entonces, han conseguido (y siguen consiguiendo) muchos logros, al ser capaces de explicar una fenomenología muy rica que abarca desde la Física de interfases y coloides hasta la Biología, incluyendo muchas aplicaciones tecnológicas y biomédicas [42]. Sin embargo, existe una serie de resultados experimentales para los que las teorías de que disponemos fallan al intentar dar una explicación satisfactoria, debido a varias aproximaciones que la complejidad matemática requerida ha ido imponiendo en su desarrollo.

En particular, muchas de estas aproximaciones han de ser adoptadas incluso para resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann (ec. 2.4), que está en el fundamento de casi todos los desarrollos más complejos. Algunas de estas simplificaciones y los problemas que plantean son los siguientes:

- *El líquido es primitivo*, esto es, se considera como un continuo caracterizado por su permitividad eléctrica $\varepsilon_m \varepsilon_0$ y su viscosidad η lejos de la interfase. Estas propiedades permanecen invariantes hasta el plano de deslizamiento, donde se supone un salto en la viscosidad del mismo, aceptando la existencia de una región en la que el fluido no se mueve mientras que mantiene el mismo valor para la permitividad eléctrica. El potencial eléctrico en el plano de estancamiento es el potencial ζ . Ya hemos hablado sobre la dificultad fundamental que supone el aceptar la existencia de un plano de estancamiento, por lo que no incidimos en ello.
- La mayoría de los modelos suponen que *las superficies son lisas y uniformes*, localmente planas. Cuando se consideran partículas, suelen ser *esféricas y monodispersas*. La aplicación de modelos para esferas en la caracterización de partículas con otras geometrías lleva a una estimación errónea del potencial ζ . Muchas aplicaciones tecnológicas hacen imprescindible conocer su valor exacto, por lo que el desarrollo de modelos para partículas no esféricas es de singular importancia [42].
- *Los iones se consideran como cargas puntuales*, despreciando los efectos del volumen excluido debido a la presencia de otros iones. Esta hipótesis presenta problemas experimentales cuando los potenciales de la DCE son altos o la concentración iónica es elevada, situaciones en las que se espera una gran acumulación de iones dentro de la DCE que no puede tener realidad física. El reciente interés alcanzado por los fenómenos electrocinéticos debidos a carga externamente inducida (en electrodos o partículas metálicas) es un claro ejemplo de los problemas que esta hipótesis supone, ya que el desacuerdo entre teoría y experimento suele ser de más de dos órdenes de magnitud [54, 7]. Actualmente se investigan los efectos que tiene eliminar dicha restricción sobre la estructura de la DCE de equilibrio y de no equilibrio [7, 55, 9, 56].
- No es fácil considerar la *superposición de distintas DCEs* y, en particular, el estudio de *sistemas concentrados*, en los que las interacciones entre partículas son importantes. Es usual analizar estos últimos mediante modelos de celda [57], que aunque presentan algunos problemas teóricos, explican de forma satisfactoria los resultados experimentales observados en suspensiones de esferas. Sin embargo, recientes experimentos en suspensiones bimodales [33] (con dos poblaciones de

partículas de tamaños muy distintos) se explican mediante la interacción entre las dos poblaciones de partículas, que no pueden ser tenidas en cuenta por modelos de celda. Por otro lado, no está claro cómo y si es posible aplicar los modelos de celda al caso de partículas no esféricas, además de que la consideración de sistemas concentrados de tales partículas es un campo poco explorado experimentalmente [58]. Todo esto hace el estudio electrocinético de suspensiones concentradas una interesante y activa línea de trabajo [59].

- El estudio de *superficies blandas*, en las que núcleo rígido está recubierto por una capa polimérica, han encontrado muchas aplicaciones en tecnología, y en particular en el transporte de fármacos [10]. La caracterización electrocinética de estas nuevas superficies ha planteado multitud de retos teóricos, donde cabe destacar el hecho de que hablar de potencial ζ puede carecer de sentido, al ser difícil (o imposible) el definir un plano de estancamiento [60, 11].
- La *inversión de carga o sobrecarga* [61] es un fenómeno en el que medidas electrocinéticas reportan valores de carga opuestos a los obtenidos mediante valoración de la carga superficial. Este fenómeno suele aparecer cuando los contraiones tienen carga elevada (iones multivalentes), pero la explicación de los mecanismos que dan lugar a tales discrepancias no está clara. Algunos autores mencionan la adsorción específica de iones hidratados, mientras que otros lo justifican mediante fenómenos de correlación o interacción iónica.

Capítulo 3

Suspensiones concentradas de esferoides

3.1. Electrocínética de partículas no esféricas

Cuando las partículas en suspensión tienen una geometría diferente de la esférica, la ecuación 2.11 debe ser modificada para tener en cuenta efectos de forma, por lo que el momento dipolar inducido en torno a una partícula no esférica toma la forma [62]:

$$\mathbf{d}^*(\omega) = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m\tilde{C}^*(\omega) \cdot \mathbf{E} \quad (3.1)$$

donde $\tilde{C}^*(\omega)$ es un tensor complejo y V es el volumen de una partícula. Cuando se trata de esferoides, $V = \frac{4\pi}{3}ab^2$ siendo $2a$ el eje de simetría y $2b$ el diámetro del esferoide, ver Fig. 3.1. Si expresamos el tensor coeficiente dipolar en el sistema de referencia dado por esos ejes principales, tenemos un tensor diagonal con sólo dos componentes independientes no nulas, C_{\parallel}^* y C_{\perp}^* , referidas a las direcciones paralela y perpendicular al eje de simetría del esferoide, respectivamente. De este modo:

$$d_i^*(\omega) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_mab^2C_i^*(\omega)E_i \quad (3.2)$$

donde d_i y E_i son la componente i (\parallel, \perp al eje del esferoide) del dipolo inducido y el campo eléctrico, respectivamente. Para una orientación arbitraria tal que el eje de simetría del esferoide en suspensión forme un ángulo θ con el campo, puede usarse el principio de superposición para calcular el dipolo inducido. Esto es así porque la polarización es una respuesta lineal con el campo:

$$\mathbf{d}^* = 3V\varepsilon_0\varepsilon_mE(C_{\parallel}^* \cos\theta\hat{e}_{\parallel} + C_{\perp}^* \sin\theta\hat{e}_{\perp}) \quad (3.3)$$

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

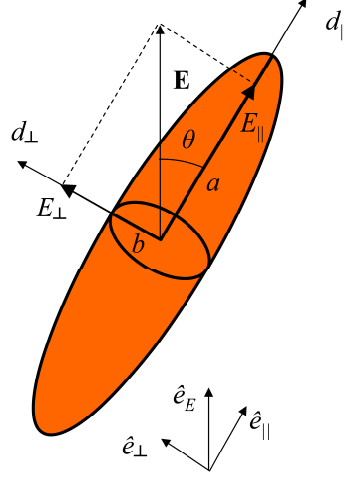


Figura 3.1: Esquema de los semiejes a y b en esferoides prolatos, junto con las componentes del campo externo y el momento dipolar en el sistema de ejes principales del esferoide.

El dipolo inducido en las partículas interactúa con el propio campo aplicado, que tiende a alinear los dipolos en su dirección. Como mostramos después, la energía potencial de orientación W de una partícula con el campo se obtiene a partir de las dos componentes principales del tensor de polarizabilidad $\tilde{\alpha}^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m ab^2 \tilde{C}^*$ (relacionado con el momento dipolar según $\mathbf{d}^* = \tilde{\alpha}^* \mathbf{E}$):

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{4} \text{Re} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) E^2 \cos^2 \theta = \\ &= \frac{3}{4} V \epsilon_0 \epsilon_m \text{Re} (C_{\parallel} - C_{\perp}) E^2 \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (3.4)$$

Vemos en esta ecuación que es el coeficiente dipolar, o más concretamente su anisotropía $\text{Re} (C_{\parallel} - C_{\perp})$, la magnitud de interés en el estudio de la orientación de partículas coloidales no esféricas debido a un campo eléctrico.

En ausencia de campo externo, la energía potencial de orientación W es nula y las partículas están orientadas al azar debido a la agitación térmica. El movimiento Browniano mantiene una distribución aleatoria de orientaciones si $W \ll k_B T$, esto es, si la energía asociada a la alineación del dipolo inducido con el campo eléctrico es mucho menor que la energía térmica, condición que se expresa como:

$$\frac{\epsilon_m \epsilon_0 V E^2}{k_B T} \ll 1 \quad (3.5)$$

Para un esferoide de semiejes $a = 300$ nm y $b = 60$ nm, el tamaño aproximado de las partículas que utilizamos los experimentos realizados en esta

Tesis, la validez de la suposición de distribución de las partículas en suspensión requiere $E \ll 45 \text{ kV m}^{-1}$. Como veremos en el Capítulo 4, esta condición se verifica en los experimentos de movilidad electroforética (DC y AC) y permitividad eléctrica pero no en los de la medida de la polarizabilidad mediante birrefringencia eléctrica, técnica que de hecho consiste en medir la anisotropía óptica creada en el sistema debido a la orientación de las partículas.

En los siguientes apartados explicamos cómo se relacionan la permitividad eléctrica, la movilidad electroforética y la birrefringencia eléctrica con el coeficiente dipolar en el caso de esferoides.

3.1.1. Permitividad eléctrica

Dadas las ecs. 2.39 y 2.42 vemos que, para el cálculo de la conductividad y la permitividad, sólo nos interesa la componente paralela al campo de este dipolo:

$$d_E^* = 3V \varepsilon_0 \varepsilon_m E \left(C_{\perp}^* + (C_{\parallel}^* - C_{\perp}^*) \cos^2 \theta \right) \quad (3.6)$$

cuyo promedio en una superposición de partículas orientadas al azar es

$$\langle d_E^* \rangle = 3V \varepsilon_0 \varepsilon_m E \frac{2C_{\perp}^* + C_{\parallel}^*}{3} \quad (3.7)$$

y, por tanto, la ec. 2.42 se transforma en:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) \left(1 + 3\phi \frac{2C_{\perp}^* + C_{\parallel}^*}{3} \right) \quad (3.8)$$

Si llamamos

$$\varepsilon_i^*(\omega) = \varepsilon_m (1 + 3\phi C_i^*(\omega)) - j \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} (C_i^*(\omega) - C_i^*(0)) \quad (3.9)$$

la permitividad eléctrica de una suspensión de esferoides en presencia de un campo eléctrico que verifique la condición 3.5 se obtiene como:

$$\langle \varepsilon^*(\omega) \rangle = \frac{\varepsilon_{\parallel}^*(\omega) + 2\varepsilon_{\perp}^*(\omega)}{3} \quad (3.10)$$

3.1.2. Movilidad electroforética

Cuando las partículas coloidales no son esféricas, la velocidad a la que se desplazan por electroforesis dependerá de su orientación respecto del campo aplicado. Así, como en el caso del coeficiente dipolar, consideramos el movimiento según las direcciones principales del esferoide. Dada la linealidad

del problema de la electroforesis, la velocidad \mathbf{v}_e según cualquier orientación puede ser calculada a partir de estas dos sin más que descomponer la orientación según los dos ejes principales:

$$\mathbf{v}_e = u_{e,\parallel} \mathbf{E} \cdot \hat{e}_{\parallel} \hat{e}_{\parallel} + u_{e,\perp} (\mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \hat{e}_{\parallel} \hat{e}_{\parallel}) \quad (3.11)$$

donde $u_{e,\parallel}$ y $u_{e,\perp}$ son las movilidades electroforéticas cuando la partícula se encuentra orientada de forma paralela o perpendicular al campo, respectivamente. Por otro lado, en una muestra macroscópica la velocidad promedio se obtendrá a partir de una distribución aleatoria de orientaciones, por lo que si se verifica (3.5) tendremos:

$$\langle u_e \rangle = \frac{u_{e,\parallel} + 2u_{e,\perp}}{3} \quad (3.12)$$

Para relacionar la movilidad electroforética con el coeficiente dipolar según las direcciones principales del elipsoide, utilizaremos funciones de corrección a la clásica ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (ec. 2.33) en las circunstancias en las que esta no es aplicable. Así, podemos escribir [63]:

$$u_{e,i} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f_i^1 \cdot f_i^2 \cdot f_i^3 \quad (3.13)$$

El primer factor, f_i^1 , tiene en cuenta la inercia de la partícula en el caso de movimiento oscilatorio. f_i^2 tiene en cuenta el efecto de la polarización de la DCE. Por último, f_i^3 considera cómo se modifica la movilidad de una partícula por interacciones eléctricas e hidrodinámicas con otras que se encuentran próximas a ella.

Conviene considerar aquí los efectos de inercia y separarlos de los modelos que se refieren al coeficiente dipolar, ya que estos son aplicables en las tres técnicas electrocinéticas que vamos a estudiar. Así, se puede considerar la inercia de una partícula coloidal esferoidal que realiza pequeñas oscilaciones de frecuencia ω en un fluido incompresible escribiendo f_i^1 en función de un coeficiente de arrastre D_{H}^i y la masa añadida M_a^i para cada orientación [28]:

$$f_i^1 = \frac{D_{\text{H}}^i - j\omega M_a^i}{D_{\text{H}}^i + j\omega M} \quad (3.14)$$

donde M es la masa de la partícula. La masa añadida tiene en cuenta la fuerza ejercida por un fluido viscoso sobre un cuerpo que realiza oscilaciones en un flujo potencial, ya que se puede demostrar [64] que el efecto de tales fuerzas sobre el movimiento es el mismo que si el cuerpo tuviese una masa extra de magnitud M_a^i . El coeficiente de arrastre de un elipsoide se puede aproximar por la siguiente expresión, que es válida cuando este no se aleja demasiado de la geometría esférica ($0.1 < r < 10$) [65], siendo $r = a/b$:

$$D_{\text{H}}^i = -\eta l_i \left[F_0^i + \lambda_i B_i + (\lambda_i)^2 \frac{M_a^i}{\rho_m l_i^3} + \left(\frac{(F_0^i)^2}{6\pi} - B_i \right) \frac{\lambda_i}{1 + \lambda_i} \right] \quad (3.15)$$

donde

$$\lambda_i = (1 - j) \sqrt{\frac{\omega l_i^2 \rho_m}{2\eta}} \quad (3.16)$$

l_i es la mínima dimensión de la partícula en la dirección perpendicular a su movimiento y, por tanto, al campo aplicado. Así, l es el semieje menor para ambas orientaciones en esferoides prolatos y en el caso de oblatos ($r < 1$) que se mueven perpendicularmente a su eje de simetría, y es el semieje mayor cuando esferoides oblatos se mueven en dirección paralela a su eje de simetría:

$$l_{\parallel} = \begin{cases} b & r > 1 \\ b & r < 1 \end{cases} \quad (3.17)$$

$$l_{\perp} = \begin{cases} b & r > 1 \\ a & r < 1 \end{cases} \quad (3.18)$$

La masa añadida se puede expresar en función de los *coeficientes de des-polarización*, factores geométricos que dependen únicamente de la relación axial en el caso de esferoides y que definimos después (ecs. 3.42 y 3.43):

$$M_a^i = \rho_m V m_a^i = \rho_m V \frac{L_i}{1 - L_i} \quad (3.19)$$

donde se ha introducido la masa añadida adimensional m_a^i . La resistencia de Stokes viene dada por:

$$F_0^{\parallel} = \frac{8\pi r}{1 + L_{\parallel}(2r^2 - 1)} \quad (3.20)$$

$$F_0^{\perp} = \frac{8\pi a/l_i}{r^2 - L_{\perp}(2r^2 - 3)} \quad (3.21)$$

y la fuerza de Basset por:

$$B_i = \frac{H_i}{l_i^2(1 - L_i)^2} \quad (3.22)$$

donde las funciones H_i se obtienen integrando a toda la superficie del esferoide:

$$H_i = \int_{S_p} (1 - (\hat{e}_n \cdot \hat{e}_i)^2) dS = \frac{4\pi}{3} ab^2 g_i \quad (3.23)$$

donde \hat{e}_n es el vector unitario normal a la superficie del esferoide. Estas integrales dan lugar a resultados distintos para esferoides prolatos ($h =$

$\sqrt{a^2 - b^2}$):

$$g_{\parallel} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{a^2 - 2b^2}{h^2} \arctan \frac{h}{b} + \frac{b}{h} \right) \quad (3.24)$$

$$g_{\perp} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{a^2}{2h^2} \operatorname{arccot} \frac{b}{h} + \frac{b(a^2 - 2b^2)}{2a^2h} \right) \quad (3.25)$$

y oblatos ($h = \sqrt{b^2 - a^2}$):

$$g_{\parallel} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{2b^2 - a^2}{h^2} \ln \frac{h+b}{a} - \frac{b}{h} \right) \quad (3.26)$$

$$g_{\perp} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{b(2b^2 - a^2)}{2h^3} - \frac{a^4}{2h^4} \ln \frac{h+b}{a} \right) \quad (3.27)$$

con h la mitad de la distancia entre los focos del esferoide.

Conviene mencionar aquí que hemos modificado ligeramente las notaciones que aparecen en la referencia original [28], con objeto de unificar las expresiones utilizadas por varios autores, ya que las funciones g_i son también utilizadas en el cálculo del coeficiente dipolar, como veremos luego [30, 66]. Con estas definiciones, se puede demostrar que la ec. 3.14 tiende a la función de inercia $G^*(\omega)$ (ec. 2.36) en el límite $r \rightarrow 1$.

Respecto a la función f_i^2 , ya hemos indicado que es debida a la polarización de la DCE, por lo que está relacionada con el coeficiente dipolar. Consideramos aquí los resultados de dos modelos que dan lugar a expresiones muy similares, donde la única restricción sobre el valor del potencial ζ es que sea uniforme en toda la DCE y en las que se desprecia el movimiento convectivo de los iones en la parte difusa de la DCE. La primera ecuación es debida a Loewenberg y O'Brien [28, 67, 68, 69], quienes resuelven el problema suponiendo $\kappa l_{min} \gg 1$, con l_{min} la mínima dimensión del esferoide:

$$f_i^2 = (1 - L_i) - 3L_i(1 - L_i)C_i^* \quad (3.28)$$

Esta expresión aparece aquí muy diferente de como se presentó en el trabajo original, donde el coeficiente dipolar no aparecía de forma explícita, pero es totalmente equivalente. El otro modelo ha sido recientemente desarrollado por Chassagne y cols. [32, 70], que parten de una expresión del coeficiente dipolar para esferas y la generalizan para esferoides. Según estos autores:

$$f_i^2 = \frac{2}{3} - 3L_i(1 - L_i)C_i^* \left(\frac{l_{min}}{r_1} \right)^3 \quad (3.29)$$

Por claridad, r_1 se define más abajo, en la sección 3.2.2. En el caso de esferas $L_i = 1/3$, por lo que las ecs. 3.28 y 3.29 son iguales salvo el citado factor y que, como veremos, tiende a 1 cuando $\kappa l_{min} \gg 1$.

3.1.3. Birrefringencia eléctrica

Un sistema se dice *birrefringente* cuando la luz se propaga en él con velocidad distinta según la dirección de incidencia y de polarización del haz. Si el sistema es uniaxial, entonces solo hay dos direcciones principales (paralela y perpendicular), y se define la birrefringencia como $\Delta n = n_1 - n_2$, siendo n_i el índice de refracción según cada dirección. De este modo, la anisotropía óptica del sistema se cuantifica determinando la birrefringencia Δn .

Con la técnica de birrefringencia eléctrica (EB) se determina la anisotropía óptica inducida en una suspensión por el campo eléctrico aplicado. En ausencia de este, el movimiento Browniano asegura que una suspensión de partículas no esféricas será isotrópica, con estas orientadas aleatoriamente. Cuando aplicamos un campo eléctrico a una suspensión inicialmente isotrópica, el dipolo inducido sobre cada partícula forma un ángulo no nulo con el campo (ec. 3.1), por lo que aparece un momento eléctrico sobre las partículas que tiende a orientarlas en una dirección preferente. Además, los flujos hidrodinámicos en torno a la partícula producen un momento hidrodinámico. Si el campo es lo suficientemente elevado, se produce en la suspensión una alineación de las partículas según una dirección privilegiada y el sistema se vuelve birrefringente. Cuando la intensidad del campo aplicado E es baja, Δn es proporcional a E^2 , y podemos definir la *constante de Kerr* B como [71]:

$$B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2} \quad (3.30)$$

donde λ es la longitud de onda en el vacío de la luz incidente y $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ con $n_{\parallel, \perp}$ los coeficientes de refracción según las direcciones paralela y perpendicular al campo eléctrico. En los experimentos de EB el campo aplicado consiste en una señal sinusoidal, por lo que Δn , después de un transitorio, constará de una componente oscilatoria Δn_{AC} y otra estacionaria Δn_{DC} . La espectroscopía de birrefringencia eléctrica (EBS, acrónimo inglés de “Electric Birefringence Spectroscopy”) consiste en la determinación de la componente estacionaria en función de la frecuencia del campo aplicado, $\Delta n_{DC}(\omega)$. De este modo, determinamos la parte estacionaria del espectro en frecuencia de la constante de Kerr $B(\omega)$:

$$B(\omega) = \frac{\Delta n_{DC}(\omega)}{\lambda (E^2)_{DC}} \quad (3.31)$$

donde $(E^2)_{DC} = E^2/2$ es el valor medio (a lo largo de un ciclo) del cuadrado del campo aplicado.

La contribución de cada partícula a la birrefringencia depende de su orientación con el campo, que especificamos mediante el ángulo θ que forma

su eje de simetría con la dirección de aquel, y de la diferencia de las polarizabilidades ópticas según cada eje de la partícula $\Delta\alpha^o = \alpha_l^o - \alpha_t^o$, siendo α_l^o, α_t^o los elementos de la diagonal del *tensor polarizabilidad óptica* $\tilde{\alpha}^o$ en su sistema de ejes principales. Cuando la suspensión es diluida, Δn es proporcional al número N de partículas, y se puede demostrar que:

$$B(\omega) = \frac{N\Delta\alpha^o S_{DC}(\omega)}{\lambda n \varepsilon_0 E^2} \quad (3.32)$$

donde n es el índice de refracción del disolvente y $S_{DC}(\omega)$ es la componente DC del grado de orientación de las partículas en suspensión:

$$S_{DC}(\omega) \equiv \int_0^\pi \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} f_{DC}(\theta) \sin \theta d\theta \quad (3.33)$$

que es nulo cuando la distribución angular normalizada $f_{DC}(\theta)$ es uniforme, esto es, en ausencia de campo externo.

$f_{DC}(\theta)$ es proporcional al factor de Boltzmann $\exp(-W_{DC}(\theta)/k_B T)$, donde $W_{DC}(\theta)$ es la energía potencial de orientación promedio, que se calcula a partir del momento total τ_{DC} que experimentan las partículas [72]:

$$f_{DC}(\theta) = F \exp\left(\frac{-W_{DC}(\theta)}{k_B T}\right) = F \exp\left(\frac{1}{k_B T} \int_0^\theta \tau_{DC} \cdot \hat{e}_\theta d\theta\right) \quad (3.34)$$

donde F es una constante de normalización y \hat{e}_θ es el vector unitario en la dirección de variación de θ . En general, el momento tiene dos contribuciones, una de origen eléctrico $\tau_{DC,E}$ y otra de origen hidrodinámico $\tau_{DC,H}$:

$$\tau_{DC} = \tau_{DC,E} + \tau_{DC,H} \quad (3.35)$$

El momento eléctrico se calcula a partir del tensor de esfuerzo eléctrico de Maxwell y la componente dipolar del campo eléctrico en torno a la partícula, y su componente DC se puede escribir como [66]:

$$\begin{aligned} \tau_{DC,E} &= \langle \mathbf{d}^* \times \mathbf{E} \exp(j\omega t) \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} (\tilde{\alpha}^*(\omega) \cdot \mathbf{E}) \times \mathbf{E} = \\ &= -\frac{1}{2} (\Delta\alpha') E^2 \sin \theta \cos \theta \hat{e}_\theta \end{aligned} \quad (3.36)$$

donde el promedio se realiza considerando la distribución de orientaciones $f_{DC}(\theta)$ y $\Delta\alpha' = \alpha'_{\parallel} - \alpha'_{\perp}$, con $\alpha'_{\parallel, \perp}$ las partes reales de la polarizabilidad eléctrica.

El cálculo del momento hidrodinámico no es tan sencillo, y lo despreciamos en este tratamiento. En general, τ_H se calcula evaluando el momento de las fuerzas que actúan sobre la superficie de la partícula:

$$\tau_H = \int_S \mathbf{r} \times (\sigma_H \cdot \hat{e}_n) dS \quad (3.37)$$

donde la integral se evalúa sobre toda la superficie S de la partícula, \hat{n} es el vector normal a la misma y σ_H es el tensor de esfuerzos hidrodinámico, que incluye las fuerzas viscosas y la presión. Como ya indicamos, la hidrodinámica en situaciones donde el número de Reynolds es bajo se describe mediante la ecuación de Stokes con un término extra que incluya los efectos eléctricos [73].

Dado que el momento eléctrico es proporcional a E^2 , necesitaríamos aproximar el hidrodinámico hasta el mismo orden. Afortunadamente, como Teubner demostró [74], el torque hidrodinámico es nulo para partículas centrosimétricas moderadamente cargadas y doble capa eléctrica delgada. Así, aceptaremos que este se anula también en el caso de partículas con carga elevada cuando su DCE es delgada, ya que las expresiones de la velocidad, la presión y los campos eléctricos dependen de potencias *impares* del campo eléctrico. Es importante notar que esta aproximación será solo válida (y con reservas) en suspensiones diluidas. Cuando estas son concentradas (o localmente concentradas), el momento hidrodinámico resulta fundamental para explicar algunos fenómenos, como los observados por Mantegazza y cols. [33] en suspensiones bimodales.

Con estos argumentos, aproximamos el momento total por el eléctrico, y la integral en la ec. 3.34 puede calcularse como sigue:

$$W = - \int_0^\theta \tau_{DC,E} \cdot \hat{e}_\theta d\theta = -\frac{1}{4} \Delta\alpha' E^2 \cos^2 \theta + cte \quad (3.38)$$

resultado al que hicimos referencia anteriormente (ec. 3.4). Finalmente, aproximando la expresión de $f_{DC}(\theta)$ al primer orden en W ($O(E^2)$), obtenemos:

$$B(\omega) = \frac{N\Delta\alpha^o\Delta\alpha'}{15\pi\lambda n\epsilon_0 k_B T} \quad (3.39)$$

Por tanto, vemos que la determinación de la constante de Kerr nos da información sobre la anisotropía de la polarizabilidad eléctrica $\Delta\alpha' = Re(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$, y que los modelos teóricos descritos en el capítulo anterior nos permiten relacionar con las propiedades de las partículas en suspensión y sus dobles capas.

3.2. Modelos teóricos

La descripción teórica de los fenómenos electrocinéticos que ocurren en suspensiones de partículas esferoidales requiere resolver simultáneamente las ecuaciones de Navier-Stokes y Poisson-Boltzmann acopladas con las correspondientes ecuaciones de conservación de cada tipo de iones (ecuación de continuidad junto con la ecuación de Nernst-Planck) y un balance apropiado de fuerzas [31]. Contrariamente al caso de geometría esférica, este sistema de ecuaciones diferenciales no es separable cuando se escribe en coordenadas

esferoidales, por lo que no tiene solución analítica. Así, es necesario adoptar algunas aproximaciones para resolver el problema analíticamente. A continuación detallamos los resultados de tres modelos diferentes, divididos en dos grupos, dependiendo de si abordan el problema en el rango de frecuencias en el que aparece la relajación α o si la única relajación relevante es la de Maxwell-Wagner-O'Konski. Mostraremos las predicciones de estos modelos para el espectro en frecuencia del coeficiente dipolar y para las tres técnicas electrocinéticas que hemos utilizado.

3.2.1. Teoría de DCE delgada

Alta frecuencia: MWO

Como ya indicamos en el capítulo anterior, el mecanismo de polarización de Maxwell-Wagner-O'Konski en partículas coloidales esféricas dispersas en un electrolito que forma una DCE de conductividad superficial diferente de cero se puede describir suponiendo que la partícula junto con su doble capa poseen una conductividad equivalente K_p^{ef} (ec. 2.19), ya que en este caso ambas partículas son indistinguibles eléctricamente [41]. Por tanto, basta con obtener el momento dipolar de una partícula homogénea mediante la teoría electrostática clásica a partir de las permitividades eléctricas complejas de partícula ($\varepsilon_p^* = \varepsilon_p - j \frac{K_p^{\text{ef}}}{\omega \varepsilon_0}$) y medio ($\varepsilon_m^* = \varepsilon_m - j \frac{K_m}{\omega \varepsilon_0}$). Desafortunadamente, esta equivalencia no se mantiene para partículas esferoidales: el campo alrededor de un esferoide polarizado no es puramente dipolar y tiene distintas contribuciones multipolares según sea conductor o aislante con conductividad superficial. Sin embargo, Dukhin y Shilov [25] demostraron que una *solución aproximada* basada en un campo uniforme en el interior de un esferoide aislante con transporte superficial más un campo uniforme y un dipolo en el exterior lleva a un acuerdo excelente entre la misma y la solución numérica correcta. Así, adoptamos aquí esta aproximación haciendo uso de unas conductividades volúmicas efectivas $K_{p,i}$, que en el caso de esferoides dependen de la orientación de la partícula con el campo.

Como en el caso de esferas, podemos obtener las siguientes expresiones de Maxwell-Wagner para el coeficiente dipolar inducido en esferoides usando la permitividad eléctrica compleja de la partícula, dependiente de la orientación ($\varepsilon_{p,i}^* = \varepsilon_p - j \frac{K_{p,i}}{\omega \varepsilon_0}$) [62]:

$$C_i^*(\omega) = \frac{\varepsilon_{p,i}^* - \varepsilon_m^*}{3 \left(\varepsilon_m^* + (\varepsilon_{p,i}^* - \varepsilon_m^*) L_i \right)} \quad (3.40)$$

Los *coeficientes de despolarización* L_i son factores geométricos que describen el campo eléctrico creado dentro de una partícula por el campo externo, que resulta ser homogéneo en todo el interior de la partícula, y viene dado

por [62]:

$$\mathbf{E}^{\text{int}} = \frac{\mathbf{E}}{1 + \left(\frac{\varepsilon_p^*(\omega)}{\varepsilon_m^*(\omega)} - 1 \right) L_i} \quad (3.41)$$

Como ya dijimos, los coeficientes L_i dependen únicamente de la relación axial r , y su expresión es diferente para esferoides prolatos ($a > b$) y oblatos ($a < b$):

$$L_{\parallel} = \begin{cases} \frac{1}{1-r^2} + \frac{r}{(r^2-1)^{3/2}} \ln(r + (r^2-1)^{1/2}) & r > 1 \\ \frac{1}{1-r^2} - \frac{r}{(1-r^2)^{3/2}} \cos^{-1} r & r < 1 \end{cases} \quad (3.42)$$

$$L_{\perp} = \frac{1 - L_{\parallel}}{2} \quad (3.43)$$

Operando en la ec. 3.40 encontramos que la relajación del coeficiente dipolar debida al mecanismo de MWO es de tipo Debye (con un único tiempo de relajación) según cada orientación:

$$C_{MWO,i}^*(\omega) = C_{MWO,i}^{\infty} + \frac{C_{MWO,i}^0 - C_{MWO,i}^{\infty}}{1 + j\omega\tau_{MWO,i}} \quad (3.44)$$

$$\tau_{MWO,i} = \varepsilon_0 \frac{(1 - L_i)\varepsilon_m + L_i\varepsilon_p}{(1 - L_i)K_m + L_iK_{p,i}} \quad (3.45)$$

$$C_{MWO,i}^{\infty} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{3(\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_i)} \quad (3.46)$$

$$C_{MWO,i}^0 = \frac{K_{p,i} - K_m}{3(K_m + (K_{p,i} - K_m)L_i)} \quad (3.47)$$

Como ya se ha mencionado [62, 75], trabajando en el dominio de la frecuencia es completamente equivalente describir un sistema eléctrico en términos de permitividades complejas y de conductividades complejas, por lo que conviene definir unas conductividades complejas de partícula y disolución como $K_{p,i}^* = K_p + K_{p,i} + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_p$ y $K_m^* = K_m + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_m$, respectivamente. Las $K_{p,i}$ son conductividades equivalentes similares a las que definimos en el caso de esferas (ec. 2.19), dependientes de la orientación del eje de simetría del elipsoide con el campo externo. Necesitamos ahora obtener estas conductividades efectivas a partir de la conductividad superficial debida a la DCE, las llamadas relaciones de O’Konski [41], quien las calculó por primera vez para esferas (ec. 2.19) y obtuvo algunos valores límite en el caso de esferoides. Contrariamente al caso de esferas, la contribución superficial a la conductividad efectiva en esferoides es anisótropa, dependiendo de la orientación del esferoide con el campo eléctrico. Adoptamos el método antes citado de suponer la equivalencia del momento dipolar asociado al “sistema real” (partícula más DCE delgada con conductividad superficial) a una partícula homogénea de conductividad efectiva $K_{p,i}^*$. Partimos de la forma

más general de la definición del momento dipolar creado por una distribución superficial de carga $\sigma(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{d}^* = \int_S \sigma(\mathbf{r})\mathbf{r}dS \quad (3.48)$$

Consideremos una coordenada genérica w paralela al campo aplicado, y elijamos un sistema de referencia de modo que el eje de simetría del esferoide coincide con el eje z . De esta manera, cuando consideramos orientación paralela del esferoide con el campo eléctrico tenemos $\hat{w} \parallel \hat{z}$ y $\hat{w} \perp \hat{z}$ en caso contrario. Por otro lado, la equivalencia entre ambas partículas implica también el que las variaciones temporales de los momentos dipolares coincidan:

$$\int_S w \frac{\partial \sigma_{real}(\mathbf{r})}{\partial t} dS = \int_S w \frac{\partial \sigma_{eq}(\mathbf{r})}{\partial t} dS \quad (3.49)$$

donde los subíndices *real* y *eq* se refieren al sistema real y al sistema homogéneo equivalente, respectivamente. La condición de continuidad de la corriente eléctrica en la superficie de un esferoide con conductividad compleja $K_p^* = K_p + j\omega\varepsilon_p\varepsilon_0$ y conductividad superficial K^σ se expresa:

$$(K_m^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{ext} - (K_p^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{int} + \nabla_S(K^\sigma \mathbf{E}) = -\frac{\partial \sigma_{real}(\mathbf{r})}{\partial t} \quad (3.50)$$

Por otro lado, esta condición de conservación de la corriente en la interfase entre un esferoide homogéneo y el electrolito neutro se expresa como:

$$(K_m^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{ext} - (K_{p,i}^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{int} = -\frac{\partial \sigma_{eq,i}(\mathbf{r})}{\partial t} \quad (3.51)$$

Los subíndices *int* y *ext* se refieren a magnitudes en las partes interna y externa de la interfase, respectivamente.

Poniendo las dos ecuaciones de continuidad en su expresión integral e igualando, llegamos a la siguiente relación entre las conductividades $K_{p,i}$ y la conductividad superficial K^σ :

$$\int_S w(K_{p,i} \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{int} dS = -\int_S w \nabla \cdot (K^\sigma \mathbf{E}) dS \quad (3.52)$$

Como ya indicamos anteriormente, se obtiene que el campo en el interior del esferoide es uniforme y paralelo al campo externo, por lo que escribiendo $\mathbf{E} = E\hat{w}$ y utilizando el teorema de Gauss, se obtiene:

$$K_{p,i}EV = -\int_S w \nabla \cdot (K^\sigma \mathbf{E}) dS \quad (3.53)$$

Aceptando que K^σ es uniforme en toda la DCE e integrando por partes, se llega a:

$$K_{p,i}V = K^\sigma \int (1 - (\hat{e}_n \cdot \hat{e}_i)^2) dS \quad (3.54)$$

Esta integral es la misma que ya apareció anteriormente en el cálculo de la fuerza de Stokes, ec. 3.23, por lo que finalmente llegamos a la relación:

$$K_{p,i} = K^\sigma g_i \quad (3.55)$$

con los g_i definidos por las ecs. 3.24-3.27.

Baja frecuencia: relajación α

Cuando las partículas son no esféricas, el estudio de la polarización de concentración se complica debido a que no tenemos una única dimensión característica. En el caso particular de esferoides, el tamaño de las nubes iónicas de exceso y defecto que modifican el estado de polarización de la DCE depende de las dimensiones de los semiejes. Gracias a la linealidad del problema, podemos considerar por separado las dos situaciones de partícula alineada paralela o perpendicularmente al campo externo, distinguiendo dos valores típicos de la longitud de difusión L_D , que se refiere al tamaño característico de las nubes iónicas. De este modo, la Fig. 3.2 muestra un esquema de los flujos electromigratorios y difusivos en torno a un esferoide alargado, y donde los signos + y - representan iones en exceso y defecto fuera de la DCE. El tamaño de las nubes iónicas es proporcional a la dimensión característica de la partícula en la dirección del campo externo, como muestra este esquema. Esta longitud de difusión determina el tiempo característico de la relajación α mediante la relación:

$$\tau_\alpha \propto \frac{L_D^2}{D} \quad (3.56)$$

que es el tiempo que un ion necesita para recorrer por difusión una distancia L_D y, por tanto, para que se establezcan los flujos difusivos.

La aproximación que seguimos aquí para estudiar la polarización de concentración en torno a esferoides fue desarrollada fundamentalmente por Grosse y Shilov. Estos autores proponen una solución basada en el cálculo de la energía libre almacenada en la suspensión debido a la polarización de las partículas y sus dobles capas. Este método fue primero aplicado por Grosse en la Ref. [76] al estudio de la polarización MWO, y después fue generalizado para ser aplicado a la relajación α , primero en el caso de geometría esférica, Ref. [77], y finalmente a esferoides, Ref. [30]. Mostramos aquí los resultados de este último análisis, que supone dobles capas delgadas ($\kappa a \gg 1$ y $\kappa b \gg 1$), potencial ζ moderadamente alto y desprecia el flujo convectivo de iones.

La energía estática ($\omega \rightarrow 0$) almacenada debido al campo eléctrico alrededor de una partícula en una suspensión de esferoides se obtiene a partir del incremento dieléctrico estático de la suspensión $\delta\varepsilon_i(0) = \delta\varepsilon_{\alpha,i}(\omega \rightarrow 0)$:

$$\delta W_i(0) = \frac{1}{2} V E^2 \delta\varepsilon_{\alpha,i}(0) \quad (3.57)$$

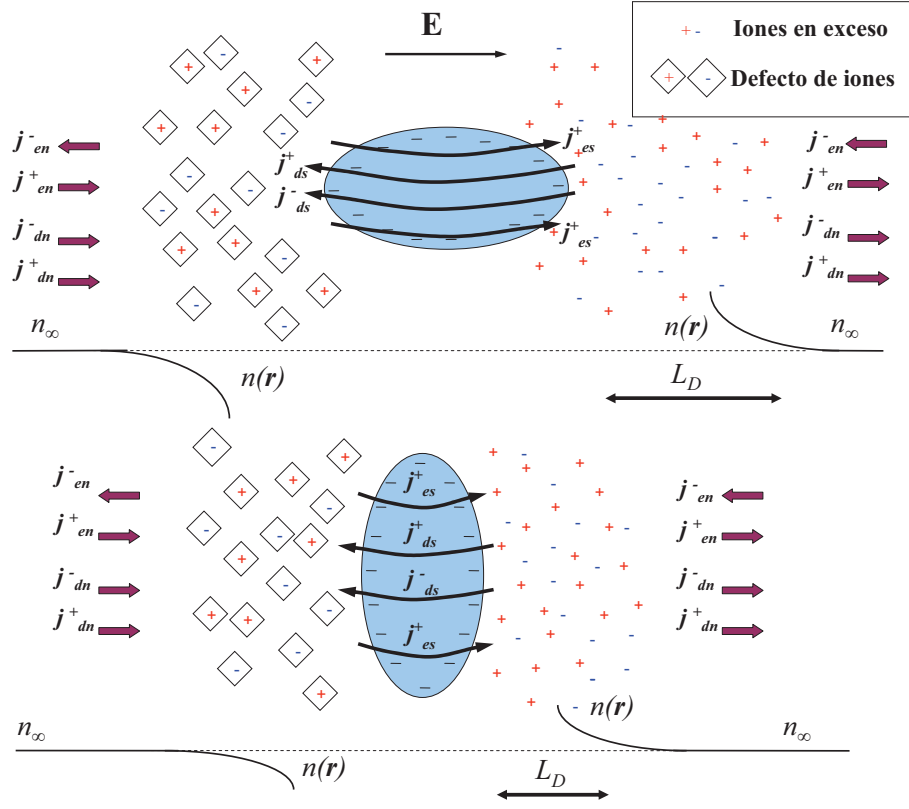


Figura 3.2: Esquema de los flujos electromigratorios y difusivos en la DCE y en sus proximidades en el caso de partícula orientada paralela (arriba) o perpendicularmente (abajo) al campo eléctrico. j_{dn}^\pm , j_{en}^\pm : flujos difusivos (electromigratorios) de iones fuera de la DCE; j_{ds}^\pm , j_{es}^\pm : flujos difusivos (electromigratorios) de iones dentro de la DCE; $n(\mathbf{r})$: concentración de electrolito neutro fuera de la DCE; n_∞ : concentración de electrolito neutro lejos de la DCE.

con $i = \parallel, \perp$. Este cambio de energía incluye términos asociados a la energía electrostática, la energía asociada a la doble capa y la energía almacenada fuera de la misma. En el caso de la relajación α , este último término es la mayor contribución a esa energía almacenada excepto para potenciales ζ muy bajos [78], y se corresponde con el cambio de energía libre debido a la formación de nubes de exceso y defecto de concentración de electrolito neutro en torno a la partícula [30]:

$$\delta G_i = \frac{k_B T}{2} \int_S \left(\frac{(\delta n_i^+)^2}{n_0^+} + \frac{(\delta n_i^-)^2}{n_0^-} \right) dV \quad (3.58)$$

donde δn_i^\pm son los cambios inducidos por el campo y S representa la superficie de la partícula. Si las valencias de los dos tipos de iones son iguales, fuera de la DCE se verifica $n_0^\pm = n_0$ y $\delta n_i^\pm = \delta n_i$, por lo que el incremento

dieléctrico se puede escribir como:

$$\delta\varepsilon_{\alpha,i}(0) = \frac{2k_B T n_0}{V E^2} \int_S \left(\frac{\delta n_i}{n_0} \right)^2 dV \quad (3.59)$$

Los cambios en la concentración se pueden obtener a partir de las variaciones del potencial electroquímico $\delta\mu_i^\pm$, que determina el flujo de coiones y contraiones fuera de la DCE. Para campos moderados, las perturbaciones en el potencial eléctrico, los flujos y la concentración iónica son pequeñas en comparación con sus valores de equilibrio. En tal caso:

$$\delta\mu_i^\pm = k_B T \frac{\delta n_i^\pm}{n_0^\pm} \pm e\delta\varphi = k_B T \frac{\delta n_i}{n_0} \pm e\delta\varphi \quad (3.60)$$

Sumando y restando estas dos ecuaciones obtenemos, respectivamente:

$$\frac{\delta n_i}{n_0} = \frac{1}{2k_B T} (\delta\mu_i^+ + \delta\mu_i^-) \quad (3.61)$$

$$\delta\varphi_i = \frac{1}{2e} (\delta\mu_i^+ - \delta\mu_i^-) \quad (3.62)$$

Los potenciales electroquímicos $\delta\mu_i^\pm$ son independientes entre sí si despreciamos el término convectivo de los flujos iónicos \mathbf{j}^\pm dados por la ecuación de Nernst-Planck:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^\pm &= -D^\pm \nabla n^\pm \mp \frac{ze}{k_B T} D^\pm n^\pm \nabla \varphi + n^\pm \mathbf{v} \\ &\simeq -D^\pm \nabla n^\pm \mp \frac{ze}{k_B T} D^\pm n^\pm \nabla \varphi \end{aligned} \quad (3.63)$$

En efecto, se puede demostrar que dado que se trata de pequeñas perturbaciones, fuera de la DCE:

$$\mathbf{j}^\pm \simeq -\frac{D^\pm n_0^\pm}{k_B T} \nabla \mu^\pm \quad (3.64)$$

con lo cual, de la ecuación de continuidad obtenemos que la perturbación en el potencial electroquímico de cada especie iónica verifica la ecuación de Laplace. De este modo, podemos calcular estos potenciales resolviendo dos problemas independientes, uno para cada tipo de iones, que son totalmente equivalentes al conocido problema de obtener la distribución de potencial eléctrico alrededor de una partícula conductora en medio conductor en presencia de un campo externo [79]. En otras palabras, la solución del problema electrodifusivo que se plantea se puede construir a partir de la superposición de dos problemas puramente eléctricos.

La solución general a la ecuación de Laplace para el potencial eléctrico en torno a una partícula esferoidal rodeada por una capa de conductividad

superficial constante a lo largo de toda la superficie, que es el problema similar al que queremos resolver para los potenciales electroquímicos $\delta\mu_i^\pm$, sólo puede ser obtenida numéricamente [80]. Sin embargo, Dukhin y Shilov [25] propusieron un método que permite obtener una muy buena aproximación analítica de la solución numérica exacta, y es la que utilizaremos aquí. Esta solución es análoga a la dada por la ec. 2.10 para el potencial en torno a una esfera, pero en coordenadas esferoidales. Estas se relacionan con las coordenadas cartesianas mediante las relaciones siguientes, donde las ecuaciones justificadas a la izquierda (derecha) se refieren a coordenadas esferoidales prolatas (oblatas):

$$\begin{aligned} x &= h \sinh \eta \sin \vartheta \cos \xi & x &= h \cosh \eta \sin \vartheta \cos \xi \\ y &= h \sinh \eta \sin \vartheta \sin \xi & y &= h \cosh \eta \sin \vartheta \sin \xi \\ z &= h \cosh \eta \cos \vartheta & z &= h \sinh \eta \cos \vartheta \end{aligned}$$

donde η , ϑ y ξ son las coordenadas esferoidales. Con esta notación, las variaciones del potencial electroquímico inducidas por el campo eléctrico toman la forma:

$$\delta\mu_{\parallel}^\pm = \left(\mp h \cosh \eta \pm \frac{3\gamma_{\parallel}^\pm Q_1(\cosh \eta)}{h^2} \right) Ee \cos \vartheta \quad (3.65)$$

$$\delta\mu_{\perp}^\pm = \left(\mp h \sinh \eta \mp \frac{3\gamma_{\perp}^\pm Q_1^1(\cosh \eta)}{2h^2} \right) Ee \sin \vartheta \cos \xi \quad (3.66)$$

en el caso de esferoides prolatos y:

$$\delta\mu_{\parallel}^\pm = \left(\mp h \sinh \eta \pm \frac{3\gamma_{\parallel}^\pm Q_1(\sinh \eta)}{h^2} \right) Ee \cos \vartheta \quad (3.67)$$

$$\delta\mu_{\perp}^\pm = \left(\mp h \cosh \eta \mp \frac{3\gamma_{\perp}^\pm Q_1^1(\sinh \eta)}{2h^2} \right) Ee \sin \vartheta \cos \xi \quad (3.68)$$

para oblatos, donde

$$r > 1 \begin{cases} Q_1(x) = x \left(\frac{1}{2} \ln \frac{x+1}{x-1} \right) - 1 \\ Q_1^1(x) = \frac{\sqrt{x^2-1}}{2} \ln \frac{x+1}{x-1} - \frac{x}{\sqrt{x^2-1}} \end{cases} \quad (3.69)$$

$$r < 1 \begin{cases} Q_1(x) = x(\cot^{-1} x) - 1 \\ Q_1^1(x) = \sqrt{1+x^2} \cot^{-1} x - \frac{x}{\sqrt{1+x^2}} \end{cases} \quad (3.70)$$

y los γ_{\perp}^\pm son:

$$\gamma_i^\pm = \frac{ab^2}{3} \frac{K_{p,i}^\pm - K_m/2}{K_m/2 + (K_{p,i}^\pm - K_m/2)L_i} \quad (3.71)$$

Finalmente, las $K_{p,i}^{\pm}$ son las contribuciones de los iones de cada signo a la conductividad equivalente de la partícula en cada orientación, relacionadas con la conductividad superficial (ec. 2.15) a través de los coeficientes g_i definidos anteriormente, ecs. 3.24-3.27:

$$K_{p,i}^{\pm} = g_i K^{\sigma\pm} \quad (3.72)$$

Una vez obtenidos los potenciales químicos $\delta\mu_i^{\pm}$, las variaciones de concentración de electrolito neutro se calculan a partir de estos haciendo uso de las ecs. 3.61:

$$r > 1 \begin{cases} \frac{\delta n_{\parallel}}{n_0} = \frac{eE}{2k_B T} (\gamma_{\parallel}^+ - \gamma_{\parallel}^-) \frac{3Q_1(\cosh \eta) \cos \vartheta}{h^2} \\ \frac{\delta n_{\perp}}{n_0} = -\frac{eE}{2k_B T} (\gamma_{\perp}^+ - \gamma_{\perp}^-) \frac{3Q_1^1(\sinh \eta) \sin \vartheta \cos \xi}{2h^2} \end{cases} \quad (3.73)$$

$$r < 1 \begin{cases} \frac{\delta n_{\parallel}}{n_0} = \frac{eE}{2k_B T} (\gamma_{\parallel}^+ - \gamma_{\parallel}^-) \frac{3Q_1(\cosh \eta) \cos \vartheta}{h^2} \\ \frac{\delta n_{\perp}}{n_0} = -\frac{eE}{2k_B T} (\gamma_{\perp}^+ - \gamma_{\perp}^-) \frac{3Q_1^1(\sinh \eta) \sin \vartheta \cos \xi}{2h^2} \end{cases} \quad (3.74)$$

y con estos podemos calcular finalmente el incremento dieléctrico. Realizando la integración en las ecs. 3.59 se obtiene:

$$\delta\varepsilon_{\alpha,i}(0) = \frac{3\varepsilon_m \kappa^2}{16\pi ab^2} (\gamma_i^+ - \gamma_i^-)^2 I_i \quad (3.75)$$

donde I_i son:

$$I_{\parallel} = \frac{3\pi}{5h^6} \left(-a^3 b^2 \ln^2 \frac{a+h}{a-h} + 2hb^2(a^2+b^2) \ln \frac{a+h}{a-h} + 4ah^2(a^2-2b^2) \right) \quad (3.76)$$

$$I_{\perp} = \frac{3\pi}{20h^6} \left(-ab^4 \ln^2 \frac{a+h}{a-h} + 4h(a^4+h^4) \ln \frac{a+h}{a-h} - 4ah^2(3a^2-2b^2) \right) \quad (3.77)$$

para esferoides prolatos y

$$I_{\parallel} = \frac{12\pi}{5h^6} \left(-a^3 b^2 \operatorname{arccot}^2 \frac{a}{h} + hb^2(a^2+b^2) \operatorname{arccot} \frac{a}{h} - ah^2(h^2+b^2) \right) \quad (3.78)$$

$$I_{\perp} = \frac{3\pi}{5h^6} \left(-ab^4 \operatorname{arc} \cos^2 \frac{a}{b} + 2h(a^4+h^4) \operatorname{arc} \cos \frac{a}{b} - ah^2(3a^2-2b^2) \right) \quad (3.79)$$

en el caso de oblatos. Podemos ahora obtener también una expresión para el valor de baja frecuencia del coeficiente dipolar a partir del potencial creado, ec. 3.62:

$$\delta\varphi_{\parallel} = \left(-h \cosh \eta + \frac{3Q_1(\cosh \eta)}{2h^2} (\gamma_{\parallel}^+ + \gamma_{\parallel}^-) \right) E \cos \vartheta \quad (3.80)$$

$$\delta\varphi_{\perp} = \left(-h \sinh \eta - \frac{3Q_1^1(\cosh \eta)}{4h^2} (\gamma_{\perp}^+ + \gamma_{\perp}^-) \right) E \sin \vartheta \cos \xi \quad (3.81)$$

para esferoides prolatos y

$$\delta\varphi_{\parallel} = \left(-h \sinh \eta + \frac{3Q_1(\sinh \eta)}{2h^2} (\gamma_{\parallel}^+ + \gamma_{\parallel}^-) \right) E \cos \vartheta \quad (3.82)$$

$$\delta\varphi_{\perp} = \left(-h \cosh \eta - \frac{3Q_1^1(\sinh \eta)}{4h^2} (\gamma_{\perp}^+ + \gamma_{\perp}^-) \right) E \sin \vartheta \cos \xi \quad (3.83)$$

en el caso de oblatos. Lejos de la partícula, $\eta \gg 1$, y los dos sistemas de coordenadas esferoidales se reducen a un mismo sistema esférico con $r \sim h \cosh \eta \sim h \sinh \eta$, $\vartheta \sim \theta$ y $\xi \sim \phi$ (nótese que r es distancia al origen en estas ecuaciones). En tal caso,

$$Q_1(\cosh \eta) \sim Q_1(\sinh \eta) \rightarrow \frac{1}{3 \cosh^2 \eta} = \frac{h^2}{3r^2} \quad (3.84)$$

$$Q_1^1(\cosh \eta) \sim Q_1^1(\sinh \eta) \rightarrow -\frac{2}{3 \cosh^2 \eta} = -\frac{2h^2}{3r^2} \quad (3.85)$$

y el potencial eléctrico se puede expresar en ambos casos:

$$\delta\varphi_{\parallel} \rightarrow \left(-r + \frac{\gamma_{\parallel}^+ + \gamma_{\parallel}^-}{2r^2} \right) E \cos \theta \quad (3.86)$$

$$\delta\varphi_{\perp} \rightarrow \left(-r + \frac{\gamma_{\perp}^+ + \gamma_{\perp}^-}{2r^2} \right) E \sin \theta \cos \phi \quad (3.87)$$

Comparando estas ecuaciones con el campo creado por un dipolo puntual, ec. 2.10, llegamos a las siguientes expresiones para el valor límite de baja frecuencia del coeficiente dipolar:

$$C_{\alpha,i}^0 = \frac{1}{2ab^2} (\gamma_i^+ + \gamma_i^-) \quad (3.88)$$

Los valores límite de alta frecuencia del coeficiente dipolar en la relajación α son los valores límite de baja frecuencia de la relajación de MWO, ec. 3.47, esto es, $C_{\alpha,i}^{\infty} = C_{MWO,i}^0$. De este modo, ya tenemos determinados los valores límite de las tres regiones de interés, a saber $\omega \ll \omega_{\alpha}$, $\omega_{\alpha} \ll \omega \ll \omega_{MWO}$ y $\omega \gg \omega_{MWO}$.

Para completar la caracterización la dispersión α , necesitamos estimar su tiempo característico. Aunque los resultados obtenidos son solo válidos en el caso estático, permiten obtener un valor aproximado de τ_{α} . Cualquiera que sea la forma de una dispersión del coeficiente dipolar, esta puede ser expresada como una superposición de relajaciones tipo Debye:

$$\begin{aligned} C^*(\omega) &= C'^{\infty} + \sum_l \frac{\Delta C_l}{1 + j\omega\tau_l} = \\ &= C'^{\infty} + \sum_l \frac{\Delta C_l}{1 + \omega^2\tau_l^2} - j\omega \sum_l \frac{\Delta C_l\tau_l}{1 + \omega^2\tau_l^2} \end{aligned} \quad (3.89)$$

donde ΔC_l y τ_l son las amplitudes y los tiempos característicos de cada relajación, respectivamente. Si separamos en partes real e imaginaria y consideramos frecuencias bajas, tales que $\omega\tau_l \ll 1$ para todos los τ_l , tenemos:

$$(C'_i(\omega) - C_i^\infty)_{\omega\tau_{l,i} \ll 1} = \sum_l \Delta C_{l,i} (1 + O(\omega\tau_{l,i})^2) \quad (3.90)$$

$$(C''_i(\omega))_{\omega\tau_{l,i} \ll 1} = - \sum_l \Delta C_{l,i} (\omega\tau_{l,i} + O(\omega\tau_{l,i})^3) \quad (3.91)$$

lo que permite obtener el tiempo característico de la relajación como el promedio de todos los tiempos pesado por sus correspondientes incrementos $\Delta C_{l,i}$:

$$\bar{\tau}_i \equiv \frac{\sum_l \Delta C_{l,i} \tau_{l,i}}{\sum_l \Delta C_{l,i}} \simeq \frac{\left(\frac{C''_i(\omega)}{\omega} \right)_{\omega\tau_{l,i} \ll 1, \forall l}}{C_i^0 - C_i^\infty} \quad (3.92)$$

donde se ha supuesto que $C'_i(\omega\tau_{l,i} \ll 1) \simeq C'_i(0) \equiv C_i^0$. Procediendo de igual modo en las ecuaciones 3.9:

$$\delta\varepsilon_{\alpha,i}(0) \simeq \delta\varepsilon'_{\alpha,i}(\omega)_{\omega\tau_{\alpha,l,i} \ll 1} \simeq - \frac{3K_m}{\varepsilon_0} \left(\frac{C''_i(\omega)}{\omega} \right)_{\omega\tau_{\alpha,l,i} \ll 1} \quad (3.93)$$

para todos los $\tau_{\alpha,l,i}$ obtenemos:

$$\bar{\tau}_{\alpha,i} \simeq \frac{\delta\varepsilon_{\alpha,i}(0)}{3\varepsilon_m (C_{\alpha,i}^\infty - C_{\alpha,i}^0)} \tau_m \quad (3.94)$$

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

En el caso de esferoides prolatos, un análisis sencillo de las ecuaciones 3.92 permite obtener las siguientes dependencias del tiempo característico de la relajación con la longitud de difusión en cada orientación [30]:

$$\tau_{\parallel} \propto \frac{L_{D,\parallel}^2}{2D} \propto \frac{a^2}{2D} \quad (3.95)$$

$$\tau_{\perp} \propto \frac{L_{D,\perp}^2}{2D} \propto \frac{b^2}{2D} \ln \frac{a}{b} \quad (3.96)$$

Realizar el análisis que lleva a estos resultados en el caso de esferoides oblatos es mucho más complicado. Cabe esperar dos tiempos de relajación muy parecidos, ya que, cualquiera que sea la orientación de la partícula, los iones no encuentran un camino a recorrer proporcional al eje menor, sino que siempre encontrarán longitudes de difusión determinadas por el semieje mayor.

Finalmente, la descripción completa del espectro del coeficiente dipolar, incluyendo las relajaciones debidas a los dos mecanismos relevantes (α y MWO), se puede expresar, en el caso de que ambos mecanismos estén separados en el tiempo, como:

$$C_i^*(\omega) = C_{MWO,i}^\infty + \frac{C_{MWO,i}^0 - C_{MWO,i}^\infty}{1 + j\omega\tau_{MWO,i}} + \frac{C_{\alpha,i}^0 - C_{\alpha,i}^\infty}{1 + j\omega\tau_{\alpha,i}} \quad (3.97)$$

3.2.2. Resolución aproximada de las ecuaciones electrocinéticas

En este apartado, introducimos una fórmula para el coeficiente dipolar de esferoides propuesta por Chassagne y Bedeaux [32] basada en la resolución analítica aproximada de las ecuaciones electrocinéticas en el caso de una esfera. Esta ecuación proporciona resultados que concuerdan satisfactoriamente con la resolución numérica exacta del problema debida a DeLacey y White [81] en todo el rango de frecuencias y potencial ζ , con la única condición (por lo demás no muy restrictiva) $\kappa l_{min} \geq 1$. La solución aproximada se obtiene resolviendo las ecuaciones electrocinéticas suponiendo primero el fluido en reposo, por lo que el problema queda simplificado y podemos obtener una expresión analítica que después es corregida (semi-empíricamente, comparando con la solución numérica) para incluir la electroforesis. A partir de esta solución aproximada, los autores obtienen una fórmula para el coeficiente dipolar de esferoides mediante un método basado en la regla de mezclas de Maxwell. Esta solución está en concordancia con los resultados obtenidos por O'Brien y Ward [27] para el coeficiente dipolar de esferoides en campos DC y $\kappa l_{min} \gg 1$. Sin embargo, como veremos después, el espectro que esta ecuación proporciona no es realista, ya que predice un único tiempo característico para la relajación α . Esto es consecuencia de que su desarrollo está basado en esferas, con un único tamaño característico, y la geometría esferoidal sólo es considerada mediante la inclusión de los coeficientes de despolarización. Por ello, hacemos una descripción breve de este modelo, sin detallar los desarrollos que conducen a las ecuaciones propuestas.

La expresión general del coeficiente dipolar propuesta por estos autores es la siguiente:

$$C_i^*(\omega) = \frac{K_p^* - K_m^* + 3(1 - L_i) (K_{\parallel}^* + K_U^*) + 3L_i (K_{\perp}^*)}{3K_m^* + 3L_i(K_p^* - K_m^*) + 9L_i(1 - L_i) \left(K_{\parallel}^* \left(\frac{l_{min}}{r_0} \right)^3 + K_U^* \left(\frac{l_{min}}{r_1} \right)^3 - K_{\perp}^* \right)} \quad (3.98)$$

En esta expresión, $K_{\parallel, \perp}^*$ son conductividades cuyas contribuciones se deben principalmente (aunque no exclusivamente) a flujos de iones paralelos o perpendiculares a la superficie, respectivamente:

$$K_{\parallel}^* = -K_m I_{n,eq} - \frac{2J_1 K_m (I_{c,eq}^2 - I_{n,eq}^2)}{J_2 \left(\frac{r_0}{l_{min}} \right)^3 \exp(\lambda_n (r_0 - l_{min}))} \quad (3.99)$$

$$K_{\perp}^* = \frac{2J_1 K_m I_{n,eq}}{J_2 \left(\frac{r_0}{l_{min}} \right)^3 \exp(\lambda_n (r_0 - l_{min}))} \quad (3.100)$$

Debemos advertir aquí que en estas conductividades los subíndices \parallel, \perp tienen un significado diferente del que venimos utilizando, ya que no se refieren a orientación de las partículas con el campo, como hemos hecho anteriormente, sino a flujos paralelos o perpendiculares a la superficie. Otras cantidades utilizadas son:

$$I_{n,eq} = \frac{-1}{l_{min}^2} \int_{l_{min}}^{r_0} x \left[\cosh \left(\frac{e\psi_{eq}(r)}{k_B T} \right) - 1 \right] dx \quad (3.101)$$

$$I_{c,eq} = \frac{1}{l_{min}^2} \int_{l_{min}}^{r_0} x \left[\sinh \left(\frac{e\psi_{eq}(r)}{k_B T} \right) - 1 \right] dx \quad (3.102)$$

donde $\psi_{eq}(r)$ es el potencial eléctrico de equilibrio a una distancia r del centro de una partícula esférica de radio l_{min} , y $x = (r - l_{min})$. Los valores de r_0 y r_1 se eligieron de modo que el acuerdo entre este modelo y la solución numérica fuese el mejor posible, obteniendo:

$$r_0 = l_{min} + \kappa^{-1} \left(1 + \frac{3}{\kappa l_{min}} \exp(-e\zeta/2k_B T) \right) \quad (3.103)$$

$$r_1 = l_{min} + \kappa^{-1} \frac{2,5}{1 + 2 \exp(-\kappa l_{min})} \quad (3.104)$$

Cuando $e\zeta \gg 2k_B T$ o $\kappa l_{min} \gg 1$, $r_0 \rightarrow l_{min} + \kappa^{-1}$, mientras que $r_1 \rightarrow l_{min} + 2,5\kappa^{-1}$ si $\kappa l_{min} \gg 1$. Además, definimos:

$$\lambda_n = \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \quad (3.105)$$

$$J_1 = 1 + \lambda_n r_0 \quad (3.106)$$

$$J_2 = 2 + 2\lambda_n l_{min} + \lambda_n^2 l_{min}^2 \quad (3.107)$$

Finalmente, es importante escribir correctamente la ecuación de K_U^* , el término introducido para considerar el movimiento del fluido, ya que aparece con una errata en el artículo original ¹:

$$K_U^* = K_m m \frac{e\zeta}{k_B T} I_{c,eq} \left[\frac{J_1}{J_2 \left(\frac{r_0}{l_{min}} \right)^3 \exp(\lambda_n (r_0 - l_{min}))} - 1 \right] \quad (3.108)$$

donde se ha supuesto $D^+ = D^- \equiv D$, lo que implica $m^+ = m^- \equiv m$.

3.2.3. Interacciones entre partículas

La consideración de las interacciones entre partículas no esféricas en presencia de un campo eléctrico plantea un reto de difícil resolución y que

¹En el artículo original aparece un factor 2 en el denominador del primer sumando dentro del corchete

no ha sido abordado hasta la fecha. Por un lado, como ya hemos visto, incluso el problema de suspensiones diluidas carece de solución analítica completa, mientras que la resolución numérica es muy compleja. Por otro lado, aunque la electrocinética de suspensiones concentradas de partículas esféricas puede ser abordada mediante el uso de modelos de celda [57], su aplicación al caso de partículas no esféricas no es una extensión directa de los métodos que allí se usan. Una hipótesis de partida para la aplicación de modelos de celda es la ausencia de direcciones privilegiadas a excepción de la marcada por el campo eléctrico, condición que por supuesto no se cumple en el caso de partículas esferoidales. Por lo tanto, el modo de definir la celda y las condiciones de contorno en su frontera es complicado y de dudosa validez, y en cualquier caso la elaboración de un método de cálculo eficiente requerirá un gran esfuerzo.

Ante esta situación, parece más razonable adoptar una aproximación fenomenológica al problema de las interacciones entre partículas, que aunque no proporcione una descripción completa, permita una interpretación coherente de los resultados experimentales que se presentan en esta Tesis. De este modo, utilizamos aquí dos modelos fenomenológicos desarrollados suponiendo geometría esférica, uno para la permitividad eléctrica en la región de frecuencias donde se produce la relajación α [50] y otro para la movilidad dinámica en la región de la dispersión MWO [51]. Como ya indicamos en el capítulo anterior, estos modelos consideran situaciones de concentración moderada de partículas, en las que se supone que no se produce solapamiento de dobles capas pero sí una perturbación del medio debido a la presencia de otras partículas.

Permitividad eléctrica

Utilizaremos las correcciones mostradas en el capítulo anterior para el incremento dieléctrico y la frecuencia característica de la relajación α , ecs. 2.56 y 2.57, modificadas para considerar las dos relajaciones que esperamos en el caso de esferoides:

$$\Delta\varepsilon_{\alpha,i} = \delta\varepsilon_{\alpha,i}^d \phi \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \quad (3.109)$$

$$\omega_{\alpha,i} = \omega_{\alpha,i}^d \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right) \quad (3.110)$$

donde el superíndice d se refiere a los valores en la situación de suspensión diluida.

Movilidad dinámica

La movilidad dinámica de suspensiones concentradas se modifica introduciendo la función f_i^3 , similar a la dada por la ec. 2.58, considerando el

coeficiente dipolar según cada orientación de la partícula respecto al campo externo:

$$f_i^3 = \frac{1 - \phi}{(1 - \phi C_i)(1 + \phi \Delta \rho / \rho_m)} \quad (3.111)$$

3.3. Predicciones teóricas

Es interesante mostrar aquí algunas predicciones de los modelos que acabamos de desarrollar. Como vamos a ver, el acuerdo entre estos dos modelos es bueno en la zona de alta frecuencia, donde ocurre la relajación de MWO, pero no en la zona de baja frecuencia. Esto es debido a que el tratamiento del fenómeno de polarización de concentración realizado en cada caso es muy diferente. En particular, la resolución aproximada de las ecuaciones electrocinéticas (Sección 3.2.2), que en adelante llamamos Modelo II, hace la aproximación de asumir que la contribución principal a los procesos electrocinéticos en partículas esféricas es la debida al semieje menor (b en prolatas, a en oblatas). De hecho, la longitud del semieje mayor, o más concretamente, la relación axial r , solo aparece en los coeficientes de despolarización L_i . De este modo, la dependencia de la frecuencia característica de la relajación α con el tamaño se debe casi exclusivamente al semieje menor, por lo que se espera un único valor de ω_α , en desacuerdo con las dos frecuencias características obtenidas con el modelo de Grosse y Shilov (Modelo I en lo que sigue). El acuerdo en la región de MWO, donde no se produce polarización de concentración, es debido a que aquel proceso es prácticamente independiente del tamaño de la partícula en el caso de suspensiones diluidas. Sin embargo, es de esperar que afecte de manera importante en el caso concentrado, ya que partículas no esféricas de mayor tamaño interactúan de forma distinta a partículas de menor tamaño con la misma relación axial y fracción de volumen. Por otro lado, el tratamiento de la relajación α realizado por Grosse y Shilov tiene también ciertas aproximaciones que limitan su aplicabilidad. Así, en el cálculo de la energía almacenada despreciamos la energía electrostática almacenada en la DCE, lo que no es cierto cuando el potencial ζ es bajo [78]. Además, en este modelo no se tiene en cuenta el movimiento convectivo de iones por arrastre del fluido, por lo que los resultados así obtenidos son necesariamente aproximados. A pesar de las limitaciones que acabamos de mencionar, estos modelos son capaces de describir cualitativamente los fenómenos objeto de los estudios experimentales que después mostraremos, por lo que es conveniente ahora mostrar parte de sus predicciones.

3.3.1. Polarizabilidad eléctrica

Comenzamos presentando los resultados de la polarizabilidad eléctrica normalizada por $3V\varepsilon_0\varepsilon_m$, que de este modo coincide con el coeficiente di-

polar, en función del cual hemos expresado el resto de magnitudes electrocinéticas que hemos estudiado (ver Sección 3.1):

$$\alpha_i = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m C_i \quad (3.112)$$

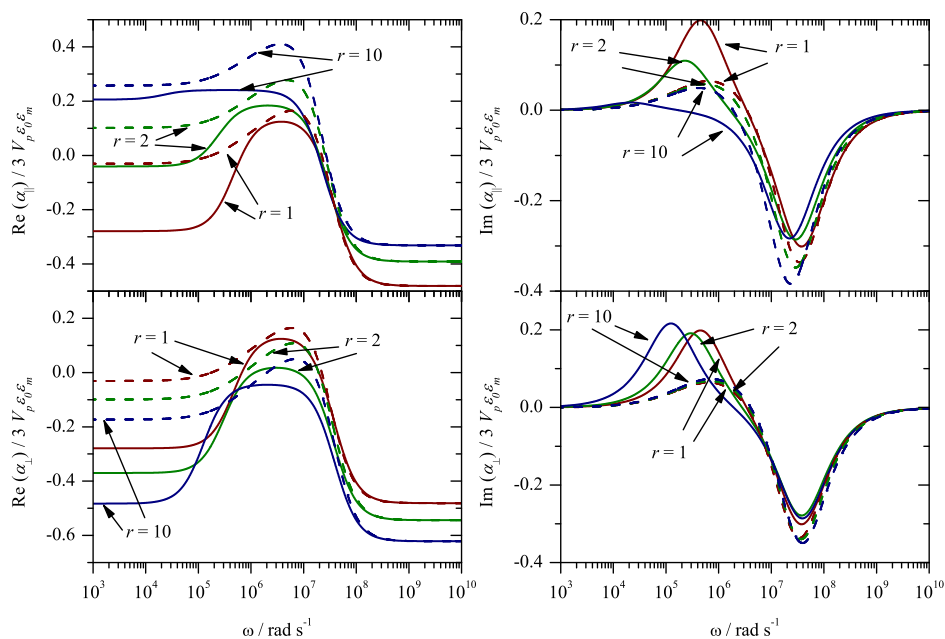


Figura 3.3: Espectro de la parte real (izquierda) e imaginaria (derecha) de las componentes paralela (arriba) y perpendicular (abajo) de la polarizabilidad normalizada según el Modelo I (línea continua) y el II (línea discontinua) de suspensiones diluidas de partículas esféricas ($b = 100$ nm, valores de r indicados) en KCl 1 mM y $\zeta = 100$ mV.

La Fig. 3.3 muestra el espectro de las polarizabilidades cuando variamos el valor de $r = a/b$, manteniendo constante el valor de b . En estos espectros se observan claramente dos relajaciones dieléctricas, MWO y alfa. Primero, los dos modelos predicen el mismo valor de las polarizabilidades en el límite de alta frecuencia, donde estas dependen exclusivamente de los coeficientes de despolarización y las permitividades de partículas y medio. Para frecuencias menores del campo eléctrico, se observa claramente la relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski, poco dependiente del tamaño de las partículas por ser un fenómeno de polarización que ocurre en el borde de la DCE, alcanzando una región en la que la polarizabilidad (así como el coeficiente dipolar) está determinada por el contraste de conductividades entre partícula y medio. Si disminuimos aún más la frecuencia, observamos la relajación α , que depende fuertemente del tamaño de la partícula.

El Modelo I predice dos frecuencias características de relajación alfa, una para cada componente de la polarizabilidad (\parallel o \perp), mientras que en el Modelo II estas son prácticamente iguales, como observamos claramente en la parte imaginaria de las polarizabilidades. Es interesante observar que, según el Modelo I, incluso $\omega_{\alpha, \perp}$ depende fuertemente del valor de a , como predice la ec. 3.96. Por último, según este modelo, vemos que la amplitud de la relajación alfa en α_{\parallel} decrece cuando aumenta a , mientras que la componente perpendicular se ve muy poco afectada. Este hecho refleja la conveniencia de definir dos números de Dukhin independientes, de modo que cada uno de ellos determina cómo se comporta cada componente de la polarizabilidad eléctrica de esferoides:

$$Du_{\parallel} = \frac{K^{\sigma}}{aK_m} \quad (3.113)$$

$$Du_{\perp} = \frac{K^{\sigma}}{bK_m} \quad (3.114)$$

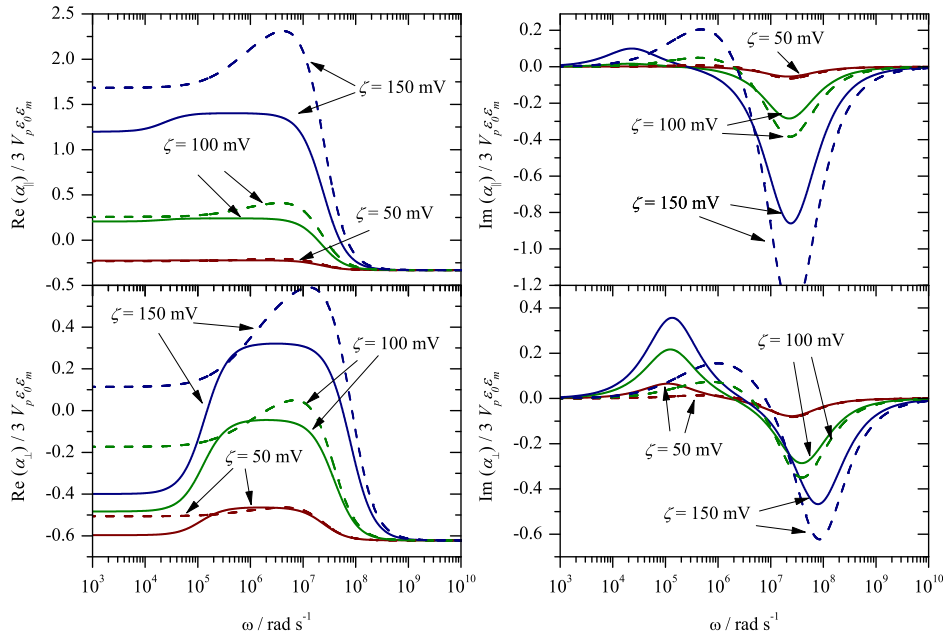


Figura 3.4: Igual que la Fig. 3.3, pero para distintos valores del potencial ζ . $r = 10$ en todos los casos.

El efecto del potencial zeta sobre las polarizabilidades (y, del mismo modo, del coeficiente dipolar) se muestra en la Fig. 3.4. Como vemos, cuando el potencial zeta es bajo, la polarizabilidad depende poco de la frecuencia del campo aplicado, ya que en el caso considerado de partículas no conductoras con baja constante dieléctrica ($\epsilon_p = 2$) en agua, tanto la conductividad

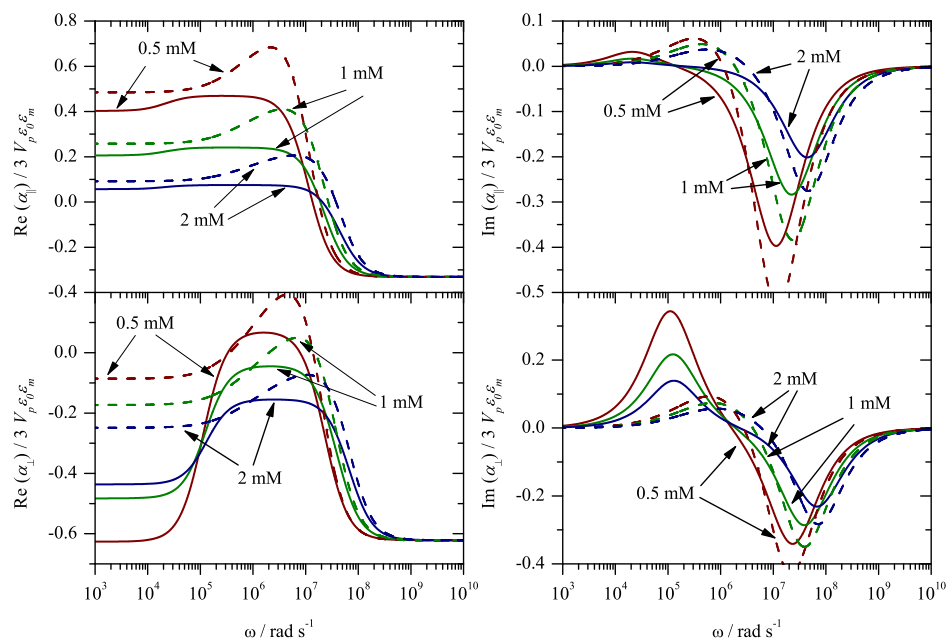


Figura 3.5: Igual que la Fig. 3.3, pero para distintos valores del potencial ζ . $r = 10$ en todos los casos.

equivalente como la constante dieléctrica de la partícula (más su DCE) son mucho menores que las del medio. Conforme aumentamos el potencial zeta, tanto la relajación α como la de MWO se hacen más aparentes en estas condiciones, ya que la conductividad superficial se acerca a la del medio y, para frecuencias lo suficientemente bajas, se produce polarización de concentración. Por otro lado, $\omega_{\alpha,i}$ es independiente del valor de ζ , mientras que $\omega_{MWO,i}$ crece con este, ya que una mayor conductividad (la superficial en este caso, que crece con ζ) hace que la acumulación de carga libre responsable de la polarización de MWO ocurra tras un tiempo más corto.

Por último, la dependencia de la polarizabilidad eléctrica con la fuerza iónica se muestra en la Fig. 3.5. Al igual que en el caso de esferas, la amplitud de las dos relajaciones (α y MWO) disminuye cuando crece la fuerza iónica (Du es inversamente proporcional a la conductividad del medio); del mismo modo, ω_{α} , es independiente de la fuerza iónica, mientras que $\omega_{MWO,i}$ crece con esta, por dar lugar a una mayor conductividad del medio.

La discusión que acabamos de hacer sobre los efectos de la fuerza iónica y el potencial zeta se puede resumir afirmando que son los números de Dukin $Du_{\parallel,\perp}$ los responsables del comportamiento de la polarizabilidad de suspensiones de esferoides. Claramente, el número de Dukhin crece con el potencial zeta y disminuye con la fuerza iónica, siendo el responsable de las tendencias observadas.

3.3.2. Permittividad eléctrica

Como ya hemos indicado, las medidas de permitividad eléctrica de baja frecuencia permiten estudiar en detalle el proceso de relajación α , pero no el de MWO. La Fig. 3.6 muestra las principales características del comportamiento de la permitividad eléctrica en el intervalo $10^3 - 10^8 \text{ rad s}^{-1}$. Como vemos, los dos modelos muestran claramente la presencia de relajaciones α , pero con diferencias muy significativas, debido al distinto análisis de la polarización de la DCE.

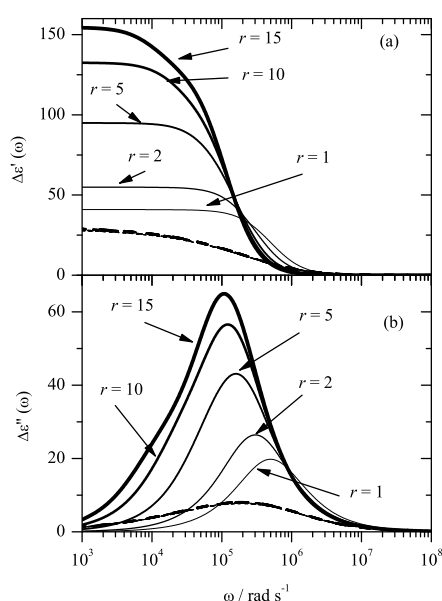


Figura 3.6: Parte real (a) e imaginaria (b) del incremento dieléctrico de suspensiones de esferoides en función de la frecuencia del campo aplicado para distintos valores de la relación axial, de acuerdo con el Modelo I (líneas continuas) y el Modelo II (líneas discontinuas). Otros parámetros: $\phi = 0.01$; $\zeta = 100 \text{ mV}$; $b = 100 \text{ nm}$; 1 mM KCl .

El Modelo II, predice una única relajación con una frecuencia característica en torno a $2 \times 10^5 \text{ rad s}^{-1}$. Además, el espectro es prácticamente independiente del valor de r . Esto es una nueva manifestación de la hipótesis según la cual la contribución a los flujos tangenciales de los iones que se mueven en planos perpendiculares al eje de simetría del esferoide es mayor que la de los iones que lo hacen en planos paralelos a este eje. Esto se traduce en que la única relajación observable está controlada por el tamaño del semieje pequeño, que se mantiene constante en esta Figura.

Por el contrario, el Modelo I encuentra dos tiempos característicos, cada uno asociado a un semieje, por lo que se pueden observar dos procesos diferentes si r es lo suficientemente elevado. Además, la amplitud de la relajación

aumenta con r , debido a dos efectos: por un lado, aumentar r manteniendo constante b da lugar a un mayor volumen de la partícula, con lo que el efecto de la polarización de concentración es mayor [82]; por otro lado, debido a que el término dominante de la parte real del incremento dieléctrico es proporcional a ω^{-1} (ec. 2.53), cuanto menor sea ω_α , mayor será $\Delta\epsilon'(\omega)$. De acuerdo con las ecs. 3.95 y 3.96, la relajación de alta (baja) frecuencia se corresponde con la polarización de concentración en torno al eje menor (mayor).

Los dos modelos se diferencian incluso en el caso $r = 1$, pero debemos notar que el Modelo I supone doble capa delgada, mientras que el Modelo II es en teoría aplicable siempre que se verifique $\kappa l_{min} \geq 1$. Además, en estas curvas hemos supuesto una relajación tipo Debye para el Modelo I, que no es la forma que mejor describe la relajación real. La de tipo Debye siempre representa una caída más brusca de la permitividad de la que se encuentra experimentalmente o en simulaciones numéricas.

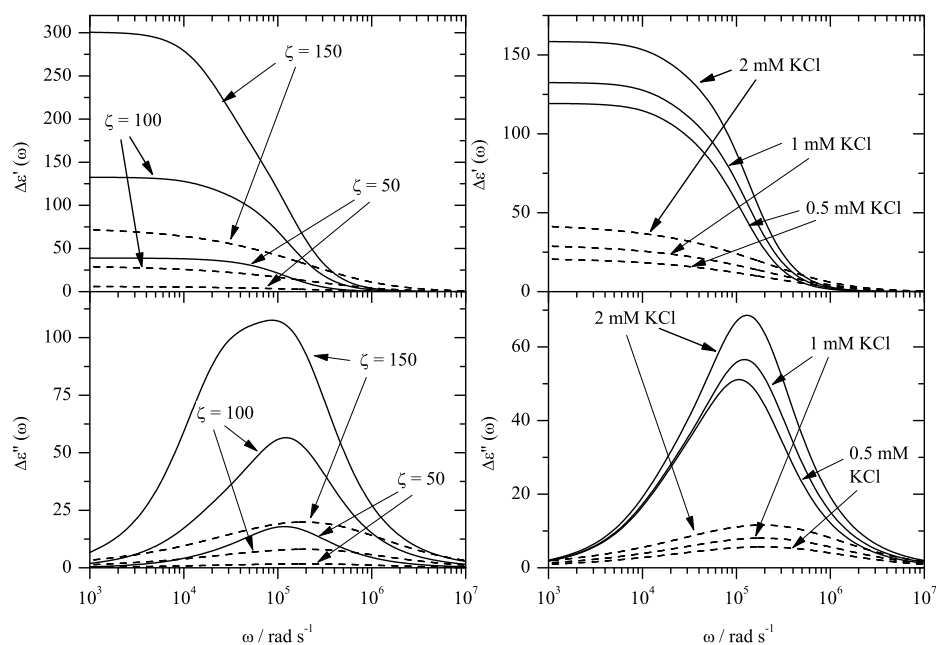


Figura 3.7: Parte real e imaginaria del incremento dieléctrico de suspensiones de esferoides en función de la frecuencia del campo aplicado para distintos valores del potencial zeta (izquierda) y de la concentración molar de KCl (derecha), de acuerdo con el Modelo I (líneas continuas) y el Modelo II (líneas discontinuas). Izquierda: $\phi=0.01$; $b=100$ nm; 1 mM KCl; $r=10$. Derecha: $\phi=0.01$; $b=100$ nm; $\zeta=100$ mV; $r=10$.

Los efectos del potencial zeta y la fuerza iónica se ilustran en la Fig. 3.7. Primero, notamos que $\Delta\epsilon'(0)$ aumenta cuando lo hace cualquiera de estos

dos parámetros, aunque no hay cambios en la frecuencia característica en ningún caso. Esto se debe a que se trata de procesos difusivos, en los que los tiempos característicos dependen solo de las dimensiones características del sistema y de los coeficientes de difusión de los iones. Si la DCE es delgada, las longitudes características son debidas solo a la geometría de las partículas.

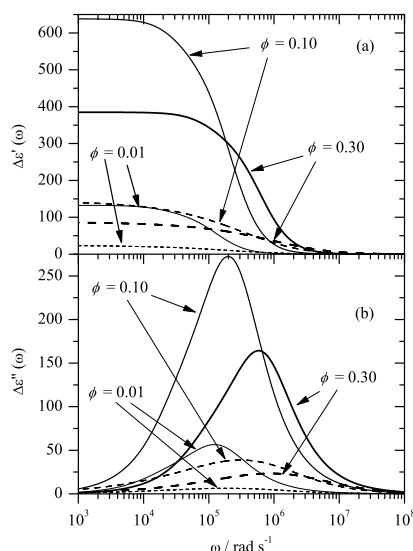


Figura 3.8: Parte real (a) e imaginaria (b) del incremento dieléctrico de suspensiones de esferoides en función de la frecuencia del campo aplicado, para distintos valores de la fracción de volumen de sólidos, de acuerdo con el Modelo I (líneas continuas) y el Modelo II (líneas discontinuas). Parámetros: $\zeta = 100$ mV; $b = 100$ nm; 1 mM KCl; $r = 10$.

Respecto de la importancia relativa de los dos procesos predichos por el Modelo I, podemos ver que el asociado al semieje menor tiene en general un mayor incremento dieléctrico. Esto es así siempre que el número de Dukhin no tome valores muy elevados, esto es, cuando la contribución de la conductividad superficial es pequeña. En tal caso, como puede ocurrir cuando el potencial zeta es muy elevado, las amplitudes de ambos procesos se hacen comparables, como se observa en la curva correspondiente a $\zeta = 150$ mV. De acuerdo con estos razonamientos, la suposición de que es el tamaño del semieje menor el que domina la polarización de concentración de esferoides adoptada por el Modelo II sería válida cuando el número de Dukhin toma valores moderados, pero no en la situación general de valores arbitrarios de fuerza iónica y potencial zeta. En cualquier caso, y suponiendo que esta sea la situación, el Modelo II no es capaz de describir dos procesos alfa independientes, que efectivamente se observan en esferoides como después demostraremos experimentalmente.

El efecto de la concentración de partículas ϕ en suspensiones no diluidas

se describe en la Fig. 3.8. Este es el ya mostrado en la Fig. 2.9: en ambos casos ($i = \parallel, \perp$), se observa primero una región de crecimiento lineal en la dependencia $\Delta\varepsilon'_i(0) - \phi$ que, tras un máximo en torno a $\phi \simeq 0.1$, muestra una tendencia decreciente; por otro lado, la frecuencia característica de las relajaciones α crece cuando aumenta ϕ , ya que la longitud de difusión se ve limitada por la proximidad de otras partículas.

3.3.3. Movilidad dinámica

Mostramos en esta Sección algunas predicciones sobre el comportamiento de la movilidad dinámica de esferoides, poniendo especial atención a la región de frecuencias donde se observa la relajación de MWO. Para comprender mejor las diferentes contribuciones que tiene la movilidad dinámica, la Fig. 3.9 muestra los espectros de las funciones f^1 y f^2 . Como se puede observar, f^1 exhibe un único proceso de relajación, la *relajación inercial*, debido a la cual la movilidad tiende a cero por encima de su frecuencia característica $\omega_{in} \simeq 2\eta/l_i^2\rho_m$, que en este caso es $\simeq 3 \times 10^7$ rad s $^{-1}$.

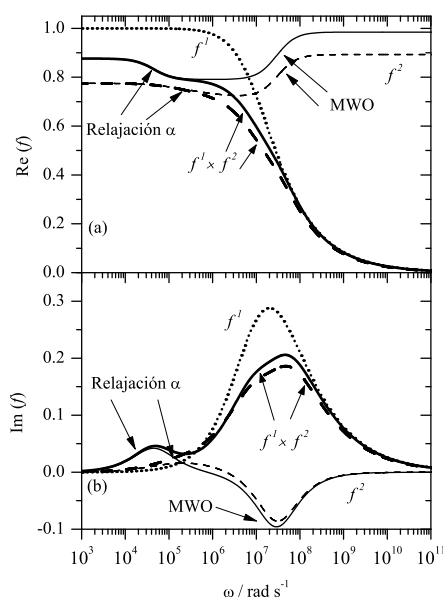


Figura 3.9: Espectro de la parte real (a) e imaginaria (b) las funciones f^1 , f^2 y $f^1 \times f^2$, de acuerdo con el Modelo I (líneas continuas) y el Modelo II (líneas discontinuas). Parámetros: $\zeta = 100$ mV; $b = 200$ nm; 1 mM KCl; $r = 5$.

La función f^2 depende del modelo utilizado, ya que describe la polarización de la DCE. Los dos modelos muestran tanto la relajación α (solo una, ya que $r = 5$ no es lo suficientemente elevado como para que el Modelo I muestre dos procesos independientes) como la MWO. Estos dos procesos se

diferencian en su efecto sobre la movilidad: mientras que $\text{Re}(f^2)$ decrece al aumentar la frecuencia por encima de ω_α , incrementar ω más allá de ω_{MWO} da lugar a un aumento de esa función.

El comportamiento de $f^1 \times f^2$ es consecuencia de los tres procesos que acabamos de mencionar y su posición relativa en el espectro electroacústico. Por tanto, este comportamiento puede ser muy variable dependiendo de cuáles sean las frecuencias características de cada proceso. En particular, en la Fig. 3.9 la relajación inercial aparece antes que la de MWO y, dado que la amplitud de la primera es en este caso mucho mayor que la de MWO, este proceso aparece enmascarado. Así, en la parte real del espectro este proceso es casi imperceptible, mientras que el pico inercial en la parte imaginaria aparece un poco deformado, Fig. 3.9(b).

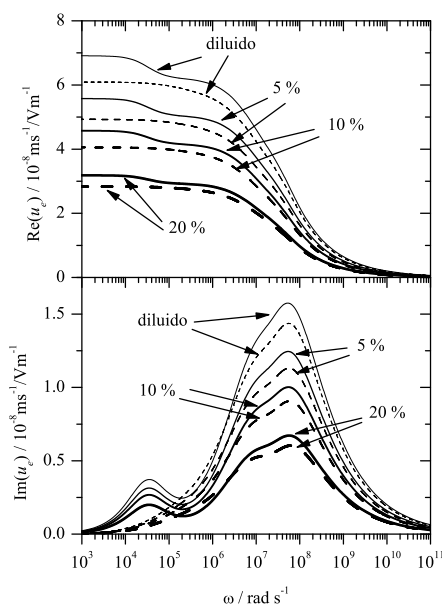


Figura 3.10: Espectro de la parte real (arriba) e imaginaria (abajo) de la movilidad dinámica de esferoides, de acuerdo con el Modelo I (líneas continuas) y el Modelo II (líneas discontinuas), para distintos valores de la fracción de volumen de partículas ϕ . Parámetros: $\zeta = 100 \text{ mV}$; $b = 200 \text{ nm}$; 1 mM KCl ; $r = 10$.

El espectro completo de la movilidad dinámica, incluyendo el factor f^3 , se muestra en la Fig. 3.10. Para suspensiones no diluidas se produce una disminución de la movilidad, consecuencia bien conocida de la interacción entre partículas, ya que se obstruyen mutuamente en su movimiento. Nótese que la función f^3 no considera el solapamiento de las nubes de polarización de concentración, por lo que el efecto de ϕ para frecuencias en torno a ω_α puede ser, en principio, diferente del mostrado. Así, nuestros cálculos de la movilidad dinámica en la región en la que existe concentración de polariza-

ción deben ser considerados con reservas. En cualquier caso, las frecuencias en las que medimos la movilidad dinámica son siempre superiores a ω_α , por lo que esta carencia no afecta a la comparación de estos modelos con los resultados experimentales. Es de esperar que, para valores moderados de ϕ , para los cuales no exista solapamiento de las dobles capas de distintas partículas, el efecto sobre la relajación de MWO sea despreciable. Esto se observa en el espectro de la parte imaginaria, ya que la deformación del pico correspondiente a la caída inercial debido a la relajación de MWO aumenta conforme crece ϕ .

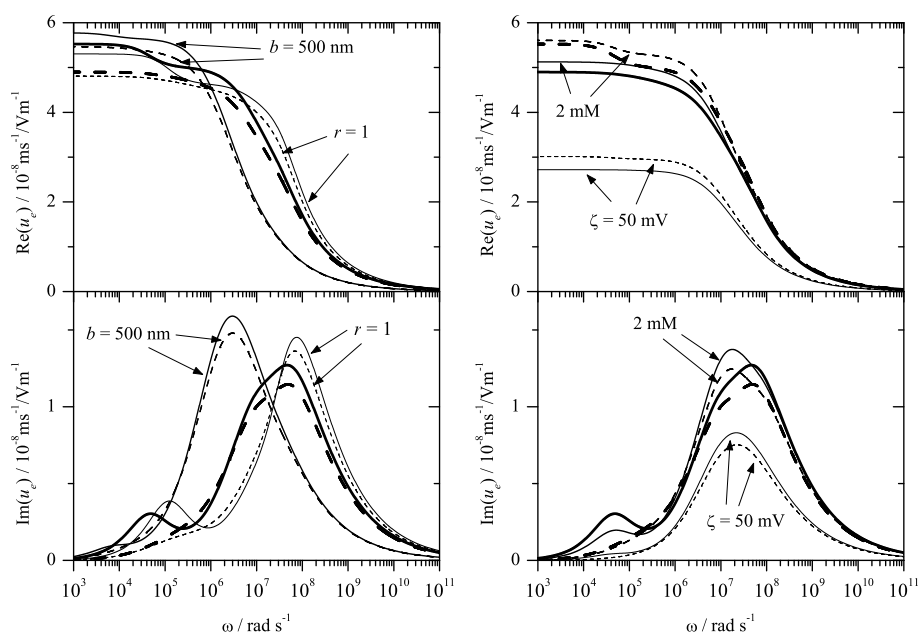


Figura 3.11: Parte real e imaginaria de la movilidad dinámica de suspensiones de esferoides en función de la frecuencia del campo aplicado para distintos tamaños de partícula (izquierda), y valores del potencial zeta y la concentración molar de KCl (derecha). Líneas continuas: Modelo I. Líneas discontinuas: Modelo II. Líneas gruesas: $\zeta = 100 \text{ mV}$; $b = 200 \text{ nm}$; 1 mM KCl ; $r = 5$. Las otras líneas se obtuvieron a partir de los mismos valores, salvo los indicados.

Por último, la Fig. 3.11 muestra, en la parte izquierda, los efectos del tamaño de las partículas en suspensión y los del potencial zeta y la fuerza iónica en la parte derecha. Como podemos ver, los dos modelos predicen que la movilidad crece con el tamaño de las partículas, resultado bien conocido, que también se manifiesta en un desplazamiento de la frecuencia característica de la caída inercial hacia la izquierda. Sin embargo, observamos de nuevo que el efecto del tamaño del semieje mayor es muy pequeño en el Modelo II, ya que el valor de baja frecuencia prácticamente no se ve afectado (las

diferencias más acusadas que observamos en torno a ω_{in} son debidas a f^1 , no a f^2).

Cuando el potencial zeta no es muy elevado, la movilidad crece con este, como vemos en la parte derecha de la Fig. 3.11, aunque debemos recordar que existe un valor máximo de u_e , Fig. 2.6. Por otro lado, una mayor fuerza iónica hace crecer κa y κb , con lo que también crece la movilidad (ver Fig. 2.6). Ello se debe a que el citado aumento de κa y κb conlleva una reducción del número de Dukhin y, por tanto, el coeficiente dipolar. Dado que la movilidad es proporcional a $(1 - C)$ (solo en el caso de esferas, pero este argumento es igualmente válido para esferoides), esta crece si disminuye C .

3.3.4. Birrefringencia eléctrica

Como vimos en la Sección 3.1.3, la constante de Kerr $B(\omega)$ coincide, salvo un factor y cuando despreciamos el momento hidrodinámico, con la anisotropía de la polarizabilidad eléctrica inducida en las partículas, $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$. Por tanto, en esta sección ilustramos el comportamiento de esta última magnitud física. A diferencia de las dos secciones anteriores, estudiamos aquí suspensiones diluidas, ya que la técnica experimental para medir la constante de Kerr, como veremos en el siguiente capítulo, es solo aplicable en tales circunstancias. Además, concentraciones elevadas de partículas pueden dar lugar a orientaciones anómalas debido a interacciones hidrodinámicas [33], que no se incluyen en el análisis teórico presentado, y que no pueden ser tenidas en cuenta de forma similar a como se ha hecho para las técnicas LFDD y electroacústica.

La Fig. 3.12 muestra un ejemplo del espectro de la polarizabilidad y de su anisotropía. Si las frecuencias características $\omega_{\alpha, \parallel}$ y $\omega_{\alpha, \perp}$ están lo suficientemente separadas, la relajación α se traduce en un máximo en el valor de $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$. Como vemos, este máximo aparece en una frecuencia muy distinta para cada modelo utilizado, debido a que el Modelo II es prácticamente independiente del valor de a , mientras que, según el Modelo I, incluso $\omega_{\alpha, \perp}$ está fuertemente influenciado por este parámetro, ver las Figs. 3.3 y 3.13. En torno a ω_{MWO} , $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ experimenta un descenso brusco, tomando valores muy próximos a cero. De este modo, vemos que la energía potencial de orientación (ec. 3.4) pasa por un mínimo en la región de la relajación de MWO, esto es, el grado de orientación con el campo de las partículas en suspensión será pequeño en esa región.

Por otro lado, la Fig. 3.14 muestra cómo varía el espectro de $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ cuando cambiamos el potencial zeta (izquierda) o la fuerza iónica de la suspensión (derecha). De nuevo, la anisotropía en la polarizabilidad crece cuando el potencial zeta es elevado o la fuerza iónica es baja, lo que se puede resumir en que $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ crece cuando lo hace el número de Dukhin. Además, la frecuencia característica $\omega_{MWO, i}$ crece con ζ y la fuerza iónica, ya que en ambos casos aumenta la conductividad (superficial en el primer

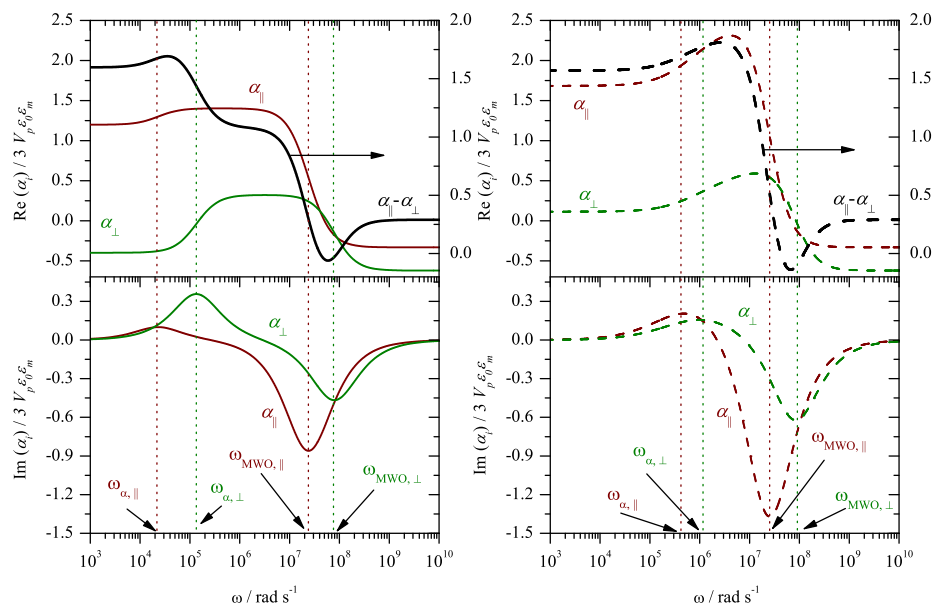


Figura 3.12: Espectro de la parte real de la polarizabilidad y su anisotropía (arriba), y parte imaginaria (abajo) según el Modelo I (línea continua, izquierda) y el II (línea discontinua, derecha) de suspensiones diluidas de partículas esféricas ($b=100$ nm, $r=10$) en KCl 1 mM y $\zeta=150$ mV. Las líneas de puntos muestran las frecuencias características de los procesos alfa y MWO.

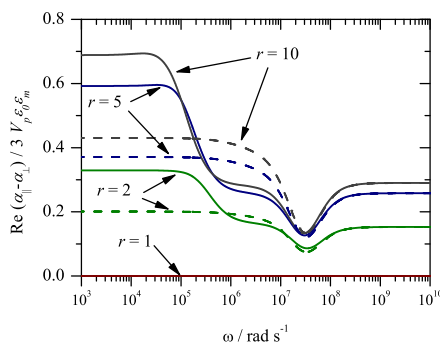


Figura 3.13: Espectro de la parte real de la anisotropía de las polarizabilidades según el Modelo I (línea continua) y el II (línea discontinua) de suspensiones diluidas de partículas esféricas alargadas ($b=100$ nm) en KCl 1 mM y $\zeta=100$ mV para distintos valores de la relación axial r .

caso y del medio en el segundo), con lo que la acumulación iónica de carga libre en el borde externo de la DCE se produce en un tiempo más corto.

Estos dos ejemplos ilustran la riqueza del espectro de la energía poten-

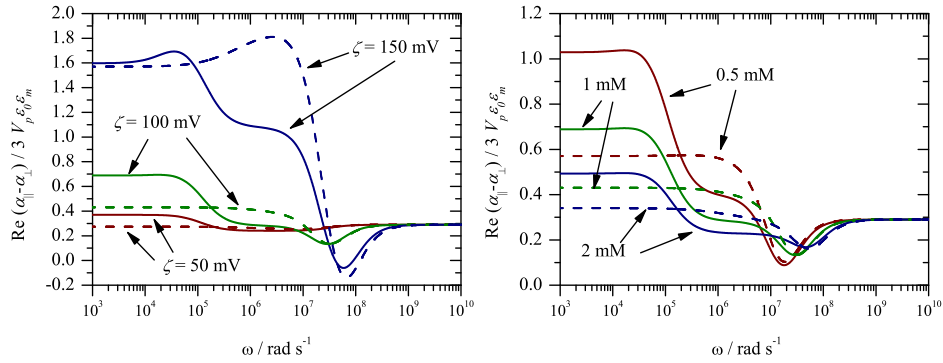


Figura 3.14: Espectro de la parte real de la anisotropía de las polarizabilidades según el Modelo I (línea continua) y el II (línea discontinua) de suspensiones diluidas de partículas esféricas ($b = 100 \text{ nm}$, $r = 10$) para distintos valores del potencial zeta (izquierda, 1 mM KCl) y de la concentración de KCl en disolución (derecha, $\zeta = 100 \text{ mV}$).

cial de orientación, que resulta ser una técnica muy valiosa para evaluar las características de las partículas en suspensión y sus dobles capas. En particular, la medida de las polarizabilidades permite caracterizar tanto la relajación α como la de MWO, ya que ambos fenómenos dan lugar a comportamientos muy característicos y notorios, fácilmente medibles. Esto es así a diferencia de lo que ocurre en los espectros de la permitividad eléctrica y la movilidad dinámica, que en la práctica solo permiten analizar la relajación α o la de MWO, respectivamente.

Capítulo 4

Aspectos experimentales

4.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas esféricas

Durante la segunda mitad del siglo pasado se desarrolló un amplio abanico de técnicas que permiten sintetizar de manera controlada óxidos de hierro monodispersos de gran variedad de formas y tamaños [83, 84], así como modificar total o parcialmente su superficie mediante diversos recubrimientos. En este capítulo describimos primero las partículas coloidales utilizadas en esta Tesis, óxidos de hierro de geometría alargada y que serán consideradas como esferoides prolatos. A continuación se dará una breve información acerca de las técnicas experimentales utilizadas en el resto del trabajo.

4.1.1. Goetita

El primer sistema estudiado consiste en partículas de goetita (β -FeOOH) comercial adquiridas de la compañía Lanxess (EEUU) bajo el nombre de Bayferrox-920. Como muestra la Fig. 4.1, estas partículas son uniformes en cuanto a geometría y con una polidispersión moderada en tamaño. Los semiejes mayor y menor de las partículas están en los intervalos $a \in [150 - 400]$ nm y $b \in [40 - 60]$ nm, respectivamente, obtenidos de medidas realizadas sobre imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). Ajustando una distribución log-normal al histograma de tamaños elaborado (de manera independiente para los semiejes mayor y menor), obtuvimos los valores $a = (290 \pm 30)$ nm y $b = (50 \pm 6)$ nm, con lo que la relación axial resulta ser $r = a/b = 5.8 \pm 1.3$. Medidas de dispersión dinámica de luz [22] proporcionaron un *radio hidrodinámico* $R_H = 190 \pm 60$ nm, relacionado con el coeficiente de difusión *de la partícula* D , supuesta esférica, mediante la relación de Einstein:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (4.1)$$

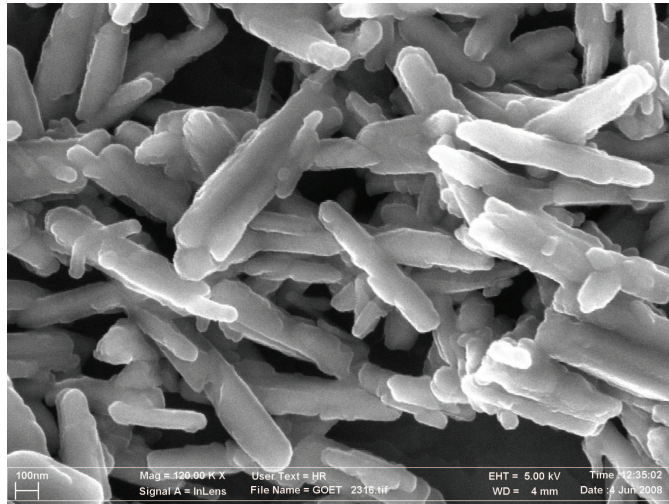


Figura 4.1: Fotografía SEM de las partículas de goetita comercial.

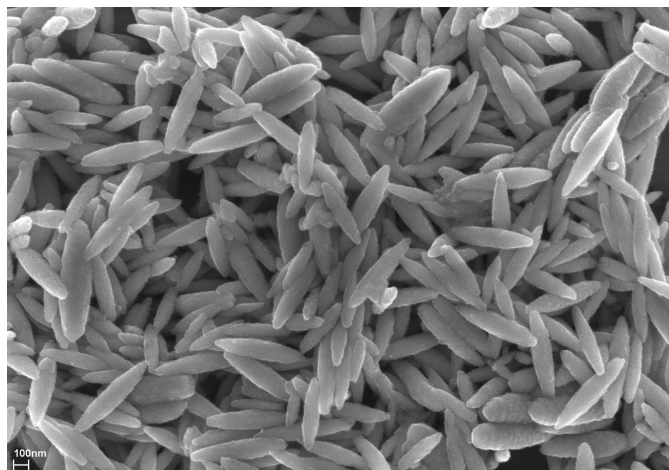


Figura 4.2: Fotografía SEM de las partículas de hematites sintetizadas.

4.1.2. Nanopartículas monodispersas de hematita

La síntesis de las partículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se realizó mediante hidrólisis forzada de disoluciones de sal férrica a 100 °C como se describe en la Ref. [85]. El primer paso es la preparación de una disolución 0.02 M de cloruro férrico hexahidratado y 0.45 mM de NaH_2PO_4 . A continuación la disolución se envejece a la temperatura mencionada en frascos de Pyrex de 1L herméticamente cerrados durante 6 días. Se obtiene así una suspensión de partículas como las mostradas en la Fig. 4.2. En este caso, las imágenes SEM proporcionan $a = (276 \pm 18)$ nm y $b = (45 \pm 6)$ nm, con lo que $r = a/b = 6.1 \pm 1.2$. Las medidas de dispersión de luz proporcionaron $R_H = 130 \pm 30$ nm. Como vemos, esta muestra es similar en tamaño a la de goetita, pero la dispersión de sus dimensiones es considerablemente menor.

4.1.3. Preparación de suspensiones coloidales concentradas

Tanto las partículas comerciales de goetita como las suspensiones obtenidas de la síntesis de hematita deben ser convenientemente depuradas de iones en solución y varios restos de síntesis antes de ser utilizadas. Por ello, realizamos ciclos de centrifugación (10000 rpm en una centrífuga Kontron T-124) y redispersión en agua bidestilada (Milli-Q Academic, Millipore, Francia) de suspensiones acuosas de ambas muestras hasta que la conductividad DC del sobrenadante estaba en torno a 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

La preparación de suspensiones concentradas no es un proceso sencillo. Por un lado, dado que partimos de suspensiones diluidas de partículas, debemos centrifugar las muestras para obtener un depósito muy concentrado y redispersarlo en un volumen apropiado de solución que nos de la concentración de partículas deseada. Por otro lado, las medidas potenciométricas (pH y conductividad DC) se ven perturbadas por la presencia de un elevado número de partículas, que dan una contribución indeseada, el llamado “efecto de suspensión” (*suspension effect*) [86, 87]. En estas referencias, la IUPAC propone diversos métodos para la correcta evaluación del pH de suspensiones concentradas. El que hemos utilizado en esta Tesis consiste en medir la conductividad DC y el pH del sobrenadante tras centrifugar la suspensión, *sin separar depósito y sobrenadante*. Así, en lugar de tratar de ajustar el pH de las suspensiones una vez preparadas, realizamos el proceso de centrifugación y redispersión con una solución de la fuerza iónica deseada y pH cercano al que se ha de alcanzar hasta que el sobrenadante alcanzó un valor constante de pH, que es el que tomamos como valor de la solución en la que están dispersas las partículas.

4.2. Movilidad electroforética

Como ya hemos indicado, la electroforesis es la técnica de caracterización electrocinética más utilizada, existiendo una gran variedad de dispositivos comerciales que permiten evaluarla correctamente. Las determinaciones realizadas en esta Tesis se realizaron con el dispositivo Malvern ZetaSizer 2000 (Malvern Instruments, UK), que se basa en el análisis de la función de autocorrelación de la luz dispersada por las partículas en movimiento.

La determinación experimental de la movilidad dinámica se realizó mediante la técnica electroacústica ESA, Electrokinetic Sonic Amplitude, basada en la determinación de la amplitud y la fase de la onda sonora generada en una suspensión coloidal por la aplicación de un campo eléctrico oscilante. La descripción teórica apropiada que relaciona la onda de presión generada con el campo aplicado fue desarrollada por O'Brien [53]. Cada medio ciclo, el campo eléctrico mueve una partícula coloidal en una dirección determinada debido a su carga eléctrica. Como el líquido se considera localmente incompresible, un volumen igual de líquido se moverá en sentido contrario. Debido al contraste de densidades entre partícula y medio, el desplazamiento de estas da lugar a un cambio neto de momento en la dirección del campo, siendo este cambio el responsable de la onda de presión generada. Dado que estos se mueven con la misma velocidad u_e , la amplitud de la onda de presión está dada por $\Delta P = V_p \Delta \rho v_e$, donde V_p es el volumen ocupado por las partículas, $\Delta \rho$ el contraste de densidades y v_e el módulo de la velocidad electroforética.

El dispositivo utilizado es un Acoustosizer II (Colloidal Dynamics, USA). El Acoustosizer II proporciona el módulo y la fase de la movilidad dinámica de suspensiones de cualquier concentración de partículas (siempre que la señal ESA sea suficientemente intensa, lo que suele ocurrir cuando $\phi > 1\%$ v/v). El intervalo de frecuencias de medida del instrumento es de 1 a 18 MHz, permitiendo así estimar, mediante la caracterización de la caída inercial de la movilidad, el tamaño de partículas dentro del rango [80 nm-10 μ m]. Por ello, el Acoustosizer será especialmente útil para determinar la movilidad dinámica en la región en la que se observa la relajación de MWO y la caída inercial de partículas coloidales.

El dispositivo genera un pulso de diferencia de potencial alterno entre los electrodos. La onda sonora resultante viaja a través de unos bloques de vidrio (*delay rods*) situados detrás de los electrodos y conectados a un transductor piezoeléctrico que transforma la onda de presión en una señal eléctrica. La señal ESA es la tensión compleja medida por el transductor, y su expresión en el caso del dispositivo utilizado es [23]:

$$ESA = \frac{P^*(\omega)}{E^*(\omega)} A(\omega) \phi \frac{\Delta \rho}{\rho_m} \langle u_e^* \rangle \frac{Z_s}{Z_s + Z_r} \quad (4.2)$$

donde $P^*(\omega)$ y $E^*(\omega) = E e^{j\omega t}$ son, respectivamente, la amplitud de la onda

de presión y la intensidad del campo eléctrico. $\langle u_e^* \rangle$ es un promedio (a todo el volumen de la celda de medida) de la movilidad dinámica de las partículas. La función $A(\omega)$ depende de las características del dispositivo de medida, y Z_s y Z_r son las impedancias acústicas de la suspensión y de los delay rods, respectivamente. 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 su densidad por la velocidad del sonido). Sin embargo, para suspensiones concentradas, depende de la fracción de volumen de sólidos y de la densidad de las partículas, por lo que debe medirse “in situ”. Por ello, el Acoustosizer determina el coeficiente de reflexión R de la interfase cámara/disolución

$$R = \frac{Z_r - Z_s}{Z_r + Z_s} \quad (4.3)$$

mediante un segundo transductor situado en posición opuesta al anterior. De esta fórmula se deduce que la magnitud $1-R$ depende de las impedancias acústicas del mismo modo que la señal ESA. Cuando $Z_s = 0$ (célula de medida vacía), $R = 1$, por lo que $1-R$ representa la diferencia entre la señal reflejada cuando la celda está vacía y cuando está llena de suspensión. De esta forma, la dependencia de la señal ESA con la impedancia acústica se puede eliminar dividiendo la señal por las diferencias de las transformadas de Fourier S de la señal reflejada en cada caso, $(S_a - S_s)$, donde los subíndices a y s se refieren a la celda llena de aire y de suspensión, respectivamente:

$$\frac{\text{ESA}}{S_a - S_s} = B\phi \frac{\Delta\rho}{\rho_m} \langle u_e^* \rangle E \quad (4.4)$$

La magnitud B es una función compleja de la frecuencia que depende de las características del dispositivo (célula, transductor y circuito electrónico), así como de si la conductividad de la suspensión es alta o baja, aunque en menor medida. La razón de que B dependa de la conductividad es que cuando esta es alta (en torno a 1 S/m) la impedancia de la celda es tan baja que el amplificador de tensión que genera el pulso eléctrico es incapaz de mantener la señal de salida requerida. Cuando la conductividad es baja (alrededor de 0.01 S/m), la impedancia dentro de la celda es tan alta que algo de corriente pasa a través de los bordes de la misma, modificando el campo eléctrico en su interior y, por tanto, la señal ESA.

La determinación de la función B se realiza midiendo la señal ESA de un sistema de movilidad y conductividad conocidas. En nuestro dispositivo, el fabricante suministra una disolución de potasio α -dodecantunstosilicato ($\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$), aprovechando que los efectos electroacústicos se producen también en disoluciones iónicas, con tanta mayor intensidad cuanto mayor sea la masa de iones y la diferencia entre la masa de cationes y aniones.

El campo eléctrico aplicado por el Acoustosizer II depende de las propiedades de la muestra, y en el caso de disolventes polares como el agua varía entre 10 V y 150 V a lo largo de la célula de espesor 12.5 mm. De este modo, el campo eléctrico aplicado está en el intervalo 1 kV m^{-1} - 12 kV m^{-1} , con lo que la condición dada por la ec. 3.5 de $E \ll 45 \text{ kV m}^{-1}$ no se verifica en general. Sin embargo, la intensidad del campo eléctrico determina el grado de orientación $S(\omega)$ de las partículas en suspensión en el estado estacionario, pero no el tiempo que tarda en alcanzarse este estado estacionario. Este tiempo está determinado por el coeficiente de difusión rotacional (ec. 4.28) a partir de la expresión $\tau_R = 1/6D_R$, y en el caso de las partículas utilizadas es $\tau_R \simeq 5 \text{ ms}$. Los pulsos aplicados por el Acoustosizer II tienen una duración de algunos μs [23], por lo que podemos asegurar que el efecto del campo sobre el grado de orientación de las partículas en suspensión es despreciable.

4.3. Espectroscopía dieléctrica: LFDD

El método más generalmente utilizado para la determinación de las propiedades dieléctricas de baja frecuencia en suspensiones coloidales se basa en la medida de la impedancia de las mismas en función de la frecuencia. A partir de esta, mediante la ley de Ohm podemos obtener la conductividad eléctrica de la suspensión, que se relaciona con la permitividad eléctrica y el coeficiente dipolar como ya vimos en el Capítulo 2.

Las medidas de impedancia se realizaron en una célula de conductividad de vidrio cuyo diseño se muestra en la Fig. 4.3. Consta de un tubo de vidrio rodeado por una camisa de termostatización también de vidrio, por la que fluye agua a la temperatura deseada bombeada por un termostato HAAKE DC-10 que asegura la estabilidad de la temperatura dentro de la celda de medida en un intervalo de $(\pm 0.1^\circ\text{C})$ en torno al valor deseado. El equilibrio térmico del sistema es fundamental para la correcta realización de las medidas, ya que la conductividad del electrolito es muy sensible al valor de la temperatura. La muestra se introduce en el tubo interior, quedando sellada por dos juntas tóricas solidarias con los electrodos, que están hechos de platino para minimizar la reactividad de los mismos. El dispositivo funciona así como un condensador con pérdidas de placas plano-paralelas, que se modela mediante una resistencia en paralelo con un condensador ideal. Los electrodos están fijados a los tornillos micrométricos, con los que se regula la distancia entre ellos.

Los electrodos están conectados a un medidor de impedancias HP 4284A, cuya resolución es 0.01 nS en admitancia, siendo el ángulo de fase mínimo que se puede determinar de 10^{-5} rad. Mediante un proceso automatizado se mide la impedancia compleja de la muestra para distintas frecuencias (normalmente, 61 valores espaciados logarítmicamente) entre 100 Hz y 1 MHz, intervalo en el que se espera encontrar el proceso α . Según la ley de Ohm,

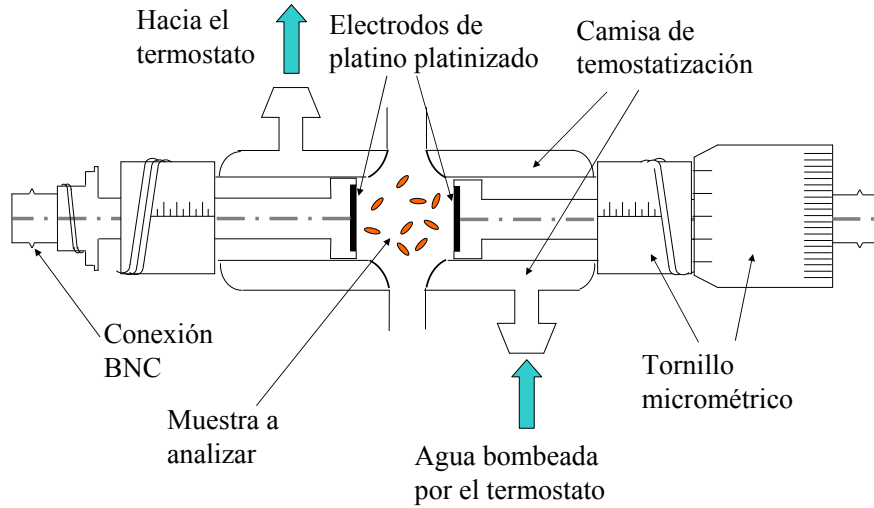


Figura 4.3: Esquema de la célula de conductividad.

la relación entre la impedancia y la conductividad complejas es:

$$Z^* = \frac{1}{K^*} \frac{L}{A} \quad (4.5)$$

donde L designa la distancia entre electrodos y A el área de contacto de estos con la suspensión.

La condición de isotropía de la suspensión, dada por la ec. 3.5, es verificada completamente en este dispositivo, ya que usualmente se aplicó una diferencia de potencial entre los electrodos de 100 mV espaciados una distancia de 1 cm, con lo que el campo dentro de la célula es $E = 10 \text{ V m}^{-1}$.

El parámetro de interés es K^* , por lo que necesitamos conocer la llamada constante de célula $\lambda = L/A$. Los electrodos están recubiertos por una capa de negro de platino, por lo que la superficie de contacto es rugosa y, por tanto, mayor que la determinada por su geometría circular. Esta mayor área conlleva una reducción de los efectos de borde, que perturban el campo supuesto uniforme dentro de la celda. Así, la constante de célula ha de ser determinada con una técnica diferente. Para ello, medimos la impedancia de una disolución de electrolito de conductividad conocida, con lo que la ec. 4.5 nos permite obtener el valor de la constante de célula para cada distancia. La Fig. 4.4 muestra valores típicos de la constante de célula y la distancia entre electrodos.

Una vez obtenida la conductividad compleja de la muestra, K^* , la constante dieléctrica compleja se obtiene a partir de la ec. 2.42, que, separando

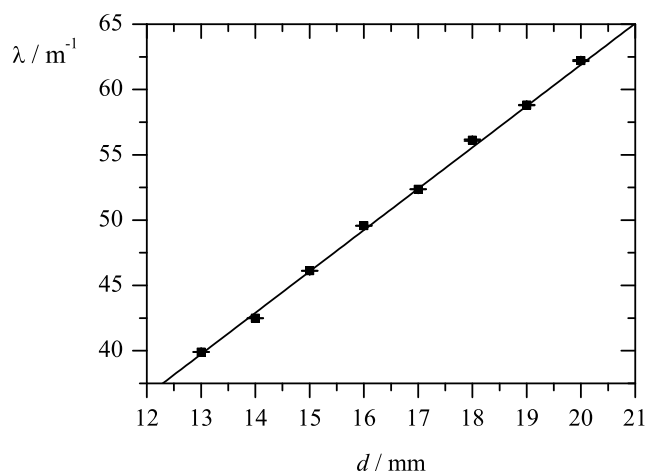


Figura 4.4: Valores típicos de la constante de célula en función de la separación entre electrodos.

en partes real e imaginaria, queda:

$$\varepsilon' = \frac{\text{Im}[K^*]}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.6)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\text{Re}[K^*] - K_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.7)$$

donde la conductividad DC de la suspensión se aproxima por el valor de baja frecuencia (100 Hz) de $\text{Re}(K^*)$.

4.3.1. Errores en las medidas de LFDD: polarización de electrodos

La determinación de la permitividad eléctrica de suspensiones mediante la técnica presentada está afectada básicamente por dos fuentes de error. La primera de ellas es debida a las contribuciones parásitas producidas por los elementos eléctricos del montaje, ya que existen inductancias, resistencias y capacitancias parásitas asociadas a la no idealidad de sus componentes. La otra fuente de error es debida a la polarización de la interfase electrodo-suspensión, dando lugar a la llamada *polarización de electrodos*, y que es el mayor inconveniente en la correcta evaluación de la impedancia.

Aunque las contribuciones parásitas debidas a elementos internos del medidor están correctamente consideradas y corregidas por el fabricante, es necesario realizar una calibración adicional para tener en cuenta las que provienen de los elementos de conexión del medidor con la célula de conductividad. El propio HP 4282A permite realizar esta calibración mediante

un protocolo de compensación en dos situaciones diferentes, conocidas como OPEN y SHORT. Este protocolo consiste en medir la señal producida cuando se cortocircuitan los terminales ($Z_{\text{SHORT}} = 0$) y cuando se dejan en abierto ($Z_{\text{OPEN}} = \infty$) para determinados valores de frecuencia. Estos datos son integrados por el medidor en un circuito que simula las características de los elementos que inducen a error mediante una matriz simétrica de impedancias [88].

Consideremos el efecto que la polarización tiene sobre la impedancia de una solución o suspensión iónica [89]. Esto se hace patente sin más que observar las medidas realizadas con un electrolito (Fig. 4.5). Para frecuencias inferiores a 1 GHz es de esperar que tanto la parte real de la conductividad como la permitividad eléctrica del electrolito sean independientes de la frecuencia, pues no tiene lugar ninguna relajación. Sin embargo, experimentalmente se observa una clara desviación de lo predicho teóricamente, ya que a medida que disminuye la frecuencia del campo aplicado crece ε' , alcanzando valores muy elevados.

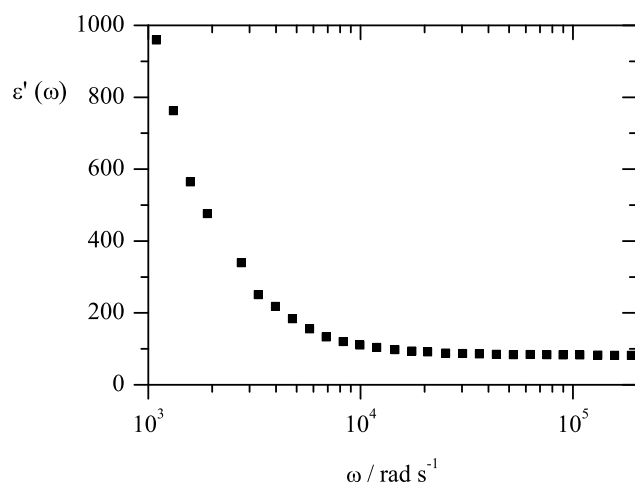


Figura 4.5: Parte real de la permitividad eléctrica de una disolución de KCl con conductividad $147 \mu\text{S cm}^{-1}$ a $T=25^\circ\text{C}$.

El mecanismo que da lugar a este fenómeno es la acumulación de iones en la interfase electrodo-suspensión, debido a que los iones móviles del electrolito no pueden penetrar en el electrodo¹. Así, cuando se aplica una diferencia de potencial entre los dos electrodos, los aniones migran hacia el electrodo positivo mientras que los cationes lo hacen hacia el negativo. Como los electrodos no permiten el paso de iones, estos se acumulan en la

¹Cuando el potencial y la densidad de corriente son pequeños, caso en que estamos interesados, las reacciones faradaicas se pueden despreciar, por lo que los electrodos bloquean el paso de corriente. Suele decirse entonces que los electrodos son idealmente polarizables

interfase, formando una DCE. La contribución de estas dobles capas (una en cada electrodo) a la polarización del sistema es lo que llamamos polarización de electrodos (EP). De este modo, para frecuencias suficientemente bajas que permitan la formación de la doble capa en la superficie de los electrodos, se produce una caída de potencial en las inmediaciones de la interfase, por lo que el campo dentro de la célula de medida es siempre menor que el campo macroscópico calculado dividiendo la diferencia de potencial entre electrodos por la distancia [90, 91, 34]. Esta caída de potencial en la interfase se puede modelar como una impedancia compleja en serie con las debidas a la suspensión y los demás elementos eléctricos del montaje, que en primera aproximación estará compuesta por una resistencia que determina la conductividad de los iones en el electrolito en paralelo con un condensador debido a la doble capa en los electrodos.

No estamos aquí interesados en modelar la impedancia debida a la EP; nuestro estudio está más bien orientado a los métodos que permitan su correcta eliminación o, al menos, minimización. Debido a la alta contribución de la EP, cualquier método de corrección dará lugar siempre a una pérdida de precisión que hace inservibles los datos de frecuencias bajas, fuertemente influenciados por la EP. Por lo tanto, el primer paso es el de minimizar su contribución a la permitividad medida. Esto se puede conseguir maximizando la capacidad de la interfase, ya que en ese caso su impedancia es mínima. Una técnica efectiva para reducir el efecto de C_{EP} es el aumento del área del electrodo sin cambiar su diámetro depositando sobre su superficie negro de platino [89]. Esta platinización se realiza mediante una reacción de electrolisis en la que en el cátodo se produce una reacción de reducción del ion Pt^{4+} en una disolución de ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) y acetato de plomo [92]. Tras el proceso de platinización, Z_{EP} cambia con el tiempo debido al envejecimiento de la superficie del electrodo, estabilizándose tras un día aproximadamente.

4.3.2. Corrección de la polarización de electrodos: el método de la derivada logarítmica

Aunque la platinización de los electrodos reduce de manera considerable las contribuciones de su polarización a la medida de la impedancia del sistema completo, en la práctica siempre se encuentra una contribución muy elevada a los valores de baja frecuencia de la permitividad eléctrica, que pueden enmascarar los fenómenos de interés. Por ello, los datos así obtenidos deben ser tratados para eliminar esa contribución indeseada de la EP.

Antes de abordar el problema de la corrección de datos, conviene analizar brevemente cómo se comporta la polarización de electrodos con la frecuencia. Para ello, seguimos aquí el modelo desarrollado por Cirkel y cols. [90], en el que se calculan las propiedades dieléctricas de una disolución en una célula de conductividad. La célula consiste en dos electrodos plano-paralelos situados

en $x = -\frac{1}{2}L$ y $x = \frac{1}{2}L$. Se supone que los iones no reaccionan entre sí ni con los electrodos, por lo que se cumplen las ecuaciones de continuidad para cada tipo de carga:

$$\partial_t n^\pm = -\partial_x j^\pm \quad (4.8)$$

donde los flujos j^\pm vienen dados por la ecuación de Nernst-Planck (ec. 3.63) y el potencial eléctrico obedece la ecuación de Poisson. Resolviendo este sistema de ecuaciones, obtenemos la siguiente expresión para la permitividad eléctrica compleja de la célula con la disolución:

$$\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_m \left[1 - \frac{1}{1 + j\omega/\omega_0} \left(1 - \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{1 + j\omega/\omega_0}} \right) \right]^{-1} \quad (4.9)$$

En esta expresión aparecen dos frecuencias características:

$$\omega_0 = \frac{D}{\kappa^{-2}} \quad (4.10)$$

$$\omega_L = \frac{4D}{L^2} \quad (4.11)$$

que son las que tradicionalmente se han considerado responsables de la dependencia en frecuencia de la polarización de la interfase. Sin embargo, la interpretación de la ec. 4.9 en términos de estas dos frecuencias características no es correcta, ya que ω_L no juega ningún papel en la dispersión dieléctrica de la polarización de electrodos cuando el potencial aplicado es bajo y no se permiten reacciones Faradaicas, como se supone en este modelo. En cambio, una tercera frecuencia característica obtenida como la media geométrica de estas dos es la frecuencia principal para la dinámica de la carga difusa en células electroquímicas, como ha sido recientemente demostrado por Bazant y cols. [91]:

$$\omega_c = \sqrt{\omega_0 \omega_L} = \frac{2D}{\kappa^{-1}L} \quad (4.12)$$

Esta frecuencia característica ω_c está relacionada con el tiempo $\tau_c = 1/\omega_c = R_b C$ de carga y descarga de un condensador en serie con una resistencia. $R_b = \frac{V}{J} = \frac{LE}{K_m E} = \frac{\kappa^{-2}L}{\varepsilon_0 \varepsilon_m D}$ es la resistencia (por unidad de superficie) debida al electrolito entre los electrodos, donde V y J son la diferencia de potencial entre los electrodos y la densidad corriente a través de la célula, respectivamente. La capacidad $C = \frac{C_D}{2} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{2\kappa^{-1}}$ es debida a las dos dobles capas que se forman en la superficie de los electrodos, con $C_D = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\kappa^{-1}}$ [91]. Así, τ_c representa el tiempo característico necesario para que se establezca la doble capa eléctrica en los electrodos.

Con esta nueva definición, es conveniente escribir la ec. 4.9 del siguiente modo:

$$\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_m + \varepsilon_m \frac{\frac{\omega_0}{\omega_c} \sqrt{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}} - 1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c} \sqrt{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}} \quad (4.13)$$

Esta ecuación predice tres regiones en el espectro en frecuencia de la dispersión dieléctrica de la polarización de electrodos. Cuando la frecuencia es muy baja ($\omega \ll \omega_c$, lo que implica $\omega \ll \omega_0$), ε_{EP}^* tiene un valor constante:

$$\Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega \ll \omega_c) \simeq \varepsilon_m \left(\frac{\omega_0}{\omega_c} - 1 \right) \quad (4.14)$$

con $\Delta\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_{EP}^* - \varepsilon_m^*$. Cuando $\omega \ll \omega_0$, obtenemos:

$$\Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega \ll \omega_0) \simeq \varepsilon_m \frac{\frac{\omega_0}{\omega_c} - 1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}} \quad (4.15)$$

que es una relajación de tipo Debye, esto es, con una única frecuencia característica, cuya amplitud es $\Delta\varepsilon = \varepsilon_m \left(\frac{\omega_0}{\omega_c} - 1 \right)$. La región del espectro en el que se suelen realizar las medidas de LFDD verifica $\omega_c \ll \omega \ll \omega_0$, donde encontramos:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega_c \ll \omega \ll \omega_0) &\simeq \Delta\varepsilon \left[\left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^2 - j\frac{\omega_c}{\omega} \right] \simeq \\ &\simeq \varepsilon_m \left[\frac{2D^2}{\kappa^{-3}L} \omega^{-2} - j\frac{D}{\kappa^{-2}} \omega^{-1} \right] \end{aligned} \quad (4.16)$$

donde se ha utilizado $L \gg \kappa^{-1}$. Así, vemos que la parte real de la EP decrece como ω^{-2} en el intervalo de frecuencias de interés, mientras que $\varepsilon_{EP}'' \simeq \omega^{-1}$. Finalmente, cuando la frecuencia del campo aplicado es elevada ($\omega \gg \omega_0$), obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega \gg \omega_0) &\simeq \varepsilon_m \left[\frac{\omega_c \sqrt{\omega_0}}{\sqrt{2}} \omega^{-3/2} - j\frac{\omega_0}{\omega} \right] = \\ &= \varepsilon_m \left[\frac{\sqrt{2}D^{3/2}}{L\kappa^{-2}} \omega^{-3/2} - j\frac{D}{\kappa^{-2}} \omega^{-1} \right] \end{aligned} \quad (4.17)$$

Así, por encima de ω_0 , ε_{EP}' pasa de depender de la frecuencia como ω^{-2} a $\omega^{-3/2}$, mientras que ε_{EP}'' mantiene la dependencia ω^{-1} , como se muestra en la Fig. 4.6.

La derivada logarítmica

Una vez analizadas las características de la polarización de electrodos, estamos en condiciones de corregir esta contribución a las medidas de permitividad eléctrica. Entre otros métodos existentes (ver, por ejemplo, la Ref. [93] para una amplia discusión), el de la *derivada logarítmica* [94] ha demostrado ser muy conveniente para discriminar entre las contribuciones de la EP y de la suspensión a la permitividad medida. Un estudio apropiado de las propiedades dieléctricas de una suspensión requiere la obtención

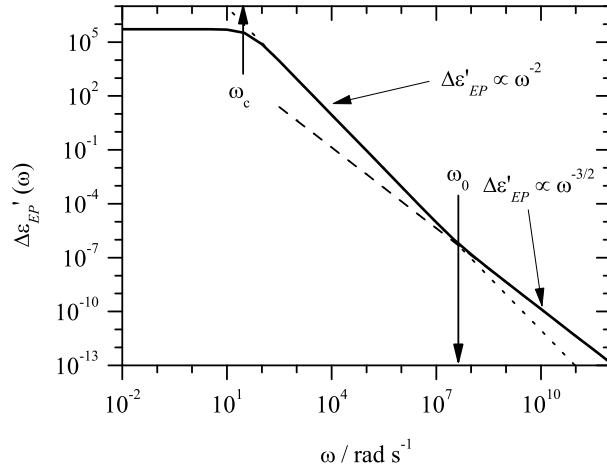


Figura 4.6: Línea continua: comportamiento de $\Delta\varepsilon'_{EP}$ con la frecuencia en una célula de conductividad de electrodos plano-paralelos separados por una distancia $L = 1$ cm, en la que hay una disolución 1 mM de KCl. Línea de puntos: dependencia ω^{-2} de $\Delta\varepsilon'_{EP}$, válida en la región $\omega_c \ll \omega \ll \omega_0$. Línea discontinua: dependencia $\omega^{-3/2}$ de $\Delta\varepsilon'_{EP}$, válida en la región $\omega \gg \omega_0$.

de ε' y ε'' . En el caso de la parte imaginaria, su cálculo incluye valores de la parte real de la conductividad, ec. 4.7. El principal problema aquí es la extrema sensibilidad de la conductividad a incluso cambios muy pequeños de temperatura, por lo que el cálculo directo de ε'' suele implicar una gran imprecisión a baja frecuencia. Por otro lado, ε'' puede también construirse a partir de los valores de ε' mediante las relaciones de Kramers-Krönig [75]:

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_{\infty}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.18)$$

donde ε_{∞} es el valor de alta frecuencia de $\varepsilon'(\omega)$. Sin embargo, la integración numérica de esta ecuación requiere datos de $\varepsilon'(\omega)$ en un amplio intervalo de frecuencias, incluida la región crítica donde predomina la EP.

Otra forma alternativa para obtener ε'' consiste en calcular la derivada logarítmica de la parte real de la permitividad [94], que en adelante denominamos simplemente como *derivada logarítmica*, y que se define como:

$$\varepsilon''_D(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (4.19)$$

El uso de la derivada logarítmica resulta apropiado por distintas razones. Primero, se puede demostrar que es prácticamente idéntica a ε'' . Así, el cálculo de la derivada logarítmica resulta más preciso que el de ε'' dado que ε''_D se obtiene a partir de medidas de la parte imaginaria de la conductividad, que no son tan sensibles a la temperatura como los de la parte real.

A partir de los resultados del modelo de Cirkel y cols. del apartado anterior, podemos ver otras ventajas de utilizar ε''_D en lugar de ε'' . En el rango de frecuencias de interés, a partir de las ecs. 4.16 y 4.19 obtenemos que la derivada logarítmica de la polarización de electrodos tiene las siguientes dependencias con la frecuencia y la distancia entre electrodos:

$$\varepsilon''_{D,EP}(\omega) \propto \frac{\omega^{-2}}{L} \quad (4.20)$$

que son las mismas que las de ε'_{EP} . Con este resultado, encontramos que la contribución a ε''_D de la polarización de electrodos disminuye con la frecuencia más rápidamente que la contribución a ε'' ($\propto \omega^{-1}$), por lo que las medidas de aquella estarán menos influenciadas. Además, la dependencia con la distancia entre electrodos L de $\varepsilon''_{D,EP}$ permite disminuir más aún el efecto de la EP sobre nuestras medidas, ya que aumentando L disminuiríamos esta contribución. Por el contrario, la parte imaginaria de la permitividad no se ve afectada por la separación entre electrodos, como muestra la ec. 4.16. Sin embargo, hay que ser muy cuidadosos con esta última corrección, ya que aumentar la distancia entre electrodos va en perjuicio de la aproximación de campo uniforme entre los electrodos plano-paralelos, lo que da lugar a otros efectos parásitos.

Tratamiento de datos

De acuerdo con la ec. 4.19, se pueden obtener datos de ε''_D si se dispone de ε' en un amplio intervalo de frecuencias. Se usa entonces un procedimiento de derivación numérica de los datos de la parte real de la permitividad para encontrar la derivada logarítmica. En presencia de EP, y a la vista de la ec. 4.20, el espectro medido de la derivada logarítmica de una suspensión coloidal con una única relajación de frecuencia característica ω_r tendrá el aspecto de la Fig. 4.7(a). Si esta frecuencia está lo suficientemente alejada de la polarización (y éste suele ser el caso), la contribución de la EP puede sustraerse para obtener los verdaderos valores de ε''_D , Fig. 4.7(b). Esto lo haremos tomando primero el logaritmo decimal de ε''_D , ya que en este caso la contribución de la EP decrecerá linealmente con el logaritmo de la frecuencia. De este modo, será fácil discriminar entre la región perturbada por la polarización de electrodos y la que se debe a la relajación real de la suspensión. Finalmente, para reconstruir la parte real de la permitividad, podemos integrar numéricamente los datos corregidos de ε''_D invirtiendo la ec. 4.19.

Conviene mencionar que, en general, la dependencia de la contribución de la EP no será la predicha por el modelo de Cirkel y cols. [90], esto es, no se verificará $\varepsilon''_D \propto \omega^{-2}$. Aparte de las no idealidades del dispositivo de medida utilizado y de efectos de orden mayor en el potencial entre electrodos que no considera este modelo [91], la presencia de partículas en suspensión cerca de

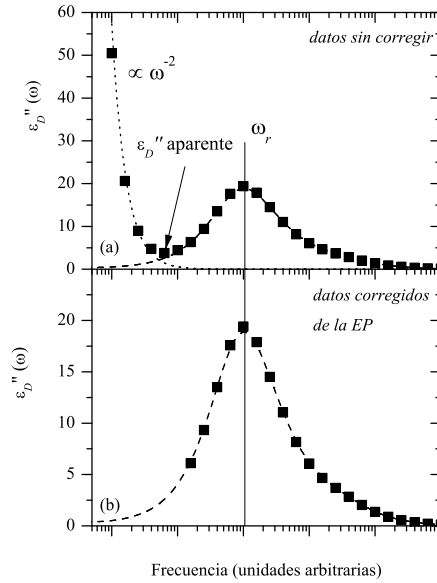


Figura 4.7: (a): Esquema de una curva experimental típica de ε_D'' para suspensiones (símbolos), formada por la superposición de la EP ($\propto \omega^{-2}$, línea de puntos) y la relajación de la suspensión (línea discontinua). (b): Información disponible de la relajación de la suspensión tras sustraer el efecto de la EP (símbolos) y mejor ajuste de la derivada logarítmica de la parte real una función de relajación tipo Cole-Cole a estos datos (línea discontinua).

los electrodos perturbará la polarización de esta interfase. Así, en los experimentos realizados en esta Tesis frecuentemente encontramos $\varepsilon_D'' \propto \omega^{-a}$ con $a < 2$ en la región en la que domina la EP. En cualquier caso, aceptamos que la región lineal (en escala log-log) es debida a la polarización de electrodos a pesar de que la pendiente de la curva no sea exactamente -2, y atribuimos las desviaciones del valor del exponente a la presencia de partículas en suspensión [95]. De hecho, este efecto ha sido medido (Ref. [96]), observando que la presencia de partículas disminuye la impedancia debida a los electrodos. De este modo, el procedimiento de sustracción de la contribución de la EP consiste en ajustar, en escala doble logarítmica, los datos de baja frecuencia del espectro a una línea recta, que extrapolamos a toda la región de medida y la sustraemos de la curva completa.

4.4. Birrefringencia eléctrica

El dispositivo utilizado se encuentra en el Complex Fluids and Molecular Biophysics Lab en Segrate (Milán), y se utilizó durante una visita a este laboratorio bajo la dirección del prof. Tommaso Bellini. La Fig. 4.8 es un esquema del dispositivo utilizado [97]. La luz emitida por un láser de He-

Ne, linealmente polarizada según la dirección definida por el polarizador P_1 , incide sobre la célula de medida (célula de Kerr) en la que se encuentra la suspensión. Mediante un generador de señal, producimos un pulso eléctrico sinusoidal (de frecuencia en el rango 100 Hz-4 MHz) de duración controlable (típicamente, 40 ms) que, tras ser amplificado (hasta 30 V), se aplica a dos electrodos plano-paralelos separados por una distancia de 1 mm. La dirección del campo forma un ángulo de $\pi/4$ rad con el definido por el primer polarizador. La luz recorre una distancia (el *camino óptico*) $l = 1$ cm dentro de la célula, tras la que saldrá elípticamente polarizada si la suspensión es birrefringente ($\Delta n \neq 0$), lo que le producirá un retardo:

$$\delta = 2\pi l \frac{\Delta n}{\lambda} \quad (4.21)$$

A continuación, el haz pasa a través de la lámina $\lambda/4$, cuyo eje rápido es paralelo a la polarización incidente. Tras esta, la luz vuelve a ser linealmente polarizada, pero forma un ángulo γ con la misma. Gracias a la inclusión de la lámina de $\lambda/4$, la intensidad transmitida tiene una dependencia lineal con Δn en lugar de cuadrática, permitiendo determinar el signo de la birrefringencia [98]. Además, permite compensar la birrefringencia residual debida al vidrio de la célula de Kerr. A continuación, la luz pasa a través del analizador P_2 , que se encuentra orientado respecto del polarizador un ángulo $\pi/2 - \alpha$ con $\alpha \ll 1$, para finalmente incidir en un fotodiodo que transforma la intensidad de luz recibida en una señal eléctrica que es analizada mediante un osciloscopio. Gracias al pequeño valor de α , cuando el retardo introducido en la célula verifica $\delta \ll \alpha$, como suele ser el caso, la intensidad transmitida depende linealmente de δ y, por tanto, de Δn [98]. Una placa Peltier situada en la base de la célula de Kerr permite controlar y monitorizar la temperatura en todo momento, y en los experimentos realizados se fijó en 25 ± 0.1 °C. Un programa de adquisición de datos permite realizar los experimentos de forma automatizada, controlando la frecuencia y el voltaje aplicado a los electrodos, la temperatura, el ángulo α y el número de medidas.

La magnitud medida en este experimento es la variación de la intensidad de luz transmitida cuando se aplica el campo eléctrico, I , respecto de su valor en ausencia de campo, I_0 , esto es, $(I - I_0)/I_0$. Considerando el montaje óptico utilizado, se puede demostrar que estos valores son [98]:

$$I = I_T \sin^2 \left(\alpha + \frac{\delta}{2} \right) \simeq I_T \left(\alpha^2 + \alpha\delta + \frac{\delta^2}{4} \right) \quad (4.22)$$

$$I_0 = I_T \sin^2 \alpha \simeq I_T \alpha^2 \quad (4.23)$$

donde I_T es la intensidad de la luz transmitida por el polarizador. Calculando I/I_0 podemos obtener el retardo debido a la birrefringencia de la suspensión:

$$\delta = 2 \left(\arcsin \left(\sqrt{\frac{I}{I_0}} \sin \alpha \right) - \alpha \right) \quad (4.24)$$

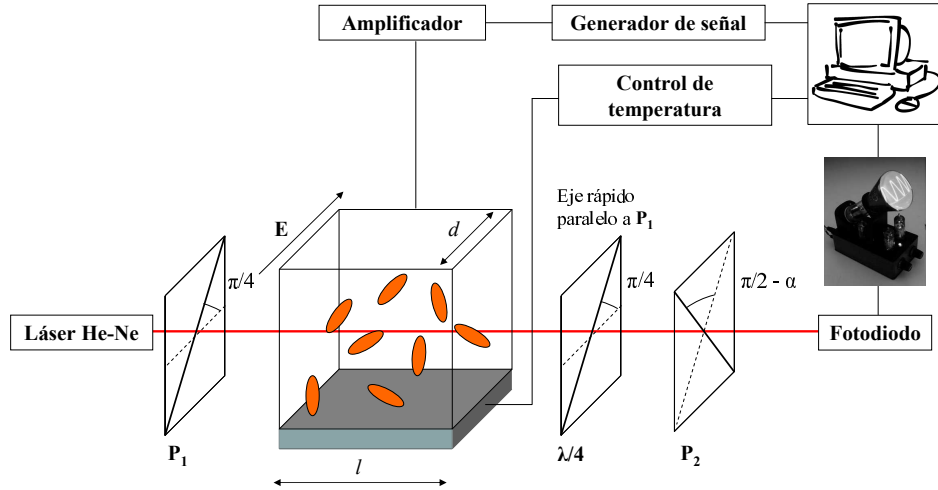


Figura 4.8: Esquema del dispositivo utilizado para las medidas de birrefringencia eléctrica.

con lo que la constante de Kerr (ec. 3.30) se escribe:

$$B = \frac{2}{\pi l E^2} \left(\arcsin \left(\sqrt{\frac{I}{I_0}} \sin \alpha \right) - \alpha \right) \quad (4.25)$$

Un experimento típico consiste en obtener la intensidad de luz transmitida durante 50 ms, aplicando un campo eléctrico sinusoidal de frecuencia 100 Hz durante 40 ms, como se muestra en la Fig. 4.9. La amplitud del campo eléctrico es de unos 25 kV m^{-1} (diferencia de potencial en torno a 25 V entre los electrodos separados una distancia de 1 mm), suficiente para que la energía potencial de interacción entre el dipolo inducido y el campo aplicado sea comparable a la energía térmica y las partículas se orienten con el campo, ec. 3.5. Tras un breve intervalo de tiempo (10 ms en este caso) en el que se determina I_0 , se aplica el pulso eléctrico. La intensidad de luz transmitida, modificada debido a la birrefringencia inducida por el campo, consta de una componente DC y otra AC. Como ya hemos indicado, es el valor del estado estacionario de la componente DC, representada por la línea continua delgada, el que utilizamos para el cálculo de la intensidad transmitida en presencia del campo I . En efecto, esta componente tiende hacia un valor asintótico en un tiempo característico del orden de $\tau_R = 1/6D_R$, siendo D_R el coeficiente de difusión rotacional de las partículas [71]. Una vez desactivado el campo, el grado de orientación del sistema cae hacia ce-

ro debido al movimiento Browniano con el mismo tiempo característico. La componente AC produce oscilaciones en la intensidad de luz transmitida en torno al valor DC, y disminuye conforme crece la frecuencia, con un valor de corte τ_R^{-1} [99].

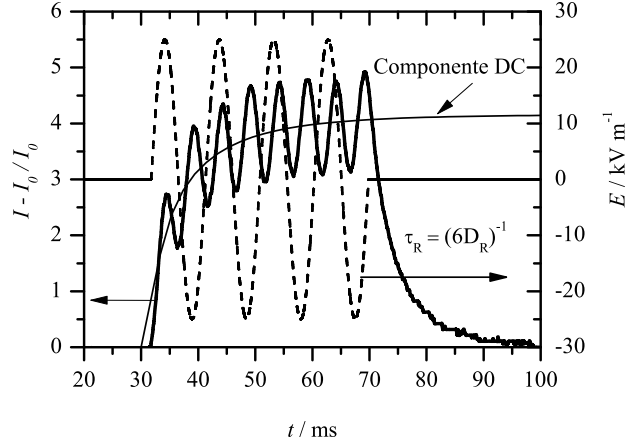


Figura 4.9: Línea continua: Incremento de la intensidad de luz transmitida en un experimento típico de birrefringencia eléctrica. Línea discontinua: campo eléctrico aplicado.

Además de la constante de Kerr en función de la frecuencia, estas medidas nos permiten determinar el coeficiente de difusión rotacional de las partículas, D_R , analizando la parte de la curva de intensidad tras la desconexión del campo eléctrico. Este análisis se realiza ajustando esa parte de la curva a un decaimiento exponencial del tipo:

$$F(t) = F_\infty + (F_0 - F_\infty) \exp\left(-\left(\frac{t - t_0}{\tau_R}\right)^\beta\right) \quad (4.26)$$

de donde

$$\langle\tau_R\rangle = \frac{1}{\beta} \tau_R \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (4.27)$$

donde $\Gamma(x)$ representa la función Gamma de Euler, y $D_R = 1/(6\langle\tau_R\rangle)$. Los valores teóricos de los coeficientes de difusión de esferoides se obtienen a partir de la ecuación de Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (4.28)$$

donde γ es el coeficiente de arrastre. Tras la desconexión del campo eléctrico, un esferoide rota en torno a un eje perpendicular a su eje de simetría, por

lo que necesitamos el coeficiente de difusión de rotación en torno a ese eje D_R^\perp , que se obtiene a partir del coeficiente de arrastre γ_R^\perp , cuya expresión es [100, 101]:

$$\gamma_R^\perp = \frac{32\pi\eta}{3} \frac{a^4 - b^4}{(2a^2 - b^2)s - 2a} \quad (4.29)$$

con s distinto para esferoides prolatos

$$s = \frac{2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \quad (4.30)$$

y oblatos:

$$s = \frac{2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \arctan \frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{b} \quad (4.31)$$

Capítulo 5

Electrocinética de suspensiones concentradas de goetita

5.1. Introducción

La caracterización electrocinética de la goetita que vamos a presentar incluye medidas de movilidad electroforética en suspensiones diluidas, por un lado, y de movilidad dinámica y permitividad eléctrica en suspensiones concentradas por otro. La mayor parte del estudio se refiere al segundo grupo, ya que el efecto de las interacciones entre partículas es uno de los principales objetivos que nos planteamos abordar en esta Tesis.

Conviene recordar que las partículas de goetita utilizadas se alejan mucho de la idealidad que suponen los modelos teóricos presentados en el Capítulo 3. En particular, como hemos visto en el capítulo anterior, la geometría no es exactamente esférica, sino más bien cilíndrica con bases irregulares; existe una considerable dispersión en forma y tamaño; además, como mencionamos debajo, la carga no se distribuye uniformemente en su superficie; la carga no es muy elevada, lo que dificulta la detectabilidad de los fenómenos estudiados. Sin embargo, como mostramos en este capítulo, las técnicas experimentales empleadas nos permiten obtener mucha información de este sistema tan complicado, proporcionando una descripción coherente de las propiedades físicas de estas partículas y el estado de polarización de su DCE.

Antes de comenzar a analizar los efectos de la carga superficial, la fuerza iónica y la concentración de sólidos en las propiedades electrocinéticas de estas suspensiones, conviene dar una visión general de la información experimental accesible mediante las medidas electroacústicas y de espectroscopía dieléctrica. Así, las Figs. 5.1 y 5.2 muestran espectros típicos de la derivada logarítmica y la movilidad en función de la frecuencia del campo aplicado en suspensiones 4% v/v de partículas de goetita en disoluciones de KCl.

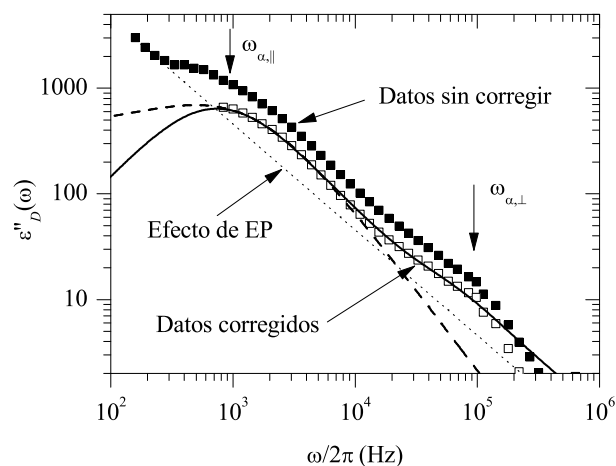


Figura 5.1: Derivada logarítmica de la parte real de la permitividad eléctrica (símbolos) y mejores ajustes a los modelos de una suspensión que contiene un 4 % en volumen de partículas de goetita, en una disolución 0.5 mM de KCl a pH 4. Cuadrados rellenos: datos sin corregir; cuadrados vacíos: datos corregidos de la contribución de la polarización de electrodos; línea continua: Modelo I; línea discontinua: Modelo II; línea de puntos: contribución $A\omega^{-m}$ utilizada para la corrección de la contribución de la polarización de electrodos. Las barras de error correspondientes a promedios realizados con 9 medidas consecutivas son menores que el tamaño de los símbolos. Las flechas verticales indican las posiciones de las dos relajaciones observadas.

Respecto del espectro de la derivada logarítmica, Fig. 5.1, vemos que los datos sin corregir (cuadrados rellenos) muestran una importante contribución (nótese la escala logarítmica) en la zona de baja frecuencia debido a la polarización de electrodos. La corrección de este efecto se lleva a cabo restando una contribución del tipo $A\omega^{-m}$, donde A y m se obtienen mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los primeros datos del espectro. Aunque de este modo se pierden parte de los datos reales de la dispersión dieléctrica, la información que queda (cuadrados vacíos) es suficiente para caracterizar la LFDD de la suspensión.

Además de la contribución de la EP, observamos dos picos de absorción dieléctrica, uno en frecuencias en torno a los kHz y otro en torno a los 100 kHz, y que son visibles tanto en la curva sin corregir como en la corregida. A partir de las ecuaciones 3.95 y 3.96 podemos estimar la frecuencia característica en la que esperamos que ocurran las dos relajaciones α que esperamos teóricamente. De acuerdo con estas ecuaciones y el tamaño obtenido mediante microscopía para las partículas de goetita, obtenemos $\omega_{\alpha,||} \simeq 8$ kHz y $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 140$ kHz. Considerando estas estimaciones para las frecuencias características, parece razonable asociar los picos de alta y ba-

ja frecuencia con las relajaciones α debidas a los semiejes menor y mayor de las partículas de goetita, respectivamente. Además, como discutimos a continuación, las medidas electroacústicas detectan la relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski en el rango de los MHz, por lo que podemos afirmar que estas dos relajaciones corresponden efectivamente a dos procesos alfa.

Una vez que hemos eliminado la contribución de la EP, podemos obtener los parámetros que caracterizan electrocinéticamente a la suspensión. Para ello ajustamos a los espectros corregidos los modelos teóricos descritos en el Capítulo 3, con lo que obtenemos las curvas mostradas en esta Figura. Los parámetros de ajuste utilizados son cuatro, los dos tamaños característicos a y b y dos valores distintos del potencial zeta que denotamos por ζ_{\parallel} y ζ_{\perp} . Los tamaños caracterizan las frecuencias de relajación, mientras que la necesidad de considerar dos potenciales zeta fue observada por Jiménez y cols. [102], al notar que la superficie equipotencial en geometría esférica puede no encontrarse a una distancia constante de la superficie, mientras que el plano de estancamiento donde se define el potencial zeta sí se supone a una distancia constante de la misma. Además, esto es especialmente necesario en el caso de partículas de goetita, ya que se ha observado que no poseen una distribución uniforme de carga. En efecto, Blakey y James [103] mostraron que partículas de goetita en suspensión acuosa a pH 6.7 poseen cargas tanto positivas como negativas en su superficie lateral, mientras que en los extremos esta carga es sólo positiva. Este hecho justifica en parte la gran diferencia en amplitud exhibida por los dos picos de absorción dieléctrica, ya que la presencia de carga positiva y negativa en la superficie lateral de las partículas de goetita dará lugar a una carga efectiva baja y, por tanto, un potencial zeta pequeño. Por otro lado, la presencia de carga positiva y negativa en las partículas de goetita produce la atracción electrostática entre ellas y su consiguiente estructuración, por lo que estas suspensiones tienden a estar floculadas.

Analicemos ahora la información proporcionada por el espectro de la movilidad dinámica, Fig. 5.2. En este caso, la curva corresponde a una concentración de KCl 0.1 mM, con el mismo pH y concentración de sólidos que el caso anterior. La parte real de la movilidad nos permite observar el final del aumento debido a la relajación MWO y el comienzo de la caída inercial. Como vemos, la dispersión de los datos experimentales (barras de error dibujadas, correspondientes a la desviación típica de 9 medidas consecutivas) es mucho mayor en la parte imaginaria que en la real debido a los bajos valores de la fase que se obtienen en estos sistemas. Además, la dispersión es también menor en la parte de baja frecuencia que en la de alta, por lo que el mayor peso en los ajustes a los modelos recaerá sobre la región de baja frecuencia, antes de que comience la caída inercial. En este caso, utilizamos sólo dos parámetros en nuestros ajustes, un único potencial zeta y el valor del semieje menor b , utilizando $r = 5.8$ obtenido de las imágenes de microscopía. Elegimos este distinto proceder con respecto al análisis de

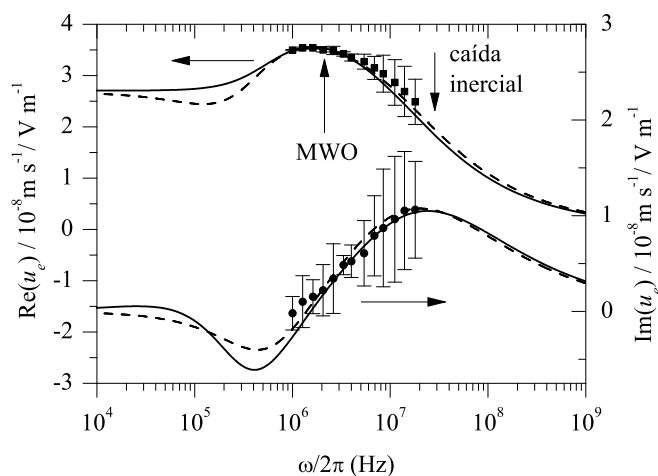


Figura 5.2: Partes real e imaginaria del espectro de la movilidad dinámica de una suspensión de goetita con un 4 % v/v de sólidos, en una solución 0.1 mM y pH 4. Se muestran los datos experimentales (símbolos) junto con sus mejores ajustes a los Modelos I (líneas continuas) y II (líneas discontinuas). Las flechas verticales indican los valores aproximados de las frecuencias características de MWO y de la caída inercial.

los datos de permitividad porque en las medidas de movilidad dinámica, al contrario de las de permitividad donde encontramos dos relajaciones alfa, no es posible diferenciar entre distintos procesos asociados a los distintos ejes de la partícula.

En este caso, los dos modelos son capaces de capturar satisfactoriamente todas las características mostradas por los datos experimentales, proporcionando una descripción coherente de los mismos. Esto ocurre a pesar de que el Modelo I sólo es estrictamente válido si la doble capa eléctrica es delgada, incluso en esta situación, la más desfavorable, en que $\kappa b \simeq 3$.

5.2. Efecto de la carga superficial: movilidad y respuesta dieléctrica

La carga superficial de la goetita puede ser controlada modificando el pH de la disolución, como ocurre en muchos otros óxidos [2], y la forma más sencilla de evaluarla electrocinéticamente es mediante medidas de electroforesis. La Fig. 5.3 muestra la movilidad electroforética en función del pH. Como ya indicamos en el capítulo anterior, estas medidas se realizan en suspensiones muy diluidas ($\phi < 0.1\%$), de modo que se puede despreciar la interacción entre partículas. Como vemos, el valor del pH influye fuertemente en la movilidad electroforética, pasando de $u_e \simeq +4$ a $-4 \mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}$

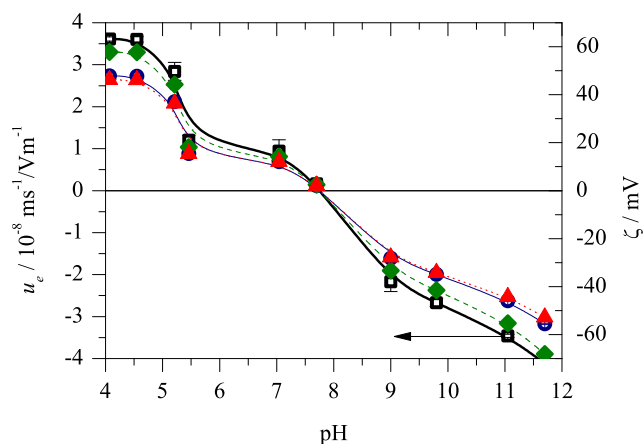


Figura 5.3: Izquierda: Movilidad electroforética (cuadrados huecos) de suspensiones diluidas de goetita en disolución 5 mM de KCl y los valores de pH indicados. Derecha: Potencial zeta calculado mediante la fórmula de Smoluchowski (triángulos), el Modelo I (círculos huecos) y el Modelo II (rombos). Las líneas solo son una guía visual.

cuando cambiamos el pH desde ~ 4 hasta ~ 12 . A partir de los valores de movilidad y los tamaños obtenidos con microscopía ($a = (290 \pm 30)$ nm y $a = (50 \pm 6)$ nm), podemos calcular el valor del potencial zeta utilizando los modelos teóricos que consideramos en los Capítulos 2 y 3, valores que se muestran en la misma Figura. En este caso, las diferencias entre los distintos modelos son muy pequeñas. Como vemos, los valores del potencial zeta obtenidos con el Modelo I son prácticamente iguales a los que predice la ecuación de Smoluchowski. Esto es debido a dos factores. Primero, la relativamente elevada fuerza iónica (5 mM KCl) a la que se realizaron estas medidas hace que la DCE se pueda considerar delgada, con lo que los efectos de la geometría de la partícula pierden importancia. Por otro lado, los bajos valores del potencial zeta obtenidos sugieren que la concentración de polarización es débil y tiene poco efecto sobre el valor del coeficiente dipolar. A diferencia de estas teorías, el Modelo II no considera doble capa delgada, por lo que los potenciales zeta obtenidos en este caso son sistemáticamente mayores (a igual potencial zeta, el Modelo II predice menor movilidad, ver Fig. 3.10).

Por último, observamos que el *punto isoeléctrico*, valor del pH al que el potencial zeta es nulo [1], se detecta en torno a pH 8, de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía [104] y con los resultados de movilidad dinámica y permitividad eléctrica que mostramos a continuación.

Antes de analizar los resultados obtenidos en suspensiones concentradas, debemos mencionar que hubo que añadir una gran cantidad de base a la solución para obtener los valores 6 y 8 del pH que aquí presentamos. Con

el objetivo de controlar apropiadamente el valor de la fuerza iónica, usamos un valor alto de concentración de sal suficientemente elevado como para no verse significativamente alterada por la adición de los iones de la base. Una consecuencia de esta elevada fuerza iónica es que la contribución de la polarización de electrodos al espectro dieléctrico es muy importante, por lo que el pico de absorción dieléctrica de baja frecuencia se ve totalmente enmascarado y, por tanto, las medidas de LFDD de la Fig. 5.4 solo nos dan información del efecto en el pico de alta frecuencia.

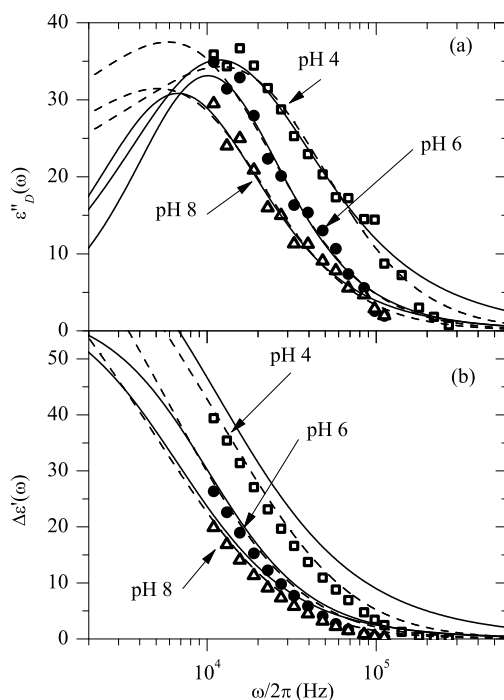


Figura 5.4: (a) Resultados experimentales (símbolos) de la derivada logarítmica de la parte real de la permitividad eléctrica y mejores ajustes de los modelos (líneas) de suspensiones de goetita para distintos valores del pH, que determina la carga superficial. Otros parámetros: 4% v/v de sólidos; fuerza iónica 5 mM KCl. Líneas continuas: Modelo I; líneas discontinuas: Modelo II. (b) Igual que (a), pero para la parte real del incremento de permitividad obtenido por integración numérica de esos datos.

Con todo, podemos hacer algunas consideraciones respecto a estos resultados. Primero, la frecuencia característica se desplaza hacia frecuencias menores al aumentar el pH, pasando de 100 kHz en la Fig. 5.1 a 10 kHz en la Fig. 5.4. Dado que la contribución de EP ha sido restada, la disminución de la frecuencia característica indica un aumento de la longitud de difusión para los iones (ecs. 3.95 y 3.96). Esto se debe a que, por la elevada fuerza iónica, la doble capa se ve comprimida, con lo que el potencial zeta

disminuye. Una disminución en el potencial zeta favorece una mayor agregación entre partículas con el consiguiente aumento en el tamaño efectivo de partícula y la distancia de difusión L_D de los iones.

Cuando el pH se aproxima al punto isoelectrico (en torno a 8, como hemos deducido a partir de las medidas de electroforesis) se producen dos efectos, que se cuantifican con los ajustes de los Modelos I y II mostrados en la Fig. 5.1 y que dan lugar a los valores de ζ_{\perp} y b detallados en la Tabla 5.1. Como podemos observar, aumentar el pH acercándonos hacia el punto isoelectrico da lugar, por un lado, a un menor valor del potencial zeta y por otro, al consecuente incremento en el tamaño de los agregados.

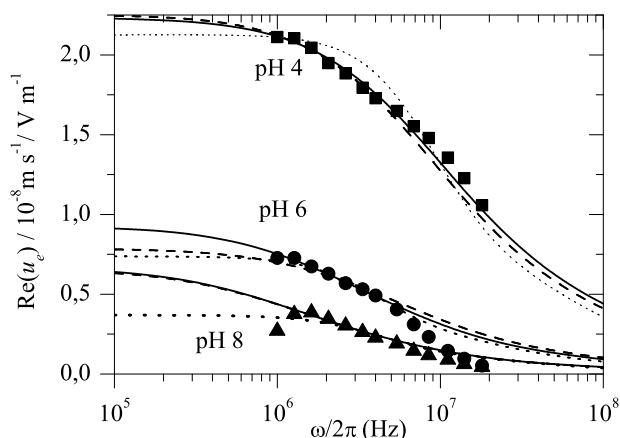


Figura 5.5: Igual que la Fig. 5.4, pero para la parte real de la movilidad dinámica. Las líneas de puntos son los mejores ajustes de un modelo de celda para esferas [44].

En el caso de las medidas electroacústicas, la EP es despreciable, ya que en el intervalo de frecuencias utilizado, entre dos inversiones sucesivas del campo no hay tiempo de que se acumulen iones en la interfase. Así, la Fig. 5.5 muestra la parte real de la movilidad dinámica (datos experimentales y ajustes a los modelos) de las mismas suspensiones. La movilidad (positiva) disminuye cuando aumentamos el pH en el rango 4-8 para todas las frecuencias, indicando de nuevo la presencia del punto isoelectrico por encima de pH 8. Observando los parámetros obtenidos de los ajustes de los modelos mostrados en la Tabla 5.1, vemos que ambos predicen comportamientos similares, y la tendencia a la agregación cuando nos acercamos al punto isoelectrico se manifiesta en una disminución de la frecuencia característica de la caída inercial, asociada con un mayor tamaño promedio de las partículas.

Conviene comparar los valores de los parámetros obtenidos mediante las tres técnicas utilizadas, detallados en la Tabla 5.1. A pesar de la problemáti-

ca asociada a la EP, los datos obtenidos mediante LFDD son cualitativamente coherentes con los obtenidos mediante medidas de movilidad, por lo que podemos afirmar que las tendencias son correctas.

Tabla 5.1: Valores de ζ y b que proporcionan los mejores ajustes a los datos en las Fig. 5.4 (LFDD), 5.5 (Electroacústica) y 5.3 (Electroforesis). Los valores de electroforesis son interpolaciones a partir de los datos de la Fig. 5.3.

pH	LFDD		Electroacústica		Electroforesis	
	$\zeta_{\perp} / \text{mV}$		ζ / mV		ζ / mV	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
4	18 ± 9	60 ± 8	35 ± 2	35 ± 2	50	60
6	15 ± 9	55 ± 6	12 ± 1	14 ± 1	14	17
8	15 ± 10	50 ± 7	10 ± 1	10 ± 1	-5	-5
pH	b / nm		b / nm			
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II		
4	150 ± 20	220 ± 30	108 ± 5	103 ± 5		
6	170 ± 20	310 ± 40	150 ± 10	190 ± 10		
8	200 ± 30	330 ± 40	280 ± 10	290 ± 10		

Respecto a las determinaciones electroacústicas, los dos modelos proporcionan valores compatibles de los tamaños y potenciales zeta. Este hecho era de esperar, dado que, como se vio en el Capítulo 3, sus predicciones son muy similares en la región de la relajación MWO y el tratamiento de la inercia es el mismo en ambos casos. Aunque no disponemos de los datos de la movilidad electroforética en los valores exactos de pH medidos con electroacústica, podemos realizar una comparación sencilla interpolando los datos de la Fig. 5.3, con lo que obtenemos los valores mostrados en las dos últimas columnas de la Tabla 5.1. Tampoco encontramos buen acuerdo entre estos dos conjuntos de datos, lo que sugiere que la inclusión de las interacciones entre partículas en los modelos que hemos considerado no es totalmente satisfactoria, hecho sobre el que insistimos en un apartado posterior.

Por último, es interesante comparar estos resultados de movilidad dinámica con los que se obtienen de utilizar un modelo de celda desarrollado para esferas [44]. Los parámetros así obtenidos se presentan en la Tabla 5.2, donde hemos añadido una columna extra con el valor del radio R de la partícula esférica dividido por 1.5. Este dato es relevante puesto que, como demostraron Loewenberg y O'Brien [28], la movilidad dinámica de una partícula esferoidal alargada ($r > 5$) se puede aproximar con bastante precisión por una esfera con un radio equivalente igual al semieje menor multiplicado por $3/2$ cuando la doble capa es delgada¹. La validez de este resultado fue con-

¹Para esferoides oblatos que verifican $a \ll b$, Rowlands y O'Brien [105] muestran que también existe una esfera con radio equivalente $R = 1/3b$ que nos permite estimar su movilidad

firmada por Ohshima [106], que obtuvo la misma relación para cilindros alargados. Así, el valor de $(2/3)R$ es una estimación del tamaño del semieje menor del esferoide.

Debido a la evidencia experimental de dos relajaciones alfa, la descripción de las medidas dieléctricas con un modelo de esferas parece poco relevante, por lo que no las hemos incluido aquí. Baste mencionar que proporcionan valores similares a los dados por el Modelo II, tanto en los valores de potencial zeta como de la longitud de difusión asociada a la frecuencia característica de la relajación alfa.

Tabla 5.2: Valores del potencial zeta y del radio R que proporcionan los mejores ajustes del modelo de celda para esferas [44] a los datos de movilidad dinámica mostrados en la Fig. 5.5.

pH	Electroacústica		
	ζ / mV	R / nm	$(2/3)R$ / nm
4	36 ± 5	140 ± 10	93 ± 5
6	12 ± 2	210 ± 10	140 ± 10
8	6 ± 2	210 ± 10	140 ± 10

5.3. Efecto de la fuerza iónica

En la Fig. 5.6 se muestra el efecto de la fuerza iónica sobre la permitividad eléctrica (izquierda) y movilidad dinámica (derecha) de suspensiones de goetita 4 % en volumen y pH 4 en disoluciones de KCl a las concentraciones indicadas. Esta Figura muestra también los mejores ajustes de los modelos, con los parámetros que se detallan en la Tabla 5.3.

Para las fuerzas iónicas medidas se observa que el incremento dieléctrico aumenta con la concentración de KCl, mientras que la frecuencia característica de las relajaciones alfa permanece constante. En estas gráficas, los recuadros pequeños son ampliaciones de la región donde se observa la relajación alfa de alta frecuencia, mostrando de nuevo que son necesarias dos relajaciones para ajustar correctamente los datos experimentales, y que por tanto el Modelo II es incapaz de capturar el comportamiento observado.

La parte real de la movilidad dinámica decrece claramente cuando aumentamos la fuerza iónica, mientras que el comportamiento de la parte imaginaria es bastante más complejo, puesto que las frecuencias características de MWO y de la caída inercial se encuentran muy próximas entre si. Además de un valor menor de $\text{Re}(u_e)$ cuando crece la fuerza iónica, el máximo local presente para 0.1 mM desaparece para concentraciones mayores de sal. Este máximo aparece cuando ω_{MWO} es menor que la frecuencia característica de la caída inercial. En caso de que $\omega_{MWO} > \omega_{in}$, la relajación de MWO puede

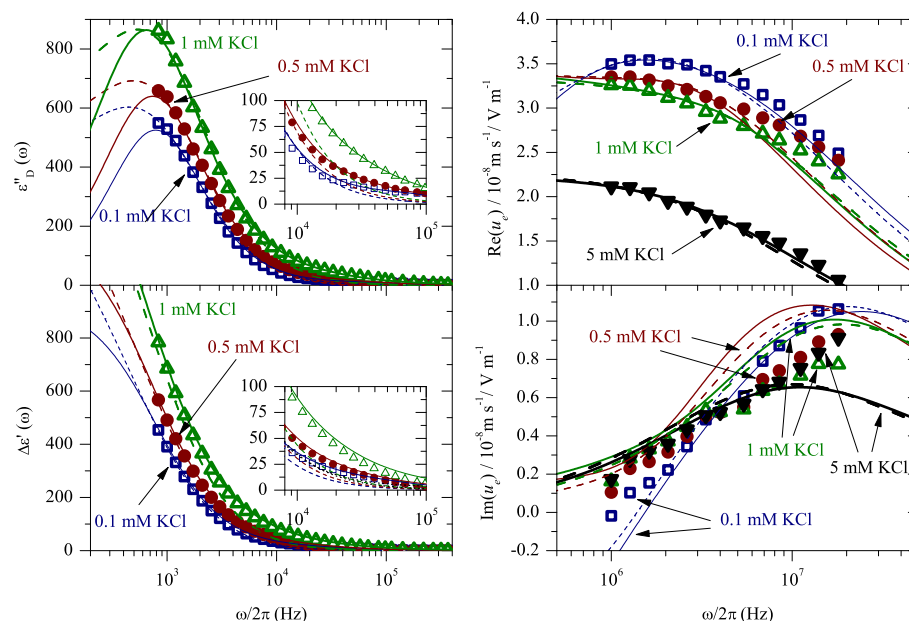


Figura 5.6: Efecto de la fuerza iónica (concentración de KCl en la disolución) en los espectros de la derivada logarítmica e incremento dieléctrico (izquierda) y movilidad dinámica (derecha) de suspensiones de partículas de goetita con una fracción de volumen de sólidos del 4%. El pH es 4. Los parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos I (línea continua) y II (línea discontinua) se muestran en la Tabla 5.3.

detectarse como un pequeño *plateau*, como ocurre en la Fig. 3.10. En cualquier caso, dicha relajación se hace indetectable cuando crece la fuerza iónica debido a varios factores. Primero, como predicen las ecs. 3.45, ω_{MWO} crece con la conductividad del medio, por lo que cuando la fuerza iónica es elevada la caída inercial ocurre a frecuencias menores que la relajación de MWO. Además, como ya hemos discutido, una mayor fuerza iónica comprime la doble capa disminuyendo el potencial zeta, con la consecuente disminución en ω_{in} debido al mayor tamaño promedio de las partículas. Finalmente, una mayor conductividad del medio, da lugar a un menor valor del número de Dukhin, por lo que la amplitud de la relajación de MWO se ve de nuevo disminuida.

A partir de la posición del máximo en la curva 0.1 mM, deducimos que $\omega_{MWO} \simeq 2$ MHz, en buen acuerdo con lo predicho por las ecs. 3.45, de las que obtenemos en ese caso un valor promedio $\simeq 4$ MHz. En el caso 5 mM, esperamos $\omega_{MWO} \simeq 100$ MHz, totalmente fuera del rango de frecuencias experimentalmente accesible.

De los ajustes de los modelos a estos conjuntos de datos obtenemos los parámetros que se detallan en la Tabla 5.3. El primer resultado que debemos discutir se refiere a los valores que se desprenden del Modelo II aplicado a los

experimentos de LFDD. Según este modelo, $\zeta_{\parallel} = \zeta_{\perp}$ para todos los valores de la fuerza iónica (excepto en el caso 5 mM, que ya hemos discutido), mientras que el Modelo I proporciona dos valores muy distintos del mismo. De nuevo, esto es debido a que el Modelo II considera una única relajación alfa. Por el mismo motivo, el Modelo II es prácticamente independiente de a , razón por la cual no indicamos valor alguno de este parámetro.

De acuerdo con el Modelo I, el potencial zeta no se ve alterado por el incremento de la fuerza iónica, mientras que según el Modelo II esta hace decrecer su valor. Aunque este decrecimiento en el valor del potencial zeta es justificable teóricamente con la compresión de la doble capa, no se observa en las medidas de electroacústica. Así, los valores de potencial zeta en el rango 0.1 mM-1 mM KCl son prácticamente iguales dentro de los márgenes de error especificados, si bien la tendencia decreciente esperada se confirma con el valor obtenido de la curva 5 mM.

Tabla 5.3: Valores de potencial zeta y tamaños que proporcionan los mejores ajustes a los datos en la Fig. 5.6.

mM	LFDD				Electroacústica	
	ζ_{\parallel} / mV		ζ_{\perp} / mV		ζ / mV	
KCl	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
0.1	90±10	200±15	3±2	180±20	64±5	70±5
0.5	90±10	140±15	3±2	140±20	64±5	70±5
1	100±15	145±12	3±2	130±15	59±5	64±5
5	-	-	18±9	60±8	35±2	35±2

mM	a / nm		b / nm		b / nm	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
0.1	3200±300	-	40±5	1100±200	82±5	75±5
0.5	3300±300	-	50±6	1000±180	97±5	113±5
1	3400±400	-	60±7	1000±190	86±5	96±5
5	-	-	150±20	220±30	108±10	103±10

Respecto de los tamaños obtenidos, debemos destacar el enorme desacuerdo entre los valores de b con el que los dos modelos se ajustan a los datos experimentales de LFDD. Así, los valores de b correspondientes al Modelo II son más parecidos a los de a que obtenemos del I. Conviene notar aquí que ambos valores se obtienen de la misma fuente experimental de información: los dos se refieren al tamaño característico determinado por el pico de baja frecuencia, que es el único considerado por el Modelo II. En cualquier caso, tanto los valores de a (Modelo I) como los de b (Modelo II) son mucho mayores que los que obtenemos mediante microscopía, dispersión de luz o electroacústica. Estos tres conjuntos de experimentos sí son coherentes entre sí, aunque los tamaños que determinamos con electroacústica son mayores que los que se desprenden de los otros dos métodos de caracterización. Po-

demos justificar estos resultados recurriendo de nuevo a las observaciones de Blakey y James [103], que mostraron que suspensiones concentradas de goetita tienen a estar floculadas. De este modo, el tamaño que determinamos con nuestros experimentos electrocinéticos da información sobre la presencia de tales flóculos en las suspensiones estudiadas. En los experimentos de espectroscopía dieléctrica, el pico que observamos a baja frecuencia es debido a la polarización de concentración en torno al eje mayor de partículas individuales y flóculos o agregados de las mismas, mientras que el de alta frecuencia se refiere a la polarización en la dirección del semieje menor de partículas que no forman parte de agregados.

Por otro lado, es de esperar que el número de partículas que se polarizan individualmente sea pequeño, argumento que ayuda a justificar los pequeños valores de la amplitud y el potencial zeta de este segundo pico: puesto que sobreestimamos el número de partículas que contribuyen a esta relajación, subestimamos la contribución de cada una de ellas, y por tanto el valor de ζ_{\perp} .

Por último, la disminución del potencial zeta debida a la compresión de la doble capa favorece la agregación, con lo que el tamaño medio de partícula aumenta conforme crece la fuerza iónica, tendencia que queda reflejada en todos los experimentos.

La descripción los datos de movilidad mediante el modelo de celda para esferas da lugar a la Tabla 5.4. El potencial zeta obtenido es igual, dentro de los márgenes de error especificados, al que calculamos mediante los modelos de esferoides. Además, el radio equivalente obtenido en este caso es compatible con los valores del semieje b que se desprenden de los modelos de esferoides.

Tabla 5.4: Valores del potencial zeta y del radio R que proporcionan los mejores ajustes del modelo de celda para esferas [44] a los datos de movilidad dinámica mostrados en la Fig. 5.6.

mM KCl	Electroacústica		
	ζ / mV	R / nm	$(2/3)R / \text{nm}$
0.1	77 ± 5	110 ± 10	73 ± 7
0.5	68 ± 5	130 ± 10	87 ± 7
1	65 ± 5	135 ± 5	90 ± 7
5	36 ± 5	140 ± 10	93 ± 7

5.4. Interacciones entre partículas

Analicemos ahora cómo la cantidad de partículas afecta a las propiedades electrocinéticas de suspensiones de goetita y si la descripción teórica de las

interacciones entre ellas es correcta. La Fig. 5.7 muestra medidas dieléctricas y electroacústicas de tales suspensiones para tres valores de la fracción de volumen de sólidos, 4%, 6% y 8%. Nos limitamos a este reducido rango de valores por dos razones. La primera, que limita el valor máximo, está de nuevo en la tendencia a la floculación de las suspensiones acuosas de goetita. Cuando la concentración de sólidos crece, la elevada presencia de floculos hace que la suspensión sea muy viscosa y difícil de manejar, por lo que no pudimos realizar medidas para concentraciones mayores del 8%. La concentración mínima de partículas está limitada por la pequeña magnitud de los efectos electrocinéticos que hemos medido. Cuando usamos concentraciones menores del 4%, la polarización de electrodos dominaba todo el espectro de la permitividad eléctrica, mientras que la señal electroacústica no fue lo suficientemente intensa como para ser detectada.

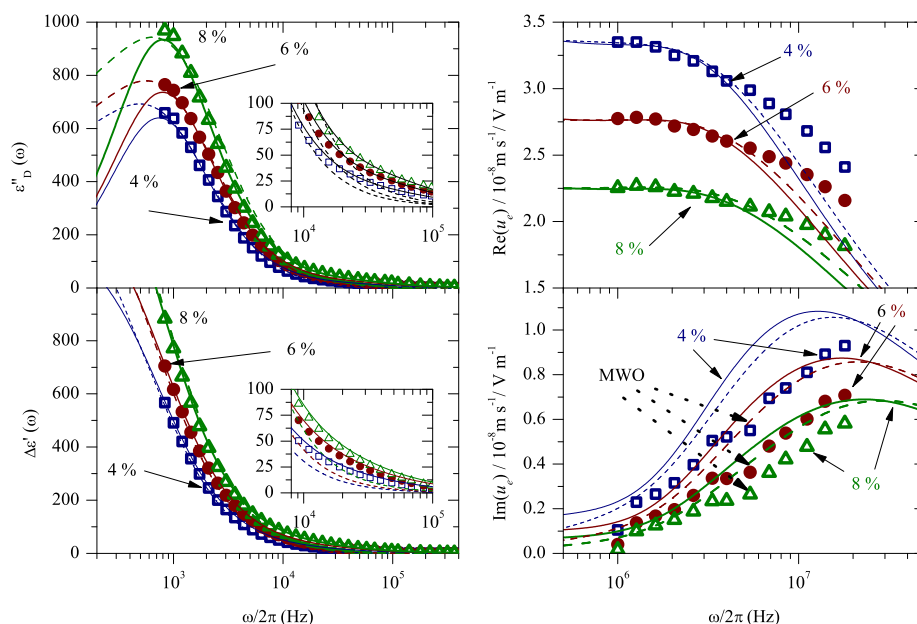


Figura 5.7: Efecto de la concentración de partículas (% en volumen) sobre los espectros de la derivada logarítmica e incremento dieléctrico (izquierda) y sobre la movilidad dinámica (derecha) de suspensiones de partículas de goetita. El pH es 4 y la fuerza iónica 0.5 mM de KCl. Los parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos I (línea continua) y II (línea discontinua) se muestran en la Tabla 5.5.

Las medidas dieléctricas indican un aumento del incremento dieléctrico, mientras que la frecuencia característica de la relajación no se ve afectada. Esto no es sorprendente, ya que dentro del pequeño rango de concentraciones estudiado esperamos una dependencia prácticamente lineal del incremento dieléctrico con la concentración de partículas y escasa influencia en la longitud de difusión. En la Tabla 5.5 observamos que todas las curvas se pueden

modelar con un mismo conjunto de parámetros, lo que sugiere que las fórmulas utilizadas son válidas dentro de este rango de concentración de sólidos.

Como vemos en la parte derecha de la Fig. 5.7, tanto la parte real como la imaginaria de la movilidad dinámica disminuyen cuando aumenta la cantidad de partículas en suspensión, como esperamos teóricamente. Debemos destacar también que en esta Figura vemos claramente que los modelos no capturan correctamente la caída inercial mostrada por los datos experimentales. Este aspecto refuerza la observación de que estas suspensiones se encuentran floculadas, con lo que la polidispersión en el tamaño de partícula en suspensión es mayor de lo que se determina mediante microscopía o dispersión de luz, dando lugar a una caída inercial más ancha en el espectro electroacústico.

Este hecho explica que los parámetros de ajuste (Tabla 5.5) muestren tendencias decrecientes tanto en el potencial zeta como en el tamaño medio de las partículas. Mientras que la caída inercial depende del tamaño de partículas o agregados, el proceso MWO está controlado por la concentración de sal y la carga de las partículas. Al encontrarse solapados en el espectro en frecuencia ambos procesos y ser limitado el intervalo de frecuencia accesible, la confianza de los parámetros de ajuste es baja. Sin embargo, parece aceptable utilizar los datos en esta tabla para obtener valores promedio de ζ y b característicos de suspensiones de goetita en suspensiones acuosas 0.5 mM de KCl a pH 4.

Tabla 5.5: Valores de potencial zeta y tamaños que proporcionan los mejores ajustes a los datos en la Fig. 5.7.

$\phi / \%$	LFDD				Electroacústica	
	$\zeta_{\parallel} / \text{mV}$		$\zeta_{\perp} / \text{mV}$		ζ / mV	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
4	90±10	140±15	3±2	140±20	64±5	70±5
6	100±15	140±20	4±3	130±13	56±5	61±5
8	110±12	140±15	4±2	140±20	48±5	52±5
$\phi / \%$	a / nm		b / nm		b / nm	
	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II	Modelo I	Modelo II
	4	3300±300	-	50±8	1000±200	97±5
6	3300±300	-	50±7	1000±150	80±5	92±5
8	3400±400	-	50±6	1000±200	67±5	77±5

Por último, estas curvas de movilidad nos permiten estimar la frecuencia característica de la relajación de MWO, como indican las flechas de puntos en la parte imaginaria. Se observa un claro cambio de tendencia, que interpretamos que es debida a la presencia de tal relajación, ver Fig. 3.9. Así, a partir de esta Figura estimamos $\omega_{MWO} \simeq 6$ MHz, en acuerdo razonable con el que esperamos para una suspensión diluida, para la cual $\omega_{MWO} \simeq 14$ MHz.

5.5. Discusión y conclusiones

Hemos presentado en este capítulo un estudio exhaustivo de suspensiones concentradas de esferoides prolatos de goetita de tamaño coloidal, atendiendo a los efectos de la carga superficial, la fuerza iónica y la cantidad de partículas sobre la respuesta electrocinética de tales suspensiones. En particular, el estudio en el dominio de la frecuencia que nos permiten realizar las técnicas de espectroscopía dieléctrica y movilidad dinámica utilizadas proporciona información valiosa sobre los dos principales mecanismos de polarización presentes en suspensiones coloidales, la polarización de Maxwell-Wagner-O'Konski y la polarización de concentración. Por otro lado, hemos tratado de interpretar estos resultados experimentales a la luz de los modelos teóricos presentados en el Capítulo 3.

Hemos observado que las determinaciones de la permitividad eléctrica realizadas se encuentran fuertemente influenciadas por el efecto parásito de la polarización de electrodos. Esto es debido a que la relajación alfa, mayor fuente de información de tales mediciones, ocurre en un rango de frecuencias en el que la polarización de electrodos contribuye de manera importante a la impedancia total dentro de la celda, por lo que la eliminación de esta contribución no ha sido completamente satisfactoria. A pesar de esta limitación, estos experimentos muestran claramente la presencia de dos relajaciones alfa bien diferenciadas en amplitud y frecuencia. Como ya vimos en el Capítulo 3, el Modelo II no considera la posibilidad de la existencia de dos relajaciones alfa distinguibles, por lo que estos resultados experimentales confirman que no es aplicable en el caso de esferoides prolatos. Este hecho se verá confirmado en el siguiente capítulo, donde la presencia de dos relajaciones alfa es observada también mediante medidas de birrefringencia eléctrica.

La relajación que observamos a mayor frecuencia, alrededor de 100 kHz, es debida a la polarización en torno al eje menor de las partículas alargadas. La de baja frecuencia, con una frecuencia característica $\simeq 1$ kHz, es debida a las nubes de polarización de concentración en la dirección del eje de simetría de las partículas y en torno a los flóculos que la goetita tiende a formar debido a la no uniformidad de la carga en su superficie. La presencia de estos flóculos limita la aplicabilidad de cualquier modelo teórico existente, ya que la geometría de estos agregados es difícil de caracterizar. Sin embargo, la frecuencia característica de esta relajación alfa nos da información sobre la longitud de difusión de los iones y, por tanto, del tamaño característico de los flóculos.

El uso de los modelos teóricos ha permitido una correcta interpretación de las medidas de permitividad eléctrica, aunque su limitada aplicabilidad para el sistema estudiado da lugar a discrepancias en los valores de los parámetros obtenidos. La inclusión de las interacciones entre partículas mediante un modelo desarrollado para esferas parece ser válida en el rango de concentración de partículas considerado, puesto que nos permite describir

los resultados experimentales con un único valor del potencial zeta.

Las medidas electroacústicas suministran información sobre la relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski, determinando con aceptable precisión su frecuencia característica. Este valor es diferente de la frecuencia característica de la relajación de alta frecuencia que encontramos en los experimentos de LFDD, lo cual apoya nuestra afirmación de que existen dos relajaciones alfa independientes.

En el intervalo de frecuencias donde se realizan estas determinaciones, los dos modelos teóricos para la electrocinética de esferoides proporcionan una descripción coherente de los resultados obtenidos. Su aplicación nos ha permitido evaluar el potencial zeta y el tamaño característico de las partículas en suspensión, dando lugar a los mismos valores de los parámetros. Los modelos capturan satisfactoriamente los efectos del pH y la fuerza iónica, proporcionando valores fiables de los parámetros. Sin embargo, la dependencia con la cantidad de partículas no es correctamente evaluada por el modelo utilizado, ya que su descripción da lugar a distintos valores del potencial zeta para distintas fracciones del volumen ocupado por las partículas en suspensión. Esto es una manifestación de la tendencia a la formación de flóculos de estas suspensiones y a la no uniformidad de la carga en la superficie de las partículas de goetita.

El uso de modelos de esferas para la descripción de los resultados experimentales presentados da lugar a un conjunto de parámetros muy similares a los obtenidos mediante Modelo II, considerando una única relajación alfa y parcialmente validando la afirmación de que la movilidad de esferoides prolatos se puede estimar como la de esferas con un radio equivalente $R = \frac{3}{2}b$. Sin embargo, el uso de este modelo no permite capturar satisfactoriamente la forma de la curva real, especialmente en la región de la caída inercial.

Las suspensiones de goetita son un sistema lejano a la idealidad que suponen los modelos teóricos utilizados por su forma, rugosidad de la superficie, polidispersión y no uniformidad de la carga superficial. En este sentido, la presencia de flóculos complica todavía más la interpretación de los resultados experimentales aquí presentados. A pesar de todo, hemos demostrado que la combinación de estas técnicas experimentales con los modelos teóricos utilizados permite acceder a magnitudes como el potencial zeta en condiciones de elevada concentración de partículas.

Finalmente, conviene hacer una consideración de tipo un poco más fundamental y que se desprende indirectamente de los resultados experimentales presentados, cuando comparamos los obtenidos con cada técnica. Al margen de los modelos teóricos concretos que se consideren, la descripción fenomenológica de los procesos electrocinéticos estudiados muestra que los procesos MWO y alfa ocurren a escalas espaciales diferentes. Así, notemos primero que, aunque las medidas de permitividad eléctrica se encuentran bastante perturbadas por la polarización de electrodos y que los valores del potencial zeta que calculamos a partir de las mismas están sujetos a incertidumbre

moderada, el valor de la frecuencia característica observado está mejor determinado, por lo que al menos el orden de magnitud de las longitudes de difusión de los iones, relacionadas con el tamaño característico obtenido, son correctas. Por otro lado, y a pesar de que detectamos cierto grado de agregación o floculación también en las medidas electroacústicas, el tamaño característico que se desprende de las mismas es mucho menor que el obtenido para las longitudes de difusión, y de ninguna manera puede ser justificado por los errores en su determinación experimental.

Estos argumentos nos llevan a afirmar que, en el caso de suspensiones concentradas, los mecanismos electrocinéticos que dan lugar a los efectos macroscópicos que medimos experimentalmente son muy distintos en cada técnica experimental. Por un lado, la polarización de concentración parece ocurrir a nivel de conjuntos de partículas, existiendo corrientes iónicas difusivas que se extienden a distancias mayores que el tamaño determinado por una partícula individual. Sin embargo, los flujos iónicos responsables del movimiento de las partículas en suspensión cuando la frecuencia del campo aplicado está en el rango de los MHz y la polarización de concentración no aparece ocurren dentro de la doble capa de cada partícula, por lo que el tamaño característico que medimos por este método es más cercano al observado mediante microscopía. Así, parece aceptable decir que la conductividad o la permitividad eléctrica de suspensiones coloidales concentradas se deben a fenómenos colectivos más que a fenómenos en torno a partículas individuales, mientras que la electroforesis parece ser descrita de manera conveniente considerando partículas individuales e interacciones entre las mismas.

Capítulo 6

Esferoides monodispersos de hematites

6.1. Introducción. Interés del estudio

Como ya hemos mencionado, las partículas de goetita utilizadas para obtener los resultados experimentales que mostramos en el capítulo anterior se alejan de forma considerable de las condiciones ideales que suponen los modelos teóricos que detallamos en el Capítulo 3. Además, la distribución superficial de carga de las partículas de goetita favorece su tendencia a la floculación, lo que impidió alcanzar elevadas concentraciones de partículas en suspensión, limitando el estudio a la zona lineal. Estas dificultades pueden subsanarse en buena medida utilizando partículas más próximas al modelo ideal de esferoide (Capítulo 4). Presentamos por ello en este capítulo resultados obtenidos con las partículas monodispersas de hematites sintetizadas en el laboratorio.

La respuesta dieléctrica de este sistema ya fue objeto de estudio en la Ref. [102] para suspensiones no muy concentradas (en torno al 1 %), parte de cuyos resultados conviene mencionar aquí. En este trabajo se analizó la respuesta dieléctrica de suspensiones diluidas en un amplio intervalo de frecuencias (10^2 Hz - 10^8 Hz), permitiendo incluso detectar la frecuencia característica de la relajación de MWO. Algunas de las conclusiones obtenidas en ese trabajo fueron:

- Las suspensiones diluidas de hematites esferoidal tienen su punto isoeléctrico en torno a $\text{pH} \simeq 7$
- El espectro dieléctrico de baja frecuencia muestra dos relajaciones alfa de frecuencias características $\omega_{\alpha,\parallel} \simeq 5$ kHz y $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 100$ kHz
- La frecuencia característica de MWO depende del pH de la suspensión, y se detecta en el intervalo 4 MHz - 6 MHz

- La comparación de estas medidas dieléctricas con el modelo teórico de Grosse y Shilov [77] revela la presencia de una conductividad significativa en la capa de Stern o capa de estancamiento

Los resultados que hemos obtenido en este trabajo tratan primero de completar el estudio electrocinético de estas partículas realizado por Jiménez y cols. [102], analizando el efecto de la fuerza iónica mediante medidas de LFDD y birrefringencia eléctrica; a continuación, y como contribución principal, estudiamos la influencia de la fracción de volumen de sólidos sobre el espectro dieléctrico y el de movilidad dinámica. Además, se describe un estudio sobre la birrefringencia eléctrica de suspensiones diluidas de hematites. Como después mostraremos, todos nuestros resultados están en acuerdo con las observaciones que acabamos de mencionar.

Como hicimos en el caso de las partículas de goetita, presentamos primero una visión rápida del comportamiento electrocinético de suspensiones de hematites esferoidal mediante las tres técnicas experimentales utilizadas. La Fig. 6.1 muestra un espectro dieléctrico típico de una suspensión moderadamente concentrada (12 % v/v de sólidos) en una disolución 0.5 mM de KNO_3 y $\text{pH} = 3.7$. En la parte superior aparece la derivada logarítmica ε''_D con y sin la contribución de la polarización de electrodos. La parte real del incremento dieléctrico, obtenida mediante integración numérica de los datos corregidos de la derivada logarítmica, se muestra en la parte de abajo de la misma Figura. Este espectro muestra muy claramente dos relajaciones dieléctricas de frecuencias características $\omega_{\alpha,\text{LF}} \simeq 5$ kHz y $\omega_{\alpha,\text{HF}} \simeq 300$ kHz. Tras eliminar la contribución de la polarización de electrodos, ajustamos simultáneamente la suma de dos funciones de relajación tipo Cole-Cole [107] al espectro dieléctrico corregido medido, esto es, a las funciones $\Delta\varepsilon' = \text{Re}(\Delta\varepsilon^*(\omega))$ y $\varepsilon''_D = \Delta\varepsilon''_D = -\pi/2 (\partial\Delta\varepsilon'/\partial \ln \omega)$, siendo:

$$\Delta\varepsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}}{1 + (j\omega/\omega_{\alpha,\text{LF}})^{1-\gamma_{\text{LF}}}} + \frac{\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}}{1 + (j\omega/\omega_{\alpha,\text{HF}})^{1-\gamma_{\text{HF}}}} \quad (6.1)$$

En esta expresión, $\gamma_{\text{LF,HF}}$ son parámetros de las funciones de Cole-Cole que especifican su anchura en el espectro en frecuencias. A la vista de los resultados mostrados en el capítulo anterior en el caso de partículas de goetita y de los que vamos a presentar en este, podemos ya asociar estas dos relajaciones dieléctricas a las dos relajaciones alfa correspondientes a las componentes paralela y perpendicular del campo externo aplicado con el eje de simetría de las partículas, de acuerdo con las observaciones de Jiménez y cols. De este modo, si suponemos distribución aleatoria de las partículas,

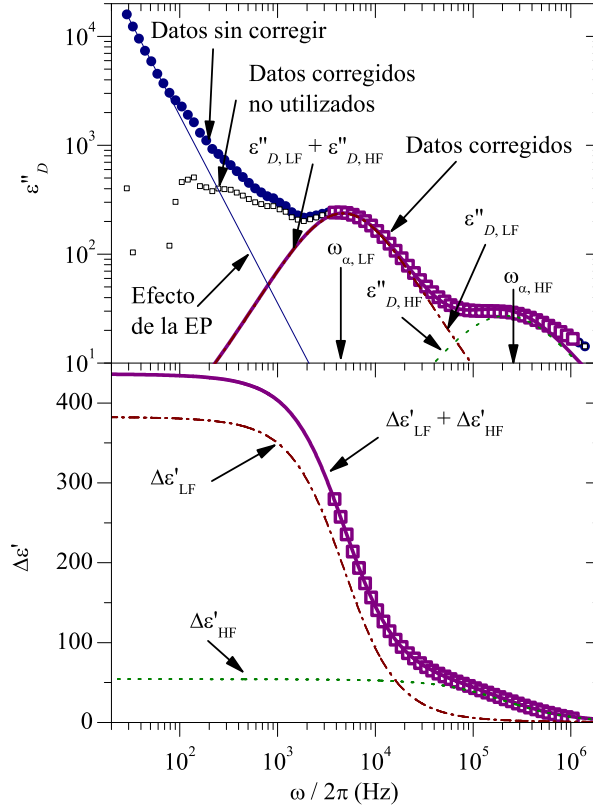


Figura 6.1: Derivada logarítmica de la parte real (arriba) y parte real (abajo) del incremento dieléctrico y mejores ajustes a la suma de dos funciones tipo Cole-Cole, para una suspensión que contiene un 12 % en volumen de hematites, en una disolución 0.5 mM de KNO_3 y $pH = 3.7$. Círculos rellenos: datos sin corregir; cuadrados vacíos: datos corregidos de la contribución de la polarización de electrodos. Las flechas verticales indican las posiciones de las dos relajaciones observadas.

podemos identificar:

$$\omega_{\alpha,\parallel} \equiv \omega_{\alpha,LF}$$

$$\omega_{\alpha,\perp} \equiv \omega_{\alpha,HF}$$

$$\Delta\varepsilon_{\alpha,\parallel} \equiv 3\Delta\varepsilon_{\alpha,LF}$$

$$\Delta\varepsilon_{\alpha,\perp} \equiv \frac{3}{2}\Delta\varepsilon_{\alpha,HF}$$

A la vista de estas dos relajaciones alfa tan claramente observables y de las limitaciones ya discutidas del Modelo II, parece lógico no extender su uso a este capítulo. Así, únicamente evaluaremos nuestros resultados experimentales en términos del Modelo I, aunque el II da lugar a resultados muy

similares a partir de las medidas de movilidad dinámica, realizadas para valores de la frecuencia del campo eléctrico por encima de 1 MHz, donde el tamaño del semieje mayor influye poco en las propiedades electrocinéticas.

Comparemos estos resultados con los obtenidos mediante birrefringencia eléctrica. Las medidas de birrefringencia eléctrica de hematites presentaron una serie de dificultades que han limitado la información que podemos obtener de ellas. La principal dificultad consiste en la baja señal de birrefringencia que medimos, esto es, el cociente $(I - I_0)/I_0$. Este hecho queda reflejado de forma clara en la Fig. 6.2, donde el cambio en la intensidad transmitida en la celda llena de una suspensión de hematites se compara con el que obtenemos con una suspensión de partículas de teflón. Como vemos, la señal es en este caso tres órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a hematites, a pesar de que el campo eléctrico aplicado en este caso fue 4 veces mayor. Esto es debido, por un lado, a que las partículas de hematites tienen un tamaño mucho menor que las de teflón, como se deduce de las diferencias en los tiempos característicos de difusión rotacional (ec. 4.27). Además, nos vimos obligados a usar concentraciones bajas de partículas, por ser estas absorbentes (de color rojo anaranjado en suspensión acuosa) y observarse efectos hidrodinámicos indeseados ¹ cuando se elevó la cantidad de las mismas en suspensión.

Estas características, junto con la baja carga superficial de las partículas ($\zeta \simeq -50$ mV) parecen ser responsables de este comportamiento, limitando las condiciones de trabajo a suspensiones muy diluidas de partículas con baja fuerza iónica y valores elevados de pH, suficientemente alejados del punto isoeléctrico. Nótese que trabajar en valores de pH muy ácidos (< 4) o muy básicos (> 9) tampoco es conveniente, ya que se puede perder el control sobre la fuerza iónica, que puede elevarse hasta producir una disminución significativa del potencial zeta, resultado contrario al deseado. Con todo, conseguimos encontrar unas buenas condiciones de trabajo.

Un análisis cualitativo de los datos experimentales nos permite obtener información valiosa sobre las suspensiones de hematites. Para ello, veamos el ejemplo de la Fig. 6.3, que muestra el espectro de la constante de Kerr $B(\omega)$ de una suspensión diluida ($\phi \simeq 10^{-5}$) de hematites esferoidal en una solución acuosa de KNO_3 $2 \cdot 10^{-5}$ M y $\text{pH} = 9.5$. Este espectro describe un máximo local en una frecuencia $\omega \simeq 50$ kHz seguido de un pequeño *plateau* en torno a 1 MHz y una caída final en la región de los MHz.

La interpretación de este espectro es clara si consideramos las predicciones teóricas detalladas en la Fig. 3.12 y el análisis teórico presentado en la Ref. [108]. En esta Figura, y de acuerdo con el Modelo I, mostramos que cuando las dos frecuencias características de las relajaciones alfa ($\omega_{\alpha,\parallel}$ y $\omega_{\alpha,\perp}$) están suficientemente separadas, dan lugar a un máximo local en

¹Estos efectos hidrodinámicos son responsables de que $(I - I_0)/I_0$ no tienda a cero tras desconectar el campo eléctrico, como se observa en la parte superior de la Fig. 6.2.

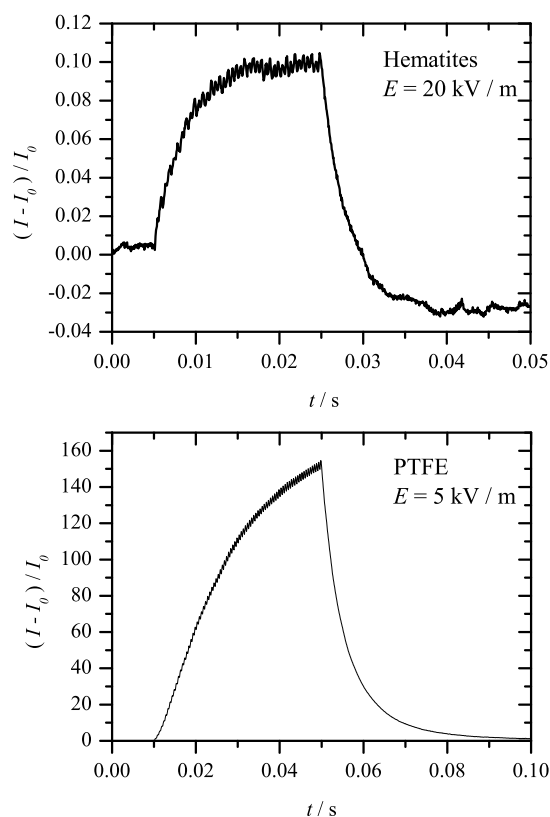


Figura 6.2: Valor relativo de la intensidad de luz transmitida en el experimento de birrefringencia eléctrica en función del tiempo. Arriba: suspensión diluida ($\phi \simeq 10^{-5}$ v/v) de hematites en una solución 0.02 mM de KNO_3 y pH 9.5; Duración del pulso $D = 20$ ms, $E \simeq 20$ kV/m, $\omega/2\pi = 1$ kHz. Abajo: suspensión acuosa de partículas alargadas de PTFE en una solución 1 mM de KCl y pH $\simeq 5.8$; Duración del pulso $D = 40$ ms, $E \simeq 5$ kV/m, $\omega/2\pi = 1$ kHz.

el espectro de la anisotropía de la polarizabilidad. En tal caso, $\omega_{\alpha,\parallel}$ coincide aproximadamente con la frecuencia a la que la anisotropía toma su valor máximo, mientras que $\omega_{\alpha,\perp}$ se encuentra en torno al valor medio del incremento de la anisotropía debido a las dos relajaciones alfa (ΔB entre el máximo local y el *plateau* intermedio), como esquemáticamente mostramos en la Fig. 6.3. Según esta interpretación, obtenemos $\omega_{\alpha,\parallel} \simeq 5$ kHz y $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 40$ kHz. Si comparamos estas dos frecuencias características con las observadas mediante LFDD, vemos que $\omega_{\alpha,\parallel}$ coincide con el obtenido mediante LFDD, mientras que $\omega_{\alpha,\perp}$ obtenida mediante birrefringencia eléctrica es un orden de magnitud mayor que el valor que se observa en las medidas de LFDD. Como mostraremos después, esta diferencia es atribuible a las interacciones entre partículas presentes en las medidas dieléctricas considerando que la concentración de sólidos en el caso mencionado es del 12%.

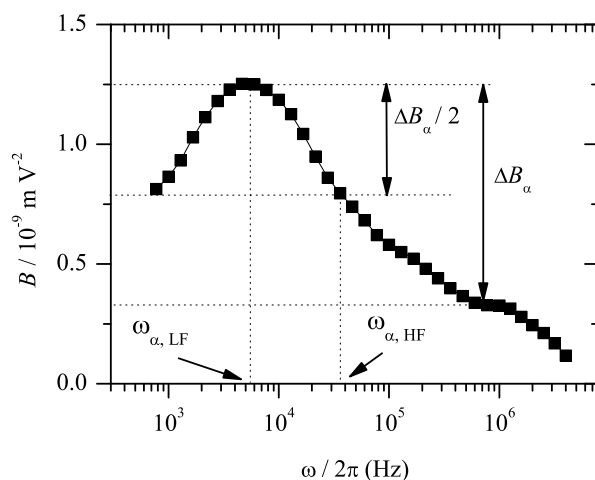


Figura 6.3: Espectro de la constante de Kerr $B(\omega)$ de una suspensión diluida ($\phi \simeq 10^{-5}$ v/v) de hematites en una solución 0.02 mM de KNO_3 y pH 9.5. Las medidas se realizaron aplicando pulsos de 20 ms de duración, siendo el módulo campo del aplicado $E \simeq 20$ kV/m. $T = 25^\circ C$.

Cuando la frecuencia del campo aplicado es superior a 1 MHz, se observa una nueva caída de la constante de Kerr, debido a que nos aproximamos a la frecuencia característica de MWO. De este modo, las medidas de birrefringencia apuntan hacia un valor de esta en el rango de los MHz, de acuerdo con las observaciones de Jiménez y cols. [102].

Finalmente, la Fig. 6.4 ilustra el espectro de la movilidad dinámica de suspensiones concentradas de hematites obtenido mediante electroacústica, mostrando claramente la relajación de MWO y el comienzo de la caída inercial. Una simple inspección de este espectro permite estimar las frecuencias características $\omega_{MWO} \simeq 5$ MHz y $\omega_{in} \simeq 50$ MHz. La primera coincide con el resultado obtenido por Jiménez y cols. antes mencionado y con el que indican las medidas de birrefringencia eléctrica, mientras que la de la caída inercial coincide con el estimado teóricamente $\omega_{in} \simeq \frac{\eta}{\rho_m b^2} \simeq 70$ MHz.

De este modo, vemos que el conjunto de resultados experimentales obtenido mediante las tres técnicas electrocinéticas utilizadas es coherente: estos muestran claramente la existencia de dos relajaciones alfa, con frecuencia característica de algunos kHz en el caso de la componente paralela del campo eléctrico con el eje de simetría de las partículas y en torno a 100 kHz en el caso perpendicular; se observa una única relajación de MWO en torno a 5 MHz, como es de esperar por ser el proceso de polarización de MWO poco dependiente del tamaño de las partículas; finalmente, la caída inercial de la movilidad dinámica, que nos da información sobre el tamaño de las partículas, aparece para frecuencias del campo aplicado de algunas decenas

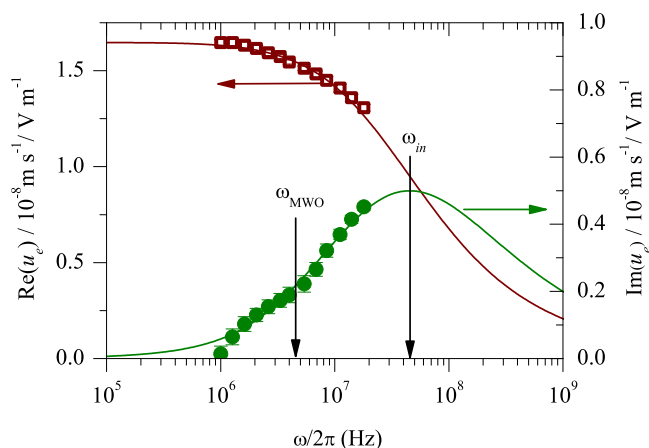


Figura 6.4: Espectro de la parte real (eje izquierdo) e imaginaria (eje derecho) de la movilidad dinámica de una suspensión de hematites al 8% v/v en una solución de KNO_3 0.5 mM y pH 5.8. Las flechas verticales indican la posición aproximada de las frecuencias características de la relajación MWO (ω_{MWO}) y de la caída inercial (ω_{in}). Las líneas son el mejor ajuste del Modelo I a los datos experimentales.

de MHz, lo cual es coherente con el tamaño de la hematites utilizada.

En los siguientes apartados analizamos cómo afectan la fuerza iónica, la carga superficial (a través del pH de la solución) y la cantidad de partículas a la respuesta electrocinética de suspensiones de hematites, poniendo especial énfasis en las interacciones entre partículas.

6.2. Efecto de la fuerza iónica

Para analizar la influencia de la fuerza iónica de la solución en el comportamiento electrocinético de suspensiones de hematites alargada realizamos determinaciones de la permitividad eléctrica y de la birrefringencia eléctrica, cuyos espectros mostramos en las Figs. 6.5 y 6.6, respectivamente.

Comencemos analizando las medidas de permitividad, realizadas a una concentración del 5% v/v de sólidos y manteniendo el pH del agua ($\simeq 5.8$). Del conjunto de datos sin corregir observamos la fuerte dependencia de la polarización de electrodos con la fuerza iónica. Esta mayor contribución hace que los espectros corregidos se vean más afectados cuanto mayor es la fuerza iónica, siendo este hecho el responsable del aparente desplazamiento de $\omega_{\alpha,\parallel}$ hacia frecuencias mayores cuando crece el número de iones en la solución. Aun así, la corrección por el método de la derivada logarítmica proporciona una región prácticamente libre de la contribución de la EP, lo que permite evaluar correctamente la permitividad eléctrica en el intervalo de frecuencias donde aparecen las dos relajaciones alfa.

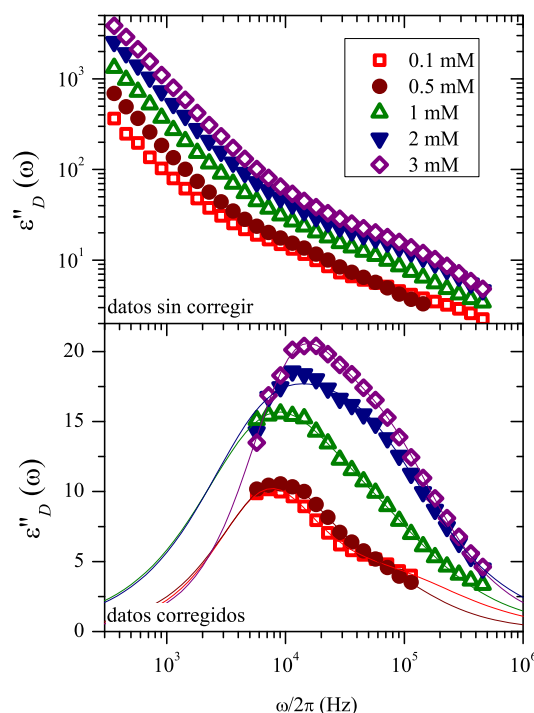


Figura 6.5: Espectro de la derivada logarítmica de la parte real de la permitividad sin corregir los efectos de la polarización de electrodos (arriba) y tras corregir los espectros de esta contribución (abajo), de suspensiones de hematites 5% v/v en soluciones de KNO_3 de las concentraciones indicadas y pH natural (5.8). Las líneas son el mejor ajuste del Modelo I a los datos experimentales.

De este modo, a partir de los ajustes del Modelo I a estos datos obtenemos los incrementos dieléctricos y los potenciales zeta mostrados en la Tabla 6.1, donde los valores del incremento dieléctrico específico de la suspensión diluida se han obtenido utilizando la ec. 3.109. Tanto en los parámetros obtenidos de los ajustes como en la Fig. 6.5 se observa que el cociente $\Delta\varepsilon_{\alpha, HF} / \Delta\varepsilon_{\alpha, LF}$ crece cuando lo hace la fuerza iónica, de acuerdo con las predicciones teóricas mostradas en la Fig. 3.7. Con este resultado completamos el obtenido por Jiménez y cols. [102], que observaron que la relajación alfa asociada a la componente perpendicular del campo con respecto al eje de simetría de las partículas era detectable cerca del punto isoeléctrico de las partículas. Con este nuevo resultado, como ya indicamos en el Capítulo 3, confirmamos que el incremento dieléctrico de esta relajación alfa crece cuando decrece el número de Dukhin, ya sea porque la carga superficial es pequeña o porque la fuerza iónica del medio es elevada.

Contrariamente a lo esperado, obtenemos un mismo potencial zeta ζ_{\parallel} para todo el intervalo de fuerza iónica considerado. La explicación de este

Tabla 6.1: Incremento dieléctrico ($\Delta\varepsilon_{\alpha,i}$) e incremento dieléctrico específico de la suspensión diluida ($\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$) obtenidos mediante ajustes del Modelo I a los datos en la Fig. 6.5.

mM KNO ₃	$\Delta\varepsilon_{\alpha,LF}$	$\Delta\varepsilon_{\alpha,HF}$	$\delta\varepsilon_{\alpha,\parallel}^d$	$\delta\varepsilon_{\alpha,\perp}^d$	ζ_{\parallel} / mV	ζ_{\perp} / mV
0.1	19 ± 2	8 ± 3	1800 ± 200	600 ± 300	75 ± 3	-
0.5	19 ± 2	6 ± 3	1800 ± 600	900 ± 400	67 ± 2	11 ± 3
1	26 ± 2	16 ± 2	2400 ± 150	1200 ± 120	72 ± 2	19 ± 2
2	27 ± 2	25 ± 3	2500 ± 160	1300 ± 120	72 ± 3	24 ± 1
3	30 ± 2	23 ± 3	2800 ± 210	1400 ± 140	74 ± 2	24 ± 1

comportamiento está en dos fenómenos que se compensan dando lugar a un valor constante de zeta: por un lado, la DCE se ve comprimida cuando crece la fuerza iónica, haciendo disminuir el salto de potencial en la misma; por el otro, al crecer la fuerza iónica aumenta también la EP, con lo que la amplitud aparente de la relajación alfa de baja frecuencia se ve incrementada, contrarrestando la disminución esperada debido a la disminución del potencial zeta. Nótese que esta disminución en el potencial zeta se observa en los valores más pequeños de fuerza iónica, si bien los más altos están fuertemente influenciados por esta contribución parásita.

Cuando la fuerza iónica es baja, es difícil determinar el valor de $\Delta\varepsilon_{\alpha,HF}$ con precisión, ya que esta relajación se encuentra muy influenciada por la LF, de mayor amplitud. Por consiguiente, los valores de ζ_{\perp} que hemos obtenido cuando las soluciones son diluidas (pocos iones en solución) conllevan cierta imprecisión adicional. Sin embargo, estos resultados muestran sin lugar a dudas que son menores que los correspondientes de ζ_{\parallel} . Ya introdujimos en el capítulo anterior la posibilidad de definir dos potenciales zeta diferentes en el estudio de suspensiones de goetita, y en el caso de hematites ya fue puesto de manifiesto por Jiménez y cols. [102].

Analicemos ahora los resultados obtenidos mediante los experimentos de birrefringencia eléctrica realizados en el laboratorio del prof. T. Bellini. Como ya señalamos en el apartado anterior, la determinación experimental de la constante de Kerr de suspensiones de hematites presentó muchas dificultades, dada la baja intensidad de la señal obtenida, por lo que limitamos el conjunto de resultados que presentamos a un único valor de pH y tres valores de la fuerza iónica, ya que son los únicos que mostraron la reproducibilidad y precisión requeridas, aunque no suficientes para usar el modelo cuantitativamente.

Así, la Fig. 6.6 muestra el espectro de la constante de Kerr para distintas fuerzas iónicas. Estos tres espectros describen un comportamiento muy similar, pudiéndose observar el máximo local en la región de frecuencias de las relajaciones alfa y el decrecimiento de $B(\omega)$ cuando la frecuencia del campo aplicado se aproxima a ω_{MWO} . Como ya mostramos en las Figs. 3.5 y 3.14,

una mayor fuerza iónica se traduce en un decrecimiento de las componentes paralela y perpendicular de la polarizabilidad, haciendo disminuir su valor en todo el intervalo de frecuencias por debajo de la frecuencia característica de MWO. Además, una mayor fuerza iónica favorece que la acumulación de carga en la interfase electrolito neutro-DCE, responsable de la relajación de MWO, ocurra tras un tiempo más corto, con lo que el valor de la frecuencia característica aumenta, como se observa en la Fig. 6.6, donde la caída propia de esta relajación empieza a mayor frecuencia y se hace menos pronunciada cuanto mayor es la fuerza iónica.

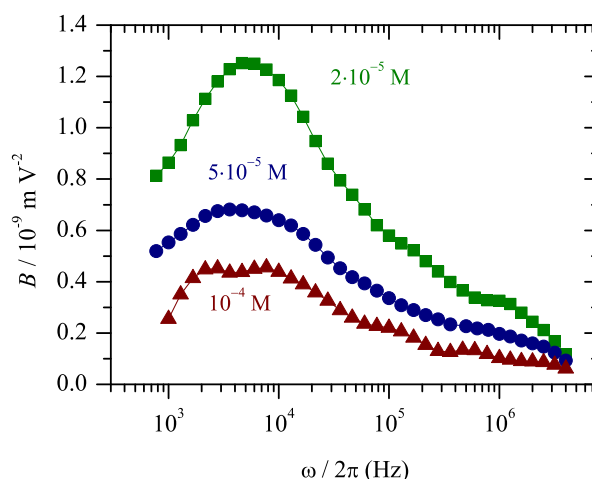


Figura 6.6: Espectro de la constante de Kerr $B(\omega)$ de suspensiones diluidas de hematites ($\phi \simeq 10^{-5}$) para distintos valores de la concentración de KNO_3 en solución. $\text{pH} = 9.5$.

El análisis de la relajación de la birrefringencia inducida tras la desconexión del campo eléctrico nos permite calcular el coeficiente de difusión rotacional de las partículas, directamente relacionado con su forma y tamaño mediante las ecs. 4.27 y siguientes. De este modo obtenemos los valores del tiempo característico y el coeficiente de difusión rotacional detallados en la Tabla 6.2. Vemos que no existen diferencias significativas entre los tres valores de fuerza iónica utilizados, y solo se detecta un aumento en la dispersión de los resultados obtenidos debido a la disminución de la señal obtenida cuando cuando crece la fuerza iónica. Suponiendo que la hematites utilizada está formada por esferoides de semiejes $a = (276 \pm 18)$ nm y $b = (45 \pm 6)$ nm, obtenemos un valor de $D_R^\perp = 53 \pm 20$ s $^{-1}$, que coincide, dentro de las cotas de error especificadas, con los valores determinados experimentalmente.

Tabla 6.2: Tiempos característicos de relajación de la birrefringencia eléctrica inducida y coeficientes de difusión rotacional en suspensiones diluidas ($\phi \simeq 10^{-5}$) de partículas de hematites en disoluciones acuosas de KNO_3 a pH 9.5 y los valores de fuerza iónica indicados.

KNO_3	τ_R / ms	$D_R^\perp / \text{s}^{-1}$
$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	3.8 ± 0.3	44 ± 6
$5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	3.4 ± 0.3	49 ± 5
$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3.4 ± 1.0	53 ± 15

6.3. Efecto de la concentración de partículas

6.3.1. Resultados experimentales

Permitividad eléctrica

Para estudiar la influencia de la concentración de partículas en el comportamiento electrocinético, realizamos medidas de LFDD en un amplio intervalo de ϕ , dando lugar a los espectros mostrados en la Fig. 6.7. Estas medidas se realizaron a pH=3.7 y una concentración de KNO_3 0.5 mM, de modo que el potencial zeta es positivo y suficientemente elevado. En estas circunstancias, Jiménez y cols. [102] concluyeron que la componente perpendicular del incremento dieléctrico es mucho menor que la componente paralela, por lo que era difícil determinar con precisión los parámetros de la relajación alfa correspondiente a la primera.

La Fig. 6.7 muestra los resultados que hemos obtenido en estas condiciones, dentro del intervalo de concentración de partículas 2%-20%. El incremento dieléctrico $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}$ es mucho mayor que $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$, de acuerdo con los resultados antes mencionados, por lo que cuando ϕ es pequeño ε_D'' muestra un único pico. Las dos relajaciones alfa son más fácilmente distinguibles cuanto mayor es la concentración de partículas, debido a que los dos picos muestran diferentes tendencias. Respecto al proceso de baja frecuencia, su incremento dieléctrico crece con ϕ hasta alcanzar un máximo seguido de un amplio *plateau*, sin ningún efecto en la frecuencia característica. Por otro lado, el proceso de alta frecuencia, debido a la componente perpendicular, también alcanza un valor máximo en la dependencia del incremento dieléctrico con ϕ , aunque tras este máximo $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$ disminuye. Además, la frecuencia característica de este proceso aumenta con la fracción de volumen ocupada por las partículas, lo que permite diferenciar más claramente los dos procesos. Aunque no de forma tan clara, dos procesos alfa se observan también en el espectro del incremento dieléctrico, donde es fácil determinar el valor de $\Delta\varepsilon'(0)$.

Podemos realizar un análisis cuantitativo ajustando la ec. 6.1 y su derivada logarítmica a estos resultados experimentales, obteniendo así las curvas

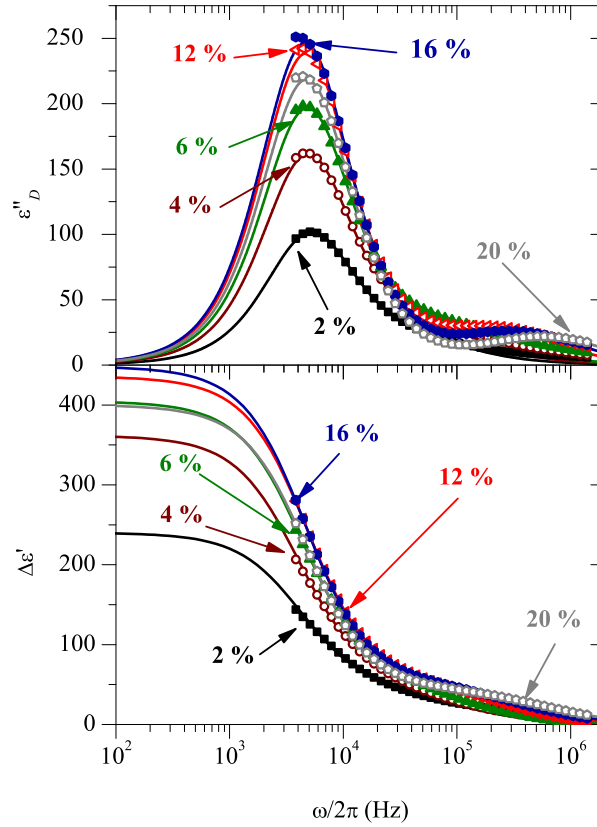


Figura 6.7: Espectro de la derivada logarítmica de la parte real (arriba) y parte real (abajo) del incremento dieléctrico de suspensiones de hematites en solución KNO_3 0.5 mM y $pH=3.7$ para los valores indicados de la fracción de volumen ocupada por las partículas. Las líneas son los mejores ajustes a los datos de la ec. 6.1 y de la derivada logarítmica de su parte real.

de ajuste de la Fig. 6.7 y los parámetros mostrados en la Fig. 6.8. Conviene notar que, en los casos en los que los dos picos se encuentran muy solapados, no es posible determinar con precisión la anchura de la relajación, por lo que el parámetro γ está sujeto a gran indeterminación. Sin embargo, hemos encontrado que en todos los casos en los que las dos relajaciones están suficientemente alejadas podemos ajustar correctamente los datos experimentales con los valores siguientes: $\gamma_{LF} = 0.1$ y $\gamma_{HF} = 0.19$. De este modo, elegimos estos dos valores como valores fijos y ajustamos con ellos todos los espectros aquí mostrados.

La Fig. 6.8(a) muestra los incrementos dieléctricos correspondientes a los dos procesos obtenidos de los ajustes de la ecuación tipo Cole-Cole a los datos experimentales. Esta Figura confirma las observaciones antes hechas

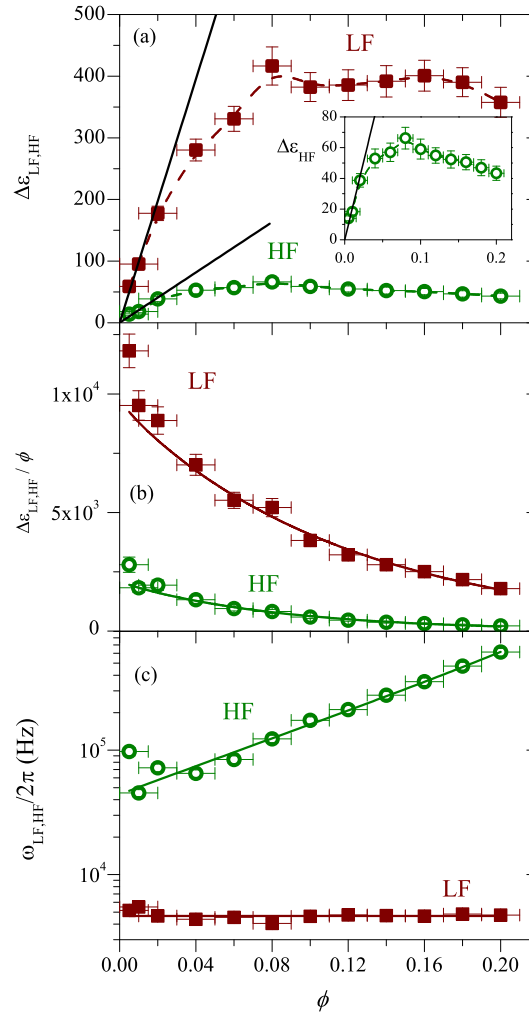


Figura 6.8: Cuadrados llenos: datos de la relajación LF. Círculos huecos: datos de la relajación HF. (a) Incremento dieléctrico obtenido a partir los ajustes mostrados en la Fig. 6.7. Líneas continuas: ajustes de un modelo lineal a los datos que verifican $\phi \leq 0.02$. Las líneas discontinuas son guías visuales. La gráfica pequeña es una ampliación de la curva HF. (b) Incremento dieléctrico relativo (puntos) y su ajuste (líneas) mediante la ec. 6.2. (c) Igual que (a), pero para los valores de la frecuencia característica de la relajación alfa. Las líneas son los mejores ajustes obtenidos mediante la ec. 6.3.

mediante inspección directa de los espectros. Por un lado, $\Delta\epsilon_{\alpha,LF}$ crece linealmente con ϕ cuando esta es pequeña, pero se aparta de esta dependencia lineal por encima de $\phi \simeq 0.02$; a continuación alcanza un máximo en torno a $\phi \simeq 0.08$ y después permanece aproximadamente constante en el intervalo estudiado. Por otro lado, el comportamiento de $\Delta\epsilon_{\alpha,HF}$ es similar al del ca-

so LF, con la diferencia de que este muestra un claro decrecimiento tras el máximo. El incremento dieléctrico específico ($\delta\varepsilon \equiv \Delta\varepsilon/\phi$) decrece en ambos casos, como muestra la parte (b) de esta Figura.

Los comportamientos de las frecuencias características en los casos LF y HF son muy distintos, como vemos claramente en la Fig. 6.8(c): mientras que en el primero obtenemos un valor aproximadamente constante $\omega_{\alpha,\text{LF}} \simeq 5$ kHz, la frecuencia del proceso de alta frecuencia experimenta un aumento desde $\omega_{\alpha,\text{HF}} \simeq 40$ kHz hasta $\omega_{\alpha,\text{HF}} \simeq 600$ kHz, esto es, un desplazamiento de más de una década.

Las Figs. 6.8(b) y (c) incluyen también los mejores ajustes de las siguientes expresiones a los datos obtenidos:

$$\delta\varepsilon(\phi)_{\alpha,i} = \delta\varepsilon_{\alpha,i}^d \left(1 + \frac{1}{(\phi_{ef}^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \quad (6.2)$$

$$\omega(\phi)_{\alpha,i} = \omega_{\alpha,i}^d \left(1 + \frac{1}{(\phi_{ef}^{-1/3} - 1)^2} \right) \quad (6.3)$$

que nos permiten obtener los parámetros de la suspensión diluida $\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$ y $\omega_{\alpha,i}^d$. Ya analizamos el comportamiento que predicen estas ecuaciones, que se resume en la Fig. 2.9: la relación $\Delta\varepsilon - \phi$ alcanza un máximo local seguido de un decrecimiento monótono, mientras que ω_{α} crece exponencialmente cuando $\phi \leq 0.6$. Según la Fig. 6.8, solo el comportamiento del proceso alfa de alta frecuencia coincide cualitativamente con lo que predicen estas ecuaciones. Además, tratar de ajustar directamente estas ecuaciones a los datos experimentales da lugar a parámetros con significación estadística muy baja. Por ello, hemos introducido en ellas una “fracción de volumen efectiva”, que definimos como $\phi_{ef} = f \times \phi$, utilizando f como parámetro de ajuste, lo que da lugar a los valores mostrados en la Tabla 6.3. Este f es un factor que incluye información sobre la geometría de las partículas, y que en principio podría ser diferente para cada componente $i = \parallel, \perp$. Los valores de las frecuencias características así obtenidos son iguales a los que estimamos mediante medidas de birrefringencia eléctrica ($\omega_{\alpha,\parallel} \simeq 5$ kHz y $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 40$ kHz), así como con los obtenidos por Jiménez y cols. [102]. Por tanto, podemos afirmar que nuestra interpretación de la presencia de dos relajaciones alfa es correcta.

Por último, podemos calcular el potencial zeta de estas partículas usando las ecs. 3.75 y 3.92. Si consideramos como parámetros libres dos valores del potencial zeta (ζ_{\parallel} y ζ_{\perp}) y las dos dimensiones características de nuestras partículas $L_{D,i}$ ($L_{D,\parallel} = a$ y $L_{D,\perp} = b$), obtenemos el conjunto de parámetros de la Tabla 6.4.

El valor así obtenido para b está muy cerca del real (45 nm), aunque a es tres veces mayor que lo observado mediante microscopía electrónica, y

Tabla 6.3: Parámetros que proporcionan los mejores ajustes de las ecs. 6.2 y 6.3 (Modelo I) a los datos de la Fig. 6.8. Se incluyen también los ajustes de la región lineal, usando una ecuación del tipo $\Delta\varepsilon(\phi) = \delta\varepsilon^d \times \phi$. $f_{\delta\varepsilon}$ y f_ω son los valores de f obtenidos de los ajustes a los datos de $\delta\varepsilon_\alpha$ y ω_α , respectivamente.

	Modelo I		Región lineal
	$\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$	$f_{\delta\varepsilon,i}$	$\delta\varepsilon_i^d$
LF	9900 ± 400	1.06 ± 0.04	9900 ± 400
HF	2130 ± 120	1.47 ± 0.06	2040 ± 140
	$\omega_{\alpha,i}^d/2\pi$ (kHz)	$f_{\omega,i}$	
LF	4.66 ± 0.23	$0 \pm 5 \times 10^{-6}$	
HF	43 ± 4	2.42 ± 0.15	

Tabla 6.4: Tiempo y longitud de difusión característicos de la relajación alfa, así como potencial zeta, según cada componente del campo eléctrico, calculados mediante las ecs. 3.75 y 3.92 a partir de los parámetros de la Tabla 6.3. La conductividad superficial K_i^σ se ha obtenido mediante la ecuación de Bikerman, ec. 2.15, mientras que los números de Dukhin se han calculado usando los tamaños reales de las partículas, obtenidos mediante microscopía electrónica.

	$\tau_{\alpha,i}/\mu\text{s}$	$L_{D,i} / \text{nm}$	$\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$	ζ_i	$K_i^\sigma/10^{-9} \text{ S}$	Du_i
	34 ± 2	971 ± 15	29700 ± 1200	136 ± 1	1.84 ± 0.04	0.93
⊥	3.7 ± 0.2	52 ± 4	3200 ± 180	28 ± 1	0.046 ± 0.003	0.14

en principio podríamos suponer la presencia de agregados que, debido a su tamaño, justifiquen una menor frecuencia característica de la relajación alfa. Pero tal explicación sería incompatible con los experimentos de birrefringencia eléctrica: en estos observamos la misma frecuencia característica, a pesar de que se realizaron en condiciones muy diluidas, donde no esperamos que se produzca agregación significativa, como comprobamos mediante el estudio de los tiempos de difusión rotacional tras la desconexión del campo eléctrico (ver Tabla 6.2). Así, debemos recordar que el Modelo I incluye algunas suposiciones que pueden limitar su validez, en particular la restricción de doble capa delgada, condición que no verifican nuestros experimentos. Además, la presencia de la polarización de electrodos perturba efectivamente la relajación LF, por lo que el valor de $\omega_{\alpha,\parallel}$ está sujeto a una mayor indeterminación que el de $\omega_{\alpha,\perp}$.

Como en el caso de las partículas de goetita, son necesarios dos valores diferentes del potencial zeta para ajustar correctamente los resultados obtenidos, siendo ζ_{\parallel} considerablemente mayor que ζ_{\perp} . Como consecuencia, obtenemos también dos valores de la conductividad superficial, siendo la asociada a la componente paralela mayor que la asociada a la perpendicu-

lar. Esto da lugar a dos valores del número de Dukhin ($Du_{\parallel} = K_{\parallel}^{\sigma}/aK_m$ y $Du_{\perp} = K_{\perp}^{\sigma}/bK_m$) parecidos, aunque el definido para la componente paralela es mayor que el de la perpendicular, reflejo de la gran diferencia en los valores de los incrementos dieléctricos.

Permitividad eléctrica y movilidad dinámica

Para profundizar en el efecto de la concentración de partículas y la conductividad superficial sobre la electrocinética de estas suspensiones, presentamos ahora otro conjunto de medidas, combinando experimentos de LFDD y electroacústica. Las determinaciones se realizaron al pH natural de las suspensiones (5.8), con la misma fuerza iónica que en las anteriores medidas de permitividad eléctrica (solución 0.5 mM de KNO_3) y variando la concentración de partículas entre 2% y 12%. Los espectros así obtenidos para la permitividad eléctrica y la movilidad dinámica se muestran en la Fig. 6.9.

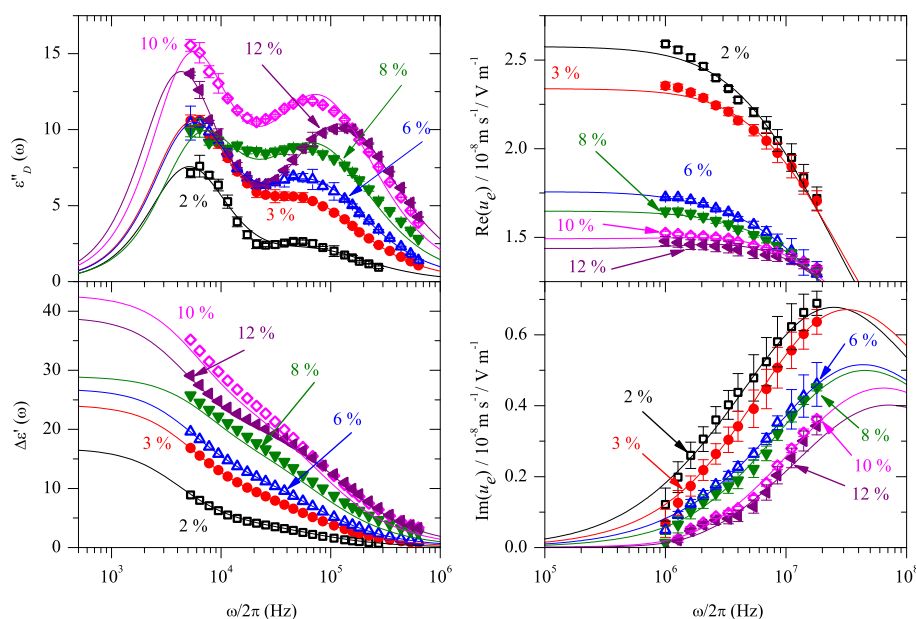


Figura 6.9: Símbolos: espectros del incremento dieléctrico (izquierda) y la movilidad dinámica (derecha) de suspensiones de hematites en solución KNO_3 0.5 mM y $pH=5.8$ para los valores indicados de la fracción de volumen ocupada por las partículas. Las líneas son los mejores ajustes de la ec. 6.1 y la derivada logarítmica de su parte real a los datos (izquierda) y de la movilidad dinámica calculada según el Modelo I (derecha).

Las medidas de permitividad eléctrica muestran en este caso dos relajaciones de amplitud muy similar. Esto es debido a que a $pH=5.8$ nos encontramos cerca del punto isoelectrónico, con lo que el potencial zeta es

menor que cuando el pH es más ácido y, por tanto, el número de Dukhin será menor. Al igual que el caso anterior, se observa cómo el incremento dieléctrico de los dos procesos alfa crece cuando ϕ es bajo hasta alcanzar un máximo en torno a $\phi = 0.08$. Desafortunadamente, no disponemos de medidas más allá de $\phi = 0.12$, por lo que no está clara la tendencia que, tras el máximo, sigue cada incremento dieléctrico. A pesar de ello, de acuerdo con el caso pH=3.7, sí es claro que: *i*) $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$ disminuye cuando aumentamos ϕ desde 0.10 hasta 0.12 y la frecuencia característica de este proceso aumenta conforme lo hace ϕ ; *ii*) $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}(\phi = 0.10) \simeq \Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}(\phi = 0.12)$, y la frecuencia característica $\omega_{\alpha,\text{LF}}$ no cambia en el intervalo de fracciones de volumen de partículas estudiado. Por tanto, parece razonable esperar que estas tendencias se mantendrán de forma similar a lo que observamos en el caso pH=3.7.

Un tratamiento similar al que hicimos para las medidas de permitividad realizadas a pH=3.7 da lugar a los parámetros mostrados en la Tabla 6.8. Las frecuencias características de las relajaciones alfa son iguales a las obtenidas en el caso anterior, confirmando la idea de que su valor depende sobre todo del tamaño de las partículas (y el coeficiente de difusión de los iones), pero poco de la carga superficial. Sin embargo, los incrementos dieléctricos aquí obtenidos son considerablemente menores que en el caso de un pH más ácido, por depender estos fuertemente del número de Dukhin. Además, como ya hemos mencionado, la diferencia entre ellos es considerablemente menor que cuando el potencial zeta es elevado, de acuerdo con las observaciones anteriores.

La Tabla 6.5 se obtiene por procedimientos parecidos a los utilizados en la 6.4, pero a partir de los espectros de permitividad calculados a pH=5.8. Los tiempos y longitudes características de las relajaciones alfa, directamente relacionados entre sí, son iguales ya que su dependencia con la carga superficial es pequeña. Sin embargo, el potencial zeta en este caso es considerablemente menor que en el anterior, y lo mismo ocurre con la conductividad superficial y el número de Dukhin, como ya sabíamos.

Tabla 6.5: Tiempo y longitud de difusión característicos de la relajación alfa, así como el potencial zeta, según cada componente del campo eléctrico calculados mediante las ecs. 3.75 y 3.92 a partir de los parámetros de la Tabla 6.8. La conductividad superficial K_i^σ se ha obtenido mediante la ecuación de Bikerman, ec. 2.15, mientras que los números de Dukhin se han calculado usando los tamaños reales de las partículas, obtenidos mediante microscopía electrónica.

	$\tau_{\alpha,i}/\mu\text{s}$	$L_{D,i}/\text{nm}$	$\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$	ζ_i/mV	$K_i^\sigma/10^{-9}\text{ S}$	Du_i
	30 ± 6	860 ± 90	2460 ± 210	69 ± 2	0.31 ± 0.02	0.16
⊥	3.2 ± 0.3	51 ± 2	1080 ± 200	18 ± 2	0.017 ± 0.013	0.05

Los espectros de la movilidad dinámica obtenidos para las mismas sus-

pensiones se encuentran en la parte derecha de la Fig. 6.9. Como es de esperar, la movilidad decrece cuando aumenta la cantidad de partículas en suspensión, como consecuencia de las interacciones eléctricas e hidrodinámicas entre ellas. Como indicamos en la Sección 6.1, la región del espectro accesible por el Acoustosizer II permite identificar claramente, tanto en el espectro de la parte real como el de la imaginaria, el comienzo de la caída inercial por encima de 10 MHz. La relajación de MWO se detecta claramente en el espectro de la parte imaginaria en torno a 5 MHz, haciéndose más notoria cuanto mayor es la cantidad de partículas. Este efecto es consecuencia de que, a diferencia de la caída inercial, la relajación de MWO se ve muy poco influenciada por la cantidad de partículas, siempre que esta no sea tan elevada como para que se produzca solapamiento de las dobles capas de diferentes partículas. De este modo, cuando la concentración de partículas crece, la amplitud de la caída inercial² disminuye por ser menor la movilidad y , por tanto, el pico negativo que produce la relajación de MWO (ver Fig. 3.9), prácticamente independiente de ϕ , es más fácilmente observable. Este efecto ya se discutió en la Sección 3.3, siendo la Fig. 3.10 un ejemplo del mismo.

A continuación, tratamos de interpretar estos espectros en términos del Modelo I, que nos permitirá evaluar las propiedades de la DCE de estas suspensiones y, en particular, estimar su potencial zeta. Los ajustes de este modelo a los datos experimentales se incluyen en la Fig. 6.9, tanto para las medidas de permitividad como de movilidad. Como vemos, hay un buen ajuste a los datos experimentales, capturándose mediante el modelo teórico las principales características de los espectros medidos.

Conviene mencionar un desplazamiento de la frecuencia característica de la caída inercial (ω_{in}) en la parte imaginaria de la movilidad, que adquiere mayores valores cuanto mayor es la cantidad de partículas en suspensión. Sin embargo, esto no corresponde a ninguna tendencia real, puesto que el único fenómeno que podríamos esperar al aumentar ϕ es si acaso la agregación, con lo que la frecuencia característica de la caída inercial se haría menor, por ser mayor el tamaño medio de las partículas en suspensión. Así, parece más lógico pensar que este desplazamiento hacia frecuencias mayores es debido a que solo tenemos acceso a una región limitada del espectro, que no nos permite determinar la posición del máximo en la parte imaginaria de la movilidad. Ajustando el Modelo I a los datos de movilidad utilizando como parámetros libres un único potencial zeta y el tamaño b se encuentran los valores mostrados en la Tabla 6.6.

Como vemos, los valores de ζ obtenidos son todos prácticamente iguales entre sí, de lo que podemos extraer dos conclusiones: primero, que no se produce solapamiento de las dobles capas eléctricas de distintas partículas, como era de esperar, ya que los valores de ϕ utilizados son moderadamen-

²Por *amplitud* entendemos a la altura del pico que se observa en la parte imaginaria

Tabla 6.6: Valores del potencial zeta ζ y tamaño del semieje menor b que dan los mejores ajustes del Modelo I a los espectros de movilidad mostrados en la Fig. 6.9.

ϕ	ζ / mV	b / nm
0.02	42 ± 3	61 ± 5
0.03	42 ± 1	54 ± 3
0.06	35 ± 3	47 ± 5
0.08	38 ± 1	44 ± 3
0.10	39 ± 3	61 ± 3
0.12	40 ± 5	37 ± 4

te bajos; y segundo, que el tratamiento teórico utilizado (en particular, la función f_3 , ec. 3.111) describe correctamente los efectos de las interacciones entre partículas, a pesar de estar basada en un cálculo para esferas. De este modo, parece razonable obtener un promedio de estos valores y considerar los parámetros así obtenidos como característicos de suspensiones moderadamente concentradas de hematites esferoidal. A partir de estos promedios calculamos la conductividad superficial y el número de Dukhin, que detallamos en la Tabla 6.7, y que después discutimos comparándolos con los obtenidos mediante LFDD, Tabla 6.5.

Tabla 6.7: Promedios de los valores de ζ y b en la Tabla 6.6, junto con la frecuencia de la relajación MWO calculada según el Modelo I, la conductividad superficial calculada mediante la ecuación de Bikerman y estimaciones de los números de Dukhin según cada componente del campo eléctrico.

ζ / mV	b / nm	ω_{MWO} / MHz	$K^\sigma/10^{-9}$ S	Du_{\parallel}	Du_{\perp}
39 ± 3	47 ± 9	1.68 ± 0.01	0.1 ± 0.1	0.04	0.26

Tabla 6.8: Parámetros que proporcionan los mejores ajustes de las ecs. 6.2 y 6.3 (Modelo I) a los valores del incremento dieléctrico y la frecuencia característica obtenidos de ajustar la parte real y la derivada logarítmica de la parte real de la ec. 6.1 a los espectros de permitividad de la Fig. 6.9. $f_{\delta\varepsilon}$ y f_ω son los valores de f obtenidos de los ajustes a los datos de $\delta\varepsilon_\alpha$ y ω_α , respectivamente.

	$\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$	$f_{\delta\varepsilon}$	$\omega_\alpha^d/2\pi$ (kHz)	f_ω
LF	820 ± 70	2.2 ± 0.1	5.4 ± 0.9	$0 \pm 5 \times 10^{-6}$
HF	720 ± 130	2.3 ± 0.3	50 ± 4	1.16 ± 0.02

6.3.2. Discusión

Quizás la observación más inesperada de estos resultados es cómo la concentración de sólidos en suspensión afecta (o mejor, cómo no afecta) a la frecuencia característica $\omega_{\alpha,\parallel}$: el hecho bien establecido, tanto teórica como experimentalmente [50, 26, 109], de que la frecuencia característica de la relajación alfa de esferas (y en la componente perpendicular de los esferoides que aquí se utilizaron) crece cuando aumentamos ϕ está completamente ausente en la relajación alfa que llamamos LF en nuestros experimentos y que asociamos a la componente paralela del campo eléctrico al eje de simetría de los esferoides. No podemos explicar esto suponiendo que la fracción de volumen no es lo suficientemente elevada, ya que efectivamente observamos un efecto de la concentración de partículas sobre el incremento dieléctrico de baja frecuencia (la desviación de la relación lineal y el *plateau* que observamos en $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}$).

Parece razonable justificar este comportamiento suponiendo la presencia de fluctuaciones paranemáticas [110] en suspensiones concentradas de hematites, aunque esto debe ser confirmado experimentalmente con otra técnica. Si tales fluctuaciones estuviesen presentes, habría regiones en las que los esferoides se encontrarían localmente alineados formando conjuntos que llamamos *clusters* (aunque la orientación total pueda seguir siendo aleatoria, ver Fig. 6.10). En estas condiciones, serían más frecuentes las interacciones laterales entre partículas, por lo que causarían efectos más notorios en la relajación HF, como hemos observado. El origen de la fase nemática puede ser doble. Por un lado, cuando crece la concentración de partículas en suspensión, aun en ausencia de campo, el sistema tiende a formar dicha fase ordenada para minimizar su energía [111]. Por otro, la aplicación del campo eléctrico puede favorecer la transición a la fase nemática incluso si la concentración de partículas es menor que la necesaria para la formación de esta fase [34], ya que en tal caso los momentos dipolares de distintos clusters interaccionan y tienden a alinearse entre sí, dando lugar a la fase ordenada.

Sin embargo, podemos explicar estos experimentos sin recurrir a la presencia de fenómenos pre-transicionales, analizando cuidadosamente cómo son las nubes de polarización de concentración según el modelo de Grosse, Pedrosa y Shilov. [77, 30]. Para ello, haciendo uso de las ecs. 3.73, hemos dibujado líneas de igual incremento de fuerza iónica debido a la polarización de concentración. Estas se muestran en la Fig. 6.11, en los casos extremos de que el campo sea paralelo al eje de simetría del esferoide (arriba) o perpendicular (abajo). Así, las líneas muestran puntos de igual variación de la densidad de iones normalizada $\delta\bar{n}$ (ver pie de Figura). La diferencia entre dos líneas consecutivas es constante, por lo que el gradiente de concentración de electrolito neutro es mayor allí donde las líneas se encuentran más juntas. Esta Figura muestra claramente que la región de la solución donde la fuerza iónica está perturbada por la polarización de concentración es mucho

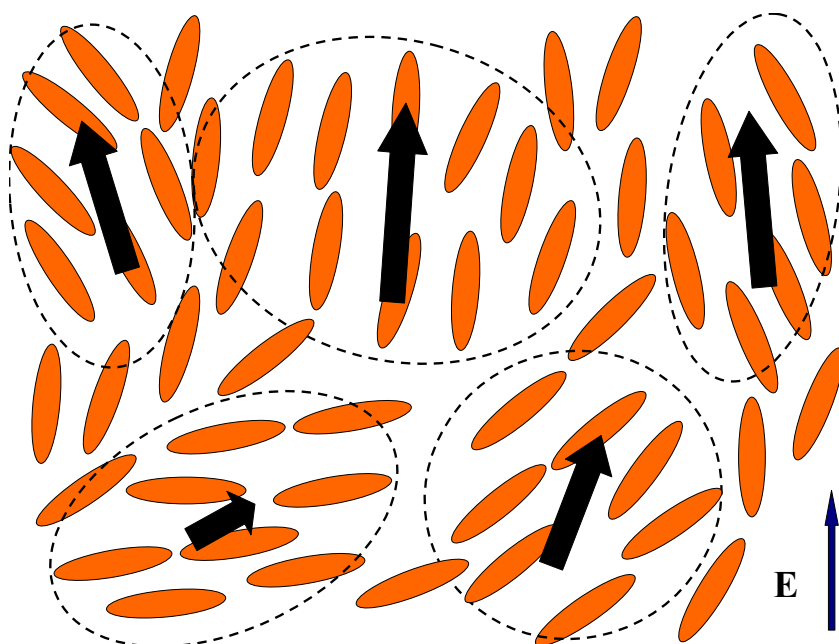


Figura 6.10: Esquema de una región en la que existen fluctuaciones paranemáticas, con conjuntos de partículas localmente alineadas (líneas discontinuas) pero manteniendo un promedio aleatorio. La interacción de los momentos dipolares de estos clusters (representados por las flechas gruesas) tiende a alinearlos entre sí, favoreciendo transición a la fase nemática.

mayor para la componente perpendicular del campo que para la paralela, además de que las regiones donde esta perturbación es mayor en este último caso están muy localizadas cerca de las puntas del esferoides. De este modo, será necesario que dos (o más) partículas se encuentren muy cerca para que se produzca un solapamiento efectivo de sus nubes de polarización de concentración (de distinto signo) en la dirección paralela al eje de simetría, mientras que el rango de la interacción de las nubes en la dirección perpendicular al campo será mucho mayor.

De este modo, los factores f no solo incluyen información sobre la distancia entre partículas, sino también sobre cómo se encuentra estructurada la suspensión y la extensión de las regiones en las que la fuerza iónica ha sido modificada. Estas consideraciones, junto con el hecho de que el modelo utilizado fue desarrollado para esferas, justifican la disparidad en los valores obtenidos para los diferentes f calculados, haciendo difícil una estimación teórica de su valor. Sin embargo, estos parámetros permiten resumir todos los efectos observados: un elevado valor de f , como el obtenido para la componente perpendicular $f_{\delta\varepsilon, HF} = 2.42$ en los experimentos a $\text{pH} = 5.8$, indica importante solapamiento entre esas regiones, mientras que el valor nulo obtenido para $f_{\omega, LF}$ apunta a que las nubes situadas en los extremos de los

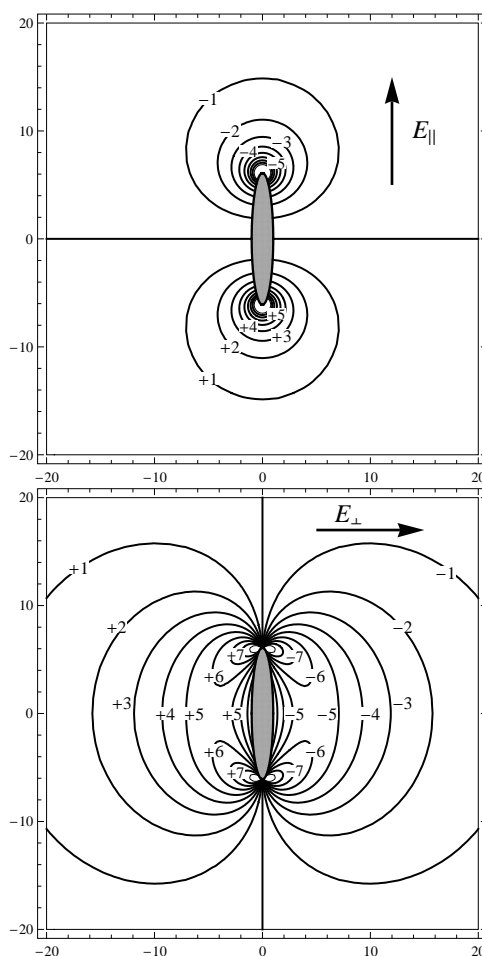


Figura 6.11: Líneas de igual valor de la variación de fuerza iónica normalizada $\delta\bar{n} = 10^7 \frac{\delta n}{n_0 E_0}$ para la componente paralela del campo con el eje de simetría (arriba) y perpendicular con este (abajo). Las coordenadas de posición se expresan en unidades de b . Valores utilizados: $b = 45$ nm, $r = 6.1$, 0.5 mM KNO_3 , $\zeta = 100$ mV.

esferoides se solapan poco con las de otras partículas.

Un punto de discusión muy interesante es el que se refiere a la comparación de los parámetros obtenidos mediante las dos técnicas experimentales. Los dos valores del potencial zeta obtenidos con LFDD son considerablemente distintos entre sí, así como respecto del único ζ obtenido mediante movilidad. Sin embargo, y aunque con muchas reservas, vemos que un promedio sencillo de ζ_{\parallel} y ζ_{\perp} indica que estas diferencias no son tan importantes, ya que asumiendo una distribución aleatoria de las partículas en suspensión podemos hacer $\bar{\zeta} = (\zeta_{\parallel} + 2\zeta_{\perp})/3 \simeq 35$ mV, muy cercano al valor que se deduce de electroacústica. Con este potencial zeta promedio, obtenemos una conductividad superficial $K^{\sigma} \simeq 0.11 \times 10^{-9}$ S. El origen de dos valores de

potencial zeta en suspensiones de hematites no es claro. Mientras que existe evidencia experimental de que partículas de goetita poseen distintos grupos cargados en su superficie, como ya indicamos en el capítulo dedicado a su estudio, no hemos encontrado en la bibliografía ninguna evidencia similar en el caso de hematites, aparte del trabajo de Jiménez y cols. [102] donde se obtienen dos potenciales zeta diferentes en experimentos similares a los que aquí presentamos. Estos autores justificaron estas diferencias argumentando la existencia de conducción no despreciable en la capa de Stern, basándose en las diferencias entre los potenciales zeta obtenidos mediante permitividad eléctrica de baja y alta frecuencia y medidas de movilidad. De hecho, recientes cálculos rigurosos con esferas han demostrado que la presencia de conducción dentro de la capa de estancamiento tiene efectos muy significativos en la permitividad eléctrica de suspensiones pero no tanto en la movilidad electroforética [112]. Por tanto, esta conductividad adicional parece ser responsable del desacuerdo en los valores de ζ obtenidos mediante cada técnica, e incluso de la diferencia entre ζ_{\parallel} y ζ_{\perp} , ya que es de esperar que su contribución a las conductividades equivalentes $K_{p,i}^{\pm}$ sea también distinta para cada orientación.

Respecto de los tamaños característicos $L_{D,i}$ que hemos calculado, creemos que es un logro considerable el que hayamos determinado con precisión el valor correcto³ del semieje menor de los esferoides con LFDD y electroacústica, dadas las aproximaciones hechas en el desarrollo del Modelo I (en particular las de DCE delgada, despreciar el movimiento convectivo de iones y suposición de geometría esférica para tener en cuenta las interacciones).

Por el contrario, el tamaño del semieje mayor obtenido mediante LFDD es aproximadamente tres veces mayor que el que utilizamos como dato en los ajustes de movilidad dinámica, determinado mediante microscopía electrónica. No es sorprendente el que las medidas de movilidad se ajusten correctamente fijando el valor de a y usando como único parámetro b , ya que tanto la relajación de MWO como la caída inercial son bastante insensibles al valor del semieje mayor: por un lado, la relajación de MWO es un fenómeno de polarización de la interfase entre el electrolito neutro y la DCE, y si esta se puede considerar moderadamente delgada, esta polarización será independiente de la geometría de la partícula; por otro lado, como ya mencionamos anteriormente, para partículas suficientemente alargadas la caída inercial depende exclusivamente del tamaño del semieje menor, siendo el caso extremo el de cilindros infinitamente largos que se comportan como esferas de radio $R = (3/2)b$ [28]. No parece razonable justificar este hecho sobre la base del efecto perturbador de la polarización de electrodos, dado que no se observa (como sería de esperar en ese caso) una tendencia del valor aparente de $\omega_{\alpha,LF}$ hacia valores menores de los indicados por el semieje mayor, al crecer la fuerza iónica. De hecho, en la Sección 6.2 hemos observado justo lo

³Con *valor correcto* hacemos mención al determinado mediante microscopía electrónica

contrario, es decir, la mayor perturbación de la EP ha desplazado el valor medido de $\omega_{\alpha,LF}$ hacia valores ligeramente más elevados. En cualquier caso, los espectros de la permitividad obtenidos a pH 3.7 indican de forma muy clara la frecuencia característica de la relajación alfa, que además coincide con el que podemos estimar de las medidas de birrefringencia.

Por tanto, parece claro que el valor de $\omega_{\alpha,\parallel}$ que hemos obtenido es correcto, y que el desacuerdo del tamaño característico que se deriva de este con el real tampoco es atribuible a que la suspensión se encuentre agregada. Salvando las ya mencionadas carencias del modelo teórico utilizado, podemos argumentar que la presencia de conductancia en la capa de Stern o de una distribución no homogénea del potencial zeta sobre la partícula harían que el tiempo de relajación $\tau_{\alpha,\parallel}$ dependiera no solo de la medida del semieje mayor. La investigación de estos aspectos (y, en general, la obtención de un modelo riguroso) va más allá de los objetivos alcanzables en esta etapa de nuestro trabajo.

6.4. Conclusiones

En este capítulo hemos presentado una extensa serie de resultados experimentales sobre la respuesta electrocinética en campo alterno de suspensiones de partículas alargadas de hematites, referidos la mayor parte de ellos a situaciones en las que se producen interacciones de diversa naturaleza entre las partículas. Hemos discutido ampliamente todas las características observadas, identificando cómo afectan la carga superficial (controlada por el pH de la solución), la fuerza iónica y la concentración de partículas a los distintos procesos de polarización que ocurren en estas suspensiones.

Las medidas de LFDD nos han permitido identificar dos relajaciones alfa, asociadas a las dos diferentes dimensiones características. Las medidas de birrefringencia eléctrica en suspensiones diluidas apoyan esta interpretación, proporcionando valores similares de las frecuencias características.

Las interacciones entre partículas en el rango de baja frecuencia se deben al solapamiento de las nubes de polarización de concentración de distintas partículas. El efecto de la concentración de partículas sobre estas interacciones es muy distinto para las dos componentes de la polarización, dando lugar a tendencias muy distintas en la dependencia con ϕ del incremento dieléctrico y la frecuencia característica de la relajación alfa. En particular, dentro del rango estudiado de ϕ , la polarización de concentración de la componente perpendicular se ve mucho más afectada por la cantidad de partículas que la de la componente paralela del campo con el eje de simetría de las partículas. Esta discrepancia parece ser debida a que la asimetría en la geometría de las partículas se traslada a la de las nubes de polarización de concentración, de modo que las interacciones laterales ocurren cuando las partículas se encuentran alejadas entre sí. Además de esta asimetría, la

verosímil presencia de clusters, de modo que las partículas alargadas se encuentran localmente alineadas, daría lugar también a interacciones laterales más intensas, justificando también los resultados obtenidos.

El Modelo I desarrollado en el Capítulo 3 nos ha permitido extraer información valiosa para evaluar las propiedades de estas suspensiones, como son el potencial zeta de las partículas, su forma y tamaño. La modificación realizada de los modelos electrocinéticos de suspensiones diluidas de esferoides para considerar interacciones entre ellas permite interpretar coherentemente los resultados obtenidos, a pesar de que el tratamiento realizado está basado en argumentos válidos solo para esferas. Sin embargo, al mismo tiempo se ha puesto de manifiesto la necesidad de desarrollos específicos para esferoides, que incluyan la asimetría de las nubes de polarización al considerar las interacciones.

Para finalizar, conviene comparar brevemente los resultados obtenidos en este capítulo con los que presentamos en el anterior referentes a suspensiones de goetita. Las partículas de goetita y las de hematites son dos sistemas muy similares en cuanto a naturaleza química, forma y tamaño. Su respuesta electrocinética muestra tanto similitudes como notables diferencias, que detallamos a continuación:

- Los dos sistemas muestran dos relajaciones alfa en el espectro de baja frecuencia, asociados a las dos dimensiones características de las mismas. La frecuencia característica de la relajación alfa de alta frecuencia es muy parecida en ambos casos, por ser prácticamente iguales los semiejes menores de las partículas de goetita y hematites. Las significativas diferencias entre las frecuencias características de baja frecuencia parecen ser debidas a la presencia de agregados en la suspensión debido a la no uniformidad de la carga superficial.
- Aunque en ambos casos observamos que el incremento dieléctrico de la relajación LF es mayor que el de la HF, esta desigualdad se hace muy acusada en las suspensiones de goetita ($\Delta\varepsilon_{\alpha,LF} \gg \Delta\varepsilon_{\alpha,HF}$). Dado que las magnitudes del potencial zeta en los dos casos son muy parecidos (los valores de movilidad son muy similares), vemos que el tamaño característico de las partículas en suspensión influye fuertemente no solo en la frecuencia característica, sino también en el valor del incremento dieléctrico.
- Los resultados de los experimentos de electroacústica son muy similares, presentando valores muy parecidos del módulo de la movilidad y de las frecuencias características de la caída inercial y la relajación de MWO. Este hecho, contrapuesto a las notables diferencias entre los espectros de permitividad de los dos sistemas, refuerza la consideración hecha al final del Capítulo 5 de la diferente interpretación que debemos hacer sobre los experimentos de LFDD y electroacústica, y

de las magnitudes que obtenemos a partir de las mismas, en el caso de suspensiones concentradas: mientras que la movilidad dinámica se puede interpretar considerando el movimiento individual de partículas más interacciones con vecinas, la permitividad eléctrica es un fenómeno colectivo, en el que los flujos iónicos responsables de los elevados incrementos dieléctricos debidos a la polarización de concentración ocurren a escalas mayores que el tamaño de partículas individuales.

Capítulo 7

Conclusiones

Resumimos a continuación las aportaciones que creemos que son más relevantes del presente trabajo. Las dividimos en tres bloques, referidos al tratamiento teórico de la electrocinética de partículas esferoidales y la consideración de las interacciones entre ellas, los que obtenemos del estudio experimental de suspensiones de los dos tipos de partículas alargadas que hemos utilizado, goetita comercial y hematites monodispersa sintetizada en el laboratorio.

Así, respecto del tratamiento teórico de la electrocinética de suspensiones concentradas de esferoides, podemos destacar:

- Los dos modelos electrocinéticos considerados tienen una diferencia fundamental en la región del espectro de frecuencias donde se observa la polarización de concentración: uno de ellos predice dos procesos diferentes de relajación mientras que del otro se obtiene un único tiempo característico, determinado principalmente por el tamaño del semieje menor b .
- Cuando la frecuencia del campo aplicado es mayor que las frecuencias características de los procesos alfa, de modo que la polarización de concentración no puede ocurrir, los dos modelos proporcionan valores muy similares de las magnitudes de interés. Ello se debe a que los mecanismos de polarización eléctrica en ese rango de frecuencias dependen poco del tamaño del semieje mayor a .
- Hemos modificado estos modelos, desarrollados para suspensiones diluidas, para considerar interacciones entre partículas cuando las suspensiones son moderadamente concentradas, de modo que no se produce solapamiento de las dobles capas eléctricas de distintas partículas. En particular, estas modificaciones nos permiten evaluar cómo afecta la concentración de partículas al incremento dieléctrico y la frecuencia característica de la relajación alfa, y a la movilidad dinámica cuando la frecuencia del campo aplicado es mayor que la de la relajación alfa.

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

- El espectro dieléctrico de baja frecuencia de suspensiones moderadamente concentradas de partículas alargadas de goetita presenta dos relajaciones dieléctricas, siendo el incremento dieléctrico de la de menor frecuencia mucho mayor que el de la relajación de frecuencia más elevada.
- Las notables diferencias observadas entre las dos relajaciones son una clara evidencia de la presencia de agregados en estas suspensiones, que aparecen como consecuencia de que la distribución de carga superficial de las partículas de goetita no es homogénea.
- Es posible asociar la relajación de menor frecuencia característica a la polarización de concentración en la dirección del semieje mayor de las partículas o sus agregados, y la de mayor frecuencia al semieje menor.
- Las medidas electroacústicas realizadas (en el intervalo de frecuencias 1-18 MHz) permiten detectar las frecuencias características de la relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski y de la caída inercial.
- Nuestros experimentos indican que la goetita tiene su punto isoeléctrico a valores de pH ligeramente superiores a 8, y que los efectos electrocinéticos (incremento dieléctrico y movilidad) se intensifican cuando nos alejamos de este valor hacia situaciones de pH ácido. El pH parece tener poco efecto sobre las frecuencias características de las relajaciones alfa y MWO.
- El efecto de la fuerza iónica es el mismo que se observa cuando se estudian suspensiones de esferas duras: el potencial zeta disminuye cuando aumentamos la fuerza iónica, debido a la compresión de la DCE, y la frecuencia característica de la relajación de MWO aumenta, al aumentar la conductividad del medio.
- Los experimentos de LFDD muestran que el incremento dieléctrico crece linealmente con la cantidad de partículas y que las frecuencias características de la relajación alfa no se ven afectadas, por lo que aceptamos que no se produce solapamiento de las regiones de fuerza iónica perturbada por la polarización de concentración. Respecto de las medidas electroacústicas, la movilidad electroforética disminuye debido a las interacciones entre partículas, sin que se observen diferencias en las frecuencias características de la relajación de MWO y la caída inercial.

Finalmente, los resultados obtenidos con esferoides monodispersos de hematites se pueden resumir como sigue:

- Al igual que en el caso de suspensiones de goetita, el espectro dieléctrico de baja frecuencia de suspensiones moderadamente concentradas de partículas alargadas de hematites también presenta dos relajaciones dieléctricas, aunque la diferencia en sus incrementos dieléctricos no es tan acusada. De hecho, cuando la carga superficial no es muy alta, estos toman valores muy similares.
- Las frecuencias características de las relajaciones alfa que obtenemos mediante LFDD coinciden con las que estimamos a partir de medidas de birrefringencia eléctrica en condiciones diluidas, donde además hemos comprobado que no existe agregación estudiando su coeficiente de difusión rotacional. Así, afirmamos que los valores medidos son buenas estimaciones de estas magnitudes.
- La parte del espectro de la movilidad dinámica accesible experimentalmente muestra la existencia de frecuencias características de la relajación de Maxwell-Wagner-O'Konski y de caída inercial. Estas frecuencias toman valores muy parecidos a los obtenidos para suspensiones de goetita, como era de esperar dada su similitud en forma, tamaño y composición química.
- El tamaño que podemos estimar a partir de la frecuencia característica de la caída inercial coincide con el observado mediante microscopía electrónica, dispersión de luz y determinaciones del coeficiente de difusión rotacional. Por tanto, podemos concluir que la agregación en el caso de suspensiones concentradas en las condiciones estudiadas no es significativa.
- La cantidad de partículas en suspensión hace disminuir la movilidad dinámica en todo el intervalo de frecuencias, sin efectos aparentes sobre las frecuencias características de la relajación de MWO y la caída inercial. A pesar de lo limitado del espectro electroacústico accesible, uno de los modelos considerados en este trabajo describe apropiadamente este hecho.
- La fracción de volumen de sólidos tiene efectos muy notorios sobre la permitividad eléctrica de baja frecuencia de estas suspensiones. Los efectos observados indican claramente que se han alcanzado concentraciones tales que el solapamiento de las nubes de polarización de concentración es considerable, especialmente en la dirección perpendicular al eje de simetría de las partículas.
- Los efectos de las interacciones sobre la polarización en la dirección perpendicular son similares a los que se observan para esferas, lo que

no ocurre para orientación paralela. Puede argumentarse que sólo se produce solapamiento de las regiones de polarización en la dirección paralela cuando las partículas se encuentren muy cerca entre sí. Ello hace que sea difícil observar un efecto significativo de la fracción de volumen sobre la frecuencia característica de la relajación α .

- La inclusión de las interacciones entre partículas esferoidales puede llevarse a cabo satisfactoriamente si definimos una fracción de volumen equivalente, de modo que se tengan en cuenta las consideraciones hechas sobre la geometría de las nubes de polarización de concentración.

**ELECTROKINETICS OF
CONCENTRATED
SUSPENSIONS OF
SPHEROIDAL
NANOPARTICLES**

Chapter 1

Introduction

The knowledge of colloids and interfaces is over 2000 years old, but it is just during the latest 50 years that we can reasonably speak of a *Colloid Science* in its own right. This is because advances in such different sciences as Electromagnetism and fluid dynamics or chemical synthesis and chemical physics of interfaces haven't given a true basis to our understanding of disperse systems, and have allowed us to perceive that in the complex mesoscopic world of colloidal dispersions, phenomena taking place at the interfaces play a fundamental role in the macroscopic behavior of these systems. The main reason for that was already pointed out by Freundlich at the early 20th century, when he claimed that the essence of such systems is the existence of large interfacial areas (hence large surface energies), and its concomitant phenomenon of adsorption.

In addition, since the beginning of the 19th century it is known that solid particles dispersed in an aqueous or polar medium move along the lines of force under the action of an electric field. This proves that the particles are charged and, because of the high surface areas involved, their charge often dominates the physical behavior of these systems. Direct experimental access to the particle charge is frequently difficult or even impossible, but since Helmholtz's time it was known that a connection could be established between the electrical structure of the interface and a number of phenomena and techniques in which the response of the interfaces to external fields is evaluated. These are the so called *Electrokinetic Phenomena* [1, 2, 3], in which mass and charge transport is associated to the relative tangential motion of two phases. In spite of its two hundred years long history [4], we are presently witnessing a true revolution in both theoretical and experimental aspects of Electrokinetics. This has led to a large number of applications dealing with the explanation and control of the behavior of liquids and colloidal suspensions in a variety of situations [5, 6, 7, 8].

In addition to fields of very recent development like micro- and nanofluidics, there is a continued research effort involved in improving our knowl-

edge about Electrokinetics. Let us mention, as examples, considerations of the finite size of ions [7, 9] or the investigation of “soft interfaces” [10, 11]. The application of electrokinetic techniques to biological processes is of great interest, dielectric spectroscopy being particularly promising [12, 13, 14].

The study of *concentrated suspensions* is a less explored field regardless of their technological and fundamental importance. For instance, a large number of suspensions of industrial interest (paints, ceramics, drugs, soils) are concentrated [15]. Another important field is that of *Smart fluids* such as Magnetorheological suspensions [16, 17] or Electrorheological systems [18, 19], whose flow properties change rapidly and reversely when subjected to magnetic or electric fields, respectively. Electrokinetic effects are also present in situations where non homogeneous electric fields allow the separation, mixing, or concentration of dispersed particles [20, 21].

Very frequently, these applications require techniques for the characterization of the physical state of the suspension, regarding stability, particle size distribution, surface charge and so on. The use of light scattering techniques has limited applicability in concentrated or turbid suspensions [22], and for these reasons methods based on the determination of some electrokinetic properties to carry out the characterization in such situations are gaining wide acceptance. In this respect, the development of electroacoustic techniques [23], and the recent advances in the determination of the low frequency permittivity of suspensions [24] must be mentioned. While a number of theoretical studies on these subjects exist for diluted suspensions [25, 3], rigorous treatments applicable to concentrated systems are more recent and scarce [26].

Another deficiency in the development in Electrokinetics deals with the geometry of the dispersed particles. Some studies can be mentioned concerning the electrophoresis of spheroids [27, 28, 29], or the electric permittivity of their suspensions [30]. However, the study of the electrical polarization of such systems has gained interest only recently [31, 32], even though polarization is determinant in the evaluation of the forces acting on the particles upon application of an external field.

Thus, it appears an interest step forward the consideration of the Electrokinetics of concentrated suspensions of such kind of particles. Their shape anisotropy will manifest in their interactions, leading to unusual behaviors in their orientation [33] and structure [34]. Their theoretical study is not an easy task, and in fact even the polarization of a single particle cannot be analytically solved, and only involved numerical routines allow approximated solutions of the problem [31]. It appears hence interesting to contribute an exhaustive experimental study of the Electrokinetics of non spherical particles, suggesting possible polarization and interaction mechanisms and eventually contributing to the development of future theoretical treatments.

1.1. Objectives and work plan

The above considerations lead us to setting up the following structure of this Thesis.

In Chapter 2 we provide a review of the fundamentals of the Electrokinetics of suspensions of spheres. Extension to non spherical particles (specifically prolate and oblate spheroids) is dealt with in Chapter 3, where some ideas will be offered of the possible ways to take into account particle interactions.

Chapter 4 includes the description of the materials and experimental techniques employed. Our study will focus on two iron oxides similar in shape and size: goethite (commercially available and considerably polydisperse) and hematite (synthesized for this work and very monodisperse in size and shape). The electrophoretic mobility, electroacoustics, dielectric spectroscopy and electric birefringence will be the techniques used.

The experimental results obtained are detailed in Chapters 5 and 6. In the first one we perform a systematic study of the effect of the surface charge, ionic strength and volume fraction of goethite particles on the low frequency permittivity and the high frequency dynamic mobility of the suspensions. It will be shown that the joint study of the two phenomena allows the detection and analysis of the principal polarization mechanisms leading to alpha (or concentration polarization) and Maxwell-Wagner-O’Konski (or double layer polarization) relaxations.

Finally, in Chapter 6 it is shown that moderately concentrated (up to 20% in volume) suspensions of spheroidal hematite constitute a good example of “model systems”, close to the ideal case of theoretical treatments.

Chapter 2

Electrokinetic phenomena

2.1. The equilibrium electric double layer

It is an almost universal fact that when a surface is placed in contact with an electrolyte solution, several mechanisms contribute to the generation of an interfacial electric charge. This in turn gives rise to a volume distribution of charge neutralizing the surface charge density. This structure is known as *electric double layer* (EDL). The solution in contact with the surface contains primarily ions with opposite sign to that of the surface, or *counterions*, so that the total charge in the EDL is zero. The characteristic distance at which the electric field provoked by the surface charge is screened is inversely proportional to the square root of the ionic concentration, that is, the larger the ion concentration the thinner the double layer. Although its physical origin is easy to understand, its rigorous explanation is far from simple, even in equilibrium conditions. Fig. 2.1 is a schematic representation of the regions in which the EDL is classically subdivided. On the surface or in its immediate vicinity we find the charges constituting the surface charge, with density σ_0 . The potential (referred to the bulk solution, far from the interface) at this position is known as surface potential, ψ_0 . Immediately beyond there can be a layer of specifically adsorbed ions, which are admitted to be (at least partially) dehydrated. The location of these ions (β_1 from the surface in Fig. 2.1) is known as *Inner Helmholtz Plane*, IHP, with charge density σ_i . The layer containing these ions is known as *Stern layer*, and access to the quantities characterizing it is typically very limited, and we must rather rely on theoretical models of varying sophistication.

Further out, the interactions of the ions with the surface are purely electrostatic. This new region, the *diffuse layer*, begins at a distance β_2 , roughly the radius of a hydrated ion. The surface located at β_2 is known as *Outer Helmholtz Plane*, OHP. The potential in such position is the Stern or diffuse potential, ψ_d , and its corresponding charge density is denoted σ_d . This is the amount of surface charge at the OHP if the volume charge at

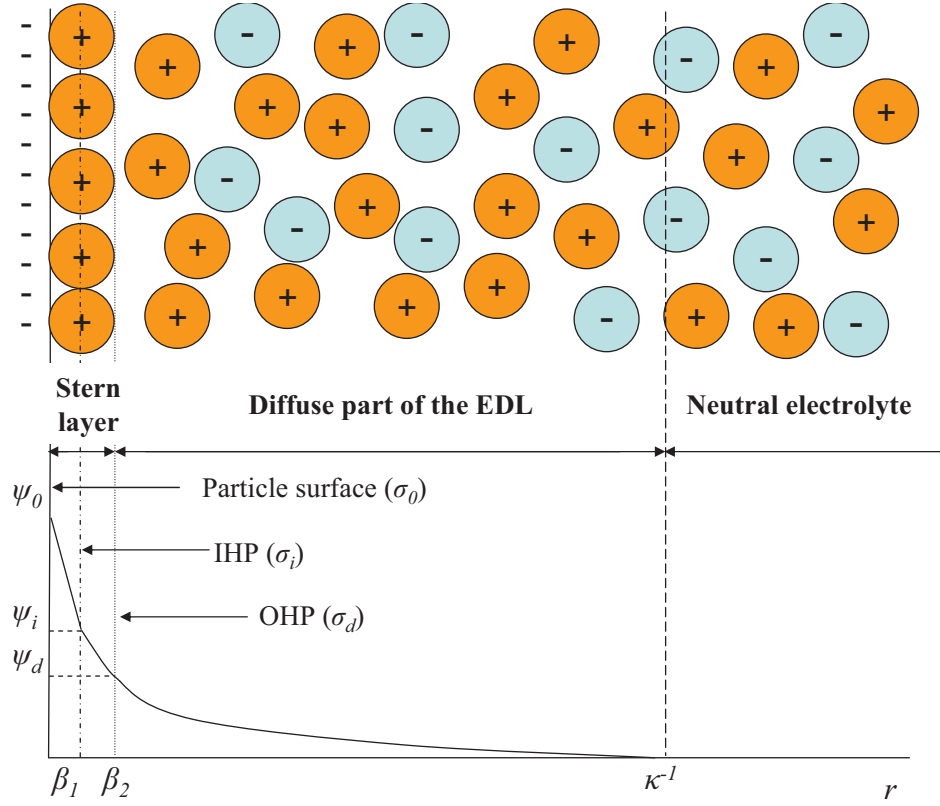


Figure 2.1: *Equilibrium structure of the EDL.*

the diffuse layer would be accumulated on the surface. An electroneutrality condition would hence read:

$$\sigma_0 + \sigma_i + \sigma_d = 0 \quad (2.1)$$

The space distribution of ions in the diffuse region is described by the Gouy-Chapman treatment, in which ions are considered point charges and non-interacting. The equilibrium between electrostatic attraction to the surface and diffusion tending to equalize ionic concentrations leads to:

$$-ez_k \nabla \psi(\mathbf{r}) - k_B T \nabla \ln n^k(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.2)$$

Here e is the elementary charge, z_k is the valence of the k -th ionic species, $\psi(\mathbf{r})$ is the electrical potential at position \mathbf{r} , k_B is Boltzmann constant, T is temperature and $n^k(\mathbf{r})$ is the number concentration of the k -th type ions at position \mathbf{r} . The Boltzmann distribution describes the ion concentrations:

$$n^k(\mathbf{r}) = n_0^k \exp\left(-\frac{z_k e \psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

a result obtained from the integration of the previous equation subject to the condition $n^k(\mathbf{r}) = n_0^k$ when $\psi = 0$, n_0^k being the number of ions per unit volume far from the interface. Finally, using Poisson equation and eq. 2.3 one has:

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_m}\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_m}\sum_{k=1}^N ez_k n_0^k \exp\left(-\frac{ez_k\psi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

ε_0 being the electric permittivity of vacuum, ε_m the relative permittivity of the medium, $\rho(\mathbf{r})$ is the charge density at \mathbf{r} and N is the total number of ionic species. It can be shown that for small surface potential ($\frac{e\psi_0}{k_B T} < 1$), the potential distribution around a sphere of radius a is:

$$\psi(r) = \psi_0 \frac{a}{r} e^{-\kappa(r-a)} \quad (2.5)$$

where

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_m k_B T}{\sum_{k=1}^N n_0^k (z_k e)^2}} \quad (2.6)$$

(often denoted λ_D as well). From eq. 2.5 it can be deduced that κ^{-1} (Debye length) is a measure of the thickness of the diffuse part of the EDL.

2.2. Electrokinetic phenomena: generalities

As mentioned above, it is not in general possible to measure directly the quantities characteristic of the EDL. In our work we will follow a strategy based on provoking the relative motion between the (charged) liquid adjacent to the surface and the surface itself. Phenomena based on this induced relative motion are generally known as *electrokinetic phenomena*, while *electrokinetic techniques* are the methods based on them.

Let us consider a flat solid-liquid interface and a constant electric field \mathbf{E} applied parallel to it. As previously described, the EDL is not neutral, and the field is effectively acting on a charged liquid, this leading to a motion of the latter. This is the electrokinetic phenomenon known as *electro-osmosis*. Together with its reciprocal effect, *electrophoresis* (or migration of suspended particles under the action of the field in a stationary liquid), it was first studied in the early 19th century by a German scientist, in Russia at that time, Ferdinand Friedrich Reuss. He carried out a number of experiments on clays, using the just discovered Volta cell, and published his results in the “Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou” [4].

The above description is only valid in the diffuse region of the EDL. The liquid adjacent to the surface interacts strongly with it, and it is an experimental fact that it constitutes a *stagnant layer* which is stationary

with respect to the solid. It can be said that the viscosity η of the liquid behaves according to a step function, by virtue of which an abrupt increase is observed from its bulk value to an infinite value close to the surface. Both behaviors are separated by the so-called *slip plane*, in which the electric potential (*electrokinetic potential*) has traditionally named *zeta potential* ζ . The location of the slip plane is identified (approximately) with the OHP, at β_2 .

2.2.1. Non-equilibrium structure

Having described the equilibrium structure of the EDL (2.1), we now turn to the evaluation of its structure in the presence of applied external fields, an electric field, say. Its presence produces a perturbation $\varphi(\mathbf{r})$ in the equilibrium potential $\psi_0(\mathbf{r})$, as follows:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

If \mathbf{d} is the dipole moment induced by the field, we can write, for the case of a spherical particle:

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

where E is the modulus of the field, and θ is the angle between the field and the position vector \mathbf{r} . It is useful and convenient to define the dipole coefficient C which, for a spherical particle, is given by:

$$\mathbf{d} = 4\pi\epsilon_m\epsilon_0 a^3 C \mathbf{E} \quad (2.9)$$

Because of the information contained in C regarding the processes occurring at the interface, it is very illustrative to consider the time evolution of the value of C after application of the field. The first process taking place is the polarization of electron clouds, after 10^{-15} s, i.e., out of the reach of our interest, and for the sake of this work it can be considered instantaneous (see Fig. 2.2).

Considering the difference between the permittivities of particles (ϵ_p) and medium (ϵ_m), surface charges are generated at opposite poles of the interface, with signs depending on the relationship between the permittivities. thus, after a time lapse of about 10^{-11} s, the dipole coefficient reads [38]:

$$C_{\text{perm}} = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \quad (2.10)$$

If the conductivities of the two materials are different, migration of charge carriers in them leads to the generation of charge accumulation at the interface, as illustrated in Fig. 2.3, for the case $K_p > K_m$.

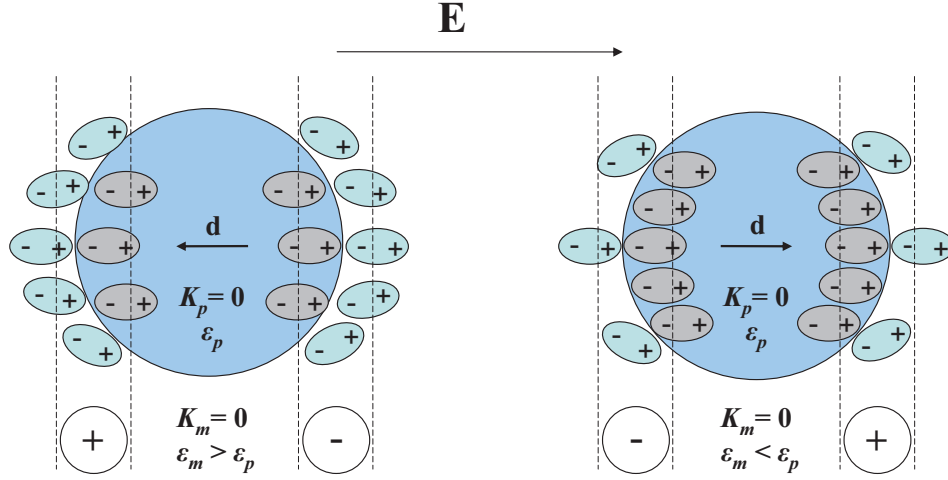


Figure 2.2: Schematic representation of the electric dipoles associated to bound charges at the dielectric-dielectric interface.

After the proper time has elapsed, according to the Maxwell-Wagner theory [39, 40], the dipole coefficient depends on the conductivity contrast between particle and medium:

$$C_{\text{cond}} = \frac{K_p - K_m}{K_p + 2K_m} \quad (2.11)$$

Even if, as in our case, the particles are non-conducting, the presence of the double layer introduces an extra conduction mechanism which, although located at the interface, and characterized by a surface conductivity K^σ , can be ascribed to the particles, as first suggested by O’Konski [41]. This author proposed an effective particle conductivity given by:

$$K_p^{\text{eff}} = 2K^\sigma / a \quad (2.12)$$

The Maxwell-Wagner theory modified to account for the presence of this conductivity is known as Maxwell-Wagner-O’Konski (MWO) theory. It is based on the assumption that the electric field outside the EDL is the same in the actual situation and in a model one in which the particle is assumed to be made of conducting material with size $a + \kappa^{-1}$ and conductivity K_p^{eff} . C. Grosse’s chapter in Ref. [42] gives details on such electric field distribution. The importance of the conduction in the EDL can be quantified through the dimensionless *Dukhin number* $Du = K^\sigma / aK_m$, first introduced by Bikerman, so denominated in honor of S.S. Dukhin, who generalized its use by the name *Rel*.

In this situation, eq. 2.11 now reads:

$$C_{\text{cond}} = \frac{K_p^{\text{eff}} - K_m}{K_p^{\text{eff}} + 2K_m} = \frac{2Du - 1}{2Du + 2} \quad (2.13)$$

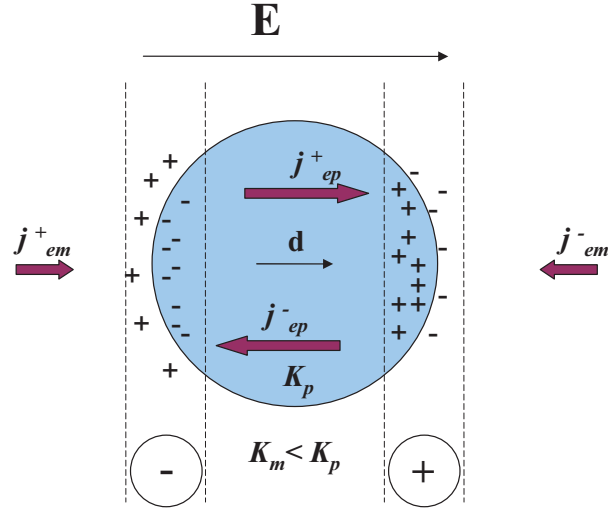


Figure 2.3: Dipole originated by electromigrational fluxes of free charges in the case $K_p > K_m$. j_{ep}^{\pm} , j_{em}^{\pm} : fluxes in particle and medium, respectively.

The characteristic time for the polarization associated to charge accumulation is similar to that required to charge a capacitor:

$$\tau_{MWO} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_p + \varepsilon_0 \varepsilon_m}{K_p^{\text{ef}} + K_m} \quad (2.14)$$

which, in the usual case of $\varepsilon_p \ll \varepsilon_m$ y $K_p^{\text{ef}} \ll K_m$, takes the approximate form $\tau_{MWO} \simeq \varepsilon_0 \varepsilon_m / K_m$, being of the order of 10^{-7} s.

The latest process (the one with longest characteristic time) to take place is due to the fact that the transport numbers of coions and counterions differ inside the EDL:

$$t^{\pm} = \frac{z_{\pm} D^{\pm} e^{\frac{z_{\pm} e \psi}{k_B T}}}{z_+ D^+ e^{-\frac{z_+ e \psi}{k_B T}} + z_- D^- e^{\frac{z_- e \psi}{k_B T}}} \quad (2.15)$$

whereas they are practically identical far from the double layer:

$$t_{\infty}^{\pm} = \frac{z_{\pm} D^{\pm}}{z_+ D^+ + z_- D^-} \quad (2.16)$$

In particular, in the vicinity of the surface the charge flows are almost exclusively associated to counterions (anions if the particle is positive, \mathbf{j}_{es}^-), and only a small fraction is due to coions (\mathbf{j}_{es}^+). On the contrary, both are equal outside the EDL. This produces a continuous increase of salt concentration on one side of the particle, and a depletion on the other. A steady state is reached when diffusive flows counterbalance these *concentration polarization* clouds. Fig. 2.4 illustrates these processes in the case of a positively charged particle under an electric field pointing from left to right.

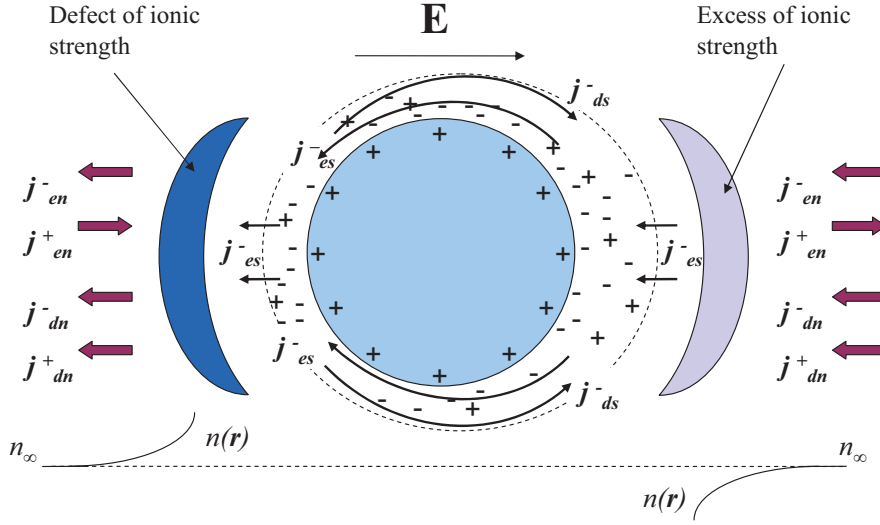


Figure 2.4: Schematics of the electromigrational and diffusive fluxes of ions in the vicinity of the interface. \mathbf{j}_{dn}^{\pm} (\mathbf{j}_{en}^{\pm}): diffusive (electromigrational) fluxes outside the EDL; \mathbf{j}_{ds}^{\pm} (\mathbf{j}_{es}^{\pm}): diffusive (electromigrational) fluxes in the EDL; $n(\mathbf{r})$: neutral salt concentration outside the EDL; n_{∞} : electrolyte concentration far from the interface. The EDL (dotted line surrounding the particle) appears thinner (thicker) on the left (right) pole due to the larger (smaller) ionic strength as a consequence of concentration polarization.

The characteristic time required for the establishment of these fluxes is that required for the diffusive transport of ions along distances of the order of the particle radius:

$$\tau_{\alpha} \simeq \frac{a^2}{2D_{\text{ef}}} \quad (2.17)$$

where the subscript α is typically used for denoting this process. D_{ef} is the effective diffusion coefficient:

$$D_{\text{ef}} = \frac{2D^{+}D^{-}}{D^{+} + D^{-}} \quad (2.18)$$

For a particle 100 nm in radius and if $D_{\text{ef}} \simeq 2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, we obtain $\tau_{\alpha} \simeq 10^{-4} \text{s}$.

Note that concentration polarization reduces the strength of the induced dipole coefficient C_{cond} for two reasons:

1. The double layer gets thinner (thicker) in the high (low) concentration pole: the EDL loses its spherical geometry and a dipole pointing against the field is produced.
2. Tangential diffusive fluxes in the EDL rearrange the counterion distribution, effectively reducing the contribution of the MWO polarization.

We note that, in addition to diffusive ion flows, convective ones might be, at first sight, also significant: capillary osmosis in the EDL (liquid flow produced by the drag associated to the flow of ions induced by the concentration polarization) acts equally on counterions and coions, and it might reduce the salt accumulation. A simple analysis shows, however, that this is not the case [43], as only the normal component of the fluid velocity contributes to the reduction of the concentration gradient, and such component is very small in the vicinity of the interface. Neglecting this convection contribution, it can be shown that the following contribution that has to be added to the dipole coefficient because of concentration polarization is, assuming thin double layer ($\kappa a \gg 1$) [43]:

$$C_{\text{cp}} = -\frac{3}{2} \frac{Du^2}{(2Du + 1)(Du + 1)} \quad (2.19)$$

It is finally very instructive to estimate the limiting values of the dipole coefficient as a function of the time elapsed after the application of the field:

$$C = \begin{cases} C_{\text{perm}} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} & t \ll \tau_{MWO} \\ C_{\text{cond}} = \frac{2Du - 1}{2Du + 2} & \tau_{MWO} \ll t \ll \tau_\alpha \\ C_{\text{cond}} + C_{\text{cp}} = \frac{1}{2} \frac{Du - 1}{2Du + 1} & t \gg \tau_\alpha \end{cases}$$

And, as a function of the characteristics of the phases in contact::

- $t \ll \tau_{MWO}$

$$C_{\text{perm}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} & \varepsilon_p/\varepsilon_m \ll 1 \\ 0 & \varepsilon_p/\varepsilon_m = 1 \\ -1 & \varepsilon_p/\varepsilon_m \gg 1 \end{cases}$$

- $\tau_{MWO} \ll t \ll \tau_\alpha$

$$C_{\text{cond}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} & Du \ll 1 \\ 0 & Du = 1/2 \\ \frac{1}{4} & Du = 1 \\ 1 & Du \gg 1 \end{cases}$$

- $t \gg \tau_\alpha$

$$C_{\text{cond}} + C_{\text{cp}} = \begin{cases} -\frac{1}{2} & Du \ll 1 \\ 0 & Du = 1 \\ \frac{1}{4} & Du \gg 1 \end{cases}$$

2.2.2. The case of AC fields

Reciprocally to the study just described in the time domain, the relaxations in the dipole moment (or their associated dielectric spectra) can also be studied in the frequency domain: an applied field is assumed with frequency ω , $\mathbf{E}e^{j\omega t}$, with $j = \sqrt{-1}$. Phase difference effects will be taken into account by using complex quantities, including the dipole coefficient itself:

$$C^* = C' - jC'' \quad (2.20)$$

C' and C'' are real and frequency dependent, and for convenience the imaginary component is denoted $-C''$.

The frequency dispersion of the dipole moment obeys to the fact that polarization mechanisms cannot occur between two successive field inversions if the frequency is above a characteristic or relaxation value. The different frequencies are reciprocal from the characteristic times above defined:

- *Maxwell-Wagner-O'Konski relaxation*

When $\omega \ll \omega_{MWO} = 1/\tau_{MWO}$ electromigrational fluxes cannot redistribute ions in the EDL, and the dipole moment is controlled by the permittivity contrast.

- *α -relaxation*

Upon reducing the frequency of the field below ω_{MWO} , concentration polarization can occur and the real component of the dipole moment is reduced as mentioned. The associated relaxation occurs at frequencies around $\omega_\alpha = 1/\tau_\alpha$, for which the real part of the dipole coefficient tends to its steady state value $C_{\text{cond}} + C_{\text{cp}}$.

Fig. 2.5 shows the typical spectrum of C^* for latex spheres ($\varepsilon_p = 2$), $a = 100$ nm, $\zeta = 100$ mV with 5% volume fraction and 0.5 mM KCl, calculated using the model in Ref. [44]. Three different regions are clearly observed, separated by the two relaxations above described. Note that:

- At very high frequency the real part takes a value controlled by the permittivity ratio. In our case, it is close to $-1/2$, since $\varepsilon_p \ll \varepsilon_m$.
- Around ω_{MWO} C' increases towards a value determined by the Dukhin number. The imaginary component shows a maximum indicating the phase difference between the polarization mechanism and the field.
- For still lower frequencies, in the proximity of ω_α , C' experiences a decrease (concentration polarization always leads to a decrease in the dipole moment). At the same frequency, C'' displays another extremum, again an indication of phase differences in the polarization, whereas it tends to zero when $\omega \rightarrow 0$.

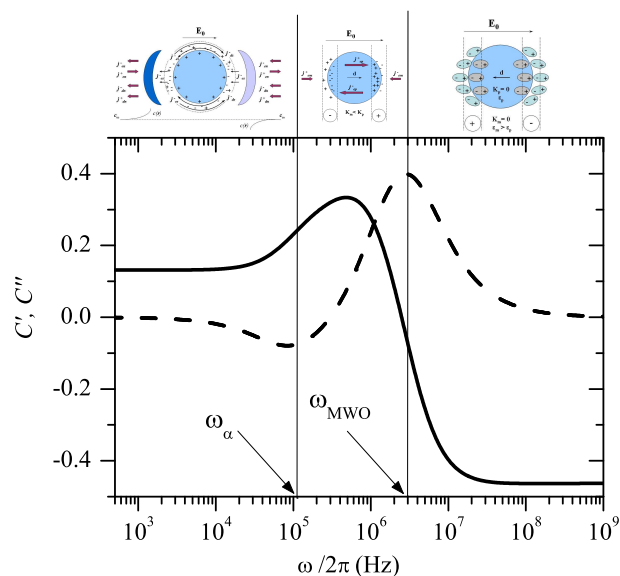


Figure 2.5: Real (solid line) and imaginary (dashed line) components of the dipole coefficient of latex spheres, 100 nm in radius, with 5% volume fraction, in 0.5 mM KCl, with $\zeta = 100$ mV. The characteristic or relaxation frequencies α and MWO are estimated from the extrema in C'' .

There are at least five electrokinetic techniques allowing to obtain the frequency spectrum of the dipole moment [42]:

- *Electroacoustics of colloidal dispersions.* These techniques involve the interaction between pressure waves and electric fields. Depending on which is the cause and which is the effect, two kinds of such phenomena can be distinguished. In the methods known as “Colloid Vibration Potential” (CVP) or “Colloid Vibration Current” (CVI) we measure the electric potential or electric current induced by a pressure wave. Reciprocally, by “Electrokinetic Sonic Amplitude” (ESA) we denote the determination of the amplitude and phase of the pressure wave induced by the action of an AC field on the particles and their double layers, differing in density. From these techniques the *dynamic* or AC mobility $u_e(\omega)$ can be obtained. Using suitable theoretical models it is possible to estimate from its spectrum the dipole coefficient, the zeta potential and the particle size distribution in the sample.
- *Complex impedance measurements.* In this instance, the complex, frequency dependent impedance of a suspension is measured and from this, knowing the geometry of the measurement device, the complex conductivity or complex permittivity of the suspension can be evalu-

ated for a range of frequencies.

- *Electric birefringence spectra.* Electric birefringence is the phenomenon by virtue of which an electric field applied to a suspension of optically anisotropic (for example, non-spherical) particles produces a partial orientation of the particles, and hence a different refractive index in presence and absence of the field. In more quantitative words: the refractive index is different for if the particles have their dipole moment oriented parallel or perpendicular to the direction of propagation of the light. This technique provides information about the *polarizability* of the particles (their EDL included), in turn related to the dipole coefficient, as we will find below.
- *Electro-rotation.* With this technique it is the imaginary component of the dipole moment that is sensed. A rotating field is applied to the particle and the out-of-phase induced dipole produce a torque on the particle, making it rotate.
- *Dielectrophoresis.* The polarized particle migrates in this case in an inhomogeneous field. The particle migrates either to the region of increasing field or viceversa, depending on the state of polarization of the interface. A suitable design of the cell and the electrodes allows manipulation of particles and biological cells.

2.3. Electrokinetic techniques

Four electrokinetic techniques, three of them in the frequency domain, will be used in this Thesis, with the purpose of electrically characterizing the suspensions. Below we give the fundamentals of them and the definition of the quantities involved. Their application to nonspherical particles will be discussed in the next chapter, whereas the experimental details are delayed to the Chapter 4.

2.3.1. Electrophoretic mobility

It is an experimental fact that a colloidal particle in suspension under the action of a constant electric field migrates in the direction of the field (or in the opposite, depending on the sign of its surface charge) at a constant velocity, the *electrophoretic velocity* \mathbf{v}_e . If the field strength is not very high (this condition is often fulfilled) the velocity is linearly dependent on the field, and the proportionally constant is the *electrophoretic mobility* u_e , perhaps the most universally used electrokinetic quantity:

$$\mathbf{v}_e = u_e \mathbf{E} \tag{2.21}$$

If the double layer is thin ($\kappa a \gg 1$) and the zeta potential (the Dukhin number, more strictly) is low, a simple expression can be obtained relating the mobility to the zeta potential:

$$u_e = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta \quad (2.22)$$

known as *Helmholtz-Smoluchowski (HS)* equation [42, 1]. The behavior of the electrophoretic mobility in arbitrary conditions of double layer and zeta potential can be seen in Fig. 2.6, based on the calculations, now classical, of O'Brien and White [48]. Note how as the zeta potential increases the mobility dependences are below the HS predictions, and a maximum is in fact present. This can be explained by considering that the general expression for the electrophoretic mobility in the case of thin double layers involves the dipole coefficient of the particle:

$$v_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C) E \quad (2.23)$$

When the potential increases so does the surface conductivity and hence the value of C . The decrease in $(1 - C)$ compensates the increase in ζ leading to the observed plateau. Furthermore, $(1 - C)$ does not tend to zero at high ζ because concentration polarization limits C to $1/4$ at most.

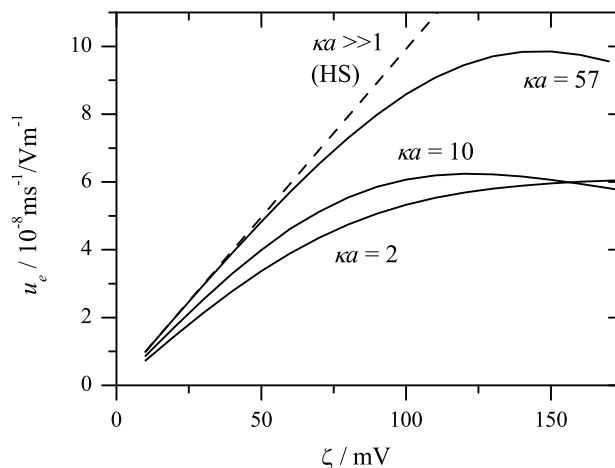


Figure 2.6: *The electrophoretic mobility of spherical particles as a function of zeta potential for several values of κa .*

2.3.2. Dynamic mobility: electrophoresis in AC fields

As repeatedly mentioned, the dipole coefficient depends on frequency, and, according to eq. 2.23, so will the *dynamic mobility* u_e^* with the clear

advantage, over classical DC mobility, that it carries information on the EDL polarization mechanisms, and even on the particle size distribution if the accessible frequency range allows it. This is so because the dynamic mobility is a complex quantity that can be expressed through a modification of eq. 2.23, considering the complex nature of the dipole coefficient (denoted C^* in this case) [45, 46, 47]:

$$u_e^* = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C^*) G^*(\omega) \quad (2.24)$$

The function G^* , complex as well, takes into account the inertia effects in the oscillatory motion of the particle in a viscous fluid. In the case of a sphere, it can be written as [48]:

$$G^* = \frac{1 + \lambda(\omega)}{1 + \lambda(\omega) + \frac{\lambda^2(\omega)}{9} \left(3 + 2 \frac{\Delta\rho}{\rho_m}\right)} \quad (2.25)$$

where $\Delta\rho = \rho_p - \rho_m$ is the density contrast between particles (ρ_p) and medium (ρ_m). The function $\lambda(\omega)$ corresponds to $k^* a$, where k^* is the complex wave vector of the pressure wave originated by the particles oscillations [49]:

$$\lambda(\omega) = (1 - j) \sqrt{\frac{\omega a^2 \rho_m}{2\eta}} \quad (2.26)$$

At very high frequencies, the dynamic mobility tends to zero as consequence of inertia. The characteristic frequency for this *inertial decrease* to develop is:

$$\omega_{in} = \frac{\eta}{\rho_m a^2} \quad (2.27)$$

Note that the solid lines in Fig. 2.7 show a set of relaxations similar to those of the dipole coefficient plotted in Fig. 2.5. In addition to the inertial relaxation, the MWO relaxation is clearly observed in u_e^* . The α process is hardly detected in dynamic mobility spectra. For this reason existing devices work in the MHz range. It is worth to observe that increasing ζ leads to an increase in the mobility for all frequencies, while larger sizes move the relaxations to lower frequencies, as expected from the equations 2.17, 2.14 and 2.27.

2.3.3. Electric permittivity and conductivity

The electric permittivity in disperse systems

Because they are heterogeneous systems, the definition of an electric permittivity of disperse systems in terms of the collectivity of microscopic

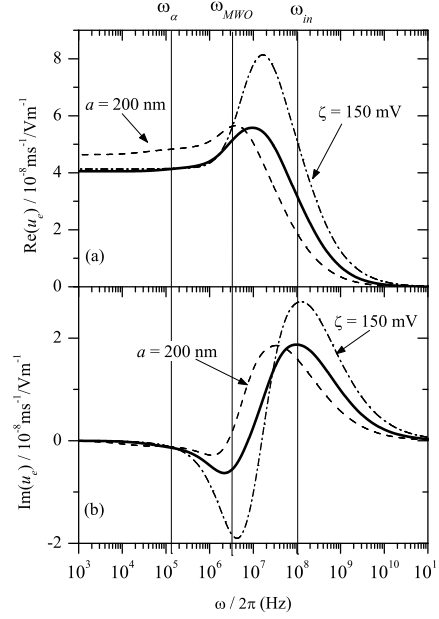


Figure 2.7: Real (a) and imaginary (b) components of the dynamic mobility in suspensions containing 5% v/v latex spheres 100 nm in radius with 100 mV zeta potential in 0.5 mM KCl (solid line). The other line types correspond to situations with the same parameters except for the one indicated.

quantities as the dipole moments of individual particles and EDLs, interacting or not, is not immediately obvious. We begin by using the notion of complex conductivity K^* by relating the average values of the current density \mathbf{J}^* (also complex) and the electric field [24]:

$$\langle \mathbf{J}^* \exp(j\omega t) \rangle = K^* \langle \mathbf{E} \exp(j\omega t) \rangle \quad (2.28)$$

where the averages are taken on a sufficiently large (as compared to the particle size) volume:

$$\langle \cdot \rangle = \frac{1}{V} \int \int \int_V (\cdot) dV \quad (2.29)$$

The AC current has two contributions, one linked to free carriers and another to displacement:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^* \exp(j\omega t) &= K_{DC} \mathbf{E} \exp(j\omega t) + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \\ &= K_{DC} \mathbf{E} \exp(j\omega t) + j\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 \mathbf{E} \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (2.30)$$

or:

$$K^* = K_{DC} + j\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 \quad (2.31)$$

after taking into account that $\mathbf{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \mathbf{E} \exp(j\omega t)$. $K_{DC} = K_m + \Delta K_{DC}$ is the DC conductivity, due to ions in solution (K_m), and to the EDLs, and to the mobility of the particles themselves (ΔK_{DC}). In addition, the *relative electric permittivity* of the suspension, ε^* , can be related to the dipole coefficient C^* . The Maxwell-Wagner model leads to the following mixture rule [39, 40, 42]:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) \frac{1 + 2\phi C^*(\omega)}{1 - \phi C^*(\omega)} \quad (2.32)$$

where ϕ is the volume fraction of solids. Reciprocally:

$$C^*(\omega) = \frac{K^*(\omega) - K_m^*(\omega)}{\phi(K^*(\omega) + 2K_m^*(\omega))} \quad (2.33)$$

with $K_m^*(\omega)$ the complex conductivity of the medium:

$$K_m^*(\omega) = K_m + j\omega \varepsilon_m^* \varepsilon_0 \quad (2.34)$$

A linear relationship with volume fraction is obtained at low ϕ values:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) (1 + 3\phi C^*(\omega)) \quad (2.35)$$

The role of the particles on the conductivity and permittivity is evaluated through the respective *increments* of these quantities:

$$\Delta K^* = K^* - K_m^* \quad (2.36)$$

$$\Delta \varepsilon^* = \varepsilon^* - \varepsilon_m^* \quad (2.37)$$

The conductivity and dielectric increments are related as follows:

$$\Delta \varepsilon^* = \frac{\Delta K^* - \Delta K_{DC}}{j\omega \varepsilon_0} \quad (2.38)$$

Finally, specific (per volume fraction) increments will be useful particularly in the case of low volume fractions:

$$\delta K^* = \frac{\Delta K^*}{\phi} = \frac{\Delta K' + j\Delta K''}{\phi} \quad (2.39)$$

$$\delta \varepsilon^* = \frac{\Delta \varepsilon^*}{\phi} = \frac{\Delta \varepsilon' - j\Delta \varepsilon''}{\phi} \quad (2.40)$$

where the real (') and imaginary (") of the complex quantities are explicitly distinguished. In addition, because the medium permittivity does not change with frequency in the range of interest for us, we will consider ($\varepsilon_m^* =$

ε_m) and using the fact that $K_{DC} = K^*(\omega = 0) = K_m (1 + 3\phi C^*(\omega = 0))$, we finally can relate the permittivity to the dipole coefficient:

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \\ &= \varepsilon_m (1 + 3\phi C^*(\omega)) - j \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} (C^*(\omega) - C^*(0)) \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_m (1 + 3\phi C'(\omega)) + \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} C''(\omega) \quad (2.42)$$

$$\varepsilon''(\omega) = 3\phi \varepsilon_m C''(\omega) + \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} (C'(\omega) - C'(0)) \quad (2.43)$$

(we have used $C''(0) = 0$).

Spherical particles

Just a brief account of the results obtained for spherical particles: as shown in Fig. 2.8, two relaxations can be observed for a frequency range extending up to the MHz. These are the same previously analyzed for the induced dipole (Fig. 2.5), namely, the α and the MWO.

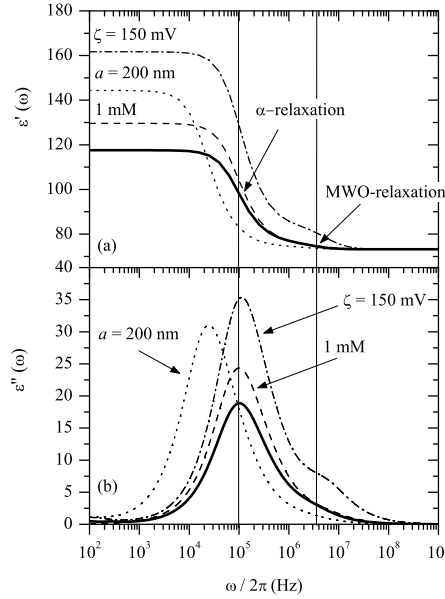


Figure 2.8: *Solid lines: Real (a) and imaginary (b) components of the relative permittivity of 5% v/v suspensions of latex particles with 100 mV zeta potential and 100 nm radius, dispersed in 0.5 mM KCl solution. Other lines: same values of the parameters except for the one labelled.*

Note the considerable decrease in ε' when the frequency ω_α (a few kHz in our case) is reached. The existence of fluxes associated to the concentration polarizations can account for this observation: the concentration

gradient produces diffusive currents in the EDL which are out of phase with respect to the applied field. These currents are sensed as macroscopic displacement currents, which (recall that $\mathbf{J}_D = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*\mathbf{E} = \omega\varepsilon_0(\varepsilon'' + j\varepsilon')\mathbf{E}$) can be interpreted as a high permittivity. This behavior is mathematically linked to eq. 2.42: the second addend is proportional to $1/\omega$ and furthermore $C''(\omega) \neq 0$ at low frequency. So that term is dominating at very low frequencies, whereas at high frequency it is the term containing the real part of the dipole coefficient that controls the permittivity. Note the comparatively smaller MWO relaxation, in fact difficult to observe in LFDD determinations, except at high zeta potentials, since ω_{MWO} increases with surface conductivity and will be better separated from ω_α , c.f. eq. 2.14.

Another well known fact is related to the effect of particle size: larger particles mean longer diffusion lengths and relaxation times, and hence smaller ω_α values. The low-frequency permittivity is also bigger for large particles, as so will be the induced dipole.

Finally, if we increase the ionic strength, the presence of a larger number of ions per unit volume in the medium will raise K_m , this increasing the second term in the expression of the permittivity (eq. 2.42) and hence its low frequency value. This is coherent with an associated increase in the ion concentration inside the EDL (as well as in the medium) and hence a stronger dipole again.

2.3.4. Concentrated suspensions

This is a central subject of the Thesis. As we will see below, the experimental techniques used are specially suited for the evaluation of the electrokinetic properties of concentrated systems. Hence the importance of employing models which can be applied to colloidal dispersions in which particle-particle interactions cannot be neglected. Two phenomenological approaches will be considered, one for the permittivity in the α dispersion region [50], and the other for the dynamic mobility in the frequency region experimentally accessible, including the MWO regime [51]. Both are based on the assumption of moderate particle concentration, that is, double layers do not overlap, but the presence of neighbor particles perturbs the medium around a given one.

Effect of ϕ on the α relaxation

The model developed in Ref. [50] provides an estimation of the changes in the dielectric increment and the α frequency due to interactions between the polarization clouds of neighbor particles, by previously evaluating the *diffusion length*, or characteristic size of the concentration clouds. Using the

notation:

$$\delta\varepsilon_\alpha^d = \left(\frac{\Delta\varepsilon_\alpha}{\phi} \right)_{\phi \rightarrow 0} \quad (2.44)$$

for the specific dielectric increment in a dilute suspension, the following predictions of concentration effects summarize the model:

$$\Delta\varepsilon_\alpha = \delta\varepsilon_\alpha^d \phi \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \quad (2.45)$$

$$\omega_\alpha = \omega_\alpha^d \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right) \quad (2.46)$$

These predictions are plotted in Fig. 2.9. Note the initially linear dependence in dilute suspensions reaching a maximum when the particles approach each other enough for partial compensation of the polarization of neighbor clouds. Such overlap reduces in turn the L_D distance, and increases the relaxation frequency as a consequence.

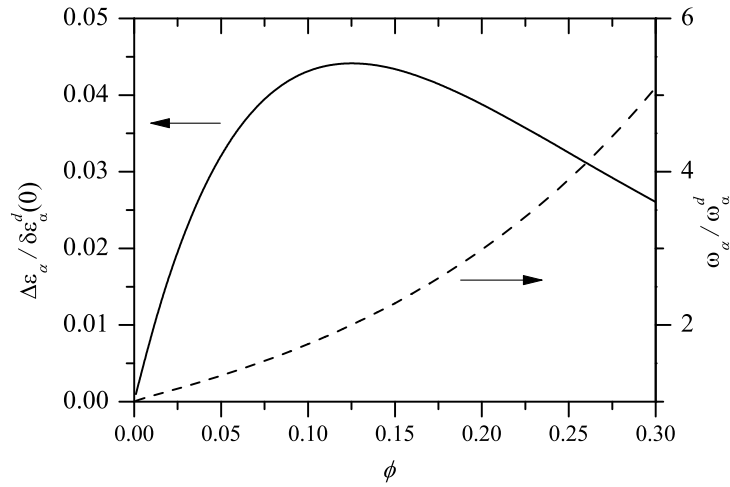


Figure 2.9: Predictions of eqs. 2.45 y 2.46.

Dynamic mobility of concentrated suspensions

In this case we follow a model proposed by Ahualli et al. [51], accounting for hydrodynamic and electrical interactions between particles close to each other. Its predictions are in good agreement with more elaborate treatments explicitly dealing with interactions between pairs of particles [52] or based on cell models [44]. Briefly, the interactions can be taken into account by

multiplying the mobility obtained for dilute suspensions, eq. 2.24, by the following factor:

$$f = \frac{1 - \phi}{(1 - \phi C)(1 + \phi \Delta\rho/\rho_m)} \quad (2.47)$$

The numerator in this fraction comes from consideration of each particle as a hydrodynamic dipole producing a dipolar fluid velocity field acting on neighbor particles. The denominator accounts for electrical interactions, while the term $(1 + \phi \Delta\rho/\rho_m)$ ensures that calculations are performed in the zero-momentum frame of reference, in accordance with existing experimental methods.

2.4. Limitations of existing electrokinetic models

Many achievements have been fulfilled in the last century or so, concerning the evaluation of electrokinetic phenomena and their applications in many technological fields [42]. There are, however, a number of experimental results for which existing theories have been unable to provide a satisfactory explanation. Such limitations must be related to not always justified simplifying hypotheses, some of them required right from the beginning when integrating PB equation. More specifically:

- *The liquid is primitive*, that is, it is a continuum characterized everywhere by the same permittivity and viscosity, except for the already mentioned existence of a stagnant layer close to the surface.
- Most models admit *flat, rigid and uniform* interfaces. Frequently, the dispersed particles are assumed spherical and monodisperse, a situation obviously not only encountered in practice. Hence the utmost importance of bringing other geometries to the attention of researchers.
- *Ions are treated as point charges*, neglecting excluded volume and other ion-ion interactions effects. The disagreement between theory and experiment provoked by this approximation can be very high in some cases [54, 7]. A great deal of investigation is now being dedicated to the effects of such interactions on predictions of equilibrium and non-equilibrium properties of EDLs [7, 55, 9, 56].
- It is not easy to consider the *superposition of neighbor DCEs* and concentrated suspensions in general. It is usual to deal with those systems by means of cell models [57], although recent experiments with bimodal suspensions [33] do not seem to be compatible with cell calculations. Still more complex is to apply them to non-spherical particles [58]. In any case, these difficulties give special interest to the investigation of this kind of systems [59].

- The study of so-called *soft particles* has found new applications in different branches of technology, drug vehicle design not being the least significant [10]. Their electrokinetic characterization is challenged, among other things, because even the zeta potential is ill-defined or not defined at all [60, 11].
- The phenomenon of *charge inversion* or *overcharging* [61] is a phenomenon in which electrokinetic measurements are coherent with a charge inversion between the surface and the slip plane. The phenomenon has been mainly detected in presence of highly charged counterions, but no definitive explanation has been found. Some authors mention specific adsorption of hydrolyzed cations, while others focus preferentially in ionic correlation phenomena.

Chapter 3

Concentrated suspensions of spheroids

3.1. Electrokinetics of non-spherical particles

Our first step is to modify eq. 2.9 to account for shape effects [62]:

$$\mathbf{d}^*(\omega) = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m\tilde{C}^*(\omega) \cdot \mathbf{E} \quad (3.1)$$

where $\tilde{C}^*(\omega)$ is a complex tensor and V is the particle volume, see Fig. 3.1. For a reference system based on the axes shown, the only non-zero components of the resulting diagonal tensor are C_{\parallel}^* and C_{\perp}^* , respectively in directions parallel and perpendicular to the symmetry axis. Hence:

$$d_i^*(\omega) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m ab^2 C_i^*(\omega) E_i \quad (3.2)$$

where d_i and E_i are i components (\parallel, \perp to the axis of the spheroid) of the induced dipole and the field. For an arbitrary orientation θ with respect to the field, one has:

$$\mathbf{d}^* = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m E (C_{\parallel}^* \cos\theta \hat{e}_{\parallel} + C_{\perp}^* \sin\theta \hat{e}_{\perp}) \quad (3.3)$$

where \hat{e}_{\parallel} and \hat{e}_{\perp} are unit vectors parallel and perpendicular to the axis.

As will be shown later in this chapter, the orientational potential energy W is given by the anisotropy of the two independent components of the electric polarizability tensor, related to the dipole coefficient as $\tilde{\alpha} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m ab^2 \tilde{C}$ (i.e., $\mathbf{d} = \tilde{\alpha}\mathbf{E}$):

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{4} \text{Re} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) E^2 \cos^2 \theta = \\ &= \frac{3}{4} V \varepsilon_0 \varepsilon_m \text{Re} (C_{\parallel} - C_{\perp}) E^2 \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (3.4)$$

We see that it is the anisotropy of the dipole coefficient $\text{Re} (C_{\parallel} - C_{\perp})$, that controls the particle orientation.

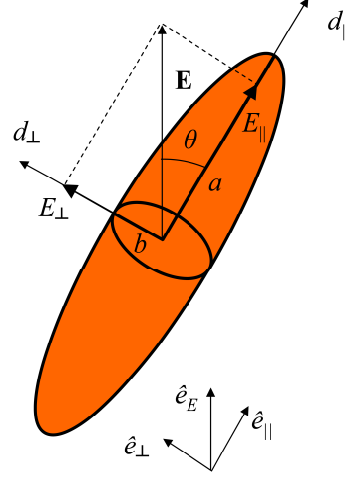


Figure 3.1: *Semiaxes a and b and components of the dipole and the field.*

3.1.1. Electric permittivity

Considering eqs. 2.28 and 2.31 one sees that the only component of the dipole moment that is required for the determination of both conductivity and permittivity is that parallel to the field:

$$d_E^* = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m E \left(C_{\perp}^* + (C_{\parallel}^* - C_{\perp}^*) \cos^2 \theta \right) \quad (3.5)$$

whose average is

$$\langle d_E^* \rangle = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m E \frac{2C_{\perp}^* + C_{\parallel}^*}{3} \quad (3.6)$$

From this, eq. 2.31 now reads:

$$K^*(\omega) = K_m^*(\omega) \left(1 + 3\phi \frac{2C_{\perp}^* + C_{\parallel}^*}{3} \right) \quad (3.7)$$

Calling

$$\varepsilon_i^*(\omega) = \varepsilon_m (1 + 3\phi C_i^*(\omega)) - j \frac{3\phi K_m}{\omega \varepsilon_0} (C_i^*(\omega) - C_i^*(0)) \quad (3.8)$$

we obtain:

$$\langle \varepsilon^*(\omega) \rangle = \frac{\varepsilon_{\parallel}^*(\omega) + 2\varepsilon_{\perp}^*(\omega)}{3} \quad (3.9)$$

3.1.2. Electrophoretic mobility

Considering the linearity of the electrophoresis problem, the velocity for any orientation can be calculated in terms of the velocities corresponding to parallel and perpendicular orientations:

$$\mathbf{v}_e = u_{e,\parallel} \mathbf{E} \cdot \hat{e}_\parallel \hat{e}_\parallel + u_{e,\perp} (\mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \hat{e}_\parallel \hat{e}_\parallel) \quad (3.10)$$

which, for a random distribution of orientations reads:

$$\langle u_e \rangle = \frac{u_{e,\parallel} + 2u_{e,\perp}}{3} \quad (3.11)$$

The relationship with the principal components of the dipole coefficient can be found through a version of the Helmholtz-Smoluchowski equation (eq. 2.22) [63]:

$$u_{e,i} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f_i^1 \cdot f_i^2 \cdot f_i^3 \quad (3.12)$$

Here f_i^1 takes into account the particle inertia, f_i^2 considers the EDL polarization, and f_i^3 carries information on particle concentration effects.

The inertia term can be written, for whatever EDL processes, in terms of the drag coefficient D_H^i and added mass M_a^i [28]:

$$f_i^1 = \frac{D_H^i - j\omega M_a^i}{D_H^i + j\omega M} \quad (3.13)$$

As shown in Ref. [64] the drag has the same effect as the addition of an extra mass M_a^i . For a not very elongated spheroid ($0.1 < r < 10$, $r = a/b$) [65]:

$$D_H^i = -\eta l_i \left[F_0^i + \lambda_i B_i + (\lambda_i)^2 \frac{M_a^i}{\rho_m l_i^3} + \left(\frac{(F_0^i)^2}{6\pi} - B_i \right) \frac{\lambda_i}{1 + \lambda_i} \right] \quad (3.14)$$

where

$$\lambda_i = (1 - j) \sqrt{\frac{\omega l_i^2 \rho_m}{2\eta}} \quad (3.15)$$

l_i is the minimum dimension of the particle in a direction perpendicular to its motion (hence to the field); l is the short semiaxis in prolate spheroids, and the small semiaxis in oblates moving perpendicularly to their symmetry axis, and the major semiaxis if moving parallel to the symmetry axis:

$$l_\parallel = \begin{cases} b & r > 1 \\ b & r < 1 \end{cases} \quad (3.16)$$

$$l_\perp = \begin{cases} b & r > 1 \\ a & r < 1 \end{cases} \quad (3.17)$$

The expression of the added mass in terms of the *depolarization coefficients* (ecs. 3.40 and 3.41, see below) is:

$$M_a^i = \rho_m V m_a^i = \rho_m V \frac{L_i}{1 - L_i} \quad (3.18)$$

with m_a^i the dimensionless added mass. The Stokes resistance reads:

$$F_0^{\parallel} = \frac{8\pi r}{1 + L_{\parallel}(2r^2 - 1)} \quad (3.19)$$

$$F_0^{\perp} = \frac{8\pi a/l_i}{r^2 - L_{\perp}(2r^2 - 3)} \quad (3.20)$$

and the Basset force:

$$B_i = \frac{H_i}{l_i^2(1 - L_i)^2} \quad (3.21)$$

where:

$$H_i = \int_{S_p} (1 - (\hat{e}_n \cdot \hat{e}_i)^2) dS = \frac{4\pi}{3} ab^2 g_i \quad (3.22)$$

and \hat{e}_n is the unit vector normal to the spheroid surface. For prolate spheroids ($h = \sqrt{a^2 - b^2}$):

$$g_{\parallel} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{a^2 - 2b^2}{h^2} \arctan \frac{h}{b} + \frac{b}{h} \right) \quad (3.23)$$

$$g_{\perp} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{a^2}{2h^2} \operatorname{arccot} \frac{b}{h} + \frac{b(a^2 - 2b^2)}{2a^2 h} \right) \quad (3.24)$$

and for oblate ones ($h = \sqrt{b^2 - a^2}$):

$$g_{\parallel} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{2b^2 - a^2}{h^2} \ln \frac{h+b}{a} - \frac{b}{h} \right) \quad (3.25)$$

$$g_{\perp} = \frac{3a}{2bh} \left(\frac{b(2b^2 - a^2)}{2h^3} - \frac{a^4}{2h^4} \ln \frac{h+b}{a} \right) \quad (3.26)$$

being $2h$ the focal distance.

Let us finally mention that eq. 3.13 tends to the inertia function $G^*(\omega)$ (eq. 2.25) in the limit $r \rightarrow 1$.

Concerning the function f_i^2 , it was first evaluated by Loewenberg and O'Brien [28, 67, 68, 69], for $\kappa l_{min} \gg 1$, with l_{min} the minimum dimension of the spheroid:

$$f_i^2 = (1 - L_i) - 3L_i(1 - L_i)C_i^* \quad (3.27)$$

Another model was recently developed by Chassagne et al. [32, 70], who generalized their expression of the dipole coefficient of spheres to spheroidal particles:

$$f_i^2 = \frac{2}{3} - 3L_i(1 - L_i)C_i^* \left(\frac{l_{min}}{r_1} \right)^3 \quad (3.28)$$

where r_1 will be defined in Section 3.2.2. For spheres, $L_i = 1/3$, and hence eqs. 3.27 and 3.28 coincide except for a factor tending to 1 when $\kappa l_{min} \gg 1$.

3.1.3. Electric birefringence

With the electric birefringence (EB) technique, we determine the optical anisotropy induced by an electric field in a suspension. In absence of field, the Brownian motion ensures that the suspension of nonspherical particles is optically isotropic. If a sufficiently strong field is applied, particles become partially aligned in a privileged direction, and the system becomes birefringent. In practical conditions, the refractive index change Δn is proportional to E^2 , this making it possible to evaluate the *Kerr constant* B as [71]:

$$B = \frac{\Delta n}{\lambda E^2} \quad (3.29)$$

where $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, being n_{\parallel} and n_{\perp} the refractive indexes along parallel and perpendicular orientations, respectively. In typical experiments the applied field is sinusoidal and thus Δn , after a transient response, will display an oscillating component Δn_{AC} and a steady one Δn_{DC} . The target is to find $\Delta n_{DC}(\omega)$. From this we get $B(\omega)$:

$$B(\omega) = \frac{\Delta n_{DC}(\omega)}{\lambda (E^2)_{DC}} \quad (3.30)$$

where $(E^2)_{DC} = E^2/2$ is the average of E^2 .

The contribution of each particle to the EB depends on the angle θ between its symmetry axis and the field, and also on the difference in optical polarizabilities $\Delta\alpha^o = \alpha_l^o - \alpha_t^o$, with α_l^o, α_t^o the diagonal elements of the *optical polarizability tensor* $\tilde{\alpha}^o$ referred to its principal axes. For a dilute suspension, Δn is proportional to the number N of particles:

$$B(\omega) = \frac{N\Delta\alpha^oS_{DC}(\omega)}{\lambda n\varepsilon_0 E^2} \quad (3.31)$$

where n is the refractive index of the solvent and $S_{DC}(\omega)$ is the DC component of the particles orientation:

$$S_{DC}(\omega) \equiv \int_0^\pi \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} f_{DC}(\theta) \sin\theta d\theta \quad (3.32)$$

where $f_{DC}(\theta)$ is proportional to the Boltzmann factor $\exp(-W_{DC}(\theta)/k_B T)$, where $W_{DC}(\theta)$ is the average orientation potential energy, calculated from the torque τ_{DC} experienced by the particles [72]:

$$f_{DC}(\theta) = F \exp\left(\frac{-W_{DC}(\theta)}{k_B T}\right) = F \exp\left(\frac{1}{k_B T} \int_0^\theta \tau_{DC} \cdot \hat{e}_\theta d\theta\right) \quad (3.33)$$

where F is a normalization constant and \hat{e}_θ is the unit vector in the direction of increase of θ . Two contributions are identified to the torque τ_{DC} :

$$\tau_{DC} = \tau_{DC,E} + \tau_{DC,H} \quad (3.34)$$

The electric torque can be calculated as follows [66]:

$$\begin{aligned} \tau_{DC,E} &= \langle \mathbf{d} \times \mathbf{E} \exp(j\omega t) \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} (\tilde{\alpha}(\omega) \cdot \mathbf{E}) \times \mathbf{E} = \\ &= -\frac{1}{2} (\Delta\alpha') E^2 \sin\theta \cos\theta \hat{e}_\theta \end{aligned} \quad (3.35)$$

where the average is carried out considering the distribution of orientations $f_{DC}(\theta)$ and $\Delta\alpha' = \alpha'_{\parallel} - \alpha'_{\perp}$. $\alpha'_{\parallel,\perp}$ are the real components of the electric polarizability. The calculation of the hydrodynamic tensor $\tau_{DC,H}$ is more complex and will be neglected here: Teubner [74] showed that the hydrodynamic torque is negligible for moderately charged centrosymmetric particles and thin double layer. Note that this is not correct in the case of concentrated suspensions [33].

With these assumptions:

$$W = - \int_0^\theta \tau_{DC,E} \cdot \hat{e}_\theta d\theta = \frac{-1}{4} \Delta\alpha' E^2 \cos^2\theta + \text{constant} \quad (3.36)$$

and approximating the expression of $f_{DC}(\theta)$ to first order in W ($O(E^2)$), we obtain:

$$B(\omega) = \frac{N \Delta\alpha^o \Delta\alpha'}{15\pi \lambda n \varepsilon_0 k_B T} \quad (3.37)$$

3.2. Theoretical models

Contrary to the case of spheres, the system of partial differential equations describing electrokinetics is not separable and no analytical solution is available [31]. Some approximate models can be used though, as briefly described below.

3.2.1. Thin double layer theory

High frequency: MWO

The possibility of describing the electrokinetics of insulating particles with thin double layers in terms of an equivalent particle conductivity, which was shown to be valid for spheres, is now precluded by the fact that the field around a spheroidal particle contains not only dipolar, but also multipolar contributions. However, Dukhin and Shilov [25] showed that an approximate solution based on the assumptions of uniform field inside the spheroid plus the combination of uniform and dipolar fields outside provides a good approximation to numerical calculations. It is required to consider equivalent conductivities $K_{p,i}$, similarly as previously done in the case of spheres (eq. 2.12), but that in this case depend on the orientation of the particle with respect to the field.

MWO expression for the induced dipole coefficient can be reached by using the complex, orientation dependent permittivity of the spheroid ($\varepsilon_{p,i}^* = \varepsilon_p - j \frac{K_{p,i}^{\text{eff}}}{\omega \varepsilon_0}$) [62]:

$$C_i(\omega) = \frac{\varepsilon_{p,i}^* - \varepsilon_m^*}{3 \left(\varepsilon_m^* + (\varepsilon_{p,i}^* - \varepsilon_m^*) L_i \right)} \quad (3.38)$$

The expression for the inner field is [62]:

$$\mathbf{E}^{\text{int}} = \frac{\mathbf{E}}{1 + \left(\frac{\varepsilon_p^*(\omega)}{\varepsilon_m^*(\omega)} - 1 \right) L_i} \quad (3.39)$$

with

$$L_{\parallel} = \begin{cases} \frac{1}{1-r^2} + \frac{r}{(r^2-1)^{3/2}} \ln(r + (r^2-1)^{1/2}) & r > 1 \\ \frac{1}{1-r^2} - \frac{r}{(1-r^2)^{3/2}} \cos^{-1} r & r < 1 \end{cases} \quad (3.40)$$

$$L_{\perp} = \frac{1 - L_{\parallel}}{2} \quad (3.41)$$

Operating in this equation, we find a Debye-like relaxation of the dipole coefficient for each orientation:

$$C_{MWO,i}^*(\omega) = C_{MWO,i}^{\infty} + \frac{C_{MWO,i}^0 - C_{MWO,i}^{\infty}}{1 + j\omega\tau_{MWO,i}} \quad (3.42)$$

$$\tau_{MWO,i} = \varepsilon_0 \frac{(1 - L_i)\varepsilon_m + L_i\varepsilon_p}{(1 - L_i)K_m + L_iK_{p,i}} \quad (3.43)$$

$$C_{MWO,i}^{\infty} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{3(\varepsilon_m + (\varepsilon_p - \varepsilon_m)L_i)} \quad (3.44)$$

$$C_{MWO,i}^0 = \frac{K_{p,i} - K_m}{3(K_m + (K_{p,i} - K_m)L_i)} \quad (3.45)$$

It is also convenient, when working in the frequency domain [62, 75], to use the complex conductivities of particles and medium: $K_p^* = K_p + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_p$ and $K_m^* = K_m + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_m$. O'Konski [41] first obtained the relationship between the equivalent particle conductivity and its surface conductivity, in the case of spheroids. The method adopted is based on the assumption of equivalence of the dipole moments associated to the “actual” system (the particle and its double layer) and an “equivalent” particle with overall complex conductivity $K_{p,i}^* = K_p + K_{p,i} + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_p$. The starting point is the general definition of the dipole moment created by surface charge distribution $\sigma(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{d}^* = \int_S \sigma(\mathbf{r})\mathbf{r}dS \quad (3.46)$$

We consider a generic coordinate \hat{w} parallel to the field, and a reference frame whose z axis coincides with it. This allows us to write, for parallel and perpendicular orientations, respectively: $\hat{w} \parallel \hat{z}$ and $\hat{w} \perp \hat{z}$. The equality of the time dependences of the dipole moments of the actual (*real*) and equivalent (*eq*) systems leads to:

$$\int_S w \frac{\partial \sigma_{real}(\mathbf{r})}{\partial t} dS = \int_S w \frac{\partial \sigma_{eq}(\mathbf{r})}{\partial t} dS \quad (3.47)$$

The continuity of current can be expressed as:

$$(K_m^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{ext} - (K_p^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{int} + \nabla_S (K^\sigma \mathbf{E}) = -\frac{\partial \sigma_{real}(\mathbf{r})}{\partial t} \quad (3.48)$$

and at the interface:

$$(K_m^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{ext} - (K_{p,i}^* \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{int} = -\frac{\partial \sigma_{eq,i}(\mathbf{r})}{\partial t} \quad (3.49)$$

From this one obtains:

$$\int_S w (K_{p,i} \mathbf{E} \cdot \hat{e}_n)_{int} dS = - \int_S w \nabla \cdot (K^\sigma \mathbf{E}) dS \quad (3.50)$$

As mentioned, the field inside the spheroid is uniform and parallel to the external field $\mathbf{E} = E\hat{w}$, and Gauss theorem yields:

$$K_{p,i}EV = - \int_S w \nabla \cdot (K^\sigma \mathbf{E}) dS \quad (3.51)$$

After integration by parts and accepting that K^σ is uniform throughout the EDL we obtain:

$$K_{p,i}V = K^\sigma \int (1 - (\hat{e}_n \cdot \hat{e}_i)^2) dS \quad (3.52)$$

using a previous result, eq. 3.22, we finally reach the relationship:

$$K_{p,i} = K^\sigma g_i \quad (3.53)$$

g_i being defined in Eqs. 3.23-3.26.

Low frequency: α relaxation

The analysis of concentration polarization is in this case complicated by the fact that there is not a single characteristic dimension. Fortunately, because of the linearity of the problem, we can consider separately the parallel and perpendicular orientations, distinguishing the two typical values of the diffusion length L_D , as illustrated in Fig. 3.2. The size of the diffusion length determines the α relaxation time as already mentioned:

$$\tau_\alpha \propto \frac{L_D^2}{D} \quad (3.54)$$

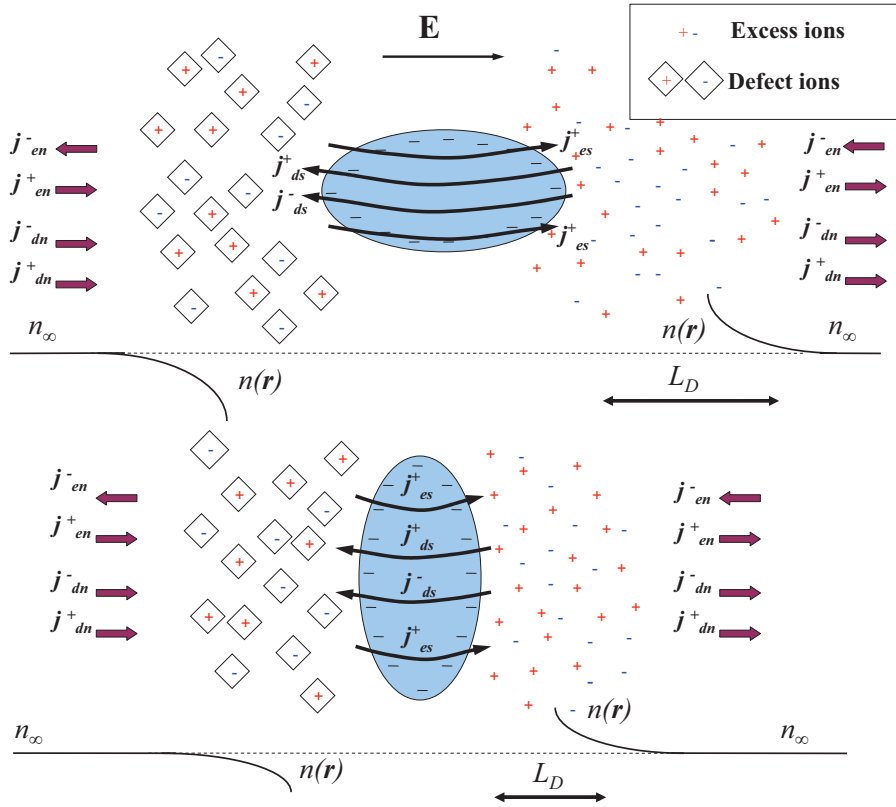


Figure 3.2: Schematics of the electromigrational and diffusive fluxes in the vicinity of a spheroid oriented parallel (top) or perpendicularly (bottom) to the field. \mathbf{j}_{dn}^\pm (\mathbf{j}_{en}^\pm): diffusive (electromigrational) fluxes outside the EDL; \mathbf{j}_{ds}^\pm (\mathbf{j}_{es}^\pm): diffusive (electromigrational) fluxes outside the EDL; $n(\mathbf{r})$: neutral electrolyte concentration outside the EDL; n_∞ : neutral electrolyte concentration far from the EDL.

The approach that we follow was elaborated by Grosse and Shilov, based on the free energy stored in the suspensions because of the concentration polarization [77, 76, 30, 78]. It is assumed that the double layer is thin

everywhere ($\kappa a \gg 1$ y $\kappa b \gg 1$), ζ is moderately high and convection is negligible. Details are provided in the references and in the Spanish version of this Thesis. Let us just show here the final expressions, useful for the calculation of the permittivity spectra.

The low-frequency dielectric increments read:

$$\delta\varepsilon_{\alpha,i}(0) = \frac{3\varepsilon_m\kappa^2}{16\pi ab^2}(\gamma_i^+ - \gamma_i^-)^2 I_i \quad (3.55)$$

where, for prolate spheroids I_i can be written:

$$I_{\parallel} = \frac{3\pi}{5h^6} \left(-a^3 b^2 \ln^2 \frac{a+h}{a-h} + 2hb^2(a^2 + b^2) \ln \frac{a+h}{a-h} + 4ah^2(a^2 - 2b^2) \right) \quad (3.56)$$

$$I_{\perp} = \frac{3\pi}{20h^6} \left(-ab^4 \ln^2 \frac{a+h}{a-h} + 4h(a^4 + h^4) \ln \frac{a+h}{a-h} - 4ah^2(3a^2 - 2b^2) \right) \quad (3.57)$$

and the γ_i^{\pm} functions are:

$$\gamma_i^{\pm} = \frac{ab^2}{3} \frac{K_{p,i}^{\pm} - K_m/2}{K_m/2 + (K_{p,i}^{\pm} - K_m/2)L_i} \quad (3.58)$$

The conductivities $K_{p,i}^{\pm}$ are the contributions of ions of each sign to the equivalent particle conductivity in each orientation, related to the surface conductivity (eq. ??) through the coefficients g_i defined in eqs. 3.23-3.26:

$$K_{p,i}^{\pm} = g_i K^{\sigma\pm} \quad (3.59)$$

It will be also useful to have an expression for the induced dipole coefficient:

$$C_{\alpha,i}^0 = \frac{1}{2ab^2}(\gamma_i^+ + \gamma_i^-) \quad (3.60)$$

The high-frequency limiting values of the dipole coefficient in the α relaxation are also the low-frequency limiting values of the MWO relaxation, eq. 3.45, that is, $C_{\alpha,i}^{\infty} = C_{MWO,i}^0$. With this, we have the values in the three frequency regions of interest, namely, $\omega \ll \omega_{\alpha}$, $\omega_{\alpha} \ll \omega \ll \omega_{MWO}$ and $\omega \gg \omega_{MWO}$.

In order to complete the characterization of the α dispersion, we must estimate its characteristic time τ_{α} . We use a superposition of Debye-like relaxations:

$$\begin{aligned} C^*(\omega) &= C'^{\infty} + \sum_l \frac{\Delta C_l}{1 + j\omega\tau_l} = \\ &= C'^{\infty} + \sum_l \frac{\Delta C_l}{1 + \omega^2\tau_l^2} - j\omega \sum_l \frac{\Delta C_l\tau_l}{1 + \omega^2\tau_l^2} \end{aligned} \quad (3.61)$$

where ΔC_l and τ_l are, respectively, the amplitudes and characteristic times of each relaxation. Separating real and imaginary parts and assuming $\omega\tau_l \ll 1$ for all τ_l , we find:

$$(C'_i(\omega) - C_i^\infty)_{\omega\tau_{l,i} \ll 1} = \sum_l \Delta C_{l,i} (1 + O(\omega\tau_{l,i})^2) \quad (3.62)$$

$$(C''_i(\omega))_{\omega\tau_{l,i} \ll 1} = - \sum_l \Delta C_{l,i} (\omega\tau_{l,i} + O(\omega\tau_{l,i})^3) \quad (3.63)$$

and the characteristic time of the relaxation will be the average of all times weighted by its corresponding increments $\Delta C_{l,i}$:

$$\bar{\tau}_i \equiv \frac{\sum_l \Delta C_{l,i} \tau_{l,i}}{\sum_l \Delta C_{l,i}} \simeq \frac{\left(\frac{C''_i(\omega)}{\omega}\right)_{\omega\tau_{l,i} \ll 1, \forall l}}{C_i^0 - C_i^\infty} \quad (3.64)$$

where we have assumed $C'_i(\omega\tau_{l,i} \ll 1) \simeq C'_i(0) \equiv C_i^0$. Similarly, in the case of eqs. 3.8:

$$\delta\varepsilon_{\alpha,i}(0) \simeq \delta\varepsilon'_{\alpha,i}(\omega)_{\omega\tau_{\alpha,l,i} \ll 1} \simeq -\frac{3K_m}{\varepsilon_0} \left(\frac{C''_i(\omega)}{\omega}\right)_{\omega\tau_{\alpha,l,i} \ll 1} \quad (3.65)$$

for all $\tau_{\alpha,l,i}$ we obtain:

$$\bar{\tau}_{\alpha,i} \simeq \frac{\delta\varepsilon_{\alpha,i}(0)}{3\varepsilon_m(C_{\alpha,i}^\infty - C_{\alpha,i}^0)} \tau_m \quad (3.66)$$

where $\tau_m = \varepsilon_0\varepsilon_m/K_m$ is the relaxation time of the electrolyte.

In the case of prolate spheroids a simple analysis of eqs. 3.64 permits to obtain the following relationships between the characteristic times and the diffusion length in each orientation [30]:

$$\tau_{\parallel} \propto \frac{L_{D,\parallel}^2}{2D} \propto \frac{a^2}{2D} \quad (3.67)$$

$$\tau_{\perp} \propto \frac{L_{D,\perp}^2}{2D} \propto \frac{b^2}{2D} \ln \frac{a}{b} \quad (3.68)$$

Finally, the complete description of the frequency spectrum of the dipole coefficient including the two relevant relaxation mechanisms (α and MWO), can be expressed as follows:

$$C_i^*(\omega) = C_{MWO,i}^\infty + \frac{C_{MWO,i}^0 - C_{MWO,i}^\infty}{1 + j\omega\tau_{MWO,i}} + \frac{C_{\alpha,i}^0 - C_{\alpha,i}^\infty}{1 + j\omega\tau_{\alpha,i}} \quad (3.69)$$

3.2.2. Approximate solution of the electrokinetic equations

We will now consider the dipole coefficient of spheroids proposed by Chassagne and Bedeaux [32] based on the analytical approximate solution of the electrokinetic equations in the case of spheres for the not very restrictive condition $\kappa l_{min} \geq 1$. The resulting spectrum only predicts a single relaxation time for the α process. This is a consequence of the fact that it is based on spheres. The general expression of the dipole coefficient proposed by these authors is:

$$C_i^*(\omega) = \frac{K_p^* - K_m^* + 3(1 - L_i) (K_{\parallel}^* + K_U^*) + 3L_i (K_{\perp}^*)}{3K_m^* + 3L_i(K_p^* - K_m^*) + 9L_i(1 - L_i) \left(K_{\parallel}^* \left(\frac{l_{min}}{r_0} \right)^3 + K_U^* \left(\frac{l_{min}}{r_1} \right)^3 - K_{\perp}^* \right)} \quad (3.70)$$

Here $K_{\parallel,\perp}^*$ are conductivities whose contributions are mainly due to ion flows parallel or perpendicular to the surface:

$$K_{\parallel}^* = -K_m I_{n,eq} - \frac{2J_1 K_m (I_{c,eq}^2 - I_{n,eq}^2)}{J_2 \left(\frac{r_0}{l_{min}} \right)^3 \exp(\lambda_n(r_0 - l_{min}))} \quad (3.71)$$

$$K_{\perp}^* = \frac{2J_1 K_m I_{n,eq}}{J_2 \left(\frac{r_0}{l_{min}} \right)^3 \exp(\lambda_n(r_0 - l_{min}))} \quad (3.72)$$

In addition,

$$I_{n,eq} = \frac{-1}{l_{min}^2} \int_{l_{min}}^{r_0} x \left[\cosh \left(\frac{e\psi_{eq}(r)}{k_B T} \right) - 1 \right] dx \quad (3.73)$$

$$I_{c,eq} = \frac{1}{l_{min}^2} \int_{l_{min}}^{r_0} x \left[\sinh \left(\frac{e\psi_{eq}(r)}{k_B T} \right) - 1 \right] dx \quad (3.74)$$

where $\psi_{eq}(r)$ is the equilibrium potential at a distance r from the center of a spherical particle of radius l_{min} , and $x = (r - l_{min})$. The values of r_0 and r_1 were chosen in such a way that the agreement with the numerical solution was optimized:

$$r_0 = l_{min} + \kappa^{-1} \left(1 + \frac{3}{\kappa l_{min}} \exp(-e\zeta/2k_B T) \right) \quad (3.75)$$

$$r_1 = l_{min} + \kappa^{-1} \frac{2.5}{1 + 2 \exp(-\kappa l_{min})} \quad (3.76)$$

When $e\zeta \gg 2k_B T$ or $\kappa l_{min} \gg 1$, $r_0 \rightarrow l_{min} + \kappa^{-1}$, while $r_1 \rightarrow l_{min} + 2.5\kappa^{-1}$

si $\kappa l_{min} \gg 1$. Likewise, we define:

$$\lambda_n = \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \quad (3.77)$$

$$J_1 = 1 + \lambda_n r_0 \quad (3.78)$$

$$J_2 = 2 + 2\lambda_n l_{min} + \lambda_n^2 l_{min}^2 \quad (3.79)$$

Finally, it is important to correctly write the equation of K_U^* , the term included to consider the movement of the fluid, as it appears with a misprint in the original paper ¹:

$$K_U^* = K_m m \frac{e\zeta}{k_B T} I_{c,eq} \left[\frac{J_1}{J_2 \left(\frac{r_0}{l_{min}}\right)^3 \exp(\lambda_n(r_0 - l_{min}))} - 1 \right] \quad (3.80)$$

where we have assumed $D^+ = D^- \equiv D$, that is, $m^+ = m^- \equiv m$.

3.2.3. Particle-particle interactions

There is not a model equivalent to the cell approach for the evaluation of particle interactions in suspensions of spheroids. It seems hence reasonable to use a phenomenological type of calculation which may allow us to gain a coherent interpretation of our data. The models used here were originally developed for spheres, one for the permittivity in the α -region [50] and the other for dynamic mobility in the MWO relaxation [51].

Electric permittivity

We will use the corrections shown in the previous chapter for the dielectric increment and the characteristic frequency of the α relaxation, eqs. 2.45 and 2.46, modified to account for the two expected relaxations:

$$\Delta\varepsilon_{\alpha,i} = \delta\varepsilon_{\alpha,i}^d \phi \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \quad (3.81)$$

$$\omega_{\alpha,i} = \omega_{\alpha,i}^d \left(1 + \frac{1}{(\phi^{-1/3} - 1)^2} \right) \quad (3.82)$$

where the superscript ^d refers to dilute suspensions.

¹The misprint is a factor 2 in the denominator of the first term of the sum inside brackets

Dynamic mobility

The dynamic mobility of concentrated suspensions is modified by introducing the function f_i^3 , similar to that in eq. 2.47, considering the two orientations of the dipole coefficient:

$$f_i^3 = \frac{1 - \phi}{(1 - \phi C_i)(1 + \phi \Delta\rho/\rho_m)} \quad (3.83)$$

3.3. Theoretical predictions

We will now show that the agreement between the two mentioned models is good in the MWO relaxation region, unlike the low-frequency range. This is due to the different descriptions they make concerning concentration polarization. The Chassagne solution (Model II hereafter) assumes that the main contribution to the electrokinetic response of spheroids comes from the short axis. This will show up as a single α relaxation, in contrast with the model of Grosse and Shilov (Model I). In spite of these limitations the models can qualitatively describe the experimental findings that we will describe later.

3.3.1. Electric polarizability

Let us begin by presenting the electric polarizability results, normalized by $3V\varepsilon_0\varepsilon_m$, so as to make it identical to the dipole coefficient (see Section 3.1):

$$\alpha_i = 3V\varepsilon_0\varepsilon_m C_i \quad (3.84)$$

Fig. 3.3 shows the polarizability spectra for different values of $r = a/b$. In both spectra we can observe the two dielectric relaxations, MWO and α . Model I shows clearly two characteristic alpha relaxations, one for each polarizability component (\parallel and \perp); such relaxations appear almost identical if Model II is used. Note also that according to this Model I the amplitude of the α_{\parallel} relaxation decreases when a increases, while the perpendicular component is little affected. This fact points to the convenience of defining two independent Dukhin numbers:

$$Du_{\parallel} = \frac{K^{\sigma}}{aK_m} \quad (3.85)$$

$$Du_{\perp} = \frac{K^{\sigma}}{bK_m} \quad (3.86)$$

The effect of the zeta potential on the polarizabilities (and on the dipole coefficient) is shown in Fig. 3.4. Note that for low ζ the polarizability is little dependent on frequency, a manifestation of the fact that both the relative permittivity ($\varepsilon_p = 2$) and the equivalent particle conductivity are much

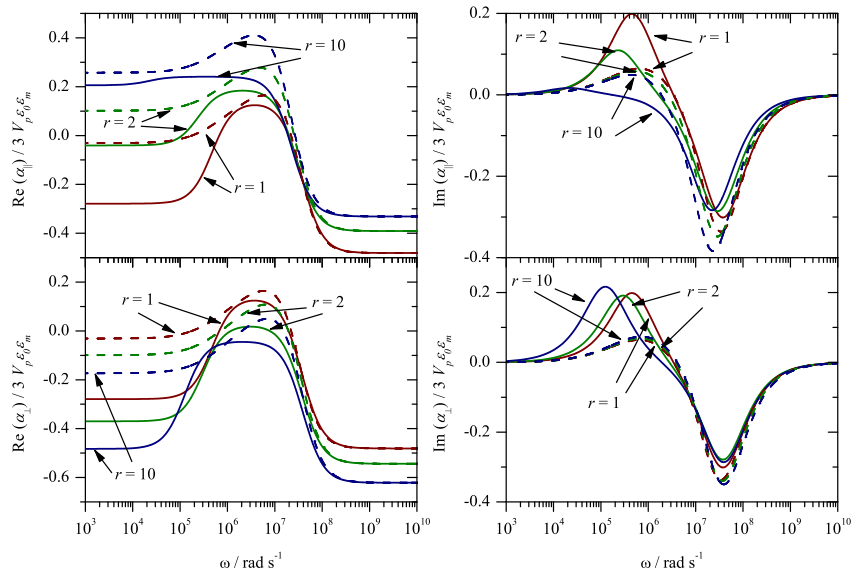


Figure 3.3: Spectra of the real (left) and imaginary (right) components of the normalized polarizability for parallel (top) and perpendicular (bottom) orientation. Solid lines: Model I; dashed lines: Model II. Dilute suspensions of spheroids with $b = 100$ nm, r values as indicated, $\zeta = 100$ mV, in 1 mM KCl.

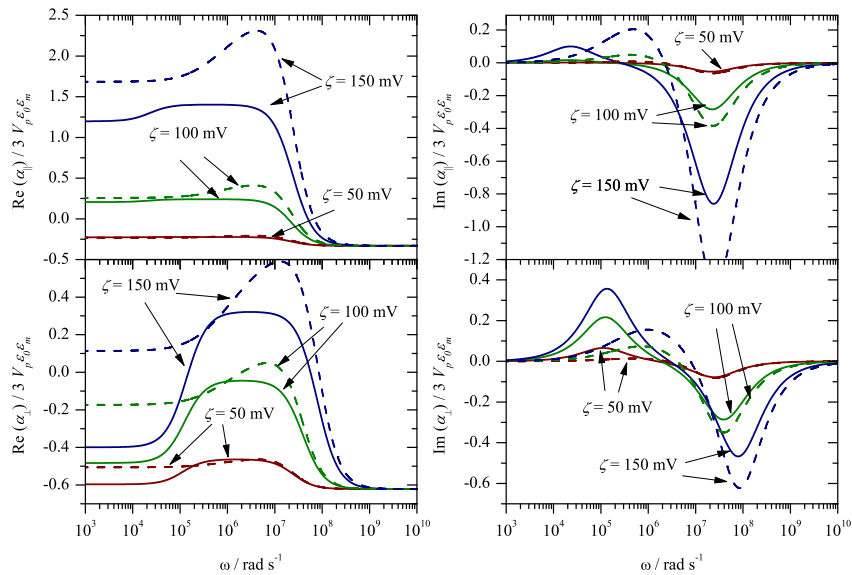


Figure 3.4: Same as Fig. 3.3, but for different values of the ζ potential. $r = 10$ and 1 mM KCl in all cases.

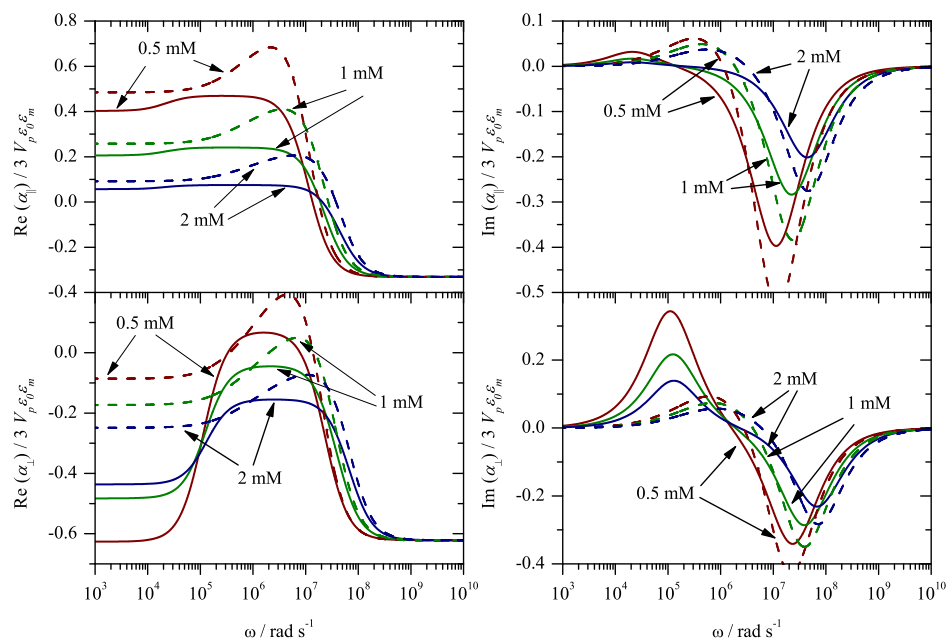


Figure 3.5: Same as Fig. 3.3, but for different KCl concentrations. $r = 10$ and $\zeta = 100$ mV in all cases.

smaller than those of the medium. When we increase the zeta potential both the α and the MWO relaxations become more apparent, because the particle and medium conductivities are now similar, and concentration polarization is made possible at low frequency. On the other hand, $\omega_{\alpha,i}$ is independent of ζ , whereas $\omega_{MWO,i}$ increases with it; this is due to the fact that a higher conductivity (surface conductivity, increasing with ζ) provokes that the charge accumulation responsible for MWO polarization occurs at shorter times.

Finally, the dependence of the electric polarizability on the ionic strength is shown in Fig. 3.5. The amplitudes of both relaxations (α and MWO) decrease when the ionic strength is raised (Du is inversely proportional to the medium conductivity); similarly, ω_{α} is independent of ionic strength, whereas $\omega_{MWO,i}$ increases with this.

3.3.2. Electric permittivity

These data will provide information on the α relaxation, but not on the MWO. Fig. 3.6 shows the main features of the permittivity spectrum in the $10^3 - 10^8$ rad s $^{-1}$ frequency range. The permittivity spectra predicted by each model are considerably different. Model II predicts a single relaxation around 2×10^5 rad s $^{-1}$, with a spectrum practically independent of the value

of r . This is a new manifestation of the hypothesis that the contribution of tangential flows along planes perpendicular to the symmetry axis is larger than that coming from ions moving in planes parallel to the axis. On the contrary, Model I predicts two characteristic times, each related to one of the semiaxes. The relaxation amplitude increases with r , due to two factors: the associated increase in volume (for constant b) [82], and the dependence on the real part of the dielectric increment on ω^{-1} (eq. 2.42). This means that the lower ω_α the larger $\Delta\varepsilon'(0)$.

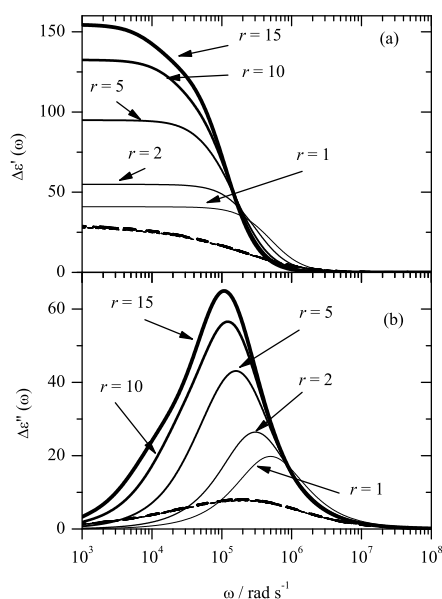


Figure 3.6: Real (a) and imaginary (b) parts of the dielectric increment of suspensions of spheroids for different axial ratios, according to Model I (solid lines) and Model II (dashed lines). Other parameters: $\phi = 0.01$; $\zeta = 100$ mV; $b = 100$ nm; 1 mM KCl.

The effects of the zeta potential and the ionic strength are illustrated in Fig. 3.7. Note the increase of $\Delta\varepsilon'(0)$ with any of these quantities, with no variation of characteristic frequencies. There are however differences concerning the relaxations associated to the two processes, as predicted by Model I: as long as Dukhin number is not too high, the process associated to the smaller semiaxis leads to a larger contribution to the dielectric increment. This points in favor of the hypothesis adopted by Model II, that thus proves to be more likely valid the lower the surface conductivity.

Concerning the effect of the volume fraction of solids ϕ (Fig. 3.8), this coincides with that already observed in Fig. 2.9: an initial increase in the dependence $\Delta\varepsilon'_i(0) - \phi$, followed by a maximum around $\phi \simeq 0.1$, together with an alpha relaxation whose frequency increases with ϕ .

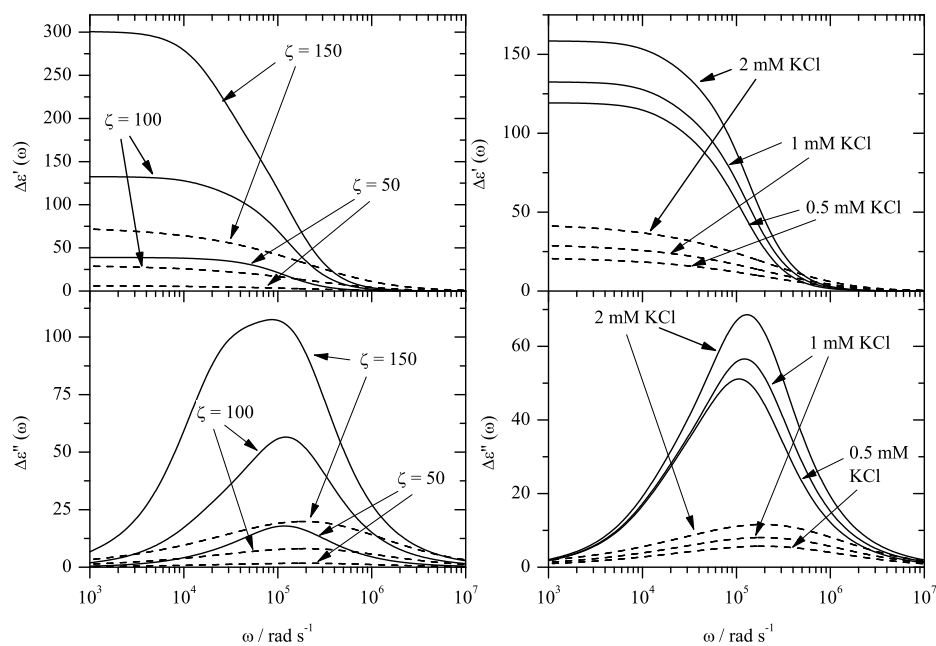


Figure 3.7: *Real and imaginary components of the dielectric increment of suspensions of spheroids for different values of the zeta potential (left) and of $[KCl]$ (right). Model I: solid lines; Model II: dashed lines. Left: $\phi = 0.01$; $b=100$ nm; 1 mM KCl; $r = 10$. Right: $\phi=0.01$; $b=100$ nm; $\zeta=100$ mV; $r = 10$.*

3.3.3. Dynamic mobility

As already mentioned, it is the MWO frequency region (and beyond) that matters in this kind of determinations. Fig. 3.9 shows the spectra of the functions f^1 and f^2 . Note that f^1 exhibits a single relaxation (inertial in origin) with frequency $\omega_{in} \simeq 2\eta/l_i^2\rho_m$, or in our conditions $\simeq 3 \times 10^7$ rad s^{-1} . Function f^2 , on the contrary, describing the EDL polarization, depends on the model assumed. Both models display the α relaxation (only one, considering the moderate value of r), and more clearly the MWO relaxations. The two kinds of processes have opposed effects on the mobility.

Of course, the behavior of $f^1 \times f^2$ is the manifestation of the three processes, and their relative positions and amplitudes. In the example shown in Fig. 3.9 the inertial relaxation appears before and partially hides the MWO relaxation. This manifests in the complete spectrum of the mobility, shown in Fig. 3.10, which also includes the effect of particle concentration through the factor f^3 , which we recall does not include EDL overlapping effects.

The effects of particle size are displayed in Fig. 3.11, and we note that the two models predict that the mobility increases with size, while the char-

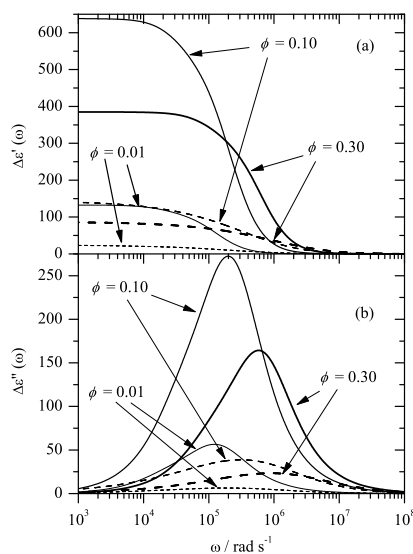


Figure 3.8: Real (a) and imaginary (b) components of the dielectric increment of suspensions of spheroids for different volume fractions. Model I: solid lines; Model II: dashed lines. $\zeta=100$ mV; $b=100$ nm; 1 mM KCl; $r = 10$.

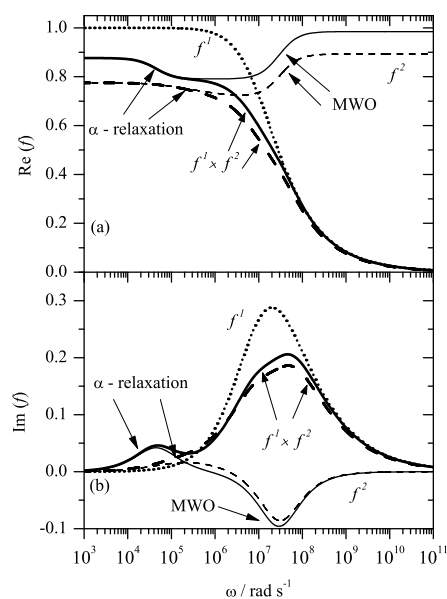


Figure 3.9: Spectra of the real (a) and imaginary (b) components of the functions f^1 , f^2 and $f^1 \times f^2$. Model I: solid lines; Model II: dashed lines. $\zeta=100$ mV; $b=200$ nm; 1 mM KCl; $r = 5$.

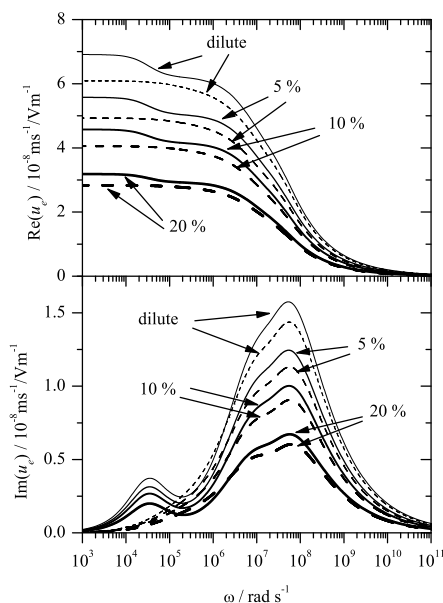


Figure 3.10: Spectra of the real (a) and imaginary (b) components of the dynamic mobility of spheroids for different ϕ values. Model I: solid lines; Model II: dashed lines. $\zeta=100$ mV; $b=200$ nm; 1 mM KCl; $r = 10$.

acteristic frequencies drop to lower values. We also observe that the effect of the size of the larger axis is very small in Model II (the differences observed around ω_{in} are due to f^1 , not to f^2).

The same Figure shows that when ζ is moderate or low the mobility increases with the zeta potential, indicating that the maximum shown in Fig. 2.6 has not been reached. On the other hand, when both κa and κb rise so does the mobility (see Fig. 2.6). This is due to the concomitant decrease in Dukhin number and hence in the dipole coefficient, since the mobility is roughly proportional to $(1 - C)$.

3.3.4. Electric birefringence

As shown before, the Kerr constant $B(\omega)$ coincides (except for a factor, and neglecting the hydrodynamic torque) with the anisotropy of the induced particle polarizability $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$. This quantity will hence be our main target here. In addition, only dilute systems will be considered, as the technique is mostly applied to such systems, and in fact anomalous orientations associated to hydrodynamic interactions have been detected at higher particle concentrations [33], not considered in our theoretical description.

Fig. 3.12 includes an example of the polarizability spectrum and that of its anisotropy. For well separated $\omega_{\alpha,\parallel}$ and $\omega_{\alpha,\perp}$ frequencies, the α relaxation

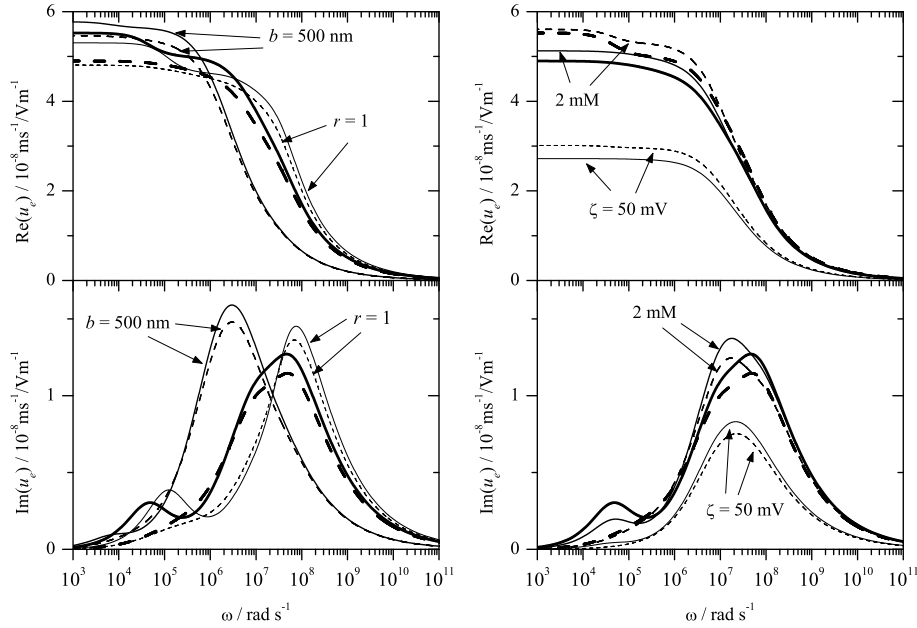


Figure 3.11: Frequency spectra of the real and imaginary components of the dynamic mobility of prolate spheroids for different particle sizes (left) and zeta potentials and KCl concentrations (right). Model I: solid lines; Model II: dashed lines. Thick lines: $\zeta=100$ mV; $b=200$ nm; 1 mM KCl; $r = 5$. Other line thicknesses obtained for the indicated values of the selected quantities.

leads to a maximum in $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$. The position of the maximum depends on the model used, due to the little effect of a on the predictions of Model II, being Fig. 3.13 a new example of this difference. In the vicinity of ω_{MWO} , $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ experiences a sharp decline so that the orientational potential energy (eq. 3.4) goes through a minimum, and a small degree of orientation of the spheroids can be expected in that region. The need of sufficient eccentricity to achieve a good signal-to-noise ratio in EB determinations is demonstrated in Fig. 3.13, where the effect of r on the anisotropy of the polarizability is considered. We can expect an increasing low frequency value of the Kerr constant when r also increases. Data plotted in this Figure also show that Model II does describe correctly the MWO relaxation zone, but ignores the fundamental low-frequency processes.

On the other hand, Fig. 3.14 includes the spectrum of $\text{Re}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ when we change ζ (left) or the ionic strength (right). The anisotropy clearly increases with Dukhin number; in addition, the MWO characteristic frequency $\omega_{MWO,i}$ increases with both ζ and the ionic strength, since in both instances the accumulation of ionic charge on the outer boundary of the EDL will take place in a shorter time.

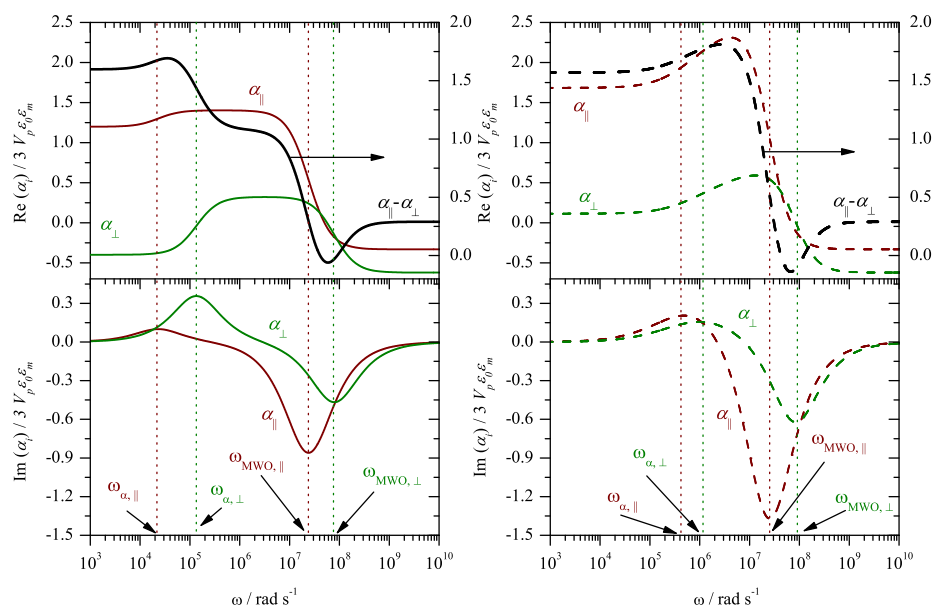


Figure 3.12: Spectra of the real part (top) and of the imaginary one (bottom) of the polarizability and its anisotropy according to Model I (solid line, left) and Model II (dashed line, right) for dilute suspensions of spheroids ($b = 100$ nm, $r = 10$) in KCl 1 mM, with $\zeta = 150$ mV. The dotted lines show the positions of the α and MWO processes.

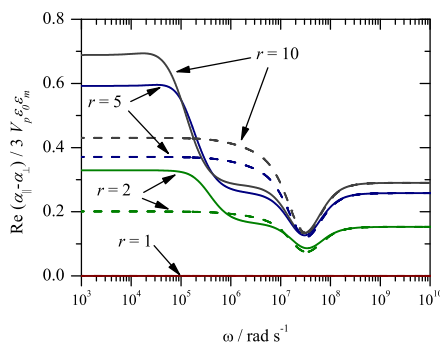


Figure 3.13: Real part of the anisotropy of polarizability according to Model I (solid line) and II (dashed line) for dilute suspensions of spheroids ($b = 100$ nm) in KCl 1 mM, with $\zeta = 100$ mV for different axial ratios r .

These two examples illustrate the richness of the spectrum of the orientational potential energy, showing that EB is a very valuable technique for the evaluation of the characteristics of the EDIs of mainly nonspherical particles. Both the α and MWO relaxations are noticeable in this technique.

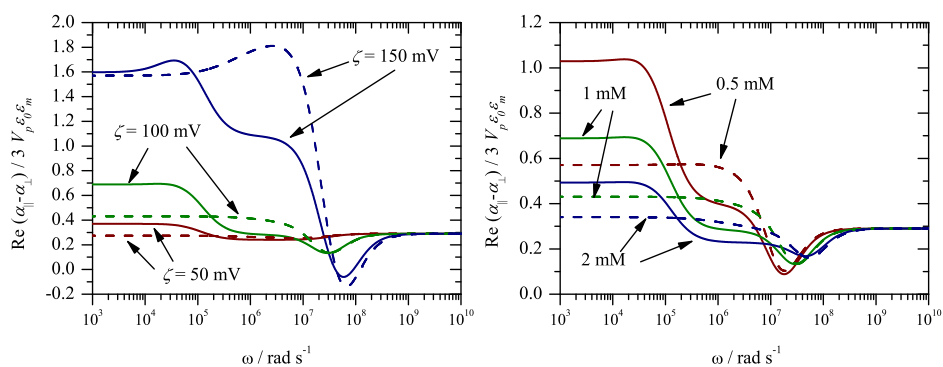


Figure 3.14: Same as Fig. 3.13, but for different values of zeta potential (left, 1 mM KCl) and ionic strength (right, $\zeta = 100$ mV). In all cases, $b = 100$ nm, $r = 10$.

This constitutes a fundamental difference with the spectra of permittivity (mainly displaying α processes) and dynamic mobility (only MWO in most cases).

Chapter 4

Experimental

4.1. Synthesis and characterization of spheroidal nanoparticles

A large number of methods were devised during the second half of the 20th century for the synthesis of nanoparticles of huge number of compositions, shapes, sizes, etc. [83, 84], with bare or modified surfaces. In the next section we will describe the iron oxides, in the shape of prolate spheroids, investigated in this Thesis.

4.1.1. Goethite

Rod-like goethite (β – FeOOH) particles were purchased from Lanxess, USA, under the trade name of Bayferrox-920. As shown in Fig. 4.1, they have uniform shape and moderate polydispersity. Fitting log-normal distributions to size measurements performed on scanning electron microscope pictures like those in Fig. 4.1, we obtained $a \in [150–400]$ nm and $b \in [40–60]$ nm, for the semiaxes dimensions, giving an axial ratio $r = a/b = 5.8 \pm 1.3$. Light scattering techniques were also used for obtaining the sizes in situ, using the methods and devices described in Ref. [22]. Dynamic light scattering measurements yielded an average hydrodynamic radius of $R_H = 190 \pm 60$ nm.

4.1.2. Monodisperse hematite nanoparticles

The hematite particles were synthesized through hydrolysis of iron(III) chloride solutions at 100 °C as described in Ref. [85]. Their size and shape were characterized by dynamic light scattering (hydrodynamic radius $R_H = 130 \pm 30$) and SEM pictures (semiaxes $a = (276 \pm 18)$ nm and $b = (45 \pm 6)$ nm, so that $r = a/b = 6.1 \pm 1.2$, see Fig. 4.2). Prior to any analysis, the synthesized particles were cleaned by successive cycles of centrifugation and

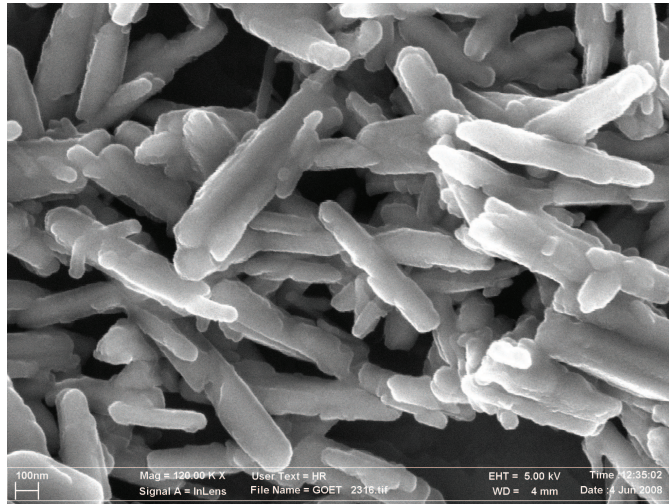


Figure 4.1: *SEM picture of commercial goethite particles.*

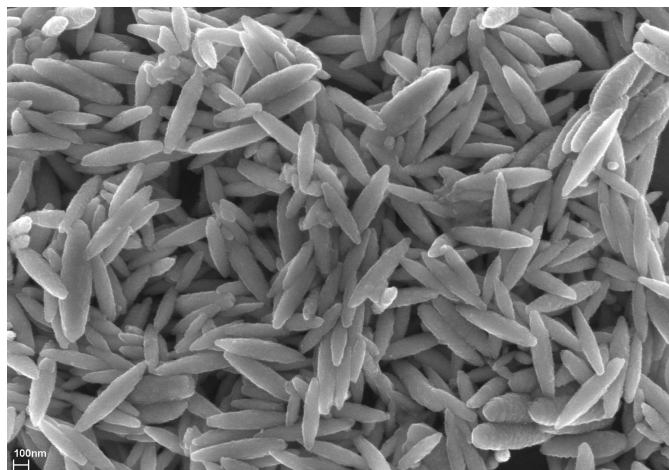


Figure 4.2: *SEM picture of the synthesized hematite particles.*

redispersion in deionized and filtered water (Milli-Q Academic, Millipore, France) until the conductivity of the supernatant was below 1 mS cm^{-1} .

4.1.3. Preparation of concentrated colloidal suspensions

In order to avoid the *suspension effect* [86, 87] of the particles when measuring the pH in suspensions containing large concentrations of solids, the preparation of the samples was as follows: once the suspension was clean, the centrifugation-redispersion procedure was repeated with a solution of the desired ionic strength and pH until the pH of the supernatant reached a constant value. The volume of the final suspension was controlled to reach the highest concentration of solids. Suspensions with lower volume fractions were prepared by dilution from this one with the same solution, while the pH of the supernatant was tested every two dilution steps.

4.2. Electrophoretic mobility

Electrophoretic mobility determinations were carried out with a Malvern ZetaSizer 2000 (Malvern Instruments, UK), based on the analysis of the autocorrelation function of the light scattered by the particles set into motion by the external field.

The experimental determination of the dynamic mobility was carried out by means of the electroacoustic technique known as ESA, or Electrokinetic Sonic Amplitude, based on the determination of the amplitude and phase of the sound wave generated in the colloidal suspension by application of an oscillating field. The theoretical description was developed by O'Brien [53]. Every half cycle the field moves the particle in a given direction displacing an equal volume of liquid in the opposite direction; because of the density contrast, a net momentum transfer takes place. In fact, the pressure wave is given by $\Delta P = V_p \Delta \rho v_e$.

The device used is the Acoustosizer II (Colloidal Dynamics, USA). Its frequency interval is 1 to 18 MHz, allowing the estimation of the particle size in the range [80 nm-10 μm]. The Acoustosizer is specially useful for the determination of the mobility in the region where the MWO relaxation and the inertial decrease are present.

The applied field depends on the sample properties, and in aqueous media it ranges between 1 kV m^{-1} and 12 kV m^{-1} , so that the condition given by eq. ?? that $E \ll 45 \text{ kV m}^{-1}$ is not verified in general. The strength of the field determines the degree of orientation $S(\omega)$ in steady state, but no the time required to reach such average orientation. That time is related to rotational diffusion coefficient (eq. 4.22) through the expression $\tau_R = 1/6D_R$; in the case of the particles used, $\tau_R \simeq 5 \text{ ms}$, much longer than the duration of the Acoustosizer pulses (a few μs [23]).

4.3. Dielectric spectroscopy: LFDD

The method used consisted in the determination of the impedance of a parallel (platinized platinum) electrode cell with variable cell constant. Fig. 4.3 shows the cell used.

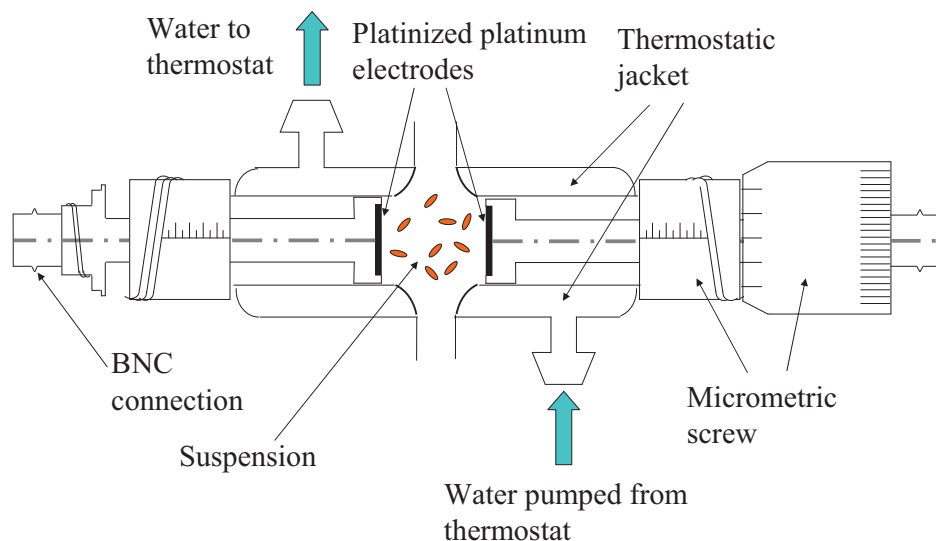


Figure 4.3: Schematic representation of the conductivity cell.

The impedance was measured with an HP 4284A, whose resolution is 0.01 nS in admittance, with a minimum phase angle of 10^{-5} rad. The quantity of interest is the complex conductivity K^* , for which the cell constant $\lambda = L/A$ was determined using a solution of known conductivity. Fig. 4.4 shows the typical values of the cell constant.

Use of eq. 2.31 allows obtaining the permittivity from K^* :

$$\varepsilon' = \frac{\text{Im}[K^*]}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\text{Re}[K^*] - K_{DC}}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.2)$$

4.3.1. Uncertainties in LFDD determinations: electrode polarization

Two main sources of error can be mentioned. One is related to parasitic contributions of cables and connections. This can be largely corrected by compensation protocols known as OPEN and SHORT [88]. The other obeys to the so-called *electrode polarization*, an impedance associated to the EDL produced at the electrode-solution interface [89]. (Fig. 4.5) is a good example. The high values of the low-frequency permittivity of a pure electrolyte

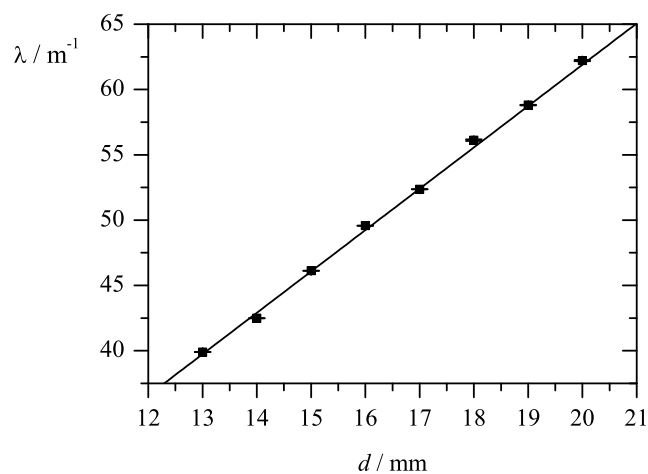


Figure 4.4: Typical values of the cell constant as a function of electrode separation.

solution, where no relaxations are to be expected, is a clear proof of the importance of the effect.

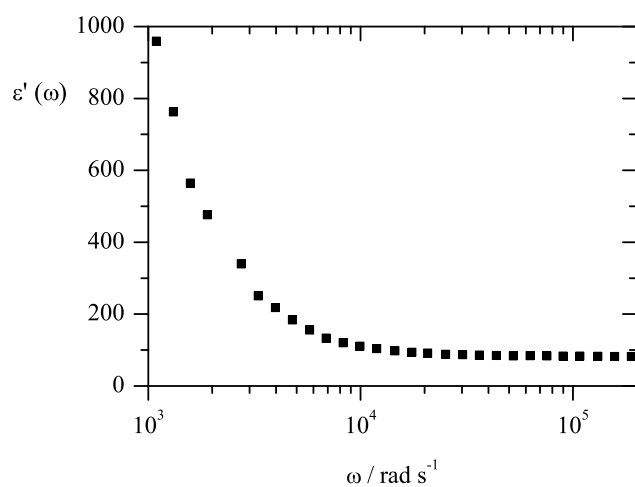


Figure 4.5: Real part of the electric permittivity of a KCl solution with conductivity $147 \mu\text{S cm}^{-1}$ at $T=25^\circ\text{C}$.

The mechanism giving rise to this phenomenon is certainly the accumulation of ions at the electrode, considered perfectly polarizable. A first consequence is the reduction of the nominally applied potential difference between the electrodes, partially falling at the electrodes EDL [90, 91, 34]. Additionally, the interface can be modeled as an impedance composed of the resistance represented by the solution plus the capacitance of the EDL.

Although the platinization of the electrodes reduces the contributions of electrode polarization (EP), it cannot fully eliminate it. A further analysis is hence in order. We follow the model developed by Cirkel et al. [90], referred to a cell composed of two electrodes located at $x = -\frac{1}{2}L$ and $x = \frac{1}{2}L$. Continuity equations for each kind of ions read:

$$\partial_t n^\pm = -\partial_x j^\pm \quad (4.3)$$

where the fluxes j^\pm obey Nernst-Planck equation (eq. ??), and Poisson-Boltzmann equation is used for the potential. As a result, the permittivity can be written:

$$\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_m \left[1 - \frac{1}{1 + j\omega/\omega_0} \left(1 - \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{1 + j\omega/\omega_0}} \right) \right]^{-1} \quad (4.4)$$

with two characteristic frequencies:

$$\omega_0 = \frac{D}{\kappa^{-2}} \quad (4.5)$$

$$\omega_L = \frac{4D}{L^2} \quad (4.6)$$

We note that the interpretation of eq. 4.4 in terms of these two characteristic frequencies is not correct, since ω_L does not play any role in the dielectric dispersion of the electrodes at low electrode potential and in the absence of faradaic reactions. On the contrary, it is a third frequency, obtained as the geometric mean of the the other two, that is the main one in the analysis of the diffuse charge dynamics in electrochemical cells as shown by Bazant et al. [91]:

$$\omega_c = \sqrt{\omega_0 \omega_L} = \frac{2D}{\kappa^{-1}L} \quad (4.7)$$

This characteristic frequency ω_c is related to the time $\tau_c = 1/\omega_c = R_b C$ required for the charging and discharging of a capacitor in series with a resistor. $R_b = \frac{V}{J} = \frac{LE}{K_m E} = \frac{\kappa^{-2}L}{\varepsilon_0 \varepsilon_m D}$ is the resistance per unit area due to the electrolyte between the electrodes. V and J are, respectively, the potential difference and current density, respectively. The capacitance $C = \frac{C_D}{2} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{2\kappa^{-1}}$ represents the electrode ELDs $C_D = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\kappa^{-1}}$ [91]. This means that τ_c corresponds to the characteristic time required for the complete screening of the electrode charge.

With this, it is convenient to rewrite eq. 4.4 as follows:

$$\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_m + \varepsilon_m \frac{\frac{\omega_0}{\omega_c} \sqrt{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}} - 1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c} \sqrt{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}}} \quad (4.8)$$

This equation predicts three regions in the frequency spectrum if the dielectric dispersion of EP. For very low frequencies ($\omega \ll \omega_c$, or $\omega \ll \omega_0$), ε_{EP}^* has a constant value:

$$\Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega \ll \omega_c) \simeq \varepsilon_m \left(\frac{\omega_0}{\omega_c} - 1 \right) \quad (4.9)$$

with $\Delta\varepsilon_{EP}^* = \varepsilon_{EP}^* - \varepsilon_m^*$. When $\omega \ll \omega_0$, we obtain:

$$\Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega \ll \omega_0) \simeq \varepsilon_m \frac{\frac{\omega_0}{\omega_c} - 1}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\frac{\omega}{\omega_c}} \quad (4.10)$$

a Debye-like relaxation with amplitude $\Delta\varepsilon = \varepsilon_m \left(\frac{\omega_0}{\omega_c} - 1 \right)$. The frequency region in which LFDD is typically determined verifies $\omega_c \ll \omega \ll \omega_0$, and in such region we find:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega_c \ll \omega \ll \omega_0) &\simeq \Delta\varepsilon \left[\left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^2 - j\frac{\omega_c}{\omega} \right] \simeq \\ &\simeq \varepsilon_m \left[\frac{2D^2}{\kappa^{-3}L} \omega^{-2} - j\frac{D}{\kappa^{-2}} \omega^{-1} \right] \end{aligned} \quad (4.11)$$

considering $L \gg \kappa^{-1}$. We see that the real part of $\Delta\varepsilon_{EP}^*$ decreases as ω^{-2} in the frequency range of interest, whereas $\varepsilon_{EP}'' \simeq \omega^{-1}$. Finally, for high frequencies ($\omega \gg \omega_0$), one gets:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{EP}^*(\omega \gg \omega_0) &\simeq \varepsilon_m \left[\frac{\omega_c \sqrt{\omega_0}}{\sqrt{2}} \omega^{-3/2} - j\frac{\omega_0}{\omega} \right] = \\ &= \varepsilon_m \left[\frac{\sqrt{2}D^{3/2}}{L\kappa^{-2}} \omega^{-3/2} - j\frac{D}{\kappa^{-2}} \omega^{-1} \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

This means that above ω_0 , ε_{EP}' changes its frequency dependence from ω^{-2} to $\omega^{-3/2}$, whereas ε_{EP}'' maintains its dependence ω^{-1} , as shown in Fig. 4.6.

The logarithmic derivative

Among the different existing techniques for correcting, even partially, the EP effects on LFDD measurements (see, e.g., [93] for a wide discussion), the *logarithmic derivative* [94] has demonstrated to be very convenient. The starting point is the evaluation of the logarithmic derivative of the real part of the permittivity [94], or simply *logarithmic derivative*:

$$\varepsilon_D''(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (4.13)$$

This quantity is almost identical to ε'' , but its main advantage can be appreciated by using the model of Cirkel et al. In the frequency range of interest

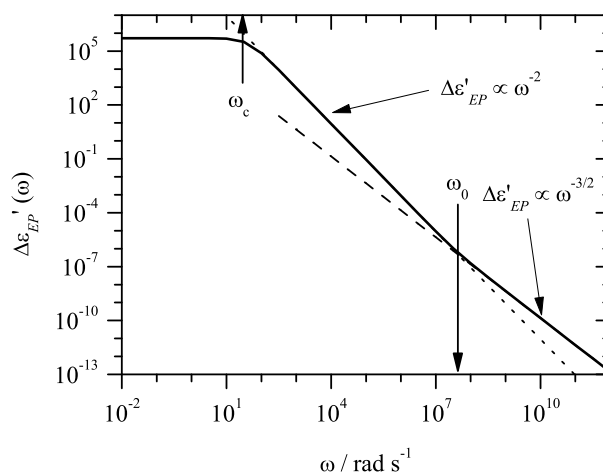


Figure 4.6: *Solid line: frequency dependence of $\Delta\varepsilon'_{EP}$ in a conductivity cell with parallel electrodes separated a distance $L = 1$ cm, with a 1 mM KCl solution. Dotted lines: ω^{-2} dependence of $\Delta\varepsilon'_{EP}$, valid in the region $\omega_c \ll \omega \ll \omega_0$. Dashed line: $\omega^{-3/2}$ dependence of $\Delta\varepsilon'_{EP}$, valid for $\omega \gg \omega_0$.*

the logarithmic derivative of the EP (ecs. 4.11 and 4.13) we obtain:

$$\varepsilon''_{D,EP}(\omega) \propto \frac{\omega^{-2}}{L} \quad (4.14)$$

so that the contribution to ε''_D of EP decreases with frequency faster than ε'' ($\propto \omega^{-1}$), and hence the former will be less influencing. In addition, the dependence of $\varepsilon''_{D,EP}$ with L allows to reduce the effect even more by increasing the electrode separation.

Data treatment

According to eq. 4.13, data on ε''_D can be obtained starting from knowledge of ε' in a sufficiently wide frequency range. The derivation is carried out numerically, and in view of eq. 4.14, the average spectrum of the logarithmic derivative in case of a single characteristic frequency ω_r will appear as in Fig. 4.7(a). If, as usually happens, this frequency is far from the relaxation, then the EP contribution can be subtracted for the intended correction, Fig. 4.7(b). Finally, we numerically integrate the corrected ε''_D data, inverting eq. 4.13.

Let us finally mention that experimental data will often display dependences of EP with frequency different from Cirkel et al.'s predictions. Two reasons can be offered for this: higher order effects in the electrode potential difference [91], and perturbation of EP by the particles in suspension. This often leads to $\varepsilon''_D \propto \omega^{-a}$ with $a < 2$ in the EP-dominated frequency region [95, 96].

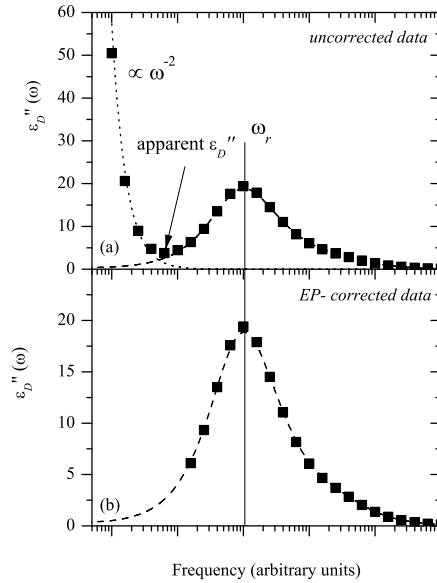


Figure 4.7: (a): Schematics of the typical behavior of ε_D'' for suspensions (symbols), obtained as the superposition of EP ($\propto \omega^{-2}$, dotted line) and the actual suspension relaxation (dashed line). (b): Information available on the true relaxation after subtracting the EP contribution (symbols), and best fit to a Cole-Cole distribution (dashed line).

4.4. Electric birefringence

4.4.1. Experimental device

The device used is located at the Complex Fluids and Molecular Biophysics Laboratory in Segrate (Milano), and it was employed for this investigation during a research stay in Milano, under the direction of prof. Tommaso Bellini, whose guidance is gratefully acknowledged. Fig. 4.8 shows the setup [97]: the laser light polarized by P_1 , incides in the Kerr cell where the suspension is located. A sinusoidal electric field pulse (typically 40 ms in duration) with frequency in the range 100 Hz-4 MHz and strength up to 30 V/mm is applied to the cell. The field direction forms an angle of $\pi/4$ rad with respect to the first polarizer. The light traverses a $l = 1$ cm path in the cell. If the suspension is birefringent ($\Delta n \neq 0$), the light exiting the cell will be elliptically polarized, this yielding a retardation:

$$\delta = 2\pi l \frac{\Delta n}{\lambda} \quad (4.15)$$

This beam is then passed through a $\lambda/4$ plate, whose rapid axis is parallel to the incident polarization. As a result the light becomes linearly polarized at an angle γ with its original polarization plane. The presence of the $\lambda/4$

plate provides a linear (instead of quadratic) dependence of the transmitted intensity with Δn . This in turn permits the evaluation of the sign of the birefringence [98]. The final steps include passing through the analyzer P_2 , oriented at an angle $\pi/2 - \alpha$ with respect to P_1 with $\alpha \ll 1$ and incidence on a photodiode connected to a digital oscilloscope. Because of the small value of α , when the retardation verifies $\delta \ll \alpha$, the transmitted intensity depends linearly on δ and Δn [98].

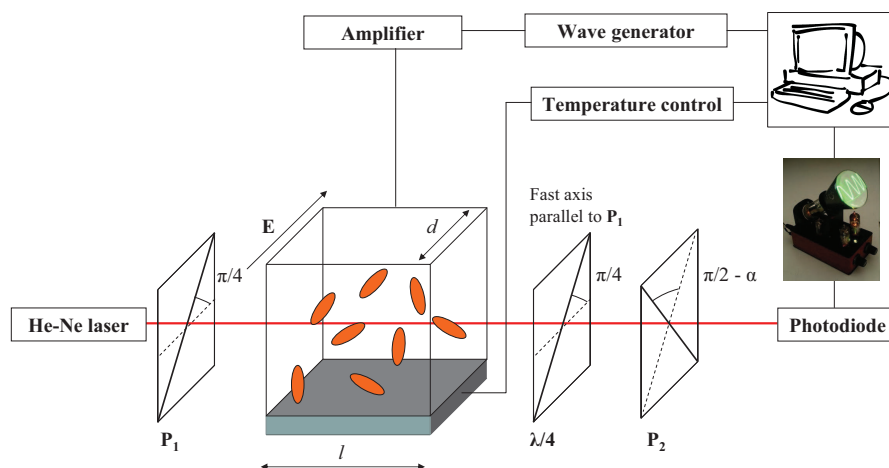


Figure 4.8: Schematics of the setup used for the electric birefringence measurements (*Complex Fluids and Molecular Biophysics Laboratory*).

The measured quantity is the change in transmitted intensity when the field is on (I) with respect to that with field off (I_0), that is, $(I - I_0)/I_0$. It can be shown that [98]:

$$I = I_T \sin^2 \left(\alpha + \frac{\delta}{2} \right) \simeq I_T \left(\alpha^2 + \alpha\delta + \frac{\delta^2}{4} \right) \quad (4.16)$$

$$I_0 = I_T \sin^2 \alpha \simeq I_T \alpha^2 \quad (4.17)$$

where I_T is the intensity transmitted by the polarizer. From this calculation the Kerr constant can be estimated:

$$\delta = 2 \left(\arcsin \left(\sqrt{\frac{I}{I_0}} \sin \alpha \right) - \alpha \right) \quad (4.18)$$

and hence the Kerr constant (eq. 3.29) is written as:

$$B = \frac{2}{\pi l E^2} \left(\arcsin \left(\sqrt{\frac{I}{I_0}} \sin \alpha \right) - \alpha \right) \quad (4.19)$$

In a typical experiment the transmitted light is measured during 100 ms, after application of a field with frequency 100 Hz for 40 ms, as shown in the

example of Fig. 4.9. After a short time (10 ms in our case) in which I_0 is determined, the electric pulse is applied. The intensity of the transmitted light consists of a DC component and an AC one. The value of the steady state (not completely reached in the example shown) of the DC component (thin solid line) is used for determining I . This is so because this component tends towards an asymptotic value in a characteristic time of the order of $\tau_R = 1/6D_R$, [71]. After the field is disconnected, the average orientation goes to zero with the same characteristic time. The AC component produces oscillations in the transmitted intensity and decreases as frequency increases, with a cutoff time τ_R^{-1} [99].

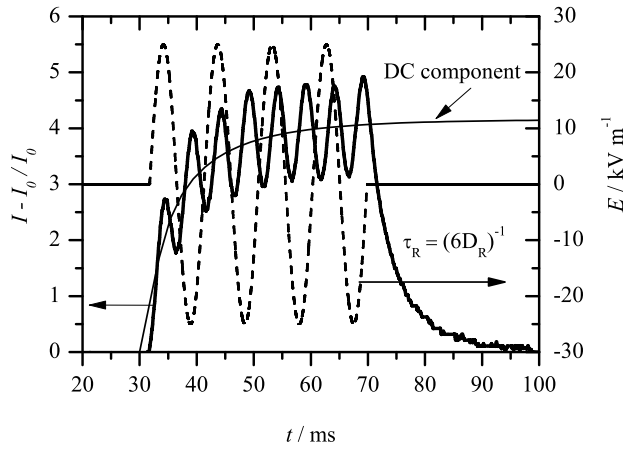


Figure 4.9: *Solid line: change in transmitted light in typical birefringence experiment. Dashed line: applied field.*

In addition to Kerr constant, the experiment allows the determination of the rotational diffusion coefficient of the particles, D_R , by analyzing the intensity time data after the field disconnection

$$F(t) = F_\infty + (F_0 - F_\infty) \exp\left(-\left(\frac{t - t_0}{\tau_R}\right)^\beta\right) \quad (4.20)$$

and from this:

$$\langle\tau_R\rangle = \frac{1}{\beta} \tau_R \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (4.21)$$

where $\Gamma(x)$ is Euler's gamma function, and $D_R = 1/(6\langle\tau_R\rangle)$. The theoretical values can be obtained from Einstein's equation:

$$D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (4.22)$$

where γ is the drag coefficient. After the field is switched off, the spheroid will rotate around an axis perpendicular to its symmetry axis, hence we need D_R^\perp , which can be obtained from the drag coefficient γ_R^\perp , given by [100, 101]:

$$\gamma_R^\perp = \frac{32\pi\eta}{3} \frac{a^4 - b^4}{(2a^2 - b^2)s - 2a} \quad (4.23)$$

with s being different for prolate spheroids

$$s = \frac{2}{\sqrt{a^2 - b^2}} \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \quad (4.24)$$

and oblate ones:

$$s = \frac{2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \arctan \frac{\sqrt{b^2 - a^2}}{b} \quad (4.25)$$

Chapter 5

Electrokinetics of concentrated goethite suspensions

5.1. Introduction

In this chapter we describe the electrokinetic characterization of elongated goethite particles. Both the classical electrophoresis in dilute suspensions and the less investigated permittivity and dynamic mobility in concentrated systems will be considered. The latter two constitute the core of the chapter, as the consideration of particle-particle interactions is one of the main aims of this Thesis.

Right from the beginning it must be noted that these particles are far from the spheroidal model colloid to which theories might be preferably applied:

- They are not exactly spheroidal in shape, although they will be modeled as such
- Their surface is rough
- Their charge is low and not evenly distributed on their surface

Nevertheless, as shown in this chapter, the techniques employed provide a significant amount of information about this complex system, including the physical properties of the particles and the state of polarization of their EDLs. Before carrying out a full analysis of the effects of surface charge, ionic strength and solids concentration on the electrokinetics of goethite suspensions, it is worth to consider the general information available from electroacoustic and dielectric measurements. Figs. 5.1 and 5.2 show the typical spectra of the logarithmic derivative of the permittivity and of the dynamic mobility of suspensions containing 4% v/v of solids in KCl solutions.

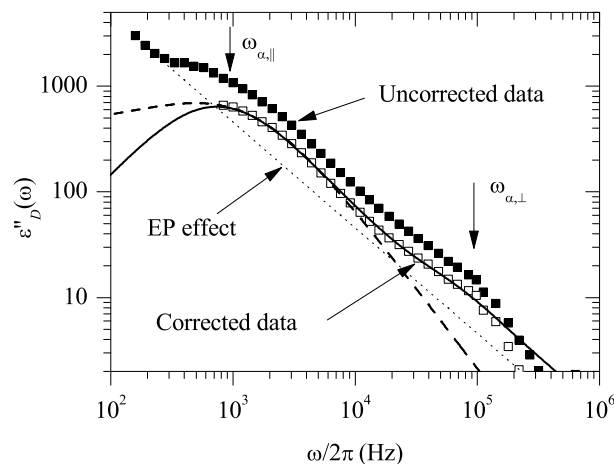


Figure 5.1: *Logarithmic derivative of the real part of the permittivity (symbols) and best model fits for a suspension containing 4 % by volume goethite particles in a 0.5 mM KCl solution at pH 4. Full squares: uncorrected data (average of nine determinations); open squares: after electrode polarization correction; solid line: Model I; dashed line: Model II; dotted line: $A\omega^{-m}$ contribution used for EP correction. Error bars shorter than the symbol size. The vertical arrows indicate the positions of the observed relaxations.*

Concerning the spectrum of the log-derivative of the spectrum, Fig. 5.1, it is first worth noting the important electrode contribution to the low-frequency uncorrected data, and how the physical meaning of the spectrum is improved if a contribution of the $A\omega^{-m}$ type is subtracted from the data. This allows the observation of two characteristic relaxations at frequencies around a few and a hundred kHz, respectively. Based on Eqs. 3.67 and 3.68 we can estimate the frequencies for which the α relaxations can be theoretically expected, using the particle dimensions obtained from electron microscopy. The values obtained are $\omega_{\alpha,\parallel} \simeq 8$ kHz y $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 140$ kHz, confirming the α character of the relaxations observed, each linked to one of the particle semiaxis. In addition, electroacoustic data (see below) confirm that the Maxwell-Wagner-O’Konski relaxation is located in the MHz frequency range, leaving the kHz relaxations to the α processes.

The parameters electrokinetically characterizing the suspension can be estimated by fitting the data to the models described in Chapter 3, using a and b as well as two values of the zeta potential, namely, ζ_{\parallel} y ζ_{\perp} as adjustable parameters. The need of estimating two potentials was previously pointed out by Jiménez et al. [102], based on the consideration that the constant potential surface around a spheroidal particle is not equidistant from the solid surface, whereas the slip plane is. This is specially necessary in the

case of goethite particles, considering the inhomogeneity of their surface charge distribution [103]. In particular, the coexistence of zones of positive and negative charge on the particles favor their electrostatic attraction and makes the electrokinetic investigation of these systems even more difficult because of their likely flocculated state.

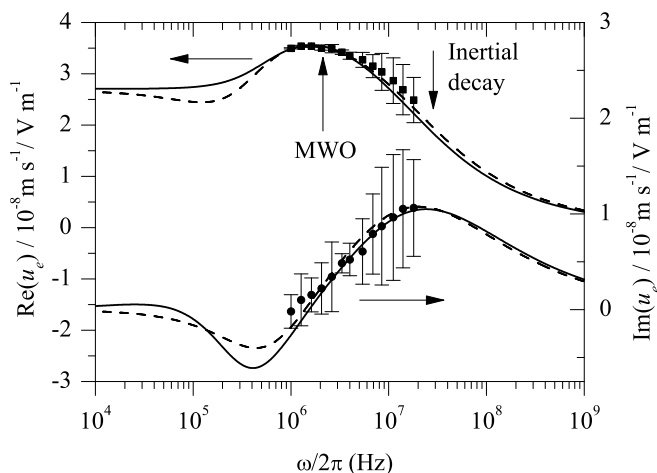


Figure 5.2: Spectra of the real and imaginary components of the dynamic mobility of a suspension containing 4 % by volume goethite particles in a 0.5 mM KCl solution at pH 4. The experimental data (symbols) are shown together with the best fits to Model I (Solid lines) and Model II (dashed lines). The vertical arrows indicate the positions of the observed MWO and inertial relaxations.

Let us now consider the information available from the dynamic mobility spectrum, Fig. 5.2. The real part allows the observation of the inertial decrease, but its lower-frequency range include the data with the lowest uncertainty, and these will contribute to the fittings with the largest weights. The fitting parameters in this case were the zeta potential and the small semiaxis b , using $r = 5.8$. Note that we do not need to care for two alpha relaxations, not observable in mobility data. It is also clear in this Figure that both models provide a good and coherent fitting to the data, in spite of the fact that Model I is strictly valid for thin double layers.

5.2. Effects of surface charge: mobility and dielectric response

The surface charge of goethite particles can be controlled by adjusting the pH of the solution [2]. Fig. 5.3 shows the DC values of the electrophoretic mobility as a function of pH, and the values of the zeta potential obtained from the theoretical models described before. As it can be seen, we find

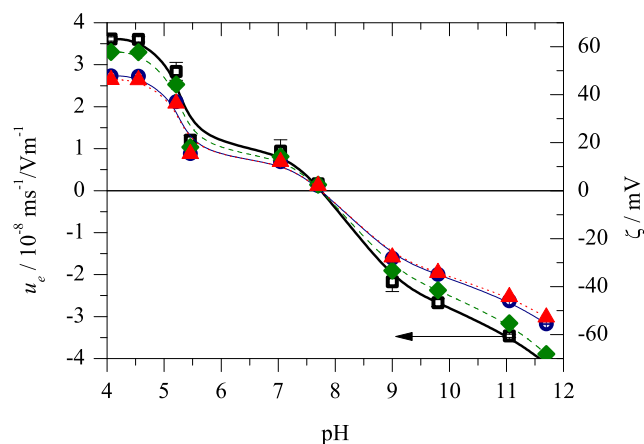


Figure 5.3: *Left: electrophoretic mobility (open squares) of dilute goethite suspensions in 5 mM KCl and the indicated pH values. Right: zeta potential calculated using the Helmholtz-Smoluchowski equation (triangles), Model I (open circles), and Model II (diamonds). Lines are a guide to the eye.*

the isoelectric point at $\text{pH} \simeq 8$, in agreement with previously reported results [104]. The zeta values obtained with different calculations are very similar, due to two facts: first, the EDLs are thin (compared to particle size) because of the high ionic strength used, therefore making size and shape effects only slightly significant; and second, as the surface charge is not very high, the concentration polarization mechanism is not very intense and has little effect on the dipolar coefficient. For these reasons, Helmholtz-Smoluchowski equation suffices to provide a good enough value of the zeta potential.

Prior to analyzing the results concerning the pH effects on the electric permittivity of concentrated suspensions, we must point out that a huge quantity of base had to be added to the solution in order to get the values 6 and 8 for the pH, with the subsequent increase in the concentration of ions in solution. Thus, in order to properly control the ionic strength for all the suspensions, we had to increase it up to 5 mM KCl, in an attempt to reduce the contribution of the ions added for pH setting. As a consequence, electrode polarization was very significant in such conditions: this is the reason why the data in Fig. 5.4 only display the high-frequency relaxation, as the low-frequency peak of the spectrum is hidden by the polarization. In addition, the tail of the polarization relaxation is also present in the data and probably leads to an overestimation of the amplitude of the high-frequency one (note the large difference between the values of ζ_{\perp} provided by Model I in Table 5.1 and those given in Table 5.2). The information in this Figure shows that the peaks appear at lower frequencies than in Fig. 5.1, thus

returning higher values of the calculated sizes. Note that the maximum of the high frequency peak in Fig. 5.1 is around 100 kHz, while here it appears to have shifted to 10 kHz. This shift is due to the aggregation induced by the lowered surface potential as we approach the isoelectric point, that is around pH 8. As a consequence, a decrease in the zeta potential upon increasing pH is returned by the fits (Table 5.1) to both models.

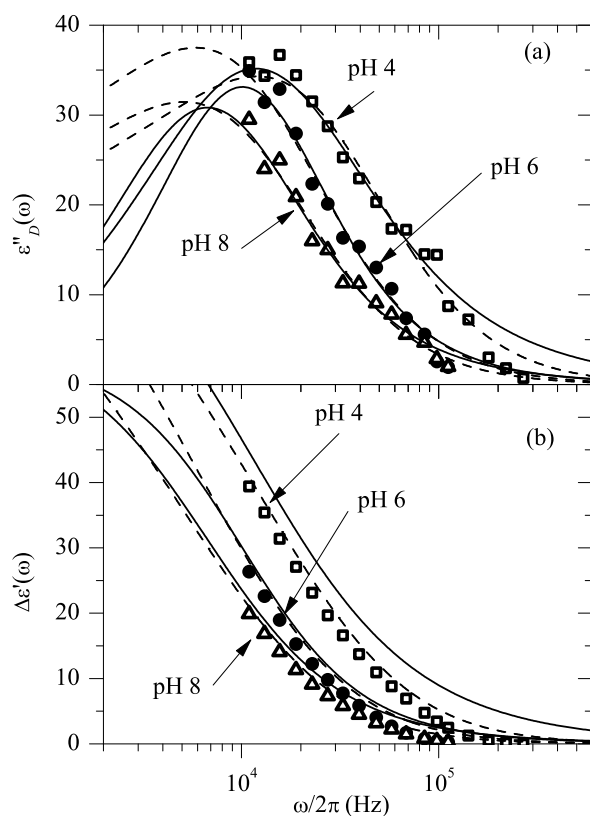


Figure 5.4: (a) Experimental data (symbols) for the logarithmic derivative of the real part of the electric permittivity and best fits to models (lines) for a suspension containing 4% volume fraction of goethite particles, in pH 4 solutions with different ionic strengths. Solid lines: Model I; Dashed lines: Model II. (b) The same as (a), but for the real part of the dielectric increment.

Fig. 5.5 shows the real component of the dynamic mobility of suspensions at pH 4, 6 and 8, and with a 4% volume fraction of solids in 5 mM KCl. As before, the lines correspond to the fittings performed using the two models, with the parameters displayed in Table 5.1. Note that the positive mobility decreases when the pH is increased in the 4-8 range for all frequencies. This is a clear indication that goethite has an isoelectric point above pH 8. Again, both models predict very similar mobility trends, and the tendency

of aggregation expected when the isoelectric point is approached manifests in a reduction of the frequency of the inertia relaxation, associated with a larger average particle size.

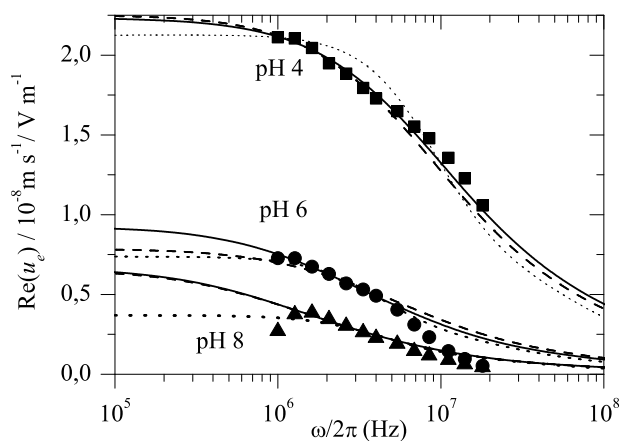


Figure 5.5: *The same as Fig. 5.4, but for the real component of dynamic mobility.*

It is worth to compare the values obtained from the three different techniques used, detailed in Table 5.1. In spite of the EP contributions, we find that the LFDD determinations provide a description of the experiments that is coherent with the mobility measurements, and therefore we can state that the observed tendencies with pH are correct.

Table 5.1: Best-fit values of ζ y b corresponding to the data in Figures 5.4 (LFDD), 5.5 (Electroacoustics) and 5.3 (DC electrophoresis).

pH	LFDD		Electroacoustics		Electrophoresis	
	$\zeta_{\perp} / \text{mV}$		ζ / mV		ζ / mV	
	Model I	Model II	Model I	Model II	Model I	Model II
4	18 ± 9	60 ± 8	35 ± 2	35 ± 2	50	60
6	15 ± 9	55 ± 6	12 ± 1	14 ± 1	14	17
8	15 ± 10	50 ± 7	10 ± 1	10 ± 1	-5	-5
pH	b / nm		b / nm			
	Model I	Model II	Model I	Model II		
	4	150 ± 20	220 ± 30	108 ± 5	103 ± 5	
6	170 ± 20	310 ± 40	150 ± 10	190 ± 10		
8	200 ± 30	330 ± 40	280 ± 10	290 ± 10		

5.3. Effects of the ionic strength

Fig. 5.6 shows how the ionic strength of the solution affects the electric permittivity (left) and dynamic mobility (right) of 4 % suspensions of goethite particles at different concentrations of KCl in solution and pH 4. Best-fit parameters to Models I and II are given in Table 5.2.

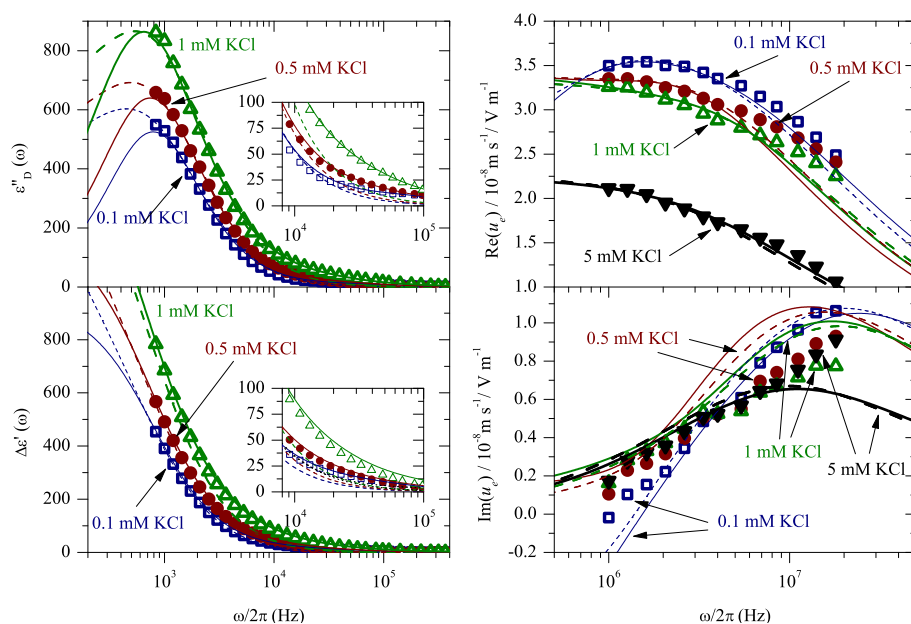


Figure 5.6: Effects of ionic strength (concentration of KCl in solution) on the spectra of the dielectric permittivity (left) and dynamic mobility (right) of 4% v/v goethite suspensions at pH 4. Best-fit parameters (Model I, solid lines; Model II, dashed lines) are shown in Table 5.2.

The dielectric increment increases with increasing ionic strength, while no changes in the characteristic frequency are observed. The insets show amplifications of the zones corresponding to the high-frequency process, where it is seen again that, in accordance with Model I, two relaxations appear to be necessary for properly characterizing the dielectric spectrum of our goethite particles.

The real part of the mobility undergoes a decrease when the salt concentration is increased, while its imaginary part has a far more complicated behavior, because the characteristic frequencies of the MWO process and the inertial decay are very close to each other. In addition to the decrease in the value of $\text{Re}(u_e)$, the local maximum we find at 0.1 mM disappears when the ionic strength is raised. The explanation of such a decrease in the amplitude of the MWO process comes from two facts. One is the already mentioned trend of the MWO relaxation frequency, that is shifted to higher

values when the conductivity of the medium is increased (see ecs. 3.43). The second reason can be understood from the observation that the surface conductivity K^σ of the particles plays a decreasing role on their electrokinetics when K_m is increased. This makes the induced dipole coefficient more negative and closer to its high frequency value, so that the importance of the MWO relaxation is diminished.

Table 5.2 shows the best-fit parameters obtained from data in Fig 5.6. Regarding the LFDD measurements, the first aspect we may note is that Model I predicts two different values for ζ_{\parallel} and ζ_{\perp} , while those obtained from Model II are almost identical. Furthermore, fits to Model II are completely independent from the value of a , and because of that no result is shown for this axis. Concerning the effect of the ionic strength on the obtained zeta potential, almost constant values are returned by Model I while a decreasing trend is given by Model II. This result is expected from the fact that a larger electrolyte concentration produces a greater compression of the EDL around the particles, resulting in a reduction of the zeta potential. Such behavior is also observed from dynamic mobility measurements, although the reduction in zeta potential was in fact very small in this range of ionic strengths, in agreement with the almost constant value of zeta provided by Model I.

Table 5.2: Best-fit values of the zeta potential and characteristic sizes corresponding to the data in Fig. 5.6.

mM	LFDD				Electroacoustics	
	ζ_{\parallel} / mV		ζ_{\perp} / mV		ζ / mV	
KCl	Model I	Model II	Model I	Model II	Model I	Model II
0.1	90±10	200±15	3±2	180±20	64±5	70±5
0.5	90±10	140±15	3±2	140±20	64±5	70±5
1	100±15	145±12	3±2	130±15	59±5	64±5
5	-	-	18±9	60±8	35±2	35±2
mM	a / nm		b / nm		b / nm	
KCl	Model I	Model II	Model I	Model II	Model I	Model II
0.1	3200±300	-	40±5	1100±200	82±5	75±5
0.5	3300±300	-	50±6	1000±180	97±5	113±5
1	3400±400	-	60±7	1000±190	86±5	96±5
5	-	-	150±20	220±30	108±10	103±10

Analyzing the values for the characteristic sizes, the point to consider refers to the unexpectedly large values returned for a by Model I and for b by Model II, which do not correspond with the sizes measured by either light scattering or electron microscopy. It is worth to realize that both values are obtained from the same experimental information: they refer to the characteristic size given by the low-frequency peak, as it is the most important and the only one considered by Model II. Such large values can be attributed

to the fact that aqueous goethite suspension tend to be flocculated [103], hence the measured size can be related to the presence of aggregates and not just individual particles. Concerning the high-frequency peak, the size calculated by Model I properly agrees with the value of b given by the observation of SEM pictures. The slight increase of b with ionic strength can be attributed to an artifact coming from the limited accuracy of the fits due to the large differences in the amplitudes of both peaks, the high frequency one being partially hidden by the low-frequency tail.

It seems hence reasonable to attribute the low-frequency peak to both the major axis of individual particles, and to flocs, whereas the high frequency one would correspond to the polarization around single particles oriented perpendicularly to the applied field. Having this in mind, it is tempting to interpret the small value of the high-frequency dielectric increment and its corresponding zeta potential experimentally observed: aggregates comprise most of the particles in suspension, and few particles remain as single entities capable to get individually polarized. As a consequence, we overestimate the number of particles contributing to the high frequency relaxation, hence underestimating the contribution of each one, and therefore the value of ζ_{\perp} . The fact that different zeta potentials are predicted for different regions of the particle surface (and, in particular, that the value corresponding to the lateral face is larger than that on the tips of the rods) confirms the non-uniform surface charge distribution.

5.4. Interactions between particles

Let us analyze how the volume fraction occupied by the particles affects the electrokinetic response of goethite suspensions, in order to check if the provided theoretical description properly accounts for the interactions between particles. Recall that the non-uniform surface charge tends to form flocs, and hence the high viscosity shown by goethite suspensions made it difficult working with elevated volume fractions, thus limiting the range of measurements performed to volume fractions up to 8% (and pH up to 8, as already shown).

Fig. 5.7 shows the dielectric and electroacoustic spectra of these suspensions at three different values of the solids contents, namely 4%, 6% and 8%. In the analyzed range, only an increase of the dielectric increment is observed, without any effect on the characteristic frequency. This is not surprising, as for the studied range of volume fractions the theoretical treatment predicts almost no influence of volume fraction on the relaxation frequency. In addition, numerical calculations [26] have shown that the permittivity increment changes from an increasing to a decreasing trend with volume fraction when this is above around 15 % of solids.

From the fits to Models I and II we obtained the parameters in Table 5.3.

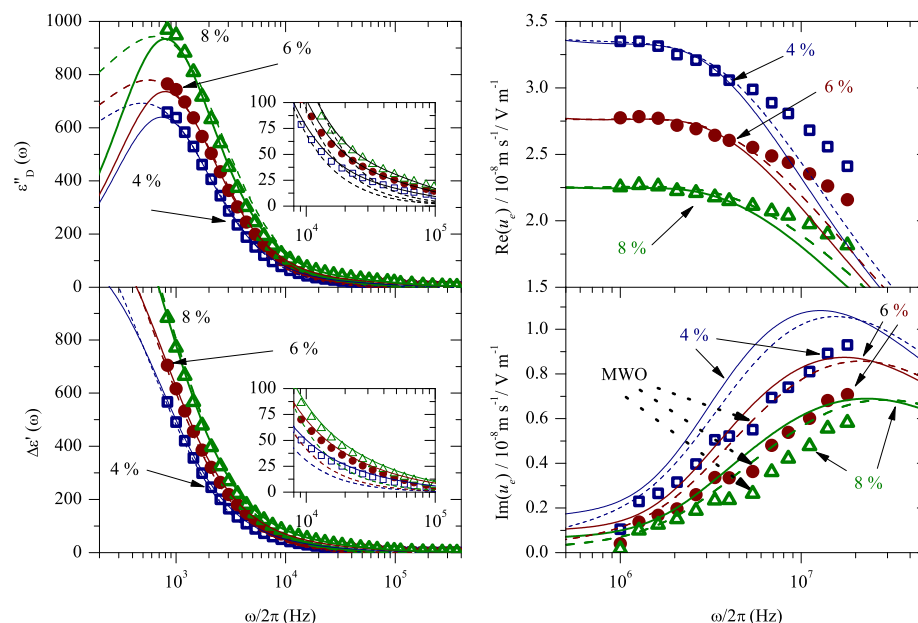


Figure 5.7: Effect of the volume fraction of goethite particles in suspension (%) on their dielectric (left) and electroacoustic (right) spectra, in a 0.5 mM KCl solution at pH 4. Best-fit parameters obtained from fittings to Models I (solid lines) and II (dashed lines) are detailed in Table 5.3.

An almost constant value of the zeta potential is obtained in all cases except in ζ_{\parallel} from Model I. This indicates that the used formulas seem to be applicable *in this range of volume fractions*, despite all the non-idealities characteristic of the goethite particles. The slightly larger sizes obtained with increasing volume fraction, an opposite behavior to the theoretically expected one, reveals an enhancement of the flocculation among particles. This competition between the effect of volume fraction on the available space around particles and their tendency to form larger flocs yields in turn the observed constant value of the relaxation frequency.

On the other hand, we see on the right hand side of Fig. 5.7 that both the real and imaginary components of the mobility are reduced by increasing particle volume fraction, as theoretically predicted. However, neither of the models can account properly for the observed trends of these spectra, as we see that the inertial decay predicted by them is “faster” than the measured one. This is a manifestation of the polydispersity present in our suspensions due to flocculation, that makes this decay wider than theoretically predicted in the electroacoustic spectra.

The best-fit parameters shown in Table 5.3 indicate that a slight decrease in both ζ and b with volume fraction is required to fit the data. This apparent inconsistency must be related to the model used to account for the

Table 5.3: Best-fit values for the zeta potentials and characteristic sizes for the data in Fig. 5.7.

$\phi/\%$	LFDD				Electroacoustics	
	$\zeta_{\parallel} / \text{mV}$		$\zeta_{\perp} / \text{mV}$		ζ / mV	
	Model I	Model II	Model I	Model II	Model I	Model II
4	90±10	140±15	3±2	140±20	64±5	70±5
6	100±15	140±20	4±3	130±13	56±5	61±5
8	110±12	140±15	4±2	140±20	48±5	52±5
$\phi/\%$	a / nm		b / nm		b / nm	
	Model I	Model II	Model I	Model II	Model I	Model II
	4	3300±300	-	50±8	1000±200	97±5
6	3300±300	-	50±7	1000±150	80±5	92±5
8	3400±400	-	50±6	1000±200	67±5	77±5

interactions, strictly applicable to monodisperse, uniformly charged spheres. We already mentioned the tendency of concentrated suspensions of elongated goethite particles to be flocculated, partly due to the fact that the charge on the particle surface can be different (even in sign) for different crystal faces, a situation impossible to take into account in the frequency domain, the only approaches having been elaborated for DC data [42]. Nevertheless, it is possible to use the data presented in this Table in order to obtain average values of ζ and b , which might be considered representative of goethite in 0.5 mM KCl and pH 4 for the whole range of volume fractions.

It is also worth pointing out an additional feature of the data in Fig. 5.7. This is the change in tendency indicated by the dotted arrows: small shoulders are observed in the imaginary part, presumably related to the fact that the MWO process takes place for frequencies comparable to those corresponding to the inertial decay. From them, we can estimate $\omega_{MWO} \simeq 6$ MHz, in good agreement with the theoretically predicted for a similar, dilute suspension, with $\omega_{MWO} \simeq 14$ MHz.

5.5. Discussion and conclusions

In this chapter, we have presented an exhaustive study of the AC electrokinetics of moderately concentrated suspensions of prolate goethite particles. We have considered shape, ionic strength and zeta potential effects, as well as the influence of volume fraction on the electric permittivity and dynamic mobility of these colloids. The study in the frequency domain allowed us to obtain valuable information of the polarization effects particularly through the examination of the two main dielectric relaxations that are found in colloidal suspensions, namely, the alpha and the Maxwell-Wagner-O’Konski relaxations. The results have been compared to the predictions of

the two theoretical models described in Chapter 3.

We have shown that the LFDD determinations are strongly affected by EP, being this parasitic contribution the main source of uncertainty in these experiments. However, we can fairly state that two independent alpha relaxations, clearly differentiable in their characteristic frequencies and dielectric increments, have been detected in the dielectric spectra, in agreement with predictions from Model I but contrary to Model II. This experimental evidence, together with the data that we present in the following chapter, confirms the inaccuracy of Model II to characterize the electrokinetic behavior of prolate colloids.

The high-frequency relaxation in the dielectric spectra is associated to the short axis of the single particles, as fits to Model I return a value for the characteristic size compatible with that obtained from SEM pictures. The low-frequency one seems to be related to both the large axis of individual particles, and to the flocs observed in goethite suspensions by other authors.

Fitting the experimental data to the models allows a coherent characterization of the employed particles regarding the effects of ionic strength, pH and volume fraction. It is worth to note that, although the correction used to incorporate finite volume fractions was not a priori applicable to our system, it has been shown to accurately model the observed behavior in the considered range of volume fractions.

Electroacoustic measurements provide information of the MWO relaxation process and the inertial decay of the suspended particles, allowing the determination of their characteristic frequencies. The value obtained for the MWO process is clearly larger than the high frequency relaxation obtained in the dielectric spectra, thus confirming our hypothesis of two independent alpha relaxations.

The two models have been used to obtain the zeta potential and average dimensions of elongated goethite particles. It has been found that for the range of dimensions and zeta potentials of our particles, and in the frequency interval experimentally accessible, the models give a limited account of the observed trends of the experimental data with volume fraction. Fitting of the data requires allowing the zeta potential and particle dimensions to change with the volume fraction. This is manifestation of the fact that goethite particles have a great tendency to flocculate, partly due to the inhomogeneity (even in sign) of the charge distribution on the particle surface. On the contrary, regarding the effects of ionic strength and pH on the dynamic mobility, the two models perform with a great accuracy, and lead to a coherent characterization of the particle dimensions and surface potential.

Therefore, we see that goethite suspensions are a system that is far from the idealized ones assumed by the theoretical models presented in Chapter 3, due to particle shape, surface roughness, polydispersity and non-uniformly distributed surface charge. Furthermore, the tendency to flocculation makes

it more difficult to find an adequate interpretation of the obtained results. However, we have shown that the joint consideration of data from the two used experimental techniques allows us to estimate such important quantities as the zeta potential in conditions of moderate concentration of particles.

Finally, it is worth to consider some fundamental ideas that arise from the comparison of the two techniques. In spite of the specific theoretical model used, we have found that the alpha and MWO relaxation processes take place at different spatial scales. In this sense, and although the LFDD measurements are considerably affected by EP, the order of magnitude of the characteristic frequency of the alpha relaxations, related to the diffusion lengths that ions travel through between two consecutive field inversions, must be correct. Therefore, the distances suggested by these values have to be considered as representative of the physical behavior of the system. On the other hand, besides the presence of flocs, electroacoustic experiments performed in the same conditions than the LFDD ones provide values of the characteristic sizes in good agreement with those measured by light scattering and SEM pictures, all of them being much smaller than the values obtained by LFDD. We think that these size differences cannot be only justified with the argument of aggregation.

Therefore, these considerations make us think that, when suspensions are concentrated, the electrokinetic mechanisms that lead to the macroscopic effects experimentally determined are very different on each experimental technique, and that a straightforward comparison of their results is not fully correct. On the one hand, when suspensions have a considerable amount of particles, concentration polarization could occur at the level of groups of particles, with diffusive ionic currents traveling through distances larger than a single one. On the other hand, the ionic fluxes responsible for the particles movement in the MHz frequency range, where concentration polarization cannot occur, take place inside the individual EDL of each particle, unlikely overlapping with others, therefore being related to the size of individual particles. In this context, it seems appropriate to state that the electric conductivity and permittivity of concentrated colloidal suspensions are related to cooperative mechanisms rather than phenomena around individual particles, while electrophoresis is conveniently described considering single particles that interact with their neighbors.

Chapter 6

Monodisperse hematite spheroidal particles

6.1. Introduction

As we have already mentioned, the goethite particles we have used in the previous chapter are far from the “model colloid” assumed in the development of the theoretical models in Chapter 3. In this Chapter, our purpose is to describe novel experimental results on the electrokinetics of even higher concentrations (up to 20% v/v) of prolate, monodisperse hematite particles synthesized in the lab, a system closer to the assumptions considered in the models.

The dielectric response of these hematite particles was already analyzed in Ref. [102] in the case of moderately diluted suspensions (up to 1 %), so we will pay special attention to the effects of increasing the solids contents. It is worth to mention some of the results obtained in that work, where the dielectric response was measured in a wide range of frequencies (10^2 Hz - 10^8 Hz), allowing to reach the MWO relaxation frequency. Some of the main findings in Ref. [102] are:

- Dilute suspensions of hematite spheroids have an isoelectric point around $\text{pH} \simeq 7$
- Two different alpha relaxations are found in the low frequency dielectric spectrum, $\omega_{\alpha,\parallel} \simeq 10^4$ Hz and $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 10^5$ Hz
- The characteristic frequency of the MWO relaxation process depends on the pH of the solution, and was found to be in the range 4 MHz - 6 MHz
- The interpretation of these experiments based on the model developed by Grosse and Shilov [77] suggested a significant contribution of the conductivity in the stagnant layer

As before, prior to considering specific effects, let us analyze the overall electrokinetic behavior of the hematite suspensions. Thus, Fig. 6.1 shows the low-frequency dielectric spectrum of a suspension of hematite particles. The upper panel shows the logarithmic derivative ε''_D of the real part of the dielectric increment with and without the EP contribution. The real part, obtained by numerical integration of the corrected logarithmic derivative data, is depicted in the lower panel.

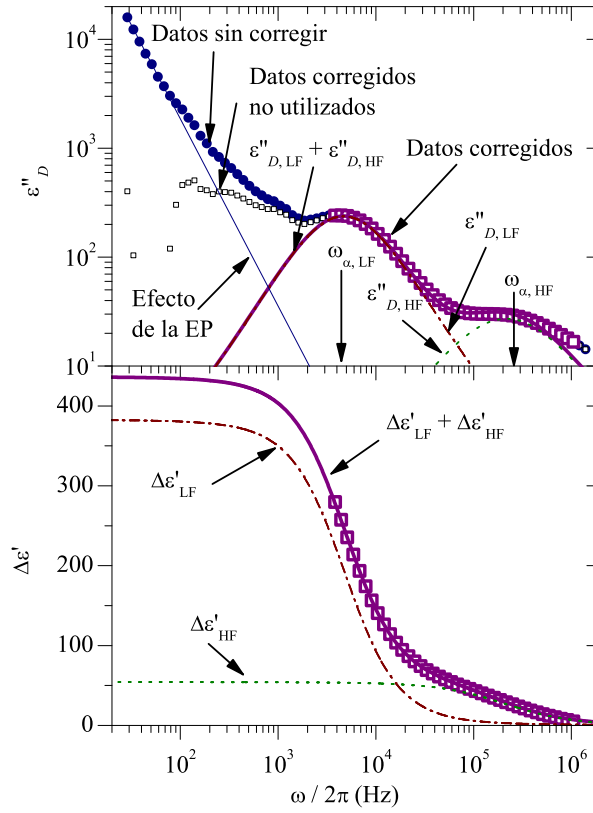


Figure 6.1: Logarithmic derivative of the real part (up) and real part (down) of the dielectric increment and best-fit curves to a two Cole-Cole function of a 12 % hematite suspension in a solution 0.5 mM de KNO_3 and $pH = 3.7$. Full circles: uncorrected data; open squares: EP-corrected data. Vertical arrows indicate the characteristic frequencies of the two relaxations.

In these spectra, we observe two relaxation peaks instead of the single one encountered for spherical particles [113]. These spectra are fitted to the real part and its logarithmic derivative of a frequency dispersion function consisting of two Cole-Cole relaxations [107] using a non-linear fit procedure,

($\Delta\varepsilon' = \text{Re}(\Delta\varepsilon^*(\omega))$ and $\varepsilon''_D = \Delta\varepsilon''_D = -\pi/2 (\partial\Delta\varepsilon'/\partial \ln \omega)$):

$$\Delta\varepsilon^*(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}}{1 + (j\omega/\omega_{\alpha,\text{LF}})^{1-\gamma_{\text{LF}}}} + \frac{\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}}{1 + (j\omega/\omega_{\alpha,\text{HF}})^{1-\gamma_{\text{HF}}}} \quad (6.1)$$

Here, $\omega_{\alpha,\text{LF}}$ and $\omega_{\alpha,\text{HF}}$ are the characteristic frequencies of the low- and high-frequency relaxations, respectively, whose amplitudes are expressed by the dielectric increments $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}$ and $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$. $\gamma_{\text{LF,HF}}$ are parameters of the respective Cole-Cole functions, indicating their width. These spectra clearly show two dielectric relaxations at frequencies $\omega_{\alpha,\text{LF}} \simeq 5$ kHz and $\omega_{\alpha,\text{HF}} \simeq 300$ kHz.

Considering the results obtained on goethite suspensions and those presented in this Chapter, we can already assign the two relaxations observed in Fig. 6.1 to the separate contributions of the EDL relaxations for parallel and perpendicular orientations, that is, the α -dispersions associated to each semiaxis of the spheroids, in agreement with the findings of Jiménez et al [102]. Assuming random orientation of the particles, we identify:

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha,\parallel} &\equiv \omega_{\alpha,\text{LF}} \\ \omega_{\alpha,\perp} &\equiv \omega_{\alpha,\text{HF}} \\ \Delta\varepsilon_{\alpha,\parallel} &\equiv 3\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}} \\ \Delta\varepsilon_{\alpha,\perp} &\equiv \frac{3}{2}\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}} \end{aligned}$$

Since two alpha relaxations are clearly observable in this spectrum, and considering the already mentioned limitations of Model II, it seems reasonable to not pursue its application in this chapter. Therefore, we only analyze our experimental results in terms of Model I, keeping in mind that Model II provides a very similar description of the electroacoustic data we show below. This is because above 1 MHz the size of the major semiaxis does not play an important role on the electrokinetics properties, mostly controlled by the short axis, in turn dominating the response according to Model II.

Let us compare the LFDD results with those obtained by electric birefringence experiments. As depicted in Fig. 6.2, the birefringence signal $(I - I_0)/I_0$ of hematite suspensions is very low, thus limiting the conditions where the measurements could be performed. As we can see in this Figure, the signal detected with PTFE suspensions is 3 orders of magnitude larger than the obtained for hematite suspensions, despite the applied field in this situation was 4 times larger. This is due to the large difference on the size of the two types of particles, as is deduced from the larger characteristic time of the birefringence effect in the case of PTFE particles, related to the rotational diffusion coefficient of particles, eq. 4.21. Furthermore, because of the fact that hematite particles are absorbent, we had to use very low concentrations of solids, and larger electric field strengths or concentrations

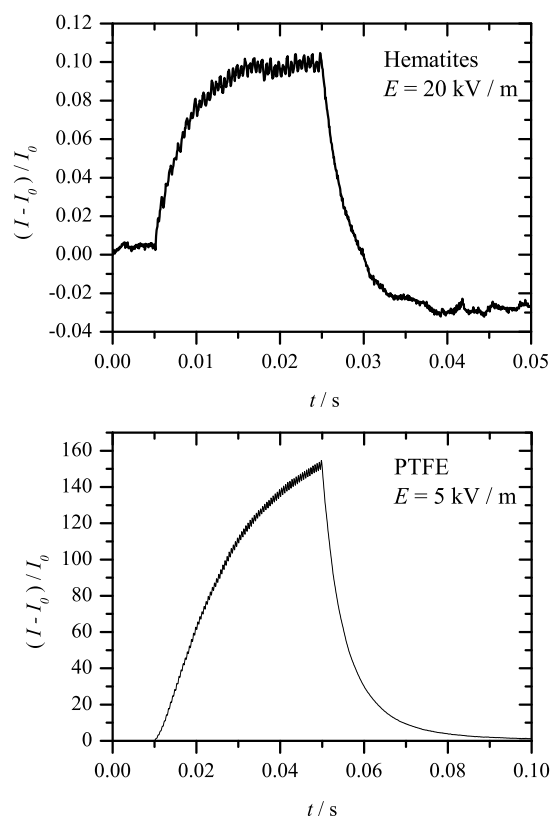


Figure 6.2: Relative value of the transmitted light intensity in an EB experiment as a function of time. Up: dilute suspension ($\phi \simeq 10^{-5}$ v/v) of hematite particles in a 0.02 mM, KNO_3 solution at pH 9.5. Pulse duration $D = 20$ ms, $E \simeq 20$ kV/m, $\omega/2\pi = 1$ kHz. Down: aqueous suspension of PTFE particles ($\phi \simeq 1\%$ in 1 mM KCl solution at $\text{pH} \simeq 5.8$; Pulse duration $D = 40$ ms, $E \simeq 5$ kV/m, $\omega/2\pi = 1$ kHz.

lead to undesirable hydrodynamic effects¹. In addition, the surface potential of hematite particles is quite low ($\zeta \simeq -50$ mV), compared with the estimated for these PTFE particles ($\zeta \simeq -140$ mV) [66].

As a consequence, the experimental conditions were limited to very low concentrations of particles at low ionic strength and high pH values. In spite of these limitations, we could find a convenient experimental conditions under which the results had the desired degree of confidence. Unfortunately, Model I is not applicable under such conditions, as they lead to thick double layers.

However, a qualitative analysis of the experimental results allows us to obtain some valuable information. Fig. 6.3 shows the Kerr constant spec-

¹For example, the fact that $(I - I_0)/I_0$ does not come back to zero after the field is switched off.

trum $B(\omega)$ of a dilute suspension of hematite particles, and a number of features should be mentioned. As we can see, a maximum is found around $\omega \simeq 50$ kHz followed by a small *plateau* at 1 MHz and a final decay in the MHz region

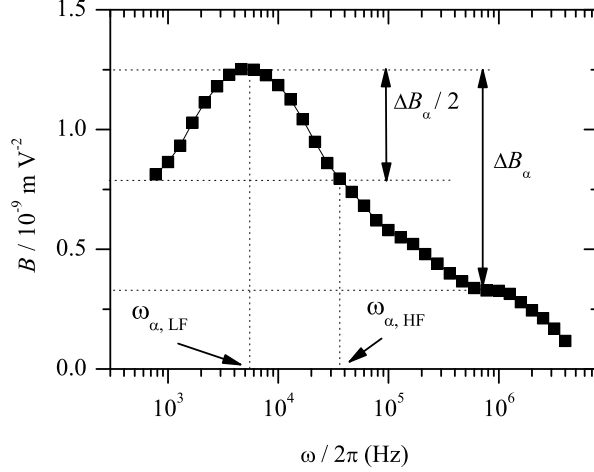


Figure 6.3: Spectra of the Kerr constant $B(\omega)$ of a dilute hematite suspension ($\phi \simeq 10^{-5}$ v/v) in a 0.02 mM KNO_3 solution at pH 9.5. $D = 20$ ms; $E \simeq 20$ kV/m; $T = 25^\circ C$.

The interpretation of this spectrum is clear in view of Fig. 3.12 and specially considering the arguments in Ref. [108]. According to Model I, if the two alpha relaxations $\omega_{\alpha,\parallel,\perp}$ are far enough in the frequency spectrum, the anisotropy of the electric polarizability shows a local maximum. In such a case, $\omega_{\alpha,\parallel}$ can be estimated from the frequency at which the maximum appears, while $\omega_{\alpha,\perp}$ can be approximated by the frequency where $B(\omega)$ takes a value $\Delta B_\alpha/2$ below the value of the maximum, as shown in Fig. 6.3, ΔB_α being the increment of the Kerr constant due to the alpha relaxation. With this interpretation, we obtain $\omega_{\alpha,\parallel} \simeq 5$ kHz and $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 40$ kHz. The value of $\omega_{\alpha,\parallel}$ is in agreement with that found in LFDD experiments, but $\omega_{\alpha,\perp}$ is about one order of magnitude smaller in EB than in LFDD experiments. As we show below, this disagreement on the $\omega_{\alpha,\perp}$ value is due to the effect of interparticle interactions present in the LFDD experiments. As the frequency of the applied field approximates the MWO relaxation, above 1 MHz, Fig. 6.3 shows a further decay in the $B(\omega)$ spectrum, therefore suggesting a value of ω_{MWO} in the MHz range, in agreement with the results by Jiménez et al. [102].

Finally, a spectrum of the dynamic mobility obtained from electroacoustics is shown in Fig. 6.4, which allows us to estimate the characteristic frequencies that are detectable in the MHz range as $\omega_{MWO} \simeq 5$ MHz and

$\omega_{in} \simeq 50$ MHz. This value of the ω_{MWO} is in agreement with the ones already referred to, and the inertial decay is found to be very similar to that theoretically expected, $\omega_{in} \simeq \frac{\eta}{\rho_m b^2} \simeq 70$ MHz.

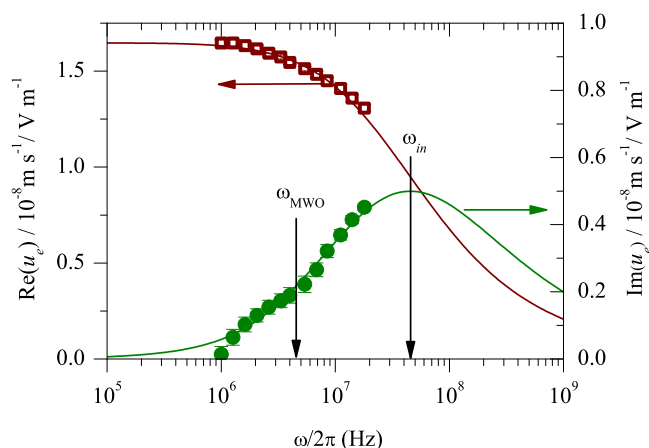


Figure 6.4: Real (left) and imaginary (right) parts of the dynamic mobility spectrum of an 8 % volume fraction hematite suspension in a 0.5 mM KNO_3 solution at pH 5.8. Vertical arrows indicate the approximate positions of ω_{MWO} and ω_{in} . Lines are fittings to Model I.

Therefore, we have found that the set of experimental results we obtain from the three experimental techniques used is coherent, providing information of the two alpha and the MWO relaxation processes, and the inertial decay. In the following, we analyze how the ionic strength, surface charge and solids content affect the electrokinetic response of hematite suspensions, paying special attention to interactions between particles.

6.2. Effects of ionic strength

To analyze the effects of ionic strength, we performed LFDD and EB experiments at different values of salt content, obtaining the spectra shown in Figs. 6.5 and 6.6, respectively.

From the uncorrected LFDD spectra depicted in the upper panel of Fig. 6.5, we can see the strong effect of ionic strength on EP, which increases with the number of ions in solution [90, 7, 34]. Therefore, the spectra are more strongly influenced by EP the larger the ionic strength, this effect being responsible for the apparent shift of $\omega_{\alpha,||}$ toward higher frequencies. In spite of this parasitic contribution, the logarithmic derivative method allows us to correct the spectra in the region where the two alpha relaxations are detected.

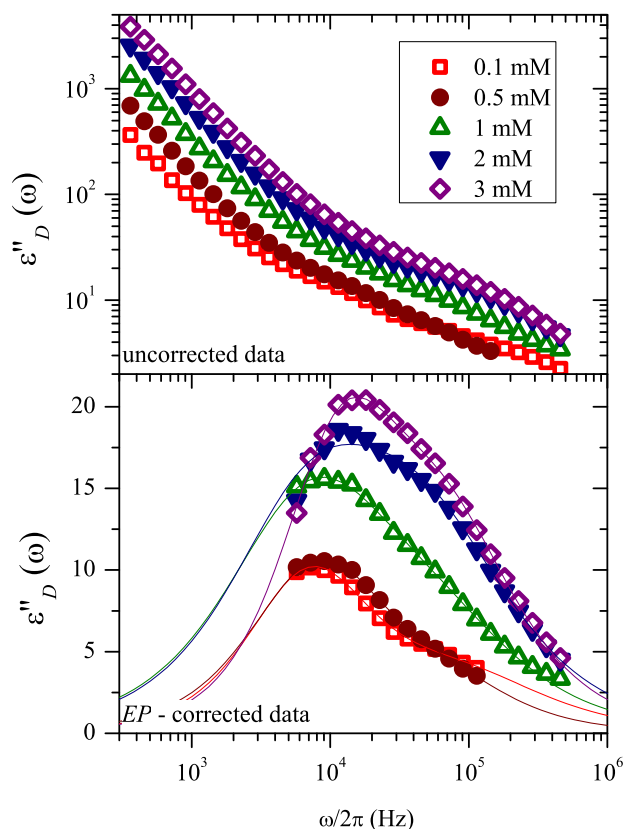


Figure 6.5: Logarithmic derivative of the real part with (up) and without (down) the contribution of EP, of 5 % v/v hematite suspensions in KNO_3 solutions with the indicated ionic strengths at pH 5.8. Lines are fittings to Model I.

Best-fit parameters obtained from Model I are shown in Table 6.1. We can see that the ratio $\Delta\varepsilon_{\alpha, HF}/\Delta\varepsilon_{\alpha, LF}$ raises with increasing ionic strength, in agreement with Fig. 3.7. Together with the observation of Jiménez et al. [102], who concluded that the alpha relaxation due to the perpendicular component of the field can be detected at low zeta potentials, we can state, as already mentioned in Chapter 3, that the ratio $\Delta\varepsilon_{\alpha, HF}/\Delta\varepsilon_{\alpha, LF}$ increases when the Dukhin number increases, either because of a low surface charge or of a high ionic strength.

The constant value of $\zeta_{||}$ seems to be an artifact due to the balance between two effects: first, a higher ionic strength compresses the EDL, thus reducing the zeta potential; this is compensated by a larger contribution of EP to the dielectric spectra with increasing ionic strength, because any error in the correction procedure will lead to an overestimation of $\Delta\varepsilon_{\alpha, LF}$. Note that the effect of ionic strength in reducing the zeta potential is observed

Table 6.1: Best-fit values of the dielectric increment ($\Delta\varepsilon_{\alpha,i}$) and specific dielectric increment of the dilute suspension ($\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$) obtained from fittings to Model I of the data in Fig. 6.5.

mM KNO ₃	$\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}$	$\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$	$\delta\varepsilon_{\alpha,\parallel}^d$	$\delta\varepsilon_{\alpha,\perp}^d$	ζ_{\parallel} / mV	ζ_{\perp} / mV
0.1	19 ± 2	8 ± 3	1800 ± 200	600 ± 300	75 ± 3	-
0.5	19 ± 2	6 ± 3	1800 ± 600	900 ± 400	67 ± 2	11 ± 3
1	26 ± 2	16 ± 2	2400 ± 150	1200 ± 120	72 ± 2	19 ± 2
2	27 ± 2	25 ± 3	2500 ± 160	1300 ± 120	72 ± 3	24 ± 1
3	30 ± 2	23 ± 3	2800 ± 210	1400 ± 140	74 ± 2	24 ± 1

on the obtained ζ_{\parallel} for lower ionic strengths, as for these values the EP contribution is low.

When the ionic strength is low, the determination of $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$ is accompanied by a considerable imprecision, as this relaxation is partly masked by the LF one, of larger dielectric increment. In spite of this additional source of uncertainty, the values obtained of ζ_{\perp} are considerably smaller than the ζ_{\parallel} ones. This difference cannot be justified by these errors, and again we will accept the necessity of defining two different zeta potentials, as already observed by Jiménez et al. [102].

Fig. 6.6 shows how the ionic strength influences the spectrum of the Kerr constant. This analysis will be only qualitative, due to the non-applicability of Model I under the conditions of our experiments. The three spectra in Fig. 6.6 show the same behavior, the only difference being on the magnitude of B , that decreases with increasing ionic strength, and perhaps in the value of the characteristic MWO relaxation frequency, which seems to slightly shift to higher values as the ionic strength is raised. The decrease in the magnitude of the Kerr constant occurs because of two facts: first, as we have pointed out several times, a higher ionic strength diminishes the zeta potential due to EDL compression; in the same time, this makes size and shape effects become less significant, and therefore the difference between the two components of the polarizability decreases. On the other hand, the higher the ionic strength, the higher the solution conductivity, thus shortening the time necessary to establish the charge accumulation in the EDL-solution interface, which is responsible for the MWO relaxation characteristic frequency.

The analysis of the relaxation of the induce birefringence after the field is switched off allows to measure the rotational diffusion coefficient of the particles, directly related to their size and shape through eq. 4.21. We obtain the characteristic times and the diffusion coefficients detailed in Table 6.2. There are no significant differences between the values at the considered ionic strengths, and they are in fact equal to the expected ones for spheroids, found to be $D_R^{\perp} = 53 \pm 20 \text{ s}^{-1}$ using the values of the semiaxis obtained from

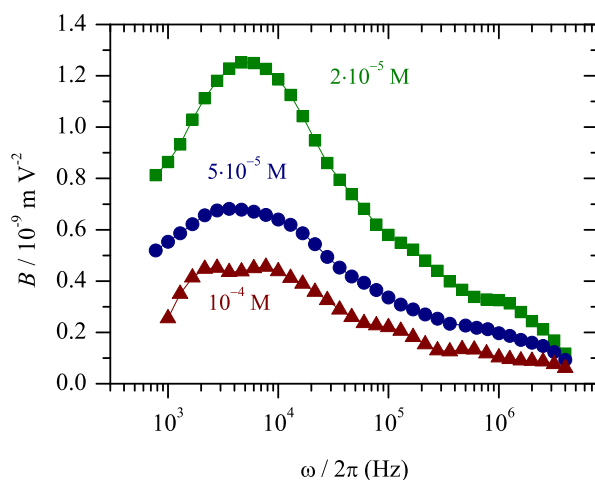


Figure 6.6: Kerr constant spectra $B(\omega)$ of dilute ($\phi \simeq 10^{-5}$) suspensions of hematite particles at different values of the concentration of KNO_3 in solution. $\text{pH} = 9.5$.

SEM pictures ($a = (276 \pm 18)$ nm and $b = (45 \pm 6)$ nm).

Table 6.2: Characteristic times for the relaxation of the field induced birefringence and rotational diffusion coefficients obtained from the spectra shown in Fig. 6.6.

KNO_3	τ_R / ms	$D_R^\perp / \text{s}^{-1}$
$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	3.8 ± 0.3	44 ± 6
$5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	3.4 ± 0.3	49 ± 5
$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3.4 ± 1.0	53 ± 15

6.3. Effect of particles content

6.3.1. Experimental results

Electric permittivity

The first approach to the effect of the volume fraction of solids on the electrokinetics of hematite suspensions is made through a set of LFDD experiments performed in a wide range of ϕ values (2%-20%). This study was done in a KNO_3 0.5 mM solution at pH 3.7, experimental conditions under which the particles in suspension have a considerable (positive) surface charge [102]. Fig. 6.7 depicts the logarithmic derivative of the real part without the contribution of EP (upper panel) and the real part obtained

by numerical integration from those spectra (lower panel) of the electric permittivity of such suspensions.

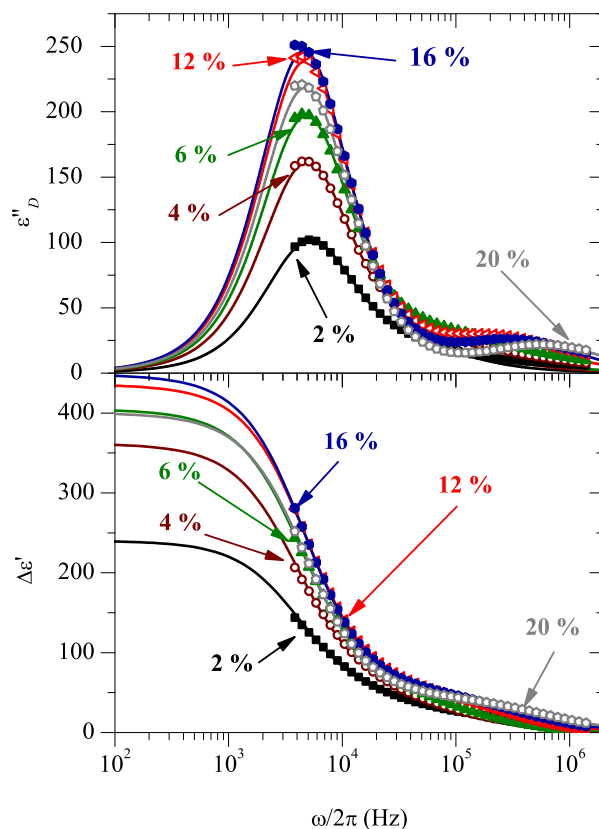


Figure 6.7: *Logarithmic derivative of the real part (up) and real part (down) of the dielectric increment of concentrated hematite suspension in 0.5 mM KNO₃ solutions at pH=3.7 for the indicated values of ϕ . Lines are fittings to the logarithmic derivative and the real part of a combination of two Cole-Cole relaxation functions.*

In this situation, we observe that $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}} \ll \Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$, in agreement with the results in Ref. [102]. In fact, for the lowest values of ϕ the HF peak is almost undetectable, as it is completely masked by the LF one. However, the two maxima are better resolved the larger the particle concentration, due to their different tendencies. Regarding the low-frequency (LF) relaxation process, the amplitude of its dielectric increment goes through a maximum and reaches a plateau when the volume fraction of solids is increased. The high-frequency (HF) relaxation also describes a maximum in the amplitude, but beyond it the amplitude of the relaxation decreases. Moreover, a concomitant increase of the characteristic frequency ($\omega_{\alpha,\text{HF}}$) with volume fraction is observed. These tendencies are not so clearly revealed by the real part of

the dielectric increment, but this instead allows to accurately determine the value of $\Delta\varepsilon'(0)$.

A quantitative description of the main features of the dielectric relaxation of spheroids just described can be made possible by fitting the data to the logarithmic derivative of eq. 6.1. From the fittings, the parameters in Fig. 6.8 were obtained. Fig. 6.8(a) and Fig. 6.8(b) show the dielectric increments $\Delta\varepsilon_{\text{LF,HF}}$ and the specific dielectric increments ($\delta\varepsilon \equiv \Delta\varepsilon/\phi$), respectively, and Fig. 6.8(c) includes the characteristic frequencies of the Cole-Cole distributions. Note that, in the fitting procedure, it is not possible to discriminate between the two peaks for the lowest values of ϕ , as they are very close to each other. However, we found that all the curves where the two relaxations are well separated can be fitted with the values $\gamma_{\text{LF}} = 0.1$ and $\gamma_{\text{HF}} = 0.19$. We selected these two γ values for the whole data set and did not vary them.

From Fig. 6.8(a), we note that already at values $\phi \simeq 0.02$ the dielectric increment departs from a linear dependence with ϕ . After this linear region, a local maximum is seen in the values of both LF and HF dielectric increments, but the LF tends to a plateau as ϕ is increased while the HF one continues with a decreasing trend in the measured range of particle contents. On the other hand, the behaviors of the characteristic frequencies in the LF and HF cases are very different: while the former has a constant value $\omega_{\text{LF}} \simeq 5$ kHz (value obtained by fitting the data to a horizontal line), the HF one experiences an increase from $\omega_{\text{HF}} \simeq 40$ kHz to $\omega_{\text{HF}} \simeq 600$ kHz, that is, a shift of more than one decade.

Figs. 6.8(b) and (c) also include the best-fit lines of data to the following expressions:

$$\delta\varepsilon(\phi)_{\alpha,i} = \delta\varepsilon_{\alpha,i}^d \left(1 + \frac{1}{(\phi_{ef}^{-1/3} - 1)^2} \right)^{-3/2} \quad (6.2)$$

$$\omega(\phi)_{\alpha,i} = \omega_{\alpha,i}^d \left(1 + \frac{1}{(\phi_{ef}^{-1/3} - 1)^2} \right) \quad (6.3)$$

which allow to obtain the dilute suspension parameters $\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$ and $\omega_{\alpha,i}^d$. We already analyzed the behavior these equations predict, which can be summarized by the presence of a local maximum in the $\Delta\varepsilon - \phi$ relation followed by a monotonous decrease, while $\omega_{\alpha,i}$ increases exponentially if $\phi \leq 0.6$. The physical origin of these trends lies on the overlap of the concentration polarization ionic clouds of different particles. On the one hand, when two particles are close enough, the ion-enriched region of one particle will balance the ion-depleted region of its neighbour, partially cancelling the perturbations on the local concentration and diminishing the fluxes that lead to the large LF values of the electric permittivity. On the other hand, the ionic

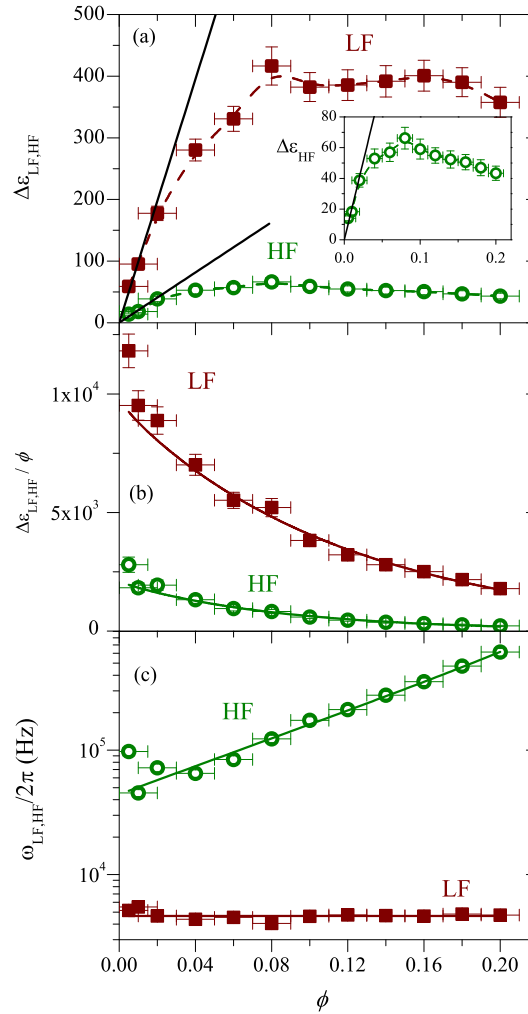


Figure 6.8: *Full squares: LF data. Open circles: HF data. (a) Value of the dielectric increment obtained from the fittings of data in Fig. 6.7 to eq. 6.1. Solid lines: fits to a linear model of the data with $\phi < 0.02$. Dashed lines are a guide to the eye. The inset is a zoom of the HF curve. (b) Value of the specific dielectric increment (symbols) and its fittings to eq. 6.2 (lines). (c) The same as (a), but for the values of the characteristic frequency. The lines here are the best fits to eq. 6.3.*

diffusion lengths are shortened when particles approach each other, thus decreasing the characteristic time of the process.

According to data in Fig. 6.8, only the high frequency behaviour agrees qualitatively with the predictions of eqs. 6.2 and 6.3, but quantitative agreement is unreachable in either case. In fact, fitting our data to these equations leads to statistically non significant parameters. However, if ϕ is substituted by an “effective volume fraction” $\phi_{\text{eff}} = f \times \phi$ in eqs. 6.2 and 6.3, the data can

be fitted satisfactorily, leading to the parameters in Table 6.3 (“Model I”). Here, f is a factor including information about the geometry of the particles (note that the considered model was developed for spheres), and which can be in principle different for different orientations. We can also consider the linear range of $\Delta\epsilon - \phi$ plots in Fig. 6.8(a), where the particles are far enough from each other as to make their interactions negligible. These linear ranges were fitted to an equation of the type $\Delta\epsilon = \delta\epsilon^d \times \phi$, and therefore the value of “ $\delta\epsilon_{\alpha,i}^d$ ” can be extracted, as indicated in Table 6.3 (“Linear region”).

Table 6.3: Best-fit parameters of the data in Fig. 6.8 to eqs. 6.2 and 6.3 (Model I), and to the equation $\Delta\epsilon(\phi) = \delta\epsilon^d \times \phi$. $f_{\delta\epsilon}$ and f_ω are the f values obtained by fitting the data of $\delta\epsilon_\alpha$ and ω_α , respectively.

	Model I		Linear region
	$\delta\epsilon_{\alpha,i}^d$	$f_{\delta\epsilon}$	$\delta\epsilon^d$
LF	9900 ± 400	1.06 ± 0.04	9900 ± 400
HF	2130 ± 120	1.47 ± 0.06	2040 ± 140
	$\omega_\alpha^d/2\pi$ (kHz)	f_ω	
LF	4.66 ± 0.23	-	
HF	43 ± 4	2.42 ± 0.15	

As we can see, the characteristic frequencies obtained for the alpha relaxations are now in good agreement with those estimated from electric birefringence spectroscopy ($\omega_{\alpha,\parallel} \simeq 5$ kHz and $\omega_{\alpha,\perp} \simeq 40$ kHz), therefore confirming our interpretation of two independent alpha processes. Finally, we can calculate the zeta potential by means of eqs. 3.55 and 3.64. Using ζ_\parallel and ζ_\perp , and the two characteristic sizes $L_{D,i}$ ($L_\parallel = a$ and $L_\perp = b$) as free parameters, we obtain the data shown in Table 6.4.

Table 6.4: Characteristic time and diffusion length of the alpha relaxation, and zeta potential, for each component of the applied field with the symmetry axis of the particles, obtained from eqs. 3.55 and 3.64 using the parameters in Table 6.3. The surface conductivity K_i^σ was obtained assuming that all its contribution comes from that calculated with the Bikerman equation. The Dukhin numbers are obtained using the true sizes of the particles, obtained from SEM pictures.

	$\tau_{\alpha,i}/\mu\text{s}$	L_i / nm	$\delta\epsilon_{\alpha,i}^d$	ζ_i	$K_i^\sigma/10^{-9}$ S	Du_i
\parallel	34 ± 2	971 ± 15	29700 ± 1200	136 ± 1	1.84 ± 0.04	0.93
\perp	3.7 ± 0.2	52 ± 4	3200 ± 180	28 ± 1	0.046 ± 0.003	0.14

The estimated value for b is quite close to the actual one (45 nm), while the one we obtain for a is three times larger than that obtained by electron microscopy. We could argue that this disagreement is due to a likely

aggregation among particles, responsible for a larger diffusion length and therefore returning a smaller characteristic frequency. However, this is not compatible with our electric birefringence results, which predict the same characteristic frequencies in dilute conditions, where aggregation is not likely to take place, and has in fact been proved by the analysis of the rotational diffusion coefficient.

Again, we find two clearly different values of the zeta potential, ζ_{\parallel} being considerably larger than ζ_{\perp} . As a consequence, we also obtain two different values of the surface conductivity, and that associated to the parallel orientation is larger than the perpendicular one. Finally, the Dukhin numbers are similar, as the one associated to the parallel orientation is divided by a larger size ($Du_{\parallel} = K_{\parallel}^{\sigma}/aK_m$ and $Du_{\perp} = K_{\perp}^{\sigma}/bK_m$).

Electric permittivity and dynamic mobility

Let us perform a deeper study on the effects of particle concentration by considering together results from LFDD and electroacoustics. To this aim, we carried out both types of measurements with the same suspensions (0.5 mM KNO_3 solutions at pH 5.8), with varying values of the concentration of particles (in the range 2% - 12%). These results are depicted in Fig. 6.9.

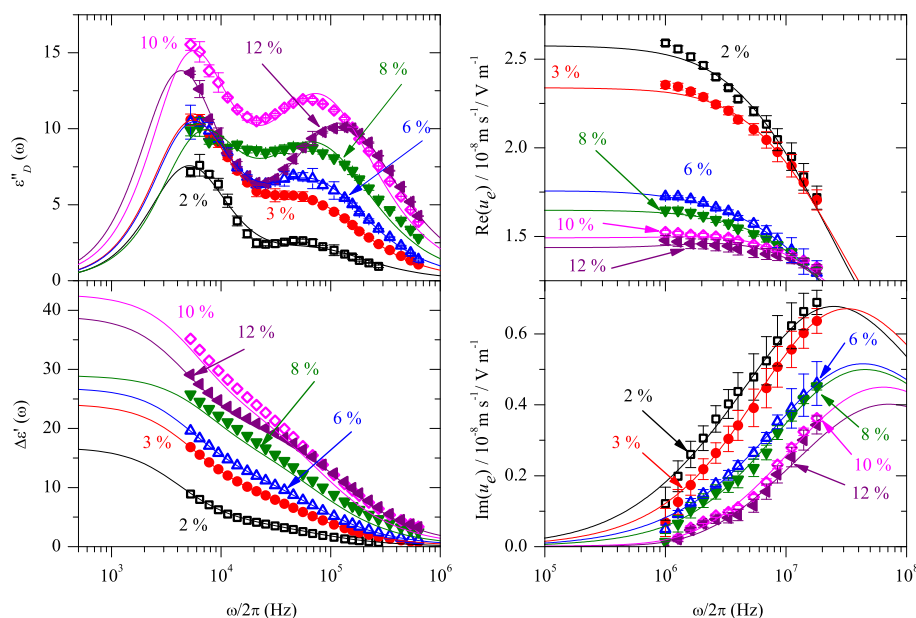


Figure 6.9: Symbols: dielectric (left) and electroacoustic (right) spectra of suspensions of hematite particles in a KNO_3 , 0.5 mM solution at pH= 5.8 for the indicated values of ϕ . Lines are fittings of the real part of eq. 6.1 and its logarithmic derivative (left) and of the dynamic mobility (real and imaginary parts) to Model I.

As in the previous measurements at pH 5.8 (Sec. 6.2), the two dielectric increments (LF and HF) are very similar. In both cases, we see that $\Delta\varepsilon_\alpha$ increases with the solid contents until reaching a maximum at $\phi = 0.08$. Although the highest value here is $\phi = 0.12$ and the tendencies after the maxima are not clear, we can say that, in agreement with the case pH=3.7, it is clear that: *i*) $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{HF}}$ decreases when we change ϕ from 0.10 to 0.12, and we also see the concomitant increase of $\omega_{\alpha,\text{HF}}$; *ii*) $\Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}(\phi = 0.10) \simeq \Delta\varepsilon_{\alpha,\text{LF}}(\phi = 0.12)$, and $\omega_{\alpha,\text{LF}}$ is not affected by ϕ in the analyzed range. Therefore, it seems reasonable to expect that these parameters will follow a trend with ϕ compatible with that observed in the case pH=3.7.

Using the same treatment of LFDD experiments as in the case of pH 3.7, we obtain the parameters in Table 6.5. The characteristic frequencies of the alpha processes do coincide with those obtained from the pH 3.7 data, thus confirming that they are little affected by the surface potential. However, the dielectric increments are considerably lower, as they strongly depend on pH through the zeta potential.

Table 6.5: Best-fit parameters of the dielectric increment data in Fig. 6.9 to eqs. 6.2 and 6.3. $f_{\delta\varepsilon}$ and f_ω are the f values obtained by fitting the data of $\delta\varepsilon_\alpha$ and ω_α , respectively.

	$\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$	$f_{\delta\varepsilon}$	$\omega_\alpha^d/2\pi$ (kHz)	f_ω
LF	820 ± 70	2.2 ± 0.1	5.4 ± 0.9	-
HF	720 ± 130	2.3 ± 0.3	50 ± 4	1.16 ± 0.02

Table 6.6 is obtained following the same procedure to calculate the parameters in Table 6.4, but from the data at pH=5.8. The characteristic times and lengths of the alpha relaxations, directly related to each other, are equal to the values obtained at pH 3.7, as their dependence with surface charge is negligible. However, the zeta potential, surface conductivity and Dukhin number are considerably lower than in the previous case, as expected.

Table 6.6: As Table 6.4, but for the experiments at pH 5.8 (parameters in Table 6.5).

	$\tau_{\alpha,i}/\mu\text{s}$	$L_{D,i}/\text{nm}$	$\delta\varepsilon_{\alpha,i}^d$	ζ_i/mV	$K_i^\sigma/10^{-9}\text{ S}$	Du_i
	30 ± 6	860 ± 90	2460 ± 210	69 ± 2	0.31 ± 0.02	0.16
⊥	3.2 ± 0.3	51 ± 2	1080 ± 200	18 ± 2	0.017 ± 0.013	0.05

The dynamic mobility spectra, shown on the right hand side of Fig. 6.9, show the well known decreasing tendency with ϕ due to electrical and hydrodynamic interactions between particles. The region of the spectra exper-

imentally accessible allows to identify the presence of the MWO relaxation ($\omega_{MWO} \simeq 5$ MHz) and the beginning of the inertial decay. The fact revealed in the imaginary spectra of the dynamic mobility that the MWO is more clearly distinguishable as we increase the particle contents indicates that the MWO relaxation process is less affected by interactions than the inertial decrease. In this sense, when ϕ is raised, the amplitude of the inertial decay is diminished, and as the MWO relaxation process is little affected by the volume fraction, it becomes more apparent (see Fig. 3.10 in Sec. 3.3 and related text).

From the fittings of these spectra to Model I, also shown in Fig. 6.9 we obtain the best-fit parameters in Table 6.7. We find that, in the specified intervals of confidence, a single value of the zeta potential suffices to fit all the spectra, confirming the assumption of no EDL overlap. However, the value of the size parameter b is slightly decreased as the volume fraction of solids increases. Note that this tendency must be an artifact due to the limited range of the spectra accessible, as the only expected tendency with increasing volume fraction would be an increasing particle size due to aggregation, which would lead to *smaller* characteristic frequencies. Thus, we will take averages of the obtained values of ζ and b , and consider this as representative of moderately concentrated suspensions of hematite particles at the used ionic strength and pH. Therefore, we can claim that the model used to account for interactions between particles (in particular, the function f_3 , eq. 3.83), although developed for spherical particles, performs with a great accuracy, leading to a coherent characterization of the particle dimensions and the surface potential. From these averages, we calculated the surface conductivity and Dukhin numbers detailed in Table 6.8. Later, we will discuss these values comparing them to those obtained from LFDD experiments, Table 6.6.

Table 6.7: Best-fit parameters of the electroacoustic data in Fig. 6.9 to the dynamic mobility calculated from Model I.

ϕ	ζ / mV	b / nm
0.02	42 ± 3	61 ± 5
0.03	42 ± 1	54 ± 3
0.06	35 ± 3	47 ± 5
0.08	38 ± 1	44 ± 3
0.10	39 ± 3	61 ± 3
0.12	40 ± 5	37 ± 4

Table 6.8: Averages performed on the values of ζ and b in Table 6.7, together with the characteristic frequency of the MWO relaxation calculated from Model I, the surface conductivity obtained from Bikerman equation and estimations of the Dukhin numbers due to each orientation of the applied field.

ζ / mV	b / nm	ω_{MWO} / MHz	$K^\sigma/10^{-9}$ S	Du_{\parallel}	Du_{\perp}
39 ± 3	47 ± 9	1.68 ± 0.01	0.1 ± 0.1	0.04	0.26

6.3.2. Discussion

Perhaps the most unexpected finding presented is how the content of solids affects (or better, how it does not affect) the characteristic frequency of the LF α -relaxation. The proved (both theoretically and experimentally [50, 26, 109]) increase in α -frequency with ϕ in the case of spheres (and in the perpendicular orientation of our particles) is completely absent in the LF relaxation peak, in turn giving a zero value for the parameter f . Note that this cannot be explained by assuming that the volume fraction is low so that the particles are far from each other on average, as we do observe an effect on the dielectric increment (i.e., its low-frequency plateau).

It seems reasonable to justify this finding arguing the occurrence of pre-nematic fluctuations [110] in our suspensions, although an experimental confirmation with a different technique is necessary. In such a case, where the spheroids are locally aligned forming *clusters* (but the overall orientation is random, see Fig. 6.10), lateral interactions would be more likely to occur among particles, and therefore the effects of ϕ on the HF relaxation process would be more apparent, as observed. The origin of these fluctuations and an eventual nematic phase can be double. On the one hand, when the particles concentration is raised, even without an externally applied field, the system tends to form such ordered phase in order to minimize its energy [111]. On the other hand, the application of an electric field can induce the phase transition at even lower particle concentrations [34], because of the interactions of the field-induced dipolar moments of different clusters, which would try to get similarly oriented, as observed in recent experiments with fd-viruses [34], similar in size and shape to our particles.

However, this experiments can be explained without assuming the presence of pre-nematic phenomena or a nematic phase. A careful examination of the concentration polarization clouds obtained from the theoretical model by Grosse, Pedrosa and Shilov [77, 30] allows us to justify the observed behavior based on the geometry of these clouds. Using eqs. ??, we plotted the lines of equal increment of ionic strength due to concentration polarization shown in Fig. 6.11. The two plots are the extreme situations of electric field oriented parallel or perpendicular to the symmetry axis of the spheroid, and any intermediate situation will be an appropriate combination of these two.

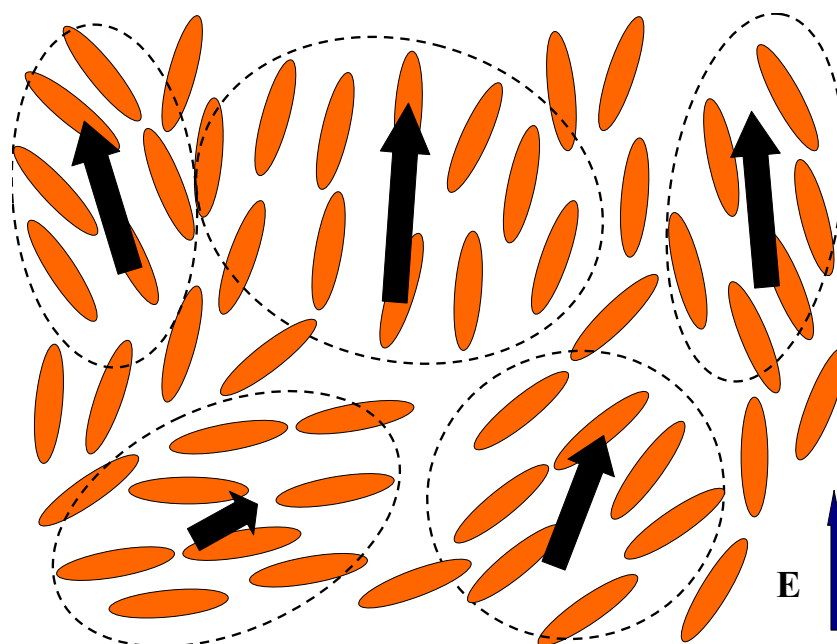


Figure 6.10: *Schematic representation of a region where pre-nematic fluctuations take place, with small clusters of similarly-aligned particles (dashed lines), but keeping a random average orientation. The interactions of the dipole moments (represented by thick arrows) of different clusters tend to align them, thus minimizing the energy and favoring the transition to the nematic phase.*

The lines represent the geometrical locus of equal normalized increment of ionic strength $\delta\bar{n}$ (see Figure caption). The $\delta\bar{n}$ step between each two consecutive iso-lines is constant, and therefore the gradients of salt concentration are larger where the iso-lines are closer, as usual.

From these plots, we can clearly see that the regions of neutral electrolyte perturbed by concentration polarization are much larger in the perpendicular case than in the parallel one, and that the regions of significant perturbation in the latter orientation are localized very close to the tips of the spheroids. Therefore, reaching a significant overlap of the concentration polarization regions close to the ends of the particles will require quite short distances between particles, larger than expected in our experiments, given the volume fractions of solids studied. On the contrary, the extensive perturbation of the component perpendicular to the symmetry axis will lead to very likely interactions in that direction.

Therefore, the f parameter includes information not only on the distance between the surfaces of different particles, but also on the internal structure of the suspension (if any) and the size and shape of the concentration polarization clouds. These considerations justify the large differences on the obtained values of f , also revealing the difficulties that their appropriate

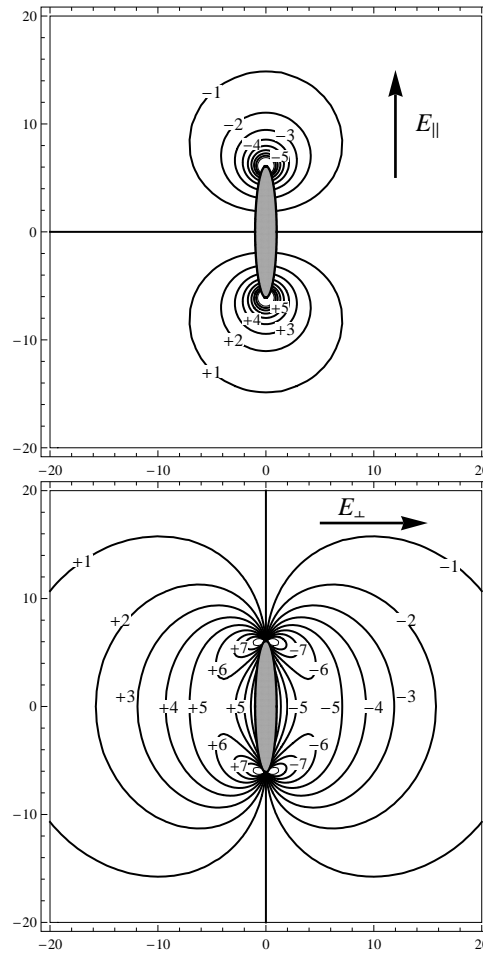


Figure 6.11: Lines of equal value of the normalized increase on the ionic strength $\delta\bar{n} = 10^7 \frac{\delta n}{n_0 E}$ for the parallel (upper panel) and perpendicular (lower panel) components of the applied field with respect to the symmetry axis of the spheroids. Ordinates and abscissas are given in b units. Used values: $b = 45$ nm, $r = 6.1$, 0.5 mM KNO_3 , $\zeta = 100$ mV.

interpretation imply.

A very interesting point to discuss refers to the comparison of the parameters obtained from the different experimental techniques, mainly LFDD and electroacoustics. From dielectric spectroscopy, in both cases (pH 5.8 and 3.7) we obtain two very different values of the zeta potentials (ζ_{\parallel} and ζ_{\perp}) and their related quantities (surface conductivity and Dukhin numbers), which are also considerably different from the value obtained from electroacoustics. Note that the presence of a non-uniform zeta potential is likely to occur considering that the equipotential surface in spheroidal geometry is not at constant distance to the spheroidal surface, while the ideal stagnant (electrokinetic) plane most likely is. However, a simple average can suggest

that these differences are not that important, as $\bar{\zeta} = (\zeta_{\parallel} + 2\zeta_{\perp})/3 \simeq 35$ mV is very similar to the zeta potential deduced from electroacoustics. Jiménez et al. [102] justified the necessity of different zeta potentials arguing the existence of a non-negligible Stern layer conductivity, based on the differences between the zeta potentials obtained from low and high frequency dielectric spectroscopy, and with DC electrophoresis data. In fact, rigorous calculations have recently shown that Stern layer conduction strongly influences the dielectric behavior of colloidal suspensions, but have little impact on electrophoretic mobility [112]. Therefore, this additional conductivity could be also responsible for the disagreements observed in our experiments.

Regarding the characteristic diffusion lengths $L_{D,i}$ we obtain, it is remarkable the precision reached in the determination of the correct value of the short semiaxis with both LFDD and electroacoustics, given the number of assumptions made in the development of Model I. On the contrary, the value of the long semiaxis obtained from LFDD is approximately three times larger than observed in SEM, light scattering or the analysis of the rotational diffusion coefficient. Note that this cannot be justified in terms of EP influence, as this would instead lead to larger frequencies (Sec. 6.2), and birefringence experiments are not apparently affected by it.

For these reasons, it seems clear to us that the obtained value of $\omega_{\alpha,\parallel}$ is correct and that aggregation is neither a plausible explanation for the large diffusion lengths that Model I predicts. In addition to the mentioned limitations of the presented model, we argue that Stern layer conductance or a non-uniform surface charge or potential would make $\tau_{\alpha,\parallel}$ depend not only on the size of the major semiaxis, but also on these other parameters. The investigation of these aspects of particle polarization (and the development of rigorous electrokinetic models) is out of the scope of the present work, and could constitute a next step in our research.

6.4. Conclusions

In this chapter, a wide set of experimental results allowed us to characterize the electrokinetic response of moderately concentrated suspensions of prolate hematite particles. The use of Model I provided a coherent interpretation of the observed behavior and estimations for parameters as the zeta potential and the size of the suspended particles.

In the low frequency region of the spectrum, LFDD and electric birefringence experiments reveal the presence of two alpha relaxations, associated to the two characteristic sizes of the particles. Interactions in this frequency range seem to be due to the overlap of the regions outside the EDL with perturbed ionic strength due to concentration polarization. At the considered examined values of particles concentration, the asymmetry of the concentration polarization clouds justifies the different trends of the two alpha

relaxations with the volume fraction of solids.

Chapter 7

Conclusions

Next we summarize the main contributions of this Thesis.

Concerning the theoretical treatment of the electrokinetics of concentrated suspensions of spheroids:

- The two electrokinetic models considered differ in their predictions of the frequency range where concentration polarization is observed: according to one of them, two different relaxations are expected, whereas the second model indicates the existence of a single characteristic time, mainly determined by the small semiaxis of the spheroid.
- On the contrary, the two models agree for frequency ranges above the polarization concentration. This is justified by the fact that polarization mechanisms in such conditions are little dependent on the long semiaxis.
- The models have been modified to account for interparticle interactions in the case of moderately concentrated suspensions. This makes it possible to evaluate the role of the volume fraction of solids on the relaxation displayed in the electric permittivity and dynamic mobility spectra.

From the experimental data regarding the dielectric spectroscopy and dynamic mobility of goethite suspensions, the following conclusions can be extracted:

- Two dielectric relaxations are observed for frequencies below 1 MHz. The amplitude of the low frequency one is the largest. This can be associated to concentration polarization in the direction of the large axis of the particles, whereas the high frequency relaxation can be linked to the small axis.
- Differences between those two relaxations can be originated by the presence of particle aggregates, very likely to occur considering the inhomogeneity of the surface charge of goethite.

- Electroacoustic measurements show characteristic relaxation frequencies associated to Maxwell-Wagner-O'Konski and inertial processes.
- The isoelectric point of goethite can be located at pH values slightly over 8, although this variable appears to have little effect on the alpha and MWO characteristic frequencies.
- Increasing the ionic strength produces the expected effects of zeta potential reduction and MWO frequency increase.
- LFDD data indicate a linear increase of the dielectric increment with the volume fraction of particles, while the alpha relaxation does not change frequency. This suggests negligible overlap of the concentration polarization clouds. For the same reason, the dynamic mobility decreases with the amount of dispersed particles without modification of the MWO and inertial relaxation frequencies.

Finally, the results obtained with monodisperse hematite spheroids can be summarized as follow:

- Similar to the case of goethite, two low frequency dielectric relaxations are observed. Their amplitudes are not so different, particularly for moderate values of the surface charge.
- The characteristic frequencies of the alpha relaxations obtained by means of LFDD match those estimated from electric birefringence measurements. In the latter the absence of aggregation is confirmed by analysis of the rotational diffusion coefficient.
- The frequencies of the MWO and inertial relaxations accessible through dynamic mobility spectra show values very similar to those of goethite, in agreement with the geometrical and chemical similarities between the two oxides.
- A good agreement is also found between the average particle size estimated from the inertial frequency and those obtained from electron microscopy, light scattering and rotational diffusion.
- One of the models considered in this work appropriately describes the decrease of the dynamic mobility with volume fraction without clear effects on the MWO and inertial relaxations.
- Increasing the volume fraction of solids produces noticeable consequences on the low frequency permittivity of hematite suspensions. The observations are compatible with overlapping of the polarization clouds of neighbor particles, especially in the direction perpendicular to their symmetry axis. This is not the case in the parallel direction,

where overlapping appears to be possible only between very close particles.

- The consideration of interactions between spheroidal particles can be carried out satisfactorily if an equivalent volume fraction is defined such that the geometry of the concentration polarization distributions is approximately taken into account.

Bibliografía

- [1] J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II: Solid-Liquid Interfaces*. Academic Press Limited, San Diego, CA, 1995.
- [2] R.J. Hunter. *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*. Academic Press: New York, 1981.
- [3] A.V. Delgado, F. González-Caballero, R.J. Hunter, L.K. Koopal, and J. Lyklema. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309:194 – 224, 2007.
- [4] S. Wall. The history of electrokinetic phenomena. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 15:119–124, 2010.
- [5] T.M. Squires and S.R. Quake. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, 77:977–1026, 2005.
- [6] R.B. Schoch, J. Han, and P. Renaud. Transport phenomena in nanofluidics. *Rev. Mod. Phys.*, 80:839–883, 2008.
- [7] M.Z. Bazant, M.S. Kilic, B.D. Storey, and A. Ajdari. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 152:48–88, 2009.
- [8] L. Bocquet and E. Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39:1073–1095, 2010.
- [9] M.J. Aranda-Rascón. *Estudio del efecto del tamaño iónico en fenómenos electrocinéticos de suspensiones coloidales*. PhD thesis, Universidad de Jaén, 2010.
- [10] J. López-Viota, S. Mandal, A.V. Delgado, J.L. Toca-Herrera, M. Möller, F. Zanuttin, M. Balestrino, and S. Krol. Electrophoretic characterization of gold nanoparticles functionalized with human serum albumin (hsa) and creatine. *J. Colloid Interface Sci.*, 332:215–223, 2009.
- [11] M.L. Jimenez, A.V. Delgado, S. Ahualli, M. Hoffmann, A. Witteman, and M. Ballauff. Giant permittivity and dynamic mobility observed for spherical polyelectrolyte brushes. *Soft Matter*, 7:3758–3762, 2011.
- [12] K. Asami. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. *Progress in Polymer Science*, 27:1617 – 1659, 2002.

- [13] A. Di Biasio and C. Cametti. Effect of shape on the dielectric properties of biological cell suspensions. *Bioelectrochemistry*, 71:149 – 156, 2007.
- [14] S. Tomic, T. Vuletic, D.B. Sanja, R. Podgornik, S. Krca, D. Ivankovic, L. Griparic, and R. Podgornik. Screening and fundamental length scales in semidilute na-dna aqueous solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 97:098303, 2006.
- [15] R.B. McKay, editor. *Technological Applications of Dispersions*. Marcel Dekker Inc.: New York, 1994.
- [16] J. López-Viota-Gallardo. *Fluidos magnetorreológicos en medio acuoso*. PhD thesis, Universidad de Granada, 2006.
- [17] A. M. Gómez-Ramírez. *Influencia de la naturaleza del líquido portador y de la forma de las partículas magnéticas sobre las propiedades de suspensiones magnetorreológicas*. PhD thesis, Universidad de Granada, 2011.
- [18] T. Hao. Electrorheological suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 97:1 – 35, 2002.
- [19] M.J. Espin, A.V. Delgado, and L. Rejon. Electrorheological properties of hematite/silicone oil suspensions under dc fields. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 125:1 – 10, 2005.
- [20] M.Z. Bazant and T.M. Squires. Induced-charge electrokinetic phenomena: Theory and microfluidic applications. *Phys. Rev. Lett.*, 92:066101, 2004.
- [21] Y.-C. Wang, A.L. Stevens, and J. Han. Million-fold preconcentration of proteins and peptides by nanofluidic filter. *Anal. Chem.*, 77:4293–4299, 2005.
- [22] M. Medebach, C. Moitzi, N. Freiberger, and O. Glatter. Dynamic light scattering in turbid colloidal dispersions: A comparison between the modified flat-cell light-scattering instrument and 3d dynamic light-scattering instrument. *J. Colloid Interface Sci.*, 305:88 – 93, 2007.
- [23] R.J. Hunter. Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions. *Colloids Surf., A*, 141:37 – 66, 1998.
- [24] C. Grosse and A.V. Delgado. Dielectric dispersion in aqueous colloidal systems. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 15:145 – 159, 2010.
- [25] S.S. Dukhin and V.N. Shilov. Kinetic aspects of electrochemistry of disperse systems. part ii. induced dipole moment and the non-equilibrium double layer of a colloid particle. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 13:153 – 195, 1980.
- [26] F. Carrique, F.J. Arroyo, M.L. Jiménez, and A.V. Delgado. Dielectric response of concentrated colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.*, 118:1945–1956, 2003.
- [27] R.W. O'Brien and D.N. Ward. The electrophoresis of a spheroid with a thin double layer. *J. Colloid Interface Sci.*, 121:402 – 413, 1988.
- [28] M. Loewenberg and R.W. O'Brien. The dynamic mobility of nonspherical particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 150:158–168, 1992.

- [29] M.L. Jiménez and T. Bellini. The electrokinetic behavior of charged non-spherical particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 15:131 – 144, 2010.
- [30] C. Grosse, S. Pedrosa, and V.N. Shilov. Calculation of the dielectric increment and characteristic time of the lfd in colloidal suspensions of spheroidal particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 220:31–41, 1999.
- [31] M. Fixman. A macroion electrokinetics algorithm. *J. Chem. Phys.*, 124:214506, 2006.
- [32] C. Chassagne and D. Bedeaux. The dielectric reponse of a colloidal spheroid. *J. Colloid Interface Sci.*, 326:240–253, 2008.
- [33] F. Mantegazza, M. Caggioni, M.L. Jiménez, and T. Bellini. Anomalous field-induced particle orientation in dilute mixtures of charged rod-like and spherical colloids. *Nature Physics*, 1:103–106, 2005.
- [34] K. Kang and J.K.G. Dhont. Electric-field induced transitions in suspensions of charged colloidal rods. *Soft Matter*, 6:273–286, 2009.
- [35] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426, 1931.
- [36] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38:2265–2279, 1931.
- [37] U. Saxén. Ueber die reciprocität der electrischen endosmose und der strömungsströme. *Ann. Phys. Chem.*, 47:46–68, 1892.
- [38] V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. González-Caballero, J. Horno, J.J. López-García, and C. Grosse. Polarization of the electrical double layer. time evolution after application of an electric field. *J. Colloid Interface Sci.*, 232:141–148, 2000.
- [39] J.C. Maxwell. *Electricity and Magnetism, Vol. 1*. Dover, New York, 1892.
- [40] K.W. Wagner. Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen. *Arch. Electrotech.*, 2:371–387, 1914.
- [41] C.T. O’Konski. Electric properties of macromolecules. v. theory of ionic polarization in polyelectrolytes. *J. Phys. Chem.*, 64:605–619, 1960.
- [42] A.V. Delgado, editor. *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*. Marcel Dekker: New York, 2002.
- [43] C. Grosse and V.N. Shilov. Theory of the low-frequency electrorotation of polystyrene particles in electrolyte solution. *J. Phys. Chem.*, 100:1771–1778, 1996.
- [44] S. Ahualli, A. Delgado, S.J. Miklavcic, and L.R. White. Dynamic electrophoretic mobility of concentrated dispersions of spherical colloidal particles. on the consistent use of the cell model. *Langmuir*, 22:7041–7051, 2006.

- [45] F.J. Arroyo, F. Carrique, S. Ahualli, and A.V. Delgado. Dynamic mobility of concentrated suspensions. comparison between different calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:1446–1452, 2004.
- [46] A.S. Dukhin, H. Ohshima, V.N. Shilov, and P.J. Goetz. Electroacoustics for concentrated dispersions. *Langmuir*, 15:3445–3451, 1999.
- [47] A.S. Dukhin, V.N. Shilov, H. Ohshima, and P.J. Goetz. Electroacoustic phenomena in concentrated dispersions: New theory and cvi experiment. *Langmuir*, 15:6692–6706, 1999.
- [48] R.W. O’Brien. Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.*, 190:71–86, 1988.
- [49] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Pergamon, Oxford, 1966.
- [50] A.V. Delgado, F.J. Arroyo, F. González-Caballero, V.N. Shilov, and Y.B. Borkovskaya. The effect of the concentration of dispersed particles on the mechanisms of low-frequency dielectric dispersion (lfdd) in colloidal suspensions. *Colloids Surf., A*, 140:139 – 149, 1998.
- [51] S. Ahualli, A.V. Delgado, and C. Grosse. A simple model of the high-frequency dynamic mobility in concentrated suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 301:660 – 667, 2006.
- [52] R.W. O’Brien, A. Jones, and W.N. Rowlands. A new formula for the dynamic mobility in a concentrated colloid. *Colloids Surf., A*, 218:89 – 101, 2003.
- [53] R.W. O’Brien. The electroacoustic equations for a colloidal suspension. *J. Fluid Mech.*, 212:81–93, 1990.
- [54] A. Ramos, H. Morgan, N.G. Green, and A. Castellanos. Ac electric-field-induced fluid flow in microelectrodes. *J. Colloid Interface Sci.*, 217:420–422, 1999.
- [55] J.J. López-García, M.J. Aranda-Rascón, and J. Horno. Electrical double layer around a spherical colloid particle: The excluded volume effect. *J. Colloid Interface Sci.*, 316:196–201, 2007.
- [56] R. Roa, F. Carrique, and E. Ruiz-Reina. Electric double layer for spherical particles in salt-free concentrated suspensions including ion size effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:3960–3968, 2011.
- [57] S. Kuwabara. The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small reynolds numbers. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 14:527–532, 1959.
- [58] R.A. Rica, M.L. Jiménez, and A.V. Delgado. Effect of the volume fraction of solids on the concentration polarization around spheroidal hematite particles. *Soft Matter*, 7:3286–3289, 2011.
- [59] J.D. Posner. Properties and electrokinetic behavior of non-dilute colloidal suspensions. *Mech. Res. Commun.*, 36:22–32, 2009.

- [60] H. Ohshima, editor. *Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena*. Netherlands, Elsevier, 2006.
- [61] J. Lyklema. Overcharging, charge reversal: Chemistry or physics? *Colloids Surf., A*, 291:3–12, 2006.
- [62] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Electrodinámica de los medios continuos*. Reverté S.A., 1975.
- [63] R.A. Rica, M.L. Jiménez, and A.V. Delgado. Dynamic mobility of rodlike goethite particles. *Langmuir*, 25:10587–10594, 2010.
- [64] G.K. Batchelor. *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge University Press: Cambridge, 1967.
- [65] C.J. Lawrence and S. Weinbaum. The unsteady force on a body at low reynolds number; the axisymmetric motion of a spheroid. *J. Fluid Mech.*, 189:463–489, 1988.
- [66] D.A. Saville, T. Bellini, V. Degiorgio, and F. Mantegazza. An extended maxwell–wagner theory for the electric birefringence of charged colloids. *J. Chem. Phys.*, 113:6974–6983, 2000.
- [67] M. Loewenberg. Stokes resistance, added mass, and basset force for arbitrarily oriented, finite-length cylinders. *Phys. Fluids A*, 5:765–767, 1993.
- [68] M. Loewenberg. The unsteady stokes resistance of arbitrarily oriented, finite-length cylinders. *Phys. Fluids A*, 5:3004–3006, 1993.
- [69] M. Loewenberg. Unsteady electrophoretic motion of a non-spherical colloidal particle in an oscillating electric field. *J. Fluid Mech.*, 278:149–174, 1994.
- [70] C. Chassagne, F. Mietta, and J.C. Winterwerp. Electrokinetic study of kaolinite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 336:352–359, 2009.
- [71] C.T. O’Konski. *Molecular Electro-Optics*. Marcel Dekker, New York, 1976.
- [72] T. Bellini, V. Degiorgio, and F. Mantegazza. The electric birefringence of polyelectrolytes: an electrokinetic approach. *Colloids Surf., A*, 140:103–117, 1998.
- [73] W.B Russel, D.A. Saville, and W.R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [74] M. Teubner. The motion of charged colloidal particles in electric fields. *J. Chem. Phys.*, 76:5564–5573, 1982.
- [75] F. Carrique, C. Criado, and A.V. Delgado. Analysis of some dielectric properties of colloidal suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 156:117 – 120, 1993.
- [76] C. Grosse. On the calculation of the dielectric properties of suspensions. *Ferroelectrics*, 86:171–179, 1988.

- [77] C. Grosse and V.N. Shilov. Calculation of the static permittivity of suspensions from the stored energy. *J. Colloid Interface Sci.*, 193:178–182, 1997.
- [78] S.E. Pedrosa and C. Grosse. Numerical analysis of the concentration polarization in colloidal suspensions: Comparison with theoretical predictions. *J. Colloid Interface Sci.*, 219:37–47, 1999.
- [79] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics Third Edition*. 1998.
- [80] V.N. Shilov and Y.Y. Eremova. Diffusion-processes upon polarization of biological cells with axial symmetry and low-frequency electrooptical effect in suspensions of cells. *Colloid J.*, 57:236–241, 1995.
- [81] E.H.B. DeLacey and L.R. White. Dielectric response and conductivity of dilute suspensions of colloidal particles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 77:2007–2039, 1981.
- [82] F. Carrique, F.J. Arroyo, and A.V. Delgado. Effect of size polydispersity on the dielectric relaxation of colloidal suspensions: A numerical study in the frequency and time domains. *J. Colloid Interface Sci.*, 206:569–576, 1998.
- [83] E. Matijevic. Preparation and properties of uniform size colloids. *Chem. Mater.*, 5:412–426, 1993.
- [84] Tadao Sugimoto, editor. *Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*. Marcel Dekker, 2000.
- [85] M.P. Morales, T. Gonzalez-Carreño, and C.J. Serna. The formation of α - Fe_2O_3 monodispersed particles in solution. *J. Mater. Res.*, 7:2538–2545, 1992.
- [86] S.F. Oman, M.F. Camoes, K.J. Powell, R. Rajagopalan, and P. Spitzer. Guidelines for potentiometric measurements in suspensions part a. the suspension effect. *Pure Appl. Chem.*, 79:67–79, 2007.
- [87] S.F. Oman, M.F. Camoes, K.J. Powell, R. Rajagopalan, and P. Spitzer. Guidelines for potentiometric measurements in suspensions part b. guidelines for practical ph measurements in soil suspensions. *Pure Appl. Chem.*, 79:81–86, 2007.
- [88] *HP 4284A, Precision LCR Meter Operation Manual*. Yokogawa Hewlett Packard LTD, 1994.
- [89] H.P. Schwan. *Physical Technics in Biological Research, vol. 6*, chapter Determination of biological impedances, pages 323–407. Academic Press, New York, 1963.
- [90] P.A. Cirkel, J.P.M. van der Ploeg, and G.J.M. Koper. Electrode effects in dielectric spectroscopy of colloidal suspensions. *Physica A*, 235:269–278, 1997.
- [91] M.Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E*, 70:021506, 2004.

- [92] A.V. Delgado M.C. Tirado, F.J. Arroyo and C. Grosse. Measurement of the low-frequency dielectric properties of colloidal suspensions: Comparison between different methods. *J. Colloid Interface Sci.*, 227:141–146, 2000.
- [93] M.L. Jiménez-Olivares. *Propiedades dieléctricas de suspensiones coloidales. Efecto de la geometría de la partícula*. PhD thesis, Universidad de Granada, 2003.
- [94] M. Wübbenhorst and J. van Turnhout. Conduction - free dielectric loss ϵ'' - a powerful tool for the analysis of strong (ion) conducting dielectric materials. *Dielectric Newsletter*, 14:1–3, 2000.
- [95] M.L. Jiménez, F.J. Arroyo, J. van Turnhout, and A.V. Delgado. Analysis of the dielectric permittivity of suspensions by means of the logarithmic derivative of its real part. *J. Colloid Interface Sci.*, 249:327 – 335, 2002.
- [96] H.P. Schwan. Linear and nonlinear electrode polarization and biological materials. *Ann. Biomed. Eng.*, 20:269–288, 1992.
- [97] A.V. Delgado, F. Carrique, F.J. Arroyo, T. Bellini, F. Mantegazza, M.E. Giardini, and V. Degiorgio. Frequency dependence of the dielectric and electro-optic response in suspensions of charged rod-like colloidal particles. *Colloids Surf., A*, 140:157 – 167, 1998.
- [98] R. Piazza, V. Degiorgio, and T. Bellini. Matrix analysis of electric birefringence measurements. *Opt. Commun.*, 58:400–404, 1986.
- [99] G.B. Thurston and D.I. Bowling. The frequency dependence of the kerr effect for suspensions of rigid particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 30:34–45, 1969.
- [100] F. Perrin. Mouvement brownien d'un ellipsoïde - i. dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales. *J. Phys. Radium*, 5:497–511, 1934.
- [101] F. Perrin. Mouvement brownien d'un ellipsoïde (ii). rotation libre et dépolarisation des fluorescences. translation et diffusion de molécules ellipsoïdales. *J. Phys. Radium*, 7:1–11, 1936.
- [102] M.L. Jiménez, F.J. Arroyo, F. Carrique, and U. Kaatz. Broadband dielectric spectra of spheroidal hematite particles. *J. Phys. Chem. B*, 107:12192–12200, 2003.
- [103] B.C. Blakey and D.F. James. The viscous behaviour and structure of aqueous suspensions of goethite. *Colloids Surf., A*, 231:19–30, 2003.
- [104] M. Kosmulski. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 152:14 – 25, 2009.
- [105] W.N. Rowlands and R.W. O'Brien. The dynamic mobility and dielectric response of kaolinite particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 175:190 – 200, 1995.
- [106] H. Ohshima. Dynamic electrophoretic mobility of a cylindrical colloidal particle. *J. Colloid Interface Sci.*, 185:131 – 139, 1997.

-
- [107] K.S. Cole and R.H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9:341–351, 1941.
- [108] V.N. Shilov, Y.B. Borkovskaja, and S.N. Budankova. *Molecular and Colloidal Electro-Optics*. Taylor and Francis: Boca Raton, 2006.
- [109] S. Ahualli, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, F. J. Arroyo, and F. Carrique. Electroacoustic and dielectric dispersion of concentrated colloidal suspensions. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 13:657–663, 2006.
- [110] P.G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [111] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [112] F. Carrique, F.J. Arroyo, V.N. Shilov, J. Cuquejo, M.L. Jimenez, and A.V. Delgado. Effect of stagnant-layer conductivity on the electric permittivity of concentrated colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.*, 126:104903, 2007.
- [113] R.A. Rica, M.L. Jiménez, and A.V. Delgado. Electric permittivity of concentrated suspensions of elongated goethite particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 343:564–573, 2010.