

T/9-13

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
Fecha ... 16/01/03 .....  
ENTRADA NUM. ... 81 .....

# Propiedades dieléctricas de suspensiones coloidales. Efecto de la geometría de la partícula

**BIBLIOTECA UNIVERSITARIA**  
**GRANADA**  
N.º Documento 614589396  
N.º Copia 16258137



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
8 - ENE. 2003  
COMISION DE DOCTORADO

*Maria Luisa Jiménez Olivares*

*Grupo de Física de Interfases y Sistemas Coloidales*  
*Departamento de Física Aplicada*  
*Universidad de Granada*

Tesis Doctoral  
Granada, 2003

Ángel V. Delgado Mora, Catedrático de Física Aplicada de la Universidad de Granada, Félix Carrique Fernández, Profesor Titular de Física Aplicada de la Universidad de Málaga y Francisco J. Arroyo Roldán, Ayudante de Física Aplicada de la Universidad de Granada,

**CERTIFICAN:**

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

**PROPIEDADES DIELECTRICAS DE SUSPENSIONES  
COLOIDALES. EFECTO DE LA GEOMETRÍA DE LA  
PARTÍCULA**

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante su estancia en el "Dritten Physikalische Institute" de la Universidad de Goettingen (Alemania), por la Licenciada Dña. Maria Luisa Jiménez Olivares, y constituye su Tesis Doctoral.

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

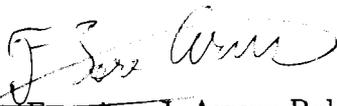


Fdo. Ángel V. Delgado Mora

Granada, 20 de Diciembre de 2002



Fdo. Félix Carrique Fernández



Fdo. Francisco J. Arroyo Roldán

**PROPIEDADES DIELECTRICAS DE SUSPENSIONES  
COLOIDALES. EFECTO DE LA GEOMETRÍA DE LA  
PARTÍCULA**

Granada, 20 de Diciembre de 2002

Directores de la Tesis:

Dr. D. Ángel V. Delgado Mora

Catedrático de Física Aplicada de la Universidad de Granada

Dr. D. Félix Carrique Fernández

Profesor Titular del Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Málaga

Dr. D. Francisco Arroyo Roldán

Profesor Ayudante del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada

Memoria presentada para optar al grado de  
DOCTORA EN CIENCIAS FÍSICAS

Granada, 20 de Diciembre de 2002



Maria Luisa Jiménez Olivares

## AGRADECIMIENTOS

Meditando sobre los hechos ocurridos en estos últimos años, tan importantes en mi vida, me he dado cuenta de la cantidad de personas que, en muchos casos de forma inconsciente, han aportando valores inestimables y de naturaleza muy diversa a este trabajo. De estas personas he aprendido la ilusión que a veces es tan difícil de mantener ante tantas dificultades, valor para superarlas, seguridad, paciencia. En una frase: han contribuido positivamente a mi trabajo y mi formación personal.

Mi agradecimiento más profundo a todos ellos. Pero como es de obligado derecho y justicia pasaré a mencionar de forma personal a todos ellos. Quisiera agradecer al Profesor D. Fernando González Caballero el haberme acogido en el grupo del que es coordinador, poner a mi disposición los medios de que disponen y su interés por mi evolución.

A D. Gerardo Pardo Sánchez, sin cuyo interés inicial e intercesión quizás, y debido a mi timidez, nunca me hubiese embarcado en este mundo de la Investigación.

Gracias a mis directores,

D. Ángel Delgado Mora, D. Francisco Arroyo Roldán y D. Félix Carrique Fernández, quienes me han guiado en cada paso, en un instante y con toda solicitud han solucionado cualquier dificultad en mi trabajo y aprendizaje y cuyos trabajos me han sido tan útiles así como sus valiosas aportaciones. Gracias a ellos porque la calidad de este trabajo ha superado con creces mis expectativas iniciales.

Quiero extender mis agradecimientos al resto del grupo de *Física de Coloides e Interfases*, cuya compañía y calidad humana tanto me han beneficiado. A los que ya estaban cuando empecé: Juan de Dios, Rosario, Arturo, Juan Salcedo, Visi, Alfonso, M<sup>a</sup> del Mar, David y Salva; y los que llegaron conmigo o después: José Luis, Modesto, Juan, M<sup>a</sup> Carmen, Manuel, Cecilia, Julián y Silvia. Todos ellos han hecho más fácil y agradable la

siempre fatigosa tarea del laboratorio.

Gracias al Dr. Udo Kaatze, por permitirme trabajar en su laboratorio en Goettingen y poner a mi disposición sus conocimientos en la materia que allí desarrollé. Y cómo no, al resto del grupo siempre solícito a mis peticiones de cualquier tipo: Ettiene Baucke y su esposa Norma, Ralph Behrends, Ralph Hagggen, Kirstin Fucks, Markus, Damani, quienes aguantaron con paciencia infinita mi inglés chapurreado y que hicieron tan alegre (a menudo recuerdo con una sonrisa las tardes de Doppelkopft) y fácil mi estancia en Alemania. Agradezco a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía, por la concesión de la beca que me ha permitido realizar esta investigación.

Y por supuesto a todos mis incondicionales amigos: Maribel, Adelilla y Yosi que en incontables ocasiones me transmitieron su ánimo a costa de abandonar sus propios asuntos y cuya amistad perdura a pesar de conocerme tan profundamente. A las "guapísimas" Mercedes, Mavi, Sonia, Yola, Tere con quienes he compartido tantos buenos momentos. A "mis amigos del conservatorio" Patru, Elena, Carlos, Esteban, Leo y Sonsoles, por su particular forma de ver y vivir la vida. A Ana y Pepe, con los que he compartido numerosas experiencias y confidencias en la facultad, en Granada, en Cazorla, en Portugal y Santiago, en Amsterdam y en Londres.

Deseo mostrar también mi agradecimiento a toda mi familia. A mi padre y a mi madre, de quienes diré, aun sabiendo que resumo injustamente, que han velando por mi las 24 horas del día y nunca me han fallado. Han sido mi guía, apoyo, refugio, modelo y más bondadosos críticos; a mami, cuyo amor nunca podré recompensar lo suficiente; a mis hermanos David y Gloria, Miguel, Natalia y Dimitri, y a Marta, el nuevo personaje que me tiene cautivada. A la familia de Arturo, por acogerme en su casa como un miembro más. A Arturo, quien significa tanto para mí y gracias al cual ya nunca me siento sola.

A todos gracias por ser como sois.

*A mis padres*

*A mami*



Dielectric properties of colloidal  
suspensions. Effect of the  
geometry of the particle  
(Summary)

# Chapter 1: Introduction

It is a well known fact that, by virtue of different mechanisms, most colloidal particles acquire a surface electric charge when dispersed in water or aqueous solutions. Electrostatic interactions of the ions in solution with the charge on the surface, together with thermal motion brings about a space distribution of charge and potential that is known as the *electrical double layer* (EDL) of the particle. In this work we focus on the structure and behavior of this EDL when perturbed by an external field [1–3]. Different mechanisms are set into action when the field is switched on, that, after a sufficiently long time (a few milliseconds, typically) confer the EDL its non-equilibrium structure. The characteristic times associated to each of these mechanisms are best analyzed in the frequency domain. The aim in such a case is the measurement of the dielectric constant (or relative electric permittivity) of the suspension as a function of the frequency of the applied electric field.

The description of the frequency dependence of the dielectric response of suspensions requires solving a set of fundamental equations similar to those governing a number of related phenomena (electrophoresis is the most familiar) known as *electrokinetic phenomena*. These equations describe the distribution of electric potential, fluid velocity and pressure in the presence



# Chapter 2: Electrokinetic phenomena

## 2.1 Electric double layer. Equilibrium structure

After discussing the charging mechanism typical of colloidal systems, we describe the most general model of the equilibrium EDL at the solid/solution interface, schematized in Fig. 1.

The classical distinction between solid surface, Stern layer and diffuse layer is first discussed, and the charges and potentials are distinguished as follows:

- $\sigma_0, \Psi^0$ : surface charge density and surface potential at the solid surface.
- $\sigma_i, \Psi^i$ : the same in the inner Helmholtz plane (IHP).
- $\sigma_d, \Psi^d$ : the same in the outer Helmholtz plane (OHP).

The IHP is considered the locus of specifically adsorbed ions; the OHP corresponds to the beginning of the diffuse layer, where ions have just electrostatic (non-specific) interactions with the surface.

We also discuss the notion of slip plane. This is an abstraction of

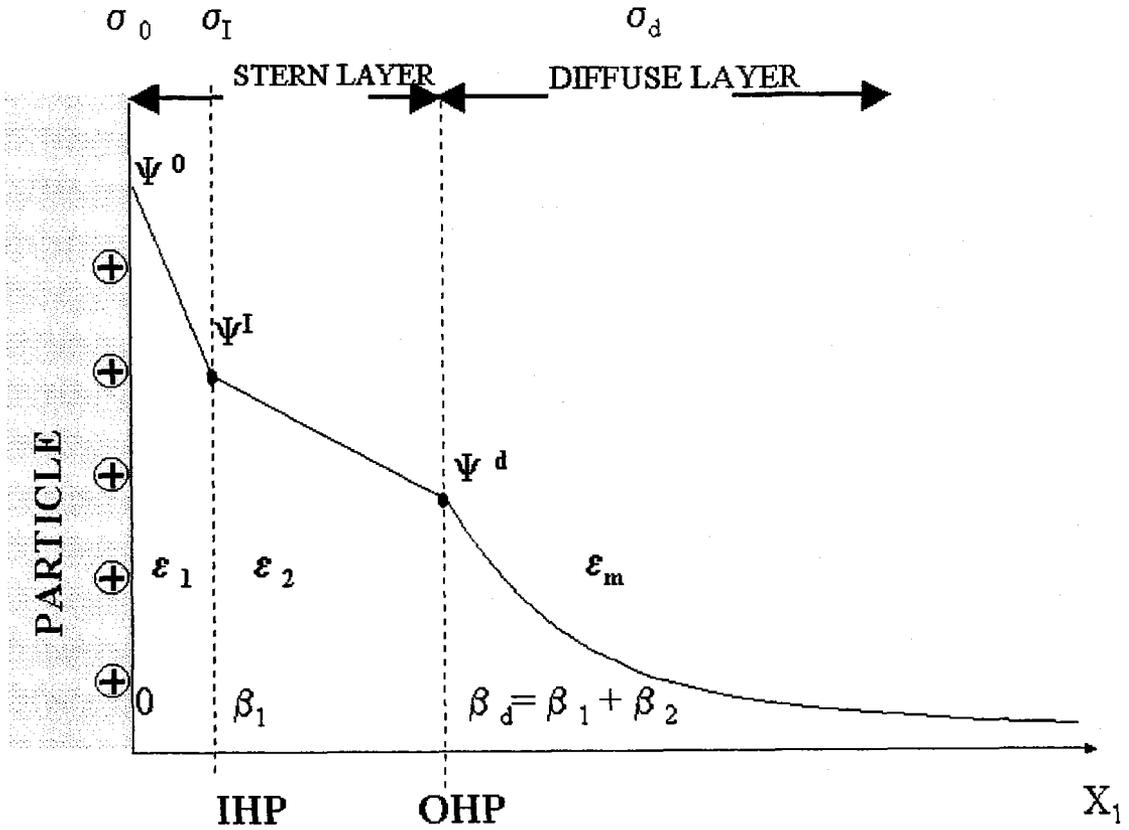


Figura 1: Equilibrium structure of the EDL.

reality, as it is assumed that the liquid located between the surface and this plane is immobile, while that beyond the plane shows normal viscosity. The location of this plane, where the electric potential equals the electrokinetic (or  $\zeta$ ) potential, is unknown, although it is most often admitted that it coincides with (or at least, is close to) the OHP.

## 2.2 Non-equilibrium structure of the EDL

The presence of the externally applied field  $\vec{E}$  perturbs the equilibrium potential  $\Psi^0$  by a dipolar term  $\varphi$ :

$$\Psi = \Psi^0 + \varphi \quad (1)$$

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

where  $(r, \theta)$  are polar coordinates,  $d$  is the induce dipole strength,  $\epsilon_0$  is the permittivity of vacuum, and  $\epsilon_m$  is the relative permittivity (dielectric constant) of the medium. It is usual to introduce the dipole coefficient  $C$ , as:

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

where  $a$  is the (spherical) particle radius.

Several contributions can be distinguished to  $C$ :

- Molecular polarization of both the particle (dielectric constant  $\epsilon_p$ ; conductivity  $K_p$ ) and the medium (conductivity  $K_m$ ) (Fig. 2).
- Transport of charges in the particle and the medium, controlled by their electrical conductivities (Fig. 3).

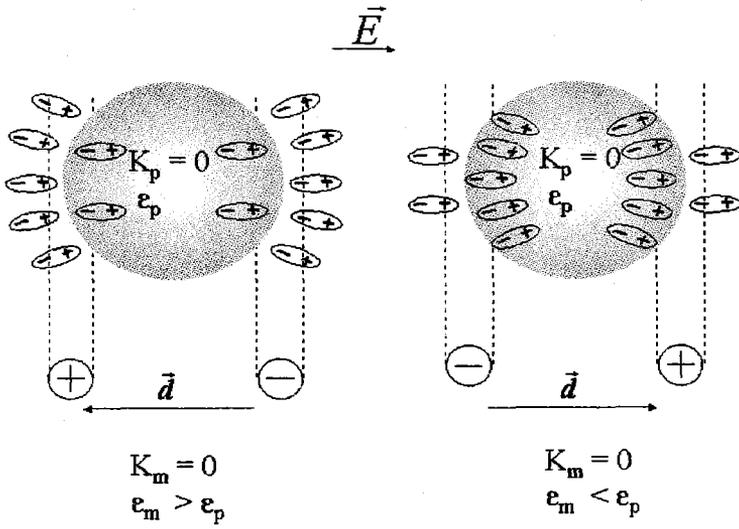


Figura 2: Schematic representation of the dipoles in the medium and the particle for the dielectric-in-dielectric case.

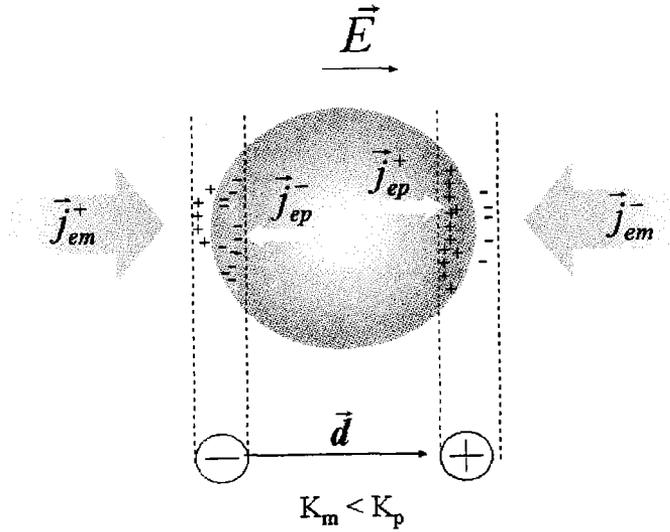


Figura 3: Dipole originated by free charge flows.

- EDL effects (Fig. 4). Because the EDL is enriched in counterions, tangential fluxes of such ions take place in the ionic atmosphere. The combination of diffusive and electric flows of ions affect the induced dipole coefficient and produce a gradient of neutral electrolyte concentration.

Each of these polarization mechanisms will be characterized by a different relaxation or characteristic time, and a great deal of information can be obtained on them by means of dielectric dispersion measurements in suitable frequency ranges.

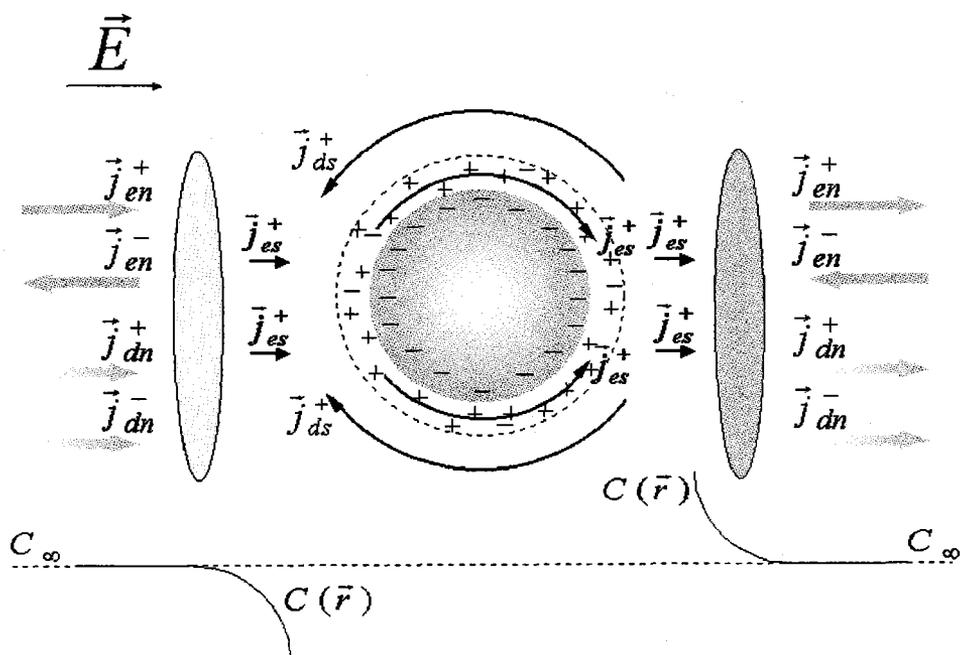


Figura 4: Schematic representation of electromigration and diffusive fluxes of ions in the EDL.  $\vec{j}_{dn}^+$  ( $\vec{j}_{dn}^-$ ): diffusive flux of cations (anions) outside the EDL;  $\vec{j}_{en}^+$  ( $\vec{j}_{en}^-$ ): electromigration flux of cations (anions) outside the EDL;  $\vec{j}_{ds}^+$ : diffusive flux of cations (counterions) in the EDL;  $\vec{j}_{es}^+$ : tangential electromigration flux of cations in the EDL;  $C(\vec{r})$ : ionic concentration at position  $\vec{r}$ ;  $C_\infty$ : electrolyte concentration in the bulk of the solution.

## 2.3 Electrokinetic phenomena: electrophoresis

A widely studied phenomenon [15, 27, 44, 50–52], electrophoresis is the motion of a colloid particle when an electric field is applied to a suspension. The quantity of interest is the electrophoretic mobility, relating the velocity,  $\vec{u}_e$ , to the field,  $\vec{E}$ :

$$\vec{u}_e = \mu_e \vec{E} \quad (4)$$

The analysis of the phenomenon can be performed qualitatively by relating the velocity of the fluid around the particle (assumed to be at rest in a solution that moves with velocity  $-\vec{v}_e$  far from the particle) to the zeta potential and the induced dipole coefficient:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta (1 - C) \quad (5)$$

If the ionic fluxes in the EDL are neglected,  $C=1/2$ , and the well-known Helmholtz-Smoluchowski equation is obtained [44]

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta \quad (6)$$

## 2.4 Electrokinetic phenomena: dielectric relaxation

### 2.4.1 The dielectric constant

The example of a capacitor filled with a dielectric material as compared to the same capacitor with vacuum in between its plates is used to define the dielectric constant,  $\varepsilon$ , of the material. When a time-dependent field,  $\vec{E}(t)$ , is applied to a dielectric medium the polarization will evolve with time as the

mechanisms above cited are set in action. The fastest mechanisms (electronic or ionic polarization) will be represented by a dielectric constant  $\varepsilon_\infty$ , while a sufficiently long time will be needed to achieve the full polarization reaching the dielectric constant  $\varepsilon(0)$ . The corresponding time evolution of the displacement vector  $\vec{D}(t)$  can be found through the dielectric response function  $\Phi(t)$ :

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \vec{E}(t-t') \Phi(t') dt' \quad (7)$$

A particularly interesting case is that of a harmonic field  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ . A complex permittivity  $\varepsilon^*(\omega)$  is defined to establish a convenient formalism between  $\vec{D}$  and  $\vec{E}$ :

$$\vec{D}(\omega) = \text{Re}\{\varepsilon^*(\omega) \vec{E}(\omega)\} \quad (8)$$

where

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (9)$$

with

$$\varepsilon'(\omega) \equiv \varepsilon_0 \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \cos(\omega t') \Phi(t') dt' \quad (10)$$

$$\varepsilon''(\omega) \equiv \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \sin(\omega t') \Phi(t') dt' \quad (11)$$

Interestingly, if the medium has a finite conductivity,  $K'$ , the imaginary part of  $\varepsilon^*(\omega)$  includes both the *dielectric loss* contribution,  $\varepsilon''(\omega)$ , and the ohmic losses:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) - i \frac{K'}{\varepsilon_0 \omega} \quad (12)$$

## 2.4.2 The dielectric constant of colloidal suspensions. Relationship to the dipole coefficient

Maxwell [46] and Wagner [47] independently found a way to characterize the permittivity of a heterogeneous system such as a colloidal suspension: the problem was solved by imagining a homogeneous virtual system in which the relationship between  $\vec{D}$  and  $\vec{E}$  was the same as that existing between the volume-averaged  $\vec{D}$  and  $\vec{E}$  in the colloidal system.

This leads to the result that the complex dielectric constant of the suspension  $\epsilon_S^*$  differs from that of the dispersion medium  $\epsilon_m^*$  by an amount, the dielectric increment, defined by

$$\delta\epsilon^* = \epsilon_S^* - \epsilon_m^* \quad (13)$$

and that  $\delta\epsilon^*$  is related to the induced dipole coefficient  $C^*$  of each of the  $N$  spheres existing in the probe volume by:

$$\overline{\delta\epsilon^*} = 4\pi a^3 N \epsilon_m^* C^* \quad (14)$$

This shows that the problem of the calculation of the dielectric constant is reduced to the evaluation of  $C^*$ , as the following expressions relate them:

$$\epsilon'_S(\omega) = \epsilon_m + 3\phi\epsilon_m \left[ \text{Re}\{C^*(\omega)\} + \frac{K'_m}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} \text{Im}\{C^*(\omega)\} \right] \quad (15)$$

$$\epsilon''_S(\omega) = 3\phi\epsilon_m \left[ \frac{K'_m}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} (\text{Re}\{C^*(\omega) - C^*(0)\}) + \text{Im}\{C^*(\omega)\} \right] \quad (16)$$

Similarly, the complex conductivity,  $K_S^*(\omega)$ , of the suspension will also be different from that of the solution, since:

$$K_S^*(\omega) = K_{DC} + i\omega\epsilon_0\epsilon_m^* \quad (17)$$

where  $K_{DC}$  is the d.c. conductivity of the suspension. The real part of  $K_S^*(\omega)$ , the a.c. conductivity most often measured is:

$$K'_S(\omega) = K'_m + 3\phi K'_m \left[ \operatorname{Re}\{C^*(\omega)\} - \frac{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m}{K'_m} \operatorname{Im}\{C^*(\omega)\} \right] \quad (18)$$

### 2.4.3 The dielectric constant in the frequency domain.

We begin by considering the simplest case in which the dielectric response function is an exponential decay with characteristic time  $\tau$ :

$$\Phi(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (19)$$

or a *Debye relaxation* for the dielectric constant:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (20)$$

A more frequent situation in suspensions corresponds to a more complicated frequency dependence, that can be in general represented by means of a continuous distribution of relaxation times:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} d \ln \tau \quad (21)$$

The imaginary part of (21) reads:

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty G(\ln \tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau \quad (22)$$

If the distribution function  $G$  changes by a small amount in the frequency interval in which  $\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$  is different from (roughly, around  $1/\omega = \tau$ ), we can approximate  $G$  by the following constant value:

$$G_{approx}(\ln \frac{1}{\omega}) = \frac{2\varepsilon''(\omega)}{\pi(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)} \quad (23)$$

Using this approximation,

$$\varepsilon''(\omega) \simeq -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (24)$$

that we will call *logarithmic derivative* of the dielectric constant.

In the case of colloidal suspensions the dielectric spectrum shows two relaxations that do not appear in homogeneous solutions: the  $\alpha$ -relaxation due to concentration polarization in the EDL, and the Maxwell-Wagner one, associated to the discontinuity in  $\varepsilon^*$  at the solid/liquid interface. In the former, the characteristic time is related to the time that ions take in diffusing as a consequence of the gradient of neutral electrolyte generated outside the EDL. Its value is

$$\tau_\alpha \simeq \frac{l^2}{D} \quad (25)$$

where  $l$  is of the order of the particle dimensions and  $D$  is an average of the diffusion coefficients of counterions and coions:

$$D = \frac{2D^+D^-}{D^+ + D^-} \quad (26)$$

Typically,  $\tau_\alpha \sim 10^{-4}$  s, and the  $\alpha$ -relaxation frequency will be around a few kHz.

The characteristic time of the Maxwell-Wagner relaxation,  $\tau_{MW}$ , is related to the time required by ions to accumulate on one side of the particle (and deplete in the opposite side) by electromigration in the presence of the field. It can be calculated approximately as:

$$\tau_{MW} \simeq \frac{(\kappa^{-1})^2}{D} \quad (27)$$

where  $\kappa^{-1}$  is the *Debye length* or *double layer thickness*:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 kT}{\sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 n_i^0(\infty)}} \quad (28)$$

where  $n_i^0(\infty)$  is the bulk concentrations ( $m^{-3}$ ) of type-i ions, and  $z_i$  their valence. Typical values of  $\tau_{MW}$  are around  $10^{-7}$  s, so that the Maxwell-Wagner relaxation frequency is in the order of the MHz.

Both relaxations will most often be sufficiently separated in frequency and can be experimentally observable, as schematically shown in Fig. 5 and 6.

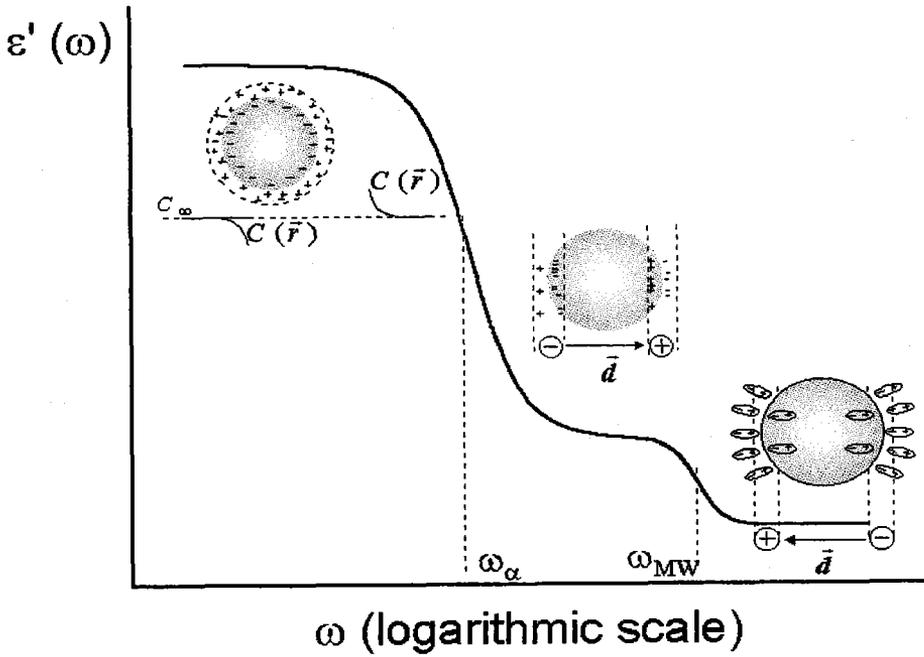


Figura 5: Real part of the electric permittivity of a colloidal suspension as a function of frequency.

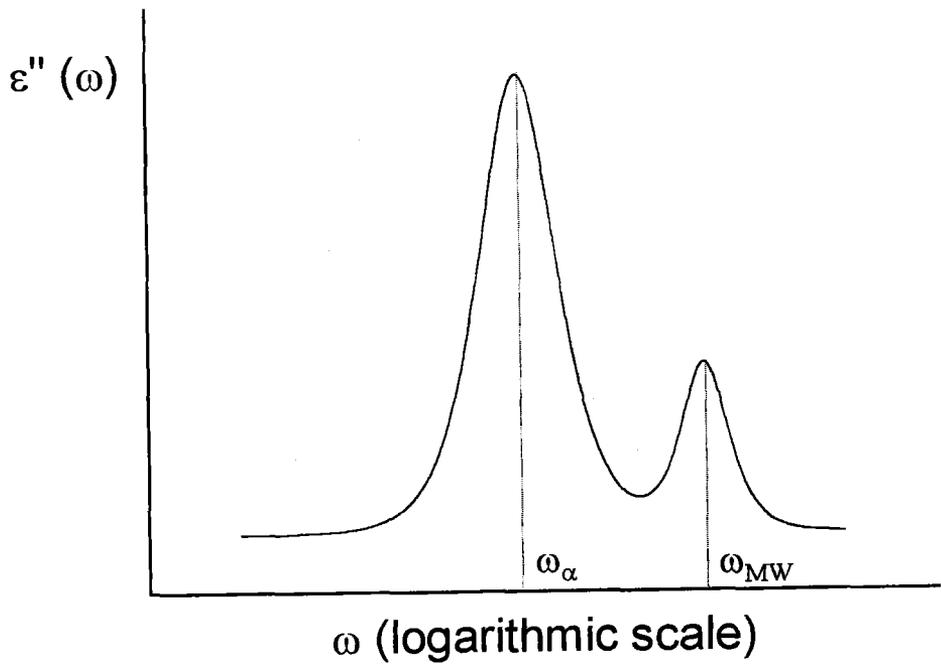


Figura 6: The same as Fig. 5, but for the imaginary part.



## Chapter 3: Theoretical models.

### 3.1 Spherical particles.

#### 3.1.1 Maxwell-Wagner-O'Konski

We follow the treatment of Wagner [47]. A solution with dielectric constant

$$\epsilon_m^* = \epsilon_m - i \frac{K_m}{\omega \epsilon_0} \quad (29)$$

has  $N$  particles per unit volume dispersed in it. The complex dielectric constant of the particle is:

$$\epsilon_p^* = \epsilon_p - i \frac{K_p}{\omega \epsilon_0} \quad (30)$$

Our probe volume will be a sphere of radius  $b$ . If an electric field is applied to the system, it will acquire a certain polarization  $\vec{P}$ , which in turn will induce a dipolar field that, at large distance from the center of the sphere will be given by:

$$\varphi_\infty^* = \frac{d_\Sigma^* \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_m^* r^2} \quad (31)$$

where  $\varphi^*$  is the potential due to each individual sphere:

$$\varphi^* = \frac{d_e^* \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_m^* r^2} \quad (32)$$

where  $\vec{d}_e^*$  is the dipole moment of each particle.

The dielectric constant of the system,  $\varepsilon^*$ , is calculated by imagining a sphere of homogeneous material with precisely that dielectric constant; the condition of equivalence between both spheres will be that they create the same dipolar field. If we call  $\vec{d}_\Sigma^*$  the dipole moment of the second sphere:

$$d_\Sigma^* = \frac{4\pi}{3} b^3 N d_e^* \quad (33)$$

In terms of the volume fraction of particles  $\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 N$ , this condition leads to:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_m^*} = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon_m^*} \phi \quad (34)$$

or:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_{MW}} + \frac{K(0)}{\varepsilon_0\omega} \quad (35)$$

with

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)} \quad (36)$$

$$\tau_{MW} = \varepsilon_0 \frac{(1 - \phi)\varepsilon_p + (2 + \phi)\varepsilon_p}{(1 - \phi)K_p + (2 + \phi)K_m} \quad (37)$$

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

$$\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty = \frac{9\phi\varepsilon_m(1 - \phi)(K_p/K_m - \varepsilon_p/\varepsilon_m)^2}{[(1 - \phi)\varepsilon_p/\varepsilon_m + 2 + \phi][(1 - \phi)K_p/K_m + 2 + \phi]^2} \quad (38)$$

In most colloidal systems, the bulk conductivity of the particles is  $K_p = 0$ ; but the excess conductivity of the EDL (surface conductivity,  $K^\sigma$ ) can

still be considered as O'Konski [48] first realized by considering an effective conductivity of the particle:

$$K_p = \frac{2K^\sigma}{a} \quad (39)$$

where  $K^\sigma$  can be calculated from Bikerman's equation [50]. It has become usual to express the significance of  $K^\sigma$  in terms of the dimensionless Dukhin number,  $Du$  [27]

$$Du = \frac{K^\sigma}{K_m a} \quad (40)$$

so that  $K_p$  would be  $2Du/K_m$ .

### 3.1.2 $\alpha$ -relaxation

We will follow here the Dukhin-Shilov description of this phenomenon [1] by first taking into account the general fact that, because of the non-homogeneous charge distribution of the EDL (counterions are more abundant than coions, at least for moderate  $\zeta$ -potentials), their contributions to the surface conductance are not identical:

$$K^{\sigma+} = K^{\sigma-} \quad (41)$$

At the same time, they contribute by essentially the same amount to the bulk solution conductivity:

$$K_m^+ = K_m^- \quad (42)$$

This imbalance will in fact provoke the variation of neutral electrolyte concentration in the vicinity of the EDL limits (concentration polarization).

The unknowns of the problem are:

- the concentration distributions of counterions and coions,  $n^\pm(\vec{r})$ ;
- the electric potential distribution,  $\Psi(\vec{r})$ ;
- the fluid velocity,  $\vec{v}(\vec{r})$ , and pressure,  $p(\vec{r})$ .

The basic equations relating them are also well known:

- Ecuación Nernst-Planck:

$$\vec{j}^\pm = -D^\pm \nabla n^\pm \mp \frac{n^\pm z^\pm D^\pm e}{k_B T} \nabla \Psi + n^\pm \vec{u} \quad (43)$$

- The continuity equation for counter- and co-ions:

$$\nabla \cdot \vec{j}^\pm = -\frac{\partial n^\pm}{\partial t} \quad (44)$$

- Poisson equation:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{(z^+ n^+ - z^- n^-) e}{\epsilon_0 \epsilon_m} \quad (45)$$

- Incompressibility of the fluid:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (46)$$

- Navier-Stokes for low Reynolds number:

$$\eta \nabla^2 \vec{u} - \nabla p = (z^+ n^+ - z^- n^-) e \nabla \Psi \quad (47)$$

In the presence of the electric field,  $\vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ , concentrations, electrical potential, and chemical potential will be perturbed from their equilibrium values:

$$\begin{aligned} n^\pm &= n_0^\pm \pm \delta n^\pm \\ \Psi &= \Psi_0 + \delta \Psi \\ \mu^\pm &= \mu_0^\pm + \delta \mu \end{aligned} \quad (48)$$

which are related as follows, after making use of Eqs. 43-47:

$$\nabla^2 \delta \tilde{\mu}^\pm = \pm z^\pm \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot \nabla \delta \tilde{\mu}^\pm \mp \frac{z^\pm \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot \vec{u}}{D^\pm} + \frac{i\omega \delta \tilde{\mu}^\pm}{D^\pm} \mp \frac{i\omega z^\pm \delta \tilde{\Psi}}{D^\pm} \quad (49)$$

$$\nabla^2 \delta \tilde{\Psi} = \frac{[(z^{+2} n_0^+ + z^{-2} n_0^-) \delta \tilde{\Psi} - z^+ n_0^+ \delta \tilde{\mu}^+ + z^- n_0^- \delta \tilde{\mu}^-] e^2}{\epsilon_0 \epsilon_m k_B T} \quad (50)$$

where

$$\tilde{\mu}^\pm = \frac{\mu^\pm}{k_B T}$$

$$\tilde{\Psi} = \frac{e\Psi}{k_B T}$$

are dimensionless quantities. We will not go into details, but simply show the result found by Dukhin-Shilov on the dipole coefficient,  $C^*(\omega)$ , for thin double layer and symmetrical electrolytes:

$$C^*(\omega) = \frac{2Du(\zeta) - 1}{2Du(\zeta) + 2} - \frac{3(R^+ - R^-)H}{2B} + \frac{3(R^+ - R^-)H}{2B} \frac{i\omega\tau_\alpha}{1 + \sqrt{2/S}\sqrt{i\omega\tau_\alpha} + i\omega\tau_\alpha} \quad (51)$$

where

$$Du(\zeta) = \frac{K^\sigma}{K_m a} \quad (52)$$

$$R^\pm = \frac{2K^{\sigma\pm}}{K_m^\pm a} \quad (53)$$

$$\tau_\alpha = \frac{a^2(D^+ + D^-)S}{4D^+D^-} \quad (54)$$

$$A = 4Du(\zeta) + 4 \quad (55)$$

$$B = (R^+ + 2)(R^- + 2) - U^+ - U^- - (U^+R^- + U^-R^+)/2 \quad (56)$$

$$S = \frac{A}{B} \quad (57)$$

$$H = \frac{(R^+ - R^-)(1 - z^2\Delta^2) - U^+ + U^- + z\Delta(U^+ + U^-)}{A} \quad (58)$$

$$U^\pm = \frac{48m^\pm}{\kappa a} \ln \left[ \cosh \frac{ez\zeta}{4k_B T} \right] \quad (59)$$

$$\Delta = \frac{D^- - D^+}{z(D^- + D^+)} \quad (60)$$

### *The DeLacey and White model*

DeLacey and White [2] for the first time generalized the calculations of Dukhin and Shilov to obtain the dielectric response of colloidal suspensions for arbitrary conditions concerning  $\zeta$ -potential of the particle, their radius,  $a$ , their double layer thickness, and so on. This numerical procedure has been widely used by our research group (see, *e.g.*, Refs. [26, 28, 63–65]) and in fact by many others. We will simply show some results to illustrate our calculations.

Fig. 7 includes the effect of ionic strength on both the real and imaginary parts of  $\epsilon^*$  of the suspension. Similarly, Fig. 8 includes the effect of the zeta potential. As observed, the well-known facts that  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  increase when the ionic strength or the zeta potential increase are well demonstrated.

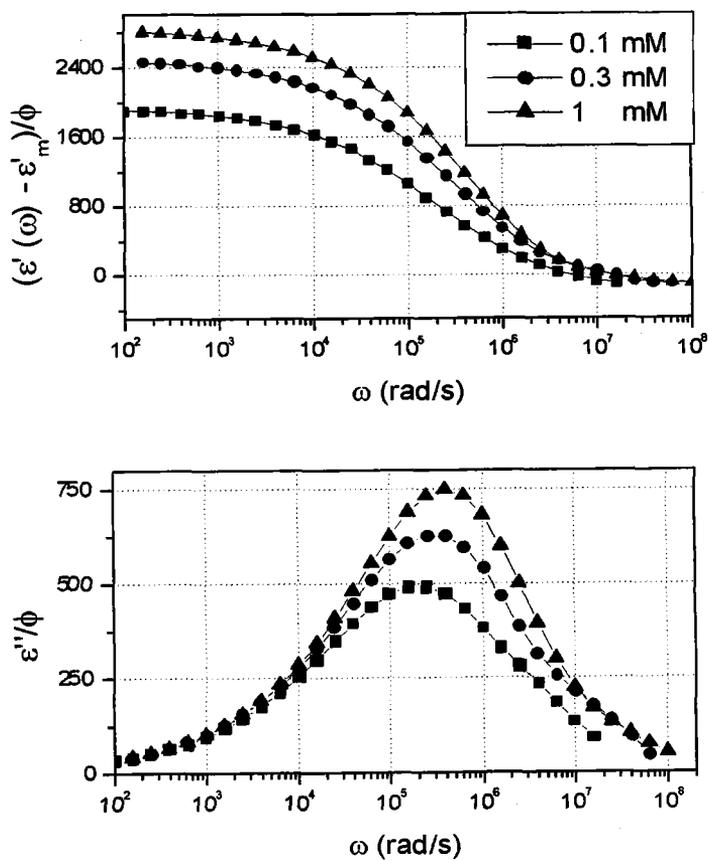


Figura 7: Real and imaginary parts of the dielectric increment of a dilute suspension of colloidal spheres 55 nm in radius, with  $\zeta = 100$  mV, for the NaCl concentrations indicated.

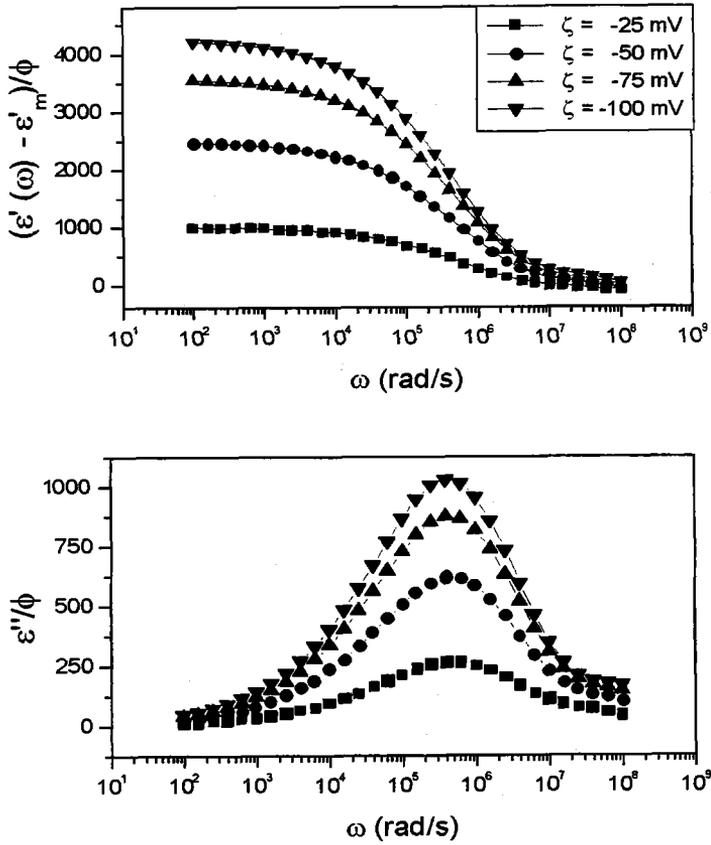


Figura 8: The same as Fig. 7 but for different zeta potentials (indicated) and 1 mM NaCl solution.

### 3.2 A wide-band study of dielectric spectroscopy.

Fig. 9 shows how dielectric dispersion in a suspension would look like in wide frequency range covering the  $1 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ . A way to include the main features (in particular, the  $\alpha$  and MWO-relaxation) in a single expression for  $C^*(\omega)$  is to add the two contributions previously calculated:

$$C^* = \frac{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} - 1}{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} + 2} - \frac{3}{2} \frac{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} - 2Du}{\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} + 2\right)(Du + 1)} \frac{1}{1 + i\omega\tau_{MW}}$$

$$- \frac{3(R^+ - R^-)H}{2B} \frac{1 + \sqrt{2/S}\sqrt{i\omega\tau_\alpha}}{1 + \sqrt{2/S}\sqrt{i\omega\tau_\alpha} + i\omega\tau_\alpha} \quad (61)$$

We note that this superposition approximation will be valid only in as much as the characteristic times of both relaxations are well separated, which requires  $\kappa a \gg 1$ , since it can be shown that

$$\frac{\tau_\alpha}{\tau_{MW}} \sim (\kappa a)^2 \quad (62)$$

### 3.3 Spheroidal particles.

#### 3.3.1 Maxwell-Wagner-O'Konski relaxation

Our aim now is to investigate the complex dielectric constant,  $\epsilon^*$ , of a suspension of spheroidal particles in arbitrary orientation, in a medium with complex dielectric constant  $\epsilon_m^*$ . The dielectric constant of the particles will depend on their orientation relative to the applied field, and will be designated by  $\epsilon_{p,i}^*$  ( $i = a, b, c$ ) as depicted in Fig. 10.

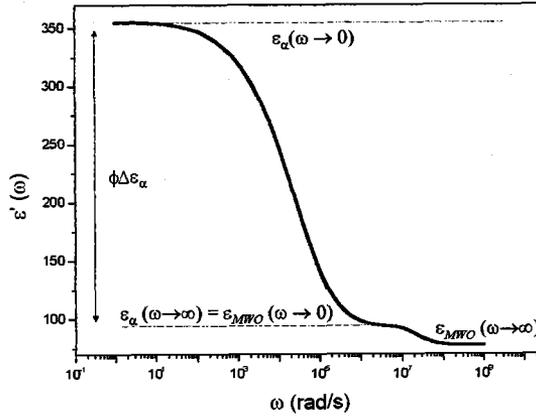


Figura 9: Real part of the dielectric constant of a suspension of spherical particles ( $\phi = 0.01\%$ ) in 1 mM aqueous sodium chloride solution, with  $\zeta = -100$  mV,  $\epsilon_p = 2.5$ ,  $K_p = 0$  and  $a = 265$  nm.

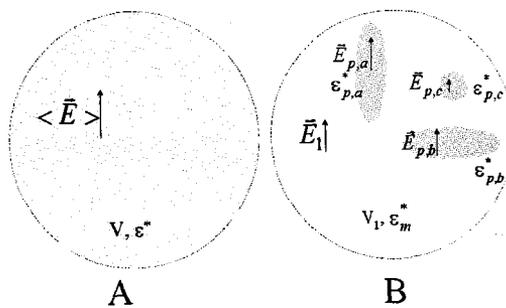


Figura 10: Scheme of the two volumes envisaged for the calculation of the dielectric constant of a suspension of spheroidal particles.

Using the Maxwell-Wagner approach, the following expression is found:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_m^* = \frac{\phi}{3} \sum_{i=a,b,c} (\varepsilon_{p,i}^* - \varepsilon_m^*) \frac{\overline{E_{p,i}}}{\langle E \rangle} \quad (63)$$

with

$$\frac{\overline{E_{p,i}}}{\langle E \rangle} = \frac{\varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^* + A_i(\varepsilon_{p,i}^* - \varepsilon_m^*)} \quad (64)$$

and  $A_i$  is the depolarizing factor for each orientation of the spheroids:

$$A_i = \frac{abc}{2i^3} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\xi + 1) \sqrt{(\xi + (a/i)^2)(\xi + (b/i)^2)(\xi + (c/i)^2)}}, \quad i = a, b, c \quad (65)$$

We note that any surface conductivity must be enclosed in the conductivity or complex permittivity of the particles.

### 3.3.2 The $\alpha$ relaxation

Here we follow the treatment devised by Grosse *et al.* [55, 56]: it is based on the physical fact that both spheres in Fig. 10 must store the same amount of energy and dissipate the same amount of power. A summary of their derivation is given in the Thesis; here we limit ourselves to give the final expression for the zero-frequency value of the dielectric constant of a suspension of oblate or prolate spheroids, as illustrated in Fig. 11.

The problem is first solved for spheroids oriented parallel to the field. The result for the real part of the dielectric increment at low frequency is:

$$\delta\varepsilon'_\parallel(0) = \frac{3\varepsilon_m\phi\kappa^2}{16\pi ab^2} (\gamma_\parallel^+ - \gamma_\parallel^-)^2 I_\parallel \quad (66)$$

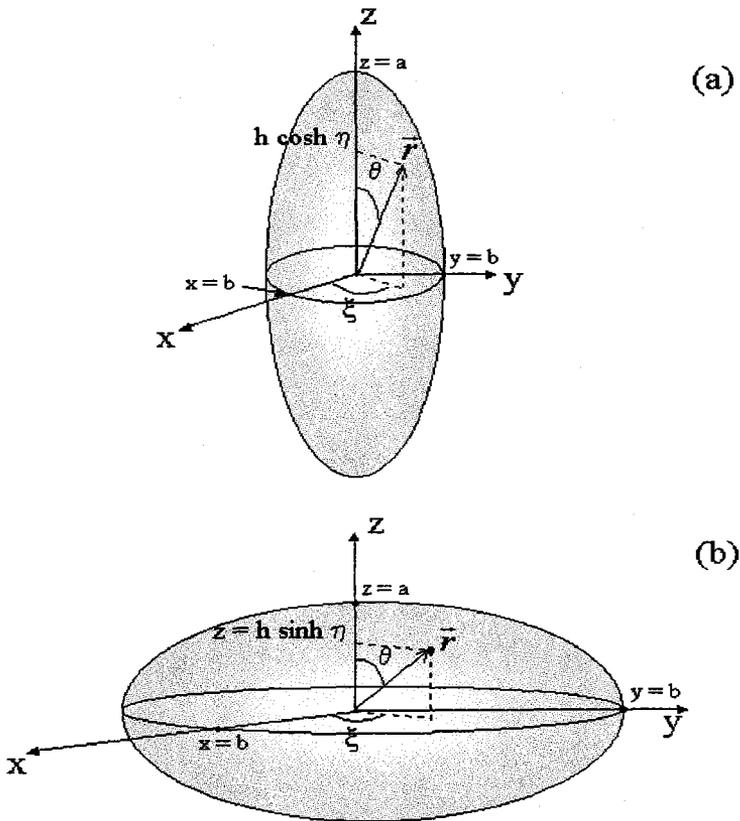


Figure 11: Prolate (a) and oblate (b) spheroidal particles and the spheroidal coordinates used in the calculations.

where

$$I_{\parallel} = \frac{3\pi}{5h^6} \left[ -a^3b^2 \ln^2 \frac{a+h}{a-h} + 2hb^2(a^2 + b^2) \ln \frac{a+h}{a-h} + 4ah^2(a^2 - 2b^2) \right], \quad (\text{prolate}) \quad (67)$$

$$I_{\parallel} = \frac{12\pi}{5h^6} \left[ -a^3b^2 \operatorname{arccot}^2 \frac{a}{h} + hb^2(a^2 + b^2) \operatorname{arccot} \frac{a}{h} - ah^2(h^2 + b^2) \right], \quad (\text{oblate}) \quad (68)$$

and

$$\gamma_{\parallel}^{\pm} = \frac{ab^2}{3} \frac{K_{p\parallel}^{\pm} - K_m/2}{K_m/2 + (K_{p\parallel}^{\pm} - K_m/2)A_{\parallel}} \quad (69)$$

Here  $K_{p\parallel}^{\pm}$  is the conductivity of a spheroid equivalent to the particle plus the excess surface conductivity,  $K^{\sigma}$ , that can be obtained from instance by using Bikerman's equation:

$$K_{p\parallel}^{\pm} = \frac{3K^{\sigma}a}{2bh} \left[ \frac{a^2 - 2b^2}{h^2} \arctan \frac{h}{b} + \frac{b}{h} \right], \quad (\text{prolate}) \quad (70)$$

$$K_{p\parallel}^{\pm} = -\frac{3K^{\sigma}a}{2bh} \left[ \frac{2b^2 - a^2}{h^2} \ln \frac{h+b}{a} - \frac{b}{h} \right], \quad (\text{oblate}) \quad (71)$$

Finally, the depolarizing factors are:

$$A_{\parallel} = \frac{ab^2}{h^3} \left[ \operatorname{arctanh} \frac{h}{a} - \frac{h}{a} \right], \quad (\text{prolate}) \quad (72)$$

$$A_{\parallel} = \frac{ab^2}{h^3} \left[ \frac{h}{a} - \operatorname{arctan} \frac{h}{a} \right], \quad (\text{oblate}) \quad (73)$$

We will not reproduce here the similar expressions pertaining to particles perpendicular to the field. Of course, if orientation is at random,

$$\delta\varepsilon'_{al}(0) = \frac{\delta\varepsilon'_{\parallel}(0) + 2\delta\varepsilon'_{\perp}(0)}{3} \quad (74)$$

If we assume that the suspension is dilute enough, a linear relationship can be admitted between  $\delta\varepsilon'$  and the volume fraction,  $\phi$ , so that a *specific* dielectric increment  $\Delta\varepsilon'$  can be defined for each situation

$$\Delta\varepsilon'_{\parallel,\perp} = \frac{\delta\varepsilon'_{\parallel,\perp}}{\phi} \quad (75)$$

Fig. 12 shows some results based on Grosse et al.'s theory; the dielectric increment is plotted relative to that of a suspension of spheres with the same volume as the spheroids, that is, spheres with radius  $R = \sqrt[3]{ab^2}$ . The role of surface conductivity will be measured by the dimensionless number

$$L \equiv \frac{2K^\sigma}{K_m R} \quad (76)$$

These are the main conclusions that can be drawn on these plots:

- i) The dielectric increment is generally larger than that of dispersed spheres, the more so the further we are from sphericity.
- ii)  $\Delta\varepsilon'$  increases with  $L$ , although the rate of growth can be slower than in the case of spheres, this leading to  $\Delta\varepsilon'/\Delta\varepsilon'_{sphere}$  lower for larger  $L$  in some cases.

### *The frequency dependent problem*

The method described is not directly applicable to arbitrary, finite frequencies. However, an approximate treatment is possible by assuming

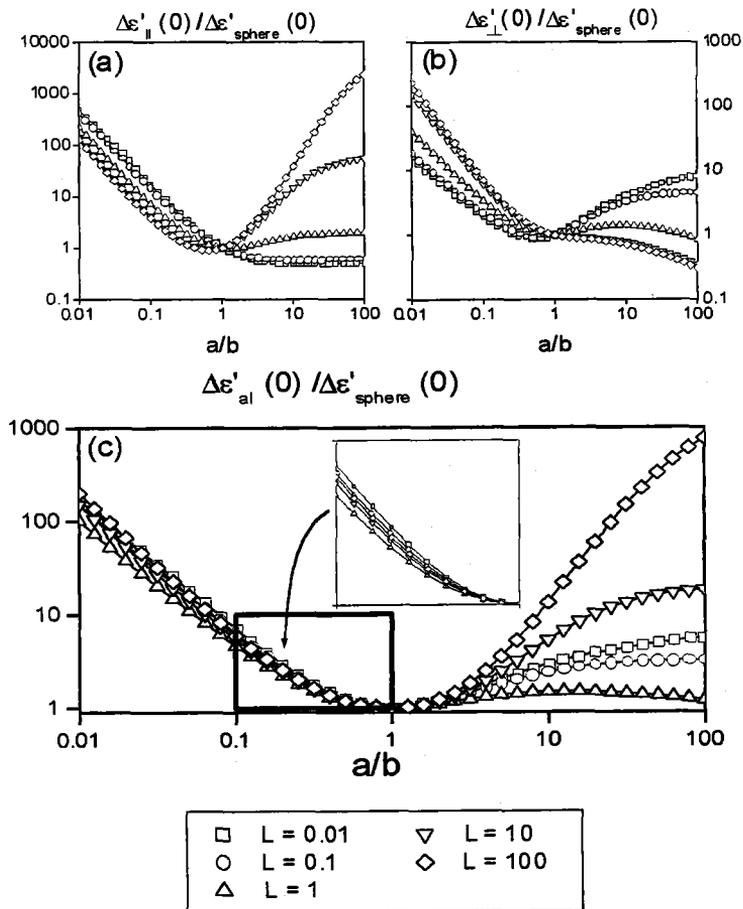


Figura 12: Specific dielectric increment of suspensions for different values of surface conductivity, plotted as a function of the axial ratio of the dispersed spheroids. All values are given relative to those corresponding to spheres of the same volume, with radius ( $R = (ab^2)^{1/3} = 10^{-6}$  m).

that the relaxations follow a Debye-like frequency dependence. Explicitly,

$$C^*(\omega) = C_\infty + \sum_j \frac{G_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} - i\omega \sum_j \frac{G_j \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (77)$$

where  $G_j$ ,  $\tau_j$  correspond to the amplitudes and relaxation times of the relaxation mechanisms involved. An average characteristic time can be defined as:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_j G_j \tau_j}{\sum_j G_j} = \frac{\delta \varepsilon(0)}{3\phi \varepsilon_m [C_\infty - C(0)]} \tau_m \quad (78)$$

where  $\tau_m$  is the relaxation time of the electrolyte:

$$\tau_m = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{K_m} \quad (79)$$

A distinction has to be made between parallel and perpendicular orientation of the spheroids:

$$\bar{\tau}_{\parallel, \perp} = \frac{\kappa^2 (\gamma_{\parallel, \perp}^+ - \gamma_{\parallel, \perp}^-) I_{\parallel, \perp}}{16\pi ab^2 [C_{\infty, \parallel, \perp} - C_{\parallel, \perp}(0)]} \tau_m \quad (80)$$

with

$$C_{\parallel, \perp}(0) = \frac{1}{2ab^2} (\gamma_{\parallel, \perp}^+ + \gamma_{\parallel, \perp}^-) \quad (81)$$

$$C_{\infty, \parallel, \perp} = \frac{K_{p\parallel, \perp} - K_m}{3K_m + (K_{p\parallel, \perp} - K_m)A_{\parallel, \perp}} \quad (82)$$

Fig. 13 shows  $\bar{\tau}_{\parallel}$  and  $\bar{\tau}_{\perp}$  relative to that of a sphere of the same radius. Note that surface conductivity has a negligible effect on the characteristic times and that:

i) For prolate spheroids perpendicular to the field, the axial ratio has little effect on  $\bar{\tau}$ .

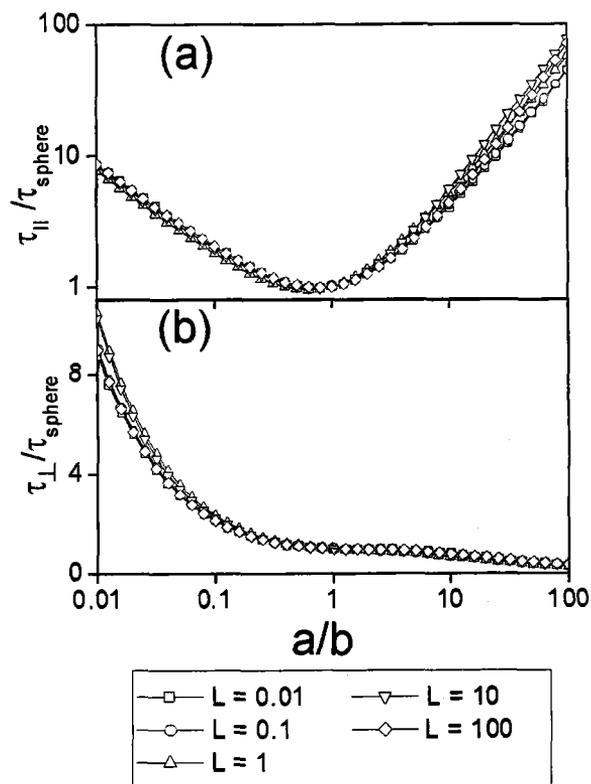


Figura 13: Critical time relative to that of a sphere for spheroids oriented parallel (a) and perpendicular (b) to the field, as a function of axial ratio, for different surface conductivity. All curves correspond to the same sphere radius, ( $R = (ab^2)^{1/3} = 10^{-6}$  m).

ii) For oblate spheroids perpendicular to the field and for all spheroids parallel to the field,  $\bar{\tau}$  is larger the further the shape is from sphericity.

### *Separation between parallel and perpendicular relaxation frequencies*

These are cases in which  $\tau_{\parallel}$  and  $\tau_{\perp}$  are sufficiently different from each other, thus leading to a dielectric dispersion curve with two well-separated relaxations. An additional requirement for such observation is that the dispersion amplitudes of both relaxations are similar. The data presented above suggest that:

- For oblate spheroids we cannot expect a separation of the two relaxations ( $\tau_{\parallel} \sim \tau_{\perp}$ ). Fig. 14 illustrate this.
- For prolate spheroids, on the contrary, the separation is possible, although when the surface conductivity (or  $L$ ) increases, the dielectric increment associated to parallel orientation increases faster than that of the perpendicular one, and eventually the relaxation associated to the former hides the latter, as shown in Fig. 15.

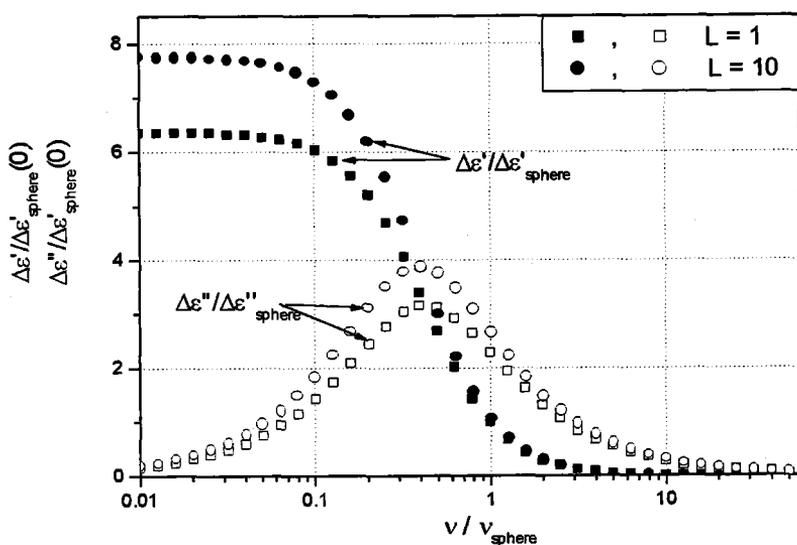


Figure 14: Dielectric increment (relative to spherical particles) of suspensions of oblate spheroids ( $a/b = 1/13$ ), as a function of frequency (relative to the relaxation frequency of the sphere). Parameters like in Fig. 12.

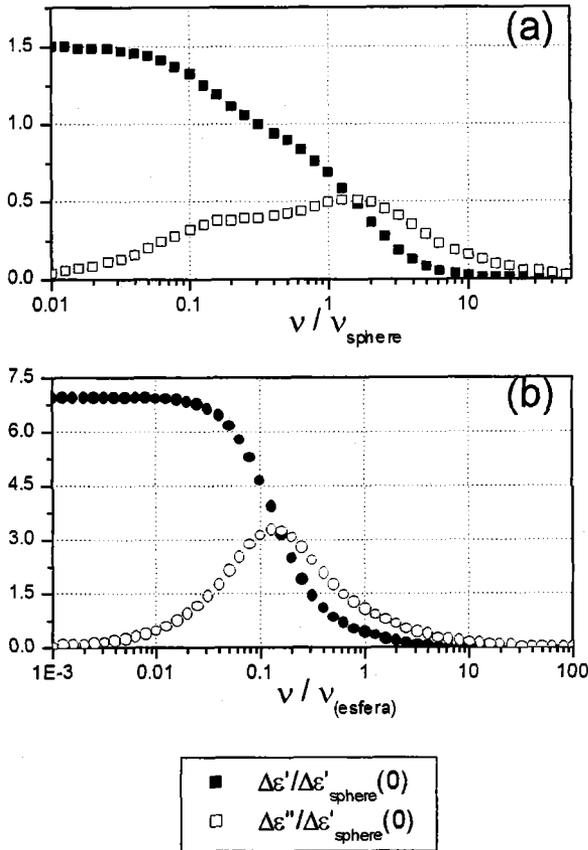


Figura 15: The same as Fig. 14 but for prolate spheroids, with  $a/b = 13$ .

### 3.4 Surface conductivity and dielectric dispersion

O'Konski [48] was the first author who considered the fact that the ionic concentrations in the EDL differ from those in the bulk solution. While in spheres it is possible to find the conductivity of an equivalent particle accounting for the surface contribution to conductance, this is not the case if the particles are spheroidal, as the field produced by a polarized spheroid is not purely dipolar, and has different multipolar contributions, depending on the existence or not of surface conductivity.

However, we are only interested in the dipole moment. In such conditions, it is possible to apply O'Konski's procedure to spheroids, reaching the following equation:

$$K_{\parallel,\perp} = \frac{K^\sigma}{V} \int_S (\hat{w} \cdot \hat{\tau})^2 dS \quad (83)$$

where integration is performed along the particle surface,  $\hat{\tau}$  being the unit vector tangent to the surface, and  $\hat{w}$  is a unit vector parallel to the applied field.

#### 3.4.1 Stagnant-layer conductivity (SLC)

The treatment considered so far assumes that, like the fluid, the ions in the region between the solid surface and the electrokinetic, or slip plane are immobile, and hence "electrokinetically inactive".

But there is wide experimental evidence that this is most often incorrect: the measured total surface conductivity is usually larger than that calculated by means of Bikerman's equation, and furthermore, the mobility of ions (mainly monovalent ones) in the stagnant layer is comparable to that in the bulk [7-9, 14, 69, 70].

The total surface conductivity can hence be written as a contribution from ions in the diffuse layer ( $K^{\sigma d}$ ) and an additional term accounting for SLC ( $K^{\sigma i}$ ):

$$K^{\sigma} = K^{\sigma i} + K^{\sigma d} \quad (84)$$

In the case of spherical particles with  $\kappa a \gg 1$ , the Dukhin-Shilov equations (52-59) can be modified as follows to include ( $K^{\sigma i}$ ):

$$(R^+ - R^-)H \Rightarrow \frac{Du}{Du + 1} \frac{1 - z^2 \Delta^2}{t_c^2} \quad (85)$$

$$A = 4Du + 4 \quad (86)$$

$$B \Rightarrow 4\left(\frac{Du}{t_c} + 1\right) \quad (87)$$

$$S \Rightarrow \frac{Du + 1}{\frac{Du}{t_c} + 1} \quad (88)$$

with

$$t_c = \frac{D_c}{D^+ + D^-} \quad (89)$$

$D_c$  being the diffusion coefficient of counterions. The Dukhin number must also be generalized:

$$Du = \frac{K^{\sigma d}}{K_m a} (1 + \Theta) \quad (90)$$

$\Theta$  being the ratio  $K^{\sigma i}/K^{\sigma d}$ .

### 3.4.2 The model of Mangelsdorf y White

An alternative procedure is the numerical calculation first performed by Mangelsdorf and White [15,71], based on the DeLacey-White equations with inclusion of adsorption of ions and their mobility in the inner part of the EDL. The surface conductance parameter associated to each ionic species,  $i$ , is

$$\delta^i = \frac{\frac{N_i}{K_i a} \frac{\Lambda_i}{\Lambda_i^t(\beta_1)} \exp\left(\frac{z_i e}{k_B T} \frac{\sigma_d}{C_2}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N \frac{n_j^0(\infty)}{K_j} \exp\left[\frac{-z_j e}{k_B T} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]} \quad (91)$$

where

$N_i$ : number of surface sites available to adsorption of type- $i$  ions

$K_i$ : dissociation constant of such sites

$\beta_1$ : distance between the particle surface and the inner Helmholtz plane

$\sigma_d$ : surface charge density in the diffuse layer

$\Lambda/\Lambda^t$ : ratio of the drag coefficient of ions in the bulk and in the stagnant layer

$C_2$ : capacity per unit area in the Stern layer

Fig. 16 shows some results based on this model, for the case of a 1-1 electrolyte. In all cases, the only parameter of SLC that is varied is the ratio  $\Lambda_+/\Lambda_+^t$  for counterions, and all other quantities are fixed at the following values:

$$eN_+ = 8\mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$eN_- = 4\mu\text{C}/\text{cm}^2$$

$$pK_+ = 2$$

$$pK_- = 2$$

$$C = 130\mu\text{F}/\text{cm}^2$$

As observed, the dielectric constant increases with the mobility of counterions in the stagnant layer or, in other words, with the increase in SLC. The (out-of-phase) diffusion currents ultimately responsible for the dielectric

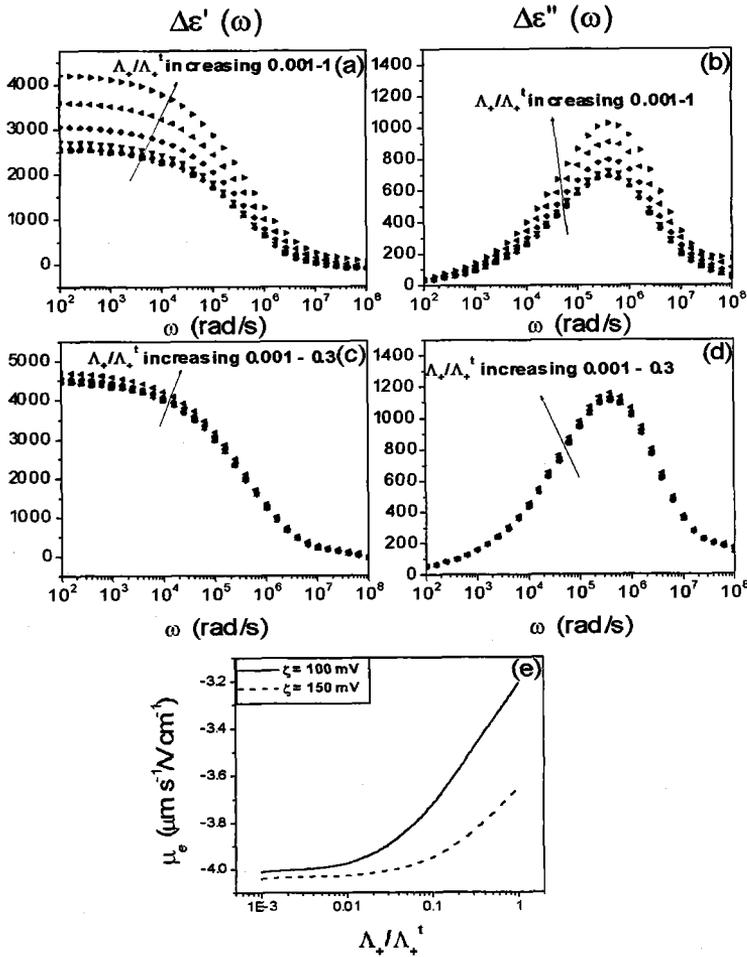


Figure 16: Real and imaginary parts of the specific dielectric increment in suspensions of spherical particles 55 nm in radius dispersed in 1 mM NaCl solutions, for different zeta potentials and ratios of the drag coefficients of counterions. (a), (b):  $\zeta = -100$  mV; (c), (d):  $\zeta = -150$  mV; (e): Electrophoretic mobility.

enhancement at low frequencies increase because of the contribution of mobile ions in the stagnant layer, hence the layer values of  $\Delta\epsilon'$ . Note also that the absolute value of  $\mu_e$  decreases with SLC: this can be explained by the fact that SLC gives an additional path for counterions, thus increasing the dipole moment due to concentration polarization, what leads to lower electrophoretic mobilities [133].

# Chapter 4: Experimental.

## 4.1 Materials.

In addition to usual analytical-grade chemical and Milli-Q water, we have used the following materials in the preparation of our suspensions:

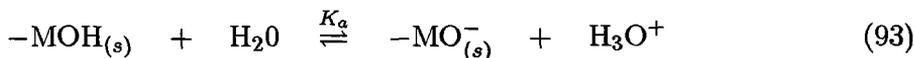
### 4.1.1 Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

We have synthesized spheroidal hematite particles following the method described in [30]. Particles with two different average sizes and axial ratios were obtained (Table 1), as illustrated in Figs. 17 and 18. The characteristic sizes were obtained via the Zold distribution:

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}D_m e^{\sigma_0^2/2}} e^{-\frac{(\ln(\frac{d}{D_m}))^2}{2\sigma_0^2}} \quad (92)$$

where  $d$  is the particle diameter,  $D_m$  the modal diameter and  $\sigma_0$  a measure of the asymmetry and the width of the distribution.

Recall that these particles acquire charge by an acid-base mechanism according to the following reactions:



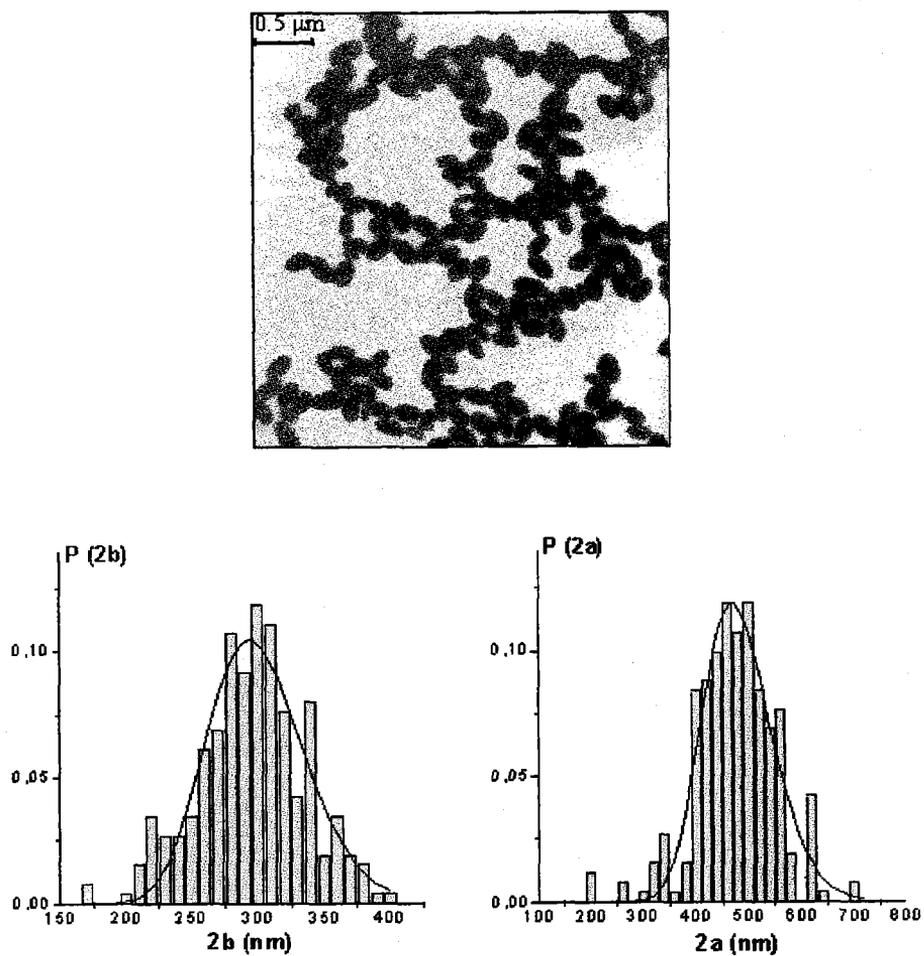


Figura 17: TEM picture and size histograms of sample Hem1 (hematite).

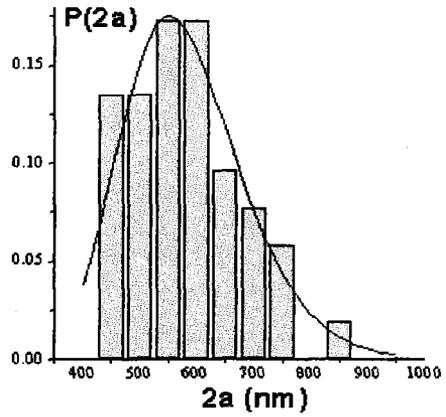
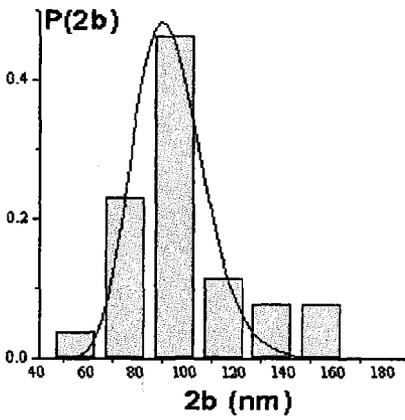
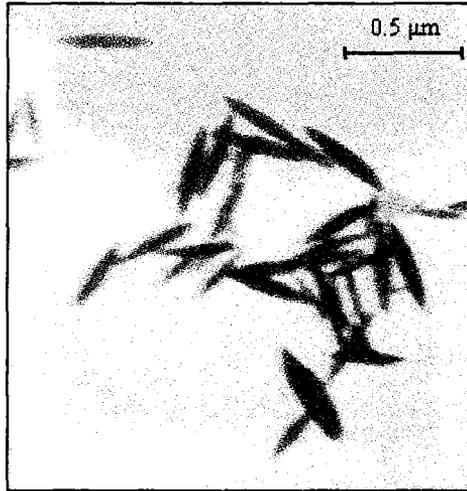


Figura 18: The same as Fig. 17 but for sample Hem2.

Tabla 1: Size distribution of Hem1 and Hem2 (Eq. 92 was fitted to obtain the characteristic parameters).

	Hem1	Hem2
[NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	0.1 mM	0.45 mM
Aging time	3 days	6 days
$D_{m,2a}$ (nm)	469±4	551±11
$\sigma_{2a}$	0.137±0.009	0.18±0.02
$D_{m,2b}$ (nm)	294±3	90±2
$\sigma_{2b}$	0.124±0.009	0.15±0.02
a/b	1.60±0.02	6.1±0.2



The surface charge of hematite will hence be pH-dependent, H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> ions being so-called *potential-determining ions*. At a certain pH (ranging between 6 and 9, depending on the smple origin and treatment) the net surface charge will be zero, and that pH is the *point of zero charge* or pzc [29, 73–88]

#### 4.1.2 Sodium montmorillonite (NaMt)

It is based on a natural bentonite sample from Almería, Spain. Fig. 19 is a SEM picture of the particle. Since they are based on the stacking of tetrahedral silica and octahedral silica layers, as depicted in Fig. 20, the particles are laminar in shape, this explaining most properties of montmorillonite suspensions [32, 39].

A very important feature of montmorillonite particles is the origin of their surface charge. The (negative) charge on the face surface is constant, determined by the extend of *isomorphous substitution* of lattice atoms by

L

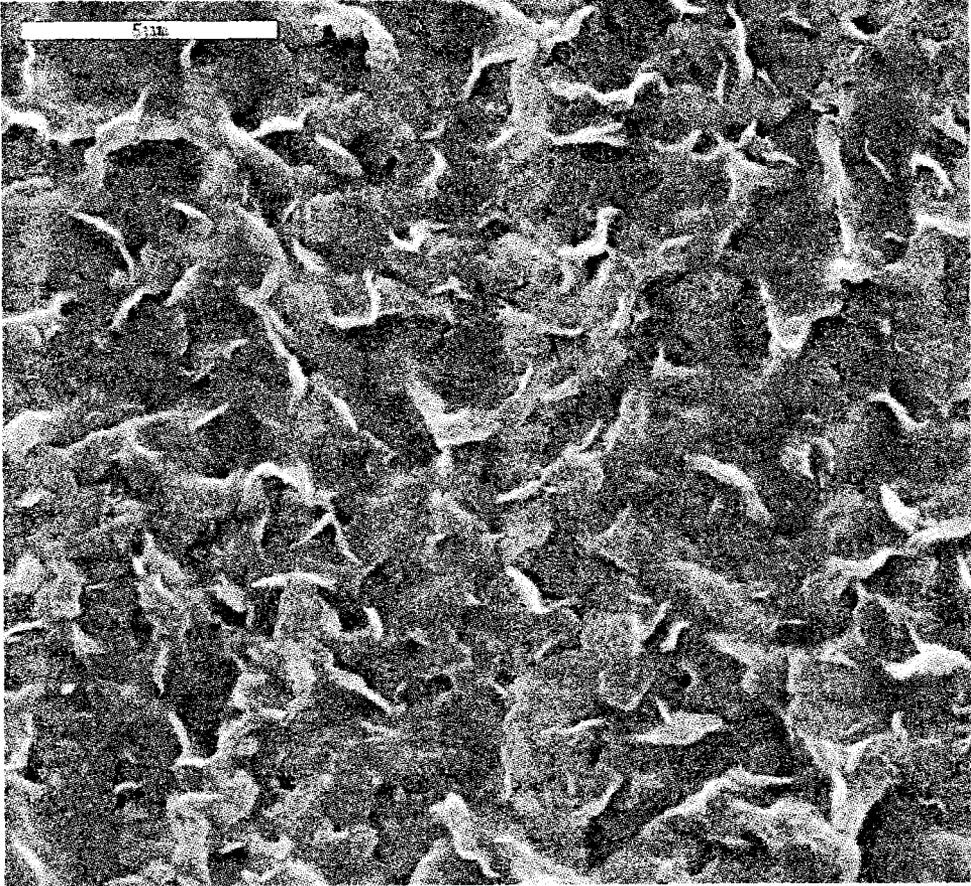


Figura 19: SEM picture of sodium montmorillonite.

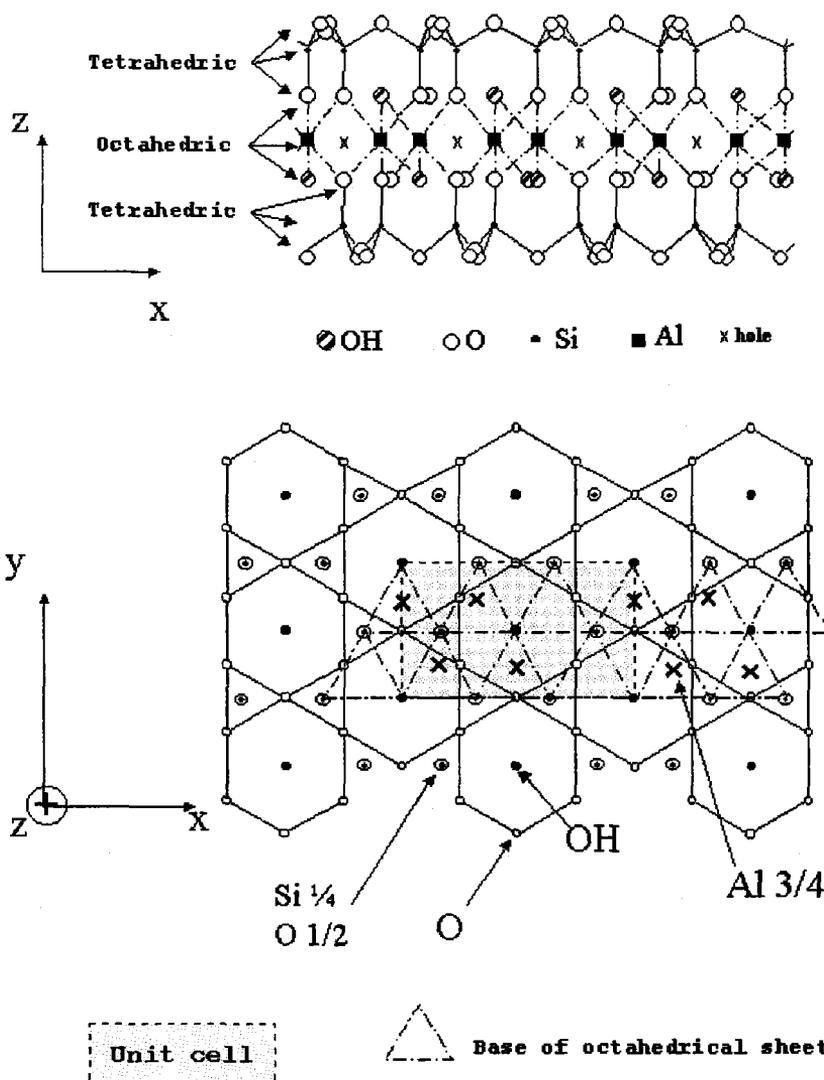


Figura 20: Schematic view of the silica and alumina layers constituting NaMt particles.

others of a lower valence. On the contrary, edge surfaces have a pH-dependent charge, as their structure is a combination of disrupted silica and alumina layers, and hence similar to these oxides.

The surface charge on the faces is compensated for by counterions (exchangeable ions). In our case, a standard procedure was followed to exchange all original cations for sodium, hence the sample designation as "sodium montmorillonite". Fig. 21 is a scheme of the particle geometry, including the presence of water molecules (swelling) in between the clay platelets when the particles are immersed in water.

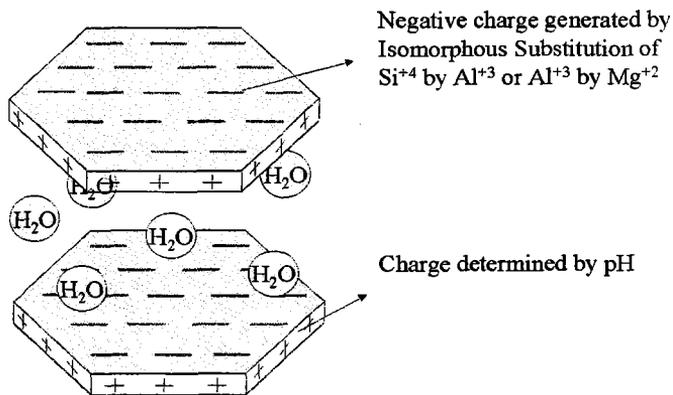


Figura 21: Simplified view of clay platelets in water.

### 4.1.3 *Polymer latexes*

Three polymer latexes have also been investigated:

- Ethylcellulose (Aquacoat), Fig. 22.
- Polystyrene (L-530), Fig. 23.
- Polytetrafluoroethylene (Teflon), Fig. 24.

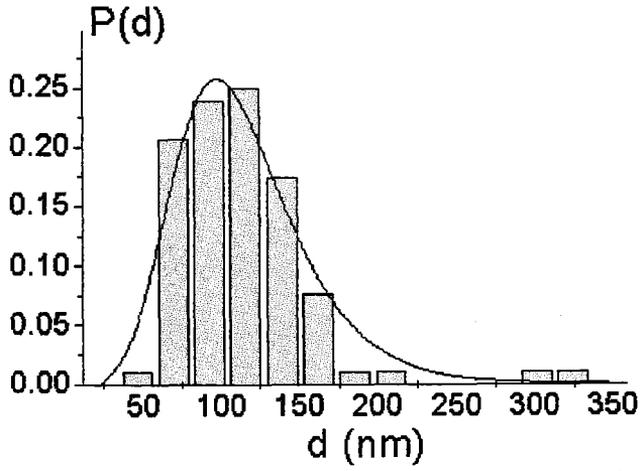
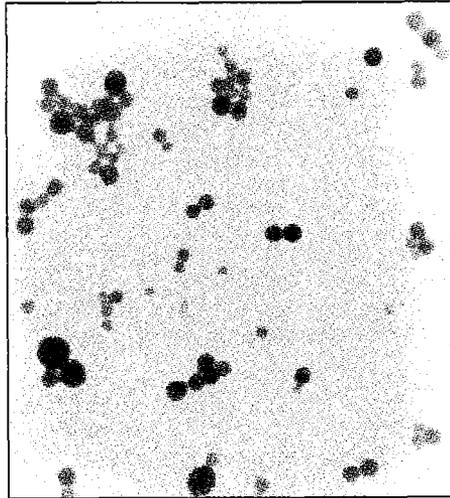


Figura 22: TEM picture and histogram of ethylcellulose latex particles.

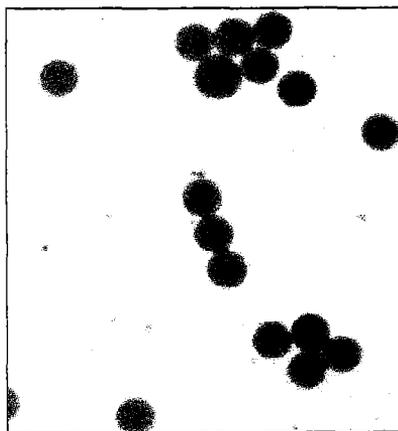


Figura 23: TEM picture of polystyrene sample L-530.

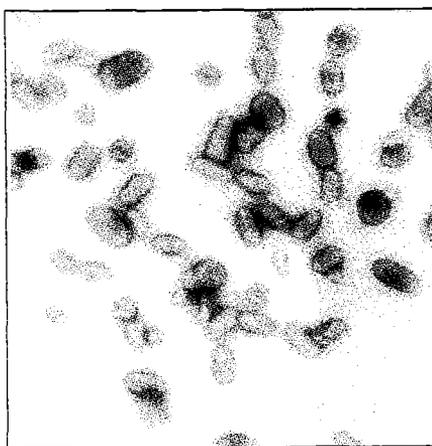


Figura 24: TEM picture elongated polytetrafluoroethylene particles.

## 4.2 Methods

### 4.2.1 *Electrophoretic mobility*

Electrophoretic mobilities were measured in most cases using a Malvern Zetasizer 2000 (Malvern Instruments, England) based on the analysis of the autocorrelation function of the scattered light. In some specific cases, a manual microelectrophoresis apparatus (Zeta-Meter, Inc., USA) demonstrated to be necessary.

### 4.2.2 *Low-frequency dielectric constant*

We used a home-made conductivity cell (Fig. 25) with variable electrode separation, connected to a HP 4284-A impedance meter (Hewlett-Packard, USA).

The cell constant for each electrode separation was obtained by calibration with standard KCl solutions of known conductivity.

### 4.2.3 *High-frequency dielectric constant*

These measurements were performed in the complex Fluid Laboratory (Director: Dr. Udo Kaatze) at the Physics III Institute, Göttingen, Germany. Note that at the high frequencies that were reached (100 MHz) the wavelength of the field is  $\sim 30$  cm, so that the wave nature of the electromagnetic field cannot be neglected. Furthermore, radiation is important at such high frequencies, and it is necessary to confine the field, something that is achieved using waveguides.

Fig. 26 is a schematic representation of the measuring system. It includes:

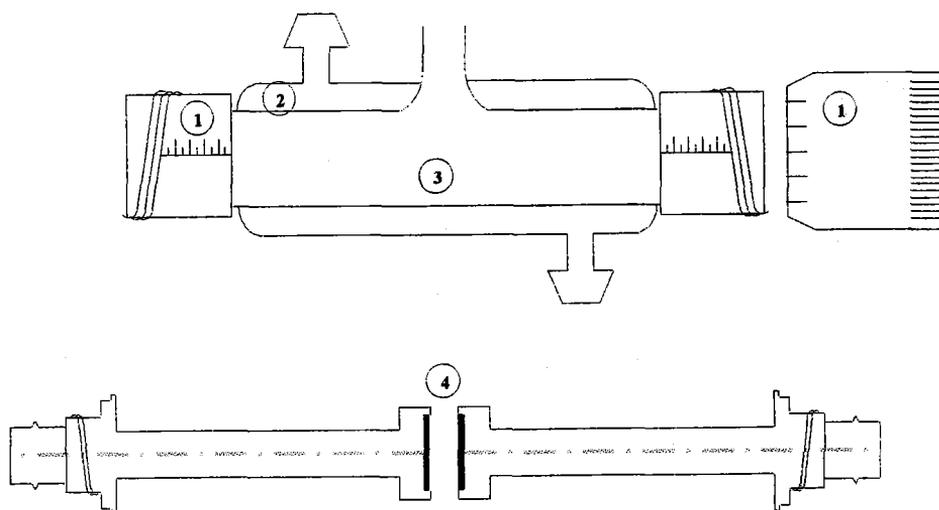


Figura 25: Drawing of the conductivity cell. 1: micrometer screw; 2: thermostating chamber; 3: sample; 4: electrodes and BNC connectors.

- The cutoff cell (Fig. 27).
- HP-85044A Reflection Test Set (RTS).
- HP-8753A Network Analyzer (NWA).

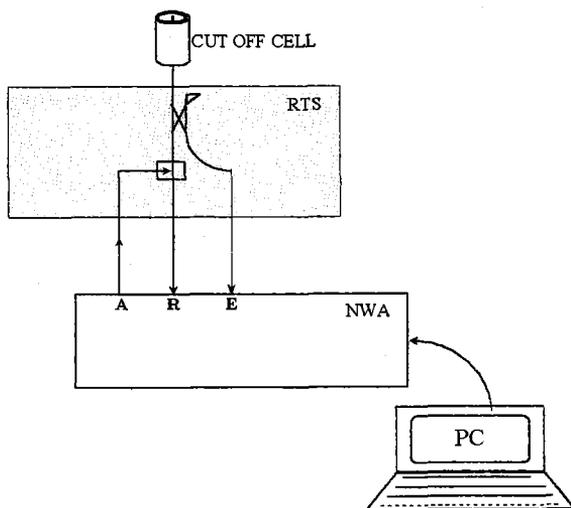


Figura 26: Schematic of the design of the high-frequency dielectric constant measuring system.

The experimental procedure is somewhat involved, and we will not go into the details here (see [114]). The device has often been used with non-conducting liquids, so we first checked its performance against electrolyte solutions. Thus Fig. 28 shows the real and imaginary parts of the dielectric constant of NaCl solutions. As observed, the effect of electrode polarization is not negligible at low frequencies; a good accuracy is found at medium frequencies, when  $\epsilon'$  is a constant close to the tabulated value at 25 °C, 78.54. Finally, at high frequencies a more limited accuracy is displayed by the device.

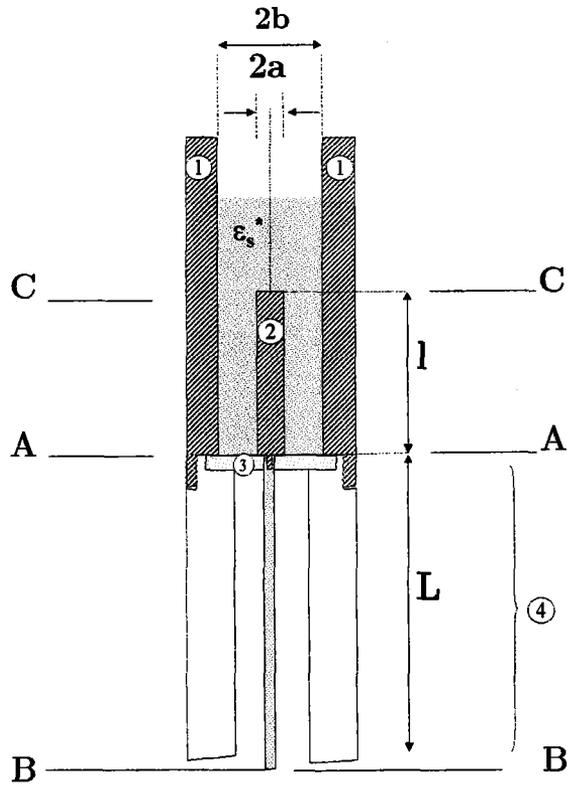


Figura 27: The cut off cell. 1,2: outer and inner conductors; 3: Teflon piece; 4: extension for connection to the RTS (it consists on a coaxial line with air as dielectric);  $L$  length of the coaxial line;  $l$ : length of the inner conductor.

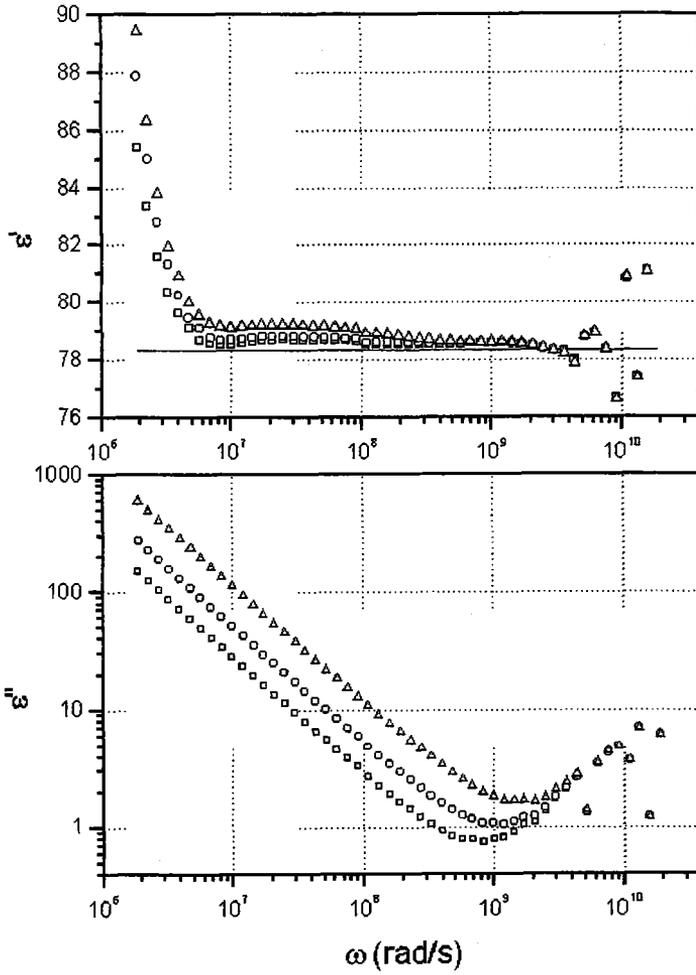


Figura 28: Real and imaginary parts of the dielectric constant of NaCl solutions of different concentration at 25 °C.  $\square$ : 0.2 mM;  $\circ$ : 0.4 mM;  $\triangle$ : 0.8 mM.

The imaginary part behaves as a straight line of slope -1, thus giving us information about ohmic losses

$$\epsilon'' = \frac{K_m}{\omega\epsilon_0}$$

Fitting the straight lines shown in Fig. 28, dropping the high-frequency values, gives us an estimation of  $K_m$  of about  $126.2 \pm 0.3\mu\text{S}/\text{cm}$  at  $25^\circ\text{C}$ , very close to the tabulated conductivity of  $127\mu\text{S}/\text{cm}$ .



## Chapter 5: Data treatment.

### 5.1 Electrode polarization.

The largest source of error in the experimental determination of suspensions in electrolyte solutions is electrode polarization [40, 108, 110, 118–121]. This is illustrated in Fig. 29, where the low- and high-frequency dielectric constant of a 0.5 mM KCl solution (no added particles) is plotted. Recall that these plots should be horizontal lines, as the dielectric constant of the solution should not relax until frequencies around 1 GHz. It is hence of maximum importance to devise methods that help us to reduce this undesired effect in as much as possible. Some of these methods are described.

#### 5.1.1 *Treatment of the electrode surface*

A well-demonstrated method to reduce the electrode capacitance is to increase the electrode area by platinization or deposition of colloidal (black) platinum. This procedure was always applied to our electrodes.

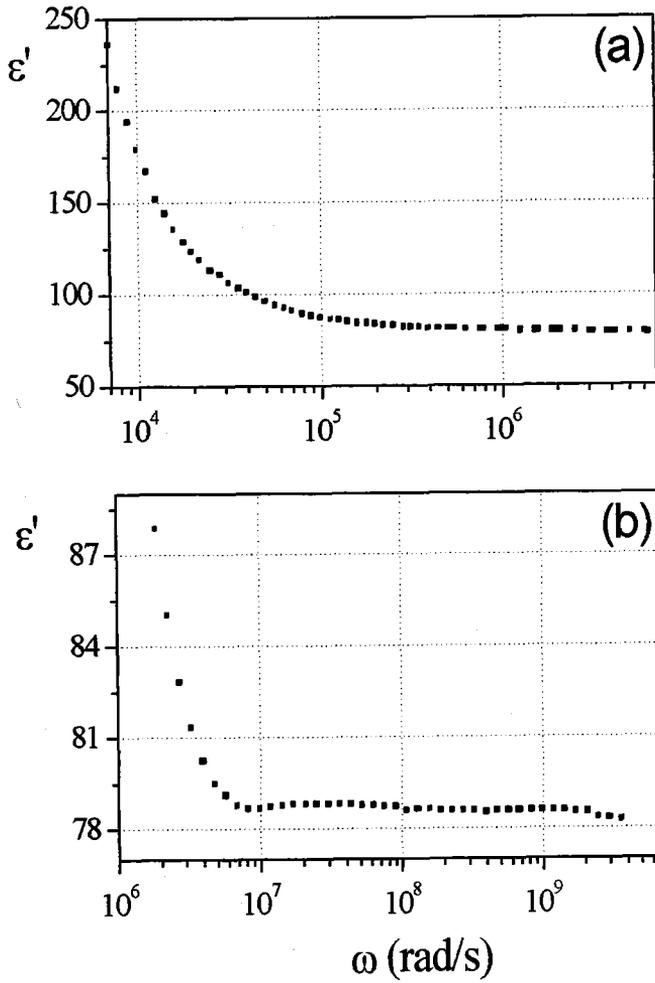


Figura 29: Real part of the dielectric constant of a 0.5 mM KCl solution at low (a) and high (b) frequencies.

### 5.1.2 Analysis of the frequency-dependence of electrode polarization.

We have followed the derivation published by Cirkel [127] in which the dielectric properties of a conductivity cell filled with electrolyte solution were analyzed. Because of electrode polarization, the dielectric constant changes with frequency as follows:

$$\epsilon^* = \epsilon_m \left[ 1 - \frac{1}{1 + i\omega/\omega_0} \left( 1 - \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{1 + i\omega/\omega_0}} \right) \right]^{-1} \quad (95)$$

and is thus controlled by two characteristic frequencies:

$$\omega_0 = \kappa^2 D \quad (96)$$

$$\omega_L = \frac{4D}{L^2} \quad (97)$$

where  $D$  is the effective ionic diffusion coefficient, and  $L$  is the electrode separation. From 95 it can be shown that:

$$\epsilon'_p - \epsilon'_m \propto \left( \frac{\omega}{\omega_c} \right)^{-3/2} \quad (98)$$

$$\epsilon''_p \propto \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^{-1} \quad (99)$$

where  $\omega_c = \omega_0^{2/3} (\frac{\omega_L}{2})^{1/3}$ . These dependences can in fact be found experimentally.

## 5.2 Methods for the correction of electrode polarization.

The most widely used procedure to get rid of the effect of electrode polarization is the use of a cell with variable inter-electrode distance. The basic assumption is that the total measured impedance  $Z_{total}^*$  for the cell filled with the solution or suspension is the sum of the residual impedance ( $Z_r^*$ ) including the effects of polarization, cables, connectors, etc, and the true suspension impedance,  $Z_c^*$ , that is the only one that supposedly changes with the distance L:

$$Z_{total}^* = Z_p^* + Z_c^*(L) = Z_r^* + \frac{1}{K_c^*} L/A \quad (100)$$

By measuring at several distances only variations associated to  $Z_c^*$  are detected. These are in principle free of electrode polarization effects.

A more precise technique that is called the *quadrupole method* [110], briefly consisting in modelling the cell and the impedance meter as a two-pole black box, the parameters of which can be obtained by performing measurements on solutions of known conductivity and dielectric constant, for each frequency and electrode separation.

Fig. 30 gives us an idea of the efficiency of the method, as compared to the simpler electrode separation technique: the low-frequency value of  $\epsilon'$  for a polystyrene suspension is much better captured by means of the quadrupole procedure.

Finally, we also checked the usefulness of the method based on the calculation of the logarithmic derivative of the real part of  $\epsilon^*$ . It is based on a work by Wübbenhorst and van Turnhout [128]: as we mentioned (Eq.[24]) the imaginary part of the dielectric constant can be estimated as

$$\epsilon''(\omega) \approx \epsilon_D''(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \epsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (101)$$

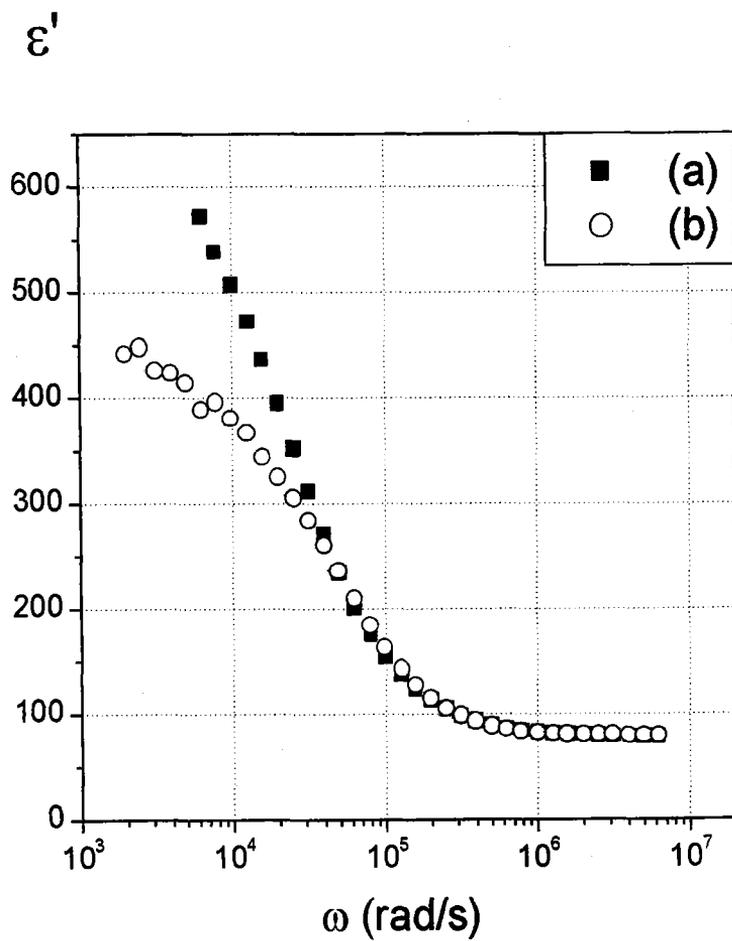


Figura 30: Dielectric constant (real part) of a polystyrene (L-530) suspension as a function of frequency. a) By means of the different electrode separation technique; b) with the quadrupole method.

The important point in our discussion is that the characteristic frequency  $\omega_c$  is proportional to  $L^{-2/3}$ :

$$\omega_c = \omega_0^{2/3} \left( \frac{\omega_L}{2} \right)^{1/3} \propto L^{-2/3} \quad (102)$$

so that the effect of electrode polarization on the dielectric constant will relax at lower frequencies the larger the separation between electrodes. Furthermore, from Cirkel's theory,

$$\Delta \varepsilon' = \varepsilon_m \left( \sqrt{\frac{\omega_0}{\omega_L}} - 1 \right) \quad (103)$$

so that  $\Delta \varepsilon' \propto L$ , and hence the behavior displayed in Fig. 31.

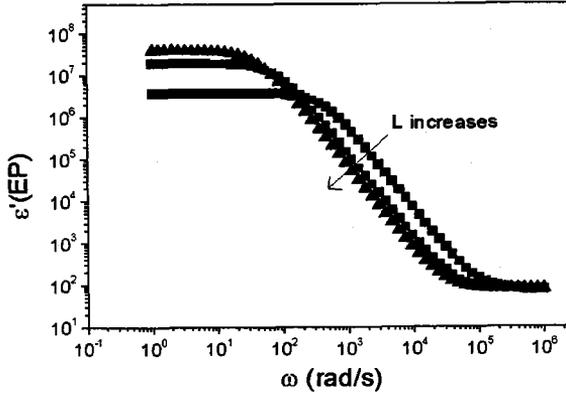


Figura 31: Real part of the dielectric constant of a 1 mM KCl solution according to Cirkel model, for different electrode separations.

Similarly, Fig. 32 shows how  $\varepsilon''(EP)$  changes with frequency and  $L$ .

Interestingly,  $\varepsilon_D''$  changes as

$$\varepsilon_D''(EP) \propto \omega^{-3/2} L^{-1} \quad (104)$$

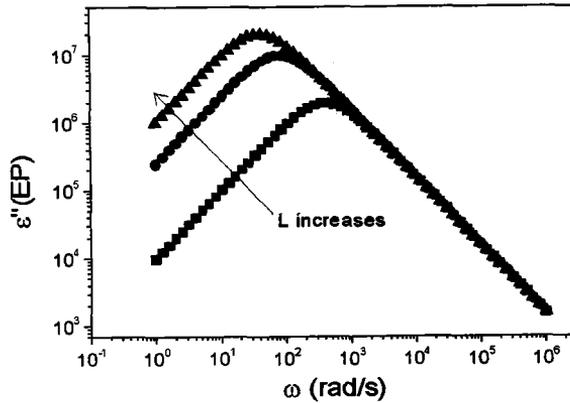


Figura 32: The same as Fig. 31, but for the imaginary part.

This dependence of  $\epsilon''_D(EP)$  with frequency and electrode separation is its most useful feature:

- $\epsilon''_D(EP)$  decreases faster with frequency than  $\epsilon''(EP)$  ( $\propto \omega^{-1}$ ).
- $\epsilon''_D(EP)$  decreases when the separation  $L$  increases, where as  $\epsilon''(EP)$  is independent of  $L$  for frequencies above the relaxation.

In conclusion, it is most likely that electrode polarization and  $\alpha$  relaxation can be well separated if  $\epsilon''_D(EP)$  is used instead of  $\epsilon'$  data.

Fig. 33 illustrates these relevant features. As observed, if the relaxation frequency of  $\epsilon''_D$  and of the  $\alpha$ -dispersion are well separated (and this is often the case), the electrode polarization can be subtracted and the true values of  $\epsilon''_D(\omega)$  for the suspension can be obtained.

The data treatment procedure is:

1. Obtain raw  $\epsilon'(\omega)$  data for a sufficiently wide frequency range.

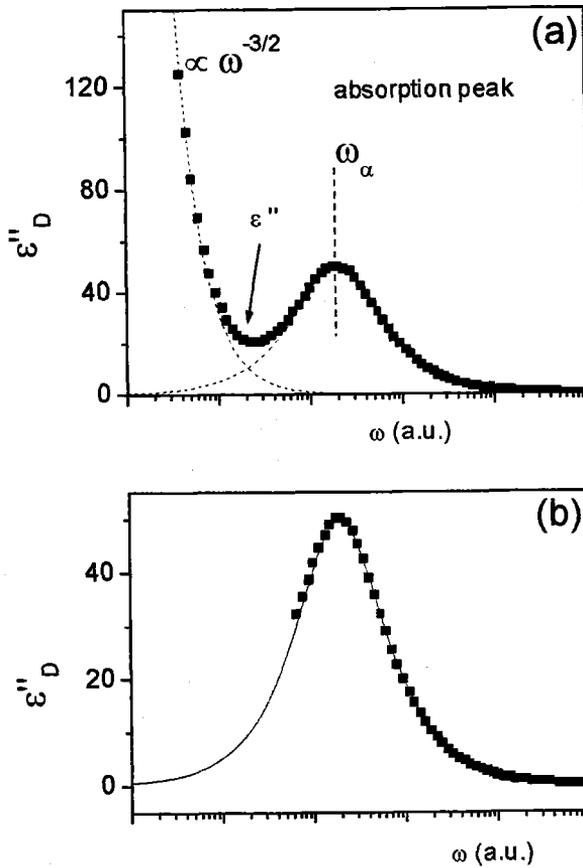


Figure 33: a) Typical appearance of  $\epsilon''_D(\omega)$  curves for colloidal suspensions; b) available information on  $\epsilon''_D$  of the suspension after subtracting electrode polarization.

2. Numerically calculate [129]  $\varepsilon''_D(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega}$ .
3. Fit the low-frequency data to a  $\omega^{-3/2}$  potential dependence.
4. Subtract the fitted values from  $\varepsilon''_D(\omega)$ .
5. Use the logarithmic derivative of a relaxation function (Dukhin-Shilov, Havriliak-Negami) to fit the remaining data. Obtain the best-fit parameters of the function.
6. Use these parameters to obtain  $\varepsilon'(\omega)$ .

Fig. 34 shows some results obtained with suspensions of the latex L-530 and Fig. 35 allows a comparison between the quadrupole and logarithmic derivative methods.

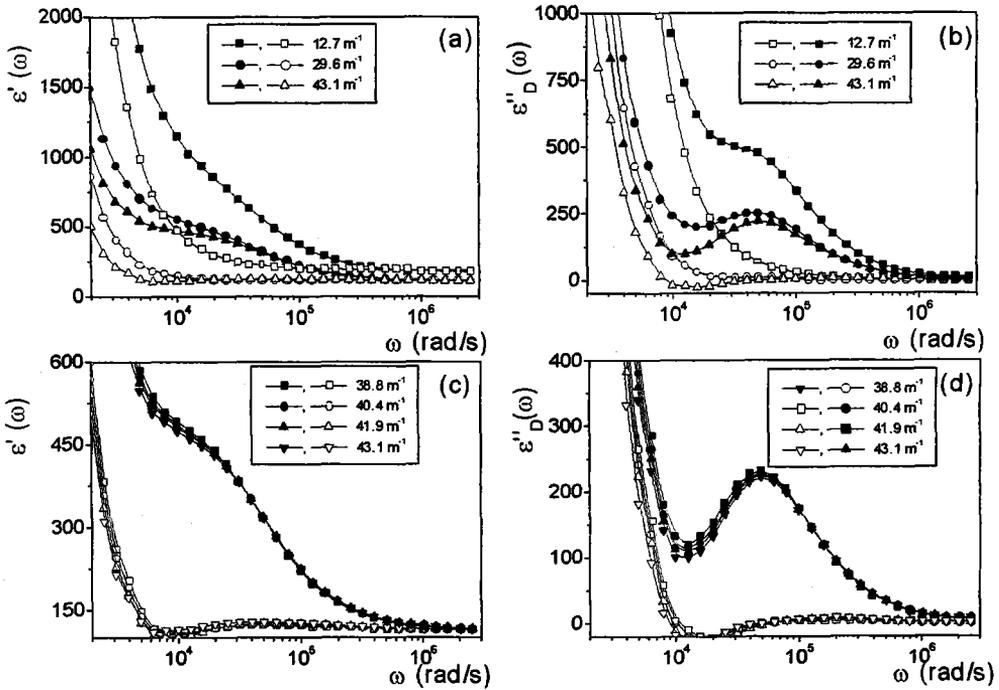


Figure 34: a,c) Raw data of the dielectric constant of latex L-530 ( $\phi = 2\%$ ) in 0.5 mM KCl (filled symbols) and pure electrolyte (open symbols); b,d) logarithmic derivative of  $\epsilon'(\omega)$  in a) and c), respectively. The cell constants are indicated in each case.

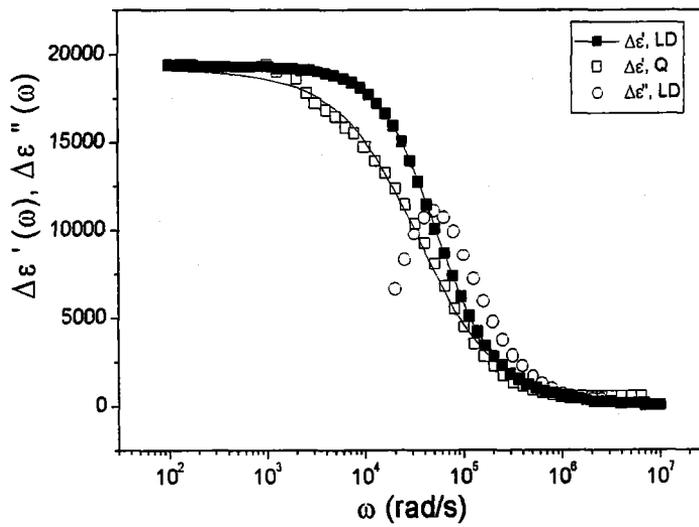


Figura 35: Real and imaginary parts of the dielectric increment of the same suspensions as in Fig. 34. LD: data obtained by means of the logarithmic derivative method ( $\lambda = (43.1 \pm 0.1) \text{ m}^{-1}$ ,  $L = 11.5 \text{ mm}$ ); Q: data obtained with the quadrupole method.



## Chapter 6: Experimental results: spherical particles.

### 6.1 Coion effect on dielectric increment.

Because at sufficiently high  $\zeta$  values, the number of coions (ions of the same sign as the particle charge) is very low in the EDL, it has often been assumed that their role is negligible, and that it is just the characteristics of the counterions (concentration, diffusion coefficient, valence) that control the electrokinetic properties. While this is approximately true in some electrokinetic phenomena, we will try to demonstrate that generalizing that approximation may be risky, and that coions may affect considerably such properties as the dielectric permittivity of a suspension.

Electrophoretic mobility is one of the quantities that are little affected by the diffusion coefficient of coions. This is demonstrated in Fig. 36, where the dimensionless electrophoretic mobility ( $\mu_e$  is the electrophoretic mobility),

$$\tilde{\mu}_e = \frac{e\eta}{\varepsilon_m \varepsilon_0 k_B T} \mu_e \quad (105)$$

is plotted versus the reduced zeta potential:

$$\tilde{\zeta} = \frac{e\zeta}{k_B T} \quad (106)$$

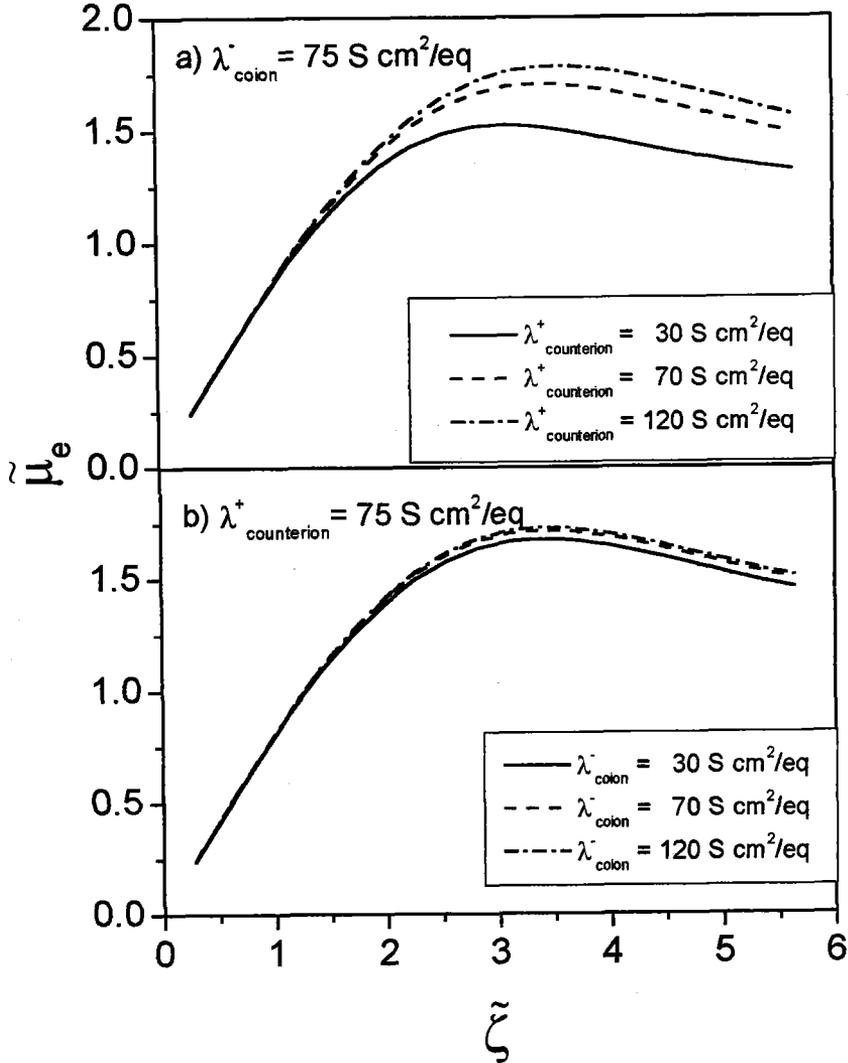


Figure 36: Effect of counterion (a) and coion (b) limiting equivalent conductance on the electrophoretic mobility-zeta potential relationship calculated for spherical particles of radius  $R = 100 \text{ nm}$ . Dispersion medium: 1 mM ionic solution.

for different values of limiting equivalent conductances of counterions,  $\lambda_{counterion}^+$ , and coions,  $\lambda_{coion}^-$  (the particle is assumed to be negatively charged, so counterions (coions) are cations (anions)). Data in Fig. 36 were calculated using the electrophoresis theory of O'Brien and White [51]. As observed, while changing the mobility of counterions has a significant effect on the particle electrophoretic mobility (mainly at high zeta potentials), coions have a much lesser effect. In such conditions assuming that coions have the same diffusion coefficient (or even the same valence) as counterions will likely be a reasonable approximation.

Let us consider the dielectric dispersion (in particular, the low-frequency dielectric dispersion, or LFDD) of colloidal suspensions. Both the amplitude and characteristic frequencies of LFDD are very sensitive to the properties of the particles, the medium, and their interface. We will consider in the next sections the effect of coion mobility on this phenomenon.

### 6.1.1 Experimental results

Dilute suspensions of ethylcellulose latex (Aquacoat) and polytetrafluoroethylene (PTFE) particles were used in this work. The suspensions to be studied were prepared by the serum replacement technique, in which a solution of the desired ionic concentration (0.1, 0.3 and 1 mM for Aquacoat, and 0.1 and 1 mM for PTFE suspensions; both with NaCl and sodium salicylate (NaSa)) is continuously passed through a UHP 76 stirred filtration cell (Advantec Microfiltration Systems, Japan) until constant conductivity of the outgoing solution. The volume fraction  $\phi$  of all the suspensions was adjusted by dilution with the same electrolyte solution to 4 %. All the measurements were performed at the temperature of  $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

### *Quadrupole technique*

Figs. 37 and 38 show the dielectric increment of the suspensions as a function of the frequency  $\omega$  of the applied field, for Aquacoat and PTFE particles, respectively. The quadrupole technique (described in Ch. 5) was used in order to remove EP from raw data. The dielectric relaxation is clearly observable:  $\Delta\epsilon'$  falls from values around several thousands to a value close to zero when the frequency is a few hundred kHz. We use the Dukhin-Shilov theory to fit experimental data for Aquacoat:

$$\Delta\epsilon'(\omega) = \frac{1}{\phi} \left( \frac{\epsilon'(0) - \epsilon_{\infty}}{(1 + \omega\tau)(1 + \sqrt{\omega\tau})} \right) \quad (107)$$

whereas for PTFE we used Cole and Cole equation:

$$\Delta\epsilon'(\omega) = Re \left[ \frac{1}{\phi} \left( \frac{\epsilon'(0) - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \right) \right] \quad (108)$$

because these particles are not spherical.

In Table 2 we summarize the results, showing the dielectric increment at zero frequency. The main finding in both systems (Aquacoat and PTFE) and every electrolyte concentration is that the dielectric increment is larger for faster coions.

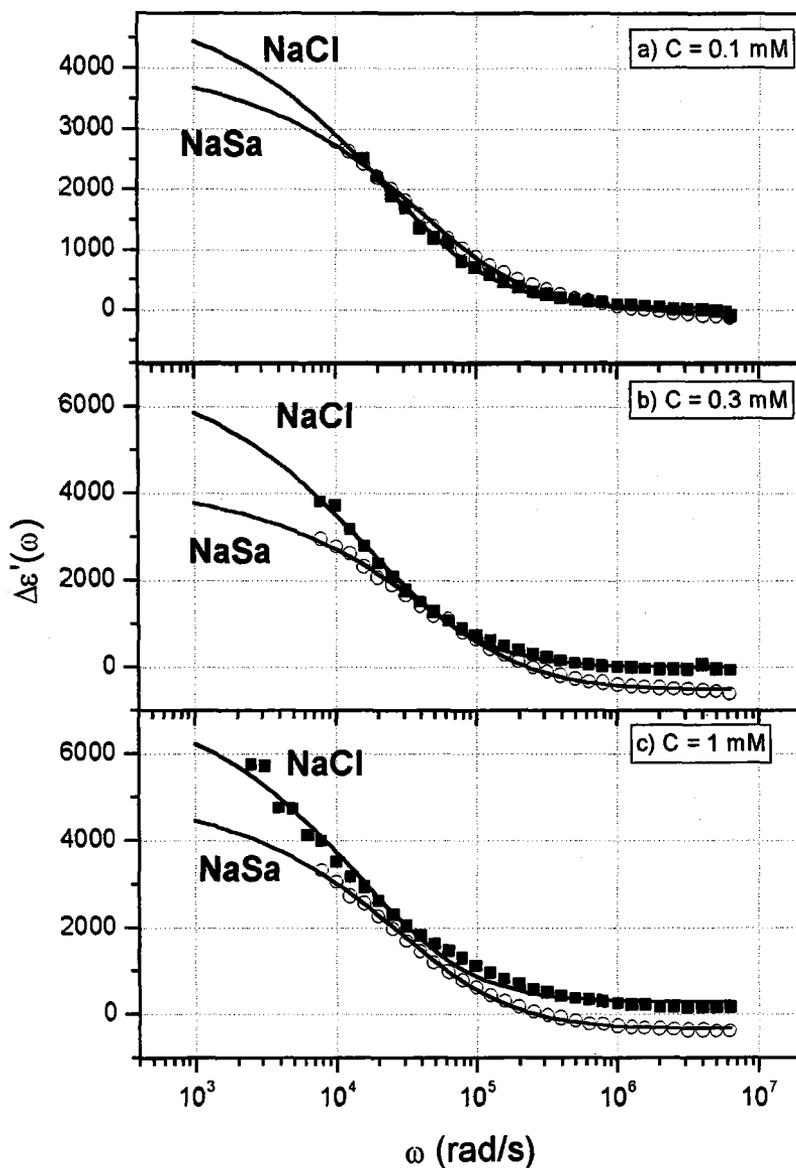


Figura 37: Experimental data of the real part of the dielectric increments of Aquacoat suspensions in NaCl and NaSa solutions of the concentrations indicated. Solid lines are the best fit to the Dukhin-Shilov equation (107).

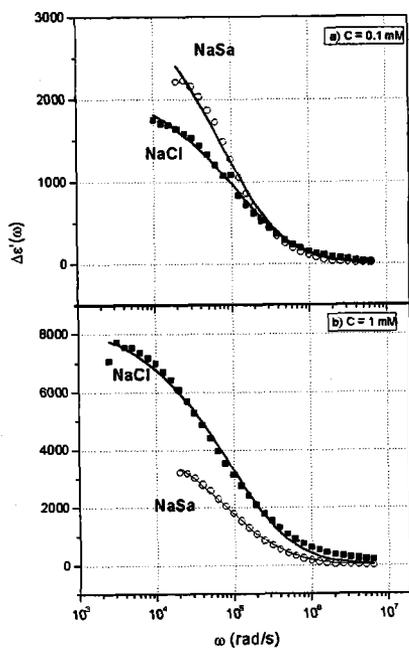


Figure 38: Same as Fig. 37, but for PTFE particles and Cole-Cole (108) fittings.

Table 2: Low-frequency dielectric increments,  $\Delta\epsilon'(0)$  obtained by fitting experimental data to Eq. 107 for Aquacoat and Eq. 108 for PTFE.

Latex	Electrolyte type	Concentration		
		0.1 mM	0.3 mM	1 mM
Aquacoat	NaCl	$5150 \pm 230$	$7080 \pm 210$	$7340 \pm 240$
	NaSa	$4160 \pm 80$	$4370 \pm 80$	$5490 \pm 80$
PTFE	NaCl	$1890 \pm 30$	————	$8410 \pm 50$
	NaSa	$2490 \pm 30$	————	$3900 \pm 50$

Tabla 3: Parameters of the best fitting of the derivative of Havriliak-Negami equation (109) to the experimental data of Aquacoat.

C (mM)	$\Delta\epsilon'(0)$	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$a$	$b$
NaCl 0.1	$2265 \pm 13$	$25.5 \pm 0.3$	$1.007 \pm 0.009$	$0.577 \pm 0.011$
NaCl 0.3	$3130 \pm 30$	$21.0 \pm 0.7$	$0.897 \pm 0.016$	$0.73 \pm 0.03$
NaCl 1	$3910 \pm 50$	$20.0 \pm 0.9$	$0.833 \pm 0.019$	$0.80 \pm 0.04$
NaSa 0.1	$1700 \pm 10$	$23.49 \pm 0.03$	$1.010 \pm 0.003$	$0.497 \pm 0.005$
NaSa 0.3	$1930 \pm 30$	$20.3 \pm 0.7$	$0.953 \pm 0.022$	$0.60 \pm 0.03$
NaSa 1	$2260 \pm 30$	$18.5 \pm 0.5$	$0.880 \pm 0.015$	$0.74 \pm 0.03$

### *Logarithmic derivative technique*

Figs. 39 and 40 show the experimental results for the logarithmic derivative of the dielectric constant. It can be seen that EP interferes with the  $\alpha$  absorption peak in the case of PTFE, but it can be separated from each other in Aquacoat systems. We used the method proposed in Ch. 5 to eliminate EP contribution. The results of the fitting procedure are listed in Table 3.

In this case, the fitting equation was the logarithmic derivative of the Havriliak-Negami function:

$$\epsilon''_{HN}(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \epsilon'_{HN}(\omega)}{\partial \omega} \quad (109)$$

where

$$\epsilon^*_{HN}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^b)^a} \quad (110)$$

Comparison of data in Tables 2 and 3 shows that while the trends of variation of  $\Delta\epsilon'(0)$  with electrolyte type and concentration are similar, the logarithmic derivative technique systematically yields to lower dielectric

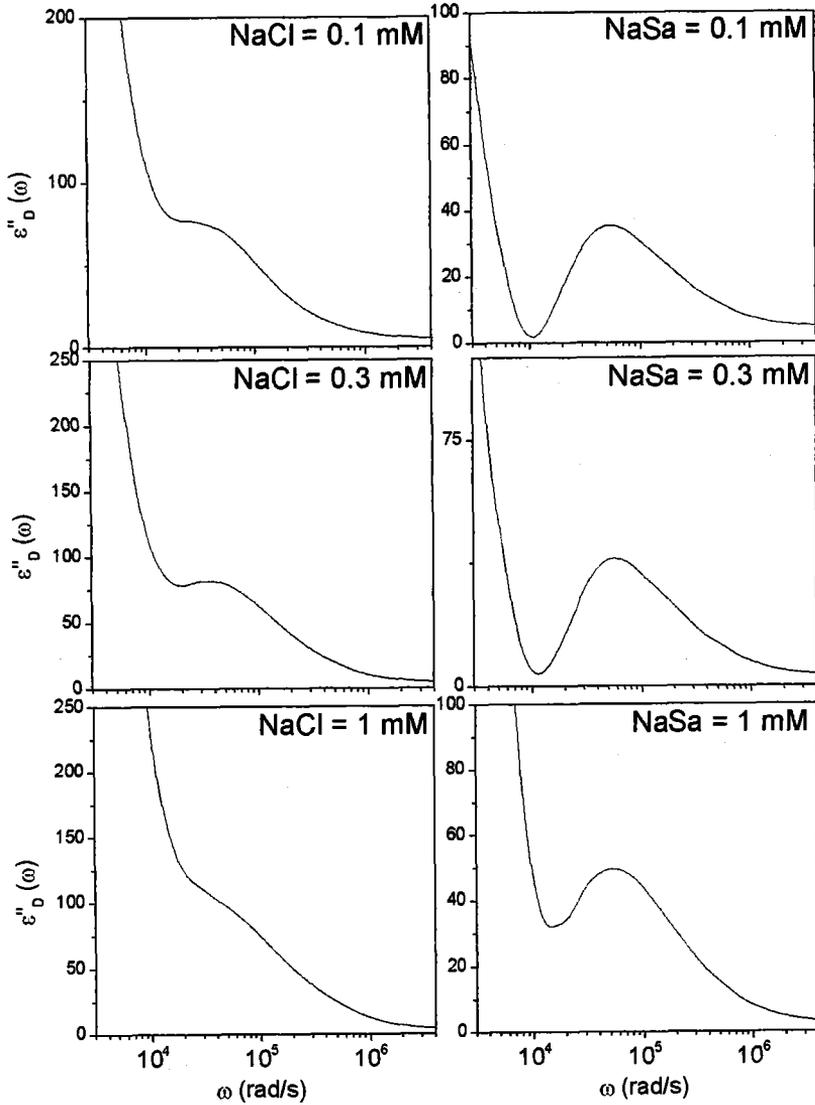


Figura 39: Imaginary part of the dielectric constant obtained with the logarithmic derivative method for Aquacoat suspensions.

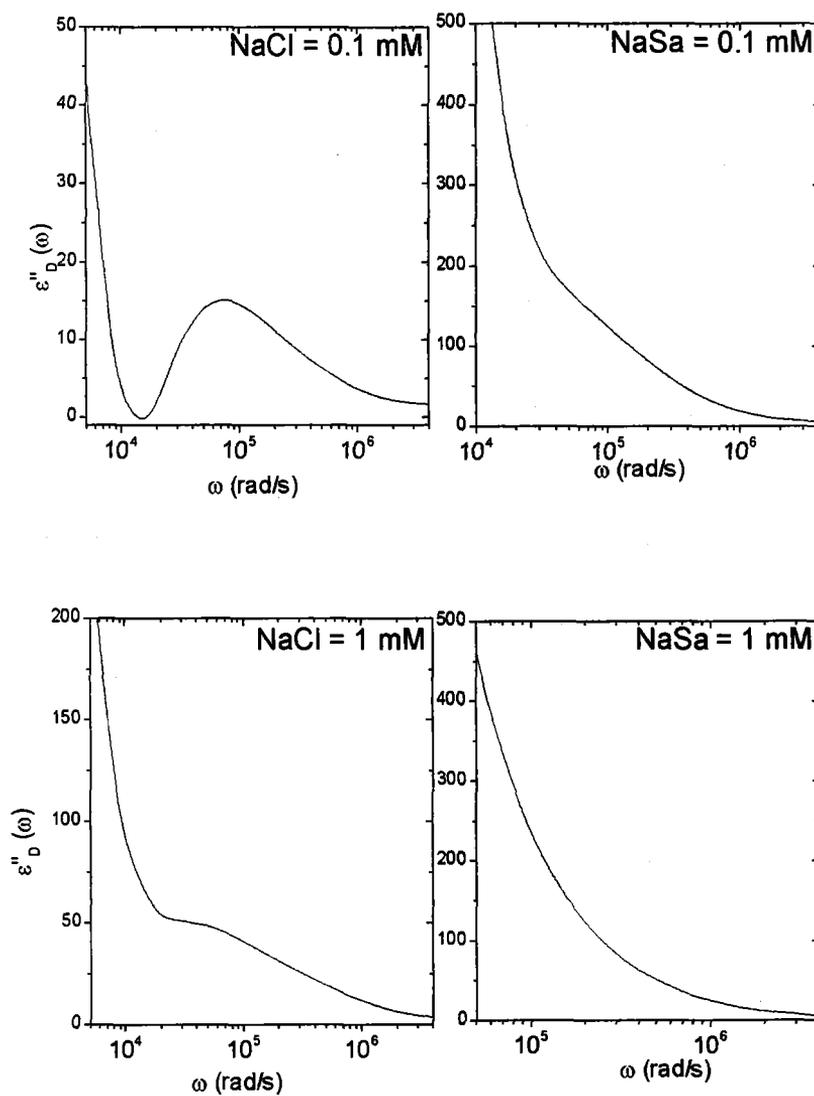


Figura 40: Same as Fig. 39 but for PTFE suspensions.

increments.

### 6.1.2 DeLacey and White predictions

In Fig. 41 we show the predictions of the DeLacey and White's theory (DW) for different values of the counterion and coion limiting equivalent conductances. These figures demonstrate the significant effect of  $\lambda_{coion}^-$  on the dielectric constant. Moreover, increasing  $\lambda_{counterion}^+$  leads to a decrease in  $\Delta\epsilon'(\omega)$ . Similar changes on  $\lambda_{coion}^-$  produce an inverse effect on  $\Delta\epsilon'(\omega)$ . These results suggest that our experimental observations are justified by theoretical predictions, but the ultimate physical reasons for the behaviors displayed in Fig. 41 will be dealt with in the next paragraph.

### 6.1.3 Interpretation using the standard electrokinetic model

Consider a negatively charged colloidal particle in an ionic solution under the action of an external electric field pointing from left to right. A portion of its ionic atmosphere in the radial direction may look like the rectangles shown in Fig. 42:  $X_1$  corresponds to the approximate external limit of the DCE, and  $X_2$  is the beginning of the non-perturbed solution far from the particle. Note that the region between the solid and  $X_1$  is enriched in counterions (cations), whereas for distances larger than  $X_2$ , cations and anions will exist in similar concentration (if their valencies are the same).

After the application of the field, ions will flow in and out of the different regions as follows:

*Case 1:*  $D_{counterion}^+ = D_{coion}^-$ . For distances  $X > X_2$ , counter- and co-ions will flow in similar amounts (they are equally concentrated and

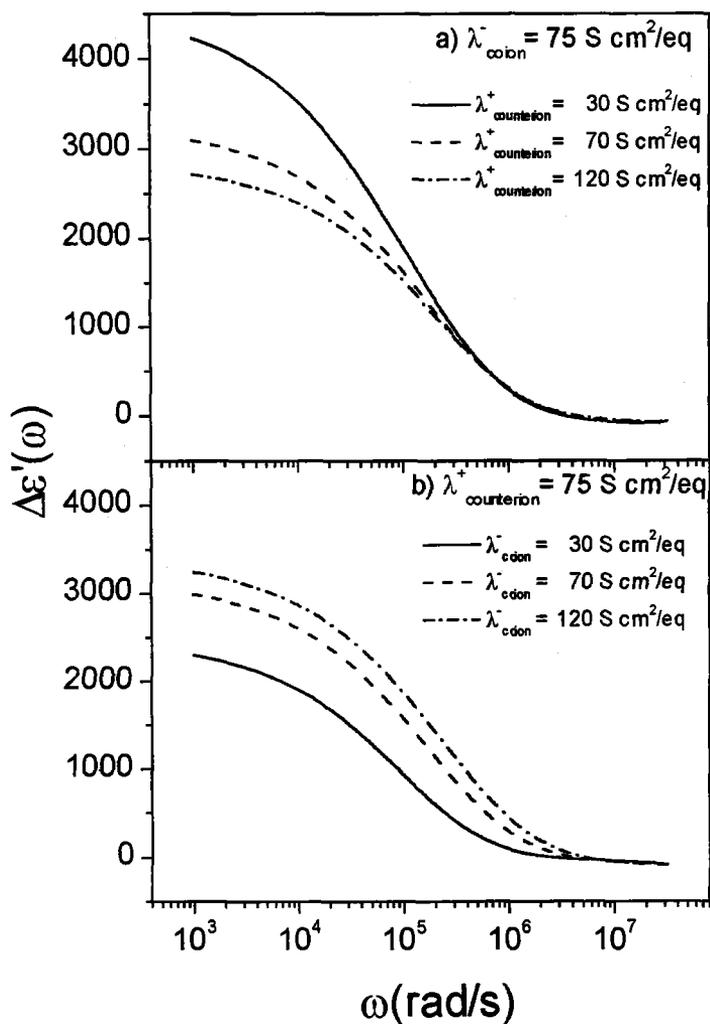


Figure 41: Real part of the dielectric increment vs frequency for spherical particles of radius  $a = 100$  nm, zeta potential  $-100$  mV, in  $1$  mM electrolyte concentration calculated by using DeLacey and White theory. (a) For different limiting equivalent conductances of counterions; (b) for varying limiting equivalent conductances of coions.

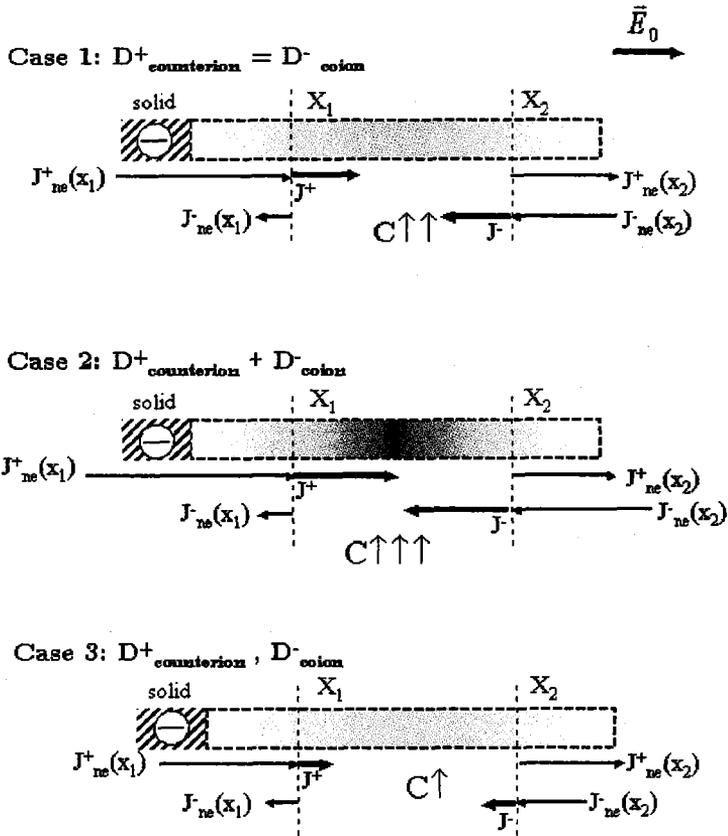


Figura 42: Schematic representation of the formation of the gradient of neutral electrolyte concentration in the frame of the standard electrokinetic theory. (a) Equal diffusion coefficient of coions and counterions; (b) coion faster than counterion; (c) coion slower than counterion. Bold arrows in the region adjacent to the double layer indicate the net flux of the respective ions.  $J^+_{ne}$ : electromigratory flux of counterion.  $J^-_{ne}$ : the same of coion.

have similar mobilities), whereas for  $X < X_1$  the ingoing flux of cations (counterions) will be much larger than that of anions (that exist in very low concentrations in the double layer) coming from the  $X_1 - X_2$  region. In this region, we will have many cations coming in from the left, and a lesser amount going out to the right; simultaneously, we will find a number of anions coming from the left, and very few flowing to the left into the region  $X < X_1$ . As a consequence, in the  $X_1 - X_2$  region we will have an increase in the concentrations of both cations and anions, i.e., of neutral electrolyte concentration ( $C \uparrow\uparrow$ ). On the left hand side of the particle, by the same arguments, the electrolyte concentration will be reduced. As a consequence, a diffusive flux of ions (of both types outside the DCE, but mainly of cations in it) will be established from right to left: since a finite time (of the order of  $a^2/D$ ) is needed for these mechanisms to establish, the diffusive flux of cations in the double layer will lag behind the applied field. It is this displacement current that we sense experimentally as an enhanced dielectric permittivity.

*Case 2:*  $D_{counterion}^+ < D_{coion}^-$ . We assume that  $D_{counterion}^+$  has the same value as in Case 1, whereas  $D_{coion}^-$  is increased. Now in the  $X_1 - X_2$  region we have a larger influx of coions (anions) from the bulk solution, but the same outflux of cations towards the  $X > X_2$  region. This increased transport of anions from the right will provoke an increased flow of cations from the double layer, in order to preserve electroneutrality in the  $X_1 - X_2$  region outside the double layer. As a consequence, the electrolyte accumulation is larger than in Case 1 ( $C \uparrow\uparrow\uparrow$ ), and the dielectric enhancement will be also larger: increasing the coion mobility should increase  $\Delta\epsilon(0)$ , as in fact found.

*Case 3:*  $D_{counterion}^+ > D_{coion}^-$ . By the same arguments as before, decreasing the coion mobility as compared to that of counterions leads to a smaller accumulation of electrolyte ( $C \uparrow$ ), and hence to a reduction of the dielectric increment.

Tabla 4: Electrophoretic mobility and  $\zeta$  potential calculated from O'Brien and White theory for Aquacoat suspensions in the electrolyte concentrations indicated.

Salt	C (mM)	$\mu_e (\mu\text{m s}^{-1}/V\text{cm}^{-1})$	$\zeta$ (mV)
NaCl			
	0.1	-3.90	-101.1
	0.3	-3.99	-115.2
	1	-4.07	-105.7
NaSa			
	0.1	-3.73	-95.10
	0.3	-3.93	-122.8
	1	-4.00	-106.5

#### 6.1.4 Comparison between quadrupole and logarithmic derivative techniques

If we compare Tables 2 and 3 we can see that the results deduced from quadrupole technique for the dielectric increment are always larger than those obtained with the logarithmic derivative. In order to conclude which of the two techniques gives a better approximation to the actual dielectric increment, we use again DW model but using the zeta potential calculated from electrophoresis measurements and O'Brien and White theory (Table 4).

In Fig. 43 and Fig. 44 we represent the quadrupole and logarithmic derivative results, respectively, compared to DW model. As observed, the quadrupole technique gives always larger dielectric increments. This is likely due to the fact that this technique does not fully eliminate EP effects for

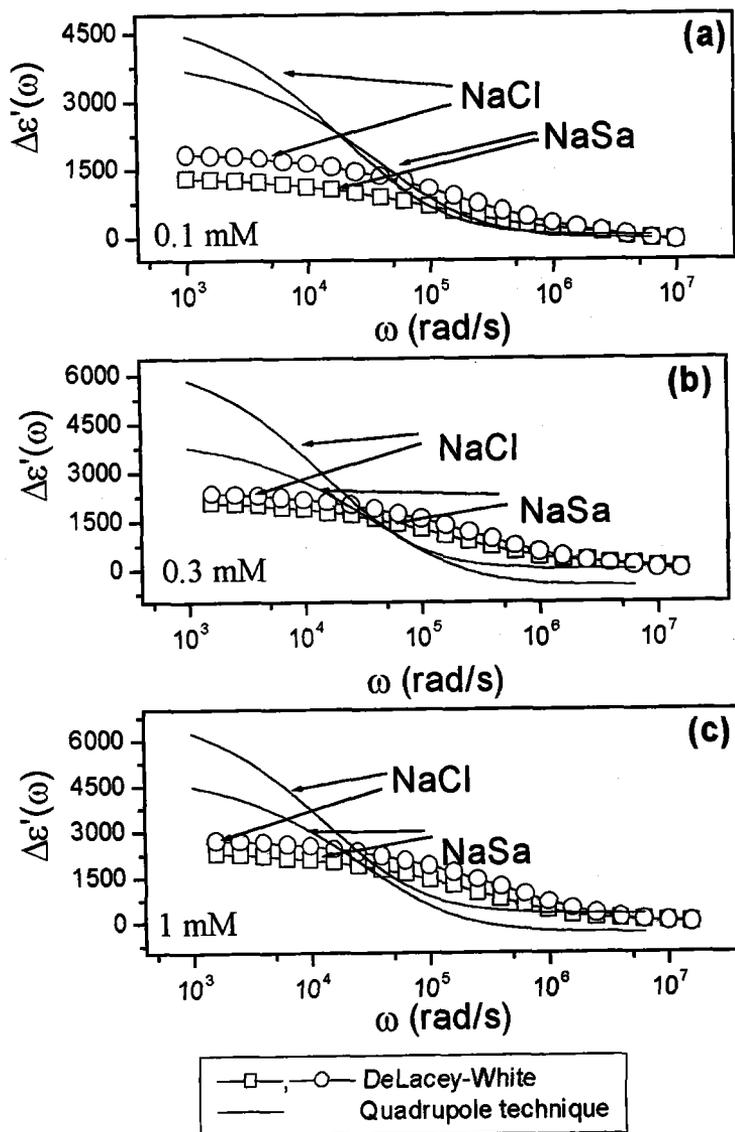


Figure 43: Comparison between experimental results obtained via the quadrupole technique for Aquacoat suspensions in the electrolyte concentrations indicated and DW model for zeta potentials in Table 4.

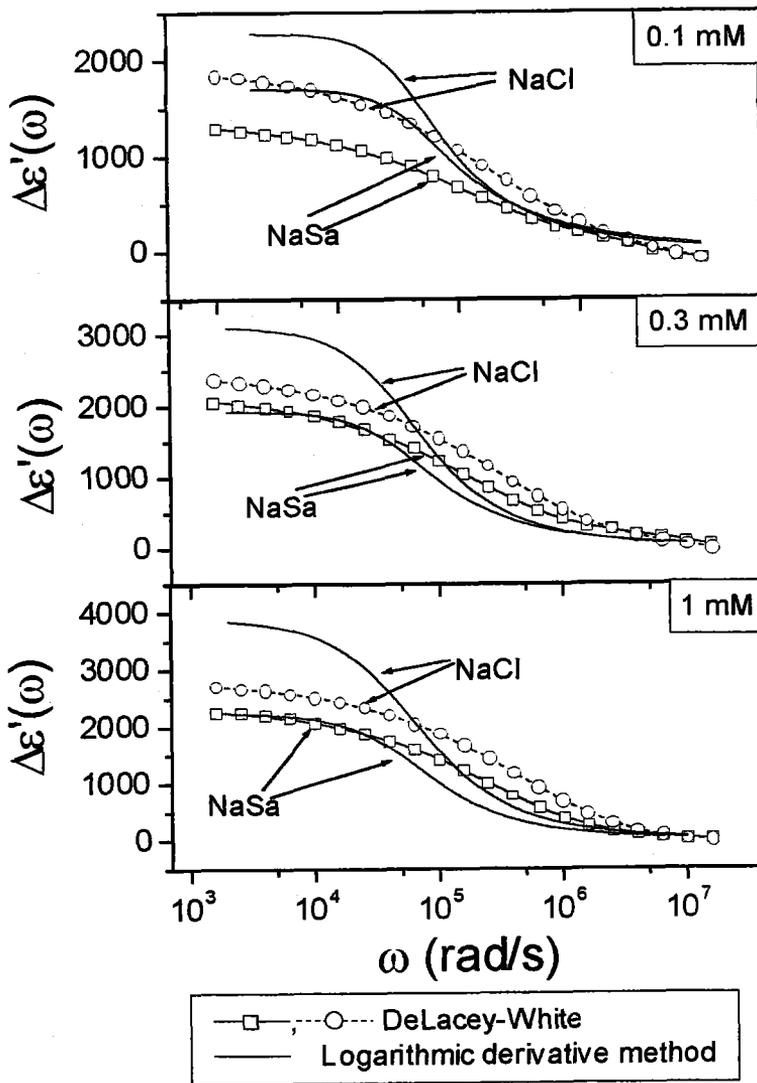


Figure 44: The same as Fig. 43 but for logarithmic derivative method.

the systems under study. The other reason for high dielectric increments is the existence of significant stagnant layer conductance (large  $\Theta$ , Eq. 90). We have shown that this is not the case: using the Mangelsdorf and White's theory [15,71] we were unable to find any combination of surface conductivity parameters that could explain the high dielectric increments depicted in Fig. 43.

## 6.2 Temperature effect on the dielectric increment.

Another aspect not well studied in the bibliography about the permittivity of colloidal suspensions is its dependence with temperature. The physical reasons of the dielectric relaxation are so many -it involves diffusion, convection and conduction processes- that it does not seem easy to predict the tendency of the experimental results at different temperatures.

From the standard electrokinetic model we can expect a decreasing behavior of the amplitudes of both  $\alpha$  and MWO relaxations. The diffusion coefficients of the ions increase with temperature, so the polarization field of the particle will form faster. Recall that low-frequency dielectric enhancement is associated to the phase lag between the diffusion currents and the applied field. The decrease in the phase lag brought about by the raise in diffusion coefficients will hence diminish the amplitude of the low-frequency ( $\alpha$ ) relaxation.

In the case of MWO, this is essentially determined by the relation between surface conductivity and the electrolyte conductivity, which decreases as temperature increases.

### 6.2.1 Experimental results

A dilute suspension of polystyrene latex (1% in volume) in 1 mM of NaCl was used in this work. The temperatures were fixed at  $25.0 \pm 0.1$ ,  $35.0 \pm 0.1$  and  $40.0 \pm 0.1$  °C. For low frequencies (100 Hz-1 MHz) we used the conductivity cell described in Ch. 4. For high frequencies (300 kHz-1 GHz) the cut off cell was needed.

Fig. 45 shows the real part of the dielectric constant in both frequency ranges. The dielectric increments at zero frequency obtained by fitting the

Tabla 5: Parameters of the best fit of experimental data in Fig. 45a to a Cole-Cole equation and of Fig. 45b to the Debye equation.

Low frequency				
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}$	$\varepsilon_{\infty}$	$\tau_{\alpha}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\alpha$
25	$332 \pm 6$	$72.5 \pm 2.0$	$32.9 \pm 1.2$	$0.202 \pm 0.017$
35	$381 \pm 6$	$65.4 \pm 2.1$	$26.5 \pm 0.9$	$0.264 \pm 0.014$
40	$431 \pm 8$	$63.9 \pm 2.2$	$32.4 \pm 0.24$	$0.252 \pm 0.014$
High frequency				
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}$	$\varepsilon_{\infty}$	$\tau_{MWO}$ (ns)	$L$
25	$0.976 \pm 0.013$	$76.607 \pm 0.008$	$16.5 \pm 0.5$	0.145
35	$0.939 \pm 0.015$	$73.235 \pm 0.007$	$23.0 \pm 0.7$	0.148
40	$0.858 \pm 0.018$	$71.469 \pm 0.009$	$23.6 \pm 1.0$	0.142

data are listed in Table 5. For the high frequency range it has been added the  $L = K^{\sigma}/K_m a$  values calculated from MWO theory. We can see that  $L$  remains nearly constant.

### *Theoretical predictions*

In this section we use electrophoresis measurements and O'Brien and White's  $\zeta$  potential value at each temperature (Table 6).

These values were used to simulate the dielectric constant by using DW model for the low frequency range and MWO relaxation model for the high frequency range (Fig. 46). For low frequencies, DW model gives lower dielectric increments than those experimentally found, but we can observe the same increasing tendency with temperature. For high frequency, the MWO model cannot reproduce neither the tendency nor the quantitative values. This suggests that SLC must be taken into account in this case.

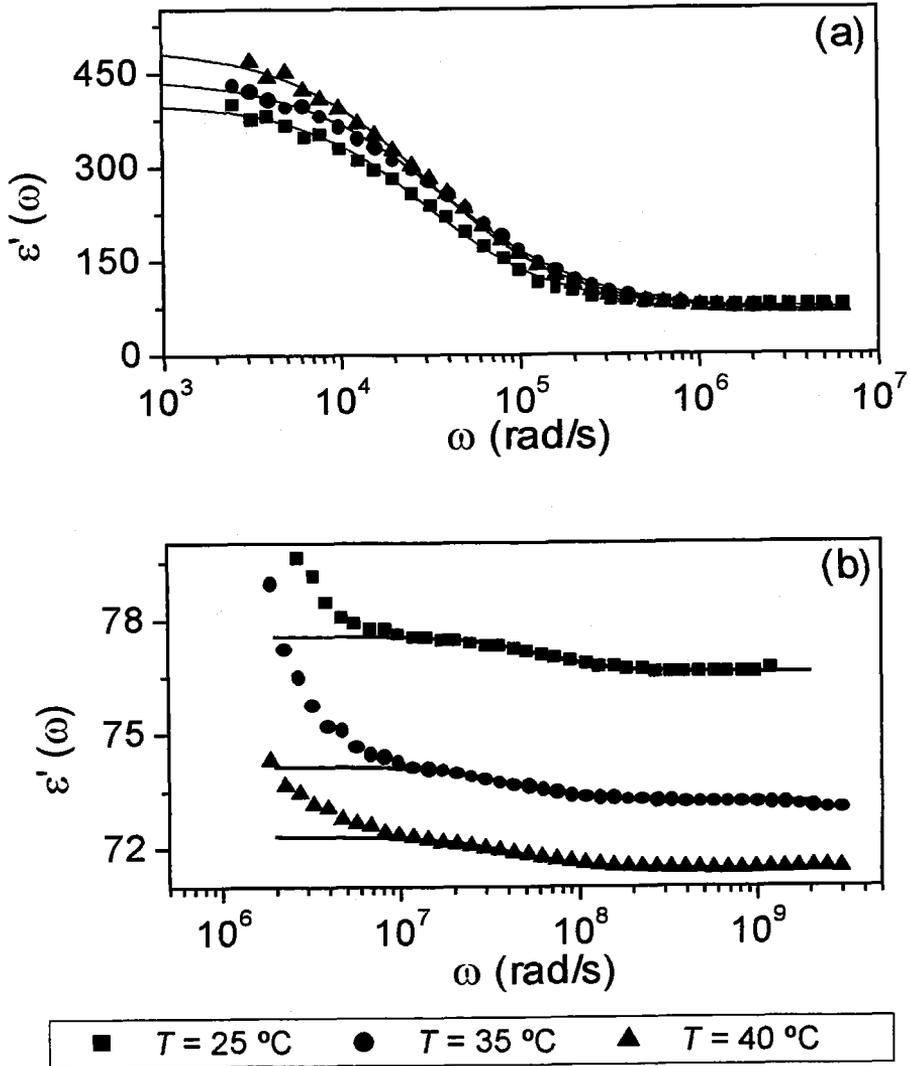


Figure 45: Real part of the dielectric constant of a suspension of L-530 particles in 1 mM NaCl. Lines correspond to the best fit to a Cole-Cole equation (a) and to a Debye function (b).

Tabla 6: Electrophoretic mobility and O'Brien and White's predictions for the  $\zeta$  potential for L-530 particles in 1 mM NaCl.

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\mu_e$ ( $\frac{\mu\text{m s}^{-1}}{\text{V cm}^{-1}}$ )	$\zeta$ (mV)
25	$-3.05 \pm 0.10$	-44.5
35	$-3.91 \pm 0.14$	-48.4
40	$-4.43 \pm 0.06$	-51.2

Hence, we need to relate the electrophoretic mobility and the zero-frequency dielectric increment with the total surface conductivity and zeta potential. The first quantity can be related to  $L$  by means of O'Brien equation [3]:

$$\frac{\eta e \mu_e}{\epsilon_0 \epsilon_m K_B T} = \frac{e \zeta}{K_B T} + \frac{L}{L+2} \left[ \frac{2 \ln 2}{-z^+} - \frac{e \zeta}{K_B T} \right] \quad (111)$$

Moreover, taking into account that

$$\sigma^{ek} = -\frac{4Fz}{\kappa} \text{senh}\left(\frac{ze\zeta}{2K_B T}\right) \quad (112)$$

and

$$K^{\sigma i} = u^i \sigma^i$$

where  $u^i$  is the ionic mobility in the stagnant layer, that we will consider identical for cations and anions, we can calculate the latter quantity.

If we apply the method to the MWO relaxation, we find the quantities shown in Table 7, where  $\zeta_{Bik}$  is the  $\zeta$  potential in the frame of the standard electrokinetic model (that is, using Eq. 111 but substituting  $L$  as a function of  $\zeta$  by means of the Bikerman equation and then obtaining  $\zeta$  from experimental electrophoretic mobility) and  $\zeta_L$  is the zeta potential in Eq. 111 calculated from the experimental values of the electrophoretic mobility (from electrophoresis measurements) and  $L$  (from dielectric measurements). The main results are:

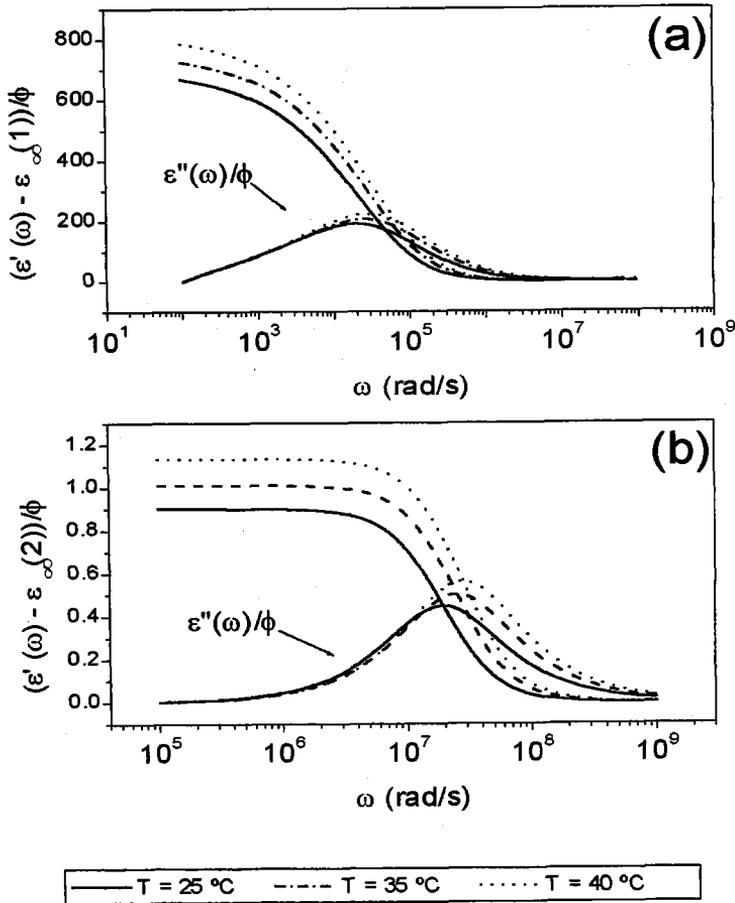


Figura 46: DW model (a) and MWO (b) calculations of the dielectric increment for low and high frequency range, respectively. Real and imaginary parts of the dielectric increment for different temperatures and the zeta potentials listed in Table 6.  $\epsilon_{\infty}(1)$ : dielectric constant of the suspension at frequencies well above the  $\alpha$  relaxation but below MWO relaxation;  $\epsilon_{\infty}(2)$ : dielectric constant of the suspension at frequencies well above the MWO relaxation.

Tabla 7: DCE parameters taking into account SLC.

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\zeta_{Bik}$ (mV) $\zeta_L$ (mV)	$\sigma^{ek}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$\sigma^i$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$K^{\sigma i}$ ( $10^{-9}$ S)	$D^i$ ( $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ )	$\frac{D^i}{D}$
25	-38.9 -39.3	0.322	3.58	0.046	1.29	0.97
35	-42.4 -42.9	0.341	3.56	0.042	1.19	0.71
40	-44.7 -45.2	0.355	3.55	0.018	0.5	0.26

- The electrokinetic potentials are higher if we consider SLC, as it was expected (see section 3.4.2).
- In spite of the fact that SLC is one order of magnitude lower than diffuse layer conductivity, the influence of the former on the dielectric increment is very large (as it is demonstrated by comparing Figs. 45b and 46b) .
- The ratio between the diffusion coefficient in the stagnant layer  $D^i$  and in the bulk solution  $D$  decreases as temperature increases. In this part of the EDL the convective term is absent (the fluid is immobile) and ions are less affected by thermal agitation. As a consequence, the surface conductivity in the diffuse layer increases faster than SLC.
- The absolute value of  $D^i$  decreases with temperature. This can be due to the fact that the surface charge in the stagnant layer decreases, hence, increasing the attraction to the surface of the rest in this layer, what can hinder the movement of these ions.

In the case of  $\alpha$  relaxation, the same procedure (using Eq. 111 and the relation between the dielectric increment and the surface conductivity

Tabla 8: Parameters of the best fitting of the derivative of Havriliak-Negami equation (109) to the experimental data of L-530 at different temperatures.

T (C)	$\delta\varepsilon_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{max}}$ (ns)	$L$	$K^\sigma$ ( $10^{-9}$ S)
25	230 $\pm$ 2	18.5 $\pm$ 0.1	4.7	7.8
35	265 $\pm$ 5	17.8 $\pm$ 0.1	8.9	18.2
40	300 $\pm$ 6	17.7 $\pm$ 0.1	27.4	61.2

presented in Ch.3) leads to unreasonable values of surface conductivity, and larger values of diffusion coefficients in the stagnant layer than in the bulk solution. We tried with the logarithmic derivative method and obtained lower values of  $\Delta\varepsilon'(0)$  (Table 8), but still too higher to reach reasonable values of the diffusion coefficients and surface conductivity.

Another possible treatment in this case is the model of Mangelsdorf y White. In Table 9 we list the best parameters that fit this model to the experimental results on  $\alpha$  relaxation (using the logarithmic derivative results, Table 8) and electrophoretic mobility (See Fig. 6.23).

Tabla 9: DCE parameters of the Mangelsdorf and White's theory that best fit experimental data ([?, 15]).

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\zeta$ (mV)	$eN^+$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$eN^-$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$D_+^{St}/D_+$
25	-80	2	2	0.5
35	-100	2	2	0.7
40	-110	2	2	1
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$pK^+$	$pK^-$	$C$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	
25, 35, 40	2	2	130	
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\mu_e^{exp}$ ( $\frac{\mu\text{m s}^{-1}}{\text{V cm}^{-1}}$ )	$\mu_e^{teor}$ ( $\frac{\mu\text{m s}^{-1}}{\text{V cm}^{-1}}$ )	$\Delta\epsilon'(0)_{exp}$	$\Delta\epsilon'(0)_{teor}$
25	-3.05	-3.1	23000	22000
35	-3.91	-3.94	26500	26600
40	-4.43	-4.2	30000	29400

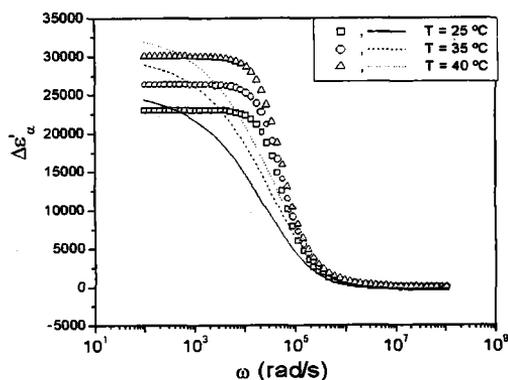


Figura 47: Theoretical predictions of Mangelsdorf and White model (lines) and LFDD data at different temperatures.

C



# Chapter 7: Experimental results: non-spherical particles.

## 7.1 Hematite particles. Effect of pH.

Two samples of hematite, Hem1 and Hem2 (Table 1) were investigated. For low frequencies, the volume fractions were 2% and 1%, respectively, whereas at high frequencies  $\phi$  was 1% and 0.8%. Let us point out that dielectric dispersion measurements in hematite are diffculted by the low surface charge of the particles at natural pH values and the relatively large density of this material, that prevented us from using more concentrated dispersions.

In this chapter we will first present our estimations of zeta potential based on electrophoretic mobility measurements. We will subsequently describe the dielectric dispersion measurements in a broad frequency band. Finally we will discuss the surface conductivity of the particles and its relationship with the predictions of Bikerman's formula.

### 7.1.1 Electrophoretic mobility.

For these suspensions of non-spherical particles, the automatic detection of their true electrophoretic mobility revealed impossible, probably as a consequence of the rotational motion of the spheroids being superimposed to their electrophoretic translation. We used the visual microelectrophoresis apparatus (Zeta-Meter, Inc.) to obtain the results of Fig. 48; the correct  $\text{pH}_{\text{iep}} \approx 7$ , that agree with the visual observation that  $\text{pH} = 7$  corresponds to the maximum colloidal instability of the suspensions, was obtained.

### 7.1.2 Dielectric dispersion. Quadrupole technique.

Figs. 49-51 show the dielectric spectra of suspensions of Hem1 and Hem2 for the whole frequency range studied. The data were fitted to Cole-Cole dispersion functions in the case of Hem1. For Hem2 suspensions, Fig. 50 shows the existence of two relaxations, one at about  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  and the other at  $3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Hence we decide to fit these results with two Debye relaxations, according to:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_1(0) - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\epsilon_2(0) - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_2} \quad (113)$$

whereas the high-frequency data were fitted to a Cole-Cole function. Tables 10 and 11 show the best-fit parameters.

The following features are worth to mention:

1. The axial ratio of Hem1 particles is not large enough for the relaxation times  $\tau_{\parallel}$  and  $\tau_{\perp}$  to be distinguishable. The time displayed in Table 10 must be the average of both relaxation times. On the contrary, such times are well separated in the case of Hem2.
2. The dielectric increment  $\delta\epsilon'(0)$  decreases when we approach the

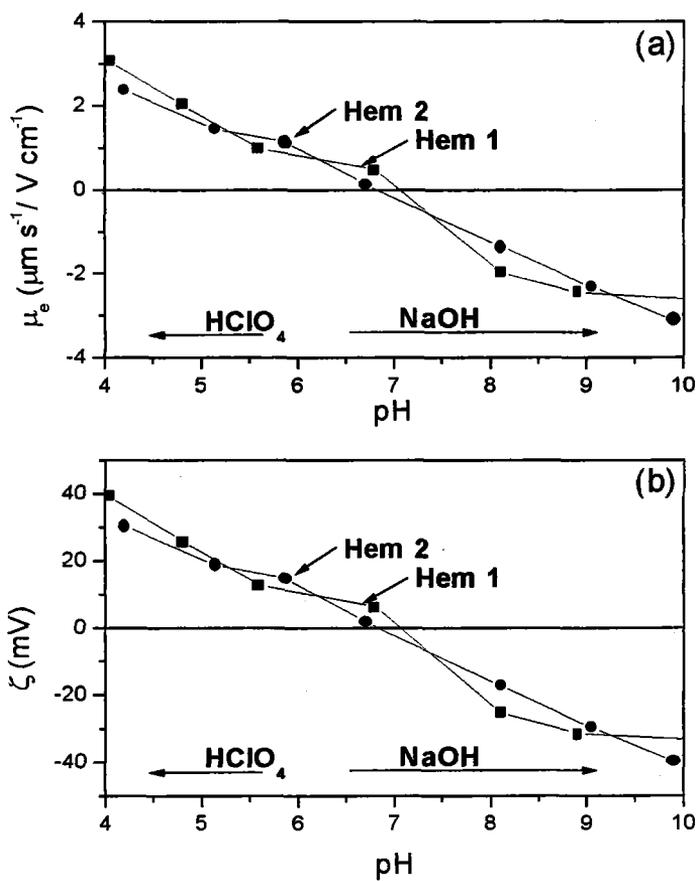


Figura 48: Electrophoretic mobility (a) and  $\zeta$  potential (b) of Hem1 and Hem2 particles as a function of pH, in 0.5 mM NaCl solutions.

vicinity of the isoelectric point (pH 7-8). This is true for both the low- and high-frequency ranges, a clear proof of the EDL origin of both  $\alpha$  and MWO relaxations.

3. In the case of Hem2 suspensions,  $\delta\varepsilon_1(0)$  is larger than  $\delta\varepsilon_2(0)$ ; we can associate  $\delta\varepsilon_1(0)$  and  $\tau_1 (> \tau_2)$  to the  $\alpha$  relaxation for particles oriented parallel to the field. A perpendicular orientation will be characterized by shorter relaxation times and lower displacement currents (lower  $\delta\varepsilon$ ).
4. From our estimations of  $\varepsilon_\infty$ , we obtain  $\varepsilon_p = 27$ , close to the literature value for hematite ( $\varepsilon_p = 25$ , Ref. [89]).
5. No fitting of the data was possible at, or close to the isoelectric point, because of the uncertainty in measurements performed on rapidly sedimentating particles.

### 7.1.3 Dielectric dispersion. Logarithmic derivative (LD) method.

The LD method appeared in principle more suitable for the detection of  $\tau_{\parallel}$  and  $\tau_{\perp}$  as separated times in relaxation spectra. Hence we repeated the data treatment of the dielectric dispersion of Hem1 and Hem2 but now using the LD technique. Fig. 52 corresponds to Hem1 suspensions. Note that at low frequency the EP effects fully mask the sought relaxation, and hence the method could only be used at pH 5, 6 and 7. after eliminating the electrode contribution (of the form  $\propto A\omega^{-m}$ ), the results of Fig. 53 were obtained. Interestingly, the width of the peaks suggests indeed the existence of two  $\alpha$  relaxations. Fig. 52b demonstrates that such separation is more easily observable at high frequencies and in the case of pH 4 and 5.

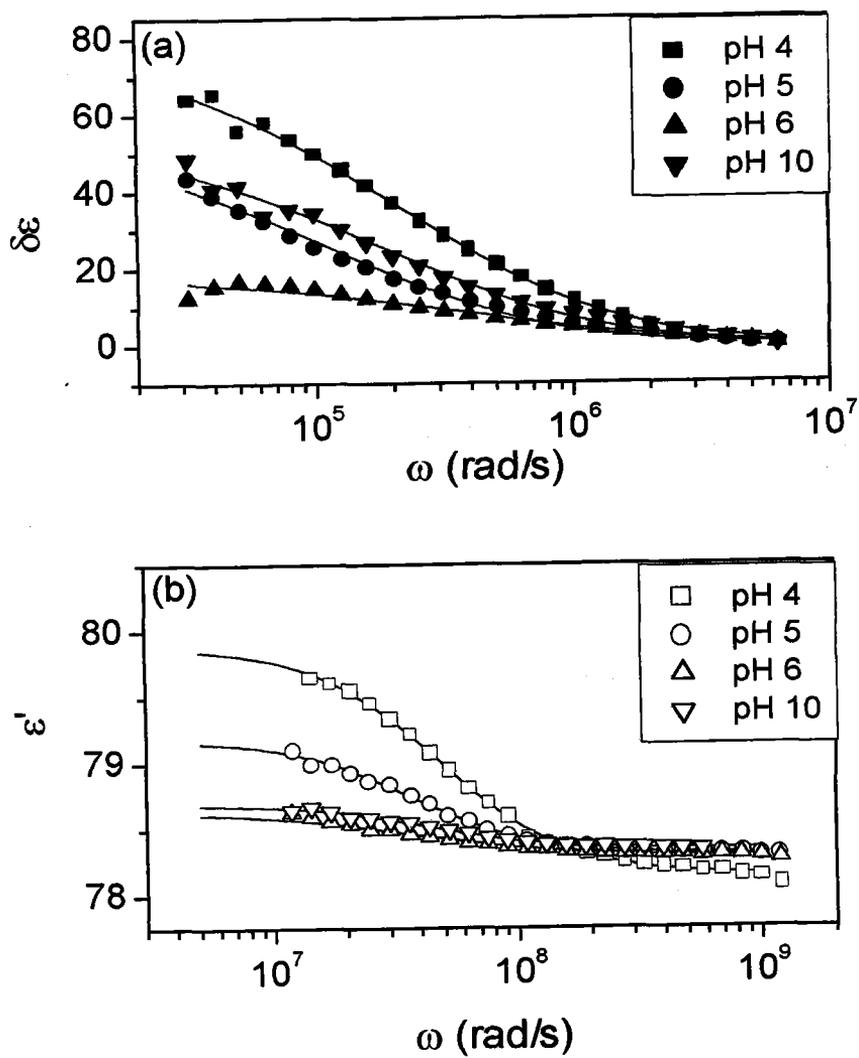


Figure 49: Dielectric spectra of Hem1 suspensions for different pH values. (a) Low frequency; (b) high frequency. Ionic strength: 0.5 mM NaCl.

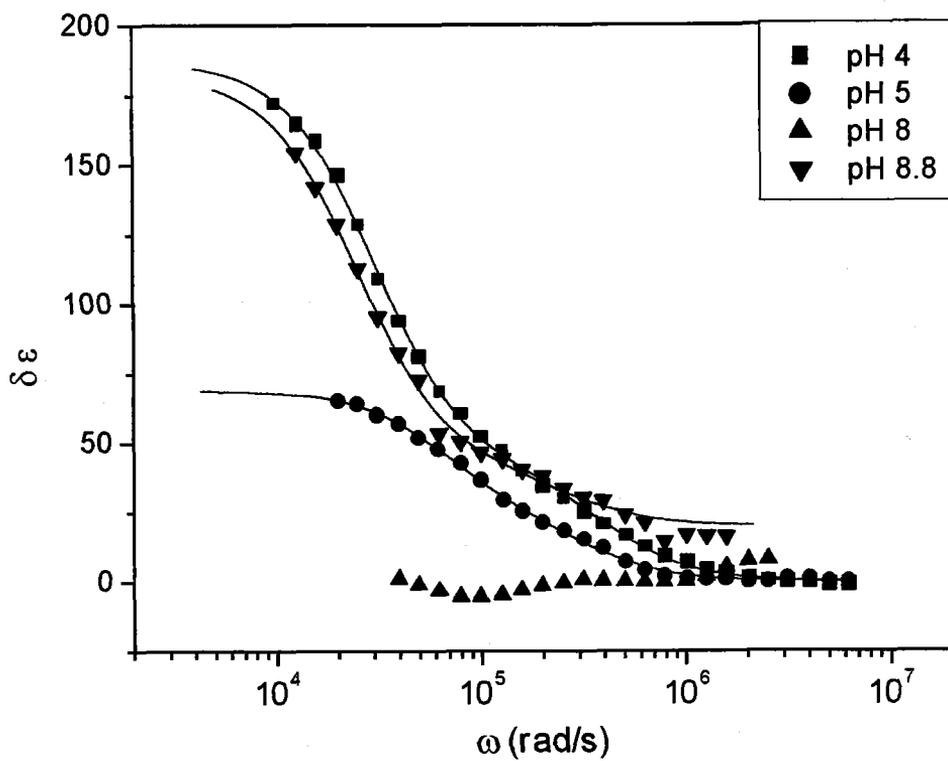


Figura 50: Same as Fig. 49 but for the low frequency dispersion of Hem1.

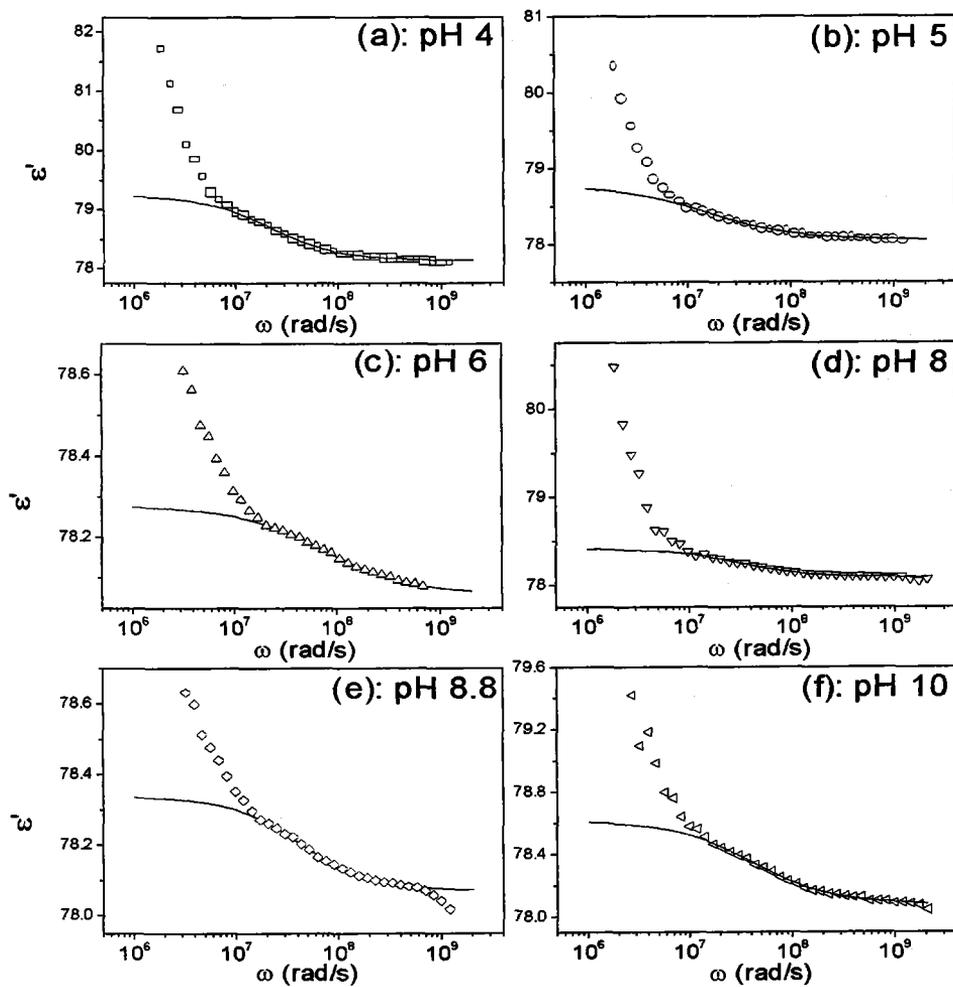


Figura 51: Same as Fig. 50 for high frequency.

Tabla 10: Best-fit parameters of the dielectric constant of Heml suspensions to a Cole-Cole function (data in Fig. 49).

Low frequency				
pH	$\delta\varepsilon(0)$	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )		
5	$87.7\pm 1.3$	$1.98\pm 0.12$		
6	$64\pm 0.2$	$4.8\pm 0.4$		
7	$22.6\pm 0.5$	$1.59\pm 0.14$		
10	$61.8\pm 1.9$	$2.8\pm 1.3$		
High frequency				
pH	$\delta\varepsilon(0)$	$\tau$ (ns)	$\varepsilon_\infty$	$\alpha$
4	$1.77\pm 0.06$	$21.2\pm 0.9$	$78.134\pm 0.014$	$0.08\pm 0.02$
5	$0.88\pm 0.03$	$27.6\pm 1.2$	$78.306\pm 0.007$	$0.06\pm 0.02$
6	$0.36\pm 0.08$	$28\pm 9$	$78.234\pm 0.006$	$0.18\pm 0.06$
10	$0.35\pm 0.02$	$23.5\pm 1.5$	$78.343\pm 0.007$	$0.06\pm 0.04$

Tabla 11: Best-fit parameters of the dielectric constant of Hem2 suspensions to Eq. 113 for low frequency and to a Cole-Cole function at high frequency (Data in Figs. 50 and 51).

Low frequency				
pH	$\delta\varepsilon_1(0)$	$\tau_1$ ( $\mu s$ )	$\delta\varepsilon_2(0)$	$\tau_2$ ( $\mu s$ )
4	$145.5 \pm 1.4$	$32.6 \pm 0.7$	$41.5 \pm 1.2$	$2.55 \pm 0.13$
5	$45 \pm 3$	$14.8 \pm 1.2$	$24 \pm 3$	$3.1 \pm 0.4$
8.8	$141 \pm 7$	$40 \pm 4$	$21 \pm 5$	$3.8 \pm 1.3$
High frequency				
pH	$\delta\varepsilon(0)$	$\tau$ (ns)	$\varepsilon_\infty$	$\alpha$
4	$1.13 \pm 0.03$	$45 \pm 2$	$78.129 \pm 0.005$	$0.181 \pm 0.013$
5	$0.731 \pm 0.09$	$64 \pm 14$	$78.053 \pm 0.007$	$0.278 \pm 0.04$
6	$0.221 \pm 0.015$	$13.1 \pm 0.9$	$78.058 \pm 0.005$	$0.29 \pm 0.04$
8	$0.329 \pm 0.03$	$31 \pm 4$	$78.090 \pm 0.005$	$0.174 \pm 0.04$
8.8	$0.270 \pm 0.014$	$23.6 \pm 1.5$	$78.070 \pm 0.003$	$0.19 \pm 0.03$
10	$0.55 \pm 0.02$	$24.3 \pm 1.6$	$78.072 \pm 0.04$	$0.24 \pm 0.02$

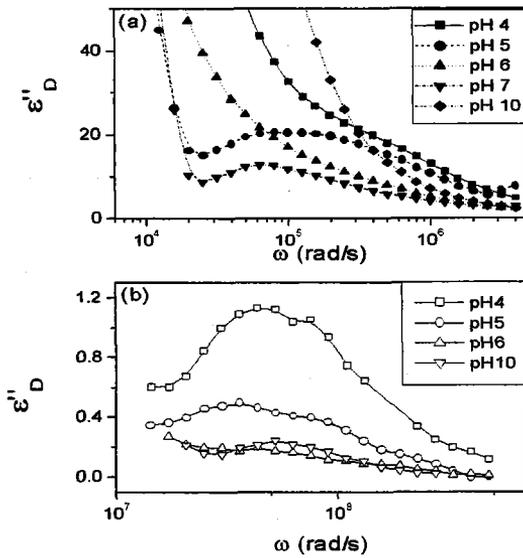


Figure 52: Low-frequency (a) and high-frequency (b)  $\epsilon''_D (= -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \epsilon'}{\partial \ln \omega})$  spectra of Hem1 suspensions.

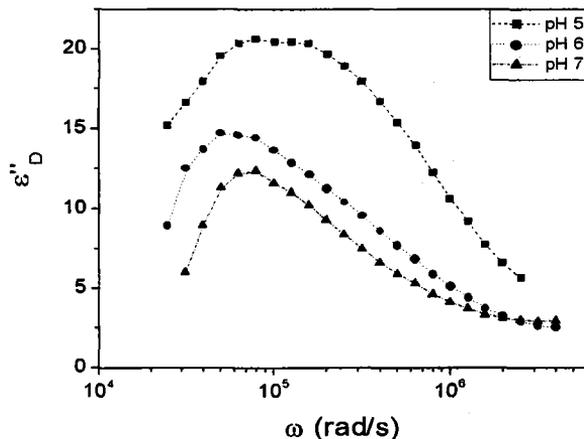


Figura 53: Low frequency values of  $\varepsilon''_D$  after eliminating EP effects where possible in Fig. 52.

The case of Hem2 for low frequency is shown in Fig. 54. As predicted by the model of Grosse *et al.* [55, 56], the separation of  $\tau_{\parallel}$  and  $\tau_{\perp}$  is much more evident, the more so the lower the surface conductivity and/or the larger aspect ratio  $a/b$ . This is also true at high frequencies (Fig. 55), in spite of the small amplitude of the relaxation.

#### 7.1.4 Surface conductivity.

Table 12 shows the surface conductivity of Hem1 particles estimated from the model of Grosse *et al* [55, 56] using the low-frequency dielectric increments. The Table also shows the zeta potential deduced from  $K^{\sigma}$  using Bikerman's equation,  $\zeta_{\alpha}$ , together with that obtained from mobility data. Table 13 contains the data for Hem2 particles. In this case, the distinction between  $\delta\varepsilon_{\parallel}$  and  $\delta\varepsilon_{\perp}$  was possible, so  $K^{\sigma+}$ ,  $K^{\sigma-}$ ,  $K^{\sigma}$  and  $\zeta_{\alpha}$  were calculated

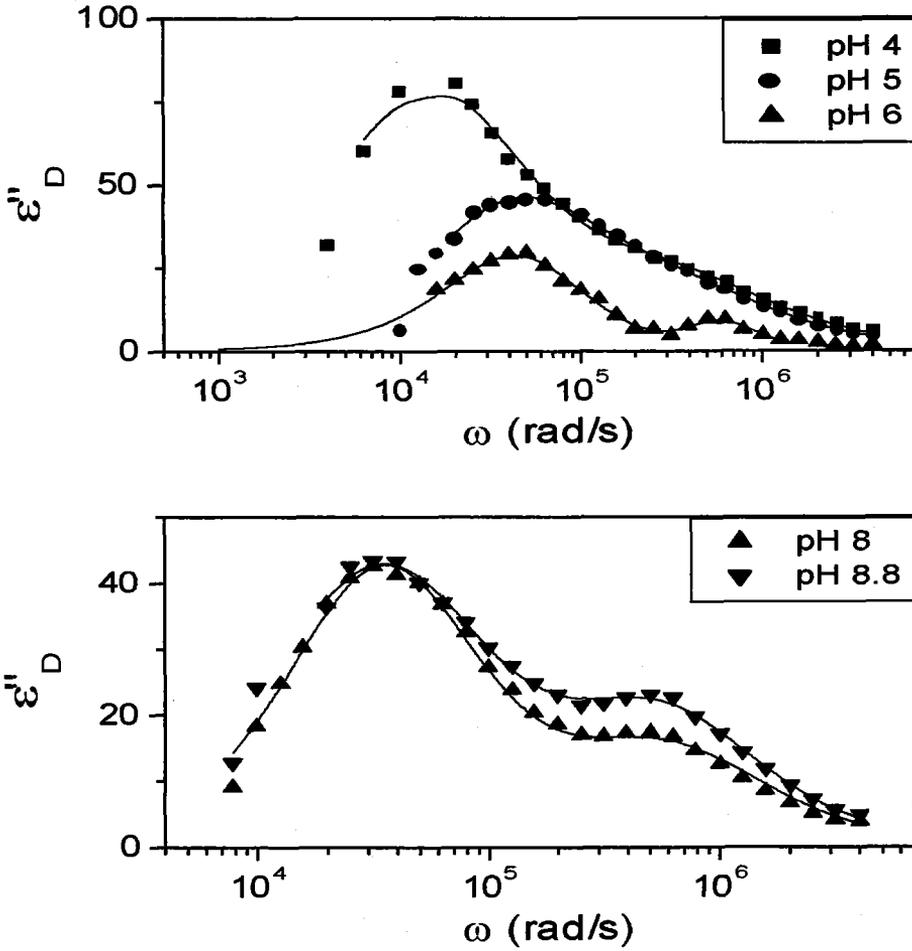


Figura 54: Low-frequency spectra of  $\epsilon''_D$  for Hem2 suspensions.

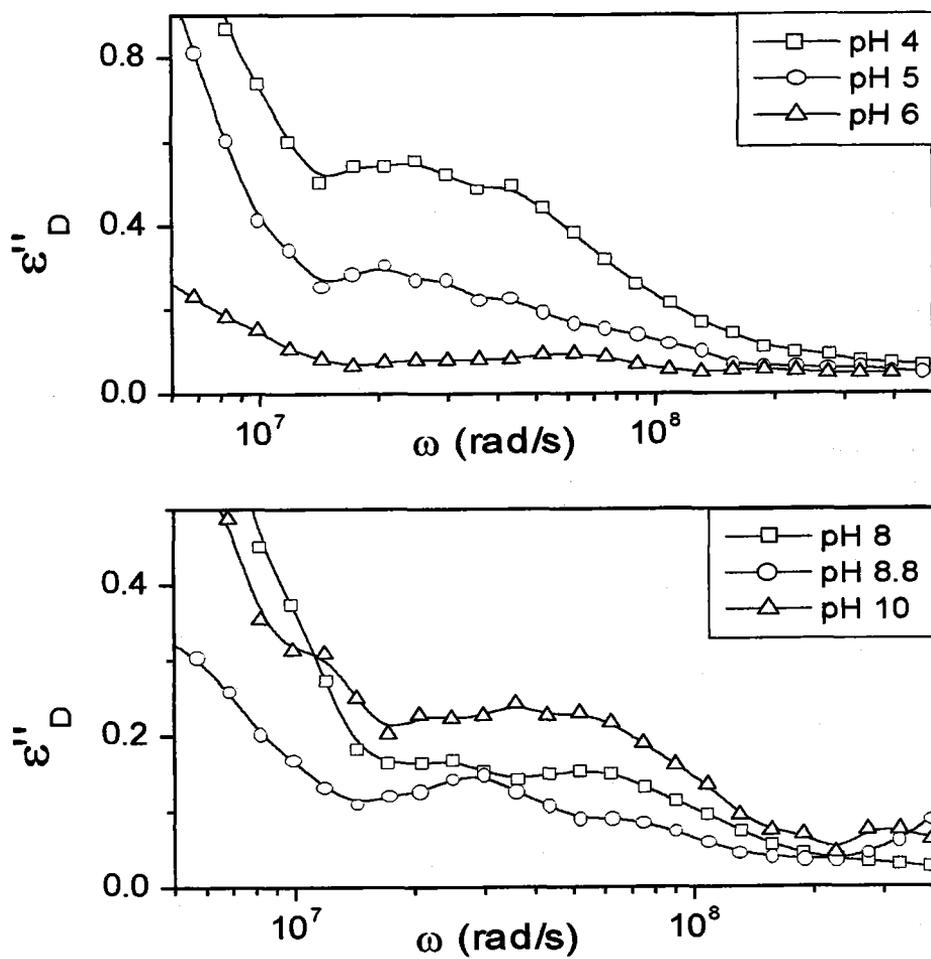


Figura 55: Same as Fig. 54 but for high frequencies.

Tabla 12: Surface conductivity  $K^\sigma$  and zeta potential of Hem1 particles.  $K^{\sigma+}$  (contribution of cations to the conductivity),  $K^{\sigma-}$  (contribution of anions), and  $K^\sigma$  were calculated from  $\delta\varepsilon(0)$  values using Grosse *et al.*'s model.  $\zeta_\alpha$  is the zeta potential corresponding to  $K^\sigma$  according to Bikerman's equation.  $\zeta_\mu$  is the zeta potential from electrophoresis data.

pH	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^\sigma$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta_\alpha$ (mV)	$\zeta_\mu$ (mV)
5	-0.089	0.44	0.35	68.5	26
6	-0.082	0.34	0.25	58.6	13
7	-0.06	0.15	0.091	34.6	6
10	0.28	-0.11	1.67	-60.9	-32

using both relaxations.

From these data, we can conclude that:

1. As a rule, the zeta potential obtained from dielectric measurements is larger than  $\zeta_\mu$ . Note that dielectric spectra do not inform about the sign of  $\zeta$ : we used electrophoresis data to identify that sign.
2. The reason for this overestimation of  $\zeta$  may not be in EP effects: this must be particularly true for  $\delta\varepsilon_\perp$  data, where the relaxation occurs at frequencies where EP must be likely negligible, because of its  $\omega^{-m}$  ( $m > 1$ ) dependence.

Similar conclusions are reached when the MWO relaxation is considered, although now the  $\zeta$  values needed to explain the relaxation amplitudes are even higher (Table 14).

Tabla 13: Same as Table 12, but for Hem2 particles. Data corresponding to parallel and perpendicular orientations were used for the estimation of  $K^\sigma$  and  $\zeta_\alpha$ .

pH	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^\sigma$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta_\alpha$ (mV)	$\zeta_\mu$ (mV)
$\delta\varepsilon_{\parallel}$					
4	-0.12	6.87	6.75	194.8	30.5
5	-0.11	2.63	2.52	148	18.7
6	-0.11	1.44	1.33	119	14.9
8	2.00	-0.15	1.86	-147	-10.2
8.8	2.32	-0.15	2.17	-154	-26.4
$\delta\varepsilon_{\perp}$					
4	-0.08	0.35	0.27	60.5	30.5
5	-0.07	0.279	0.20	52.5	18.7
6	-0.04	0.076	0.037	20.3	14.9
8	0.14	-0.08	0.056	-39.4	-10.2
8.8	0.167	-0.09	0.076	-44.5	-26.4

Tabla 14: Surface conductivity and zeta potential of Hem1 and Hem2 particles, estimated from high-frequency dielectric measurements.

pH	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma}$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta$ (mV)
Hem1				
4	-0.118	8.01	7.89	203
5	-0.115	3.3	3.22	159
6	-0.11	1.75	1.64	128
10	1.75	-0.15	1.61	-140
Hem2				
4	-0.11	2.25	2.14	140
5	-0.11	1.13	1.03	108
6	-0.098	0.68	0.58	86
8	0.91	-0.14	0.78	-110
8.8	0.71	-0.13	0.58	-99
10	1.07	-0.14	0.92	-117

## 7.2 Clay particles.

Although interesting in many aspects, the interpretation of dielectric spectra in clay (sodium montmorillonite particle, NaMt hereafter) is complicated by at least their following properties.

- The particles are extremely non-spherical. they can be modelled as oblate spheroids with  $a = 97.3$  nm and  $b = 1052.5$  nm (aspect ratio 0.093).
- Their surface charge distribution is strongly anisotropic. Hence our analysis must be based on some "effective" surface conductivity in some way an average of the face and edge conductivities.
- Particles can easily form complex structures by face-to-face (FF) edge-to-face (EF) and edge-to-edge (EE) interactions.

### 7.2.1 Real part of the dielectric constant<sup>1</sup>.

Our experimental determinations of  $\epsilon'(\omega)$  covered a frequency range from 0.5 kHz to 1 GHz. Fig. 56 displays a summary of the results. Both the low and high frequency data were fitted to a Cole-Cole function, and Tables 15 and 16 display the best-fit parameters of the distribution function.

From this set of data, we stress the following:

1. There is a very good matching of the end of the low-frequency data and the beginning of the high-frequency spectra.
2. The dielectric increment increases with volume fraction.

---

<sup>1</sup>We found similar results using the LD method.

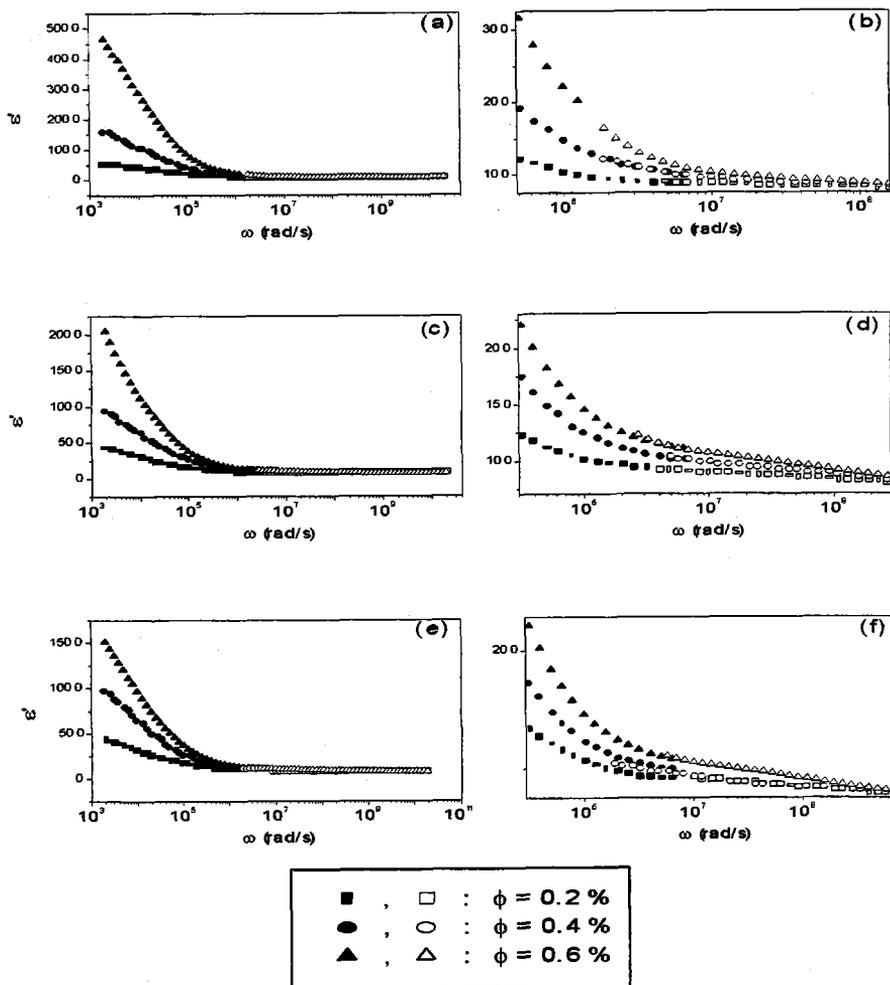


Figure 56: Dielectric spectrum of NaMt in 0.1 mM NaCl solutions. (a), (b): pH = 5; (c), (d): pH 7; (e), (f): pH 9.

Tabla 15: Best-fit parameters of the low-frequency dielectric data of NaMt suspensions to the Cole-Cole function.

pH	$\varepsilon_\infty$	$\delta\varepsilon(0)$	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$\alpha$
$\phi = 0.2\%$				
5	$70 \pm 2$	$610 \pm 10$	$59 \pm 2$	$0.43 \pm 0.01$
7	$78 \pm 1$	$512 \pm 10$	$146 \pm 7$	$0.44 \pm 0.01$
9	$80 \pm 2$	$500 \pm 16$	$110 \pm 10$	$0.48 \pm 0.01$
$\phi = 0.4\%$				
5	$53 \pm 4$	$2047 \pm 20$	$93 \pm 3$	$0.43 \pm 0.01$
7	$72 \pm 2$	$1200 \pm 70$	$123 \pm 6$	$0.45 \pm 0.01$
9	$76 \pm 2$	$1244 \pm 20$	$123 \pm 3$	$0.43 \pm 0.01$
$\phi = 0.6\%$				
5	$33 \pm 10$	$6070 \pm 100$	$116 \pm 5$	$0.39 \pm 0.01$
7	$32 \pm 9$	$3900 \pm 300$	$450 \pm 9$	$0.47 \pm 0.01$
9	$68 \pm 3$	$2070 \pm 30$	$149 \pm 6$	$0.44 \pm 0.01$

Tabla 16: The same as Table 15, but for high-frequency data.

pH	$\epsilon_\infty$	$\delta\epsilon(0)$	$\tau$ (ns)	$\alpha$
$\phi = 0.2\%$				
5	$77.5 \pm 0.15$	$9.8 \pm 0.4$	$6.1 \pm 0.6$	$0.34 \pm 0.02$
7	$78.06 \pm 0.17$	$12.3 \pm 0.5$	$10.9 \pm 0.4$	$0.31 \pm 0.02$
9	$77.8 \pm 0.5$	$13.2 \pm 1.1$	$9.2 \pm 0.8$	$0.33 \pm 0.05$
$\phi = 0.4\%$				
5	$76.94 \pm 0.17$	$17.0 \pm 0.5$	$6.2 \pm 0.2$	$0.29 \pm 0.02$
7	$76.9 \pm 0.3$	$24.2 \pm 0.8$	$10.7 \pm 0.4$	$0.33 \pm 0.02$
9	$76.7 \pm 0.6$	$23.6 \pm 1.4$	$6.5 \pm 0.4$	$0.29 \pm 0.03$
$\phi = 0.6\%$				
5	$76.2 \pm 0.2$	$23.5 \pm 0.6$	$5.9 \pm 0.2$	$0.29 \pm 0.02$
7	$74.2 \pm 0.5$	$35 \pm 2$	$11.5 \pm 1.4$	$0.48 \pm 0.02$
9	$76.4 \pm 0.5$	$19.8 \pm 1.5$	$7.7 \pm 0.8$	$0.37 \pm 0.04$

3. Recall that the value of  $\epsilon_\infty$  in the low-frequency fit should coincide  $\delta\epsilon(0) + \epsilon_\infty$  of the high-frequency range. The Tables indicate that this condition is not fulfilled, most probably as a consequence of the limited accuracy of the Cole-Cole function in describing the true relaxation spectra.

## 7.2.2 Dielectric dispersion as a probe of the structure of NaMt particles.

Fig. 57(a) shows the behavior of the low-frequency dielectric increment,  $\delta\epsilon(0)$  as a function of the volume fraction,  $\phi$ , and the pH of the suspensions. The change in  $\delta\epsilon(0)$  with pH does not follow the classical DeLacey-White's predictions in these aspects:

- It is too large, and does not correspond to the small  $\zeta$  changes experimentally detected [93].
- It should be minimum for pH= 7, when the NaMt edges are approximately neutral.
- $\delta\varepsilon(0)$  is linearly dependent on  $\phi$  only at pH 9, whereas it should behave so at all pH values.

These are indications of the very particular behavior of NaMt particles in suspension. Recall the constant negative charge on faces and the pH-dependent charge on edges with a  $\text{pH}_{\text{iep}}$  close to 7. Hence we expect that at pH 9 all interactions (EE, FF, and EF) will be repulsive, and that aggregation of the particles will be unlikely. On the contrary, at pH 7 and, mainly, at pH 5, attractive interactions between edges and faces are likely, with formation of "house of cards" structures. For these reasons, only at pH 9 can we expect that NaMt particles stay in suspensions as individual plates. Hence the linearity between  $\delta\varepsilon(0)$  and  $\phi$  observed at that pH. At pH 5 and 7 aggregation will provoke larger "effective particle sizes" and hence larger (and non-linearly dependent on  $\phi$ ) dielectric increments. These reasonings also apply to the explanation of the behavior of  $\omega_\alpha$  in Fig. 57(b).

High frequency data are shown in Fig. 58. As in other cases, EP effects can perturb the data even though they must have decreased by a large amount at such high frequencies; note, however, that the amplitude of the MWO relaxation is small. After fitting a potential dependence  $A\omega^{-m}$  to the lowest frequencies and subtracting it from raw data, we could estimate  $\delta\varepsilon(0)$  as a function of pH and volume fraction (Fig. 59), and also the relaxation times  $\tau_{MWO}$  in the same conditions (Fig. 60). Note that  $\tau_{MWO}$  is maximum at pH 7, in agreement with the fact that the MWO relaxation time increases when  $K^\sigma$  (and, then,  $K_p$ ) decreases. Then, we would expect the higher dielectric increment at pH 5 and 9. As particles are so big

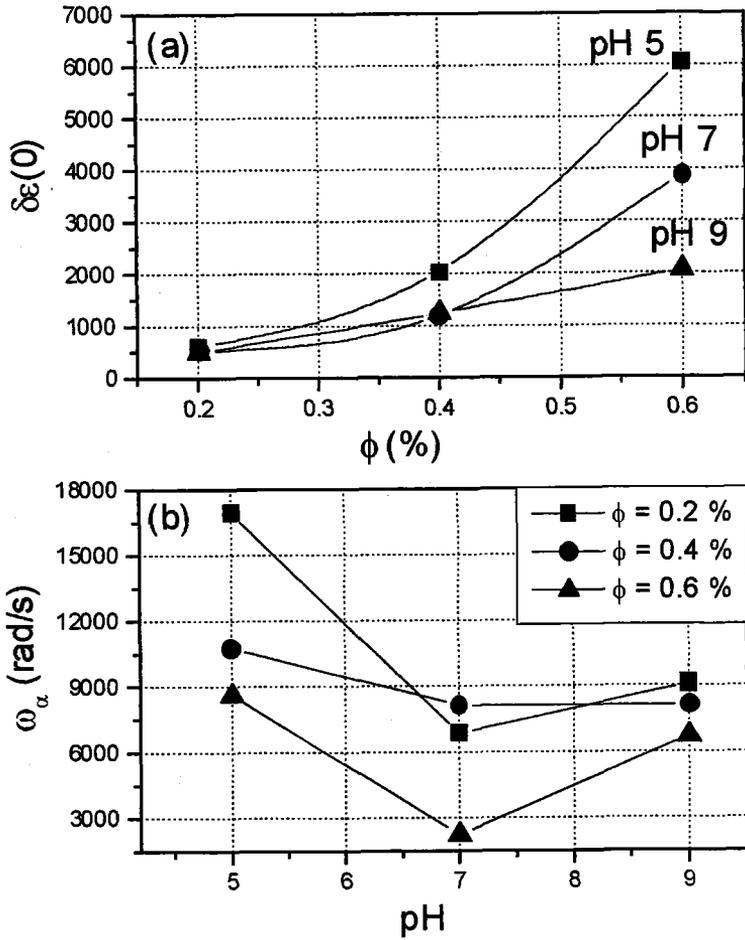


Figura 57: Low frequency dielectric increment (a) and relaxation frequency (b) of NaMt suspensions as a function of pH and volume fraction.

( $\sim 1\mu\text{m}$ ), we have small values of  $K_p$ , probably smaller than the electrolyte conductivity. As  $K_p$  increases, the difference between the latter and the electrolyte conductivity will decrease, hence, giving a decrease in  $\Delta\varepsilon(0)$ , as we see in Fig. 59.

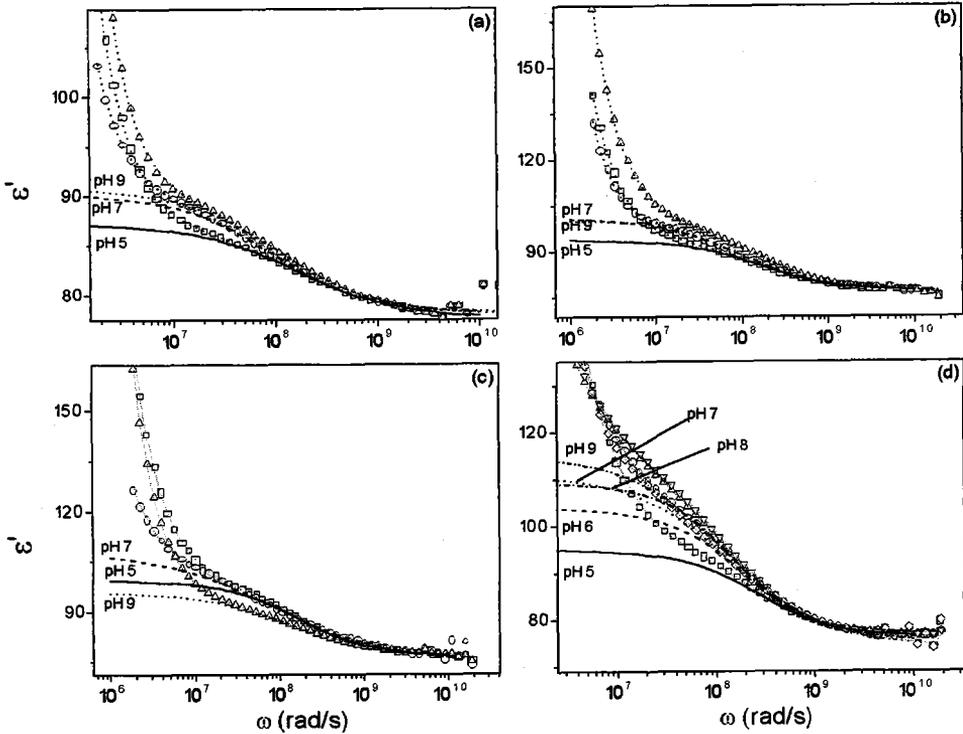


Figure 58: High-frequency dielectric spectra of NaMt suspensions for the pH values indicated. Volume fraction (%): (a), 0.2; (b), 0.4; (c), 0.6; (d), 0.8.

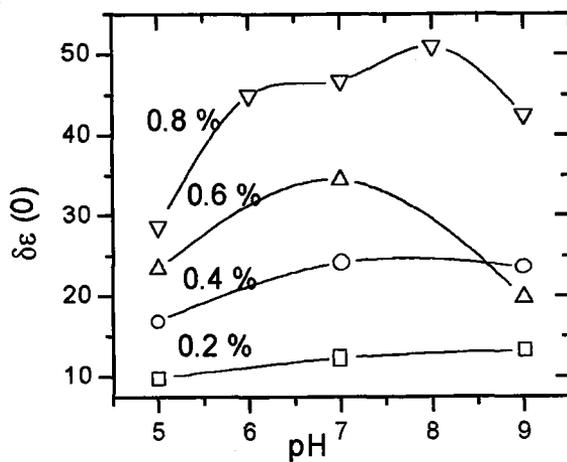


Figura 59: Amplitude of the high-frequency dielectric relaxation of NaMt suspensions as a function of pH and volume fraction.

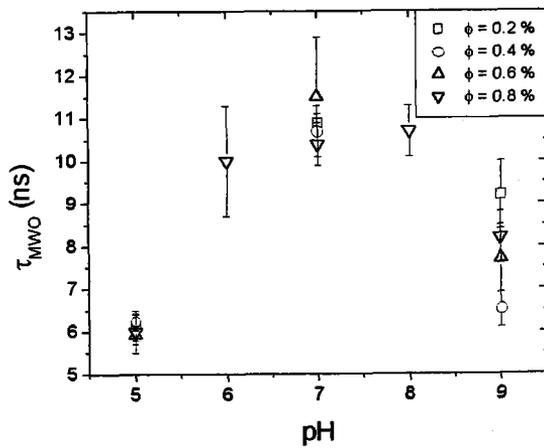
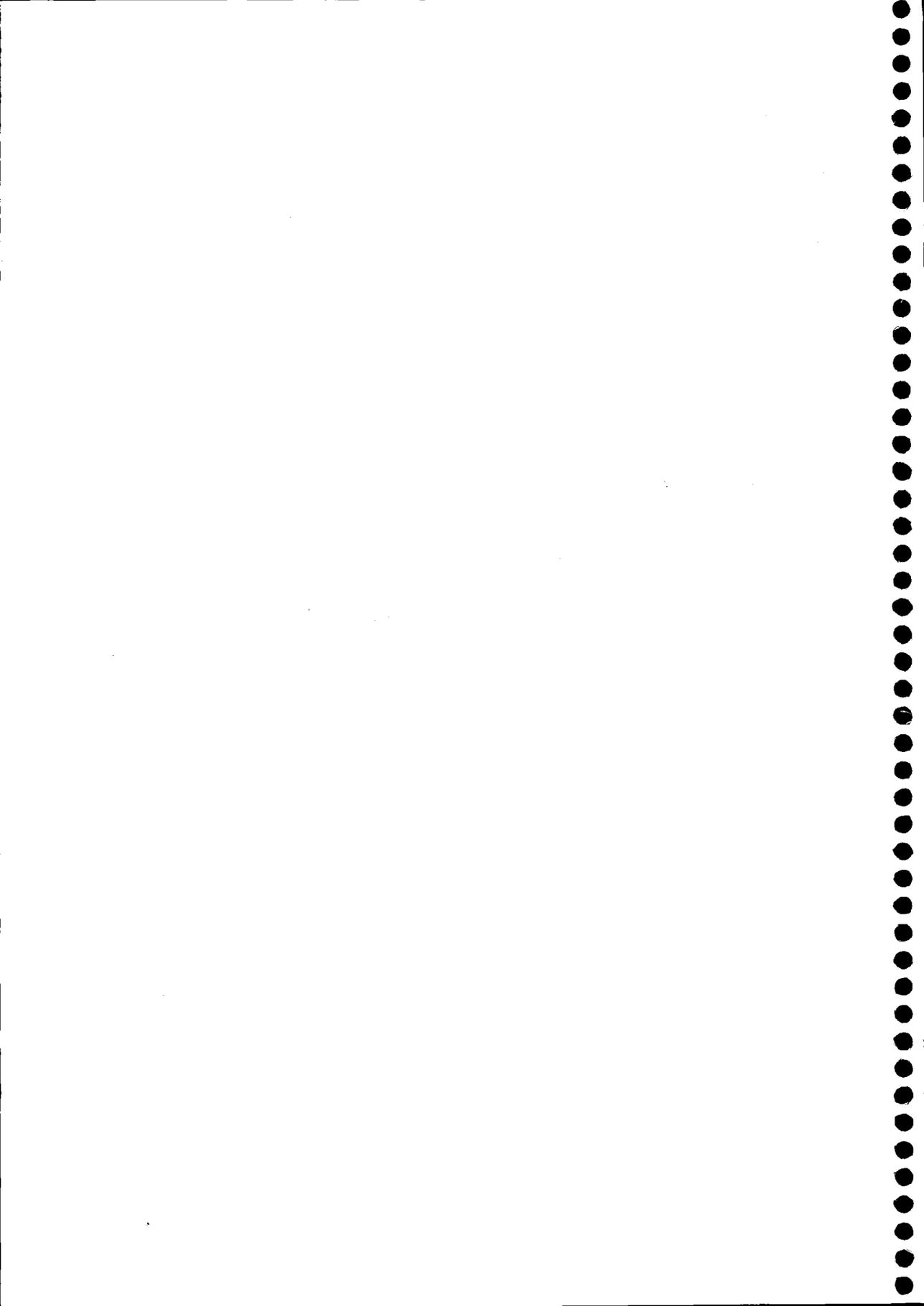


Figura 60: Same as Fig. 59, but for characteristic MWO relaxation times.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos y Plan de trabajo . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Fenómenos electrocinéticos.</b>	<b>9</b>
2.1	Doble capa eléctrica. Estructura en el equilibrio. . . . .	11
2.2	Estructura de no equilibrio de la doble capa eléctrica. . . . .	18
2.3	Fenómenos electrocinéticos: electroforesis . . . . .	26
2.3.1	El coeficiente dipolar en la movilidad electroforética . . . . .	27
2.4	Fenómenos electrocinéticos: Relajación dieléctrica. . . . .	29
2.4.1	Concepto de constante dieléctrica . . . . .	29
2.4.2	La constante dieléctrica en suspensiones coloidales. Relación con el coeficiente dipolar. . . . .	33
2.4.3	La constante dieléctrica en el dominio de la frecuencia . . . . .	35
2.4.4	Relajación dieléctrica en suspensiones coloidales . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Modelos teóricos.</b>	<b>43</b>
3.1	Partículas esféricas . . . . .	47



# Capítulo 1

## Introducción.

Aunque mediante muy diversos mecanismos, en la gran mayoría de los casos las partículas coloidales en suspensión adquieren carga eléctrica superficial al ponerse en contacto con un medio polar como el agua. La existencia de esta carga superficial resulta ser fundamental para explicar cualquier propiedad macroscópica de la suspensión. Dada su importancia, se han dedicado numerosos estudios a la estructura de la atmósfera iónica (doble capa eléctrica) que rodea a la partícula en condiciones de equilibrio, pero en el trabajo que se propone nos centramos en su comportamiento cuando se le perturba mediante un campo externo (Refs. [1-3]). Típicamente, los tiempos característicos de los procesos de relajación subsiguientes están en torno a los microsegundos, por lo que su estudio puede realizarse en el dominio de la frecuencia utilizando técnicas de espectroscopía dieléctrica de suspensiones coloidales. El objetivo en este caso es la medida de la respuesta dieléctrica de la suspensión en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

Todos los modelos que intentan describir la respuesta dieléctrica de un sistema coloidal, están basados en el mismo conjunto de ecuaciones fundamentales de la electrocinética, que sirven también para describir

otros fenómenos relacionados, que en conjunto se conocen como fenómenos electrocinéticos. Para su análisis, se deben resolver las ecuaciones que gobiernan el flujo de iones y de disolvente alrededor de la partícula. Una vez hecho esto, se podría examinar la validez de las diferentes teorías realizando comparaciones entre los resultados obtenidos utilizando diferentes técnicas electrocinéticas. Usualmente, uno de los parámetros que caracterizan la estructura de la doble capa en equilibrio es el valor del potencial eléctrico en la zona próxima a la partícula en la que el líquido puede moverse respecto de ella (plano de deslizamiento). Este potencial es conocido como potencial zeta. En electroforesis esta magnitud se relaciona con la movilidad electroforética experimental a través de modelos teóricos, basados en las ecuaciones fundamentales. Lo mismo sucede con la respuesta dieléctrica experimental, que puede también utilizarse para encontrar el potencial zeta.

Pero el interés de la caracterización dieléctrica de una suspensión no se limita a la comparación entre teoría y experimento: la espectroscopía dieléctrica es en sí misma una técnica insustituible en muchos casos para la caracterización de la doble capa eléctrica (Ref. [4]). De hecho, las citadas medidas parecen ser mucho más sensibles que la electroforesis a las características superficiales de la partícula: así, mientras que la electroforesis es relativamente poco sensible a la concentración de electrolito en el medio, la constante dieléctrica puede cambiar hasta en un orden de magnitud si se varía dicha concentración en un intervalo razonable (por ejemplo, 0.1 a 1 mM). Otro tanto cabe decir del efecto de la geometría de la partícula -tamaño y forma- sobre ambas magnitudes.

Además, es usual encontrar incompatibilidad entre los resultados que se obtienen mediante movilidad y dispersión dieléctrica, lo cual lleva a la incorporación del efecto de una conductividad adicional debida a los iones situados en la capa de estancamiento hidrodinámico sobre la movilidad y la constante dieléctrica. Esto lo contemplan diversos autores de manera

teórica (Refs. [5-18]). El análisis paralelo de la movilidad electroforética y la constante dieléctrica compleja pueden proporcionar un análisis más detallado de los fenómenos que tienen lugar en la DCE.

En resumen, el hecho de que se puedan realizar medidas de constante dieléctrica en un intervalo amplio de frecuencias supone sin duda obtener una información más amplia que la correspondiente a un solo parámetro, como es la movilidad electroforética; esto es así porque distintas variables pueden afectar al mecanismo de polarización de la doble capa de modo distinto según sea la frecuencia: así, determinada propiedad se podría obtener del conocimiento de la constante dieléctrica en una banda de frecuencia determinada, mientras otra característica resultaría de los datos estimados a otras frecuencias. Por ejemplo, a bajas frecuencias, el movimiento de los iones (y por tanto, la conductividad) es el que rige el comportamiento de la suspensión, mientras que a altas frecuencias los iones no son capaces de seguir el campo y sólo tiene lugar una polarización electrónica (Ref. [19]).

Pero no sólo es interesante el estudio de la respuesta dieléctrica en aspectos de tipo fundamental. Desde un punto de vista aplicado, la medida de espectros de relajación dieléctrica está encontrando cada vez mayor aplicación en la investigación de procesos de formación de estructuras en las interfases de separación entre los componentes de un sistema, así como de sus cambios estructurales bajo influencias externas. Así, por ejemplo, se ha demostrado que las técnicas dieléctricas constituyen una excelente herramienta para monitorizar, de manera prácticamente no invasiva, el crecimiento de células en cultivo (Refs. [20, 21]). El análisis de la dispersión dieléctrica suministra información sobre la concentración de células, la capacidad de su membrana, y la conductividad y permitividad citoplasmática. Las ventajas del método con respecto a las técnicas convencionales de estimación de la biomasa microbiana, estriban sobre todo en su aplicabilidad en tiempo real, incluso a sistemas turbios u opacos, y en

su carácter no destructivo. Desde otro punto de vista, se han utilizado medidas de relajación dieléctrica en tejidos como paso previo al cálculo de la intensidad de los campos eléctricos internos que se generan después de exponer un organismo a los efectos de radiaciones electromagnéticas no ionizantes; el estudio puede ser importante en este contexto en conexión con el desarrollo de aplicaciones terapéuticas y de diagnóstico de este tipo de radiación. Desde un punto de vista más fundamental, el análisis de las propiedades dieléctricas de tejidos suministra información útil acerca de los efectos de los campos eléctricos en los organismos vivos (Ref. [22]), un tema de gran actualidad, como se sabe.

Además, en el campo de la biotecnología han encontrado aplicación los estudios dieléctricos. Se puede mencionar su uso en la ciencia y tecnología farmacéutica (Ref. [23]), como técnica de control de calidad en la producción de fármacos, en la detección del nivel de incorporación de fármacos a liposomas, o en el análisis de geles y sistemas semisólidos (Ref. [24]). Desde un punto de vista tecnológico, las técnicas dieléctricas han encontrado aplicación igualmente en la caracterización de fluidos electrorreológicos, capaces de sufrir cambios rápidos y reversibles de sus propiedades viscoelásticas en presencia de campos eléctricos (Ref. [25]).

En suma, la técnica de espectroscopía dieléctrica puede ser extremadamente útil en multitud de aspectos relacionados con la interfase sólido/líquido. Como en tantos otros campos de la ciencia, la información crecerá a medida que se sigan desarrollando tanto sus aspectos teóricos como experimentales.

Sin embargo, el tratamiento teórico del problema es muy complejo (Refs. [1, 2, 15, 26-28]), y lo mismo se puede decir de la obtención de datos experimentales fiables. De hecho, todavía persisten incógnitas relacionadas con la tremenda discrepancia existente entre los resultados predichos por la teoría y lo que realmente se mide en el laboratorio, aunque se utilicen

tratamientos teóricos rigurosos. Por otro lado, si se desea que el estudio de la respuesta dieléctrica amplíe su campo de aplicación, su investigación debe extenderse a situaciones más próximas a las que con frecuencia se presentan en la práctica: partículas de forma no esférica.

Éstas presentan el interés añadido de aproximarnos aún más a situaciones reales (suspensiones de origen natural, sistemas formados por partículas magnéticas anisótropas para el registro de audio y vídeo,...) en las que no siempre es posible (y a veces no interesa) disponer de partículas con simetría esférica. Como se puede suponer, el problema teórico que se introduce se complica considerablemente y de hecho hay escasas soluciones, todas aproximadas. Sin embargo, es de esperar que el comportamiento de estos sistemas en presencia de campos eléctricos alternos presente aspectos que no se encontrarán en suspensiones de partículas esféricas, tales como efectos de orientación o existencia de al menos dos tiempos de relajación característicos asociados con la anisotropía de las partículas. Por ello su estudio puede ser de interés también desde un punto de vista fundamental.

Se ha prestado especial atención por parte de distintos investigadores a la producción de partículas elipsoidales o aciculares de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Refs. [29, 30]). Una de las razones de este interés es que las partículas de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  pueden transformarse en magemita,  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ref. [29]), material muy utilizado en los aparatos de grabación (audio y vídeo) debido a sus buenas propiedades magnéticas (los mejores dispositivos de grabación requieren partículas anisométricas magnéticas aciculares, de tamaño, razón axial y cristalinidad definidos). El aspecto que más nos interesa en este trabajo es que tales partículas podrían servir como modelos para el estudio de distintas propiedades en geometrías que, aunque controladas, son distintas de la esférica.

En cuanto a las arcillas, es sabido que constituyen, junto con los óxidos metálicos, las partículas coloidales inorgánicas más abundantes en

los sistemas acuáticos (Ref. [31]). Los coloides de arcilla intervienen en el comportamiento de los materiales dispersos en las aguas superficiales y en la movilidad coloidal en suelos y acuíferos subterráneos (Refs. [31-37]) y pueden mejorar el transporte de contaminantes adsorbidos, proceso que está recibiendo mucha atención en las últimas décadas (Refs. [35, 37]). Las arcillas intervienen en la estabilidad estructural del suelo siendo los componentes más activos de los agregados del mismo (Refs. [31, 33, 37]). La sedimentación de arcilla en los suelos puede dar como resultado la formación de depósitos superficiales que reducen la filtración del agua y favorecen la erosión. Además de su interés medioambiental y en edafología, los minerales de arcilla se utilizan de forma extensa en muchas aplicaciones tecnológicas. Son componentes claves en la formulación de productos cerámicos, cementos, fluidos de relleno, pinturas, cosméticos, productos farmacéuticos y papel entre otros (Refs. [31, 38, 39]).

La arcilla que se estudia en este trabajo es la montmorillonita sódica, interesante por su capacidad de hinchado en medio acuoso, su habilidad para adsorber cantidades significativas de polielectrolitos y polímeros en su superficie, y porque forma en agua geles con propiedades viscoelásticas, incluso para concentraciones de arcilla relativamente bajas.

Respecto a la determinación experimental de la constante dieléctrica, uno de los principales problemas es el efecto parásito asociado a la polarización de la interfase electrodo - disolución. El método normalmente utilizado para minimizar ese efecto es el uso de una célula de medida con electrodos de separación variable (Ref. [40]). Pero aún así es casi imposible, con esa técnica, eliminarlo completamente; por ello se analizarán las posibles técnicas de calibrado que, para las distintas fuerzas iónicas, aseguren que realmente se está midiendo la contribución de la suspensión, sin perturbación de electrodos, cables, conexiones, etc.

## 1.1 Objetivos y Plan de trabajo

En esta Memoria nos proponemos, en primer lugar, revisar los fenómenos asociados a la aplicación de un campo eléctrico a una suspensión coloidal y algunos de los modelos teóricos mejor fundamentados y más ampliamente admitidos acerca de la respuesta dieléctrica de un sistema coloidal diluido, analizando un amplio intervalo de frecuencia y diferentes geometrías de la partícula. Además, estableceremos las bases para incorporar al modelo estándar la posibilidad de conducción y polarización en la parte interna de la doble capa. Esto se expondrá en los **Capítulos 2 y 3**.

En la primera parte del **Capítulo 4** describiremos la estructura así como las principales características de los materiales estudiados. El objetivo principal será describir la geometría y el tamaño de cada tipo de partículas, así como determinar los mecanismos de carga superficial en cada caso. En la segunda parte del capítulo se detallarán los métodos de medida utilizados. Este es un aspecto esencial para conocer el rango de aplicabilidad de cada dispositivo y localizar y eliminar los posibles efectos parásitos que, particularmente en el caso de las medidas de constante dieléctrica, pueden afectar profundamente las medidas.

Se dedica el **Capítulo 5** a la principal fuente de error en los dispositivos de medidas dieléctricas: la polarización de electrodos. Sobre esta base se analizarán las técnicas disponibles para minimizarla, las ya establecidas y utilizadas más ampliamente y una nueva hasta ahora no utilizada en este contexto: la derivada logarítmica. Ésta es particularmente interesante, por un lado para discernir en muchos casos entre polarización de electrodo y la posible conducción en la parte interna de la DCE (Capítulo 6), y por otro lado describir con más detalle los fenómenos electrocinéticos que tienen lugar en el caso de partículas no esféricas (de hecho, en el Capítulo 7 podremos detectar la existencia de dos fenómenos de relajación asociados a las dos

principales orientaciones de la partícula).

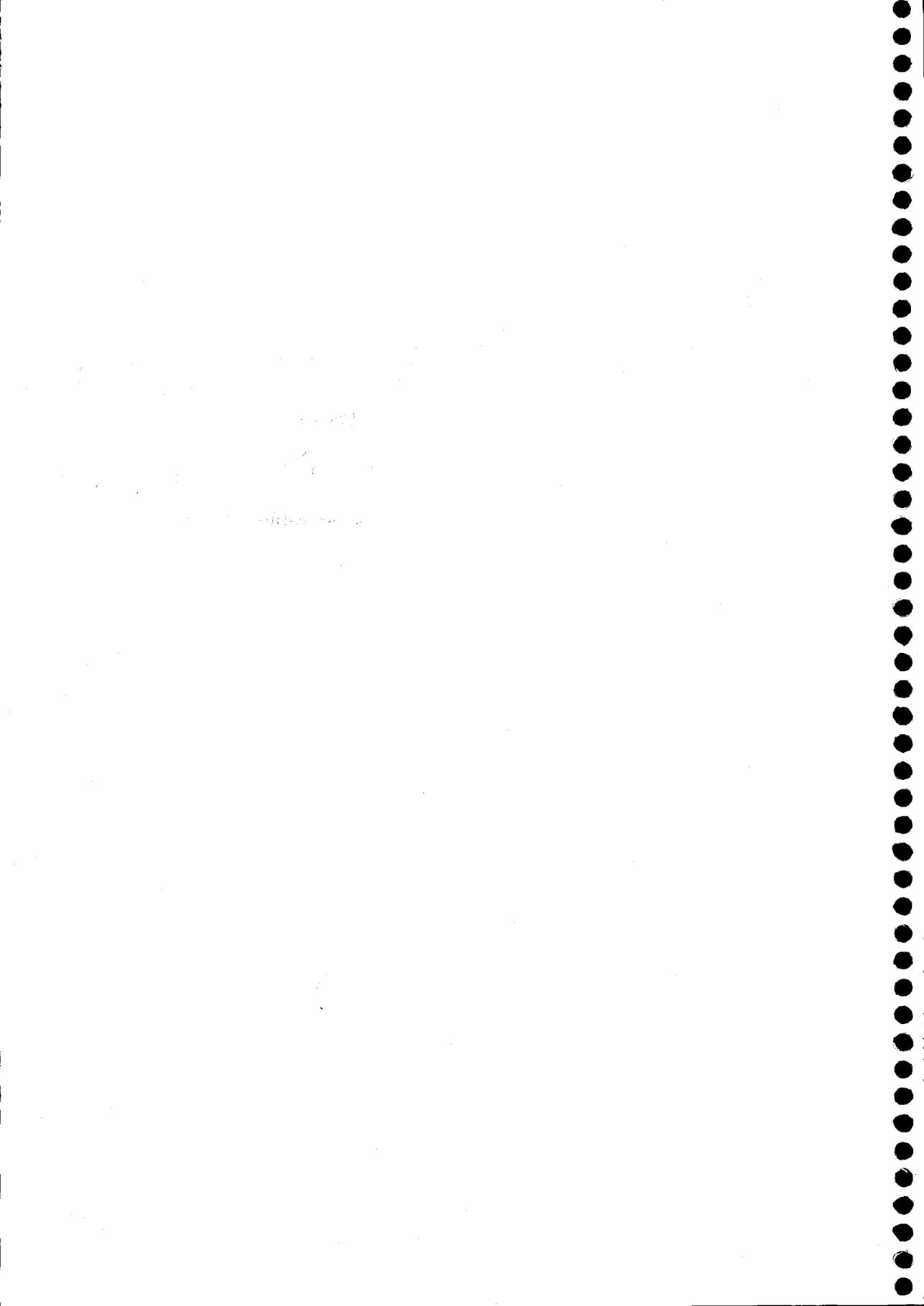
En los **Capítulos 6 y 7** se expondrán los resultados experimentales de esta Memoria. En el primero estudiaremos distintos sistemas de partículas esféricas. Nos centraremos en dos problemas a los que tradicionalmente se ha prestado poca atención en el análisis dieléctrico de suspensiones. El primero tiene que ver con el efecto de la naturaleza del coión (ión con el mismo signo de carga que la partícula). Se utilizarán dos tipos de látex, etilcelulosa y politetrafluoroetileno, con el objetivo en este caso es revisar una aproximación muy generalizada en la bibliografía: considerar despreciable el efecto del coión. En la segunda sección el objetivo será analizar el efecto *real* de la temperatura sobre las propiedades de la DCE, tanto de la parte externa como la parte interna. Como veremos, esto nos permitirá saber algo más sobre la prácticamente desconocida capa de Stern así como sobre los modelos teóricos que predicen su comportamiento. Se escoge para ello un sistema coloidal de partículas de látex de poliestireno.

Por último, en el **Capítulo 7** el estudio se centra en sistemas diluidos de partículas de forma no esférica de arcilla y hematita. En el primer caso, veremos que la espectroscopía dieléctrica proporciona información sobre la estructuración y carga de la partícula. En el segundo caso, se analiza el efecto de la variación de carga sobre el espectro dieléctrico tan peculiar que se encuentra.

## Capítulo 2

# Fenómenos electrocinéticos.

*Se describen en este capítulo los principales fenómenos asociados a la interfase partícula-disolución que vamos a estudiar en este trabajo. Por un lado se describe la doble capa eléctrica (DCE) de equilibrio y por otro los principales fenómenos que tienen lugar al aplicar un campo eléctrico. De entre éstos nos centramos en dos: electroforesis y espectroscopía dieléctrica. El primero de ellos se estudia en sus aspectos generales. El segundo se describe con más detalle, estudiando su relación con los parámetros de la DCE de no equilibrio.*



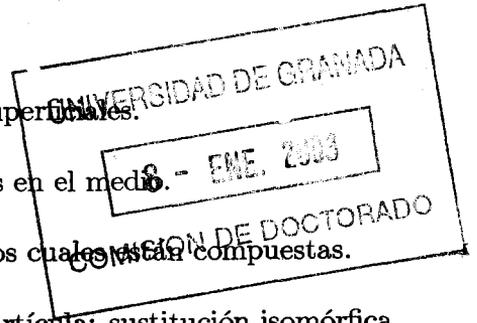
## 2.1 Doble capa eléctrica. Estructura en el equilibrio.

La mayoría de las sustancias adquieren carga eléctrica cuando se ponen en contacto con un medio polar como el agua. Posibles mecanismos de carga son (Refs. [3, 27, 41, 42]):

- Disociación de grupos ionogénicos superficiales.
- Desigual adsorción de iones disueltos en el medio.
- Desigual disolución de los iones de los cuales están compuestas.
- Defectos en la red cristalina de la partícula: sustitución isomórfica.
- Adsorción de tensioactivos. Así adquieren carga muchos polímeros. Sobre su superficie tienen adsorbido un tensioactivo que le proporciona la carga a la partícula (es la carga responsable de la estabilización de estas suspensiones coloidales).

Sea cual sea el mecanismo (y podrían darse varios), la carga neta superficial debe ser compensada por iones situados en las proximidades de la partícula para que así se mantenga la electroneutralidad del sistema. La carga superficial y la carga debida a los iones que se distribuyen alrededor para compensarla forman la doble capa eléctrica, a la cual nos referiremos en lo que sigue con las siglas *DCE*.

Cerca de la superficie o sobre ella misma se encuentran las cargas responsables de la carga superficial cuya densidad representaremos por  $\sigma_0$ , llamada carga valorable (ver Fig. 2.1). Inmediatamente después de éstas, puede haber iones adsorbidos específicamente; su distancia a la superficie será del orden de un radio iónico, dado que se asume que estas cargas están parcialmente deshidratadas en la dirección de la superficie. El plano



donde se suponen están localizadas estas cargas, llamado "plano interior de Helmholtz" (IHP), se encuentra a una distancia  $\beta_1$  de la superficie y su densidad de carga será  $\sigma_{int}$ . Los iones interactúan con la superficie por fuerzas electrostáticas y/o 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 (Ref. [42]). Debido a la falta de información sobre esta parte interna de la atmósfera iónica que rodea a las partículas (llamada "capa de Stern" o "parte interna de la doble capa"), el tratamiento suele estar siempre ligado a un conjunto de hipótesis más o menos realistas. Es usual considerarla como un condensador de placas plano-paralelas, donde las placas son la superficie de la partícula de densidad de carga  $\sigma_0$  y el plano interior de Helmholtz de densidad de carga  $\sigma_{int}$  separados una distancia  $\beta_1$  por un medio de constante dieléctrica  $\epsilon^{int}$ .

Además, a distancias superiores a un radio de ión hidratado  $\beta_1 + \beta_2$  (OHP, "plano exterior de Helmholtz", Fig. 2.1) hay iones que interactúan sólo eléctricamente con la carga de la superficie. Debido a que esta interacción es más débil las colisiones con las moléculas del medio les afectan de modo significativo y por tanto no se acumulan en un único plano, es decir, la distribución de carga es espacial y no superficial. A esta región se le llama "capa difusa". Para los iones de la parte difusa podemos utilizar el tratamiento de Gouy-Chapman, según el cual la distribución iónica está determinada por el equilibrio entre la fuerza de interacción eléctrica con la partícula y la fuerza difusiva. Los iones se distribuyen en la capa difusa de acuerdo con una distribución de Boltzmann:

$$c_i(\vec{r}) = c_{i,0}(\infty) e^{-\frac{z_i e \Psi^0(\vec{r})}{k_B T}} \quad (2.1)$$

donde  $c_i(\vec{r})$  es la densidad iónica en posición  $\vec{r}$  respecto del centro de la partícula del ión  $i$ -ésimo,  $c_{i,0}(\infty)$  la densidad iónica fuera de la DCE (donde

dicha densidad no está perturbada por la presencia de la partícula),  $z_i$  la valencia del ión,  $e$  la carga del electrón,  $\Psi^0$  el potencial eléctrico,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura. Una medida del espesor de esta región es la longitud de Debye:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_0 k_B T}{\sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 c_{i,0}(\infty)}} \quad (2.2)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\epsilon_m$  la constante dieléctrica del medio y  $N$  el número total de especies iónicas. Aun tratándose de una distribución espacial, es usual introducir el concepto de densidad de carga difusa  $\sigma_d$  como la densidad de carga que habría en el plano  $x = \beta_1 + \beta_2 \equiv \beta_d$  si toda la carga de la capa difusa estuviese en dicho plano. La relación entre la densidad espacial de carga  $\rho$  y densidad superficial  $\sigma_d$  es, en el caso de interfase plana ( $\rho$  sólo depende de la distancia a la superficie):

$$\sigma_d = \int_{\beta_d}^{\infty} \rho(x) dx \quad (2.3)$$

siendo  $x$  la distancia a la superficie de la partícula. En el caso de suspensiones coloidales, este tipo de superficie nunca será posible; sin embargo, es una aproximación válida cuando la DCE puede considerarse delgada en comparación con el radio de la partícula. En el caso de tener una interfase esférica de radio  $a$ , se tiene:

$$\sigma_d = \frac{1}{(R + \beta_d)^2} \int_{\beta_d + R}^{\infty} r^2 \rho(r) dr \quad (2.4)$$

donde  $r$  es la distancia al centro de la partícula.

El acceso experimental directo a las magnitudes características de las distintas regiones de la DCE (concentraciones iónicas, distribución de potencial) es casi siempre imposible, con la excepción de la determinación de la densidad de carga  $\sigma_0$  en la superficie de la partícula, mediante técnicas de valoración potenciométrica o conductimétrica (en ciertos casos de generación

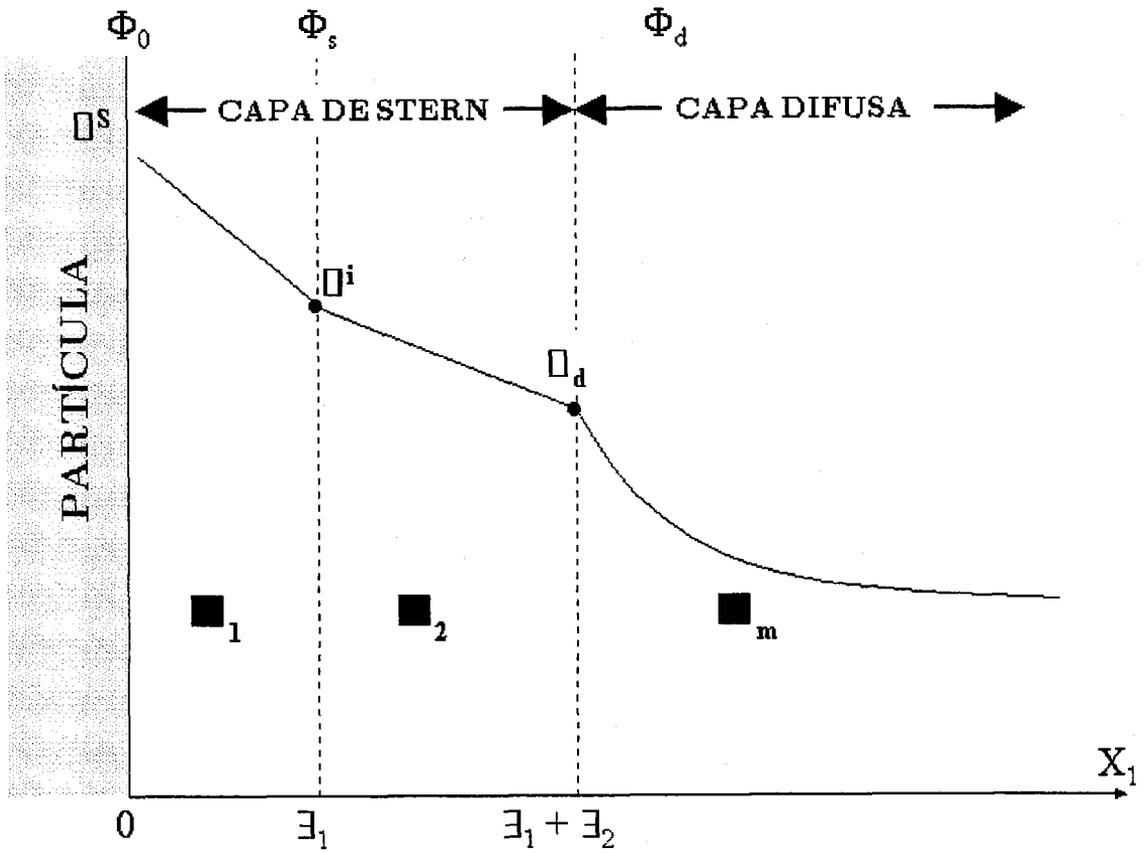


Figura 2.1: Estructura de la DCE en el equilibrio.

de carga superficial como la disociación de grupos cargados). El balance de carga superficial total nos permite escribir:

$$\sigma_0 + \sigma_{int} + \sigma_d = 0 \quad (2.5)$$

Sin embargo, no existe la posibilidad de encontrar una ecuación tan simple para los correspondientes potenciales. Por estas razones (véase el detallado estudio de Lyklema, Ref. [27]) ha de recurrirse en general a métodos indirectos para obtener una información razonable (en realidad, nunca será completa, y el uso de modelos teóricos se hace inevitable) sobre la estructura de la doble capa.

En la parte difusa de la DCE, la distribución de potencial obedece a la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \Psi^0(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_m \epsilon_0} \sum_{i=1}^N z_i e c_{i,0}(\infty) e^{-\frac{z_i e \Psi(\vec{r})}{k_B T}} \quad (2.6)$$

Para la parte interna es usual considerar el modelo de Stern (Ref. [43]), que considera la zona comprendida entre la superficie y el IHP y la comprendida entre el IHP y el OHP como dos condensadores de placas plano-paralelas, cuyas capacidades vendrían descritas por:

$$C_1^{int} = \frac{\sigma_0}{\Psi^0 - \Psi^{int}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_1^{int}}{\beta_1} \quad (2.7)$$

$$C_2^{int} = \frac{\sigma_0 + \sigma_{int}}{\Psi^{int} - \Psi^d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_2^{int}}{\beta_2} \quad (2.8)$$

El significado de la constante dieléctrica  $\epsilon^{int}$  en una región de espesor molecular no está claro, como tampoco lo está el propio espesor.

Una vía usual para acceder a las magnitudes que describen la DCE es el estudio del comportamiento del sistema cuando se le aplica un campo

eléctrico. En este trabajo se realizan dos estudios paralelos. Por un lado se analiza la respuesta del sistema cuando alcanza el estado estacionario (en el cual se han desarrollado ya todos los procesos provocados por el campo externo) a través de la movilidad electroforética  $\mu_e$ , que es la relación entre la velocidad alcanzada por las partículas y el módulo del campo aplicado. Por otro lado, se estudia la constante dieléctrica compleja de la suspensión para campos armónicos de distintas frecuencias  $\omega$ . La respuesta al variar la frecuencia será en general distinta, según los mecanismos que han tenido tiempo de desarrollarse en el intervalo de tiempo entre dos inversiones sucesivas del campo aplicado.

Supongamos que se aplica un campo eléctrico paralelo a la interfase sólido-disolución en la Fig. 2.1, y que la pared sólida está fija en el sistema de coordenadas. El líquido adyacente a la pared sólida tiene carga eléctrica neta no nula y opuesta a la superficie. Parte de estos iones estarán ligados a la superficie fuertemente por interacciones de corto alcance y se pueden considerar inmóviles. Lo mismo se puede asumir para el líquido en la misma región. Por otro lado, el líquido e iones fuera de esta zona pueden moverse bajo el efecto del campo eléctrico: de hecho la fuerza eléctrica actuará sobre los iones y éstos arrastrarán líquido en su movimiento. El potencial existente en el límite entre la capa móvil y la capa de estancamiento se conoce como potencial electrocinético o potencial  $\zeta$ . La localización exacta de este plano e incluso la existencia de éste y del potencial  $\zeta$  es estrictamente una abstracción, dado que están basados en la hipótesis de que la viscosidad del líquido es una función discontinua de la distancia a la partícula que pasa de ser infinita en la capa de Stern a un valor finito en la capa difusa. Dado que todos los tratamientos sobre fenómenos electrocinéticos se basan en la existencia de este potencial, se admitirá este modelo del salto en la viscosidad. Esto significa que las técnicas electrocinéticas darán información sobre el potencial zeta, esté donde esté localizado. Tratar de extraer más información es arriesgado y dependiente del modelo escogido. Dukhin, en

Ref. [44], lo aclara mediante los siguientes razonamientos:

- Los potenciales  $\Psi_d$  y  $\zeta$  pueden considerarse idénticos siempre y cuando estemos en situaciones de baja concentración iónica, ya que a altas concentraciones el espesor de la DCE se reduce tanto que cualquier intento de obtener información sobre  $\Psi_d$  requiere el conocimiento de la posición exacta del plano de cizalla.
- Incluso en el caso de que ambos potenciales puedan considerarse idénticos, las propiedades de viscosidad y constante dieléctrica del líquido en la capa de estancamiento deben de ser muy diferentes a las mismas lejos de la partícula y esto podría afectar al comportamiento electrocinético.
- Es posible y bastante probable que en muchos casos la superficie esté lejos de poder ser considerada como molecularmente plana: si las dimensiones típicas de la rugosidad son menores que el espesor de la DCE, el tratamiento estándar no estará afectado por esta falta de homogeneidad. Si, por el contrario  $\kappa^{-1}$  y la rugosidad son comparables, la discusión sobre la distinción entre  $\Psi_d$  y  $\zeta$  (y la interpretación de dichos potenciales) pudiera carecer de significado.

## 2.2 Estructura de no equilibrio de la doble capa eléctrica.

Analizaremos en este apartado los procesos que ocurren en la DCE desde que se aplica un campo eléctrico y hasta que el sistema llega a un estado estacionario. En general, si aplicamos un campo eléctrico a una suspensión, se alterará la distribución de equilibrio del potencial eléctrico y de la densidad de carga en torno a la partícula:

$$\Psi = \Psi^0 + \varphi$$

La perturbación del potencial consta de dos términos, uno asociado directamente al campo y el otro al momento dipolar  $d$  debido a la presencia de partículas:

$$\varphi(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{d}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^2} \cos \theta \quad (2.9)$$

donde  $E_0$  es la módulo del campo aplicado y  $\theta$  el ángulo entre el vector de posición y la dirección de  $\vec{E}_0$ . Suele definirse el coeficiente dipolar  $C$  mediante la ecuación

$$\vec{d} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m R^3 C \vec{E}_0 \quad (2.10)$$

Por tanto,  $C$  contiene toda la información sobre los procesos que tienen lugar en la suspensión al aplicar un campo eléctrico.

Por otra parte, debido al campo se producirán flujos electromigratorios. Dada la desigual densidad iónica en la DCE, se producen acumulaciones de carga que a su vez provocarán flujos difusivos. Estudiemos paso a paso el comportamiento de los componentes de la suspensión en los instantes iniciales de aplicación del campo.

La primera reacción de la suspensión es la polarización molecular tanto del medio como de la partícula (Ref. [45]). La situación es la mostrada

## 2.2. ESTRUCTURA DE NO EQUILIBRIO DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.19

en la Fig. 2.2. Dada la diferencia en los valores de constante dieléctrica, la densidad de polarización es distinta en ambas fases, con lo cual, en la interfase aparece una carga efectiva, positiva en un lado de la partícula y negativa en el opuesto (dependiendo de la relación entre las constantes dieléctricas de ambos medios) que da lugar a un momento dipolar neto no nulo. En la figura se presenta el caso de partícula aislante en medio aislante.

Si el medio de suspensión y las partículas son conductores de distinta conductividad ( $K_m$  y  $K_p$  respectivamente), la situación sería inicialmente la misma, pues los desplazamientos de carga debidos al movimiento electromigratorio son más lentos que los pequeños desplazamientos que suponen la separación de carga en una molécula. A medida que transcurre el tiempo, la situación no cambia en el primer caso, pero sí en el segundo. Al aplicar el campo los iones positivos del medio se desplazan en la dirección de éste y los negativos en dirección opuesta. Al llegar a la superficie de la partícula, como ambas fases tienen distinta conductividad, los portadores se acumulan en la interfase. En la Fig. 2.3 se muestra la situación para el caso en que la conductividad de la partícula ( $K_p$ ) es mayor a la del medio ( $K_m$ ) transcurrido el tiempo suficiente como para que se produzca esta acumulación.

La teoría de Maxwell-Wagner (Refs. [46, 47]) tiene en cuenta este fenómeno y predice el comportamiento de la suspensión suponiendo que se generan cargas libres de polarización en una región infinitamente delgada en comparación con el tamaño de las partículas y por tanto sólo es válida para  $\kappa l \gg 1$  (siendo  $l$  una longitud del orden del tamaño de las partículas).

Sin embargo, la situación suele ser más complicada. Las partículas coloidales poseen carga y ésta es la causante de la DCE, donde la distribución iónica es distinta de la del medio lejos de la partícula. En el modelo de Maxwell-Wagner no se tiene en cuenta el papel de la DCE y su estado. Debido a ella, hay también una conductividad adicional en la interfase.

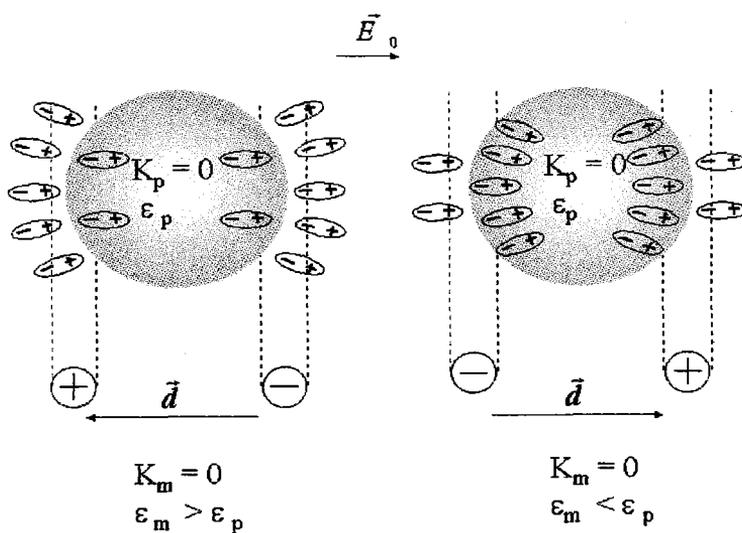


Figura 2.2: Esquema de los dipolos eléctricos asociados a las cargas ligadas en la interfase sólido-líquido (partícula aislante en medio aislante).

## 2.2. ESTRUCTURA DE NO EQUILIBRIO DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.21

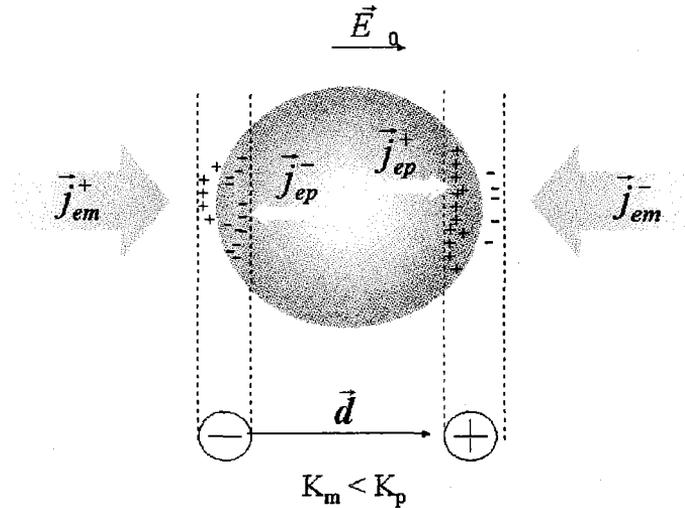


Figura 2.3: Dipolo originado por los flujos de carga libre.

Estos flujos adicionales afectan a la distribución de potencial y por tanto a las propiedades dieléctricas. Dado que

$$K_m = c^+ \lambda_\infty^+ + c^- \lambda_\infty^- \quad (2.11)$$

donde  $c^+$  ( $c^-$ ) es la concentración de iones positivos (negativos) y  $\lambda_\infty^\pm$  sus conductividades límites equivalentes, en la DCE la conductividad debida a los iones positivos es mucho mayor que lejos de la interfase, y por tanto, los iones viajan en distintas proporciones en esta zona. O'Konski (Refs. [44,48]) fue el primero en investigar el efecto de la DCE para partículas esféricas. Para supuso que el proceso de conducción eléctrica en la doble capa se puede caracterizar mediante la conductividad  $K^\sigma$  en una capa infinitamente delgada. Esta conductividad superficial equivale a considerar que la partícula tiene una conductividad adicional  $2K^\sigma/R$ , siendo  $R$  el radio de la partícula. Esta conductividad es la debida al exceso de portadores en la

porción de la capa difusa situados más allá del plano de cizalla. Si hacemos uso del modelo de Gouy-Chapman para esta parte de la DCE, en el caso de partículas esféricas se llega a la ecuación de Bikerman (Refs. [27, 44]), cuya forma es la siguiente para el caso de dos tipos de iones  $z$ -valentes en la disolución:

$$K^\sigma = \frac{2e^2 z^2 c}{k_B T \kappa} \left[ D^+ (e^{-ze\zeta/2k_B T} - 1) \left(1 + \frac{3m^+}{z^2}\right) + D^- (e^{ze\zeta/2k_B T} - 1) \left(1 + \frac{3m^-}{z^2}\right) \right] \quad (2.12)$$

donde  $D^\pm$  son los coeficientes de difusión y  $m^\pm$  sus movilidades adimensionales, relacionadas con  $D^\pm$  de acuerdo con:

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

En la ec. 2.12  $c$  es la concentración común de ambos tipos de ión y  $\zeta$  el potencial eléctrico en el plano de cizalla. En esta ecuación se adopta el modelo estándar, en el que se supone que la fuerza eléctrica que ejerce el campo sobre los iones situados entre el plano de cizalla y la superficie de la partícula es despreciable frente a la fuerte atracción a la superficie, con lo cual se mantienen inmóviles y no contribuyen a la conductividad superficial.

Otro aspecto a considerar es que bajo el efecto de un campo eléctrico externo, los iones migran por la DCE en proporciones distintas a las del volumen lejos de la partícula. Si no tuviésemos esto en cuenta, se verificaría la ecuación de continuidad de la carga eléctrica total:

$$\nabla \cdot \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.13)$$

En presencia de portadores de distinto signo, los flujos se cancelan por el campo de polarización eléctrica si ambos tipos de portadores son transportados en la misma proporción en cualquier parte de la región

## 2.2. ESTRUCTURA DE NO EQUILIBRIO DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.23

polarizada. En este caso, la ecuación de continuidad para el flujo total asegura la continuidad de los flujos de portadores de cada signo.

Sin embarbo, si la carga positiva y negativa son transportadas en proporción distinta a la existente en el volumen del electrolito lejos de la partícula, entonces la Ec. 2.13 no es suficiente para analizar el transporte de carga por el campo eléctrico aplicado y debe escribirse la ecuación de continuidad independiente para cada tipo de portador. Cuando cerca de la superficie el transporte de portadores ocurre en proporciones distintas a las del volumen, la polarización de la partícula viene acompañada por la aparición no sólo de una distribución de potencial de polarización, sino también de una distribución de concentración (Refs. [1, 27, 49, 50]).

En efecto, los flujos iónicos que se originan en la parte difusa de la DCE por efecto del campo externo se deben fundamentalmente a contraiones (si la partícula está lo suficientemente cargada), por lo tanto, los flujos volumétricos que los complementan deben transportar más contraiones que coiones. Esto sólo es posible si además del campo eléctrico de polarización se genera una diferencia de concentración de electrolito.

Para entender el mecanismo veamos el caso de flujos estacionarios. En este estado:

$$\frac{\partial \rho^{\pm}}{\partial t} = 0$$

y por tanto la divergencia de los flujos tanto de iones positivos como negativos ha de ser nula. Como consecuencia, el flujo entrante en cualquier elemento de volumen (tanto dentro como fuera de la DCE) ha de ser igual al flujo saliente.

Supongamos una partícula negativa y el campo eléctrico dirigido de izquierda a derecha. En la DCE los flujos tangenciales electromigratorios positivos exceden a los negativos ( $|\vec{j}_{es}^{+}| \gg |\vec{j}_{es}^{-}|$ ). Como la divergencia de los flujos es nula en todo punto, estos cationes deben ser suministrados en el

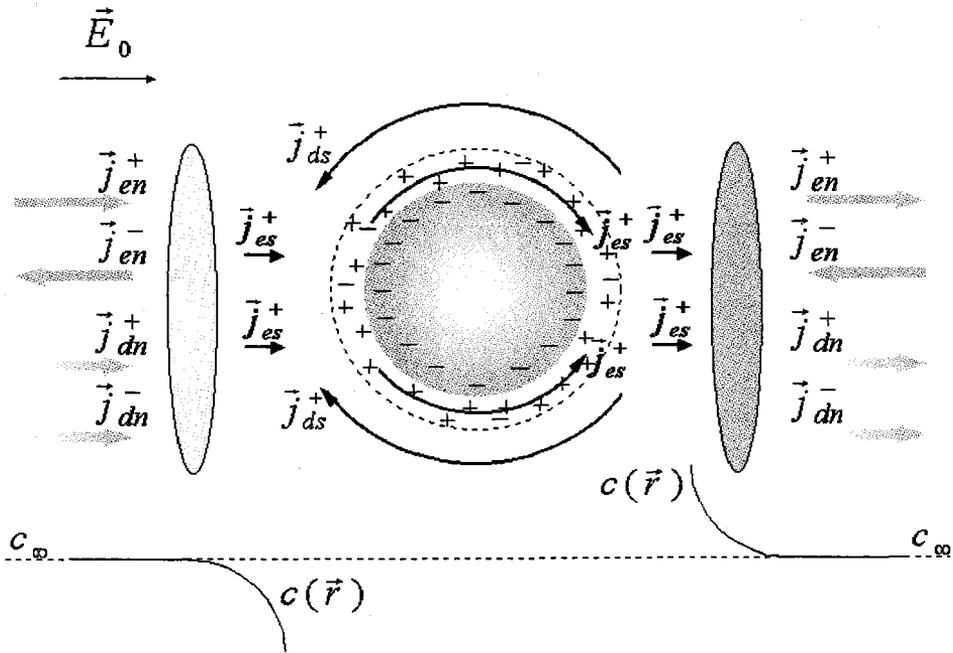


Figura 2.4: Esquema de los flujos electromigratorios y difusivos en la DCE y en sus proximidades.  $\vec{j}_{dn}^+$  ( $\vec{j}_{dn}^-$ ): flujos difusivos de cationes (aniones) fuera de la DCE;  $\vec{j}_{en}^+$  ( $\vec{j}_{en}^-$ ): flujos electromigratorios de cationes (aniones) fuera de la DCE.  $\vec{j}_{ds}^+$ : flujos difusivos de contraiones (cationes) en la DCE;  $\vec{j}_{es}^+$ : flujos electromigratorios de contraiones (cationes) en la DCE;  $C(\vec{r})$ : distribución de concentración iónica;  $C_\infty$ : concentración iónica lejos de la partícula

## 2.2. ESTRUCTURA DE NO EQUILIBRIO DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.25

lado izquierdo desde el electrolito y vuelven al electrolito por el lado derecho ( $\vec{j}_{en}^+$  en Fig. 2.4). Los flujos aniónicos totales en el volumen cerca de la DCE han de ser, pues, menores que los catiónicos en la misma proporción que lo son cerca de la superficie de la partícula. En el caso de electrolito simétrico, fuera de la DCE, la distribuciones de concentración de aniones y cationes son iguales (condición de electroneutralidad), y por tanto, sus gradientes también lo son. Así pues, en esta zona los flujos difusivos catiónicos y aniónicos son iguales en magnitud y dirección. Por otro lado, los flujos electromigratorios son iguales en magnitud y tienen dirección opuesta:

$$\vec{j}_{dn}^+ = \vec{j}_{dn}^- \quad (2.14)$$

$$\vec{j}_{en}^+ = -\vec{j}_{en}^- \quad (2.15)$$

Sin embargo, el flujo neto de cationes ha de ser mayor que el de aniones

$$|\vec{j}^+| = |\vec{j}_{dn}^+ + \vec{j}_{en}^+| > |\vec{j}^-| = |\vec{j}_{dn}^- + \vec{j}_{en}^-| \quad (2.16)$$

Para que la Ec. 2.16 sea compatible con las Ecs. 2.14 y 2.15, los flujos difusivos han de viajar en la derecha de la partícula alejándose de ella, con lo cual  $\vec{j}_{en}^+$  y  $\vec{j}_{dn}^+$  tienen el mismo sentido. En el lado izquierdo, los flujos difusivos viajan desde el electrolito lejos de la partícula hacia la zona cercana a la DCE.

Como conclusión, en el lado derecho cerca de la DCE la concentración de electrolito es mayor que lejos de la partícula y lo contrario sucede en el lado izquierdo.

Por otro lado, dentro de la DCE, los flujos tangenciales difusivos  $\vec{j}_{ds}$  (de cationes, principalmente) viajan hacia la izquierda, como reacción al aumento de izquierda a derecha de concentración de electrolito en el límite externo de la DCE (ver Fig. 2.4).

### 2.3 Fenómenos electrocinéticos: electroforesis

Se conoce con este nombre al fenómeno consistente en el movimiento de partículas coloidales cargadas bajo la acción de un campo eléctrico externo aplicado  $\vec{E}_0$ . No nos extenderemos en la descripción de este fenómeno, el cual ha sido ampliamente estudiado (Refs. [15, 27, 44, 50-52]). Nos limitaremos a exponer las principales ideas.

Debido a su carga eléctrica, la partícula se mueve bajo la acción de  $\vec{E}_0$ , mientras que los contraiones se mueven en sentido contrario, frenando su movimiento y dando lugar a una situación estacionaria.

La velocidad de la partícula (*velocidad electroforética*  $\vec{v}_e$ ) es, para campos aplicados pequeños, proporcional a éste y a la constante de proporcionalidad se le conoce como *movilidad electroforética* ( $\mu_e$ ):

$$\vec{v}_e = \mu_e \vec{E}_0$$

La movilidad electroforética es la magnitud de interés en electroforesis. Está relacionada con las propiedades de la suspensión, entre ellas, el potencial zeta y la conductividad superficial de la DCE. Su magnitud es consecuencia del balance de fuerzas que actúan sobre la partícula (Ref. [27, 50]):

- Fuerza eléctrica debida a la carga de la partícula.
- Fuerza de rozamiento viscosa del fluido que se opone a su movimiento.
- Fuerza de retardo electroforético que ejercen los contraiones. Éstos se mueven en dirección opuesta a la partícula y arrastran fluido con ellos, con lo que hay un rozamiento añadido.
- Fuerza de polarización o relajación. En el estado estacionario, como se muestra en el apartado anterior, existe más allá de la DCE un gradiente de concentración de electrolito neutro. Dado que el espesor

de la DCE depende de la concentración de electrolito, la doble capa se comprime en el lado donde la concentración iónica es mayor. Como consecuencia, los centros de la carga de distinto signo de partícula y nube de contraiones están separados y aparece un campo eléctrico debido al dipolo formado.

En el modelo electrocinético estándar se considera que los iones en la capa de estancamiento están inmóviles y no contribuyen a los flujos iónicos tangenciales alrededor de la partícula. La posibilidad de movimiento para estos iones se apunta en modelos más recientes (Refs. [12, 15, 50]).

### 2.3.1 El coeficiente dipolar en la movilidad electroforética

Debido a la complejidad del problema, no hay una relación sencilla entre la movilidad y el coeficiente dipolar pero sí es posible encontrar esta relación en el caso de estar en condiciones de doble capa delgada.

La velocidad electroforética es una magnitud constante en el tiempo (en el estado estacionario). Por ello podemos considerar un sistema de coordenadas cuyo origen sea el centro de la partícula. En el sistema de coordenadas fijo en el laboratorio el fluido lejos de la partícula está en reposo. Por tanto, en el sistema de la partícula, la velocidad electroforética (velocidad de la partícula en el sistema de coordenadas del laboratorio) será igual a la velocidad del fluido lejos de la partícula cambiada de signo. La presencia de la partícula afecta a la distribución de velocidades en la suspensión, de manera que la velocidad electroosmótica será (Ref. [44]):

$$v_{\theta} = -\frac{\epsilon_m \epsilon_0}{\eta} [\zeta - \Psi^0(\vec{r})] E_{\theta} \quad (2.17)$$

donde  $r$  es la distancia al centro de la partícula,  $\theta$  es el ángulo entre el vector de posición y el campo eléctrico aplicado y  $\eta$  la viscosidad del fluido. Fuera

de la doble capa  $\Psi(\vec{r})$  es despreciable, con lo cual:

$$v_{\theta}|_{\Psi \rightarrow 0} = -\frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \zeta E_{\theta} \quad (2.18)$$

Haciendo uso de las Ecs. 2.9 y 2.10, la componente angular del campo eléctrico vendrá dada por:

$$E_{\theta} = -\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} |_{r=a} = -E_0 \sin \theta (1 - C) \quad (2.19)$$

y finalmente se obtiene para la movilidad electroforética la expresión:

$$\mu_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m \zeta}{\eta} (1 - C) \quad (2.20)$$

## 2.4 Fenómenos electrocinéticos: Relajación dieléctrica.

### 2.4.1 Concepto de constante dieléctrica

Examinemos un condensador cuyo dieléctrico es el vacío. Supongamos que en las placas hay una densidad de carga homogénea  $\sigma$ . El campo que se crea en el interior es:

$$|\vec{E}| = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$$

siendo  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío. Si en vez del vacío tenemos un dieléctrico de constante dieléctrica  $\epsilon$ , pero la misma densidad de carga en las placas, entonces:

$$|\vec{E}| = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon}$$

Como el campo está producido por cargas, una disminución en el campo se debe a una disminución en la carga efectiva debida a la polarización del dieléctrico. Dado que  $\sigma$  es la misma, la disminución en la carga se debe a la generación de cargas en el dieléctrico que compensan en parte las de las placas del condensador.

Desde un punto de vista microscópico encontramos la explicación en que aunque las cargas del dieléctrico no pueden desplazarse grandes distancias, sí pueden hacerlo espacios del orden del tamaño molecular, proceso por el cual el dieléctrico se polariza. El campo eléctrico se ve reducido por la polarización y la magnitud de esta polarización viene reflejada en el valor de  $\epsilon$ . Por lo tanto, la constante dieléctrica de un sistema nos indica cuánto se apantalla el campo en el interior por la generación de dipolos eléctricos.

Imaginemos a continuación un medio al que se le aplica un campo eléctrico homogéneo variable con el tiempo  $\vec{E}(t)$ . La polarización causada

por éste no tiene por qué estar en equilibrio (Refs. [53, 54]) dado que el movimiento de las cargas del dieléctrico necesita un tiempo para que se alcance algún grado de polarización. Sólo si la variación temporal del campo es suficientemente lenta alcanzarán la polarización y el desplazamiento sus valores de equilibrio. En el caso de medio lineal e isotrópico:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(t)$$

y el desplazamiento eléctrico:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}(t)$$

donde  $\chi$  (susceptibilidad eléctrica) y  $\epsilon$  son valores independientes del tiempo. Así, el caso casiestático tiene idénticas propiedades que el caso estático examinado al comienzo de este apartado.

Consideremos a continuación una variación rápida en el tiempo. El caso más simple consiste en la aplicación de un pulso eléctrico cuadrado definido por  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0$ , para un tiempo  $t$  comprendido entre un tiempo  $t'$  y  $t' + \Delta t$ , y por  $\vec{E}(t) = 0$  para el resto. Matemáticamente, esta función se puede descomponer en una suma de dos funciones escalón:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 [S(t - t') - S(t - t' - \Delta t)]$$

siendo  $S$  la función escalón:

$$S(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases}$$

La respuesta del medio será la superposición (no olvidemos que estamos en el caso de medios lineales) de las respuestas al escalón creciente y decreciente. Cada una de ellas se puede considerar a su vez como la suma de la respuesta instantánea (polarización electrónica o iónica) caracterizada por una constante dieléctrica  $\epsilon_\infty$ , más otra lenta caracterizada por la constante

dieléctrica  $\varepsilon(0)$ :

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \vec{E}_0 (f(t-t') - f(t-t' - \Delta t)) \quad (2.21)$$

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

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

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

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

y haciendo un cambio de variable:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \vec{E}(t-t') \Phi(t') dt'$$

Estudiamos a continuación el caso particular de variación armónica con el tiempo:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

Entonces:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \vec{E}_0 \int_0^\infty e^{i\omega(t-t')} \Phi(t') dt' =$$

$$\left[ \varepsilon_0 \varepsilon_\infty + \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty e^{-i\omega t'} \Phi(t') dt' \right] \vec{E}(t)$$

Se define

$$\varepsilon'(\omega) \equiv \varepsilon_0 \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \cos(\omega t') \Phi(t') dt' \quad (2.22)$$

$$\varepsilon''(\omega) \equiv \varepsilon_0 (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \sin(\omega t') \Phi(t') dt' \quad (2.23)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.24)$$

con lo cual:

$$\vec{D}(\omega) = \text{Re}\{\varepsilon^*(\omega) \vec{E}(\omega)\} \quad (2.25)$$

En el caso de tener un sistema donde partículas y medio son conductores el dieléctrico tendrá pérdidas óhmicas. La descripción del sistema se puede llevar a cabo mediante la constante dieléctrica compleja. La relación entre ésta y la conductividad y constante dieléctrica del sistema se introduce en la forma más general considerando simultáneamente la ecuación de Poisson, que proporciona la distribución de desplazamiento eléctrico  $\vec{D} = -\varepsilon' \varepsilon_0 \nabla \varphi$ , y la ley de continuidad de la carga, que relaciona su densidad con la distribución de densidad de corriente  $\vec{j} = -K' \nabla \varphi$  (Ref. [44]):

$$\text{div} \vec{D} = -\text{div}(\varepsilon' \varepsilon_0 \nabla \varphi) = \rho \quad (2.26)$$

$$\text{div} \vec{j} = -\text{div}(K' \nabla \varphi) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.27)$$

Si consideramos campos alternos:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (2.28)$$

$$\varphi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (2.29)$$

se tendrá:

$$\operatorname{div} \left[ \epsilon_0 \left( \epsilon' - \frac{iK'}{\epsilon_0 \omega} \right) \nabla \varphi \right] = 0 \quad (2.30)$$

La magnitud

$$\vec{D}^* = -\epsilon_0 \left( \epsilon' - \frac{iK'}{\epsilon_0 \omega} \right) \nabla \varphi$$

desempeña el mismo papel en el medio conductor en régimen periódico que el desplazamiento eléctrico en la polarización estática de un dieléctrico. A la magnitud

$$\epsilon^* = \epsilon' - \frac{iK'}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.31)$$

se le denomina constante dieléctrica compleja.

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

La constante dieléctrica de un sistema disperso caracteriza sus propiedades eléctricas macroscópicas. El término *campo eléctrico macroscópico* en tal sistema debe entenderse como un campo promediado sobre volúmenes que contengan una gran cantidad de partículas dispersas, es decir, grande comparado con la escala de inhomogeneidad. Respecto a estos campos promediados, la dispersión coloidal se puede considerar homogénea. De esta manera, la mezcla se puede caracterizar por una constante dieléctrica efectiva (Ref. [46]):

$$\vec{D} = \bar{\epsilon} \vec{E} \quad (2.32)$$

Otra manera de entender la constante dieléctrica  $\bar{\epsilon}$  es considerarla como la de un sistema homogéneo equivalente a la mezcla en el sentido de que tienen la misma relación entre  $\vec{D}$  y  $\vec{E}$ . Este procedimiento llevó a Maxwell

(Ref. [46]) y a Wagner (Ref. [47]) independientemente a obtener la relación entre la constante dieléctrica compleja de un sistema disperso y el coeficiente dipolar complejo  $C^*$  de una partícula. De acuerdo con su modelo (que se conoce como teoría de Maxwell-Wagner), la presencia de las partículas modifica la constante dieléctrica compleja del medio,  $\epsilon_m^*$ , de modo que la de la suspensión  $\epsilon_s^*$ , se puede escribir:

$$\epsilon^* = \epsilon_m^* + \delta\epsilon^* \quad (2.33)$$

La perturbación, conocida como incremento dieléctrico de la dispersión se expresa:

$$\overline{\delta\epsilon^*} = 4\pi R^3 N \epsilon_m^* C^* \quad (2.34)$$

si la suspensión contiene  $N$  esferas de radio  $a$  por unidad de volumen y donde

$$\varphi^* = C^* R^3 \frac{\vec{r} \cdot \vec{E}}{r^3} \quad (2.35)$$

Separando parte real e imaginaria:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_m + 3\phi\epsilon_m \left[ \operatorname{Re}\{C^*(\omega)\} + \frac{K_m}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} \operatorname{Im}\{C^*(\omega)\} \right] \quad (2.36)$$

$$\epsilon''(\omega) = 3\phi\epsilon_m \left[ \frac{K_m}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} (\operatorname{Re}\{C^*(\omega) - C^*(0)\}) + \operatorname{Im}\{C^*(\omega)\} \right] \quad (2.37)$$

donde el subíndice  $m$  indica el medio y  $\phi$  es la fracción de volumen. Por tanto, el problema del cálculo de la constante dieléctrica se reduce al cálculo del momento dipolar inducido por el campo externo sobre una partícula, o equivalentemente, dada la Ec. 2.35, al cálculo del potencial eléctrico inducido. Además, la presencia de partículas produce un incremento en la conductividad de la suspensión dada por:

$$K'(\omega) = K_m + 3\phi K_m \left[ \operatorname{Re}\{C^*(\omega)\} - \frac{\omega\epsilon_0\epsilon_m}{K_m} \operatorname{Im}\{C^*(\omega)\} \right] \quad (2.38)$$

Esta equivalencia entre el sistema real y uno hipotético homogéneo no sólo tiene que ocurrir entre los campos dipolares, sino también en la energía que almacena. Desde este punto de vista, Grosse y cols. (Refs. [55, 56]) desarrollaron un modelo para la constante dieléctrica de una suspensión coloidal de partículas esferoidales, problema irresoluble con el método tradicional. Describiremos este modelo en el siguiente capítulo.

### 2.4.3 La constante dieléctrica en el dominio de la frecuencia

#### Relajación dieléctrica en un medio lineal

Supongamos que en el instante  $t$  suprimimos un campo eléctrico constante previamente aplicado en un medio. Podemos suponer que la respuesta lenta a este escalón representada por la función  $f(t)$  (Ec. 2.21) es un decaimiento exponencial caracterizado por una sola constante de tiempo  $\tau$  (Ref. [54]):

$$f(t) = e^{-t/\tau}$$

en cuyo caso, la función respuesta vendrá dada por

$$\Phi(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$$

y por tanto, la constante dieléctrica compleja (Ec. 2.24):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.39)$$

En los sistemas de interés para este trabajo raramente se encuentra una forma tan sencilla para la relajación dieléctrica. Se supone entonces que el sistema se describe mediante una distribución (con frecuencia empírica) de tiempos de relajación. Wagner propuso una distribución continua y simétrica de tiempos de relajación  $g(\tau)$ , en cuyo caso, la respuesta dieléctrica viene expresada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (2.40)$$

o bien, una distribución logarítmica:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\ln \tau)}{1 + i\omega\tau} d \ln \tau \quad (2.41)$$

Una primera aproximación a la función  $G(\ln \tau)$  se puede obtener a partir de la parte imaginaria de la constante dieléctrica:

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty G(\ln \tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau \quad (2.42)$$

Si la distribución de tiempos es considerablemente plana de manera que apenas varía en el intervalo donde  $\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$  difiere sustancialmente de cero (es decir, en  $\frac{1}{\omega} = \tau$ ), podemos tomar  $G$  como constante e igual al valor en la zona referida, con lo cual:

$$G_{aprox}(\ln \frac{1}{\omega}) = \frac{2\varepsilon''(\omega)}{\pi(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)} \quad (2.43)$$

y sustituyendo la parte imaginaria de la Ec. 2.41 encontramos:

$$G_{aprox}(\ln \frac{1}{\omega}) = \int_0^\infty G(\ln \tau) h(\omega\tau) d \ln \tau \quad (2.44)$$

siendo  $h(\omega\tau) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$  (función *intensidad*). Esta función es simétrica, lo cual asegura que la función aproximada de distribución de tiempos de relajación conserva las propiedades de simetría o antisimetría de la función exacta  $G(\ln(\tau))$ . En realidad, si hacemos el desarrollo de  $G$  en función de  $\varepsilon''(\omega)$  y sus derivadas encontramos que  $G_{aprox}$  es el primer término en el desarrollo. Si en vez de usar la parte imaginaria de la constante dieléctrica buscamos la aproximación con la parte real:

$$G_{aprox}(\ln \frac{1}{\omega}) = a\varepsilon'(\omega) + b \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} + \dots \quad (2.45)$$

Si nos quedamos sólo con el primer término en el desarrollo, y sustituyendo la parte real de la constante dieléctrica por su valor dado en la Ec. 2.41, encontramos la misma expresión 2.44 pero con una función intensidad dada

por  $h(\omega\tau) = \frac{a}{1+\omega^2\tau^2}$ . En este caso la función intensidad no es simétrica, con lo cual este término del desarrollo no proporciona una buena aproximación. El valor del primer coeficiente,  $a$ , ha de ser nulo, ya que es deseable que la aproximación a la distribución de tiempos conserve las propiedades de simetría. Para el cálculo del segundo,  $b$ , hacemos uso de la parte real de la Ec. 2.41, encontrando:

$$b = -\frac{1}{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}$$

con lo que finalmente, haciendo uso de Ec. 2.43:

$$\varepsilon''(\omega) \approx -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (2.46)$$

De ahora en adelante llamaremos a esta expresión "derivada logarítmica de la constante dieléctrica" para diferenciarla del valor exacto de la parte imaginaria de la constante dieléctrica.

#### 2.4.4 Relajación dieléctrica en suspensiones coloidales

En suspensiones coloidales el espectro dieléctrico presenta dos relajaciones que no aparecen en disoluciones homogéneas: la relajación  $\alpha$  debida a la polarización de concentración y la relajación Maxwell-Wagner (Ref. [1]).

Los flujos iónicos que se generan alrededor de la partícula y contribuyen al campo de polarización tardan un tiempo en llegar al estado estacionario. Este tiempo está relacionado con la diferencia de conductividad y permitividad de partícula y disolución en el caso de los flujos electromigratorios que producen la dispersión dieléctrica Maxwell-Wagner complicada por la conductividad superficial en la DCE (Refs. [46-48]). En este caso, el tiempo (llamado *tiempo crítico*) es del orden de  $10^{-7}$ s. Por tanto, si el tiempo transcurrido entre dos inversiones sucesivas del campo es menor que este tiempo característico, la acumulación iónica no tiene lugar

y la fórmula de mezclas de Maxwell (Ec. 3.9) proporciona el valor de la constante dieléctrica de la suspensión. Si el tiempo es superior al tiempo crítico, se produce la polarización debida a dichas acumulaciones iónicas, y la constante dieléctrica tendrá un valor mayor. Así, en el intervalo de frecuencias en torno a las decenas de MHz (en la llamada *frecuencia de relajación* o *frecuencia crítica*) se producirá una relajación dieléctrica.

En el caso de la relajación  $\alpha$ , el tiempo crítico está relacionado con el tiempo que tardan los iones en difundirse como consecuencia del gradiente de electrolito neutro generado fuera de la DCE. Este tiempo es del orden de  $10^{-4}$ s. Si el tiempo que tarda el campo en invertir su polaridad es inferior al tiempo crítico, es decir, para frecuencias por encima de la frecuencia de relajación  $\alpha$ , los procesos difusivos carecen de importancia y la teoría de O'Konski (Ref. [48]) basta para explicar el valor de la constante dieléctrica. Por el contrario, para frecuencias inferiores, el efecto de los flujos difusivos será importante, manifestándose en un valor elevado de la constante dieléctrica.

Al ser distintos los tiempos que tardan en generarse ambos flujos, los dos fenómenos de relajación están en general separados en el espectro de la parte real de la constante dieléctrica. En la parte imaginaria encontraremos dos picos de absorción relacionados con las pérdidas dieléctricas asociadas a cada fenómeno. En la Fig. 2.5 se muestra un esquema del comportamiento típico de  $\epsilon'(\omega)$  y en la Fig. 2.6 de la parte imaginaria  $\epsilon''(\omega)$ .

En el caso de la relajación  $\alpha$ , experimentalmente se observa que a frecuencias en torno a 1 kHz la constante dieléctrica tiene un valor muy elevado para un sistema coloidal en el que el medio es conductor. El proceso de relajación a estas frecuencias no se explica con la fórmula de mezclas de Maxwell-Wagner (ni su magnitud ni la frecuencia crítica de la relajación). El papel que le da O'Konski a la conductividad superficial independiente del tiempo no añade ningún proceso nuevo de relajación (Ref. [1]).

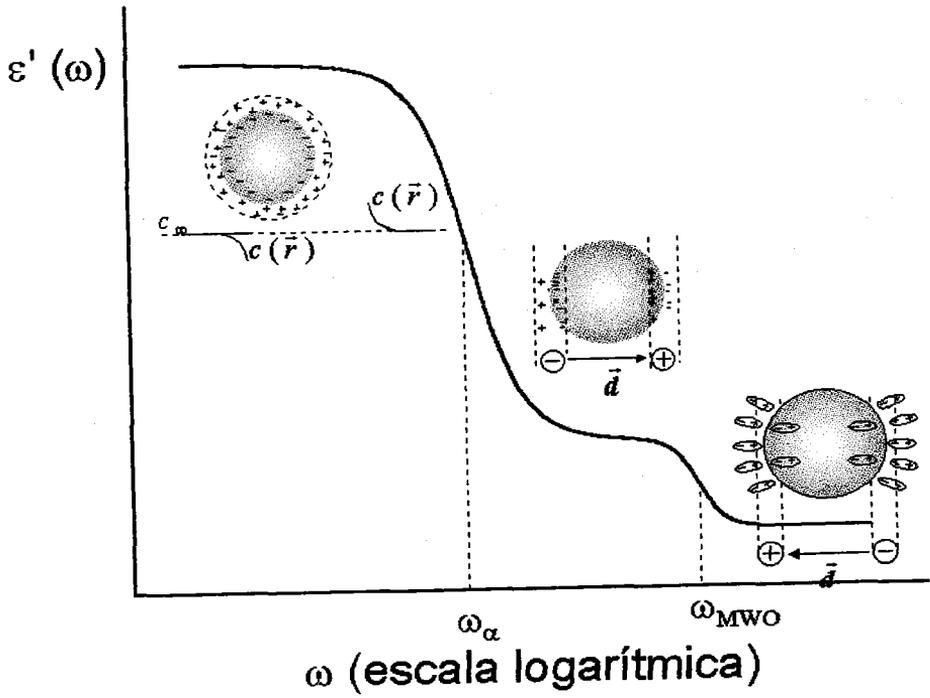


Figura 2.5: Parte real de la permitividad compleja de una suspensión en función de la frecuencia.

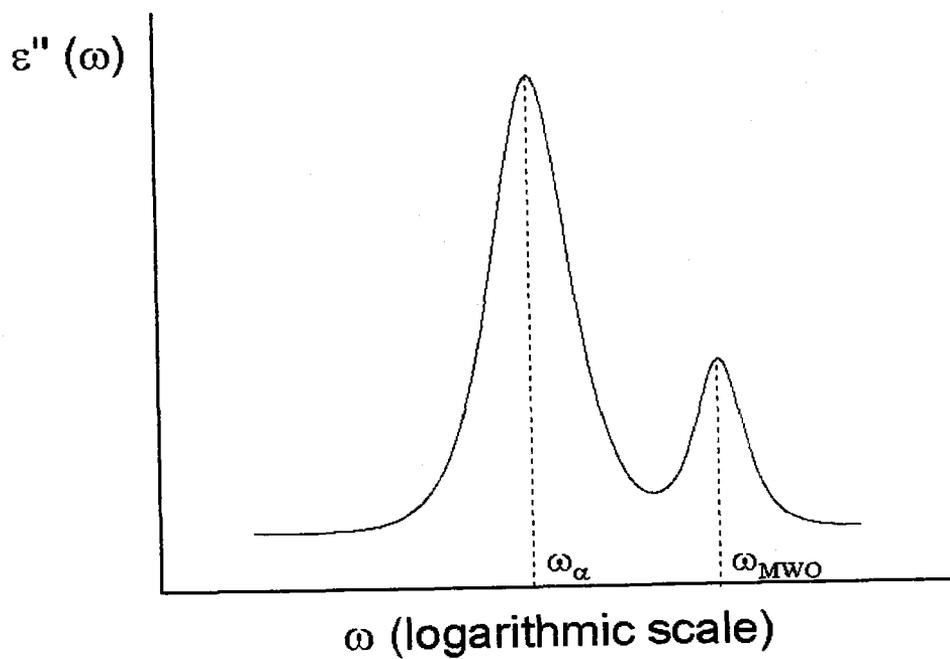


Figura 2.6: Parte imaginaria de la permitividad compleja de una suspensión en función de la frecuencia.

La posibilidad de existencia de dichos valores a baja frecuencia puede examinarse mediante un análisis trivial de la Ec. 2.36 (Ref. [1]). El segundo sumando de dicha ecuación decae con la frecuencia como  $1/\omega$ . Así, si a baja frecuencia el campo de polarización de las partículas está retrasado respecto del campo ( $C'' = 0$ ), el producto  $\frac{K_m}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} C''$  se traduce en un valor elevado de  $\epsilon'(\omega)$ . Por tanto, en sistemas dispersos en un medio conductor es posible establecer un único mecanismo para amplificar el efecto de la polarización sobre la parte real de la constante dieléctrica.

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

De la teoría de polarización de la parte difusa de la DCE se deduce que el campo eléctrico aplicado produce un aumento de concentración (o disminución de la misma, según la zona de la partícula que se considere) fuera de la DCE, a una distancia  $l$  de su superficie, siendo  $l$  del orden de las dimensiones lineales de la partícula. El tiempo necesario para que se

establezca esta diferencia es del orden del tiempo que necesita el frente difusivo para propagarse hasta la superficie de la partícula, el cual viene determinado por la ecuación de Einstein:

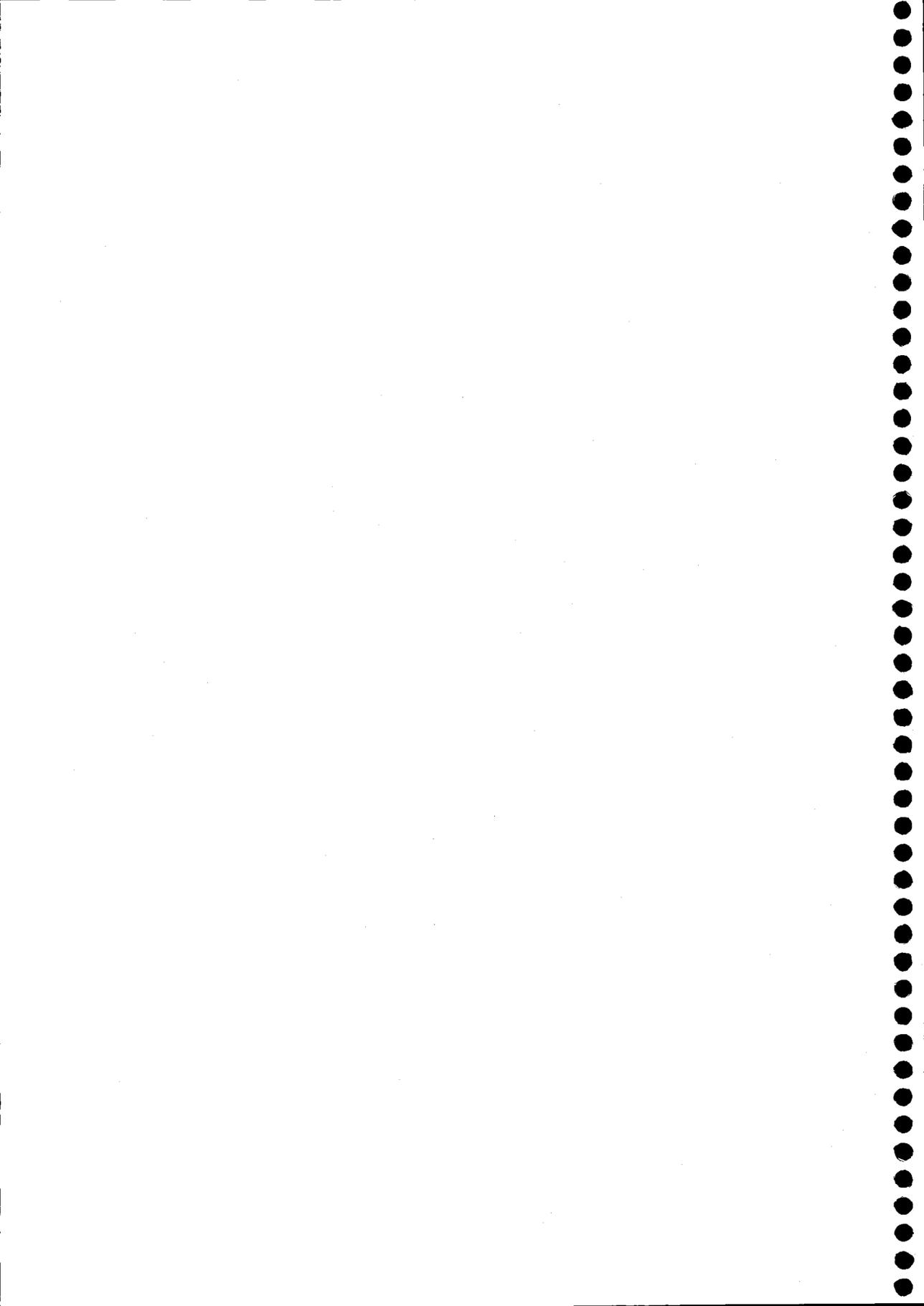
$$\tau_D \approx \frac{l^2}{D} \quad (2.47)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de los iones.

## Capítulo 3

# Modelos teóricos.

*En el capítulo anterior se analizó la constante dieléctrica de un sistema coloidal al que se aplica un campo eléctrico alterno definiendo la constante dieléctrica compleja y su relación con el momento dipolar en la partícula y su doble capa. La solución del problema pasa pues por obtener la relación que existe entre el coeficiente dipolar y las características de la suspensión, en el caso de alta y baja frecuencia, para partículas esféricas y esferoidales. En este capítulo se realiza una revisión de los modelos existentes al respecto, haciendo hincapié en los límites de validez de cada uno de ellos así como en sus principales aportaciones.*



A través del coeficiente dipolar, las Ecs. 2.38, 2.36 relacionan propiedades macroscópicas de una suspensión coloidal (conductividad y constante dieléctrica) con el momento dipolar que se genera en torno a una partícula. De esta manera, el problema de la respuesta de una suspensión a un campo eléctrico se reduce a la obtención de dicho coeficiente dipolar. Esto sólo es posible haciendo uso de ciertas hipótesis. En primer lugar, se ha de resolver la ecuación de Laplace para el potencial eléctrico en torno a la partícula con las condiciones de contorno apropiadas. Para ello, es necesario el uso de ecuaciones constitutivas que reduzcan el número de variables desconocidas en relación con el comportamiento del sistema y de las características del mecanismo de polarización concreto que se investigue.

Maxwell (Ref. [46]) y Wagner (Ref. [47]) examinaron de forma independiente la respuesta dieléctrica de una mezcla, teniendo únicamente en cuenta la diferencia entre la constante dieléctrica y conductividad de la partícula y el medio que la rodea. O'Konski (Ref. [48]) añadió la posibilidad de un exceso de conductividad debida a la DCE, pero no tuvo en cuenta las consecuencias posteriores que producía la distribución no homogénea de carga. Schwarz (Ref. [57]) examinó la posibilidad de una conductividad superficial dependiente de la frecuencia pero no permitía el intercambio de iones entre la DCE y el medio. Dukhin y Shilov (Ref. [1]) por un lado y DeLacey y White (Ref. [2]) por otro, permiten tal intercambio, pero los primeros se ciñen al caso de doble capa delgada para lograr una resolución analítica del problema, mientras que los segundos obtienen con total generalidad una solución numérica. Posteriormente, diversos autores han considerado la posibilidad de conducción iónica en la capa de estancamiento hidrodinámico (Refs. [5-18]).

En el caso de partículas esféricas, la situación se complica, pues las ecuaciones diferenciales que describen el problema no se pueden desacoplar en el caso de simetría esférica, salvo en el caso de frecuencia nula.

Esto es de poca utilidad pues la obtención de la permitividad dieléctrica estática y la conductividad a frecuencia infinita exige conocer la relación de  $C^*$  con la frecuencia. En efecto, en las Ecs. 2.38, 2.36 los factores  $\text{Im}[C^*(\omega)/\omega]$  y  $\omega\text{Im}[C^*(\omega)]$  son indeterminaciones a frecuencia nula e infinita respectivamente. Por lo tanto, hay que resolver el problema general dependiente de la frecuencia (o al menos, el problema para frecuencias muy bajas o muy altas) y a continuación tomar el correspondiente límite. Grosse y cols. (Refs. [55, 56]) mediante un análisis alternativo de la relación entre la energía almacenada y la constante dieléctrica construyen una solución analítica para el caso de doble capa delgada. En alta frecuencia, la respuesta se puede analizar mediante el factor de despolarización (Ref. [19]).

Este capítulo se organiza como sigue: en la primera parte se describirán de forma general los modelos teóricos para la constante dieléctrica de suspensiones de partículas esféricas que se han usado en este estudio. Todos ellos están dentro del contexto del modelo electrocinético estándar (que supone que toda la conducción iónica de la doble capa se produce más allá del plano de cizalla). A continuación se dedica una sección especial a la solución apropiada que abarque un intervalo de frecuencias suficientemente grande para incluir las relajaciones posibles. En la tercera parte estudiaremos los modelos de constante dieléctrica que se pueden aplicar a suspensiones de partículas esferoidales. Este estudio será de gran utilidad en este trabajo, pues en gran parte de él se emplearon sistemas de partículas cuya forma dista de la esférica. Este apartado será más detallado que el anterior, ya que el estudio de partículas esferoidales es más novedoso y ha sido menos tratado en la literatura. Por último se detalla el problema de la conducción superficial deteniéndonos en el papel que juega la conductividad adicional, conocida como SLC ("Stagnant layer conductivity").

### 3.1 Partículas esféricas

En este apartado nos limitaremos a expresar las ideas y resultados principales obtenidos en este campo. No se detalla ningún modelo, pues su estudio ya es bastante extenso en la bibliografía.

#### 3.1.1 Relajación Maxwell-Wagner-O'Konski

En el instante de aplicar el campo, dado que partícula y medio poseen distintas permitividades y conductividades, las densidades de corriente y desplazamiento a ambos lados de la superficie de separación son distintas, lo que da lugar a la acumulación de carga libre cerca de la superficie: la partícula se polariza.

Seguiremos el tratamiento de Wagner (Ref. [47]). Se considera un sistema infinito de constante dieléctrica  $\epsilon_m^*$  ( $= \epsilon_m - \frac{iK_m}{\omega\epsilon_0}$ ) con partículas de constante  $\epsilon_p^*$  ( $= \epsilon_p - \frac{iK_p}{\omega\epsilon_0}$ ) dispersas aleatoriamente en un volumen de radio  $b$ , tan grande que dicho sistema contiene muchas partículas y éstas están muy separadas entre sí, de manera que se puede despreñar la interacción entre ellas. Se aplica un campo externo homogéneo que polariza el sistema. Se considera un sistema equivalente al anterior en el sentido de que produce el mismo campo inducido por la polarización a distancias grandes, pero en el que la esfera de radio  $b$  es homogénea con una constante dieléctrica  $\epsilon^*$ .

En el primer caso, las partículas se polarizan y contribuyen, lejos de la esfera, con un potencial

$$\varphi^* = \frac{d_e^* \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m^* r^2} \quad (3.1)$$

El potencial creado por todas las partículas que hay dentro del volumen será la suma del potencial creado por cada una de ellas:

$$\varphi_\infty^* = \frac{4\pi}{3} b^3 N \varphi^*$$

siendo  $N$  el número de partículas por unidad de volumen contenidas en la esfera.

En el segundo caso (esfera homogénea), el momento dipolar,  $d_{\Sigma}^*$ , se puede expresar como:

$$d_{\Sigma}^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m^* \frac{\epsilon^* - \epsilon_m^*}{2\epsilon_m^* + \epsilon^*} b^3 E_0 \quad (3.2)$$

y

$$\varphi_{\infty}^* = \frac{d_{\Sigma}^* \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m^* r^2}$$

Igualando los potenciales encontrados para ambas esferas, se obtiene la relación:

$$d_{\Sigma}^* = \frac{4\pi}{3} b^3 N d_e^* \quad (3.3)$$

El momento dipolar  $d_e^*$  generado por una partícula de radio  $a$  se puede expresar (admitiendo que la migración y orientación de dipolos moleculares son los únicos mecanismos de polarización) mediante:

$$d_e^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{2\epsilon_m^* + \epsilon_p^*} R^3 E_0 \quad (3.4)$$

con lo cual el coeficiente dipolar de una partícula será:

$$C^* = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + \epsilon_m^*} \quad (3.5)$$

cuyo límite de baja frecuencia es (Ref. [1]):

$$C(0) = \frac{2Du + 1}{2Du + 2} \quad (3.6)$$

siendo  $Du = K^{\sigma}/K_m R$  el número de Dukhin. Con las Ecs. 3.2, 3.3 y 3.4 y teniendo en cuenta que  $\phi = N\frac{4}{3}\pi R^3$ , se llega a:

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_m^*}{\epsilon^* + 2\epsilon_m^*} = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \phi \quad (3.7)$$

La dependencia explícita con la frecuencia se obtiene teniendo en cuenta la relación entre las constantes dieléctricas complejas y las constantes dieléctricas reales y conductividades de cada elemento (Ec. 2.31). El resultado es una curva de relajación de tipo Debye:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_{MWO}} + \frac{K(0)}{\varepsilon_0\omega} \quad (3.8)$$

con

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \phi(\varepsilon_m - \varepsilon_p)} \quad (3.9)$$

$$\tau_{MWO} = \varepsilon_0 \frac{(1 - \phi)\varepsilon_p + (2 + \phi)\varepsilon_p}{(1 - \phi)K_p + (2 + \phi)K_m} \quad (3.10)$$

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

$$\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty = \frac{9\phi\varepsilon_m(1 - \phi)(K_p/K_m - \varepsilon_p/\varepsilon_m)^2}{[(1 - \phi)\varepsilon_p/\varepsilon_m + 2 + \phi][(1 - \phi)K_p/K_m + 2 + \phi]^2} \quad (3.11)$$

En este trabajo nos restringimos a sistemas en los que las partículas son aislantes. En este caso,  $K_p = 0$ . Los iones de la doble capa contribuyen a la conductividad en la interfase más que los iones lejos de la partícula. Esto se expresa como un exceso de conductividad, que para el caso de doble capa delgada puede considerarse como una conductividad superficial. Este hecho no fue tenido en cuenta por Maxwell ni por Wagner. O'Konski (Ref. [48]) tiene en cuenta dicho exceso encuentra que su efecto es equivalente a considerar una partícula de conductividad:

$$K_p = 2K^\sigma/R \quad (3.12)$$

donde  $K^\sigma$  incluye las contribuciones a la conductividad superficial en la DCE (en el caso del modelo electrocinético estándar, sólo se tendría en cuenta la capa hidrodinámicamente móvil y se aplicaría la ecuación de Bikerman).

El estudio de la relajación dieléctrica de alta frecuencia presenta la ventaja de no involucrar ningún modelo específico ni hipótesis para la DCE. Estas hipótesis son comunes en otras teorías electrocinéticas incluida la dispersión dieléctrica de baja frecuencia, las cuales a menudo se ponen en duda por las discrepancias entre teoría y experimento. Sin embargo, la medida de la dispersión Maxwell-Wagner-O'Konski permite la obtención de un parámetro con significado físico: la conductividad superficial. Este parámetro está alcanzando importancia creciente (Refs. [16, 17, 50, 58, 59]). Su medida puede arrojar luz sobre el modelo adecuado en otros cálculos electrocinéticos (Ref. [58]).

La teoría de Maxwell-Wagner-O'Konski asume que la acumulación de carga en la interfase de separación entre dos medios debida a la polarización por migración produce una carga superficial. Realmente, sin embargo, esta carga se distribuye en una capa de espesor del orden de la longitud de Debye  $\kappa^{-1}$ . Debido a la agitación térmica se producen flujos difusivos que se oponen a la acumulación de carga provocada por el campo aplicado (igual que pasa en la formación de la DCE de equilibrio).

Este problema fue estudiado por primera vez por Trukhan (Ref. [1]), que encontró la siguiente expresión para  $\varepsilon^*$ , en el caso de electrolito 1-1 con iones de idéntico coeficiente de difusión,  $D$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m^* \left( 1 + 3\phi \frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^* + \beta^*}{2\varepsilon_m^* + \varepsilon_p - 2\beta^*} \right) \quad (3.13)$$

siendo

$$\beta^* = \frac{\kappa^2 [3 + (\gamma R)^2] \tanh(\gamma R) - 3\gamma R}{\gamma^2 [2 + (\gamma R)^2] \tanh(\gamma R) - 2\gamma R}$$

$$\gamma^2 = \kappa^2 + \frac{i\omega}{D}$$

### 3.1.2 Relajación alfa

#### Modelo de Schwarz

Schwarz examinó las propiedades dieléctricas de baja frecuencia con un modelo que tenía en cuenta una conductividad superficial dependiente de la frecuencia. En este modelo no se permite el intercambio de iones entre la capa superficial y el medio. Esta simplificación se justifica con el concepto aceptado de iones ligados, que supone que los contraiones cercanos a la superficie cargada están ligados tan fuertemente a ella que el campo externo no puede separarlos de la superficie, pero pueden moverse bajo la acción de campos tangenciales a lo largo de la superficie. El campo externo puede producir grandes diferencias en la concentración de iones ligados, lo que provoca la aparición de flujos difusivos tangenciales. Si el campo es constante, las corrientes electromigratorias y difusivas se compensan entre sí, de manera que se establece la distribución de Boltzmann de contraiones ligados. En un campo variable, la distribución de Boltzmann no se completa. A ello se debe la dependencia con la frecuencia.

Para el desarrollo del modelo, Schwarz trabajó con una doble capa infinitamente delgada (en comparación con el radio de la partícula). El modelo final de dispersión que consiguió el autor es de tipo Debye, lo cual no se ajusta demasiado bien a los resultados experimentales. El autor soluciona este problema considerando que las suspensiones son polidispersas y por tanto la dispersión real será más ancha que lo previsto teóricamente. Por otro lado, los resultados predichos por el modelo tienden a estar sobreestimados debido al hecho de que no tiene en cuenta el apantallamiento que producirán los iones de la parte difusa de la doble capa sobre los iones ligados, lo que dará lugar a un momento dipolar inducido más pequeño.

Posteriormente, otros autores (Refs. [60-62]), modificaron el modelo de Schwarz para tener en cuenta algunos aspectos como la distribución de iones

en la parte difusa de la doble capa, y para generalizarlo a cualquier valor de  $\kappa a$ , encontrando resultados que modifican la frecuencia crítica predicha por Schwarz.

La existencia de iones ligados ha sido observada experimentalmente, pero no su comportamiento bajo condiciones de polarización, especialmente la ausencia de intercambio normal iónico. Esto último es una hipótesis. Si la capa de iones ligados se forma debido a adsorción reversible, entonces la concentración superficial de equilibrio se establece como resultado del equilibrio dinámico entre flujos de adsorción y desorción:



donde  $\Gamma$  representa sitio activo libre,  $M^{\pm}$  ión libre y  $\Gamma M^{\pm}$  ión ligado en la DCE. Si la concentración de  $\Gamma M^{\pm}$  disminuye al polarizarse la doble capa, entonces el equilibrio de esta reacción se desplaza hacia la derecha, con lo cual disminuyen las concentraciones de sitios libres y aumentan la de iones ligados, es decir, hay intercambio.

Si por el contrario se trata de adsorción química irreversible, es dudoso que la movilidad iónica en la doble capa sea comparable a la del electrolito, como supuso Schwarz en su modelo.

Además, la carga de contraiones ligada de acuerdo con este modelo no debe dar ninguna contribución a la movilidad electroforética. Los flujos iónicos en la doble capa bajo el efecto de un campo eléctrico constante deben ser cero. No habría entonces deslizamiento electroosmótico debido a la captura de moléculas de líquido por los flujos iónicos en la DCE. Sin embargo, el deslizamiento electroosmótico es el único factor responsable de la movilidad electroforética, dado que la fuerza neta que actúa sobre la partícula junto con la doble capa es nula. La fuerte correlación existente entre medidas dieléctricas y electrocinéticas sugiere pues, que la constante dieléctrica de baja frecuencia está relacionada con la polarización de una

capa de contraiones que se pueden intercambiar con el medio.

### Modelo de Dukhin y Shilov

En este modelo se tiene en cuenta la posibilidad de intercambio iónico. La polarización se produce mediante mecanismos de difusión de volumen (MDV), en contraposición al modelo de Schwarz para el que la polarización se produce mediante mecanismos de difusión superficial (MDS). Sin embargo, no tiene en cuenta la posibilidad de movimiento iónico en la parte interna de la doble capa. Hay que comentar que los dos mecanismos (MDV y MDS) no son excluyentes, sino que uno u otro se pueden manifestar en diferentes condiciones, e incluso coexistir cuando hay una capa de iones adsorbidos que se polariza según el mecanismo de Schwarz, mientras que al mismo tiempo la parte difusa de la doble capa lo hace mediante un mecanismo MDV (Ref. [11]).

La idea básica de este modelo es que debido a la distribución no homogénea de carga en la DCE, en general  $K^{\sigma+} = K^{\sigma-}$ . Sin embargo,  $K_m^+$  y  $K_m^-$  son comparables. Por tanto, el balance entre los dos flujos (y por tanto el estado estacionario) es posible sólo si hay una variación de concentración de electrolito cerca de la DCE.

En el modelo de Dukhin y Shilov se considera una partícula no conductora de radio  $R$ , con densidad de carga superficial  $\sigma_0$ , en una disolución de electrolito que se comporta como un fluido newtoniano, caracterizada por su viscosidad  $\eta$ , su permitividad  $\epsilon_0\epsilon_m$ , la valencia de sus iones  $z^\pm$  (electrolito binario), sus coeficientes de difusión  $D^\pm$ , y sus concentraciones lejos de la partícula  $c^\pm(\infty)$  (iones/m<sup>3</sup>).

Por otro lado, se supone que el potencial en el límite interno de la capa difusa coincide con el potencial  $\zeta$ , y que los iones de la parte interna de la doble capa son inmóviles (esto equivale a considerar la superficie de la

partícula en la frontera entre la capa difusa y la parte interna de la doble capa, el potencial superficial como potencial en esa frontera, y a identificar la carga superficial con la carga en dicha superficie imaginaria de separación).

Las variables desconocidas en el problema son la distribución de concentración  $c^\pm(\vec{r})$ , de potencial eléctrico  $\Psi(\vec{r})$ , de velocidad del fluido  $\vec{u}(\vec{r})$ , y de presión  $p(\vec{r})$ . Estas están relacionadas entre sí por las siguientes ecuaciones:

- Ecuación Nernst-Planck:

$$\vec{j}^\pm = -D^\pm \nabla c^\pm \mp \frac{c^\pm z^\pm D^\pm e}{k_B T} \nabla \Psi + c^\pm \vec{u} \quad (3.15)$$

con las contribuciones difusivas, electromigratorias y convectivas,

- Ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \vec{j}^\pm = -\frac{\partial c^\pm}{\partial t} \quad (3.16)$$

- Ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{(z^+ c^+ - z^- c^-) e}{\epsilon_0 \epsilon_m} \quad (3.17)$$

- Fluido incompresible:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3.18)$$

- Ecuación de Navier-Stokes:

$$\eta \nabla^2 \vec{u} - \nabla p = (z^+ c^+ - z^- c^-) e \nabla \Psi \quad (3.19)$$

En esta ecuación se han hecho dos aproximaciones. Se ha despreciado el término no lineal que aparece en la ecuación completa de Navier-Stokes, debido al hecho de que usualmente nos encontramos con bajos números de

Reynolds. Además, nuestro objetivo es desarrollar una teoría lineal para la respuesta del sistema, en la cual no entrarían términos no lineales. La segunda aproximación es despreciar el término  $\rho_m \left( \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right)$ , donde  $\rho_m$  es la densidad del medio, debido a que este término tiene un efecto despreciable en los flujos en las proximidades de la partícula, y por tanto puede omitirse.

Supongamos que se aplica un campo eléctrico  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$  a la suspensión. Es habitual suponer pequeñas variaciones de las magnitudes respecto de su valor en el equilibrio. Suponiendo además que trabajamos con campos aplicados no muy elevados podemos despreciar los términos no lineales en  $\vec{E}$ . Con esto:

$$\begin{aligned} c^\pm &= c_0^\pm \pm \delta c^\pm \\ \Psi &= \Psi_0 + \delta\Psi \\ \mu^\pm &= \mu_0^\pm + \delta\mu \end{aligned} \quad (3.20)$$

siendo:

$$\frac{\mu^\pm}{k_B T} = \ln(c^\pm) \pm \frac{e z^\pm \Psi}{k_B T} \quad (3.21)$$

el potencial electroquímico.

Esto nos lleva a:

$$\nabla^2 \delta\tilde{\mu}^\pm = \pm z^\pm \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot \nabla \delta\tilde{\mu}^\pm \mp \frac{z^\pm \nabla \tilde{\Psi}_0 \cdot \vec{u}}{D^\pm} + \frac{i\omega \delta\tilde{\mu}^\pm}{D^\pm} \mp \frac{i\omega z^\pm \delta\tilde{\Psi}}{D^\pm} \quad (3.22)$$

$$\nabla^2 \delta\tilde{\Psi} = \frac{\left[ (z^{+2} c_0^+ + z^{-2} c_0^-) \delta\tilde{\Psi} - z^+ c_0^+ \delta\tilde{\mu}^+ + z^- c_0^- \delta\tilde{\mu}^- \right] e^2}{\epsilon_0 \epsilon_m k_B T} \quad (3.23)$$

donde  $\tilde{\mu}^\pm = \frac{\mu^\pm}{k_B T}$  y  $\tilde{\Psi}^\pm = \frac{e\Psi^\pm}{k_B T}$  son magnitudes adimensionales. Estas ecuaciones están acopladas entre sí, pero se desacoplan fuera de la doble capa para cualquier valor de la frecuencia. En la resolución de estas ecuaciones aparece de forma natural el coeficiente dipolar, el cual se puede calcular de

forma analítica para el caso de doble capa delgada y electrolito simétrico ( $z^+ = z^-$ ). El resultado es:

$$C^*(\omega) = \frac{2Du(\zeta) - 1}{2Du(\zeta) + 2} - \frac{3(R^+ - R^-)H}{2B} + \frac{3(R^+ - R^-)H}{2B} \frac{i\omega\tau_\alpha}{1 + \sqrt{2/S}\sqrt{i\omega\tau_\alpha} + i\omega\tau_\alpha} \quad (3.24)$$

donde

$$Du(\zeta) = \frac{K^\sigma}{K_m R}$$

$$R^\pm = \frac{2K^{\sigma\pm}}{K_m^\pm R}$$

$$\tau_\alpha = \frac{R^2(D^+ + D^-)S}{4D^+D^-} \quad (3.25)$$

$$A = 4Du(\zeta) + 4 \quad (3.26)$$

$$B = (R^+ + 2)(R^- + 2) - U^+ - U^- - (U^+R^- + U^-R^+)/2 \quad (3.27)$$

$$S = \frac{A}{B} \quad (3.28)$$

$$H = \frac{(R^+ - R^-)(1 - z^2\Delta^2) - U^+ + U^- + z\Delta(U^+ + U^-)}{A} \quad (3.29)$$

$$U^\pm = \frac{48m^\pm}{\kappa R} \ln \left[ \cosh \frac{ez\zeta}{4k_B T} \right]$$

$$\Delta = \frac{D^- - D^+}{z(D^- + D^+)}$$

### Modelo de DeLacey y White

La teoría de DeLacey y White (Ref. [2]) de la respuesta dieléctrica y de la conductividad de suspensiones de partículas coloidales, proporciona las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de éstas en un campo eléctrico oscilante. Esta teoría es válida para cualesquiera valores de  $\kappa a$ ,  $\zeta$  y características iónicas del medio de disolución. Estos autores consideran que la contribución más importante a la respuesta dieléctrica de baja frecuencia se debe a la polarización de la parte difusa de la doble capa eléctrica al igual que hacen Dukhin y Shilov. Este modelo, que hemos usado extensamente en nuestro grupo de investigación (Refs. [26, 28, 63–65]) parte de hipótesis similares a las de Dukhin-Shilov, si bien utiliza un procedimiento numérico en la resolución de las ecuaciones diferenciales que involucran el cálculo del coeficiente dipolar. Igualmente, en el cálculo se hace uso de la relación entre la constante dieléctrica y conductividad complejas y el coeficiente dipolar inducido.

En la Fig. 3.1 se muestra un ejemplo de los resultados de este modelo para un tamaño fijo de partícula  $R = 55$  nm y tres concentraciones de NaCl. Puede verse que al aumentar la concentración de electrolito aumenta también el incremento dieléctrico. Una característica que se observa es la fuerte dependencia con la concentración del electrolito, que es la que determina esta polarización. Los detalles del cálculo pueden encontrarse en Ref. [26]. En la Fig. 3.2 se muestran los resultados de este modelo al variar el potencial zeta, manteniendo fijo el tamaño de partícula y la concentración de electrolito. Se observa que al crecer dicho potencial, el incremento dieléctrico también crece.

Hay dos aproximaciones en este modelo. Una de ellas es la imposibilidad de movimiento de iones o líquido en la capa de Stern, la cual será analizada más adelante. Además, desprecia en la ecuación de Navier-Stokes el término inercial. Mangelsdorf y White (Ref. [66]) eliminan esta restricción y

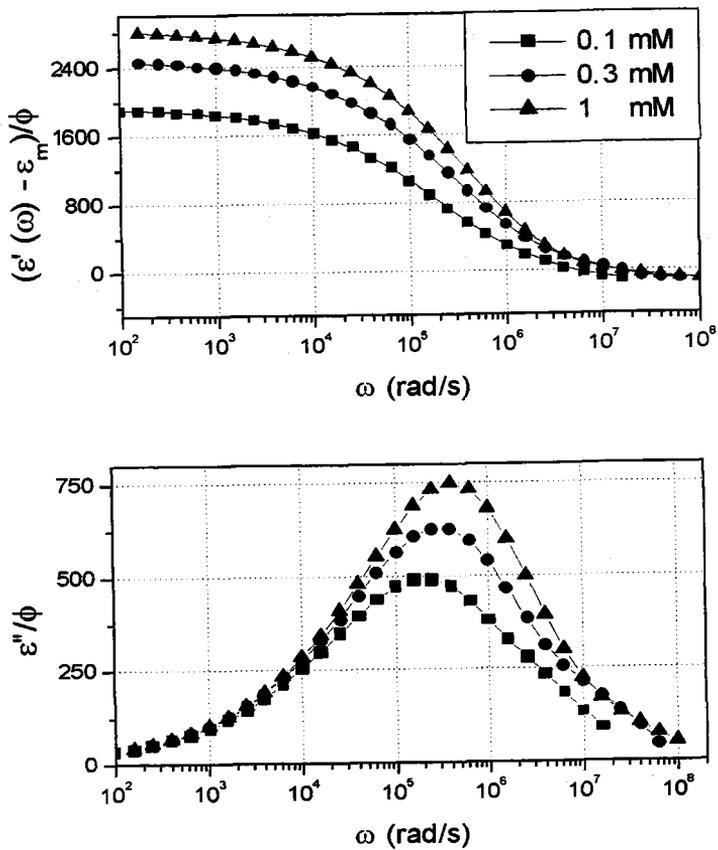


Figura 3.1: Parte real e imaginaria del incremento dieléctrico de una suspensión de partículas esféricas de 55 nm de radio y tres concentraciones de cloruro sódico.

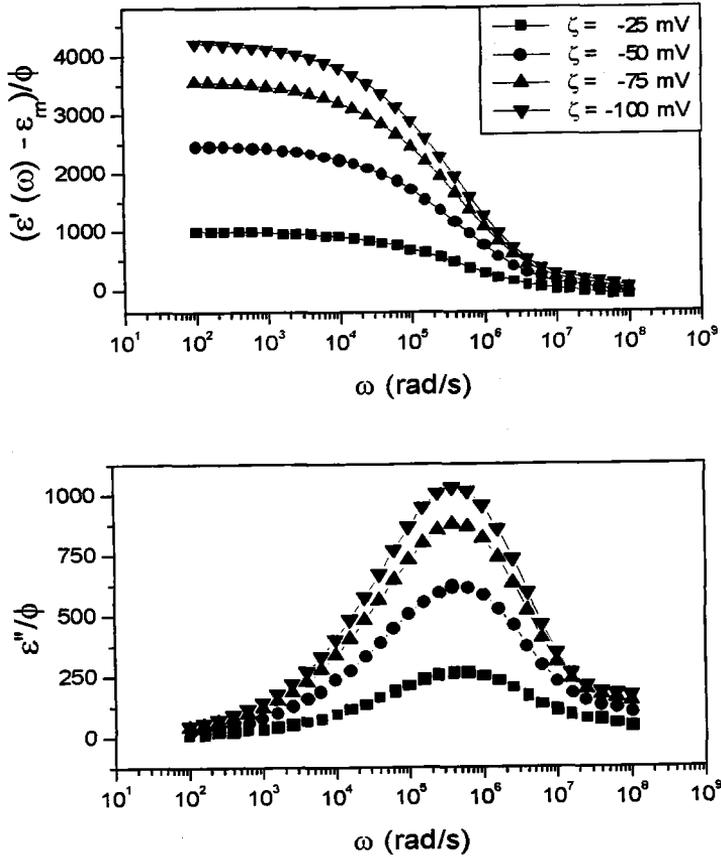


Figura 3.2: Parte real e imaginaria del incremento dieléctrico de una suspensión de partículas esféricas de radio 55 nm, en disolución 1 mM de cloruro sódico y cuatro valores de potencial zeta.

encuentran que esto induce errores considerables en el cálculo de la movilidad electroforética. Sin embargo, en el coeficiente dipolar existen diferencias sólo a frecuencias elevadas (mayores que la frecuencia característica de la relajación  $\alpha$ ). Además, nuestro grupo de investigación encontró que este efecto apenas se aprecia en la constante dieléctrica.

### 3.2 Estudio unificado de la espectroscopía dieléctrica

En la Ec. 3.24, el límite de alta frecuencia coincide con la Ec. 3.6, que es el límite de baja frecuencia de la relajación MWO. Esto se muestra en la Fig. 3.3, donde se representan las funciones que describen la dispersión  $\alpha$  y la dispersión MWO. En la zona de frecuencias intermedias ambas ecuaciones coinciden.

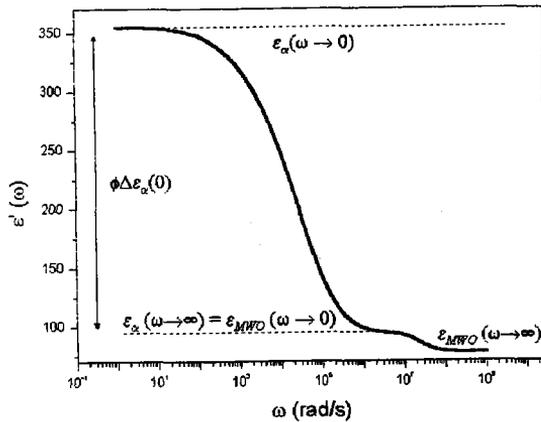


Figura 3.3: Parte real de la constante dieléctrica de una suspensión de partículas esféricas de concentración 0.01% en volumen, en disolución 1 mM de cloruro sódico en el intervalo de frecuencias que abarca la relajación  $\alpha$  y MWO.  $\Delta\varepsilon'_\alpha(0) = \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon'(\omega_\alpha \ll \omega \ll \omega_{MWO})}{\phi}$ .

Por otro lado, siguiendo con la misma ecuación, observamos que el parámetro  $S$  es del orden de la unidad, excepto para muy altos valores del espesor de la doble capa (lo cual está fuera del rango de validez del modelo de Dukhin-Shilov). Por tanto, comparando los tiempos característicos de

cada una de las relajaciones, se encuentra que:

$$\frac{\tau_{\alpha}}{\tau_{MWO}} \approx (\kappa a)^2 \quad (3.30)$$

Quiere decirse que para doble capa delgada, la frecuencia característica de la dispersión MWO es  $(\kappa a)^2$  veces mayor que la de la dispersión  $\alpha$ .

Una posible expresión que comprenda ambas relajaciones se basa en el principio de superposición. Si sustituimos en la Ec. 3.24 el primer sumando independiente por el coeficiente dipolar deducido para alta frecuencia en la Ec. 3.5, el resultado es (Ref. [59]):

$$C^* = \frac{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} - 1}{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} + 2} - \frac{3}{2} \frac{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} - 2Du}{\left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m} + 2\right)(Du + 1)} \frac{1}{1 + i\omega\tau_{MWO}}$$

$$- \frac{3(R^+ - R^-)H}{2B} \frac{1 + \sqrt{2/S}\sqrt{i\omega\tau_{\alpha}}}{1 + \sqrt{2/S}\sqrt{i\omega\tau_{\alpha}} + i\omega\tau_{\alpha}} \quad (3.31)$$

La aproximación de superposición será válida si los tiempos característicos de ambas relajaciones son muy distintos. Además, esta aproximación no tiene en cuenta la influencia mutua de los mecanismos que producen ambas dispersiones. Si la condición 3.30 se cumple, las frecuencias a las que tiene lugar el mecanismo de difusión de volumen son muy pequeñas comparadas con la frecuencia crítica del otro mecanismo, con lo cual las corrientes de desplazamiento en este intervalo son despreciables frente a las de conducción. Por otro lado, las frecuencias a las cuales ambas corrientes son comparables ( $\omega \approx 1/\tau_{MWO}$ ) son tan grandes que el MDV tiene muy poca influencia en los campos y corrientes (Ref. [17]).

La sustitución de la expresión 3.31 para el coeficiente dipolar en la Ec. 2.34 lleva a resultados erróneos para frecuencias superiores a la frecuencia característica del electrolito. El motivo está en que para resolver el problema, en el modelo de Dukhin y Shilov se supuso equilibrio local, lo cual es válido cuando el periodo del campo eléctrico excede el tiempo de relajación de

la carga de la capa difusa  $\tau_m$ . Cuando el periodo del campo y  $\tau_m$  se hacen comparables, la capa difusa no puede seguir las rápidas variaciones de concentración inducidas por el campo. Además, las variaciones de concentración se producen dentro de la capa difusa y por tanto deja de ser aplicable la aproximación de equilibrio local.

### 3.3 Partículas esferoidales

#### 3.3.1 Relajación Maxwell-Wagner-O'Konski

Al igual que en el caso de partículas esféricas, nuestro objetivo es encontrar la constante dieléctrica compleja  $\epsilon^*$  de una suspensión que contiene partículas esferoidales en cualquier orientación, en un medio homogéneo de constante dieléctrica  $\epsilon_m^*$ . Imaginemos una esfera de volumen  $V$  que contiene un volumen total de sólidos que designaremos por  $V_p$  (sistema B en la Fig. 3.4). La orientación aleatoria se simulará suponiendo un tercio del total de partículas en cada una de las tres direcciones principales (una paralela y dos perpendiculares al campo aplicado). La constante dieléctrica de las partículas dependerá de su orientación, y la designaremos por  $\epsilon_{p,i}^*$  ( $i = a, b, c$  (ver Fig. 3.4)). Para encontrar  $\epsilon^*$ , construimos otra esfera de igual volumen, pero que contiene un medio homogéneo de constante dieléctrica  $\epsilon^*$  equivalente a la anterior.

Como ambos sistemas son equivalentes, la polarización total ha de ser la misma en ambos:

$$\begin{aligned} \epsilon_0(\epsilon^* - 1) \langle E \rangle V &= \epsilon_0(\epsilon_m^* - 1) \int_{V_1} E_1 dV + \\ &+ \sum_{i=a,b,c} \epsilon_0(\epsilon_{p,i}^* - 1) \int_{V_{p,i}} E_{p,i} dV \end{aligned} \quad (3.32)$$

donde  $V_1 = V - V_p = V - \sum V_{p,i}$  y  $V_{p,i}$  el volumen total de partículas con orientación  $i$ . En el sistema A, el campo  $\langle E \rangle$  es el promedio del campo en el sistema B:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{V} \int_V E dV = \frac{1}{V} \left[ \int_{V_1} E_1 dV + \sum_{i=a,b,c} \int_{V_{p,i}} E_{p,i} dV \right] \quad (3.33)$$

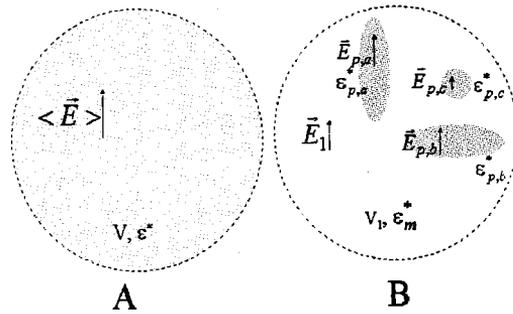


Figura 3.4: Esquema de los dos sistemas considerados para el cálculo de la constante dieléctrica macroscópica de un sistema disperso de partículas esféricas. Se considera que la constante dieléctrica es anisotrópa y que la magnitud del campo eléctrico en el interior de las partículas depende de la orientación de ésta.

Combinando las Ecs. 3.32 y 3.33 se llega a:

$$\epsilon^* - \epsilon_m^* = \frac{\phi}{3} \sum_{i=a,b,c} (\epsilon_{p,i}^* - \epsilon_m^*) \frac{\overline{E_{p,i}}}{\langle E \rangle} \quad (3.34)$$

con

$$\frac{\overline{E_{p,i}}}{\langle E \rangle} = \frac{\epsilon_m^*}{\epsilon_m^* + A_i(\epsilon_{p,i}^* - \epsilon_m^*)} \quad (3.35)$$

En esta ecuación,  $A_i$  es el factor despolarización, definido mediante la integral:

$$A_i = \frac{abc}{2i^3} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\xi + 1)\sqrt{(\xi + (a/i)^2)(\xi + (b/i)^2)(\xi + (c/i)^2)}}, \quad i = a, b, c \quad (3.36)$$

Nótese que en este modelo cualquier efecto de la polarización de la doble capa eléctrica de las partículas sólo se contemplaría indirectamente, asociando a

la conductividad de la partícula un término de conductividad superficial. En el siguiente apartado consideraremos un tratamiento explícito, lo que es esencial en nuestra investigación.

### 3.3.2 Relajación alfa

El desarrollo ideado por Grosse y cols. (Refs. [55,56]) contempla de manera explícita la polarización de la doble capa, si bien su procedimiento contrasta con los que se han descrito hasta este punto de la Memoria. En efecto, el método de obtención de expresiones que caractericen la dispersión dieléctrica a bajas frecuencias ha sido hasta ahora el mismo. Consiste en resolver las ecuaciones que describen los campos alrededor de la partícula. Sin embargo, este método no es el único posible. La equivalencia de las dos esferas, una de suspensión y la otra de material homogéneo equivalente, no sólo precisa que sus campos dipolares sean idénticos. Deben, además, almacenar la misma cantidad de energía y disipar la misma cantidad de potencia (Refs. [55,56]).

Para una esfera homogénea inmersa en una disolución electrolítica infinita y bajo la acción de un campo eléctrico externo  $\vec{E}_0$ , toda la energía se almacena en el campo eléctrico y su valor es (Ref. [67]):

$$W(0) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon(0)}{2} V_s \left( \frac{3K_m E_0}{K(0) + 2K_m} \right)^2 \quad (3.37)$$

siendo  $V_s$ ,  $\varepsilon(0)$  y  $K(0)$ , el volumen, constante dieléctrica estática y conductividad estática de la esfera homogénea.

Sea ahora una esfera idéntica pero de disolución con una partícula de volumen  $V_p$  en su centro. En este caso ( $\phi = V_p/V_s$ ) su conductividad estática será (Ec. 2.38):

$$K(0) = K_m + 3\phi K_m C'(0)$$

donde  $C'(0)$  es la parte real del coeficiente dipolar a frecuencia nula.

Además, su constante dieléctrica estática ( $\epsilon(0)$ ) y la energía almacenada se pueden escribir como el valor en el caso de que no existiera partícula más un término que tenga en cuenta la perturbación que provoca la presencia de aquella:

$$\epsilon(0) = \epsilon_m + \delta\epsilon(0)$$

$$W(0) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_m}{2} V_s E_0^2 + \delta W$$

donde  $\delta W$  es el cambio de energía debido a la presencia de la partícula. Su valor se puede relacionar con  $\delta\epsilon(0)$  igualando la energía almacenada por ambas esferas. En este caso, suponiendo que la perturbación es pequeña, podemos despreciar los términos no lineales obteniéndose finalmente:

$$\delta\epsilon(0) = 2\phi\epsilon_m C(0) + \frac{\delta W}{\epsilon_0 V_s E_0^2} \quad (3.38)$$

El incremento de energía  $\delta W$  debe incluir todos los términos asociados al campo aplicado: energía electrostática  $\delta W_e$  dentro y fuera de la partícula, energía superficial  $\delta W_d$  en la doble capa eléctrica y la entalpía libre  $\delta G$  almacenada en la disolución electrolítica (se trata de un proceso a presión y temperatura constante, con lo cual, la variación de la energía interna del sistema es igual a la variación de la entalpía libre).

La entalpía libre de un volumen  $V$  de una disolución en equilibrio, está determinada por la siguiente expresión (Ref. [68]):

$$G_0 = N_0\psi_0 + \sum_i N_{i0}\psi_i - TS_0 + PV$$

donde  $\psi_0$  y  $\psi_i$  son función sólo de la temperatura y la presión,  $N_0$  y  $N_{i0}$  son el número de moléculas de disolvente y soluto respectivamente ( $N_0\psi_0 + \sum_i N_{i0}\psi_i$  es la energía total del sistema) y  $S_0$  es la entropía que responde a la expresión:

$$S_0 = k_B \sum_i \ln W_i$$

siendo  $W_i$  el número de configuraciones posibles para un conjunto de  $N_0$  moléculas de disolvente y  $N_{i0}$  iones de soluto de la especie  $i$ :

$$W_i = \binom{N_0 + N_{i0}}{N_{i0}} = \frac{(N_0 + N_{i0})!}{N_0! N_{i0}!}$$

Sustituyendo la fórmula de Stirling ( $\ln X! \cong X(\ln X - 1)$ ), válida para valores grandes de  $X$ , y reordenando, se obtiene:

$$S_0 = k_B \sum_i \left[ (N_0 + N_{i0}) \ln(1 + N_{i0}/N_0) - N_{i0} \ln(N_{i0}/N_0) \right] \quad (3.39)$$

En el caso de una disolución, se cumple que  $N_{i0} \ll N_0$ , con lo cual podemos desarrollar en serie la anterior relación y quedarnos sólo con los primeros términos:

$$S_0 = k_B \sum_i \left[ N_{i0} + \frac{N_{i0}^2}{N_0} - N_{i0} \ln(N_{i0}/N_0) \right] \quad (3.40)$$

El segundo sumando es despreciable frente al resto, con lo cual obtenemos para la entalpía libre la siguiente expresión:

$$G_0 = N_0 \psi_0 + \sum_i N_{i0} \psi_i + k_B T \sum_i N_{i0} \left( \ln \frac{N_{i0}}{N_0} - 1 \right) + PV \quad (3.41)$$

Y la entalpía libre almacenada por unidad de volumen:

$$\frac{G_0}{V} = \frac{N_0}{V} \psi_0 + \sum_i c_{i,0} \psi_i + k_B T \sum_i c_{i,0} \left( \ln \frac{c_{i,0}}{N_0/V} - 1 \right) + P \quad (3.42)$$

donde  $c_{i,0}$  es la concentración de la especie  $i$  en el equilibrio.

Suponamos un pequeño cambio en las concentraciones debido a la aplicación de un campo eléctrico externo. Ya que tanto la temperatura como la presión se mantienen constantes en este proceso, los potenciales  $\psi_0$  y  $\psi_i$  no varían. Esto induce un cambio en la entalpía libre al que llamaremos  $\delta G$ . Haciendo las siguientes sustituciones:

$$G = G_0 + \delta G$$

$$N = N_0 + \delta N$$

$$c_i = c_{i,0} + \delta c_i$$

en la Ec. 3.42, obtenemos:

$$\frac{G_0 + \delta G}{V} = \frac{N_0 + \delta N}{V} \psi_0 + \sum_i (c_{i,0} + \delta c_i) \psi_i +$$

$$k_B T \sum_i (c_{i,0} + \delta c_i) \left( \ln \frac{c_{i,0} + \delta c_i}{(N_0 + \delta N)/V} - 1 \right) + P \quad (3.43)$$

Si suponemos que se trata de campos débiles, podemos realizar un desarrollo en serie de potencias para valores bajos de  $\delta c_i/c_{i,0}$  y  $\delta N/N_0$  hasta  $0((\delta c_i/c_{i,0})^2)$  y  $0((\delta N/N_0)^2)$  respectivamente. Realizando esta operación obtendremos en el lado derecho de la igualdad 3.43, la entalpía libre en ausencia de campo  $G_0$ , más un término que se asocia a la variación de dicha energía  $\delta G$ :

$$\begin{aligned} \frac{\delta G}{V} = & \frac{\delta N}{N} \psi_0 + \sum_i \delta c_i \psi_i + \\ & + k_B T \sum_i \left[ \frac{\delta c_i^2}{2c_{i,0}} - \frac{c_{i,0} \delta N}{N_0} + \frac{c_{i,0} \delta N^2}{2N_0^2} + \delta c_i \ln \left( \frac{c_{i,0}}{N_0/V} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.44)$$

La energía almacenada en todo el volumen se obtiene por integración de esta expresión sobre dicho volumen. La dependencia espacial de las variaciones de concentración de electrolito inducidas por el campo eléctrico externo es un resultado ya obtenido para partículas esféricas, doble capa delgada y campos débiles (Ref. [1]):

$$\frac{\delta c_+}{c_{0,+}} = \frac{\delta c_-}{c_{0,-}} = K_e \frac{R^3 E_0 e \cos \theta}{k_B T r^2} \quad (3.45)$$

siendo  $K_c$  una constante de integración de las ecuaciones diferenciales del modelo de Dukhin-Shilov, cuyo valor es (despreciando los términos convectivos, Ref. [1]):

$$K_c = \frac{3z(R^+ - R^-)}{2(R^+ + 2)(R^- + 2)} \quad (3.46)$$

Dado que  $\delta c/c_{0,\pm} \propto \cos \theta$ , los únicos términos que contribuyen a la integral de la Ec. 3.44 son:

$$\frac{\delta G}{V} = k_B T \sum_i \left( \frac{\delta c_i^2}{2c_{i,0}^2} + \frac{c_{i,0} \delta N^2}{2N_0^2} \right) \quad (3.47)$$

y suponiendo bajas concentraciones de electrolito ( $c_{i,0} \ll N_0/V$ ), es decir,

$$\frac{\delta N}{N_0} \ll \frac{\delta c_i}{c_{i,0}}$$

se llega finalmente a:

$$\delta G = \frac{2\pi K_c^2 R^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m E_0^2 (\kappa R)^2}{3z^2} \quad (3.48)$$

Hay otra aproximación implícita en la expresión 3.48. En realidad, la concentración de electrolito depende de la posición dentro de la doble capa mientras que aquí se ha considerado constante. Si el potencial  $\zeta$  es suficientemente elevado, la concentración de contraiones en la doble capa es mucho mayor que lejos de la partícula y lo contrario ocurre con los coiones. Sin embargo, la contribución de la doble capa es despreciable frente a la del resto del volumen si tenemos en cuenta que nos encontramos en el contexto de doble capa delgada.

Considerando el caso de electrolito completamente simétrico ( $D^+ = D^- \equiv D$ ) y despreciando la contribución de los coiones a la conductividad superficial  $K^\sigma$ , se obtiene:

$$\delta \varepsilon(0) = 2\phi \varepsilon_m C(0) + \frac{9\phi \varepsilon_m (\kappa R)^2}{16} \left( \frac{2Du}{2Du + 1} \right)^2 \quad (3.49)$$

Esta ecuación muestra que el incremento dieléctrico está determinado por la entalpía libre almacenada en el electrolito fuera de la doble capa. La energía almacenada en ella, así como la energía electrostática almacenada en todo el sistema, sólo contribuyen, en el caso de campos débiles, con términos correctivos pequeños.

Hay que notar además que para llegar a esta expresión se ha hecho uso de resultados obtenidos en el modelo de Dukhin y Shilov. Podría entenderse que la ventaja de necesitar sólo el tratamiento del problema estático es sólo aparente. La utilidad del tratamiento energético se verá más clara a la hora de utilizarlo para tratar el problema dependiente de la frecuencia para partículas no esféricas.

Las hipótesis y aproximaciones empleadas para llegar a la Ec. 3.49 son esencialmente las mismas que las implícitas en la Ec. 3.24 y puede comprobarse que, restringiéndose al caso diluido, ambas coinciden.

Este mismo método se empleará a continuación para encontrar la respuesta dieléctrica de un sistema de partículas esferoidales. Para ello, consideremos una partícula esferoidal (alargada o achatada) en la que el eje de revolución es  $2a$  y el eje perpendicular a éste  $2b$ . Partimos de las ecuaciones que rigen el comportamiento del potencial eléctrico y la concentración de electrolito fuera de la doble capa en presencia de un campo eléctrico. Siguiendo un razonamiento análogo al usado al principio de este apartado, tendremos, en el caso de electrolito simétrico:

$$\delta G = 2 \frac{z k_B T}{2} \int_{V_s} \frac{\delta c^2}{c_0} dV \quad (3.50)$$

donde  $V_s$  es el volumen de disolución que rodea a la partícula. Para calcular esta integral es necesario conocer la distribución de concentración de electrolito fuera de la doble capa en presencia de un campo eléctrico. Teniendo en cuenta sólo pequeñas perturbaciones en el potencial

electroquímico dado por Ec. 3.21, se tiene:

$$\delta\mu^\pm = k_B T \frac{\delta c_\pm}{c_\pm} \pm z^\pm e \Psi$$

Como para electrolito simétrico  $\frac{\delta c_+}{c_{0,+}} = \frac{\delta c_-}{c_{0,-}} \equiv \frac{\delta c}{c_0}$ ,

$$\frac{\delta c}{c_0} = \frac{\delta\mu^+ + \delta\mu^-}{2k_B T} \quad (3.51)$$

Con lo cual, para obtener la entalpía libre almacenada fuera de la doble capa hay que obtener la distribución de potencial electroquímico de los iones positivos y negativos.

Haciendo uso de las Ecs. 3.22 y 3.23 y teniendo en cuenta que fuera de la doble capa  $\nabla^2 \tilde{\Psi}_0 = 0$ :

$$\nabla^2 \delta\tilde{\mu}^\pm = \frac{i\omega}{D^\pm} (\delta\tilde{\mu}^\pm \mp z^\pm \delta\tilde{\Psi}) \quad (3.52)$$

La Ec. 3.52 muestra que en el caso estático, el potencial electroquímico cumple la ecuación de Laplace. Para la resolución de esta ecuación es necesario el uso de coordenadas esferoidales  $(\eta, \theta, \xi)$ , las cuales se relacionan con las coordenadas cartesianas mediante las siguientes transformaciones (ver Fig. 3.5):

$$x = h \sinh \eta \sin \theta \cos \xi$$

$$y = h \sinh \eta \sin \theta \sin \xi$$

$$z = h \cosh \eta \cos \theta$$

en el caso de partículas alargadas, siendo  $h = \sqrt{a^2 - b^2}$ . En el caso de partículas achatadas, para el cual  $h = \sqrt{b^2 - a^2}$ , las transformaciones son:

$$x = h \cosh \eta \sin \theta \cos \xi$$

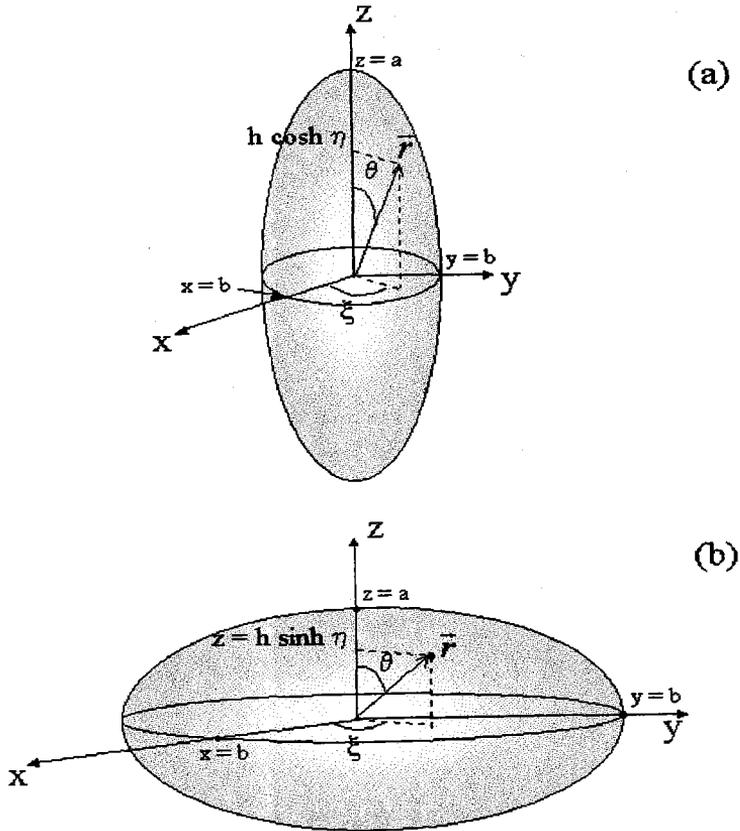


Figura 3.5: Esquema de la partícula esferoidal alargada (a) y achatada (b) con el sistema de coordenadas esferoidales.

$$y = h \cosh \eta \sin \theta \sin \xi$$

$$z = h \sinh \eta \cos \theta$$

La solución a la ecuación de Laplace dependerá además de la orientación de la partícula.

### Orientación paralela al campo

En este caso, la solución en coordenadas esferoidales de la ecuación de Laplace para la perturbación en el potencial químico es (Refs. [55, 56]):

$$\delta\mu_{\parallel}^{\pm} = \left[ \mp h \cosh \eta \pm \frac{3\gamma_{\parallel}^{\pm} Q_1(\cosh \eta)}{h^2} \right] E_0 e \cos \theta \quad (3.53)$$

si la partícula es alargada y

$$\delta\mu_{\parallel}^{\pm} = \left[ \mp h \sinh \eta \pm \frac{3\gamma_{\parallel}^{\pm} Q_1(i \sinh \eta)}{h^2} \right] E_0 e \cos \theta \quad (3.54)$$

si es achatada. En estas ecuaciones:

$$Q_1(\cosh \eta) = (\cosh \eta) \left( \frac{1}{2} \ln \frac{\cosh \eta + 1}{\cosh \eta - 1} \right) - 1$$

$$Q_1(i \sinh \eta) = (\sinh \eta) (\operatorname{arccot}(\sinh \eta) - 1)$$

$$\gamma_{\parallel}^{\pm} = \frac{ab^2}{3} \frac{K_{p\parallel}^{\pm} - K_m/2}{K_m/2 + (K_{p\parallel}^{\pm} - K_m/2)A_{\parallel}}$$

donde  $K_{p\parallel}^{\pm}$  es la conductividad de un esferoide equivalente a la partícula aislante más el exceso de conductividad superficial  $K^{\sigma}$ , que puede obtenerse mediante la ecuación de Bikerman (Ec. 2.12). En el caso de

partícula esférica, esta conductividad equivalente está relacionada con la conductividad superficial a través de la Ec. 3.12. En el caso de partícula esferoidal con su eje paralelo al campo eléctrico, dicha relación viene dada, en el caso de tener una partícula alargada (su obtención se detalla en la siguiente sección), por:

$$K_{p\parallel}^{\pm} = \frac{3K^{\sigma}a}{2bh} \left[ \frac{a^2 - 2b^2}{h^2} \arctan \frac{h}{b} + \frac{b}{h} \right] \quad (3.55)$$

y en el caso de partícula achatada, por:

$$K_{p\parallel}^{\pm} = -\frac{3K^{\sigma}a}{2bh} \left[ \frac{2b^2 - a^2}{h^2} \ln \frac{h+b}{a} - \frac{b}{h} \right] \quad (3.56)$$

Por otro lado,  $A_{\parallel}$  es el factor despolarización para orientación paralela al campo (Ec. 3.36), cuyo valor es:

$$A_{\parallel} = \frac{ab^2}{h^3} \left[ \operatorname{arctanh} \frac{h}{a} - \frac{h}{a} \right], \quad (\text{alargada})$$

$$A_{\parallel} = \frac{ab^2}{h^3} \left[ \frac{h}{a} - \arctan \frac{h}{a} \right], \quad (\text{achatada})$$

Haciendo uso de estos resultados, y de las Ecs. 3.38, 3.50, se obtiene finalmente:

$$\delta\varepsilon_{\parallel}(0) = \frac{3\varepsilon_m\phi\kappa^2}{16\pi ab^2} (\gamma_{\parallel}^+ - \gamma_{\parallel}^-)^2 I_{\parallel} \quad (3.57)$$

siendo

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

$$I_{\parallel} = \frac{12\pi}{5h^6} \left[ -a^3 b^2 \operatorname{arccot}^2 \frac{a}{h} + hb^2(a^2 + b^2) \operatorname{arccot} \frac{a}{h} - ah^2(h^2 + b^2) \right], \quad (\text{achatada}) \quad (3.58)$$

### Orientación perpendicular

La solución aproximada a la ecuación de Laplace para el potencial electroquímico en este caso es (Refs. [55, 56]):

$$\delta\mu_{\perp}^{\pm} = \left[ \mp h \sinh \eta \mp \frac{3\gamma_{\perp}^{\pm} Q_1^1(\cosh \eta)}{2h^2} \right] E_0 e \sin \theta \cos \xi \quad (3.59)$$

si la partícula es alargada y

$$\delta\mu_{\perp}^{\pm} = \left[ \mp h \cosh \eta \mp \frac{3\gamma_{\perp}^{\pm} Q_1^1(i \sinh \eta)}{2h^2} \right] E_0 e \sin \theta \cos \xi \quad (3.60)$$

si es achatada. En estas ecuaciones:

$$Q_1^1(\cosh \eta) = \sinh \eta \left( \frac{1}{2} \ln \frac{\cosh \eta + 1}{\cosh \eta - 1} \right) - \frac{\cosh \eta}{\sinh \eta}$$

$$Q_1^1(i \sinh \eta) = \cosh \eta \operatorname{arccot}(\sinh \eta) - \frac{\cosh \eta}{\sinh \eta}$$

$$\gamma_{\perp}^{\pm} = \frac{ab^2}{3} \frac{K_{p\perp}^{\pm} - K_m/2}{K_m/2 + (K_{p\perp}^{\pm} - K_m/2)A_{\perp}}$$

donde

$$K_{p\perp}^{\pm} = \frac{3K^{\sigma} a}{2bh} \left[ \frac{a^2}{2h^2} \operatorname{arccot} \frac{b}{h} + \frac{b(a^2 - 2b^2)}{2a^2 h} \right], \quad (\text{alargada}) \quad (3.61)$$

$$K_{p\perp}^{\pm} = \frac{3K^{\sigma}h}{2ba} \left[ \frac{b(2b^2 - a^2)}{2h^3} - \frac{a^4}{2h^4} \ln \frac{h+b}{a} \right], \quad (\text{achatada}) \quad (3.62)$$

Y  $A_{\perp}$  es el factor despolarización para orientación perpendicular al campo, que se relaciona con  $A_{\parallel}$  mediante:

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

Con todo esto, el resultado que se obtiene es:

$$\delta\varepsilon_{\perp}(0) = \frac{3\varepsilon_m\phi\kappa^2}{16\pi ab^2} (\gamma_{\perp}^{+} - \gamma_{\perp}^{-})^2 I_{\perp} \quad (3.63)$$

siendo

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

$$I_{\perp} = \frac{3\pi}{5h^6} \left[ -ab^4 \arccos^2 \frac{a}{b} + 2h(a^4 + h^4) \arccos \frac{a}{b} - ah^2(3a^2 - 2b^2) \right], \quad (\text{achatada}) \quad (3.64)$$

para los casos partícula alargada y achatada respectivamente.

### Orientación aleatoria

El incremento dieléctrico estático se puede obtener fácilmente, a partir de los resultados anteriores, como el promedio de las tres orientaciones principales: eje de revolución paralelo al campo eléctrico y dos orientaciones perpendiculares entre sí con el eje de revolución perpendicular al campo eléctrico:

$$\delta\varepsilon_{al}(0) = \frac{\delta\varepsilon_{\parallel}(0) + 2\delta\varepsilon_{\perp}(0)}{3} \quad (3.65)$$

### Discusión del comportamiento de los parámetros de la relajación

En la Fig. 3.6 se muestra a)  $\Delta\varepsilon_{\parallel}(0)/\Delta\varepsilon_{esfera}(0)$ , b)  $\Delta\varepsilon_{\perp}(0)/\Delta\varepsilon_{esfera}(0)$  y c)  $\Delta\varepsilon_{aleatoria}(0)/\Delta\varepsilon_{esfera}(0)$ , para distintos valores de conductividad superficial<sup>1</sup>. Esta magnitud se medirá mediante el parámetro  $L = \frac{2K^{\sigma}}{K_m R}$ , donde  $R = \sqrt[3]{ab^2}$  es el radio de la esfera equivalente. Merece la pena detenerse en las principales conclusiones que se infieren de este modelo.

En general, al alejarnos de la esfericidad, el incremento dieléctrico aumenta y deja de ser comparable con las predicciones de los modelos para partículas esféricas. Por tanto, es claro que la aproximación de este tipo de sistemas mediante modelos de partículas esféricas de radio equivalente es errónea.

Otro hecho a destacar es la tendencia que presentan cuando variamos la conductividad superficial. En ciertas zonas podría interpretarse que el incremento dieléctrico decrece con  $L$ . Sin embargo, esto no es así. Realmente, el incremento dieléctrico presenta un crecimiento monótono con  $L$ . Dicho crecimiento es más lento que en el caso de una partícula esférica de radio  $R (= \sqrt[3]{ab^2})$ , lo cual hace que el incremento dieléctrico así normalizado decrezca.

En la curva 3.6c se observa que los datos son todos superiores a la unidad, es decir, en general se espera que el incremento dieléctrico para el caso de una suspensión de partículas esferoidales sea mayor que para partículas esféricas de igual volumen.

En algunos casos de las Figs. 3.6a y b se tienen valores menores que la unidad, es decir, el incremento dieléctrico para partículas esferoidales es menor que el correspondiente a un sistema de partículas esféricas de radio  $R$ . Esto se debe a que estamos comparando partículas que no

---

<sup>1</sup>  $\Delta\varepsilon = \delta\varepsilon/\phi$

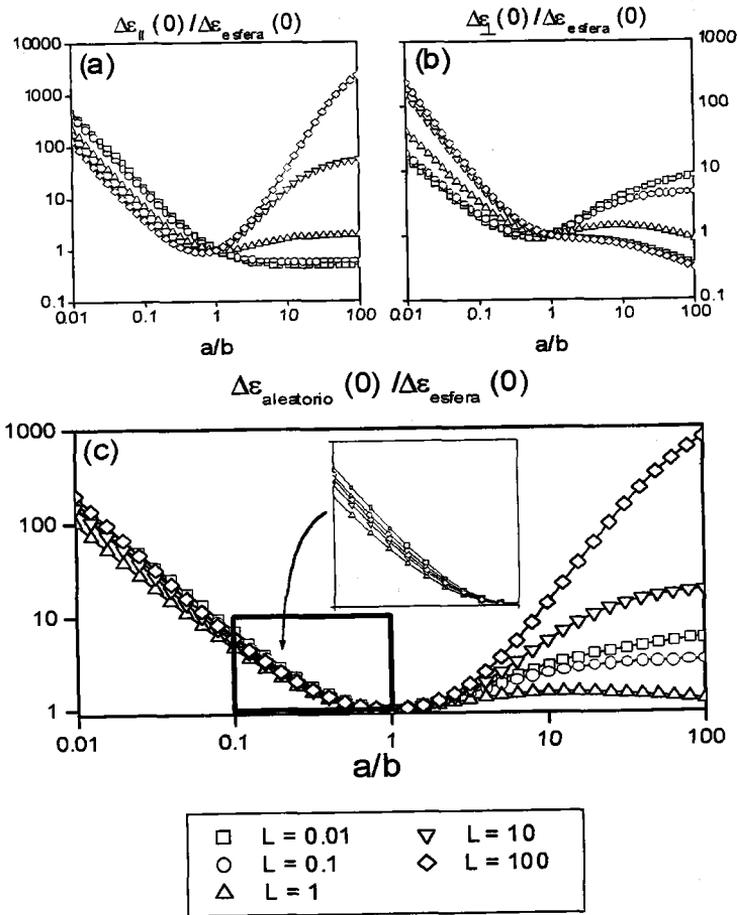


Figura 3.6: Incremento dieléctrico para distintos valores de conductividad superficial en función de la razón axial  $a/b$  para partículas esferoidales cuyo eje de revolución sea a) paralelo al campo eléctrico; b) Perpendicular; c) de orientación aleatoria. En todos los casos se ha normalizado con el incremento dieléctrico de una partícula esférica de radio equivalente ( $R^3 = ab^2$ ) utilizando  $R = 1\mu\text{m}$ .

son equivalentes. El incremento dieléctrico, como ya se comentó en el capítulo anterior, depende principalmente de los flujos iónicos difusivos desfasados producto del gradiente de electrolito neutro. Para una partícula alargada perpendicular al campo, el camino que recorren los iones depende principalmente de la dimensión más corta, esto es, el semieje  $b$ . Por ello, el análisis comparativo es más claro si realizamos la representación de la Fig. 3.8. Con la idea de ofrecer una interpretación más clara a estos resultados mostramos en las Figs. 3.8a y b el equivalente a la curva 3.6a y b, pero esta vez haciendo crecer la relación axial mientras se mantiene constante el eje menor (en vez del radio equivalente, como era en el otro caso) y la fracción de volumen de partículas. Además, se ha denominado con el subíndice " $g_{\perp}$ " al caso en el que el eje mayor sea perpendicular al campo y con " $g_{\parallel}$ " al caso paralelo. En este contexto, es más sencilla la interpretación de los resultados para partículas alargadas. La orientación  $g_{\parallel}$  se corresponde con la Fig. 3.7i. Al crecer la razón axial (en este caso creciendo  $a$  manteniendo  $b$  constante) crece el desfase en el momento dipolar y por tanto el incremento dieléctrico. Es decir, en este caso, la magnitud adimensional representada equivale a comparar el incremento dieléctrico de un sistema de partículas esféricas de radio cada vez mayor con otro en el que el radio está fijo. El caso de la orientación  $g_{\perp}$  se corresponde con la Fig. 3.7iii. Al crecer el semieje  $a$ , el camino que recorren los iones permanece invariante por los laterales, con lo cual, el incremento dieléctrico se ve poco afectado por la razón axial y es prácticamente igual (si lo comparamos con el resto de casos) al caso esférico para cada valor de  $L$ . Al disminuir la frecuencia, aumenta la longitud de difusión y se hace posible el camino vertical, lo cual significa que parte de los iones contribuirán al movimiento difusivo con un desfase mayor, de ahí la pequeña dependencia con la razón axial y los valores mayores a la unidad.

En el caso de partículas achatadas, sea cual sea la orientación de las partículas, el camino recorrido por los iones siempre aumenta al aumentar

el eje mayor y por tanto, al decrecer la razón de aspecto crece el incremento dieléctrico.

Es de notar la aplicabilidad de este modelo al caso de una distribución aleatoria de partículas agregadas en una dirección: el incremento dieléctrico aumenta con la relación  $a/b$ . La analogía es más clara si utilizamos la representación de la Fig. 3.8. Se observa que para pequeños valores de  $L$  y  $a > b$  la contribución de las partículas orientadas perpendicularmente es mayor que las orientadas paralelamente. Este sería el efecto que tendría la agregación preferente en una dirección sobre la constante dieléctrica de una suspensión de partículas esféricas, lo cual podría explicar que normalmente se midan incrementos dieléctricos mucho mayores que los que se predicen con las teorías de partículas esféricas. Dado que el efecto es distinto si la partícula (o agregado) está orientada paralela o perpendicularmente al campo, se abre una posibilidad de estudio mediante medidas dieléctricas del tipo de agregación que tiene lugar.

### Problema dependiente de la frecuencia

Aunque este método sólo se ha empleado para la situación estática, también puede usarse para estimar de modo aproximado el tiempo crítico de la relajación de este sistema. Para ello, partimos de la Ec. 2.36:

$$\delta\varepsilon(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} 3\phi \frac{K_m}{\varepsilon_0 \omega} \text{Im}\{C^*(\omega)\} = \frac{3\phi\varepsilon_m}{\tau_m} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\{C^*(\omega)\}}{\omega} \quad (3.66)$$

donde  $\tau_m = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{K_m}$  es la frecuencia de relajación del electrolito. Para una suspensión arbitraria, admitiremos que el coeficiente dipolar se puede representar como una superposición de términos de una sola constante de tiempo (Refs. [55, 56]):

$$C^*(\omega) = C_\infty + \sum_j \frac{G_j}{1 + i\omega\tau_j} =$$

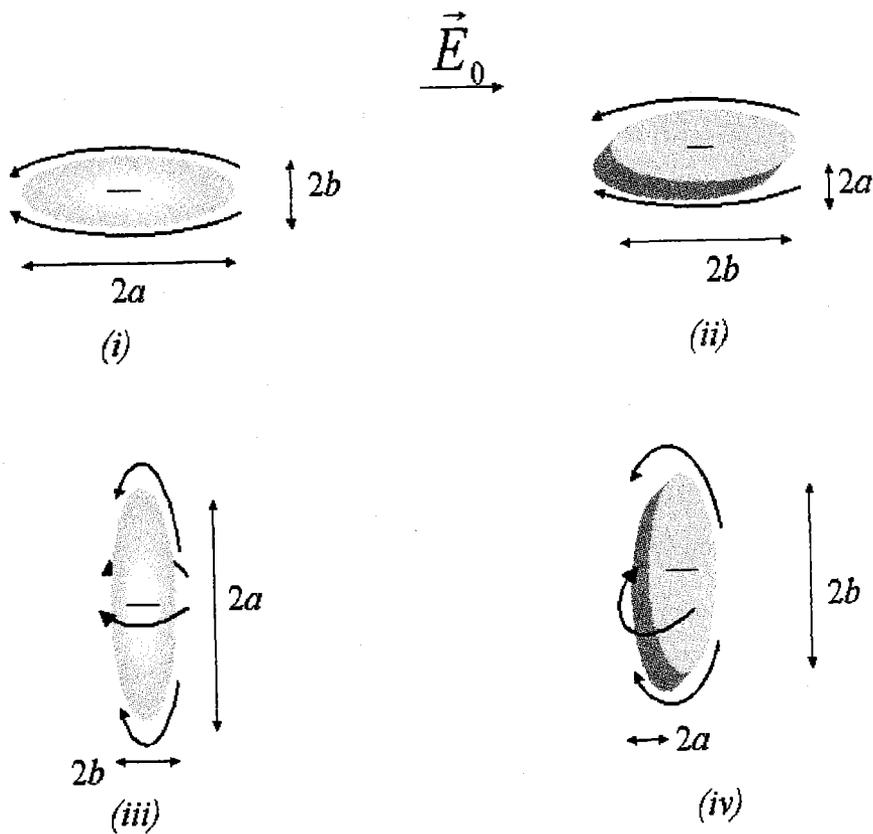


Figura 3.7: Esquema de las situaciones presentadas en las Figs 3.8 y 3.10. Las flechas indican movimientos difusivos. (i) partícula alargada paralela al campo; (ii) partícula achatada paralela al campo; (iii) partícula alargada perpendicular al campo; (iv) partícula achatada perpendicular al campo.

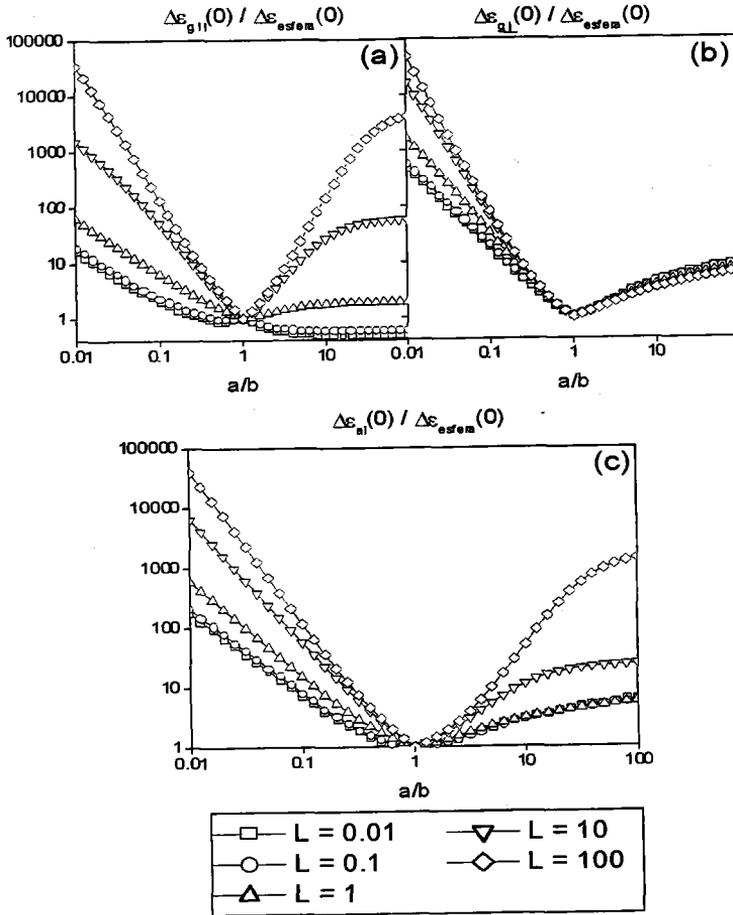


Figura 3.8: Incremento dieléctrico a frecuencia nula normalizado al incremento dieléctrico de una esfera de radio el semieje menor. (a): Eje mayor paralelo al campo eléctrico. (b): Eje mayor paralelo al campo eléctrico. (c): Orientación aleatoria.

$$= C_{\infty} + \sum_j \frac{G_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} - i\omega \sum_j \frac{G_j \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} \quad (3.67)$$

donde  $G_j$  y  $\tau_j$  son las amplitudes y tiempos de relajación de cada término. Una manera de encontrar el tiempo característico de relajación de la suspensión es:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_j G_j \tau_j}{\sum_j G_j} = \frac{\lim_{\omega \rightarrow 0} (\text{Im}\{C^*(\omega)\}/\omega)}{C(0) - C_{\infty}} \quad (3.68)$$

A partir de ahora utilizaremos este resultado como definición del tiempo característico de la relajación completa. Con la Ec. 3.66, se llega a:

$$\bar{\tau} = \frac{\delta\varepsilon(0)}{3\phi\varepsilon_m[C_{\infty} - C(0)]} \tau_m \quad (3.69)$$

El coeficiente dipolar a frecuencia nula  $C(0)$  puede calcularse a partir de las correspondientes soluciones de los potenciales electroquímicos ya que:

$$\varphi = \frac{1}{2e}(\delta\mu^+ - \delta\mu^-)$$

y comparando la forma asintótica lejos de la partícula con las Ecs. 2.9 y 2.10. El límite  $C_{\infty}$  a alta frecuencia del coeficiente dipolar se puede obtener resolviendo las ecuaciones de continuidad para el flujo total de corriente, en vez de resolverlas para cada tipo de ión, puesto que el periodo del campo en este caso es mucho más corto que el tiempo que se requiere para la formación de los cambios de concentración fuera de la doble capa.

Finalmente, puede obtenerse que los tiempos de relajación para el caso paralelo y perpendicular cumplen las siguientes ecuaciones (Refs. [55, 56]):

$$\bar{\tau}_{\parallel, \perp} = \frac{\kappa^2(\gamma_{\parallel, \perp}^+ - \gamma_{\parallel, \perp}^-) I_{\parallel, \perp}}{16\pi ab^2 [C_{\infty, \parallel, \perp} - C_{\parallel, \perp}(0)]} \tau_m \quad (3.70)$$

con

$$C_{\parallel, \perp}(0) = \frac{1}{2ab^2}(\gamma_{\parallel, \perp}^+ + \gamma_{\parallel, \perp}^-)$$

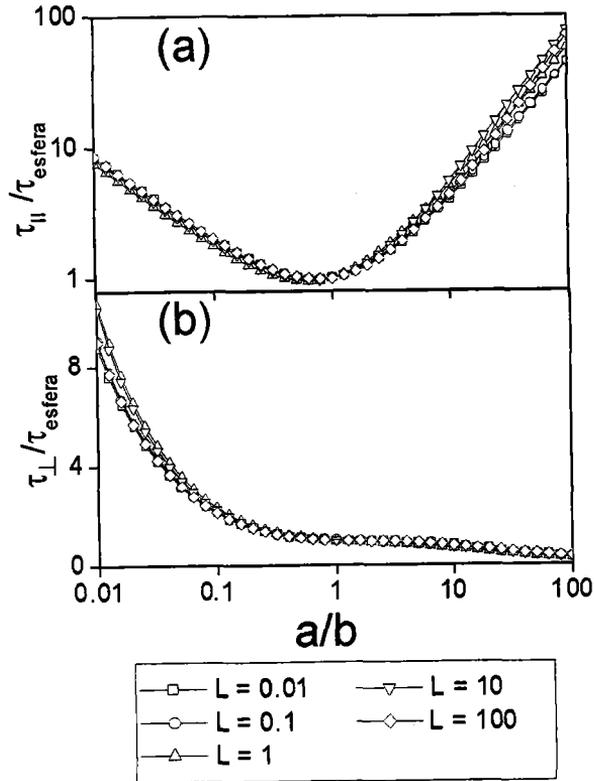


Figura 3.9: Tiempo crítico relativo al tiempo crítico para una partícula esférica de radio equivalente ( $R^3 = ab^2$ ) en función de la razón axial  $a/b$  para partículas con su eje de revolución orientado (a): Paralelamente al campo eléctrico; (b): Perpendicularmente al campo. En todas las curvas se mantuvo  $R$  constante.

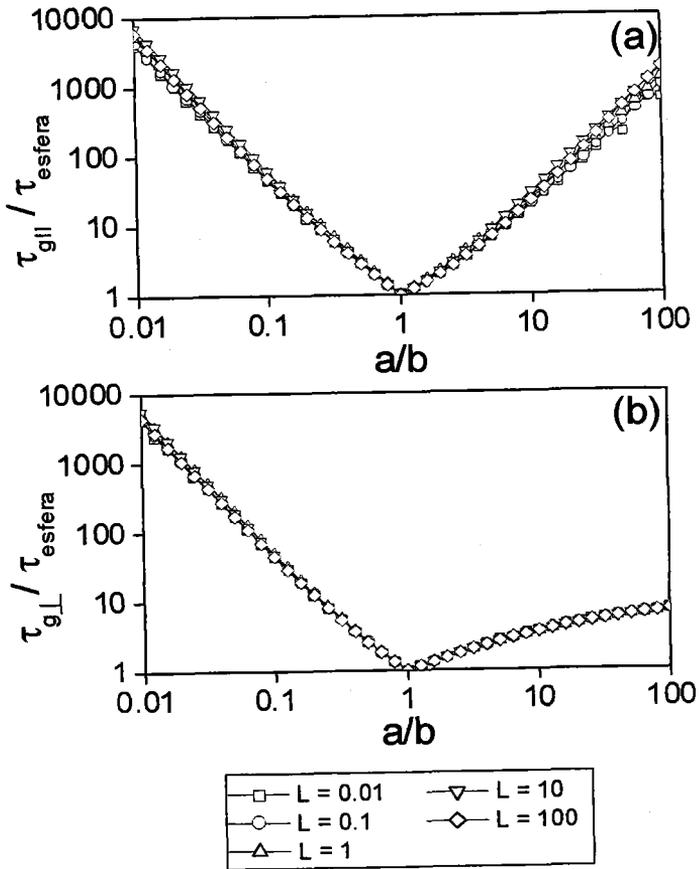


Figura 3.10: Tiempo crítico relativo al tiempo crítico de una esfera con radio igual al valor del eje menor. (a): Eje mayor perpendicular al campo eléctrico. (b): Eje mayor paralelo.

$$C_{\infty, \parallel, \perp} = \frac{K_{p \parallel, \perp} - K_m}{3K_m + (K_{p \parallel, \perp} - K_m)A_{\parallel, \perp}}$$

En la Fig. 3.9 se muestra el tiempo crítico relativo al tiempo crítico para una partícula esférica de radio equivalente. La conductividad superficial apenas tiene efecto en su valor. Para partículas alargadas perpendiculares al campo, la razón axial tampoco tiene gran influencia.

Para la interpretación de los tiempos críticos, es más sencillo utilizar una representación análoga a la de la Fig. 3.8 para el incremento dieléctrico. Esto se muestra en la Fig. 3.10. El lado izquierdo ( $a/b < 1$ ) de la Fig. 3.10a corresponde a una partícula achatada con el eje de simetría orientado perpendicular al campo (de manera que el eje mayor es paralelo al campo). El lado derecho de la misma corresponde a una partícula alargada con dicho eje paralelo al campo. En la Fig. 3.10b se representan los dos casos restantes. Para el caso de partícula alargada paralela al campo (parte derecha de la Fig. 3.10a), el aumento de  $a/b$  significa un aumento en el semieje  $a$ , es decir, el camino que han de recorrer los iones en su movimiento difusivo alrededor de la partícula aumenta y por ello aumenta  $\tau_{g \parallel}$  (ver Fig. 3.7*i*). Igual pasa con las partículas achatadas con el eje de simetría perpendicular al campo (parte izquierda de la Fig. 3.10a). Disminuir  $a/b$  significa aumentar  $b$  (recordemos que mantenemos fijo el valor del eje más corto, en este caso, el eje de simetría  $a$ ), y por tanto el camino que han de recorrer los iones (ver Fig. 3.7*ii*). La interpretación de los otros dos casos es más complicada. Para el caso de partícula alargada con el eje de simetría  $a$  perpendicular al campo (parte derecha de la Fig. 3.10b), el aumento del valor del semieje  $a$  no produce un efecto tan acusado sobre el tiempo crítico. En este caso, los iones tienen dos caminos distintos para rodear a la partícula. El camino más corto no varía al aumentar  $a$  (ver Fig. 3.7*iii*), pero el camino más largo sí. Sin embargo, al disminuir la frecuencia aparece la posibilidad de circular también por el camino más largo, con lo cual, el tiempo crítico dependerá de ambas longitudes características de la partícula. El caso de partícula

achatada con el eje de simetría paralelo al campo (parte izquierda de la Fig. 3.10b) no es equivalente al anterior. En este caso no hay un camino más corto y una disminución en la razón axial (es decir, un aumento en el semieje  $b$ ) implica alargar el camino que recorren los iones, con lo que el tiempo crítico aumenta también (ver Fig. 3.7iv).

### Separación de relajaciones a distinta frecuencia

El tiempo característico de una suspensión con partículas esferoidales orientadas aleatoriamente podría calcularse también a partir de los resultados anteriores. En ciertos casos, los tiempos característicos  $\tau_{\parallel}$  y  $\tau_{\perp}$  que tratamos de promediar son muy distintos. Entonces, la media carecería de significado. Es más interesante establecer en qué casos una suspensión de partículas esferoidales podría exhibir dos regiones de dispersión distintas. Esto ocurrirá cuando  $\tau_{\parallel}$  y  $\tau_{\perp}$  sean muy diferentes, mientras que el incremento dieléctrico asociado a cada caso siga siendo comparable (de lo contrario, el proceso de mayor amplitud de dispersión enmascarará al de menor amplitud). La primera condición no se cumple en el caso de partículas achatadas pero sí para partículas muy alargadas. Por otro lado, para estas partículas, los valores de  $\delta\varepsilon_{\parallel}$  y  $\delta\varepsilon_{\perp}$  sólo son comparables para valores muy pequeños de la conductividad superficial. Es decir, en el caso de partículas achatadas, al ser los tiempos críticos muy parecidos para ambas orientaciones, no es de esperar una separación de las dos relajaciones. Tan sólo se observará una relajación de mayor anchura que la que habría si fueran esféricas (en la Fig. 3.11 se muestran dos ejemplos donde se ha usado una razón axial  $a/b = 1/13$  y el resto de parámetros como en la Fig. 3.6). Sin embargo, en el caso de partículas alargadas (para una razón axial  $a/b = 13$  y los mismos parámetros que en la Fig. 3.11, se representa en la Fig. 3.12) al aumentar la conductividad superficial el incremento dieléctrico asociado a la orientación paralela crece mucho más que el asociado a la orientación perpendicular y

termina enmascarándolo.

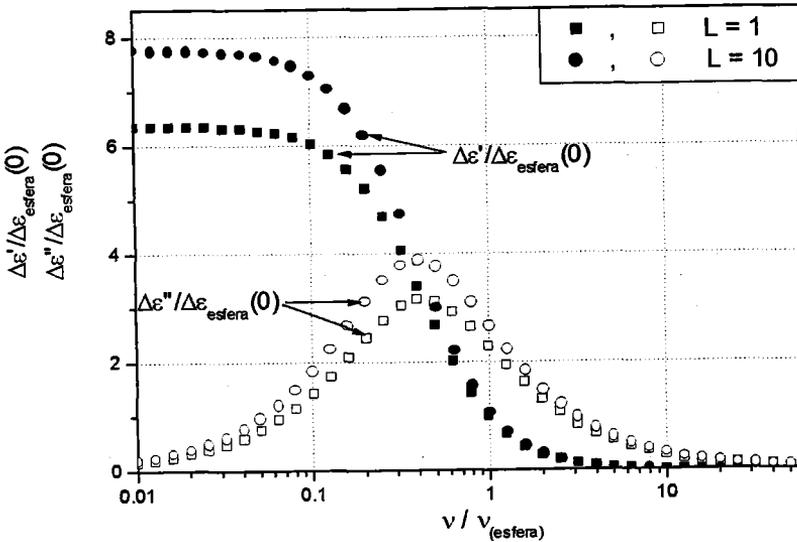


Figura 3.11: Incremento dieléctrico de una suspensión de partículas achatadas con razón axial  $a/b = 1/13$  relativo al correspondiente a una esfera de igual radio equivalente, representado en función de la frecuencia del campo relativa a la frecuencia de relajación de las partículas esféricas.

### 3.4 Problema de la conductividad superficial

Dado que en la DCE hay una concentración iónica distinta a la existente fuera de ella, los flujos iónicos serán distintos en general. El efecto fue estudiado inicialmente por O'Konski (Ref. [48]) para partículas esféricas.

Se puede considerar que las partículas conductoras son *equivalentes*

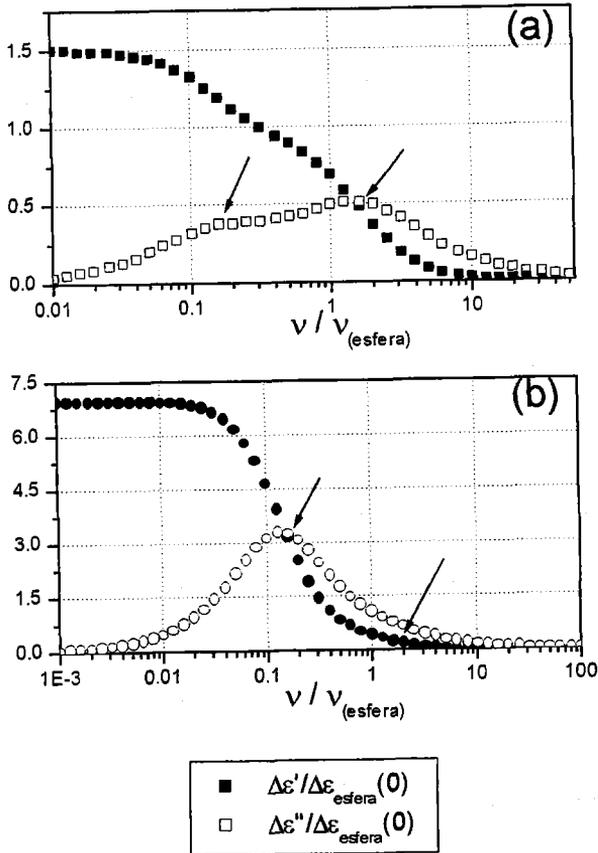


Figura 3.12: Incremento dieléctrico de una suspensión de partículas achatadas con razón axial  $a/b = 13$  relativo al correspondiente a una esfera de igual radio equivalente, representado en función de la frecuencia del campo relativa a la frecuencia de relajación de las partículas esféricas. (a)  $L=1$ ; (b)  $L=10$

a partículas aislantes con conductividad superficial si en ambos casos la distribución espacial de campo eléctrico y carga son las mismas. En este caso, ambas partículas son indistinguibles eléctricamente. Esta equivalencia no se mantiene en el caso de 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, nosotros sólo estamos interesados en el momento dipolar, en cuyo caso se puede extender la equivalencia propuesta por O'Konski para el cálculo de la conductividad equivalente. Para mostrarlo, partimos de la definición de momento dipolar en su forma más general:

$$\vec{d} = \int_S \sigma(\vec{r}) \vec{r} dS$$

donde  $\sigma(\vec{r})$  es la densidad de carga superficial. De él tomemos únicamente la componente paralela al campo. A tal coordenada la llamaremos  $w$  ( $d_w = \int_S w \sigma(\vec{r}) dS$ ). Supondremos además que la partícula esferoidal está siempre con su eje de simetría paralelo al eje  $z$ . De esta manera, en el caso de estudiar la conductividad equivalente de una partícula paralela al campo eléctrico,  $\vec{w} \parallel \vec{z}$  y en caso contrario  $\vec{w} \perp \vec{z}$ .

La equivalencia entre ambas partículas (aislante con conductividad superficial y conductora con conductividad efectiva) implica también que las variaciones temporales de los momentos dipolares coincidan:

$$\int_S w \frac{d\sigma^\sigma}{dt} dS = \int_S w \frac{d\sigma_{\parallel, \perp}^V}{dt} dS \quad (3.71)$$

donde  $d\sigma^\sigma$  ( $d\sigma^V$  es el diferencial de la densidad de carga superficial (de volumen)). La densidad de carga puede cambiar como consecuencia del transporte iónico debido a las distintas conductividades de partícula y volumen en el caso de partícula conductora o debido a la conductividad superficial:

$$\frac{d\sigma^\sigma(\vec{r})}{dt} = -\nabla_\sigma \cdot (K^\sigma \vec{E}) - K_m (\vec{E} \cdot \hat{n})_{ext}$$

$$\frac{d\sigma_{\parallel,\perp}^V(\vec{r})}{dt} = K_{\parallel,\perp}(\vec{E} \cdot \hat{n})_{int} - K_m(\vec{E} \cdot \hat{n})_{ext} \quad (3.72)$$

donde se indica con el supraíndice  $\sigma$  cuando se trata de superficial y con  $V$  cuando se trata de una propiedad de volumen y con el subíndice *ext* (*int*) para indicar que se trata de la superficie vista desde fuera (dentro).  $K_m$  es la conductividad del medio y  $K_{\parallel,\perp}$  la conductividad de la partícula equivalente orientada paralela o perpendicular al campo. Además,  $\hat{n}$  es el vector unitario normal a la superficie. La divergencia superficial se define como:

$$\nabla_\sigma \cdot \vec{A} = \frac{1}{h_u h_v} \left[ \frac{\partial}{\partial u} (h_v A_u) + \frac{\partial}{\partial v} (h_u A_v) \right]$$

donde  $\vec{u}$  y  $\vec{v}$  son dos direcciones tangenciales a la superficie y perpendiculares entre sí y  $h_u$  y  $h_v$  son sus correspondientes factores de escala.

Introduciendo la Ec. 3.72 en la Ec. 3.71 se tiene:

$$\int_S w K_{\parallel,\perp} (\vec{E} \cdot \hat{n})_{int} dS = - \int_S w \nabla_\sigma \cdot (K^\sigma \vec{E}) dS \quad (3.73)$$

Teniendo en cuenta que  $\vec{E} = E\hat{w}$  y  $d\vec{S} = dS\hat{n}$ , entonces

$$w(\vec{E} \cdot \hat{n})dS = E\vec{w} \cdot d\vec{S}$$

y utilizando el teorema de Gauss, la Ec. 3.73 se reduce a:

$$K_{\parallel,\perp} = - \frac{K^\sigma}{EV} \int_S w \nabla_\sigma \cdot \vec{E} dS \quad (3.74)$$

Aplicando relaciones vectoriales sencillas se llega finalmente a:

$$K_{\parallel,\perp} = \frac{K^\sigma}{V} \int_S (\hat{w} \cdot \hat{\tau})^2 dS \quad (3.75)$$

donde  $\hat{\tau}$  es un vector unitario tangente a la superficie y recordemos que  $\hat{w}$  es el vector unitario que lleva la dirección del campo externo.

En el caso particular de una partícula con forma esferoidal, el ángulo formado por estos dos vectores dependerá de si la partícula está orientada

paralela o perpendicularmente al campo, es decir, de si  $\hat{w}$  lleva la dirección del eje  $z$  o dirección perpendicular. Además, la superficie de integración, coordenadas esferoidales y factores de escala dependerán de si se trata de una partícula esferoidal alargada o achatada. En total son cuatro integrales que darán cuatro posibles expresiones para la conductividad equivalente. El resultado ya se introdujo en la sección anterior (Ecs. 3.55, 3.56, 3.61, 3.62).

### 3.4.1 El papel de la conductividad en la capa de estancamiento (CCE)

Todos los modelos descritos hasta ahora están dentro del marco del llamado modelo electrocinético estándar, que considera que los iones situados en la capa de estancamiento, al igual que el líquido contenido en ella, no pueden moverse. Dichos iones no participan por tanto en el transporte de carga y se dice a veces que son "electrocinéticamente inactivos". De esta manera, la partícula cargada se comporta como si su radio fuese  $(a + d_{ec})$  (siendo  $d_{ec}$  el espesor de la capa de estancamiento) y su carga superficial fuese igual a la densidad de carga electrocinética  $\sigma_{ek}$ .

Sin embargo, hay muchos ejemplos de sistemas coloidales que no obedecen a esta descripción. Así, cuando se determina la conductividad superficial -por ejemplo, a partir de medidas de conductividad eléctrica de suspensiones- es frecuente encontrar que su valor es superior al calculado mediante la ecuación de Bikerman (Ec. 2.12). Esto indica que existe conductividad en la región que se extiende desde la superficie al plano de cizalladura. De hecho, los iones de esa región pueden tener movilidades comparables a sus valores en disolución (Refs. [7-9, 14, 69, 70]).

Desde el punto de vista de esta Memoria, el aspecto importante es que la conductividad en esa capa puede afectar considerablemente a los fenómenos superficiales de no equilibrio, en particular, a los fenómenos electrocinéticos.

Además, aunque esta conductividad se llamó *anómala* cuando se comenzó a estudiar en los años 70 (Ref. [44]), es mucho más habitual de lo que entonces se creía. Por esta razón, todos los autores están de acuerdo en que el adjetivo *anómala* es inadecuado, y simplemente se denominará conductividad en la capa de estancamiento o CCE,  $K^{\sigma i}$ .

Esto no quiere decir que los modelos descritos hasta aquí (modelos clásicos o estándar) hayan de ser necesariamente erróneos. El criterio de validez es la igualdad entre la conductividad superficial medida y la calculada a partir de la ecuación de Bikerman, usando el potencial  $\zeta$  deducido de datos experimentales mediante teorías clásicas. Si tal igualdad no se verifica, habrá de considerarse una teoría más completa, que contemple la posibilidad de  $K^{\sigma i}$  finita, para la cual

$$K^{\sigma} = K^{\sigma i} + K^{\sigma d}$$

es decir, la conductividad superficial sea la suma de las contribuciones de la capa difusa  $K^{\sigma d}$  y de la capa de estancamiento,  $K^{\sigma i}$ .

En el caso de la relajación Maxwell-Wagner-O'Konski, el parámetro que se obtiene es la conductividad superficial total sin la necesidad de hacer ninguna hipótesis sobre el mecanismo de conducción y la zona donde se produce. Por tanto, este modelo es idóneo para obtener un resultado fiable de la conductividad que puede ser contrastado con los obtenidos mediante otras técnicas.

Cuando se considera la relajación dieléctrica de baja frecuencia, la expresión obtenida por Dukhin y Shilov (Ec. 3.24) se puede escribir en función únicamente de la relación entre la conductividad superficial y la de volumen del electrolito; ello exige ciertas aproximaciones razonables, en particular, despreciar el flujo tangencial de coiones en la DCE así como el término capilar osmótico para contraiones. Los cambios necesarios en las

Ecs. 3.26, 3.27, 3.28 y 3.29 se resumen en las siguientes expresiones:

$$(R^+ - R^-)H \Rightarrow \frac{Du}{Du + 1} \frac{1 - z^2 \Delta^2}{t_c^2} \quad (3.76)$$

$$A = 4Du + 4 \quad (3.77)$$

$$B \Rightarrow 4\left(\frac{Du}{t_c} + 1\right) \quad (3.78)$$

$$S \Rightarrow \frac{Du + 1}{\frac{Du}{t_c} + 1} \quad (3.79)$$

siendo

$$t_c = \frac{D_c}{D^+ + D^-} \quad (3.80)$$

y  $D_c$  el coeficiente de difusión del contraión. La contribución a la conductividad superficial de los iones situados en la capa de estancamiento  $K^{\sigma i}$  se puede caracterizar con el parámetro (Ref. [13]):

$$\Theta = \frac{K^{\sigma i}}{K^{\sigma d}} \quad (3.81)$$

con lo cual el número de Dukhin a utilizar en el modelo sería

$$Du = \frac{K^{\sigma d}}{K_m a} (1 + \Theta) \quad (3.82)$$

### 3.4.2 Modelo de Mangelsdorf-White

El modelo de Mangelsdorf-White (Ref. [15,71]) permite incluir el transporte lateral de iones en la capa de Stern, basándose en las mismas ecuaciones electrocinéticas que el modelo de DeLacey-White pero modificando las condiciones de frontera para incluir la posibilidad de dicho transporte lateral. Tiene en cuenta además que en la capa de Stern tanto la constante dieléctrica

como las movilidades iónicas pueden ser distintas que en la disolución y en general magnitudes tensoriales, pues el movimiento o polarización en la dirección normal a la superficie será distinto al del movimiento tangencial. Permite el intercambio de iones entre la superficie y la capa de Stern y entre la capa difusa y la de Stern. Las ecuaciones electrocinéticas se resuelven también numéricamente.

En las Figs. 3.13 y 3.14 se muestra el efecto que tiene sobre el incremento dieléctrico el considerar que los iones en la capa de Stern sean más o menos rápidos. Para ello se utiliza el parámetro  $\Lambda/\Lambda^t$  siendo

$$\Lambda = \frac{N_A e^2 |z_i|}{\lambda_\infty}$$

$$\Lambda^t = \frac{N_A e^2 |z_i|}{\lambda_\infty^t}$$

el coeficiente de arrastre de los iones en la disolución y el coeficiente de arrastre tangencial en la capa de estancamiento.  $\lambda_\infty^t$  es la conductividad límite equivalente en la capa de estancamiento.

El incremento dieléctrico se ve enormemente amplificado por este factor, pudiendo explicar las discrepancias que existen en la bibliografía (Refs. [7, 8, 69, 70]) entre los resultados experimentales y el modelo de DeLacey y White (Ref. [2]). Además, para un mismo valor del potencial  $\zeta$  con este modelo se predicen menores valores de la movilidad (en valor absoluto) lo cual podría hacer crecer también el acuerdo entre resultados experimentales de la relajación  $\alpha$  y de movilidad. Puede verse que la influencia de  $K^{\sigma i}$  aumenta para partículas grandes o potencial  $\zeta$  pequeño. Para partículas de tamaño pequeño el producto  $\kappa a$  es pequeño, es decir, el espesor de la DCE es grande en comparación con la partícula, y por lo tanto la capa difusa es grande. Por lo tanto, sean cuales sean las condiciones en la capa de Stern, la influencia del dipolo en dicha capa será despreciable frente al de la capa difusa. Sin embargo, cuando el espesor de la capa difusa decrece (es decir,  $\kappa a$

crece), los efectos de la capa de Stern se hacen más importantes, pudiendo llegar a exceder los producidos por la capa difusa. Del mismo modo, puede entenderse que potencial  $\zeta$  grande produce una concentración elevada de contraiones en la capa difusa, con lo cual apantallan en parte la polarización de la capa de Stern (Ref. [63]).

Si bien esta descripción de la DCE es más completa y rigurosa, el número de parámetros desconocidos es demasiado grande (constantes dieléctricas en la capa de Stern, coeficientes de arrastre, isoterma de adsorción, sin olvidar, por supuesto, el potencial  $\zeta$ ). No obstante, si se usan datos experimentales obtenidos mediante dos técnicas electrocinéticas independientes, es posible encontrar la combinación de parámetros que mejor ajusta los dos conjuntos de datos (Ref. [63–65]). Esto es posible, además, teniendo en cuenta que el efecto del conjunto de parámetros asociados a la SLC está representado en esta teoría mediante el parámetro de conductividad superficial  $\delta^i$  que, para cada ión es:

$$\delta^i = \frac{\frac{N_i}{K_i a} \frac{\Lambda_i}{\Lambda_i^0(\beta_1)} \exp\left(\frac{z_i e}{k_B T} \frac{\sigma_d}{C_2}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N \frac{n_j^0(\infty)}{K_j} \exp\left[\frac{-z_j e}{k_B T} \left(\zeta - \frac{\sigma_d}{C_2}\right)\right]} \quad (3.83)$$

donde  $N_i$  es el número de sitios disponibles en la capa de adsorción de iones de tipo  $i$ ,  $K_i$  es la constante de disociación de dichos sitios,  $a$  es el radio de partícula,  $\beta_1$  es la distancia al plano interior de Helmholtz,  $\sigma_d$  la densidad superficial de carga en la capa difusa,  $C_2$  ( $= \frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\beta_2}$ ) la capacidad de la capa externa de Stern (entre el plano interior y el plano exterior de Helmholtz, ver Fig. 2.1) y  $n_i^0(\infty)$  la densidad en el equilibrio de iones de tipo  $i$  en la disolución.

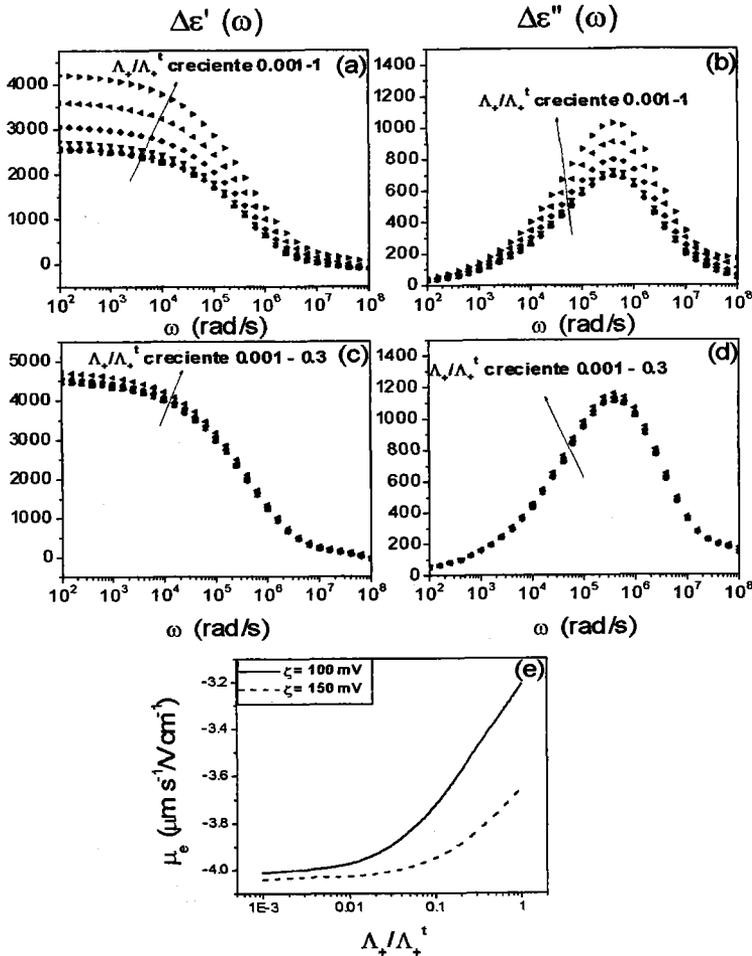


Figura 3.13: Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica y movilidad electroforética de una suspensión de partículas esféricas de radio  $R = 55$  nm en una disolución de NaCl 1 mM para distintos valores de potencial  $\zeta$  y coeficientes de arrastre en la capa de Stern. (a), (b):  $\zeta = -100$  mV; (c), (d):  $\zeta = -150$  mV; (e): Movilidad electroforética.

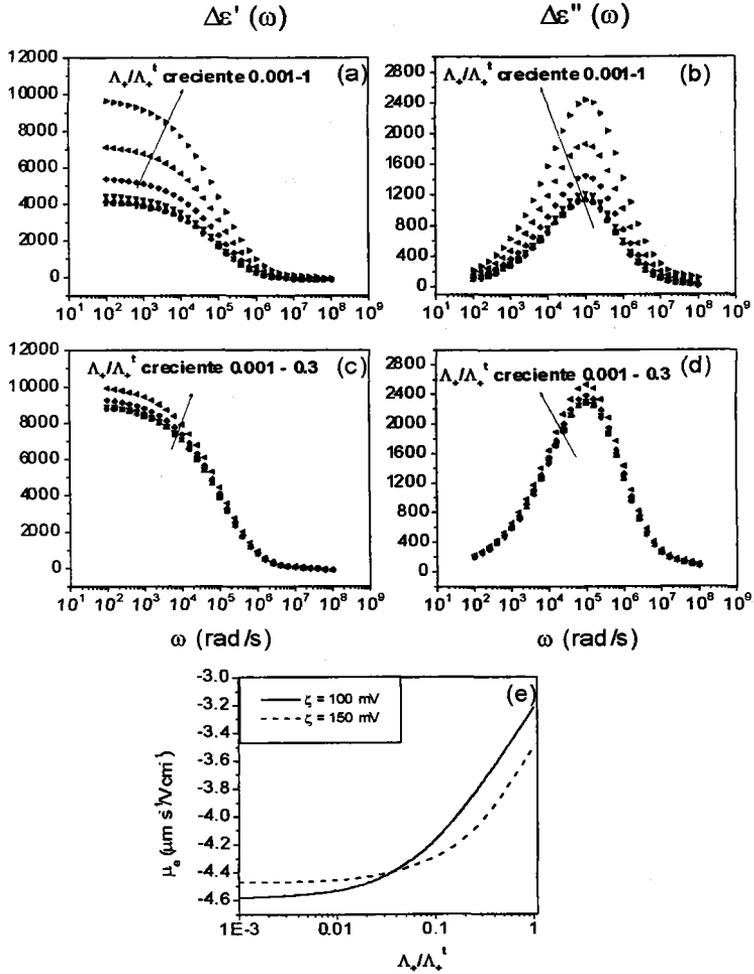


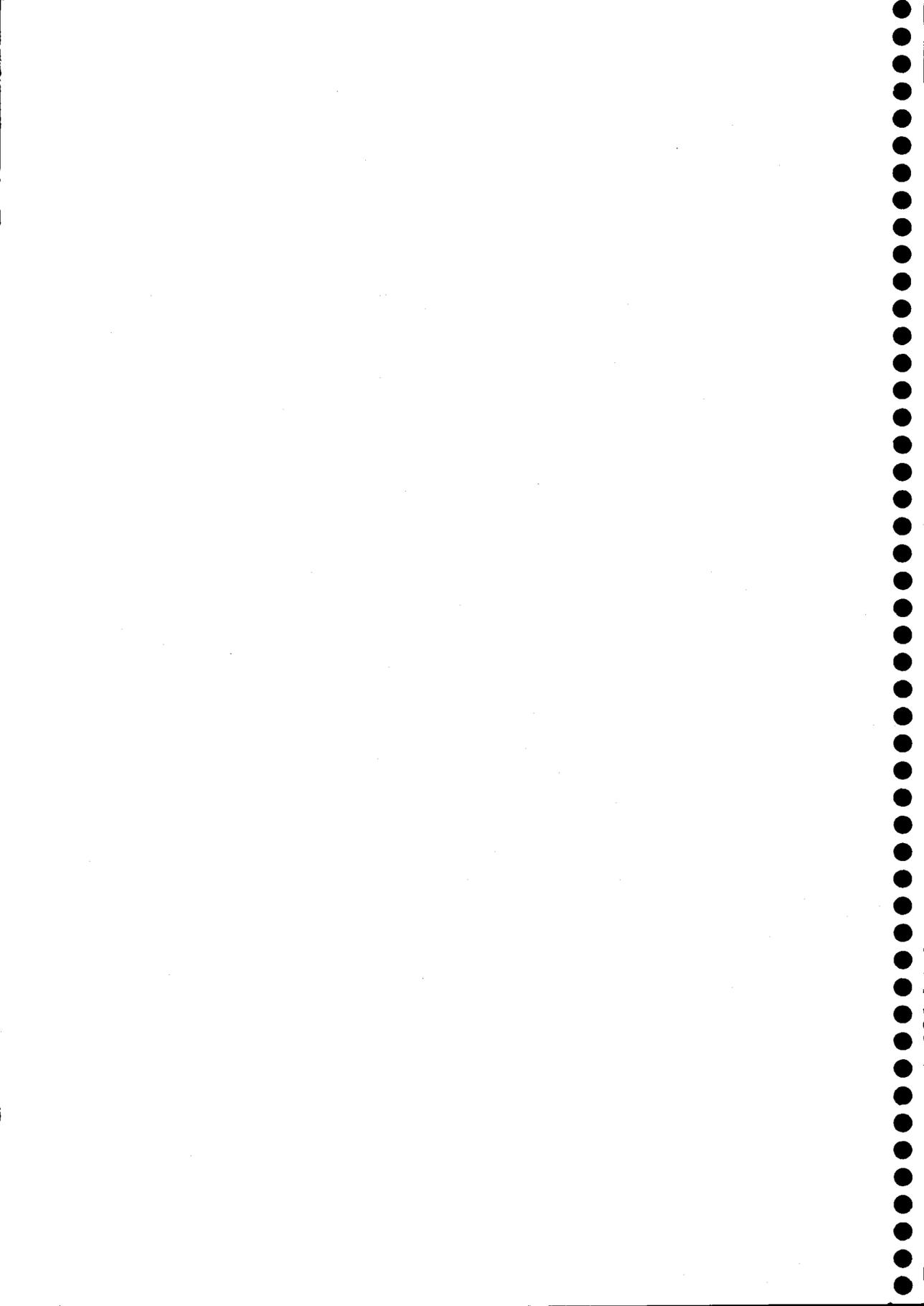
Figura 3.14: Igual que en la Fig. 3.13 pero para partículas de radio  $R = 120$  nm.



## Capítulo 4

# Dispositivos experimentales y materiales

*Este capítulo se divide en dos bloques. En la primera parte se detallan las características de las suspensiones coloidales utilizadas, ya que para la aplicación de modelos teóricos es necesario el conocimiento de otros aspectos de las suspensiones coloidales, como son el tamaño y forma de las partículas, y las características químicas de la superficie. Dedicamos la segunda parte a la descripción exhaustiva de los dispositivos experimentales que hemos empleado para la determinación de las propiedades dieléctricas de suspensiones, tanto de baja frecuencia (1 kHz-1 MHz), obtenidos en Granada, como de alta frecuencia (300 kHz-3 GHz), obtenidos en Goettingen (Alemania).*



## 4.1 Materiales

### 4.1.1 Generalidades

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

### 4.1.2 Hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ )

La hematita es la estructura más estable de los óxidos de Hierro (III) (con el tiempo, la temperatura, etc). De hecho, a temperatura ambiente es el único óxido estable en presencia de atmósfera de oxígeno (Ref. [72]). Además, presenta una solubilidad muy baja ( $10^{-13}$  M a pH neutro, aproximadamente).

La síntesis de partículas de hematita de distintas morfologías y distribución estrecha de tamaños (suspensiones monodispersas) ha sido ampliamente documentada por Matijević y sus colaboradores. Según el procedimiento y materiales y concentraciones de partida se pueden obtener partículas esféricas, cúbicas, elipsoidales alargadas y en forma de discos (Refs. [29, 73]).

La hematita cristaliza en la estructura tipo corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con celda unidad trigonal que también puede verse como una celda hexagonal en la que la celda unidad tiene 6 moléculas. En la Fig. 4.1 se presenta el esquema de la celda hexagonal y la proyección en el plano formado por los vectores de red  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ . Las constantes de red son  $a = 0.50317$  nm y  $c = 1.3737$  nm. Los aniones forman una subred compacta *hcp*. Los cationes de hierro  $\text{Fe}^{+3}$  intersticiales se ordenan en octaedros formando dos subcapas. Las posiciones no son perfectas, sino que se desvían ligeramente del ordenamiento hexagonal.

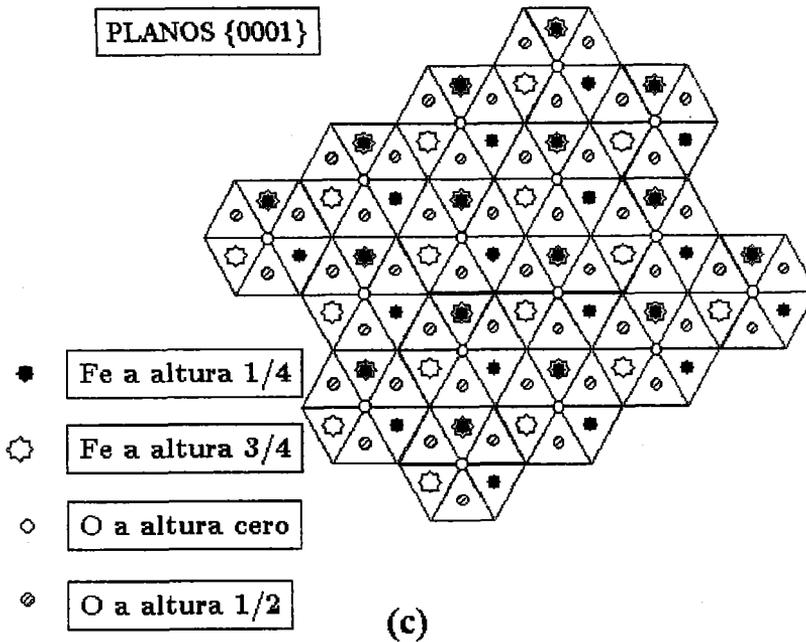
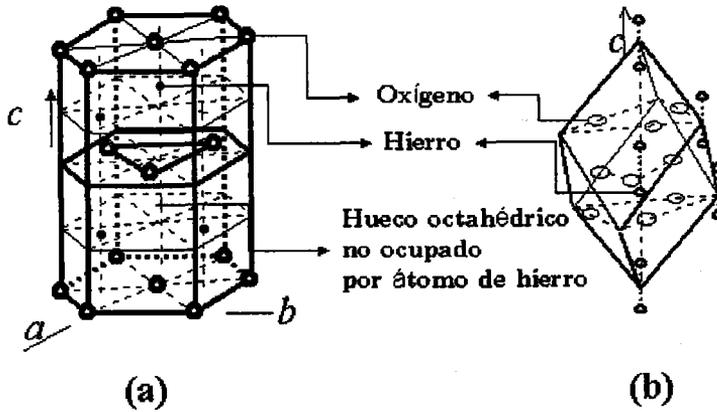


Figura 4.1: Estructura de la hematita. (a) Celda hexagonal; (b) Celda trigonal; (c) Proyección en el plano  $ab$ .

### Síntesis de la hematita

La mayor parte de los procesos de preparación se basan en la precipitación homogénea desde disoluciones iónicas. Estas disoluciones contienen una variedad de complejos de los cuales no todos se consumen en la formación sólida. Como ilustra la Fig. 4.2, el concepto general del método es fácil: en principio, todas las disoluciones de electrolito contienen un número más o menos elevado de complejos (los más simples serían iones hidratados); algunos de ellos deben participar en la formación de la fase sólida, y se les denomina *solutos precursores de partículas*, cuya agregación origina los llamados *embriones*. Cuando éstos alcanzan cierto tamaño crítico, se agregan formando los *núcleos*, o pequeñas partículas que o bien crecen incorporando por difusión especies de la disolución y formando las *partículas primarias* en que estamos interesados, o bien agregan entre sí.

Éste es el método más simple de generación de óxidos metálicos coloidales uniformes. Se basa en la hidrólisis forzada de disoluciones de sales metálicas. Es bien sabido que la mayoría de los cationes polivalentes se hidrolizan rápidamente, y que la desprotonación de las moléculas de agua coordinadas se acelera mucho al aumentar la temperatura. Como los productos de la hidrólisis son un paso intermedio en la precipitación de óxidos metálicos, estos complejos se pueden generar a la velocidad apropiada, para dar eventualmente partículas uniformes, ajustando la temperatura y el pH. En principio, para producir tales coloides sólo se necesita envejecer disoluciones de sales de iones metálicos hidrolizables a elevada temperatura. Sin embargo, la principal razón de que en el pasado sólo se hayan descrito unas pocas dispersiones uniformes de esta clase de materiales inorgánicos es la sensibilidad de los procesos involucrados a pequeños cambios en las condiciones iniciales. Además, aniones distintos al hidroxilo juegan un papel decisivo en la precipitación homogénea de óxidos metálicos. Algunos de estos aniones están fuertemente coordinados a los iones metálicos disueltos

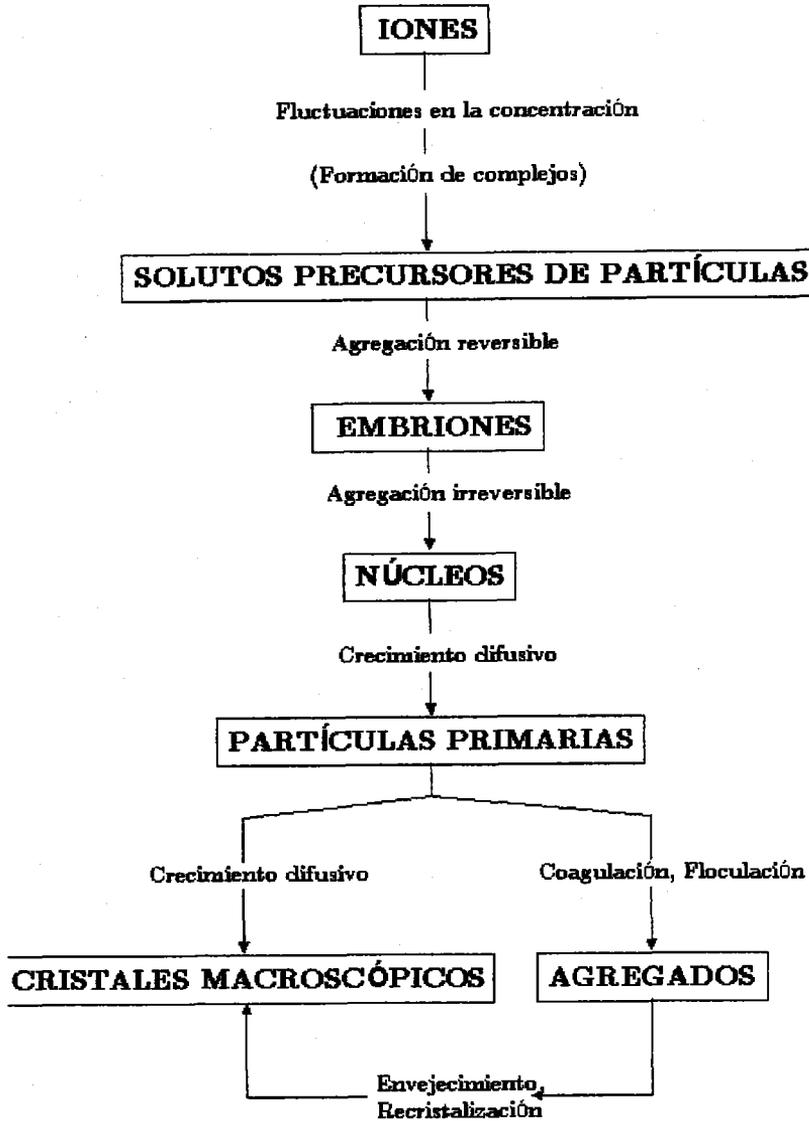


Figura 4.2: Esquema de los pasos en los que tiene lugar un proceso de síntesis.

Tabla 4.1: Resultados de la distribución de tamaños de las dos síntesis de hematita realizadas para este trabajo.

	Hem1	Hem2
[NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	0.1 mM	0.45 mM
Tiempo de envejecimiento	3 días	6 días
$D_{m,2a}$ (nm)	469±4	551±11
$\sigma_{2a}$	0.137±0.009	0.184±0.021
$D_{m,2b}$ (nm)	294±3	90.1±2.3
$\sigma_{2b}$	0.124±0.009	0.153±0.024
a/b	1.595±0.021	6.12±0.20

y así acaban en sólidos precipitados de composición estequiométrica fija. En otros sistemas, aniones coprecipitados en partículas monodispersas se pueden eliminar mediante diálisis (Refs. [29, 74]).

La síntesis realizada para este trabajo está descrita en Ref. [30]. Las dispersiones coloidales fueron preparadas mediante hidrólisis forzada de disoluciones de sal férrica a 100°C. Bajo estas condiciones, se favorece la precipitación de hematita en disoluciones que contienen iones nitrato o perclorato, pero en presencia de iones Cl<sup>-</sup> se puede obtener tanto akaganita ( $\beta$ -FeOOH) de forma acicular como hematita. La akaganita se transforma en hematita mediante un proceso de disolución-recristalización, ya que estos sólidos son muy distintos estructuralmente. Como se ha mencionado, la presencia de aniones puede modificar la morfología de las partículas. Éste es el caso de los iones fosfato, que dan lugar a morfologías elipsoidales de distintas razones axiales.

El primer paso es la preparación de una disolución 0.02 M de cloruro férrico hexahidratado (concentración que determina el tamaño final de las partículas, Ref. [30]) y distintas concentraciones de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (las

partículas serán más o menos alargadas dependiendo de esta concentración (Tabla 4.1)). A continuación la disolución se envejece a 100°C en frascos de Pyrex de 1L herméticamente cerrados durante 3 a 6 días. Se obtiene así una suspensión de partículas esferoidales alargadas de hematita, cuyas características se describen en la Tabla 4.1. En las Figs. 4.3 y 4.4 se muestran dos fotografías obtenidas mediante TEM (Microscopía de transmisión electrónica) y los histogramas de tamaño (uno para cada eje) obtenidos mediante medidas sobre fotografías incluyendo un total de 200 partículas. En estas gráficas se incluyen los valores de los dos parámetros de la distribución ZOLD de diámetros,

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}D_m e^{\sigma_0^2/2}} e^{-\frac{\left(\ln\left(\frac{d}{D_m}\right)\right)^2}{2\sigma_0^2}} \quad (4.1)$$

donde  $d$  es el diámetro de partícula,  $D_m$  es el diámetro modal y  $\sigma_0$  un parámetro que mide la asimetría y anchura de la distribución. Puede observarse la elevada monodispersidad en la distribución de tamaños, representada por el bajo valor de  $\sigma_0$ .

Para tener un mejor control sobre la composición del medio de dispersión es necesario llevar a cabo una exhaustiva limpieza de la suspensión con objeto, sobre todo, de eliminar la mayor cantidad posible de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  procedentes de la disolución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{FeCl}_3$ , los cuales no participan en la síntesis y pueden quedar adsorbidos en la superficie de las partículas (Refs. [29,30,72]). Además, durante el envejecimiento no todas las partículas de  $\beta\text{-FeOOH}$  recristalizan, y conviene igualmente retirarlas de la suspensión.

Para llevar a cabo esta limpieza se centrifuga la suspensión a 10000 rpm en una centrífuga Kontron T-124 y se redispersa en una disolución 1 mM de  $\text{HClO}_4$ . Este proceso se realiza varias veces y a continuación se repite con agua. Finalizamos el procedimiento cuando el sobrenadante sea transparente (lo cual indica que ya no hay restos de la síntesis) y con una conductividad en torno a 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Por último, se continúa limpiando con

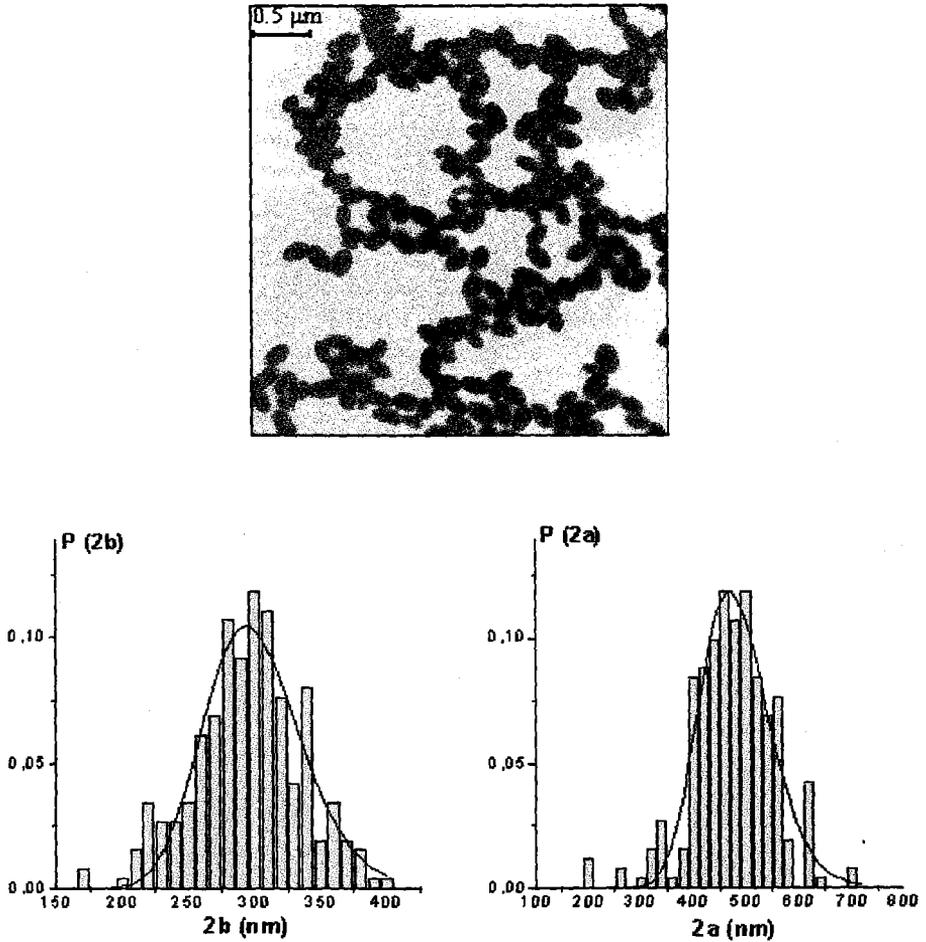


Figura 4.3: Fotografía obtenida mediante TEM de una muestra de hematita Hem1 y distribución de tamaños.

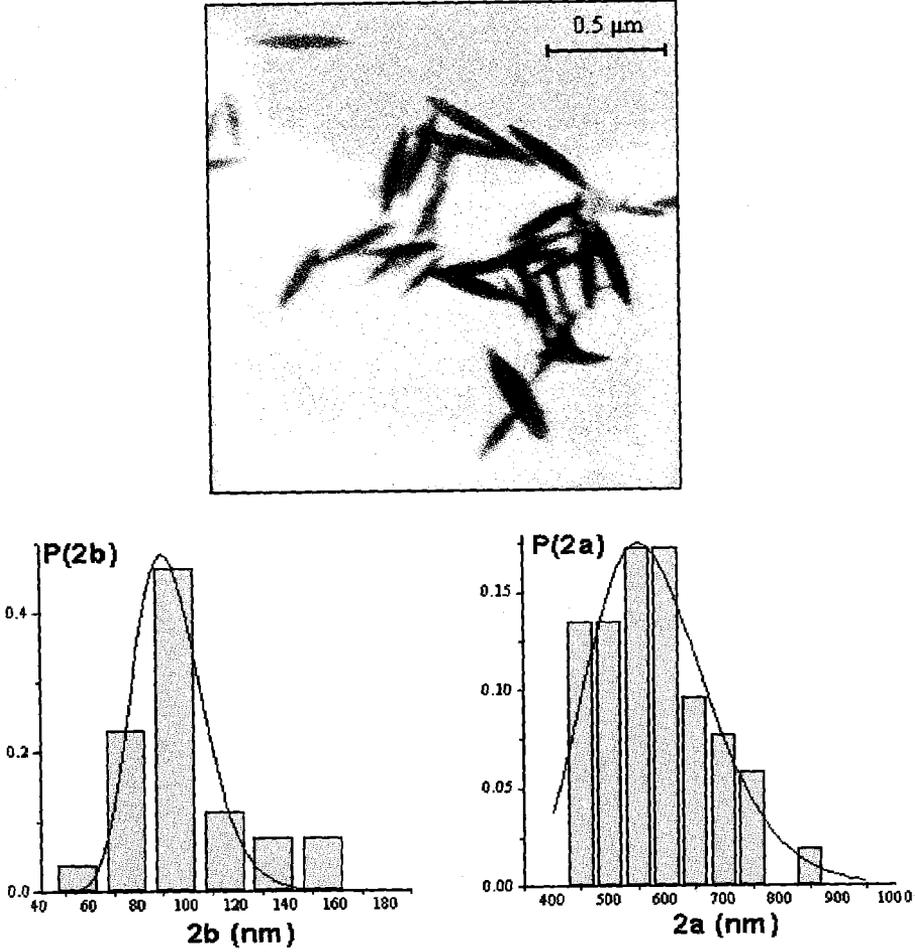


Figura 4.4: Fotografía obtenida mediante TEM de una muestra de hematita Hem2 y distribución de tamaños.

la técnica "serum replacement" en una célula de filtración UHP 76 (MFS) que consiste en reemplazar el medio de la suspensión (aún con presencia de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) por agua destilada. El almacenamiento hasta su uso se realizó en una disolución de  $\text{HClO}_4$  1 mM.

Morales y cols. (Ref. [30]) mostraron que la cinética de precipitación es distinta en el caso de partículas elipsoidales que en el caso de partículas esféricas. Así, con  $\text{FeCl}_3$  se pueden obtener partículas de hematita esférica siendo la primera fase la precipitación de la acaganita, la cual se transforma en núcleos de hematita mediante un proceso de disolución-recristalización. En el transcurso de formación de la hematita se observa una distribución de tamaños muy ancha, lo cual sugiere que el crecimiento está controlado por la disolución de akaganita. Para partículas esferoidales, el mecanismo parece ser bastante diferente. El proceso empieza también con la formación de  $\beta\text{-FeOOH}$ , la cual, en el envejecimiento se transforma en partículas anisométricas pequeñas (de unos 30-40 nm) de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (partículas primarias), probablemente también en un proceso de disolución-recristalización. Estas partículas agregan homogéneamente a lo largo de la dimensión más larga, dando finalmente partículas monodispersas de hematita. La razón por la cual empiezan a agregar cuando alcanzan cierto tamaño concreto no está clara, pero el proceso podría estar relacionado con el momento magnético que la hematita posee en la dirección del eje *c*. Morales y cols. apoyan su tesis con el hecho de que bajo las mismas condiciones de síntesis, la aplicación de un campo magnético durante ésta, da lugar a razones axiales algo mayores. Postula además que los iones fosfato interaccionan con la superficie de un embrión dando partículas primarias elipsoidales. Se sabe además, que estos iones se adsorben rápidamente sobre la superficie de la hematita, principalmente en planos paralelos al eje *c*.

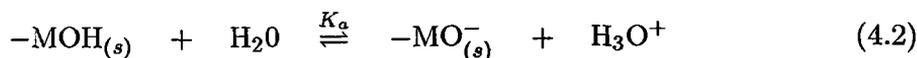
Existe la posibilidad de que queden algunos grupos hidroxilo en la estructura de la hematita. Pero lo que sin duda afecta más a sus propiedades

electrocinéticas y a su carga superficial es la existencia de iones cloruro en la superficie así como en el interior. Así, las discrepancias que se encuentran en la literatura sobre el *p.i.e.* (punto isoelectrico) se deben a la existencia de estos iones en la superficie, que hacen que baje hasta pHs ácidos. Este hecho ha sido apuntado por Matijević (Ref. [29]), quien utiliza la medida de dicho punto como control de la limpieza de la suspensión. Cromieres y cols. (Ref. [72]), mediante medidas de movilidad electroforética mostraron que el almacenamiento de la hematita en medio acuoso es suficiente para bajar el punto isoelectrico a pH 5, mientras que si tras limpiarla se almacena en ácido perclórico, el punto isoelectrico se desplaza a pH 8. Otros autores (Refs. [75-77]) han modelado la superficie de la hematita minimizando la energía de Gibbs superficial. Ajustando las curvas de valoración encuentran que el punto de carga nula ha de estar en torno a este valor de pH (pH 8), con lo cual, un punto isoelectrico en pH 5 indica la adsorción específica de iones de carga negativa en la superficie (para más detalles, ver Refs. [75,76]). Al usar  $\text{FeCl}_3$  para la síntesis, los iones  $\text{Cl}^-$  quedan en el medio y aunque no participen en la síntesis, algunos quedan atrapados en el interior y se desplazan a la superficie con el tiempo, lo cual explica la poca estabilidad de las curvas electroforéticas encontradas en Refs. [72,78].

### Mecanismos de carga de la hematita

El mecanismo de carga superficial más aceptado es el basado en el concepto ácido-base de Lewis, según el cual la superficie adquiere carga por transferencia directa de protones entre ella y el medio (a través de los grupos hidroxilo superficiales). Por ejemplo, si la densidad de electrones del átomo de oxígeno en el grupo  $-\text{MOH}$  es baja, la intensidad del enlace de hidrógeno formado con el átomo de hidrógeno polarizado se reducirá, produciéndose

ionización con una molécula de agua a través del siguiente proceso



Si la densidad de electrones del oxígeno es alta, pueden unirse protones a los grupos  $-\text{MOH}$ , causando disociación vía



Uno de los puntos débiles del modelo descrito de disociación ácido-base se refiere a la definición de constantes de acidez superficial en las ecuaciones anteriores. Se trata de ecuaciones microscópicas que difieren de las constantes de acidez intrínseca porque cada pérdida de un protón reduce la carga de la superficie poliácida, y la acidez de los grupos vecinos se verá afectada de alguna manera.

La carga superficial dependerá del pH (en definitiva, de la concentración de iones determinantes de potencial), pues si lo disminuimos aumenta la concentración de protones y disminuye la de aniones hidroxilo, con lo cual el equilibrio en la Ec. 4.2 se desplaza hacia la izquierda disminuyendo así la carga negativa en la superficie y el equilibrio de la Ec. 4.3 se desplaza hacia la derecha, con lo que aumenta la carga positiva. Por lo tanto, los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  son iones determinantes del potencial superficial.

Nótese además que la carga se hace menos negativa si estamos en presencia de cationes específicamente adsorbidos y menos positiva en presencia de aniones específicamente adsorbidos, con lo cual, finalmente, la carga superficial viene descrita por la siguiente ecuación:

$$\sigma_0 = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-} + z^+ \Gamma_{\text{X}^+} - z^- \Gamma_{\text{N}^-}) \quad (4.4)$$

En la ecuación anterior,  $\sigma_0$  es la densidad de carga superficial,  $F$  es la constante de Faraday ( $F = eN_A$ ),  $\Gamma$  es la densidad superficial de iones

adsorbidos y el subíndice indica el tipo de ion al que se refiere,  $z^+$  ( $z^-$ ) es la valencia del ion  $X^+$  ( $N^-$ ) adsorbidos específicamente.

Existen numerosos estudios sobre el comportamiento de la hematita (Refs. [29,73-88]), conociéndose parámetros como la capacidad de la capa de Stern (con el modelo de la triple capa, Ref. [89]), modelos de disociación en la superficie y configuración de la misma, espesor de la parte interna de la doble capa ( $\beta = 0.35 \text{ nm} + r$  (ión hidratado)), constante dieléctrica de la hematita (25) y de la capa interna de la doble capa (este valor está en torno a 53, valor menor que el del agua pura, lo cual sugiere que las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en esta zona tienen menos capacidad para orientarse bajo el efecto de un campo eléctrico, Ref. [89]). Una caracterización muy completa mediante numerosas técnicas (como STM -Microscopía de Efecto Túnel-, LEED -Difracción de electrones de baja energía-, XPS -Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X-, análisis de adsorción superficial, etc.) de los óxidos de hierro en general puede encontrarse en Ref. [87].

### 4.1.3 Montmorillonita sódica (NaMt)

La estructura de los minerales de la montmorillonita deriva de la pirofilita. La estructura de la pirofilita es laminar y está compuesta por estratos, cada uno de los cuales está formado a su vez por dos capas de sílice tetraédricas y una intermedia de alúmina octaédrica. En la Fig. 4.5 se muestra la disposición de los tetraedros en la capa de sílice (con el átomo de silicio en el centro de cada tetraedro y átomos de oxígeno situados en los vértices) y en Fig. 4.6 la capa octaédrica (formada por átomos de aluminio en el centro del octaedro y átomos de oxígeno y grupos hidroxilo en los vértices en la proporción 4/6 y 2/6 respectivamente). La simetría análoga y las dimensiones casi idénticas en los dos tipos de capa permiten la compartición de los átomos de oxígeno entre ambas. En la Fig. 4.7 se muestra una representación esquemática de esta estructura en dos direcciones del cristal.

El mineral está formado por un conjunto de estratos, a los que se debe su morfología laminar (Ref. [32]).

La montmorillonita deriva de la pirofilita por sustitución de ciertos átomos de esta estructura por otros de valencia positiva menor. En la capa tetraédrica, se produce la sustitución de átomos tetravalentes de silicio por átomos trivalentes de aluminio. En la capa octaédrica, algunos átomos de aluminio son sustituidos por átomos de magnesio principalmente. Estos átomos son de tamaño pequeño, lo cual les permite adoptar las posiciones de los pequeños átomos de silicio y aluminio. Este cambio se denomina *sustitución isomórfica*. Se produce así un defecto de carga positiva, es decir, carga negativa neta en cada estrato. Este exceso de carga negativa favorece la adsorción de cationes en las superficies de cada estrato, iones que compensan esta carga y que son demasiado grandes para penetrar en el interior.

En presencia de agua, los cationes compensadores en las superficies del estrato pueden intercambiarse fácilmente por otros cationes cuando están disponibles en la disolución; por tanto, se les llama *cationes intercambiables*. En el conjunto de estratos que forman una partícula de montmorillonita, los cationes intercambiables se encuentran en las caras de cada uno de los estratos. Es decir, no sólo están en las superficies externas, sino también entre estratos. Esto hace crecer ligeramente el espaciado basal (distancia entre dos posiciones equivalentes de dos estratos consecutivos) en relación a la pirofilita. Esta diferencia es mucho menor que el diámetro de dichos cationes, por lo que aparentemente, estos cationes penetran en parte en los huecos de las capas tetraédricas (Refs. [32,39]).

Además, en presencia de agua tiene lugar lo que se conoce como *hinchado*. Las moléculas de agua penetran entre los estratos. Esto se hace patente por el crecimiento de la distancia basal de la arcilla. En el equilibrio, el espacio basal puede llegar a ser más de 3-4 nm. Este hinchado se

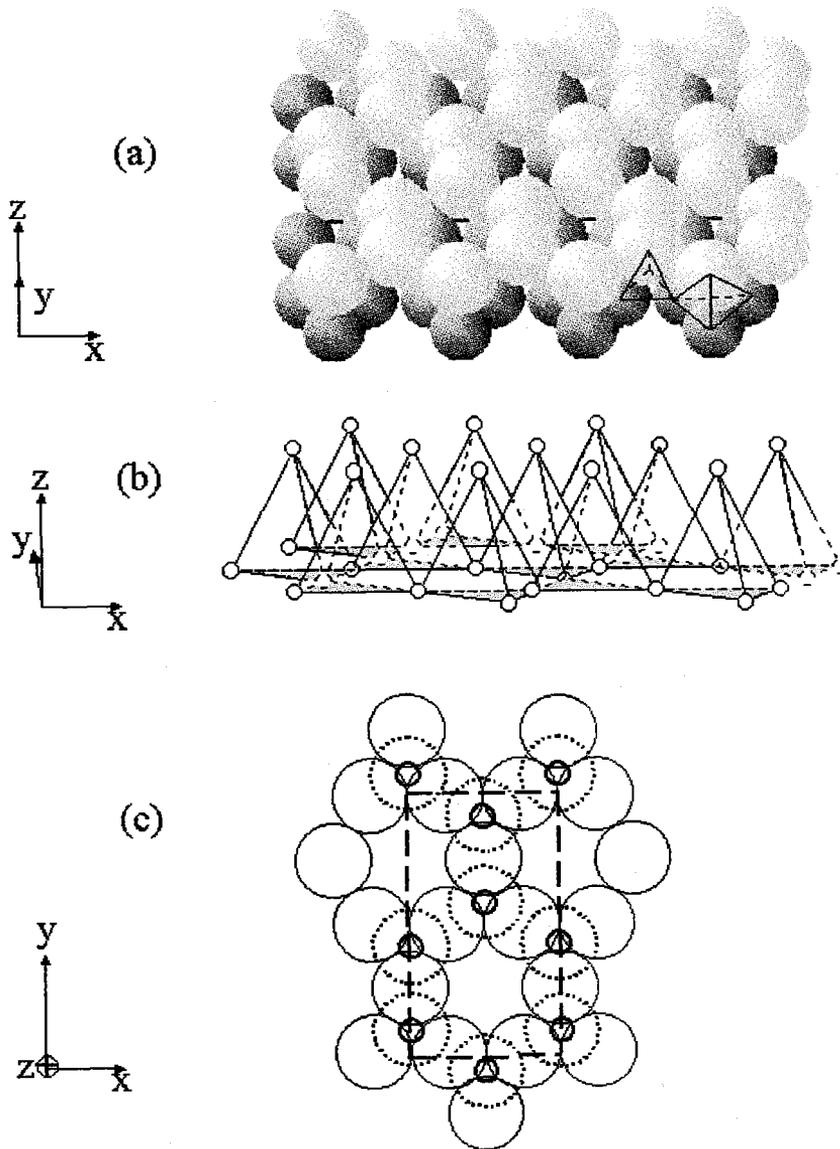
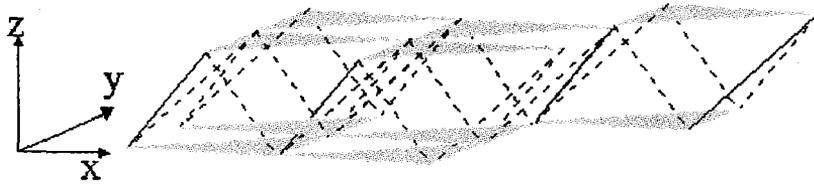
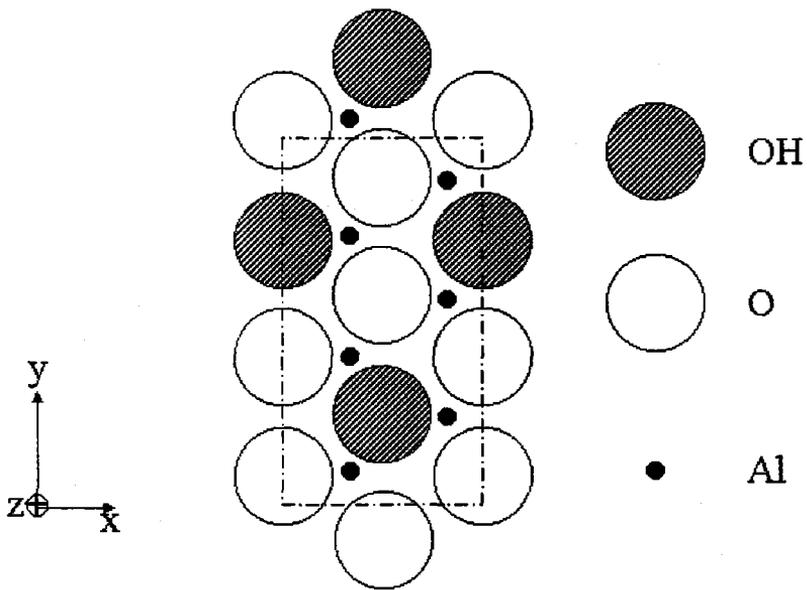


Figura 4.5: Tres vistas de la estructura cristalina de la capa tetraédrica de sílice. (a), (b): Se representan los átomos de oxígeno que ocupan los vértices de los tetraedros. (c) Los círculos grandes representan los átomos de oxígeno y los pequeños, los átomos de silicio (Ref. [32]).



(a)



(b)

Figura 4.6: Dos vistas de la estructura cristalina de la capa octaédrica de alúmina. (Ref. [32]).

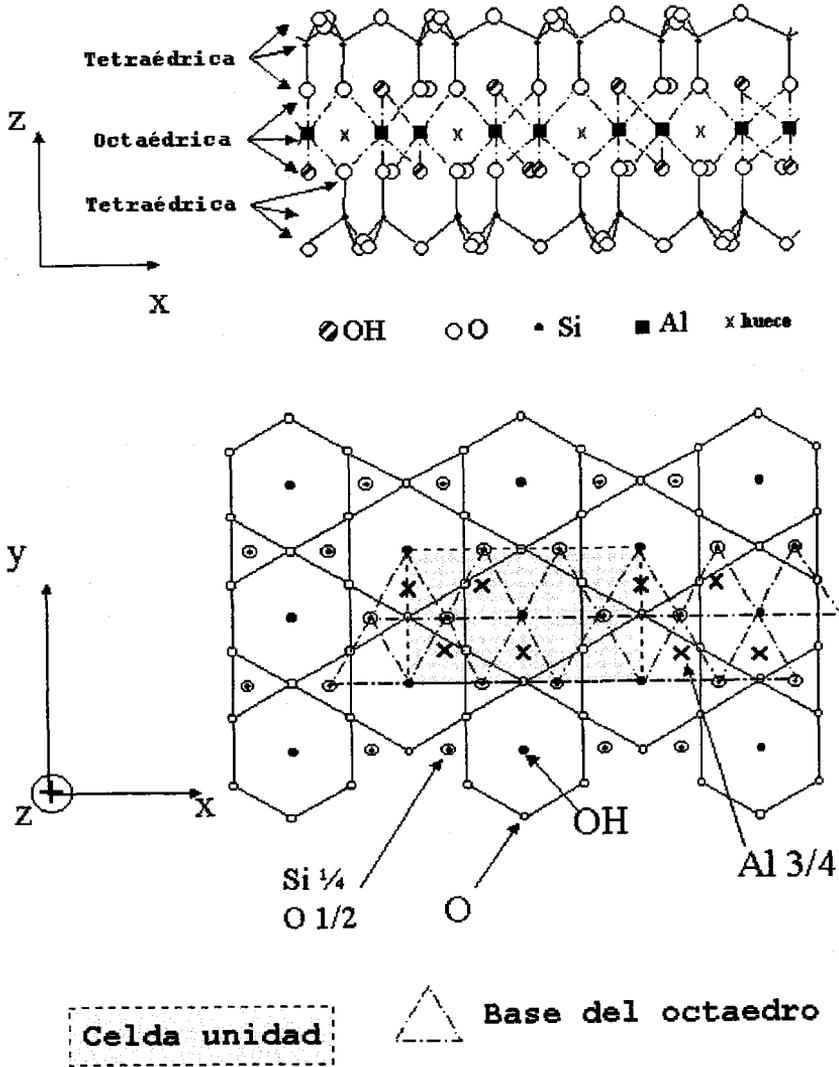


Figura 4.7: Estructura de un estrato de la mica desde dos perspectivas ((Ref. [90]).

produce también en dirección paralela al estrato, tal y como se muestra en la Fig. 4.8, donde se representan los estratos como láminas vistas lateralmente (Ref. [39]).

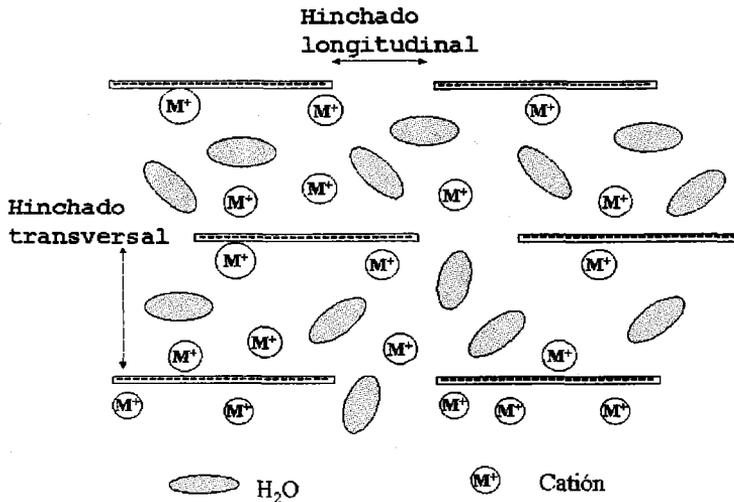


Figura 4.8: Representación esquemática del hinchado de una partícula de arcilla en presencia de un medio acuoso.

### Origen de la doble capa eléctrica en la arcilla

Las arcillas poseen una característica singular. La estructura y mecanismo de carga de la superficie de las caras es distinta a la de las aristas.

Como ya se ha mencionado, la carga de la superficie de las partículas de arcilla se debe a imperfecciones en la red cristalina, producida por sustitución isomórfica de átomos de la red por otros de valencia positiva menor, por lo que esta superficie se considera un ejemplo de superficie de carga constante-potencial variable. Esta carga se encuentra en la superficie de las caras. Además, es constante e independiente del pH y la concentración de cualquier

electrolito. Las variaciones del potencial zeta con la concentración se deben a la compresión de la doble capa eléctrica y no a una variación en la carga. Dada la relación existente entre el área de las caras y de las aristas (1/14), puede decirse que la carga superficial estará esencialmente controlada por el tipo y alcance de las sustituciones isomorfas que tienen lugar. En medio acuoso, los cationes de intercambio tendrán tendencia a difundirse y alejarse de la superficie de la partícula, dado que su concentración será menor en disolución, pero por otro lado, son atraídos electrostáticamente por la superficie y están sometidos además a la agitación térmica. Todo ello dará lugar a la formación de una doble capa eléctrica donde los contraiones son precisamente los cationes intercambiables.

En las aristas de las láminas, las capas de sílice y alúmina se interrumpen dando lugar a una estructura análoga a la sílice o la alúmina. La parte de las aristas que corresponde a la capa octaédrica será similar a la superficie de una partícula de alúmina, con  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  como iones determinantes del potencial (Ref. [91]). Hay, por tanto, una posibilidad clara de que en una suspensión de montmorillonita las aristas tengan carga positiva que se hará más positiva a menor pH y que puede invertir su signo al aumentar el pH. Por su parte, las zonas de las aristas donde se interrumpe la capa de sílice, se asemejarán a una partícula de  $\text{SiO}_2$ . Este óxido adsorbe iones hidroxilo (o pierde iones  $\text{H}^+$ ) adquiriendo carga negativa en disoluciones alcalinas. Pero no hay evidencias (Ref. [92]) de que las superficies de sílice pura puedan perder iones  $\text{OH}^-$  y adquirir carga positiva en un medio ácido. No obstante, es conocido (Ref. [32]) que la carga se hace positiva en presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Al}^{3+}$  en el medio, y que estas suelen existir cuando la arcilla se pone en medio acuoso debido a su ligera solubilidad. Por esta razón, cabe esperar una cierta densidad de carga positiva en la parte de tipo sílice de las aristas. Además, según van Olphen (Ref. [32]), es posible que las capas de sílice se rompan preferentemente donde el  $\text{Al}^{3+}$  ha sustituido al  $\text{Si}^{4+}$ , de modo que de nuevo la superficie expuesta será similar

a la de la alúmina. Varios estudios (Ref. [39, 93, 94]) indican que las aristas están cargadas positivamente para pH inferior a 7 y algunos datos (dada la estructura análoga a la sílice y alúmina) sugieren que se neutraliza a pH 6-7. La existencia de sitios positivos en las aristas ha sido demostrada en el caso de la caolinita a la que se le agregaron partículas negativas de oro. Por microscopía electrónica se observó que dichas partículas sólo se adsorbían en las aristas.

En la Fig. 4.9 se muestra un esquema de las ideas expuestas en este apartado.

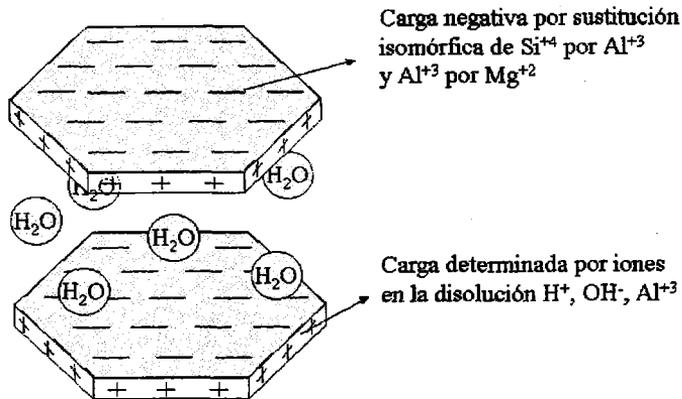


Figura 4.9: Esquema del origen de la carga en la montmorillonita.

Hay indicaciones de que en muchas arcillas existen fuerzas de adsorción específica entre las capas y los contraiones de la doble capa eléctrica. Es de suponer, por tanto, que una fracción importante de contraiones estará localizada en la superficie y una menor fracción en la capa difusa, siendo en consecuencia el modelo de Gouy-Stern el más adecuadamente aplicable en

la mayoría de los casos (Fig. 2.1).

### **Asociaciones entre partículas de arcilla**

Si la concentración de arcilla es lo suficientemente alta, en vez de partículas individuales, tendremos una estructura continua de gel producida mediante floculación. El gel se forma lentamente en el tiempo, a medida que las partículas se van orientando (debido a la agitación térmica) hacia posiciones de energía libre mínima. Los factores determinantes de este fenómeno son el pH, la concentración de electrolito y la concentración de arcilla (Ref. [39]).

Cuando una suspensión de partículas de arcilla en forma de láminas flocula, pueden ocurrir tres modos distintos de asociación: cara con cara (CC), arista con cara (AC) y arista con arista (AA) (Fig. 4.10, Ref. [32]). La energía de interacción eléctrica para estos tres tipos de asociación está gobernada por tres combinaciones distintas de los dos tipos de dobles capas eléctricas existentes, por lo que cada una de ellas se presentará de manera predominante dependiendo del pH y la fuerza iónica del medio.

### **Síntesis**

Para un mayor control sobre las especies que hay presentes en la suspensión de montmorillonita sódica, es conveniente conseguir que los iones intercambiables sean del mismo tipo. Esto se consigue con la homoionización, que consiste en lavar la arcilla con una disolución concreta, de manera que los cationes entre estratos sean sustituidos por los de la disolución que se le añade.

El proceso de preparación de la montmorillonita sódica consiste en la homoionización de la fracción fina ( $\leq 2\mu\text{m}$ ) del mineral de bentonita (mineral de origen natural) mediante el siguiente proceso (Ref. [95]): se añade a 50 g de bentonita 250 cm<sup>3</sup> de una disolución 1M de NaCl. La mezcla se agita

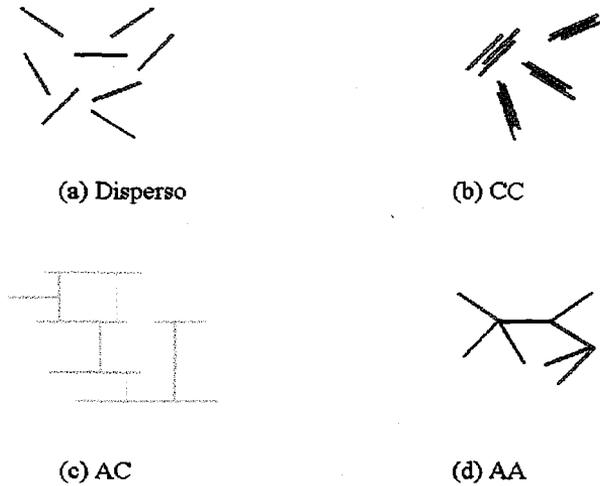


Figura 4.10: Esquema de las distintas posibilidades de agregación en una suspensión de arcilla.

durante una hora y se centrifuga eliminando después el sobrenadante. Este proceso se repite 5 veces. Una vez concluido, la montmorillonita se somete a sucesivos ciclos de redispersión en agua desionizada y centrifugación, hasta alcanzar una conductividad del sobrenadante menor de  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Después se seca a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y se almacena en frascos de polietileno (Ref. [96]).

Finalmente, la montmorillonita así obtenida tenía una razón de aspecto de 14 aproximadamente, una densidad media de carga de  $0.137 \text{ C}/\text{m}^2$  (Ref. [97]) y una densidad de  $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Este valor se obtuvo como la media de las densidades de cada suspensión entre 0.5% y 2% en peso (determinadas con un picnómetro). En la Fig. 4.11 se muestra una fotografía SEM (Microscopía de barrido) de una muestra de la montmorillonita sódica utilizada en esta memoria.

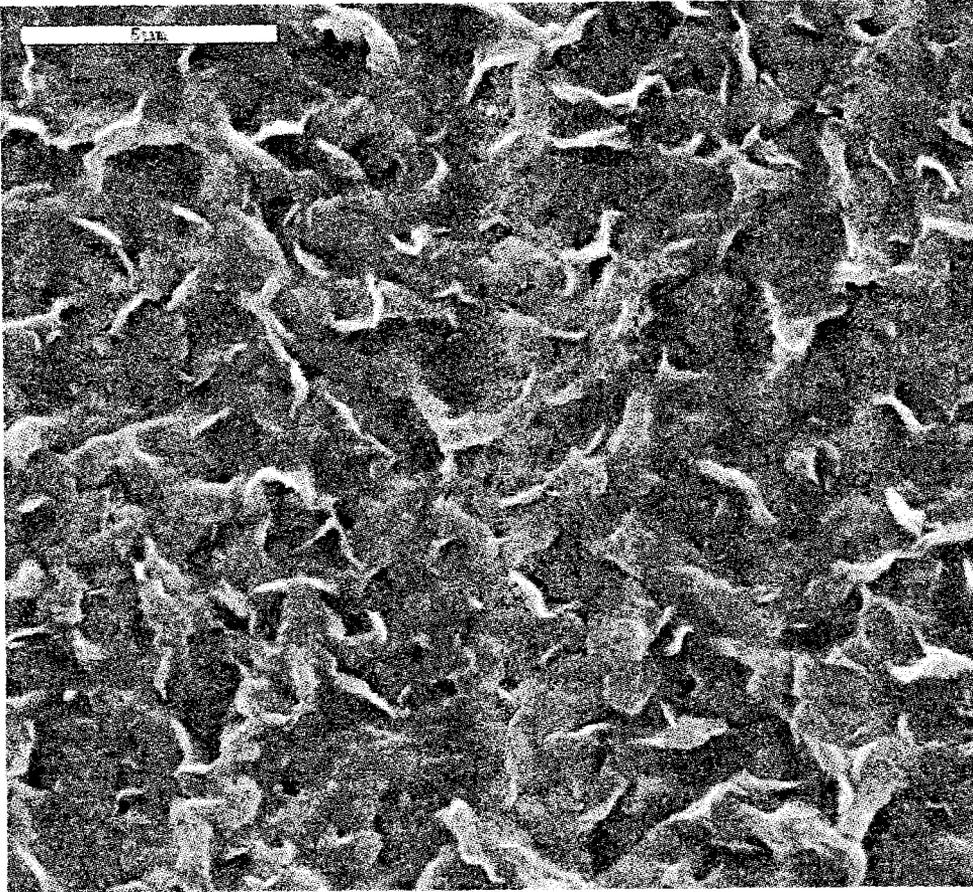


Figura 4.11: Fotografía de una muestra de la montmorillonita sódica utilizada en este trabajo, obtenida mediante SEM.

#### 4.1.4 Látex

Tres son los tipos de látex utilizados: látex de etilcelulosa (Aquacoat), poliestireno (L-530) y politetrafluoroetileno (PTFE).

##### Látex de etilcelulosa

Es una suspensión de partículas de forma esférica de etilcelulosa manufacturadas por FMC Corp. (USA) bajo la marca registrada Aquacoat. Las muestras fueron suministradas por Foret S.A. (España). Se encuentra estabilizado con un 1.3% de dodecil sulfato sódico y con un 2.5% de alcohol cetílico (Ref. [98]). Las propiedades de este látex (más exactamente es un pseudolátex, debido a su proceso de preparación) ya han sido descritas en otros trabajos de nuestro grupo (Refs. [99, 100]).

Para tener un mejor control de la composición del medio de dispersión, el látex se limpió mediante repetidos ciclos de centrifugación (Kontron T-124 High Speed Centrifuge, Italia) y redispersión en agua, con objeto, sobre todo, de eliminar la mayor cantidad posible de tensioactivo. Este proceso se repitió hasta que la conductividad del sobrenadante se redujo por debajo de  $3 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Se puede encontrar una caracterización completa de este sistema en (Refs. [99, 100]). Las medidas de tamaño se realizaron por TEM, dando un diámetro modal ( $95 \pm 10$ ) nm. En la Fig. 4.12 se ilustra un ejemplo de estas partículas.

##### Látex de poliestireno (L-530)

Este látex fue suministrado por Interfacial Dynamics Corporation, Portland, Oregon. El diámetro es ( $530 \pm 30$ ) nm. En la Fig. 4.13 se presenta una fotografía TEM de una muestra. En la Tabla 4.2 se muestran algunas de sus características. Hay que destacar que este látex está cargado negativamente

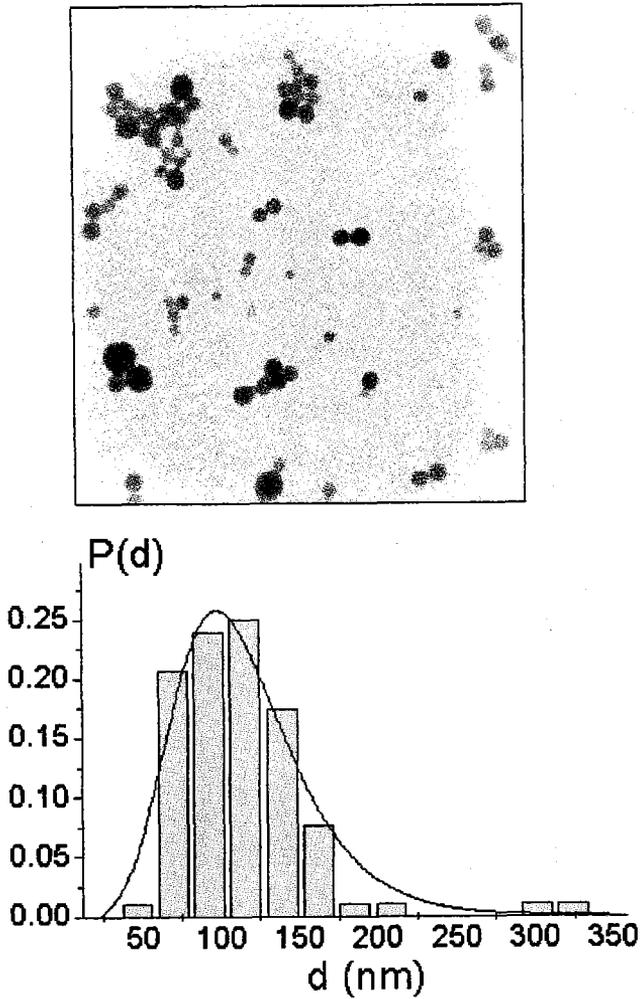


Figura 4.12: Fotografía obtenida mediante TEM de una muestra de látex de etilcelulosa (Aquacoat) e histograma de tamaños.

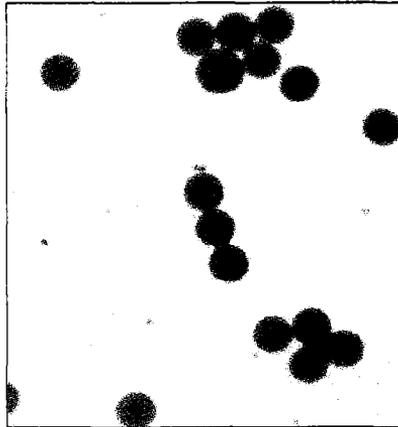


Figura 4.13: Fotografía obtenida mediante TEM de una muestra de látex de poliestireno (L530).

Tabla 4.2: Algunas propiedades del látex de poliestireno utilizado L-530.

Diámetro medio	$530 \pm 30$ nm
Superficie específica	$1.1 \times 10^5$ cm <sup>2</sup> /g
Densidad a 20 °C	1.055 g/cm <sup>3</sup>
Densidad de carga superficial	3.9 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>

gracias a la existencia de grupos sulfatos en la superficie, por lo que dicha carga es prácticamente independiente del pH del medio.

### **PTFE**

Son partículas monodispersas alargadas proporcionadas por Ausimont, Milán, Italia. La longitud media de estas partículas es  $0.53 \mu\text{m}$  y su diámetro  $0.16 \mu\text{m}$ . Esto da una razón de aspecto de 3.3.

Este látex posee carga negativa en su superficie debido en parte al tensioactivo aniónico adsorbido (carboxilato fluorado) y en parte a los grupos de los extremos de las cadenas poliméricas (iones carboxilo fluorado) generados en la descomposición del iniciador de la síntesis (Ref. [101]). Llamando  $N_p$  a los primeros y  $N_c$  a los segundos, el número total de sitios ionizables será la suma de ambos.  $N_c$  es una propiedad estructural de la partícula y por tanto, constante en nuestro sistema.  $N_p$  puede modificarse por dilución o adsorción competitiva. Todas las suspensiones fueron preparadas por dilución de la muestra original. Por tanto, la carga de la partícula no varía en este trabajo.

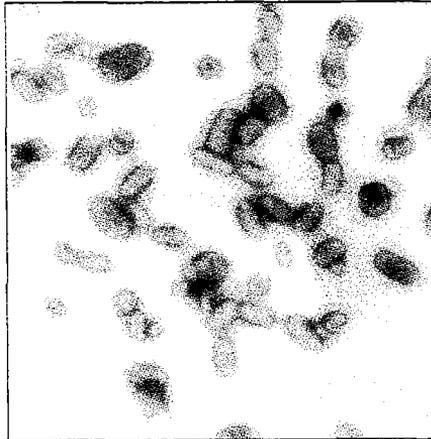


Figura 4.14: Fotografía obtenida mediante TEM de una muestra de látex de politetrafluoroetileno (PTFE).

## 4.2 Dispositivos experimentales

### 4.2.1 Movilidad electroforética

Para el análisis de las propiedades electrocinéticas de suspensiones coloidales, es necesario el uso de diferentes técnicas experimentales que proporcionen información sobre el estado microscópico del sistema de manera independiente. Por ello, además del estudio de la constante dieléctrica, en el cual se centra este trabajo, se analiza también otra magnitud fundamental: la movilidad electroforética. Esta magnitud se determinó experimentalmente para cada suspensión en estudio con el dispositivo MALVERN ZetaSizer 2000, que se basa en el análisis de la función de autocorrelación de la luz dispersada por las partículas en movimiento.

Las medidas de movilidad para partículas no esféricas de hematita se realizaron con un equipo comercial de microelectroforesis de la firma ZETA-METER, Inc. (U.S.A.), con el que se mide la velocidad de las partículas coloidales cargadas bajo la acción de un campo eléctrico, con la ayuda de un microscopio óptico.

### 4.2.2 Constante dieléctrica de baja frecuencia

El método más generalmente utilizado para la determinación de las propiedades dieléctricas de baja frecuencia de suspensiones coloidales se basa en la medida de la impedancia de las mismas en función de la frecuencia. Para ello, en este trabajo se utilizó la célula de conductividad de vidrio cuyo diseño se muestra en Fig. 4.15.

Consta de un tubo de vidrio rodeado por una camisa también de vidrio. Entre las dos circula una corriente de agua termostatzada por un HAAKE D8-G que asegura la estabilización de la temperatura de la muestra al valor

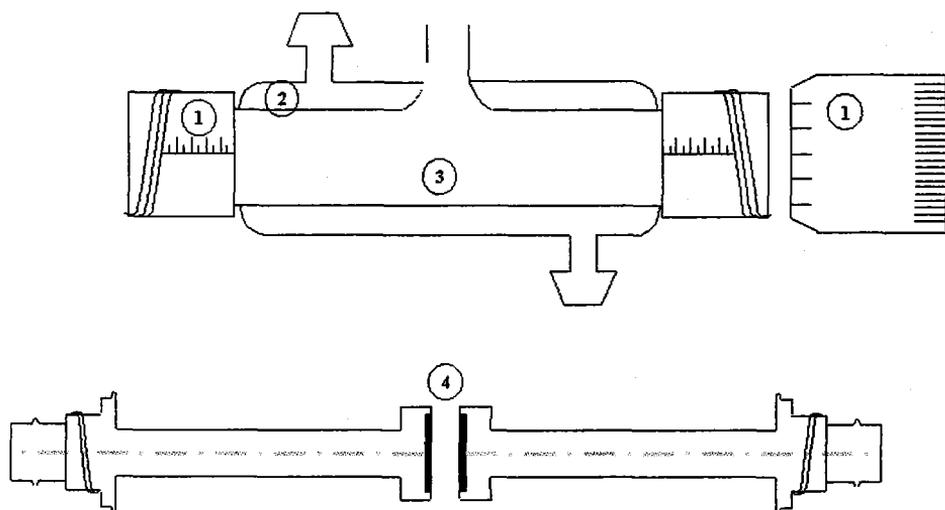


Figura 4.15: Esquema de la célula de conductividad. 1: tornillo micrométrico; 2: camisa de termostatación; 3: muestra a analizar; 4: electrodos y adaptadores BNC para la conexión al analizador.

deseado ( $\pm 0.1$  °C). El equilibrio térmico del sistema es fundamental para la realización de las medidas, ya que la conductividad de un electrolito es muy sensible a la temperatura. En el tubo interior se introduce la muestra y se sella con dos juntas tóricas solidarias con los electrodos. El dispositivo funciona así como un condensador con pérdidas de placas plano-paralelas. El circuito que modela nuestro sistema es el de la Fig. 4.16.

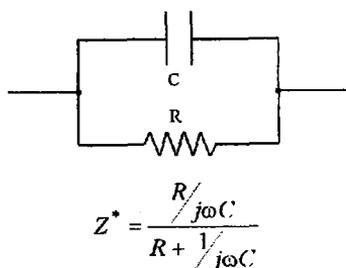


Figura 4.16: Modelo de circuito de parámetros localizados para el sistema suspensión+electrodos.

Los electrodos están fijados a los tornillos micrométricos con los que se regula la distancia entre ellos. Dicha distancia es variable para corregir, en lo posible, la contribución de la polarización a la admitancia medida (contribución que se analizará con más detalle en el próximo capítulo). Esta técnica, propuesta por primera vez por Fricke y Curtis (Ref. [102]), ha sido ampliamente utilizada (Refs. [64, 103–112]). En nuestro caso, la célula está dotada de electrodos de platino platinizado (metal recubierto por una capa de negro de platino).

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 con este instrumento de  $10^{-5}$  rad.

Mediante un proceso automatizado se mide la impedancia compleja de la muestra para distintas frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz intervalo en el que se espera encontrar el proceso de relajación  $\alpha$ . La relación entre la

impedancia y la conductividad compleja  $K_c^*$  es:

$$Z_c^* = \frac{1}{K_c^*} \frac{L}{A} \quad (4.5)$$

donde  $L$  designa la distancia entre los electrodos y  $A$  el área de contacto con la muestra.

El parámetro de interés para nosotros es  $K_c^*$ , por lo cual, además de medir  $Z_c^*$ , es necesario conocer la llamada constante de célula,  $\lambda = L/A$ . Dado que los electrodos están recubiertos por una capa de negro de platino, no es posible la medida directa de  $A$  (la superficie del electrodo es rugosa, con lo cual es mucho mayor de la que se obtendría midiendo su radio y la ganancia en área conlleva una reducción de los efectos de borde), ni tampoco la distancia  $L$ . Sin embargo, hay un método más preciso para su obtención: consiste en medir con un conductímetro conectado a la célula una disolución termostatzada de conductividad conocida, y ajustar la constante de célula en el conductímetro hasta obtener la lectura de conductividad verdadera de la disolución. El conductímetro utilizado es un CRISON CONDUCTIMETER 525. En Fig. 4.17 se muestran los valores típicos de constante de célula en función de la distancia entre los electrodos. Con esto, la precisión de estas medidas está limitada sólo por la precisión en la medida de conductividad. La exactitud de estos valores no está garantizada, debido a la presencia de elementos parásitos en las conexiones entre el conductímetro y la célula y el envejecimiento progresivo del recubrimiento de los electrodos. El primero de estos factores se manifiesta en que aunque se cumple la relación:

$$R_c = \frac{1}{\sigma_c} \lambda_e \quad (4.6)$$

donde  $R_c$  es la resistencia de la muestra contenida entre los electrodos,  $\sigma_c$  su conductividad y  $\lambda_e$  la constante de célula real, en realidad lo que medimos

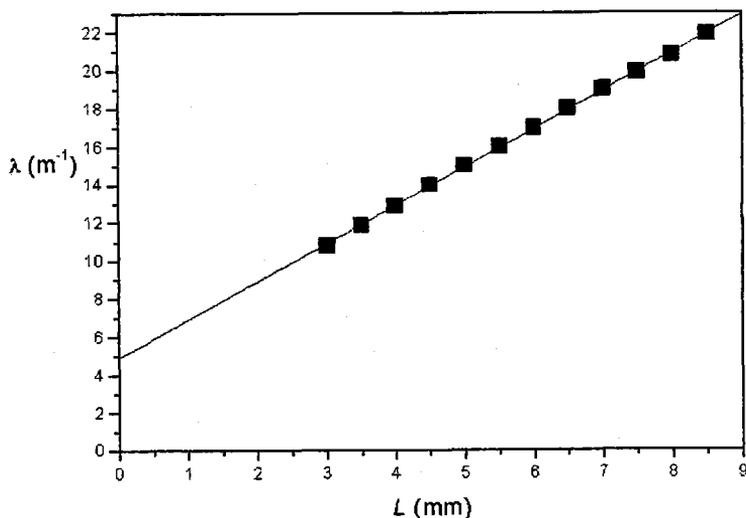


Figura 4.17: Constante de la célula de conductividad en función de la distancia de separación entre electrodos.

es

$$R_{\text{total}} = R_c + R_p = \frac{1}{\sigma_c} \lambda_0 \quad (4.7)$$

donde  $\lambda_0$  es la constante de célula obtenida experimentalmente en el laboratorio y  $R_p$  la resistencia debida a los elementos parásitos. Sin embargo, dado que  $R_p$  no depende de  $L$ , las pendientes de las rectas  $Z_c^* - \lambda_e$  y  $Z_c^* - \lambda_0$  serán idénticas, por lo que nuestra estimación de  $K_c^*$  no se ve afectada por el error de cero que muestra la Fig. 4.17.

No obstante, los valores de impedancia obtenidos directamente del medidor se ven afectados por una serie de errores debidos al dispositivo experimental. Elementos parásitos y polarización son los dos principales factores a tener en cuenta y es esencial considerar las técnicas que permiten su eliminación o, al menos, minimización.

En cualquier dispositivo por el que se hace pasar una corriente eléctrica,

existen inductancias, resistencias y capacitancias parásitas asociadas a la no idealidad de sus componentes. Este es el caso de los dispositivos experimentales utilizados para el estudio de la respuesta dieléctrica a baja y alta frecuencia. En principio, la correcta calibración ya está implementada en el medidor, lo cual implica que la lectura de impedancia que muestra no se ve afectada por errores internos del aparato. Sin embargo, es necesario el uso de cableado y distintos tipos de conexiones para adaptar los terminales a la geometría de la célula de medida. Esto introduce elementos parásitos que se pueden corregir mediante una compensación de las medidas (Ref. [113]). Dado que el origen de estos elementos y su tratamiento difiere de un dispositivo a otro, se analiza en cada uno por separado. En el caso de la medida a baja frecuencia, estos elementos pueden ser tenidos en cuenta por el medidor, que tiene la posibilidad de presentar una lectura de los datos corregidos mediante lo que se conoce como compensación OPEN/SHORT. Esta consiste en medir la señal que se obtiene cuando se cortocircuitan los terminales (SHORT:  $Z_{\text{verdadero}} = 0$ ) y cuando se dejan en abierto (OPEN:  $Y_{\text{verdadero}} = 0$ ) 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 de impedancias simétrica (Ref. [113]). Esta simetría es una aproximación que reduce la precisión de las medidas. Si se desea mayor precisión se puede utilizar una impedancia conocida como referencia (LOAD:  $Z = Z_{\text{ref}}$ ). Sin embargo, no hemos encontrado una impedancia física cuyo valor sea conocido con suficiente precisión en todo el intervalo de frecuencias de interés.

Una vez obtenida la conductividad compleja de la muestra,  $K^*$ , la constante dieléctrica compleja (parte real e imaginaria) se obtiene a partir de las ecuaciones:

$$\epsilon' = \frac{\text{Im}\{K^*\}}{\omega\epsilon_0} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\operatorname{Re}\{K^*\} - K(0)}{\omega\varepsilon_0} \quad (4.9)$$

siendo  $K(0)$  la conductividad en corriente continua de la suspensión, que aproximamos por el valor  $\operatorname{Re}\{K^*\}$  a baja frecuencia (100 Hz).

### 4.2.3 Constante dieléctrica de alta frecuencia

Estas medidas fueron realizadas en el grupo de "Fluidos complejos", dirigido por el doctor Udo Kaatze, en el Instituto de Física III, Goettingen, Alemania, donde se encuentra el dispositivo adecuado. Para el análisis de la señal electromagnética de alta frecuencia no es posible utilizar la célula de conductividad ya descrita en el apartado anterior. Con ésta se hace la hipótesis de que nuestro sistema formado por la suspensión y el dispositivo es un circuito eléctrico de parámetros localizados. Esto quiere decir que la tensión e intensidad son, en un instante dado, las mismas en todo punto, es decir, se obvia el carácter ondulatorio del campo eléctrico aplicado. Esto es posible pues, en el rango de frecuencias necesario para el estudio de la relajación  $\alpha$  (entre 100 Hz y 1 MHz), la longitud de onda  $\lambda$  es

$$\lambda(1 \text{ MHz}) = \frac{c_0}{\nu\sqrt{\varepsilon}} \approx 30 \text{ m} \quad (4.10)$$

donde  $c_0$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\nu$  la frecuencia y  $\varepsilon$  un valor típico de permitividad relativa (en el ejemplo  $\varepsilon = 80$ , valor próximo al del agua a 25°C). Las dimensiones del dispositivo son, pues, despreciables comparadas con la longitud de onda. Sin embargo, las frecuencias características de la relajación Maxwell-Wagner están en torno a los 100 MHz (Ref. [1, 50]), por lo cual es necesario que el campo electromagnético aplicado tenga longitud de onda de unos 30 cm. En estas condiciones, el carácter ondulatorio del campo aplicado ha de tenerse en cuenta.

Por otro lado, la radiación es un fenómeno que se hace importante a medida que aumenta la frecuencia de la onda. Esta radiación es pérdida de

energía antes y después de pasar por la muestra en estudio y hace el problema inabarcable para nuestro dispositivo. Es necesario el uso de sistemas donde los campos estén confinados y bien definidos en cada punto, lo cual es posible con las guías de ondas. La base de éstas es la existencia de un conductor externo cilíndrico. Al incidir un campo eléctrico en dicho conductor se generan corrientes que evitan la penetración de éste y por tanto la onda sólo puede propagarse en el interior.

El dispositivo utilizado, atendiendo a estos nuevos aspectos es un analizador (que denominaremos por NWA, siglas de "NetWork Analyzer") HP-8753A (precisión 1%) controlado por ordenador, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 4.18

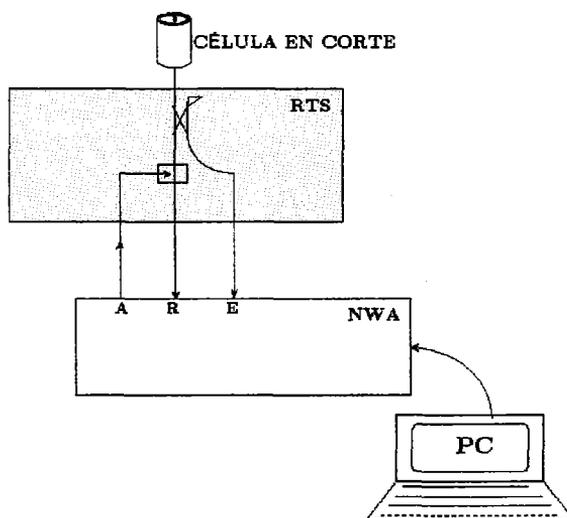


Figura 4.18: Diseño esquemático del dispositivo de medida de espectroscopia dieléctrica de alta frecuencia.

Estas medidas se realizaron a través de una CÉLULA EN CORTE, que es la célula termostatzada donde se introduce la muestra, conectada a un dispositivo HP-85044A (En Fig. 4.18, RTS, iniciales de Reflection Test Set)

encargado de guiar el campo hasta la célula desde el emisor. Finalmente, el analizador NWA es el encargado de emitir la señal y analizar el coeficiente de reflexión o la relación entre la onda reflejada que llega a E (Fig. 4.18) y la onda emitida medida en R.

### CÉLULA EN CORTE

Consta de una línea coaxial cilíndrica hueca cuyo conductor interno de longitud  $l = 20$  mm es más corto que el externo, de manera que actúa como una línea coaxial acoplada a una guía de ondas. La línea está acoplada en su parte inferior a otra línea donde el dieléctrico es una pieza de teflón con el objetivo de retener el líquido y que a su vez está acoplada a otra línea de longitud  $L$  ( $A - B$  en la Fig. 4.19) cuyo objetivo era fijar la célula al *RTS*. La suspensión o líquido a medir se introduce en la línea superior rebasando el conductor interno de manera que parte del líquido sea el dieléctrico de la guía y la otra parte el dieléctrico de la línea (Ref. [114]).

En general, al incidir una onda electromagnética de frecuencia determinada en una guía, dentro de ella los campos solución a las ecuaciones de Maxwell están caracterizados por las condiciones de contorno en las paredes de la guía. Dichas soluciones pueden escribirse como la suma de los llamados *modos*. Los modos se dividen en tres tipos:

- *TEM*: Aquel en el que ni el campo eléctrico ni el magnético tienen componente en la dirección del eje de la guía. Estos modos se propagan en dicha dirección y sólo son posibles si existen varios conductores aislados entre sí (es decir, en una línea coaxial y no en una guía de ondas que sólo posee el conductor externo).
- *TM*: Aquellos en los que el campo magnético no tiene componente en la dirección del eje de la guía.

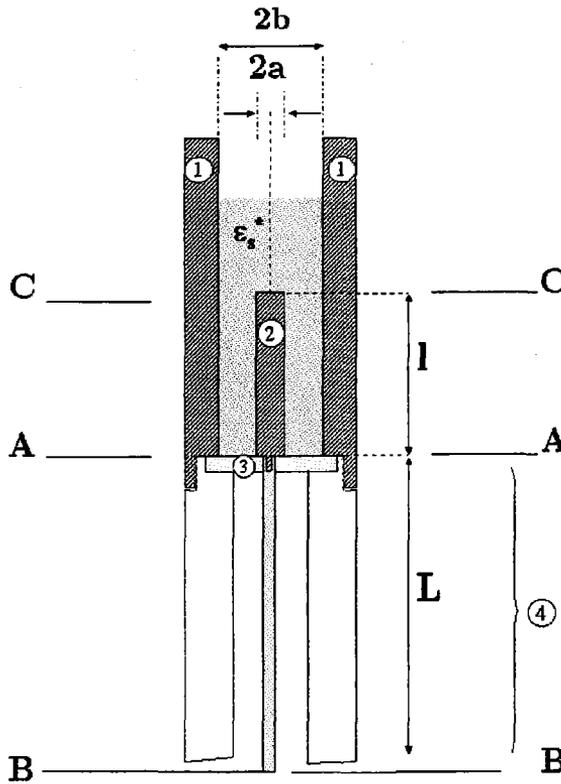


Figura 4.19: Diseño esquemático de la célula en corte. 1: conductor cilíndrico hueco externo; 2: conductor interno; 3: pieza de teflón; 4: prolongación para la adaptación al RTS (se trata de una línea coaxial en la que el dieléctrico es aire);  $l$ : longitud del conductor interno;  $L$ : longitud de la línea coaxial de adaptación.

- *TE*: Aquellos en los que el campo eléctrico no tiene componente en la dirección del eje de la guía.

Cada modo está caracterizado por una *frecuencia de corte* ( $\nu_c$ ), de manera que si la frecuencia de la onda incidente es menor que dicha frecuencia, tal modo no se propagará (en realidad, estos modos se atenúan exponencialmente con la distancia). La magnitud de estas frecuencias de corte depende de las dimensiones de la guía, y de la geometría en cuestión. La frecuencia de corte del modo *TEM* es nula, por tanto, éste siempre se propaga. En nuestro caso, dada la geometría cilíndrica y dimensiones ( $2b = 7$  mm,  $2a = 2$  mm) de la guía, la frecuencia de corte más pequeña es la del modo  $TM_{10}$ :

$$\nu_c = \frac{c_0}{2.61b\sqrt{\epsilon}} \approx 4 \text{ GHz} \quad (4.11)$$

con lo cual el único modo que se propaga en nuestro dispositivo es el modo *TEM* y sólo lo hace por la línea, pues como se ha dicho, este modo no es posible en la guía a la que va acoplada la línea en su parte superior. Así, la guía funciona en nuestro sistema como una impedancia infinita, y la onda se reflejará en su totalidad, evitándose así los efectos de borde y radiación en la superficie del líquido, ya que ésta nunca es alcanzada por la onda.

El circuito equivalente de una guía es el de la Fig. 4.20. En él, en cada punto de la línea:

$$V(\xi) = V_i e^{-i\beta_z \xi} + V_r e^{i\beta_z \xi} \quad (4.12)$$

$$I(\xi) = \frac{1}{Z_0} (V_i e^{-i\beta_z \xi} - V_r e^{i\beta_z \xi}) \quad (4.13)$$

donde  $Z_0$  es la impedancia característica de la línea, que en el caso de una línea coaxial en modo *TEM* es

$$Z_0 = \frac{1}{2\pi} Z \ln(b/a) \quad (4.14)$$

$Z$  es la impedancia del dieléctrico de la línea ( $Z = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon_0 \epsilon^*}} = Z(\text{vacío})/\sqrt{\epsilon^*}$ , con  $\epsilon^*$  la constante dieléctrica compleja del medio) y  $\beta_z$  es el número de onda longitudinal, que para el caso del modo *TEM* coincide con el número de onda

$$\beta_z = \beta = \omega \sqrt{\mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon^*} = \beta_0 \sqrt{\epsilon^*} \quad (4.15)$$

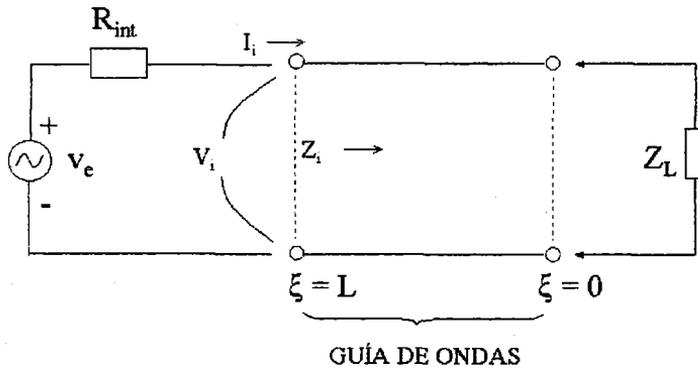


Figura 4.20: Circuito equivalente de la línea de transmisión acoplada a una impedancia de carga cualquiera.

El coeficiente de reflexión en estas condiciones es, en cualquier punto de la línea:

$$\rho(\xi) = \frac{Z_i(\xi) - Z_0}{Z_i(\xi) + Z_0} \quad (4.16)$$

donde  $Z_i(\xi)$  es la impedancia de la línea en un punto de ella y viene dada por

$$Z_i(\xi) = \frac{V(\xi)}{I(\xi)} = Z_0 \frac{Z_L + Z_0 \tanh(i\beta\xi)}{Z_0 + Z_L \tanh(i\beta\xi)} \quad (4.17)$$

Recordemos lo que teníamos en la Fig. 4.19. Son dos líneas coaxiales acopladas entre sí; en una de ellas el dieléctrico es la muestra y en la otra es aire (la misión de esta segunda es la adaptación del sistema al RTS) y en la parte superior la guía de ondas en la que el dieléctrico es también la muestra que se desea analizar y que actúa como una impedancia  $\infty$ . El circuito equivalente será finalmente el de la Fig. 4.21.

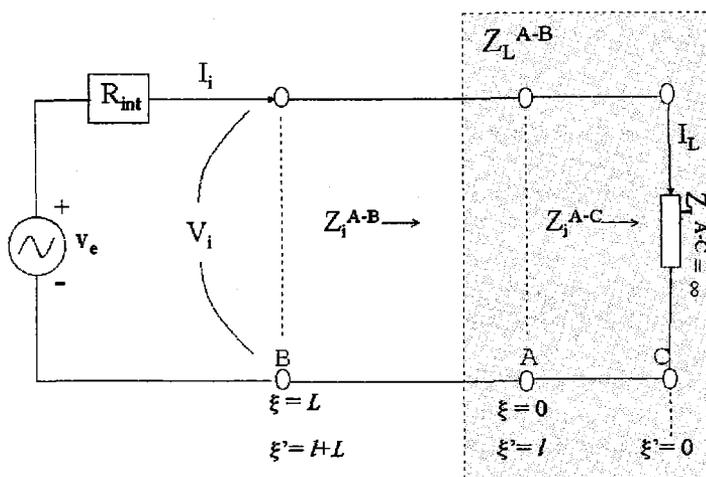


Figura 4.21: Circuito equivalente de la célula en corte completa.

La impedancia en cualquier punto de la línea A-C es

$$Z_i^{A-C}(\xi') = Z_0^{A-C} \frac{Z_L^{A-C} + Z_0^{A-C} \tanh(i\beta^{A-C}\xi')}{Z_0^{A-C} + Z_L^{A-C} \tanh(i\beta^{A-C}\xi')}$$

Como la impedancia de carga de esta línea es  $Z_L^{A-C} = \infty$ , esta ecuación se reduce a

$$Z_i^{A-C}(\xi') = \frac{Z_0^{A-C}}{\tanh(i\beta^{A-C}\xi')}$$

A partir de ahora, subindicaremos con 0 a la impedancia característica de la línea, con  $L$  la impedancia de carga (que no hay que confundir con la

longitud de la línea coaxial A-B), con  $i$  a la impedancia en un punto de la línea, con el supraíndice  $A - B$  una característica de la línea A-B y  $A - C$  una característica de la línea A-C.

Para la línea coaxial A-B (ver Fig. 4.19), la impedancia de carga ( $Z_L^{A-B}$ ) es la impedancia de la línea A-C en el punto  $\xi' = l$ :

$$Z_L^{A-B} = Z_i^{A-C}(\xi' = l) = \frac{Z_0^{A-C}}{\tanh(i\beta^{A-C}l)} \quad (4.18)$$

Por lo tanto, la impedancia en cualquier punto de la línea A-B, vendrá dada por

$$Z_i^{A-B}(\xi) = Z_0^{A-B} \frac{Z_0^{A-C} + Z_0^{A-B} \tanh(i\beta^{A-B}\xi) \tanh(i\beta^{A-C}l)}{Z_0^{A-B} \tanh(i\beta^{A-C}l) + Z_0^{A-C} \tanh(i\beta^{A-B}\xi)} \quad (4.19)$$

Dado que la línea coaxial A-B tiene por dieléctrico aire, podemos escribir teniendo en cuenta las Ecs. 4.14 y 4.15:

$$Z_0^{A-C} = \frac{Z_0^{A-B}}{\sqrt{\epsilon_S^*}}$$

$$\beta^{A-C} = \sqrt{\epsilon_S^*} \beta^{A-B}$$

Además, para reducir la notación,

$$\beta^{A-B} \equiv \beta$$

Sustituyendo en la Ec. 4.19:

$$Z_i^{A-B}(\xi) = Z_0^{A-B} \frac{1 + \sqrt{\epsilon_S^*} \tanh(i\beta\xi) \tanh(i\sqrt{\epsilon_S^*}\beta l)}{\sqrt{\epsilon_S^*} \tanh(i\sqrt{\epsilon_S^*}\beta l) + \tanh(i\beta\xi)} \quad (4.20)$$

con lo que finalmente, el coeficiente de reflexión en el extremo B del sistema de la Fig. 4.19 es (Ec. 4.16):

$$\rho(\xi = L) = \frac{1 - \psi^{A-B} + \sqrt{\epsilon_S^*} \psi^{A-C} \psi^{A-B} - \sqrt{\epsilon_S^*} \psi^{A-C}}{1 + \psi^{A-B} + \sqrt{\epsilon_S^*} \psi^{A-C} \psi^{A-B} + \sqrt{\epsilon_S^*} \psi^{A-C}} \quad (4.21)$$

con  $\psi^{A-B} = \tanh(i\beta L)$  y  $\psi^{A-C} = \tanh(i\sqrt{\epsilon_S^*}\beta l)$ .

Hay varias ventajas en trabajar en modo *TEM*. Para cualquier otro modo, el número de onda viene dado por la expresión:

$$\beta_{pq} = \sqrt{\omega^2 \mu_0 \mu \epsilon_0 \epsilon_S^* - K_{pq}^2} \quad (4.22)$$

donde  $K_{pq}$  son factores que provienen de las condiciones de contorno de los campos en las paredes de la línea o guía y que en general son distintos para cada modo  $pq$ . La velocidad de grupo de cada modo es:

$$v_{gpq} = \frac{1}{\frac{d\beta_{pq}}{d\omega}} = v_{gpq}(\omega) \quad (4.23)$$

Por lo tanto, excepto el modo *TEM*, el resto de modos son dispersivos.

Además, el problema es bastante simple, ya que la solución a los campos eléctrico y magnético en la guía y la relación con el circuito equivalente son funciones sencillas. No ocurre así con el resto de modos.

Por otro lado, como este modo no es posible en la guía, evitamos los efectos de borde (la superficie de la suspensión que actúa como dieléctrico está alejada del acoplamiento entre guía y línea coaxial) y se puede considerar al sistema como una línea coaxial cuya impedancia de carga es  $\infty$ . Además, a partir de la Ec. 4.18 se puede demostrar que, con esta configuración, para frecuencias bien alejadas de la frecuencia de corte más pequeña (4 GHz), el conjunto línea coaxial + guía de ondas se comporta como un condensador.

Sin embargo, en la práctica existen errores sistemáticos que exigen un análisis más detallado del sistema. Estos errores se deben a la existencia de discontinuidades, las cuales están en dos zonas principalmente, como se muestra en la Fig. 4.22 (Ref. [114]).

A pesar de trabajar en modo *TEM*, en las discontinuidades se generarán todos los modos (modos que reciben el nombre de *modos evanescentes*).

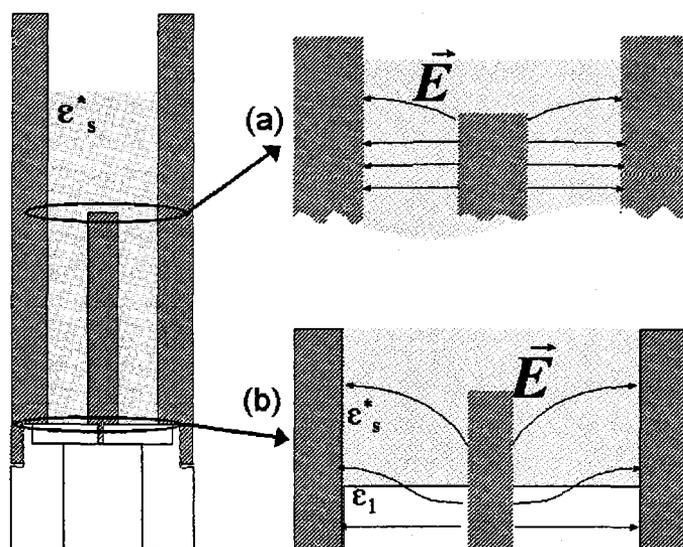


Figura 4.22: Detalle de las líneas de campo en las zonas cercanas a las discontinuidades en la línea coaxial

Estos modos sólo se pueden propagar una distancia del orden de  $1/|\beta_{pq}|$ . Esta distancia puede ser suficiente como para apreciarse. Las líneas de campo se curvarán en esta zona y como se ve en la Fig. 4.22, afectan a la parte superior de la línea, donde alcanzan zonas en el seno de la guía, y a la parte inferior, donde hay líneas de campo que atraviesan la pieza de teflón y la muestra.

Un análisis detallado de la propagación de los primeros modos en la interfase teflón-línea coaxial se ha detallado en Ref. [114], donde se muestra cómo la existencia de estas líneas de campo puede simularse como dos condensadores en serie entre sí (uno de la muestra y el otro del teflón) y en paralelo con el resto de la línea. En dicha referencia se demuestra que para líquidos dieléctricos de constante superior a 30 aproximadamente, dicho efecto es despreciable. En la parte superior de la guía (Fig. 4.22.a), se observa la penetración de las líneas de campo en la guía de ondas. En la

Fig. 4.23 se esquematiza el modelo para corregir este efecto. Bastaría con sustituir en la Ec. 4.21 el parámetro  $l$  de la longitud de la línea coaxial por  $l + \Delta l$ .

$$\rho(\xi = L) = \frac{1 - \psi_v + \sqrt{\epsilon_m^*} \psi_m \psi_v - \sqrt{\epsilon_m^*} \psi_m}{1 + \psi_v + \sqrt{\epsilon_m^*} \psi_m \psi_v + \sqrt{\epsilon_m^*} \psi_m} \quad (4.24)$$

siendo  $\psi_v = \tanh(j\beta_v L)$  y  $\psi_m = \tanh(j\sqrt{\epsilon_m^*} \beta_v l')$ , con  $l' = l + \Delta l$ .

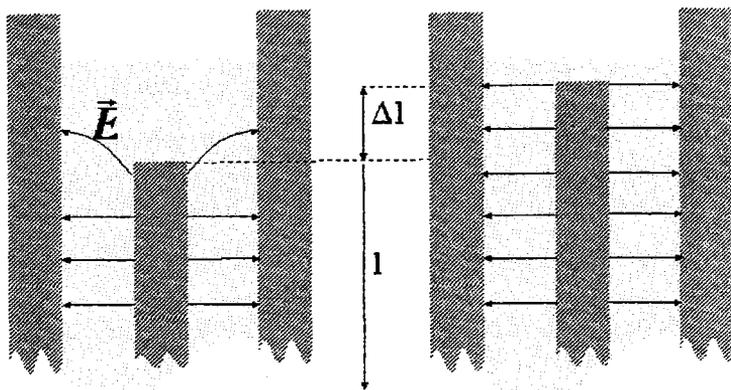


Figura 4.23: Corrección de la curvatura de las líneas de campo en el extremo superior de la línea coaxial.

### **RTS (Fig. 4.24)**

Es un dispositivo HP (referencia) cuya misión es dividir el haz incidente en dos, uno que se toma como referencia (R) y otro que alcanzará la célula y se reflejará en ella (E) (Ref. [115]). A continuación, el mismo dispositivo desvía ambas señales al Analizador (NWA), el cual envía como salida al ordenador el coeficiente de reflexión (parte real e imaginaria) calculado a partir de

la relación entre ambas señales (Fig. 4.24). La misión de este divisor es garantizar que dicha relación sea realmente el coeficiente de reflexión en el plano B de la Fig. 4.19, es decir, evitar en lo posible reflexiones internas y variaciones en el camino seguido por ambas señales. Sin embargo, como no se trata de un dispositivo perfecto, habrá errores asociados al camino que han de recorrer ambas señales.

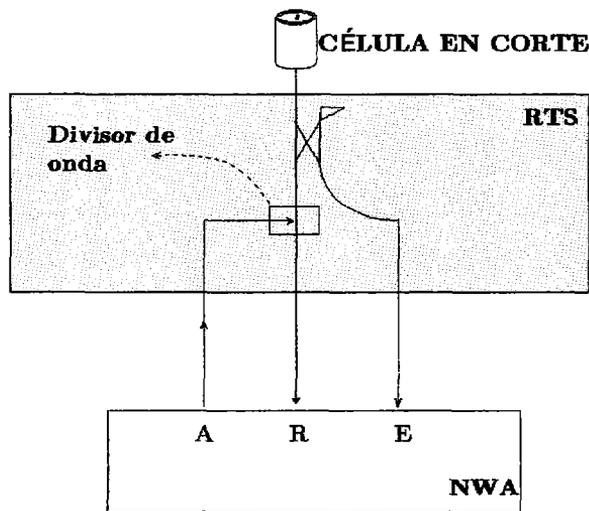


Figura 4.24: Representación esquemática del funcionamiento del RTS.

Como se esquematiza en la Fig. 4.25, tres son los posibles errores cometidos:

- Reflexiones internas en las posibles discontinuidades del dispositivo: éstas serán medidas como parte de la señal reflejada en la célula, aunque no hayan llegado a ella. Por tanto, no toda la señal recibida en E es la reflejada por la célula.
- Reincidencia: no sólo se refleja la señal incidente antes de llegar a la célula, sino que, además, parte de la señal de salida de la célula

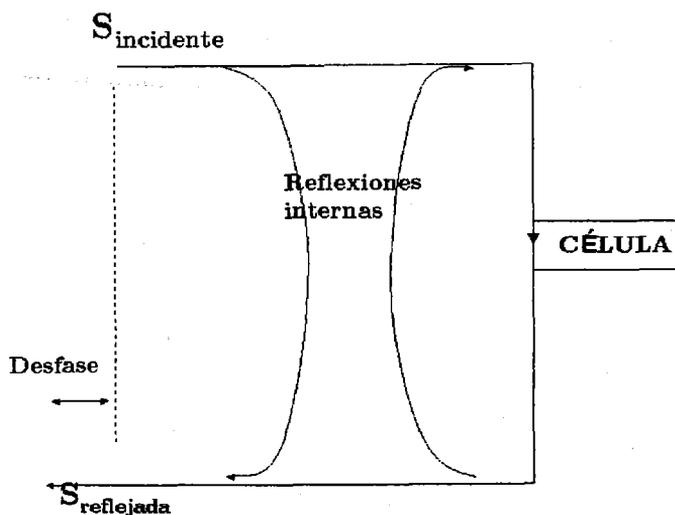
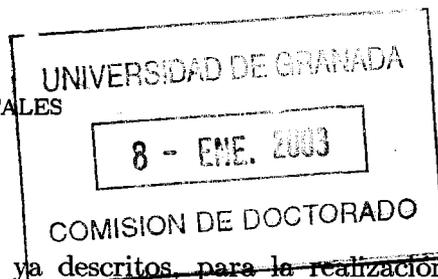


Figura 4.25: Posibles errores introducidos por el RTS.

puede sufrir también reflexiones internas antes de llegar al Analizador incidiendo de nuevo en la célula. Así, la señal incidente será mayor que la que se mide en principio.

- Errores de camino: Al ser los caminos distintos para cada uno de los dos haces, la distancia recorrida por cada uno de ellos puede también variar, lo cual se reflejará en la medida de una fase adicional que no se debe a la introducida por la muestra en la célula.

Para compensar estos errores, se realizan tres medidas: señal recibida cuando en vez de la célula se cortocircuita la salida de la onda incidente (SHORT), señal recibida cuando se deja en abierto (OPEN) y señal recibida cuando se acopla una impedancia conocida (LOAD). Estos valores son almacenados por el Analizador, de manera que los datos de salida en el ordenador están corregidos ya de estos tres efectos.



### Realización de medidas

Teniendo en cuenta los aspectos ya descritos, ~~para la realización~~ de las medidas se siguió la siguiente secuencia:

- Medida del SHORT, OPEN, LOAD. Estas medidas eran necesarias cada vez que se desmontaba el dispositivo para limpiarlo.
- Medida de dos sistemas conocidos para el cálculo de las incógnitas  $I'$  y  $L$  en la Ec.4.24. Usualmente, estos sistemas son aire y un segundo medio que ha de escogerse con constante dieléctrica similar a la de la muestra en estudio, que en nuestro caso, como nos restringimos a suspensiones acuosas, fue en todos los casos agua destilada. Estas medidas se realizaban en un intervalo de frecuencias desde 300 kHz hasta 3 GHz, en intervalos equiespaciados logarítmicamente y a temperatura constante.
- Medida de una disolución electrolítica de conductividad similar a la suspensión, con el objeto de un posterior tratamiento de la polarización de electrodo (que será descrita con detalle en el capítulo 5 de esta memoria).
- Medida de la suspensión en estudio.

Todas estas medidas se realizaron con el dispositivo debidamente termostatzado.

Este dispositivo ha sido usualmente empleado para líquidos no conductores (Refs. [116, 117]). Aquí nos proponemos utilizarlo para suspensiones en medios electrolíticos. Es por ello que previo al análisis de cualquier resultado parecía necesario el estudio de disoluciones electrolíticas de distintas concentraciones con el fin de conocer los límites de validez de las medidas y la precisión de éstas.

### Resultados experimentales para una disolución de NaCl

En la Fig. 4.26 se muestra la parte real (a) e imaginaria (b) para disoluciones de NaCl a distintas concentraciones termostatzadas a 25 °C. En general, se observa un *plateau* a frecuencias intermedias y una precisión en las medidas que alcanza las décimas. Teóricamente, la parte real de la constante dieléctrica ha de ser aproximadamente 78.36 y constante en este intervalo de frecuencia. Sin embargo, se observa que a baja frecuencia el comportamiento es

$$\epsilon' \propto \omega^{-m}$$

donde  $m$  es un número positivo. Esta desviación respecto a las predicciones teóricas se debe a la polarización de electrodos, lo cual se explica con detalle en el Cap. 5.

A altas frecuencias, (para más de 1 GHz), el ruido que se observa en la señal se debe a que nos acercamos a la primera frecuencia de corte y la precisión en esta zona es mucho menor (Ref. [114]).

A frecuencias intermedias existe en la parte real de la constante dieléctrica un error de aproximadamente 0.1, lo cual se debe a un error de calibración interna del dispositivo. Este error limitará la precisión en todos los casos en 0.1.

Respecto a la medida de la parte imaginaria, a ella contribuyen tanto las pérdidas dieléctricas como las pérdidas óhmicas. En el caso de una disolución:

$$\epsilon''(\text{medida}) = \frac{K(0)}{\omega\epsilon_0} \quad (4.25)$$

Experimentalmente, se observan las pérdidas óhmicas. En la Fig. 4.27 se muestra la parte imaginaria de la constante dieléctrica de una disolución 1 mM de NaCl a 25 °C en función de  $1/\nu$ . Se añade también el ajuste lineal

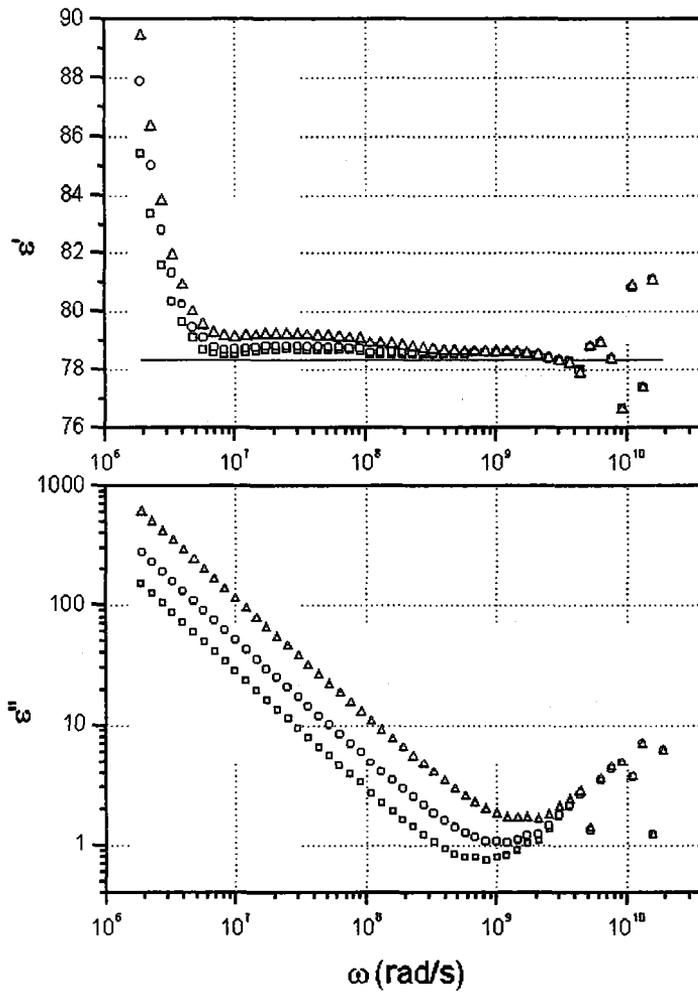


Figura 4.26: Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica de disoluciones de NaCl de distinta concentración a 25 °C.  $\square$ : 0.2 mM;  $\circ$ : 0.4 mM;  $\triangle$ : 0.8 mM.

con la Ec.4.25. La conductividad que se obtiene con dicha expresión es  $126.2 \pm 0.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ . El valor teórico se obtiene mediante

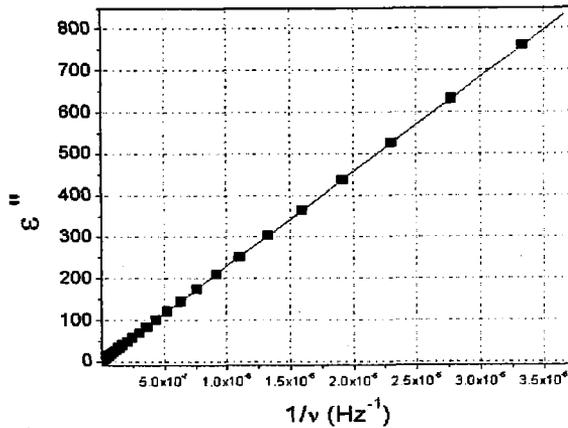


Figura 4.27: Parte imaginaria de la constante dieléctrica de una disolución 1 mM de NaCl a 25 °C.

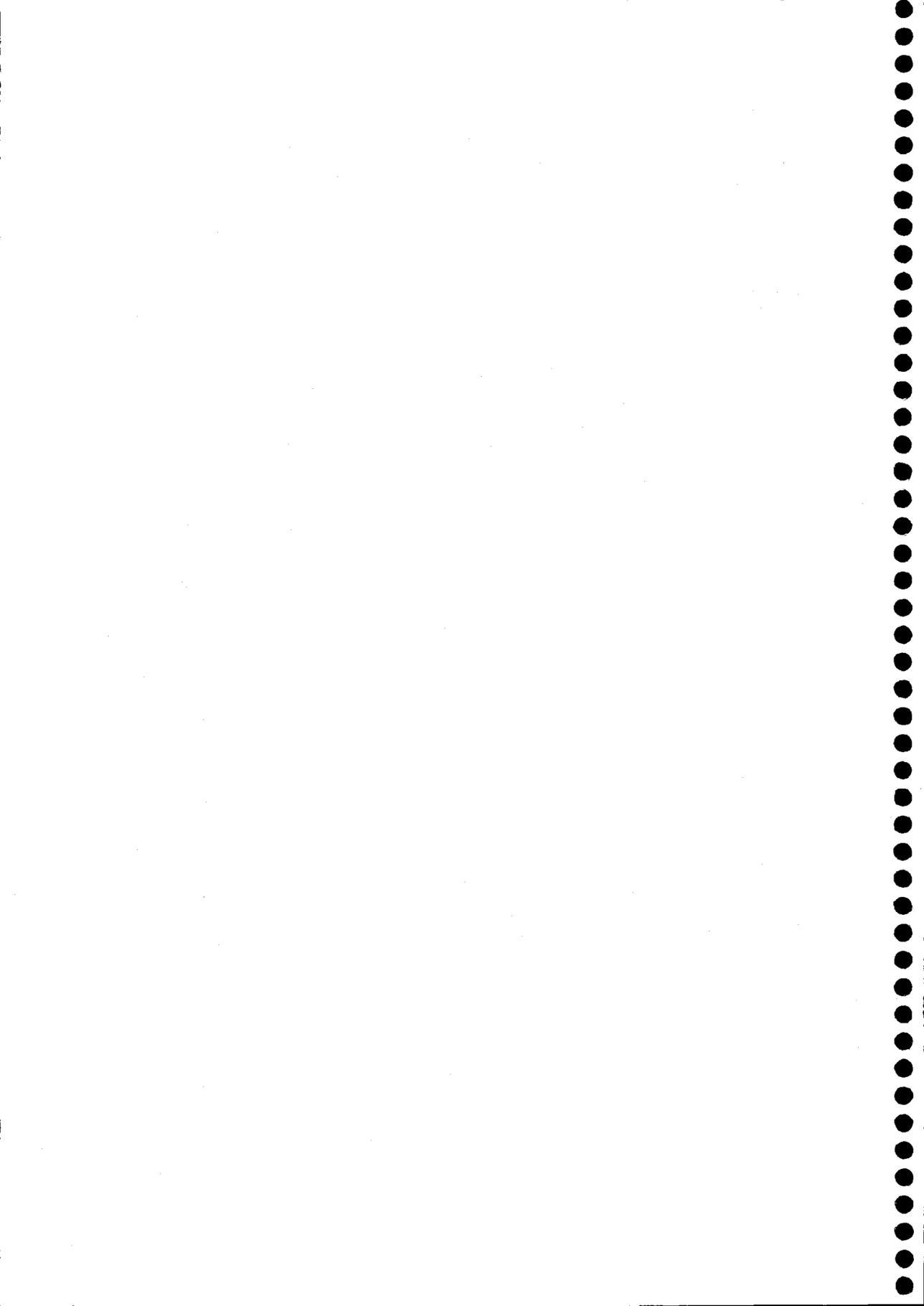
$$K_m = c^+ \lambda_{\infty}^+ + c^- \lambda_{\infty}^- \quad (4.26)$$

donde  $z^+(z^-)$  es la valencia del ión positivo (negativo),  $c^+(c^-)$  su concentración y  $\lambda_{\infty}^+(\lambda_{\infty}^-)$  su conductividad límite equivalente, da un valor a esta concentración de  $127 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Vemos, pues, la considerable exactitud con la que se puede calcular la conductividad en continua de una suspensión con este método.

## Capítulo 5

# Métodos de tratamiento de datos.

*Los resultados que se obtienen en el análisis de la constante dieléctrica han de ser depurados de efectos no deseados (elementos parásitos asociados a los constituyentes físicos del dispositivo y la polarización de electrodos). Los datos experimentales pueden corregirse de ambos, pero debido a la gran magnitud del segundo, la precisión de los datos se ve disminuida. Del método de corrección dependerá el que los datos se obtengan con precisión aceptable. Para ello hay varias vías. Una es la modificación de los datos mediante algún modelo que incluya la presencia de dichos efectos y extraiga la información "correcta" (es decir, la que se desea analizar, que en nuestro caso es la respuesta dieléctrica de una suspensión coloidal). Otra es el estudio de alguna otra magnitud en la que los efectos no deseados estén bien separados de la región del espectro en la que estamos interesados. Por ello, se analizan en este capítulo las fuentes de error en este tipo de determinaciones experimentales así como las posibles vías para su minimización y/o compensación.*



## 5.1 Polarización de electrodos (EP)

La mayor fuente de error en la determinación de la impedancia de un electrolito es la causada por la polarización que tiene lugar en la interfase de separación entre la muestra y el electrodo (Ref. [118]). La magnitud de este efecto es generalmente tan grande que su eliminación es el principal problema en la realización de medidas correctas de impedancia de suspensiones (Refs. [40, 108, 110, 118–121]). Esto se hace patente en las medidas realizadas con un electrolito (Fig. 5.1). Para frecuencias inferiores a 1 GHz es de esperar que tanto la parte real de la conductividad como la constante dieléctrica del electrolito sean independientes de la frecuencia, pues no tiene lugar ningún fenómeno de relajación. Sin embargo, los resultados que se encuentran muestran una clara desviación respecto a lo predicho teóricamente, debido precisamente a la polarización de electrodos.

El mecanismo que da lugar a este fenómeno es la acumulación de iones en la interfase electrodo-suspensión (Fig. 5.2) debido a que los iones móviles del electrolito no pueden penetrar en el electrodo (éste actúa como bloqueador de carga). Así, cuando se introduce un electrodo metálico en un electrolito, se establece un equilibrio electroquímico, y aparece una diferencia de potencial en la interfase de separación (Ref. [118]). Si se hace pasar una corriente alterna, la amplitud de este potencial se ve modulada tal y como se muestra en la Fig. 5.3.

Experimentalmente se encuentra que la relación entre el potencial de modulación y la densidad de corriente del campo aplicado es lineal siempre y cuando el potencial alterno aplicado no cancele en ningún instante del ciclo *ac* al potencial *dc* inicial debido al equilibrio en la interfase (Ref. [118]). En esta zona de linealidad se puede aplicar la ley de Ohm, y la EP se puede caracterizar mediante una impedancia de polarización independiente de la densidad de corriente. Fuera del intervalo lineal (para densidades de

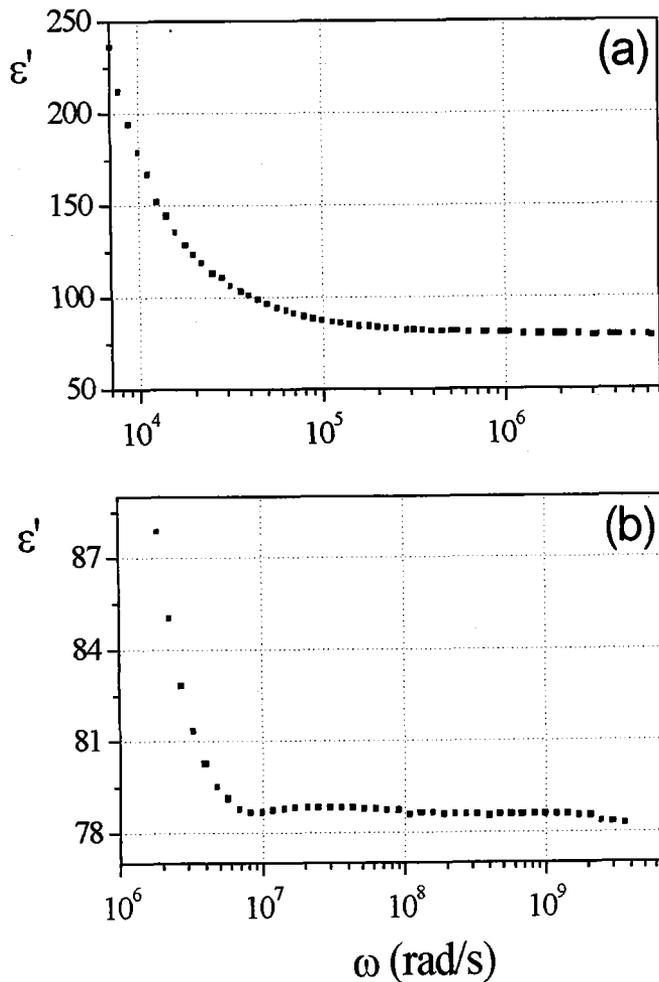


Figura 5.1: Parte real de la constante dieléctrica de una disolución 0.5 mM de KCl en función de la frecuencia. (a) Baja frecuencia. (b) Alta frecuencia.

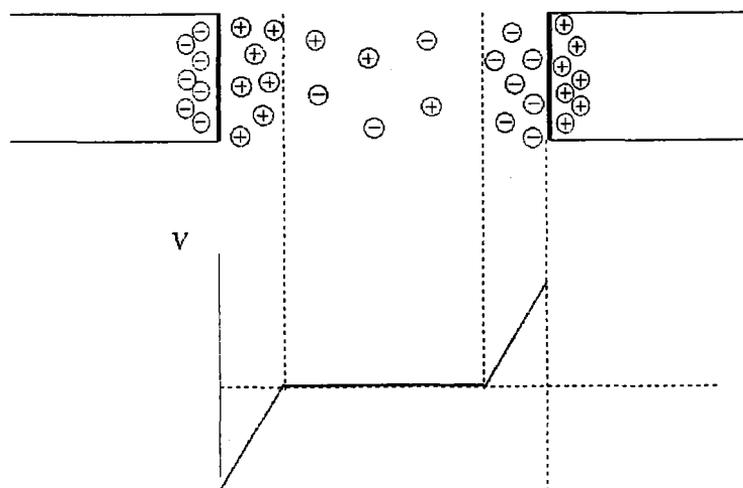


Figura 5.2: Perfil de potencial en el sistema electrodo-disolución-electrodo debida a la acumulación iónica en la interfase.

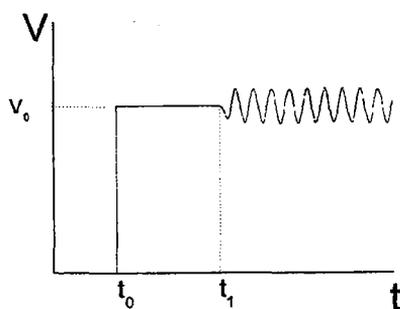


Figura 5.3: Diferencia de potencial entre la superficie de un electrodo y el electrolito con el que entra en contacto.  $t_0$ : instante en el que ambas fases entran en contacto.  $t_1$ : instante en el que se aplica el campo eléctrico alterno.

corriente superiores a  $1 \text{ mA/cm}^2$ ), los factores que afectan son inciertos, habiéndose encontrado entre ellos el pH del medio. De hecho, es máximo a pH 7 para una disolución 0.001 N de KCl (Ref. [122]), valor en el que se hacen la mayoría de las medidas en este campo. Además, pueden darse fenómenos de histéresis.

Aparte del modelo circuital de la impedancia de polarización, en la corrección de este efecto han de tenerse en cuenta otros aspectos. La impedancia de polarización depende fuertemente del tipo y material del electrodo utilizado, así como de otros factores, como el tratamiento, la temperatura, la conductividad de la muestra, la frecuencia, etc (Refs. [118, 119]). No suele ser problema para frecuencias elevadas pues tanto la capacidad como la resistencia de polarización son decrecientes con la frecuencia. Son tantas las variables que afectan a su valor, que si bien existen estudios sobre las reacciones fisicoquímicas que tienen lugar en el contacto y que dan lugar a este efecto (Refs. [123-126]), en el campo en que aquí nos centramos es de mayor interés el estudio del comportamiento con vistas a su eliminación.

La naturaleza eléctrica de la impedancia de polarización ( $Z_p$ ) se puede caracterizar mediante diversos circuitos. El más usado hasta ahora (por su sencillez) es un circuito que consta de una impedancia de polarización en serie con la muestra que consta de un condensador y una resistencia en paralelo, como se muestra en la Fig. 5.4 (Refs. [40, 108, 118, 119]). Para calcular la impedancia de la muestra (existen distintos métodos que se presentan más adelante), la principal dificultad es la limitación en la frecuencia mínima de medida impuesta por la precisión de los datos. Esto es así porque la sustracción de los valores verdaderos de la impedancia de la muestra a partir de las medidas en la célula es útil siempre y cuando sean comparables, lo cual se complica a bajas frecuencias por la tendencia de la impedancia de polarización a aumentar al disminuir la

frecuencia (Ref. [110]). Además, no hay ninguna evidencia de que este modelo sea el más apropiado para representar la impedancia de polarización (Refs. [110,118,121]). Otros modelos darán como resultado distintos valores de  $C_p$  (que representa la DCE que se forma en la interfase) y  $R_p$  (que representa la fricción que experimentan las cargas al migrar desde el medio para formar la DCE).

Así, se pueden proponer modelos más sofisticados, como representaciones mediante líneas de transmisión para representar la impedancia de polarización.

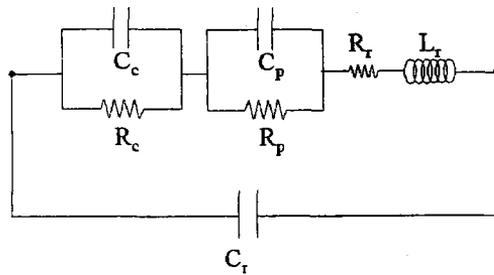


Figura 5.4: Circuito equivalente que representa el comportamiento de la suspensión y la polarización de electrodo. (a) Electrodo como bloqueador de carga. (b) Posibilidad de corriente directa.

### 5.1.1 Tratamiento de la superficie del electrodo

El proceso de eliminación de la impedancia de polarización afecta considerablemente a la precisión de las medidas. Así, si  $R_p$  es grande o  $C_p$  pequeño,  $R_c$  y  $C_c$  no se pueden determinar con ningún grado aceptable de precisión a partir de las medidas de  $R$  y  $C$  (Fig. 4.16). Una técnica efectiva para conseguir la reducción del efecto de  $C_p$ , es el aumento de

área del electrodo sin cambiar el diámetro del mismo. El platino es, hasta ahora, el material que da lugar a una menor impedancia de polarización (Ref. [118]). Platinizando la superficie con negro de platino (platino coloidal), la superficie queda recubierta por una capa porosa, con lo cual se consigue aumentar la superficie (y, por tanto,  $C_p$ ) en un factor de hasta  $10^4$ . La platinización se realiza mediante una reacción de electrolisis en la que el cátodo es el electrodo que se desea platinizar, con una disolución compuesta de ácido cloroplátinico ( $H_2PtCl_6$ ) y acetato de plomo. La estabilidad y efectividad (es decir, reducción en la impedancia de polarización) de este proceso depende de la densidad de corriente que circule por la muestra y el tiempo empleado. En la Fig. 5.5 se muestra el efecto sobre  $C_p$  de la cantidad de platino depositado (mostrado en términos de la carga depositada) para distintas densidades de corriente (Refs. [118, 119]). La capacidad presenta un máximo en el tiempo a partir del cual decrece. Para densidades de corriente muy pequeñas, el tiempo de platinización necesario es demasiado grande. Por otro lado, para densidades de corriente elevadas, las partículas de platino depositadas tienen mayor tendencia a desprenderse.

Tras el proceso de platinización,  $Z_p$  cambia con el tiempo debido al envejecimiento de la superficie del electrodo y se estabiliza después de un día aproximadamente.

### 5.1.2 Comportamiento de EP con la frecuencia

Dada la gran cantidad de estudios realizados sobre la capacidad y resistencia de polarización de acuerdo con el modelo descrito en la Fig. 5.4a (Ref. [118]), otra posible manera de encontrar la verdadera curva de constante dieléctrica es atendiendo al comportamiento de dichas magnitudes ( $C_p$  y  $R_p$ ) con la frecuencia (Refs. [110, 118, 120]).

La mayor parte de la investigación sobre esta dependencia se hizo en

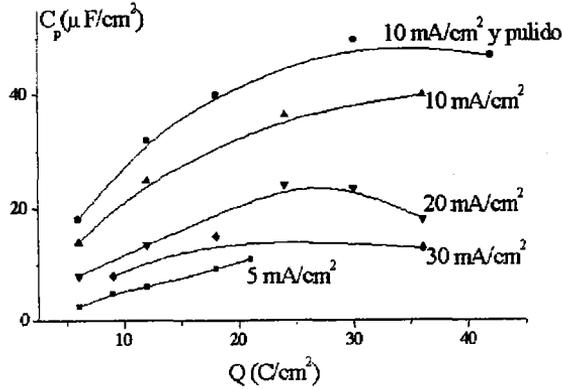


Figura 5.5: Capacitancia de polarización de electrodo por  $\text{cm}^2$  en función de la platinización a distintos valores de densidad de corriente (Ref. [118]).

los años 30 en distintos intervalos de frecuencia (Ref. [118]). Todos ellos encontraron una dependencia según una ley potencial de la frecuencia, pero los valores para su exponente varían de uno a otro autor. Sin embargo, todos estos datos se pueden unir si se considera que dicho exponente depende a su vez de la frecuencia (Ref. [119]). Así, para una muestra típica, la capacidad cambia de una dependencia con  $\nu^{-0.3}$  para la región en torno a 10 Hz hasta un exponente de  $-0.5$  para la zona en torno a 100 kHz (Ref. [118]). El valor exacto depende de la geometría de la célula y los electrodos. Fricke (Ref. [118]) desarrolló una serie de expresiones que en forma simplificada se resumen en:

$$\theta = m\pi/2 \tag{5.1}$$

donde  $\theta$  es el ángulo de fase definido de acuerdo con la relación:

$$\tan \theta = \omega R_p C_p \tag{5.2}$$

independiente de la frecuencia siempre y cuando  $C_p$  varíe con la frecuencia de acuerdo con la relación:

$$C_p = B\omega^{-n} \quad (5.3)$$

$$R_p = A\omega^{-m} \quad (5.4)$$

donde  $A$  y  $B$  son dos constantes. Esta ley (Ec. 5.1) sólo se cumple de manera aproximada, pero es muy útil si no se pueden determinar  $C_p$  o  $R_p$ .

El modelo para la polarización de electrodo como un circuito serie de una resistencia y un condensador se implementa en el circuito de la impedancia total medida, en la que existen otros fenómenos como las relajaciones dieléctricas, reacciones químicas o adsorción iónica. Cirkel (Ref. [127]) elaboró un modelo 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 en  $x = \frac{1}{2}L$ . Se supone que los iones no reaccionan, con lo cual, se cumplen las ecuaciones de continuidad para cada tipo de carga:

$$\partial_t \rho_{\pm} = -\partial_x J_{\pm} \quad (5.5)$$

donde  $\rho_{\pm}$  es la densidad de iones de cada signo y  $J_{\pm}$  el flujo de iones, que viene dado por:

$$J_{\pm} = -D[\partial_x \rho_{\pm} \pm \frac{e}{k_B T} \rho_{\pm} \partial_x \phi] \quad (5.6)$$

siendo  $\phi$  el potencial electrostático, que satisface la ecuación de Poisson:

$$\partial_x^2 \phi = -\frac{e}{\epsilon_m} (\rho_+ - \rho_-) \quad (5.7)$$

Suponiendo los electrodos como idealmente polarizables (bloqueadores de carga), el flujo de iones no puede atravesar la superficie de éste y finalmente

se llega al siguiente resultado:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m \left[ 1 - \frac{1}{1 + i\omega/\omega_0} \left( 1 - \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{1 + i\omega/\omega_0}} \right) \right]^{-1} \quad (5.8)$$

La dependencia con la frecuencia está controlada por dos frecuencias características:

$$\omega_0 = \kappa^2 D \quad (5.9)$$

$$\omega_L = \frac{4D}{L^2} \quad (5.10)$$

En estas ecuaciones  $D$  es el coeficiente de arrastre efectivo ( $D = \frac{2D^+D^-}{D^+ + D^-}$ ). La primera de ellas está asociada al crecimiento de la doble capa y la segunda al tiempo que necesitan los iones para atravesar la célula de conductividad.

Con este modelo, se predice una relajación dieléctrica cuya amplitud viene dada por:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_m \left( \sqrt{\frac{\omega_0}{\omega_L}} - 1 \right) \quad (5.11)$$

Para frecuencias suficientemente elevadas, la permitividad eléctrica se puede aproximar por su forma asintótica:

$$\varepsilon'_{EP} - \varepsilon_m \propto \left( \frac{\omega}{\omega_c} \right)^{-3/2} \quad (5.12)$$

$$\varepsilon''_{EP} \propto \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^{-1} \quad (5.13)$$

donde  $\omega_c = \omega_0^{2/3} (\frac{\omega_L}{2})^{1/3}$ . Para frecuencias suficientemente elevadas, los iones cargados migran al ritmo del campo y sólo hacen pequeños recorridos. La conductividad se debe al desplazamiento de estas cargas. La acumulación iónica en la interfase es pequeña y por tanto lo mismo le ocurrirá al potencial

de modulación al que se hacía referencia al principio de este capítulo. Para pequeñas frecuencias, los desplazamientos se hacen más largos y a cierto valor de frecuencia,  $\nu_L$ , el bloqueo de portadores en los electrodos dificulta este movimiento de manera considerable, por lo que se produce una acumulación significativa de carga en la interfase, y decrece el campo en el centro de la célula (Ref. [127]).

## 5.2 Corrección de la polarización de electrodos

Una vez analizadas las características de la polarización de los electrodos, estamos en condiciones de corregir la medida de la impedancia de una suspensión teniendo en cuenta este hecho. Uno de los métodos posibles consiste en sustraer esta impedancia de la medida directamente. Su mayor problema es que la impedancia de polarización depende de muchos factores, como ya se ha comentado. Por tanto, no podemos acudir a ningún tipo de tablas para encontrar su valor.

Una vía usual es la sustracción de la medida de la impedancia de una disolución del mismo electrolito que el que rodea a las partículas, cuya conductividad y permitividad son conocidas. Se hace así la suposición de que la impedancia de los electrodos es independiente de la presencia o no de partículas en suspensión. Sin embargo, cuando se trata de partículas no conductoras, la corriente se desvía y alcanza sólo parte de la superficie del electrodo, ya que el resto se ve "enmascarado" por dichas partículas. Así, a medida que aumenta la fracción de volumen de sólido en la suspensión, disminuye la impedancia de electrodos, efecto que ha sido medido (Ref. [119]). Por otro lado, en la zona de bajas frecuencias la impedancia de los electrodos es lo suficientemente elevada como para que con este método haya gran incertidumbre en los resultados.

El procedimiento más utilizado para corregir el efecto de la polarización

es el de la variación de la distancia entre los electrodos. Esta técnica, propuesta por primera vez por Fricke y Curtis (Ref. [102]), ha sido ampliamente utilizada (Refs. [64, 103–112]). Se basa en la suposición de que  $Z_p$  no depende de la distancia de separación entre ellos. Así se puede separar la contribución de la polarización de la impedancia verdadera de la muestra:

$$Z_{total}^* = Z_p^* + Z_c^*(L) = Z_r^* + \frac{1}{K_c^*} L/A \quad (5.14)$$

donde  $Z_r^*$  es la impedancia compleja residual total,  $K_c^*$  la conductividad compleja de la muestra,  $L$  la distancia entre electrodos y  $A$  el área de los mismos<sup>1</sup>. Realizando medidas a diferentes distancias se puede obtener el valor verdadero de la conductividad compleja de la muestra a partir de la pendiente de la recta:

$$Z_{total}^* = f(L/A) \quad (5.15)$$

El método consiste en obtener para cada frecuencia una curva del tipo mostrado esquemáticamente en las Figs. 5.6. En estas curvas, los valores teóricos  $R_{teor}$  y  $X_{teor}$  se obtuvieron con el uso de la expresión:

$$Z_c^*(teor) = \frac{1}{K_c^*} L/A \quad (5.16)$$

siendo

$$K_c^* = K' + i\omega\epsilon_0\epsilon_m \quad (5.17)$$

---

<sup>1</sup>De ahora en adelante se utilizará los subíndices:  $c$  para indicar una propiedad del contenido de la célula;  $p$  para designar una magnitud relativa a la polarización;  $r$  para designar la contribución a una magnitud distinta al contenido de la célula;  $total$  para la medida total; y 1 y 2 para el valor aparente y verdadero de una propiedad del contenido de la célula respectivamente.

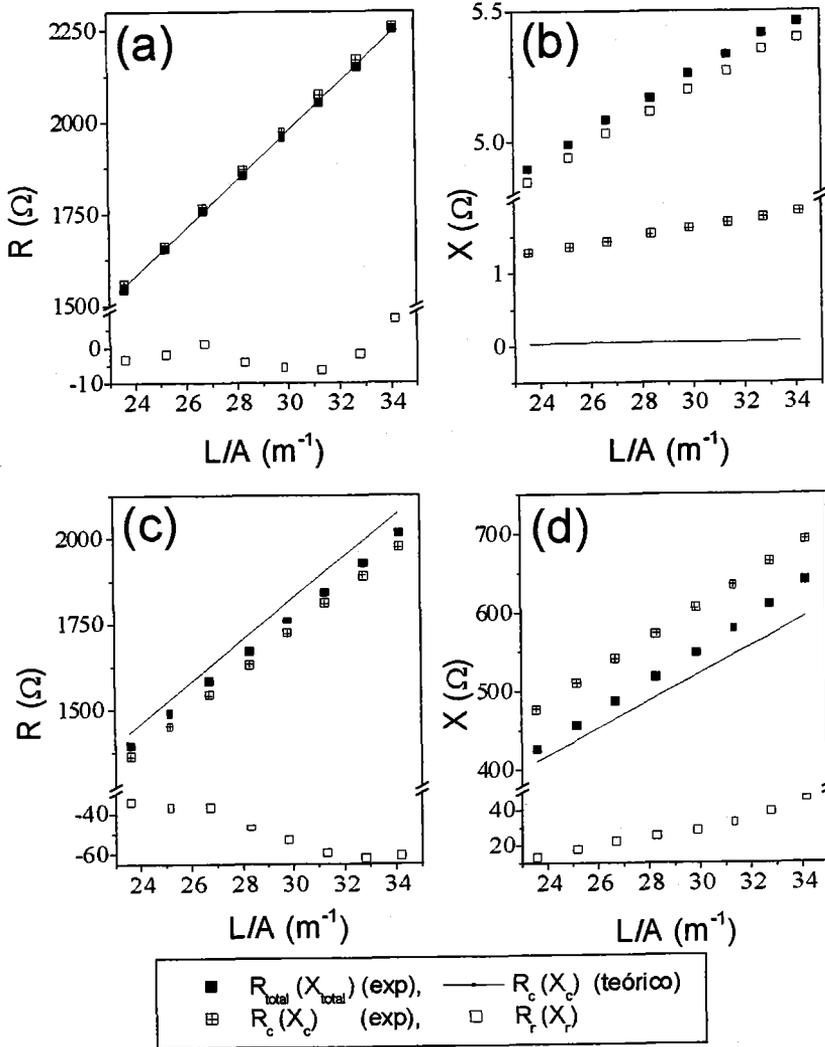


Figura 5.6: Datos experimentales y teóricos de la parte real e imaginaria de la impedancia de una disolución 1 mM de NaCl. a) y b):  $\nu = 100$  Hz; c) y d):  $\nu = 1$  MHz.

con  $K' = 0.0152$  S/m,  $\varepsilon_m = 78.36$ , mientras que los valores experimentales se obtuvieron con Ec. 5.16 siendo  $K_c^*$  el obtenido mediante la pendiente de la recta experimental  $Z_{total}^*$  (ver Ec. 5.14). Las impedancias residuales  $R_r$  y  $X_r$  se calcularon restando  $Z_c^*$ (teor) a  $Z_{total}^*$ . Las pendientes de las rectas ( $R_{total}$  y  $X_{total}$ ) medidas experimentalmente contienen toda la información que nos interesa:

$$R_{total} = R_r + \rho L/A \quad (5.18)$$

$$X_{total} = X_r + \xi L/A \quad (5.19)$$

Dado que  $\xi \ll \rho$ , se tiene

$$K_c' \approx 1/\rho \quad (5.20)$$

$$\omega \varepsilon_0 \varepsilon_c' \approx \xi/\rho^2 \quad (5.21)$$

Este método es útil si  $R_c$ ,  $X_c$  (parte real y compleja de la impedancia del contenido de la célula) son comparables a la resistencia y reactancia de polarización y demás elementos parásitos  $R_r$  y  $X_r$ ; si no, las limitaciones impuestas por la sensibilidad del medidor impedirán que se alcance una precisión aceptable. Sin embargo, si observamos Fig. 5.6b y d, vemos que a baja frecuencia  $X_r$  es muy elevado, incidiendo en un error en la pendiente  $\xi$  que afecta fundamentalmente al valor de la parte real de la constante dieléctrica de la muestra (Ec. 5.21).

En una primera aproximación, Bordi y cols. (Ref. [120]) propone un método para sustraer la curva que realmente nos interesa de los datos obtenidos con la célula de dos electrodos. A partir de las Ecs. 5.3 y 5.4 se puede hacer la siguiente aproximación:

$$\log\left(-\frac{dR_p}{d\omega}\right) \approx \log(Am) - (m+1) \log \omega \quad (5.22)$$

$$\log\left(\frac{dX_p}{d\omega}\right) \approx (n-3) \log \omega + \log\left(\frac{2-n}{B}\right) \quad (5.23)$$

Sin embargo, como ya se comentaba, no existe ninguna evidencia de que el circuito mostrado en Fig. 5.4a sea el modelo de circuito ideal y además sólo es útil cuando, como es el caso de las medidas de alta frecuencia, la contribución de la polarización de electrodos a la curva de constante dieléctrica se encuentre bien separada de la relajación que se desea estudiar.

### 5.2.1 Método del cuadrupolo

El método más preciso, a la luz de las escasas determinaciones experimentales existentes, es el llamado del cuadrupolo (Ref. [110]). En efecto, hemos mostrado la necesidad de utilizar un procedimiento de medida que garantice una elevada precisión para solventar el problema de la polarización. Por otro lado, la corrección de los elementos parásitos mediante la compensación SHORT/OPEN utiliza un modelo para dichos elementos y por tanto significa pérdida de precisión. En este sentido, el método del cuadrupolo es de gran utilidad, ya que aumenta la precisión en la corrección de los datos.

En esta técnica se considera al sistema global como una caja negra con dos entradas y dos salidas (tensión y corriente). Las entradas (indicadas con el subíndice 1) son los valores accesibles de la tensión y corriente, valores que dependen de la impedancia compleja del sistema de medida (cables, y demás elementos del analizador de impedancias, el HP4284A en nuestro caso) y de la muestra. Las salidas (indicadas por el subíndice 2) son las tensiones y corrientes relativas a la muestra (e incluyen tanto la contribución verdadera de la muestra como la de la polarización de electrodos). Esto posee la ventaja añadida de no acudir a un modelo de elementos localizados como es el caso de la corrección SHORT/OPEN (los elementos parásitos que se tratan de corregir son distribuidos, y por tanto esto supone una aproximación que

limita la exactitud).

La relación entre las tensiones y corrientes viene dada por una matriz 2x2 de impedancias, donde los coeficientes  $Z_{ij}$  describen las características del sistema global (Fig. 5.7).

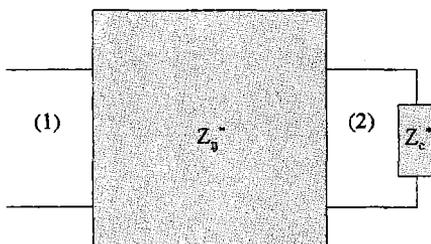


Figura 5.7: Esquema del sistema de medida atendiendo a las impedancias existentes en él.

$$V_1 = Z_{11}^* I_1 + Z_{12}^* I_2 \quad (5.24)$$

$$V_2 = Z_{21}^* I_1 + Z_{22}^* I_2 \quad (5.25)$$

La matriz de impedancias nos da la relación entre las tensiones y corrientes de entrada y de salida, es decir, entre lo que medimos y lo que queremos medir. Para hallar los coeficientes necesitaríamos en principio ocho condiciones (por ejemplo, medidas con cuatro impedancias conocidas). Sin embargo, como comprobaremos ahora, nos basta con seis (es decir, tres determinaciones), pues nuestro objetivo no es conocer los valores de estos coeficientes, sino eliminar la contribución de la polarización de electrodos (para lo cual basta con conocer  $Z_{12}^* Z_{21}^*$ ,  $Z_{11}^*$  y  $Z_{22}^*$ ).

Para el primer objetivo usamos estas tres condiciones:

- Cortocircuitando los terminales del sistema (es decir,  $Z_c^* = 0$ ) la tensión  $V_2$  ha de ser cero y la lectura de impedancia en el analizador será  $Z_1 = Z_{1Sh}^*$ .
- Dejando los terminales en abierto (es decir  $Y_c^* = 0$ ) la corriente  $I_2$  ha de ser cero. La admitancia medida  $Y_1$  la designaremos por  $Y_{1op}$ .
- Poniendo una resistencia conocida (impedancia compleja de referencia  $Z_{2ref}^* = Z_c^*$ ) obtenemos otra condición para obtener los coeficientes.

Aplicando estas tres condiciones se obtiene:

$$Z_{2c}^* = Z_{2ref}^* \frac{(1 - Z_{1ref}^* Y_{1op}^*)(Z_{1c}^* - Z_{1Sh}^*)}{(Z_{1ref}^* - Z_{1Sh}^*)(1 - Z_{1c}^* Y_{1op}^*)} = Q \frac{Z_{1c}^* - Z_{1Sh}^*}{1 - Z_{1c}^* Y_{1op}^*} \quad (5.26)$$

donde  $Q$  no depende de las peculiaridades de la sustancia introducida en la célula, ni tan siquiera de la polarización de los electrodos; tan sólo depende de las características del sistema, pues es:

$$Q = -\frac{Z_{22}^*}{Z_{11}^*} \quad (5.27)$$

Ahora bien, hasta ahora no hemos hecho nada por tener en cuenta la polarización de electrodos, que es nuestro principal objetivo. Supongamos que introducimos en la célula un electrolito. En este caso  $Z_{1c}^* = Z_{1ref}^*$ . Aquí introducimos una hipótesis fundamental: la polarización no depende de la distancia entre los electrodos, mientras que la impedancia verdadera de la muestra o del electrolito es lineal con ella. Estamos, pues, despreciando los efectos de borde (el comportamiento lineal no se cumple en los bordes de los electrodos, zona en la cual las líneas de campo son curvas, por lo cual es necesario restringirse a un estrecho intervalo de distancias). De esta manera, se elimina la dependencia de la impedancia medida con la impedancia introducida por la existencia de polarización:

$$Z_{2c}^* = Z_r^* + \frac{1}{K_c^*} \frac{L}{A} \quad (5.28)$$

donde se ha introducido el área de los electrodos para trabajar, en vez de con distancias, con la constante de la célula en la ecuación 5.28<sup>2</sup>. Además, en  $Z_r^*$  se tiene en cuenta la impedancia de polarización y demás elementos físicos del dispositivo que contribuyen a la impedancia medida. Utilizando las ecuaciones 5.26 y 5.28 conjuntamente con los datos obtenidos para el electrolito a diferentes distancias y teniendo en cuenta que:

$$K_{ref}^* = \sigma'_{ref} + i\omega\epsilon_0\epsilon'_{ref} \quad (5.29)$$

donde  $\sigma'_{ref}$  y  $\epsilon'_{ref}$  son respectivamente la conductividad y constante dieléctrica del electrolito de referencia, obtenemos el valor de  $Q$ . Este valor no es necesario conocerlo, pues se puede obtener una expresión directa entre la impedancia de la muestra y demás impedancias medidas y verdaderas. Pero este cálculo es complicado y la realización paso a paso es más sencilla. Como no depende de la impedancia de la sustancia de la célula, este valor de  $Q$  se puede utilizar para obtener, de nuevo a partir de la expresión 5.26 referida a la suspensión ( $Z_{2m}^* = Z_{2c}^*$ ,  $Z_{1c}^* = Z_{1m}^*$ ), el valor de la conductividad y la permitividad de la muestra:

$$Q = \frac{(Z_{pref}^* + \frac{1}{K_{ref}^*} \frac{L}{A})(1 - Z_{1ref}^* Y_{1op}^*)}{Z_{1ref}^* - Z_{1Sh}^*} \quad (5.30)$$

$$Z_{pm}^* + \frac{1}{K_m^*} \frac{L}{A} = Q \frac{Z_{1m}^* - Z_{1Sh}^*}{1 - Z_{1m}^* Y_{1op}^*} \quad (5.31)$$

de donde podemos obtener  $\frac{1}{K_m^*}$  como pendiente de la recta:

$$Q \frac{Z_{1m}^* - Z_{1Sh}^*}{1 - Z_{1m}^* Y_{1op}^*} = f(L/A) \quad (5.32)$$

<sup>2</sup>Se considera al sistema de la muestra y los electrodos como un condensador de placas plano - paralelas de permitividad compleja, lo cual es posible debido al pequeño valor de la relación entre la distancia entre los electrodos y la raíz cuadrada de la superficie real de los mismos.

A título de ejemplo, para mostrar la mejora que resulta de aplicar este método, se presentan dos curvas experimentales de espectroscopía dieléctrica, para una misma suspensión (Fig. 5.8). Para la curva (a) se utilizó el método de la variación de la distancia y sustracción de la contribución del electrolito para corregir la polarización. Las medidas se realizaron con la compensación SHORT/OPEN para eliminar la presencia de elementos parásitos asociados al dispositivo. Para la curva (b) se utilizó el método del cuadrupolo. Como puede verse, hay un aumento de precisión que nos permite obtener valores razonables a frecuencias menores de 1 kHz, llegando a observarse el *plateau* a bajas frecuencias esperado teóricamente. Esto no es posible en la curva (a) pues el efecto de la polarización no se corrige a frecuencias pequeñas. Además, el valor de  $\Delta\epsilon(0)$  que se obtiene experimentalmente resulta menor con la técnica del cuadrupolo, con lo cual el acuerdo teoría - experimento puede verse mejorado ya que son bien conocidas las enormes discrepancias entre el incremento dieléctrico obtenido de forma teórica y experimental (que siempre resulta mucho mayor que el primero). Es probable que en la mayoría de resultados experimentales la contribución de la polarización de electrodos no haya sido correctamente eliminada.

### 5.2.2 Método de la derivada logarítmica

Con el método del cuadrupolo, el *plateau* de baja frecuencia en la constante dieléctrica no siempre se alcanza. Esto se debe a que, aun siendo éste el mejor método de calibrado, para suspensiones muy conductoras (en las que la impedancia de polarización supera en mucho a la impedancia de la muestra) no siempre es suficiente. Hay cierto grado de incertidumbre en las características principales de las curvas LFDD, como por ejemplo la amplitud de la dispersión. En estas condiciones, la única opción es ajustar ciertas ecuaciones empíricas (que se describen en el Apéndice I) al

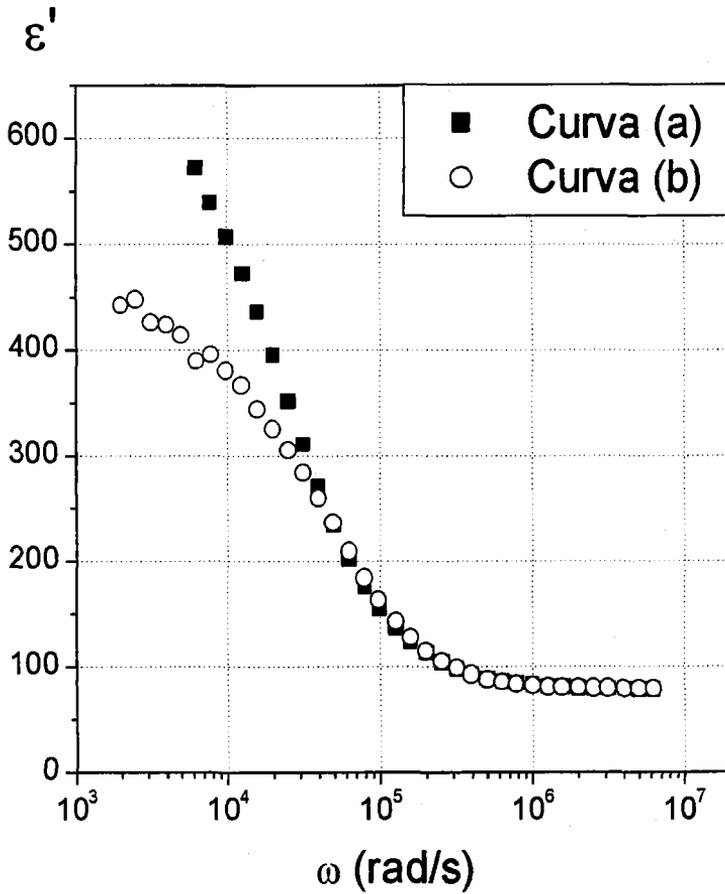


Figura 5.8: Constante dieléctrica de una suspensión de poliestireno en función de la frecuencia. Curva (a): Método de la variación de la distancia y corrección OPEN/SHORT; curva (b): Método del cuadrupolo.

conjunto de datos que ofrezca confianza respecto a su precisión, normalmente aquellos situados en el intervalo medio-alto de frecuencias. Incluso así, las incertidumbres asociadas a los datos experimentales podrían llevar a conclusiones cualitativas o semi-cualitativas.

Un análisis similar se puede llevar a cabo con la parte imaginaria,  $\varepsilon''(\omega)$ , de la constante dieléctrica. Una manera posible de obtener esta magnitud de los datos experimentales es usar la parte real de la conductividad (Ec. 4.9). El principal problema es la extrema sensibilidad de la conductividad a incluso pequeños cambios de temperatura. Además, la polarización de los electrodos también afecta a la precisión de  $K_{DC}$ . El pico de absorción de la relajación  $\alpha$  puede también construirse a partir de las transformaciones de Kramers-Krönig (Ref. [53]) de la parte real:

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_{\infty}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.33)$$

donde  $\varepsilon_{\infty}$  es el valor de alta frecuencia de  $\varepsilon'(\omega)$ . La integración numérica de la Ec. 5.33 requiere datos de  $\varepsilon'(\omega)$  en un amplio intervalo de frecuencias, incluida la región crítica donde predomina la EP.

Wübbenhorst y Turnhout (Ref. [128]) propusieron una alternativa al cálculo de  $\varepsilon''(\omega)$ . Se trata de aproximar esta magnitud por la derivada logarítmica de la parte real con respecto a  $\omega$ , que, a excepción de un factor, es prácticamente idéntica a la magnitud que buscamos (Ref. [53]).

$$\varepsilon''_D(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \ln \omega} \quad (5.34)$$

El método puede ser especialmente útil para suspensiones coloidales en las que el medio acuoso es suficientemente conductor para interferir en los datos LFDD. Para explorar sus posibilidades, primero veremos las ventajas que presenta esta magnitud. A continuación se aplicará a datos teóricos calculados por medio de la teoría de DeLacey-White de LFDD de suspensiones coloidales (Ref. [2]). Posteriormente se mostrarán los

resultados que se obtienen para suspensiones de partículas de látex esféricas y se compararán con los que se obtienen con el método del cuadrupolo.

### Características de la derivada logarítmica

Como ya se ha mencionado, la EP nos lleva a valores erróneos de la permitividad eléctrica de suspensiones conductoras, principalmente en la región de baja frecuencia, cerca del intervalo de frecuencias en las que se espera que tenga lugar la dispersión  $\alpha$ . Aunque la impedancia asociada a la EP decrece con la frecuencia, no es en general despreciable cuando ocurre la relajación dieléctrica que se pretende estudiar. Esta región de frecuencias depende además de la geometría del dispositivo, de manera que puede llegar a ser importante también en el intervalo de los MHz en algunos casos. Por todo ello, es frecuente que la magnitud de la impedancia de EP sea tan grande que enmascare la LFDD.

Para deducir las características de la EP, seguiremos el modelo de Cirkel (Ref. [127]). El punto importante para nuestra discusión es que la frecuencia característica  $\omega_c$  depende de la separación entre electrodos  $L$  como:

$$\omega_c \propto L^{-2/3} \quad (5.35)$$

es decir, el efecto de la EP sobre la constante dieléctrica del sistema relaja a frecuencias menores cuanto mayor sea la separación entre electrodos (Ec. 5.12). Además, el incremento dieléctrico (Ec. 5.11) depende con  $L$  de la forma  $\Delta\epsilon' \sim L$ , de donde se obtiene el comportamiento que se muestra en Fig. 5.9. En Fig. 5.10 se muestra la parte imaginaria en cada caso. Puede verse en el comportamiento asintótico a alta frecuencia (Ec. 5.13) que esta magnitud no depende de la distancia entre electrodos. Sin embargo, teniendo en cuenta Ecs. 5.12, 5.13 mientras que la parte imaginaria de la constante dieléctrica (Ec. 5.13, Fig. 5.10) es independiente de  $L$  a alta frecuencia, la derivada logarítmica (Fig. 5.11) presenta el siguiente comportamiento

asintótico a alta frecuencia:

$$\varepsilon_D''(EP) \propto \omega^{-3/2} L^{-1} \quad (5.36)$$

Estas dependencias de  $\varepsilon_D''(EP)$  con la frecuencia y la separación entre electrodos son los aspectos más relevantes. Por un lado, la contribución de la EP decrece, a una frecuencia dada, cuando  $L$  aumenta, mientras que la parte imaginaria de la constante dieléctrica es independiente de  $L$  (Ec. 5.13). Por otro lado,  $\varepsilon_D''(EP)$  decrece más rápido que la parte imaginaria de la constante dieléctrica debido a su dependencia con  $\omega^{-3/2}$ , en contraste con la dependencia con  $\omega^{-1}$  de  $\varepsilon_p''$ . En conclusión, es más probable que la derivada logarítmica sea capaz de separar dos picos de relajación para suspensiones coloidales (uno correspondiente a la EP y el otro a la relajación  $\alpha$  de la suspensión) que la parte imaginaria de la constante dieléctrica. Basta con disponer a los electrodos lo suficientemente separados, siempre, por supuesto, dentro de los límites de la aproximación de condensador de placas plano-paralelas.

Por tanto, el más rápido decrecimiento de  $\varepsilon_D''(EP)$  con la frecuencia podría llevar a que en la zona de frecuencias en las que la relajación  $\alpha$  es importante, se pudiera despreciar la contribución de la EP.

Además, al tratarse de suspensiones conductoras, junto con las pérdidas dieléctricas tendremos pérdidas óhmicas, las cuales dependen fuertemente de la temperatura. Como (Ec. 4.9)  $\varepsilon''(\omega)$  para la suspensión se obtiene a partir de datos de conductividad, es esencial en su determinación un control muy preciso de la temperatura. Contrariamente, la derivada logarítmica se obtiene a partir de la parte real de la constante dieléctrica, la cual es mucho menos sensible a variaciones de temperatura.

Por último, de acuerdo con Böttcher y Bordewijk (Ref. [53]),  $\varepsilon_D''(\omega)$  es una buena aproximación a pérdidas dieléctricas como las encontradas en la relajación  $\alpha$  que caracteriza la polarización de la doble capa eléctrica.

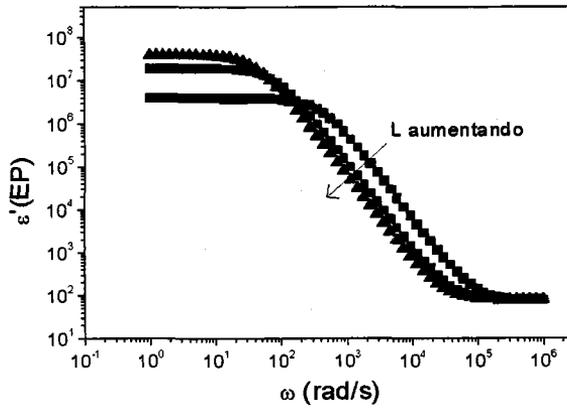


Figura 5.9: Parte real de la constante dieléctrica de una disolución  $10^{-3}$  M de KCl según el modelo de Cirkel (Ref. [127]) para distintas separaciones entre electrodos.

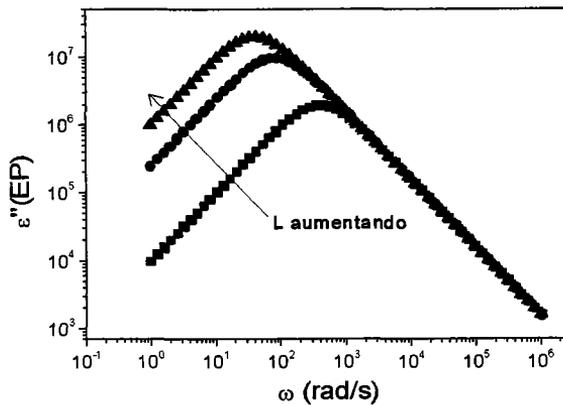


Figura 5.10: Igual que en Fig. 5.9 pero para la parte imaginaria.

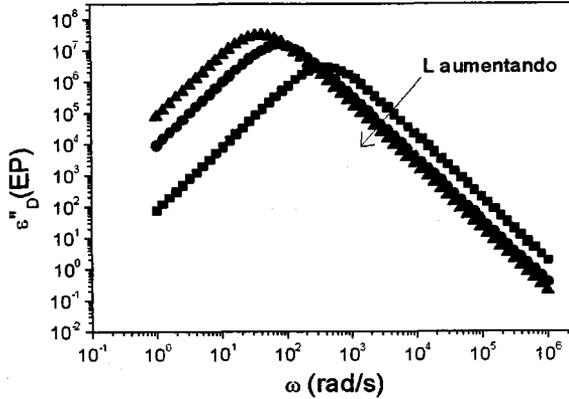


Figura 5.11: Igual que en Fig. 5.9 pero para la derivada logarítmica.

### Tratamiento de datos

De acuerdo con la Ec. 5.34, se pueden obtener datos de  $\epsilon''_D(\omega)$  si se dispone de  $\epsilon'(\omega)$  en un amplio intervalo de frecuencias. Se usa entonces el procedimiento numérico de Savitzky y Golay (Ref. [129]) para encontrar la derivada logarítmica. En presencia de EP, y a la vista de la Ec. 5.36, la curva de la derivada logarítmica en función de la frecuencia tendrá el aspecto de la Fig. 5.12a, suponiendo que el sistema (una suspensión coloidal de partículas esféricas, en nuestro caso) tiene una sola relajación caracterizada por  $\omega_{rel}$  en la zona de interés. Si esta frecuencia está lo suficientemente alejada de la EP (y éste suele ser el caso), la contribución de la EP puede sustraerse y obtenerse los verdaderos valores de  $\epsilon''_D(\omega)$  de la suspensión (Fig. 5.12b).

Para reconstruir la parte real de la constante dieléctrica hay dos posibles vías. Una de ellas consiste en aceptar que la parte imaginaria de la constante dieléctrica se puede aproximar por la derivada logarítmica. Entonces, puede usarse la parte imaginaria de alguna función empírica de ajuste

para encontrar los parámetros de la relajación y reconstruir la parte real (Ref. [130]). Dado que se suele encontrar que los espectros dieléctricos son asimétricos (Ref. [131]), puede usarse la función de relajación de Havriliak-Negami (Ec. A.4). Otra vía es ajustar mediante la derivada logarítmica de la parte real de una función de ajuste, con lo cual no hace falta hacer uso de tal aproximación.

### Comparación con predicciones de la teoría electrocinética estándar

Recordemos que en la teoría de DeLacey y White (Ref. [2]), la parte real e imaginaria de  $\varepsilon^*(\omega)$  se pueden obtener a partir del momento dipolar inducido en la DCE por el campo externo a cada valor de frecuencia (Ref. [1]) (Ecs. 2.36, 2.37). Las correspondientes magnitudes normalizadas a la fracción de volumen (incrementos dieléctricos) se obtienen como:

$$\Delta\varepsilon'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\phi} \quad (5.37)$$

$$\Delta\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\phi} \quad (5.38)$$

donde  $\varepsilon_\infty$  se toma como el valor de  $\varepsilon'$  a frecuencia suficientemente grande comparada con la frecuencia crítica. Estas definiciones se aplican igualmente a  $\Delta\varepsilon'_D$  y  $\Delta\varepsilon''_D$ .

Las cantidades  $\text{Re}\{C^*\}$  ( $\equiv C_1$ ) y  $\text{Im}\{C^*\}$  ( $\equiv C_2$ ) se pueden calcular en términos del potencial  $\zeta$  y el producto  $\kappa a$ , donde  $\kappa^{-1}$  es el espesor de la DCE (Ec. 2.2). Utilizaremos esta teoría para chequear nuestro método, ya que  $\varepsilon'(\omega)$  y  $\varepsilon''(\omega)$  se pueden calcular independientemente y se puede comparar  $\varepsilon''(\omega)$  con  $\varepsilon''_D(\omega)$  y  $\varepsilon'(\omega)$  con la parte real reconstruida  $\varepsilon'_D(\omega)$ .

En la Fig. 5.13a se muestra  $\Delta\varepsilon'(\omega)$  obtenido directamente de la teoría para una suspensión de partículas esféricas de radio  $R = 55$  nm en una

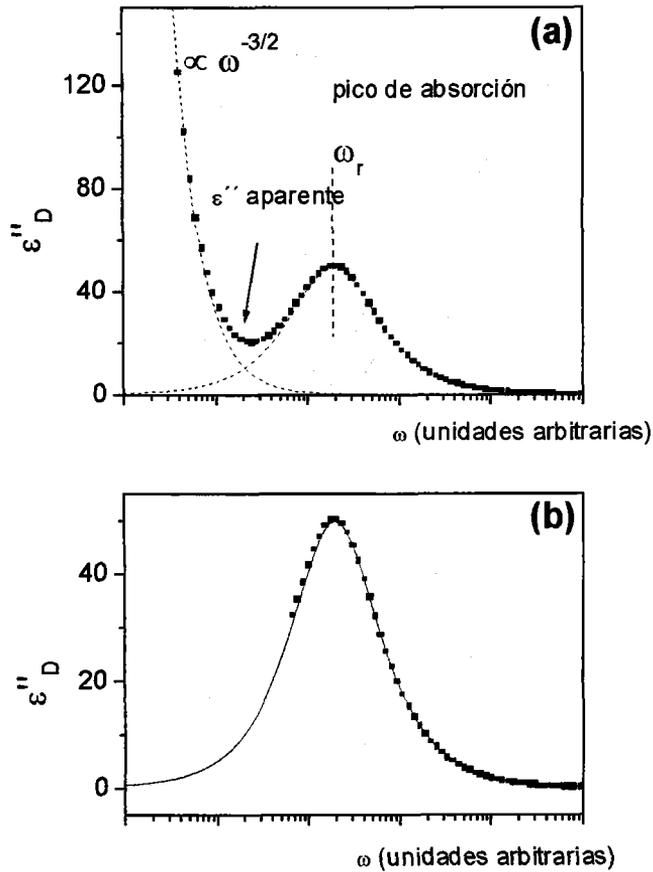


Figura 5.12: a) Esquema de la apariencia típica de  $\epsilon''_D(\omega)$  para suspensiones. Es la superposición de la dependencia con  $\omega^{-3/2}$  de  $\epsilon''_D(EP)$  y la relajación de la suspensión. b) Información verdadera disponible tras sustraer el efecto de la EP. La línea discontinua es el mejor ajuste a la parte imaginaria de una función de relajación Havriliak-Negami.

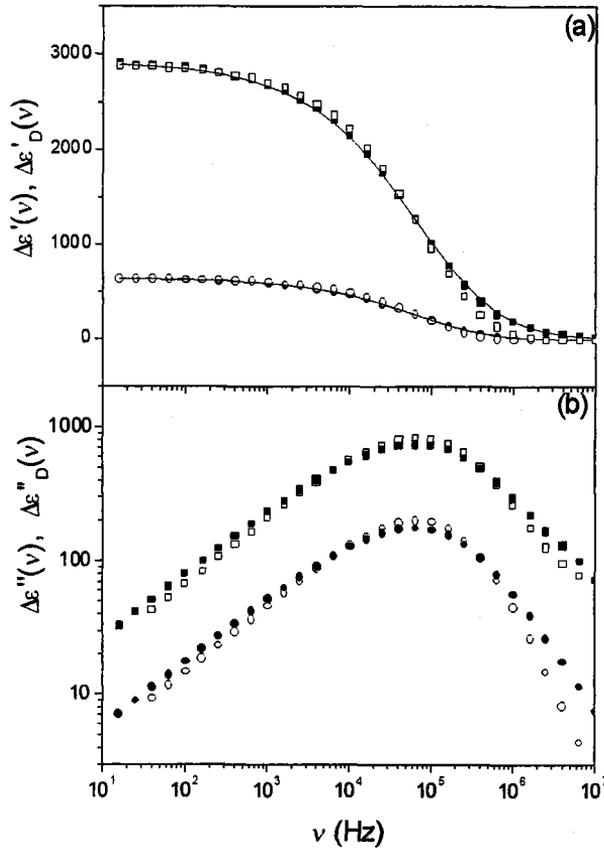


Figura 5.13: a) Símbolos llenos: valores teóricos de  $\epsilon'(\nu)$  para una suspensión coloidal de esferas, obtenida mediante la teoría de DeLacey-White(Ref. [2]). Símbolos huecos: valores estimados a partir del método de la derivada logarítmica. Círculo:  $\zeta = -50$  mV. Cuadrado:  $\zeta = -100$  mV. Línea: simulación de  $\epsilon'(\omega)$  a partir de la función Havriliak-Negami con los parámetros obtenidos en el ajuste de  $\epsilon''(\omega)$  a  $\epsilon''_D(\text{HN})$ ; b) Igual que a), pero para la parte imaginaria de la constante dieléctrica. En todos los casos, el radio  $R= 55$  nm y  $[\text{NaCl}] = 1$  mM.

Tabla 5.1: Parámetros del mejor ajuste de  $\Delta\varepsilon''_D(\omega)$  en la Fig. 5.13b a la función Havriliak-Negami ( $\varepsilon''(HN)$ ) y su derivada logarítmica ( $\varepsilon''_D(HN)$ ).

	$\zeta$ (mV)	$\Delta\varepsilon\left(\frac{\varepsilon'(0)-\varepsilon'(\infty)}{\phi}\right)$	$\tau$ ( $\mu s$ )	$a$	$b$
$\varepsilon''$ (HN)	-50	644 $\pm$ 2	2.6 $\pm$ 0.2	0.568 $\pm$ 0.003	2.91 $\pm$ 0.09
$\varepsilon''_D$ (HN)		645.3 $\pm$ 1.5	3.975 $\pm$ 0.16	0.518 $\pm$ 0.003	2.23 $\pm$ 0.04
$\varepsilon''$ (HN)	-100	2910 $\pm$ 30	3.7 $\pm$ 0.8	0.55 $\pm$ 0.01	2.3 $\pm$ 0.2
$\varepsilon''_D$ (HN)		2930 $\pm$ 15	5.7 $\pm$ 0.5	0.509 $\pm$ 0.005	1.79 $\pm$ 0.07

disolución  $10^{-3}$  M de NaCl y dos potenciales zeta, -50 y -100 mV y en la Fig. 5.13b la correspondiente parte imaginaria,  $\Delta\varepsilon''(\omega)$ . A partir de la parte real se obtiene  $\Delta\varepsilon''_D(\omega)$  y el resultado se incluye en Fig. 5.13b. Se puede observar que en la región de interés,  $\Delta\varepsilon''(\omega)$  y  $\Delta\varepsilon''_D(\omega)$  son muy similares. Ajustando  $\Delta\varepsilon''_D(\omega)$  a la función de Havriliak-Negami, se encontraron los parámetros de la Tabla 5.1. Finalmente, los valores reconstruidos de  $\Delta\varepsilon'_D(\omega)$  se representan también en la Fig. 5.13a. Se comprueba que con este método se reproduce muy bien la parte real de la constante dieléctrica de las suspensiones. En la misma tabla se incluyen los ajustes a la función  $\varepsilon''_D(HN)$ :

$$\varepsilon''_D(HN) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'(HN)}{\partial \ln \omega} \quad (5.39)$$

siendo  $\varepsilon'(HN)$  la parte real de la función de Havriliak-Negami. En Fig. 5.13a se añaden los valores reconstruidos con estos parámetros. Puede verse, como era de esperar, que éstas y las curvas teóricas  $\Delta\varepsilon'(\omega)$  de DeLacey y White prácticamente coinciden. La reconstrucción así realizada es más fiel al valor verdadero. Si examinamos la Tabla 5.1, observamos que no hay gran diferencia entre los incrementos dieléctricos obtenidos con ambos ajustes. Sin embargo, los tiempos críticos  $\tau$  sí difieren. Por ello, se escoge el uso de  $\varepsilon''_D(HN)$  para de aquí en adelante obtener los parámetros que caracterizan las curvas LFDD experimentales de esta memoria.

**Efecto de la distancia entre electrodos. Algunos resultados.**

Se siguió el procedimiento descrito con una suspensión 2% en fracción de volumen de partículas esféricas de látex de poliestireno (L-530) de diámetro medio ( $530 \pm 30$ ) nm en un medio electrolítico 0.5 mM de KCl. Los resultados se muestran en la Fig. 5.14a-d). La primera de ellas corresponde a los datos obtenidos experimentalmente para  $\epsilon'(\omega)$  tanto para las suspensiones como para el medio de dispersión. Como se observa, EP enmascara casi completamente cualquier relajación hasta alcanzar frecuencias bastante altas. Incluso el valor de la constante dieléctrica de la disolución, que ha de ser constante y aproximadamente igual a la del agua se alcanza sólo a frecuencias más allá de las decenas de kHz, como ya se mencionaba al principio de este capítulo. En la Fig. 5.14b se observa el cambio drástico que tiene lugar cuando se calcula  $\epsilon''_D(\omega)$ : a baja frecuencia, se encuentra la dependencia lineal ( $\epsilon''_D(\omega) \propto \omega^{-3/2}$  en Ec. 5.36) asociada a la EP, independientemente de si hay o no partículas en suspensión. Estas líneas son paralelas para las distancias examinadas (con una pendiente media de  $-1.632 \pm 0.010$ ) y se desplazan a frecuencias menores a medida que aumenta la distancia entre electrodos, es decir, al aumentar  $\lambda$ . El hecho más destacado de la Fig. 5.14b es que podremos separar el pico de absorción correspondiente a la relajación  $\alpha$ , y por lo tanto es posible determinar la frecuencia característica de dicha dispersión, sobre todo cuando los electrodos están suficientemente separados. Además, dichos picos no aparecen cuando aplicamos el procedimiento a disoluciones sin partículas, con lo que desechamos que este efecto sea un artefacto. Se observa además que, tanto para la disolución como para la suspensión, las curvas correspondientes a distancias diferentes colapsan en el rango intermedio-alto de frecuencias en una sola, indicando la ausencia de cualquier efecto de la EP. Las Figs. 5.14c y 5.14d muestran que la reducción de los efectos de la EP es incluso más eficiente para mayores constantes de célula, es decir,

Tabla 5.2: Parámetros de la función  $\varepsilon''_D(HN)$  ajustada a los datos de L-530, para distintas separaciones entre electrodos.

$L$ (mm)	$\lambda(m^{-1})$	$\Delta\varepsilon'(0)$	$\tau(\mu s)$	$a$	$b$
2.5	$12.7 \pm 0.1$	$40700 \pm 300$	$14.2 \pm 0.5$	$0.770 \pm 0.009$	$1.26 \pm 0.04$
7.0	$29.6 \pm 0.1$	$23620 \pm 140$	$19.1 \pm 0.4$	$0.798 \pm 0.006$	$1.167 \pm 0.022$
10.0	$38.8 \pm 0.1$	$21430 \pm 190$	$20.1 \pm 0.8$	$0.835 \pm 0.011$	$1.05 \pm 0.04$
10.5	$40.4 \pm 0.1$	$20340 \pm 110$	$21.2 \pm 0.4$	$0.876 \pm 0.007$	$0.950 \pm 0.020$
11.0	$41.9 \pm 0.1$	$20040 \pm 90$	$21.1 \pm 0.4$	$0.882 \pm 0.006$	$0.934 \pm 0.016$
11.5	$43.1 \pm 0.1$	$19390 \pm 90$	$21.6 \pm 0.3$	$0.903 \pm 0.006$	$0.887 \pm 0.015$

para distancias mayores entre electrodos. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados del ajuste a una función  $\Delta\varepsilon''_D(HN)$ . Nótese que a medida que aumenta la distancia entre electrodos, las variaciones de los parámetros del ajuste son cada vez menores, resultado de una eficiente separación del efecto de la EP de la zona donde tiene lugar la relajación  $\alpha$ . Dado que estamos interesados en el efecto de las partículas coloidales y sus dobles capas eléctricas en la dispersión dieléctrica, las magnitudes que necesitamos son la parte real e imaginaria del incremento dieléctrico. Como ya se ha mencionado,  $\varepsilon'(\omega)$  se identificará con  $\varepsilon'_D(\omega)$ , el cual se obtiene a partir de  $\varepsilon''_D(\omega)$  tras ajustar con una función  $\Delta\varepsilon''_D(HN)$ .

### 5.2.3 Comparación entre el método de la derivada logarítmica y el método del cuadrupolo

La Fig. 5.15 muestra  $\Delta\varepsilon''_D(\omega)$  y  $\Delta\varepsilon'_D(\omega)$  para L-530 y constante de célula  $\lambda = (43.1 \pm 0.1) m^{-1}$ . La parte real del incremento dieléctrico se compara con nuestra mejor estimación basada en la técnica de variación de la distancia entre electrodos. Como se observa, el método propuesto ayuda a la detección del *plateau* de baja frecuencia. Además, la frecuencia característica

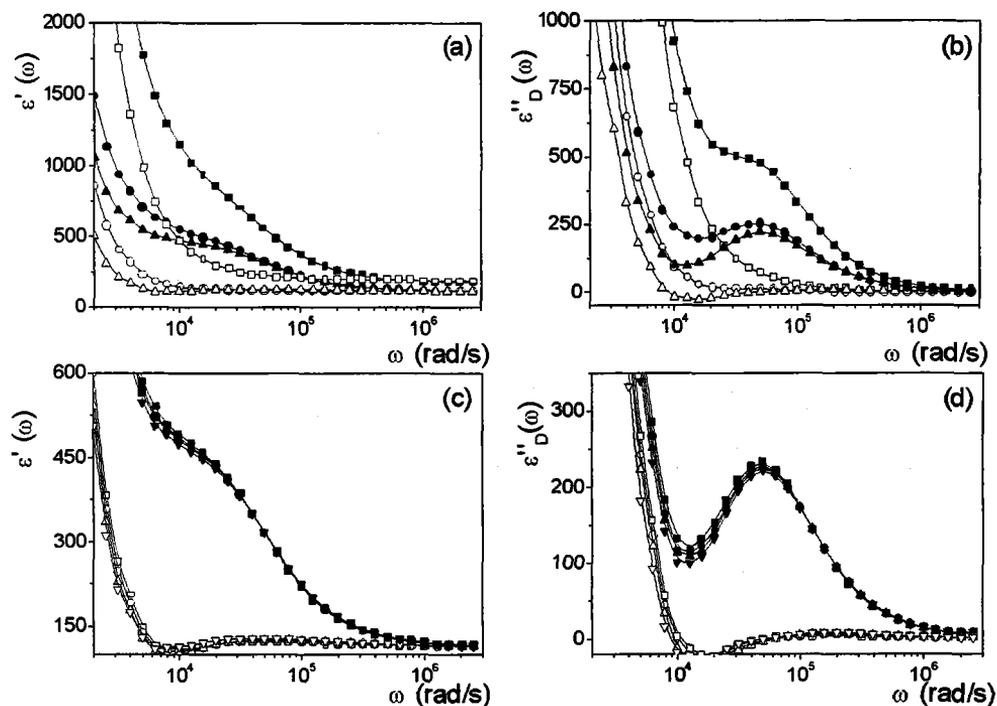


Figura 5.14: a) Parte real de la constante dieléctrica del látex L-530 en una disolución 0.5 mM de KCl en función de la frecuencia. b) Igual que a) pero la parte imaginaria calculada mediante el método de la derivada logarítmica. Los datos corresponden a las siguientes constantes de célula:  $\lambda = 12.7$  m<sup>-1</sup> (cuadrado), 29.6 m<sup>-1</sup> (círculo) y 43.1 m<sup>-1</sup> (triángulo). c) y d) Igual que a) y b) respectivamente, pero para las constantes de célula:  $\lambda = 38.8$  m<sup>-1</sup> (cuadrado), 40.4 m<sup>-1</sup> (círculo), 41.9 m<sup>-1</sup> (triángulo derecho) y 43.1 m<sup>-1</sup> (triángulo invertido). Símbolos llenos: suspensión; Símbolos huecos: disolución sin partículas.

de relajación puede determinarse con mucha precisión.

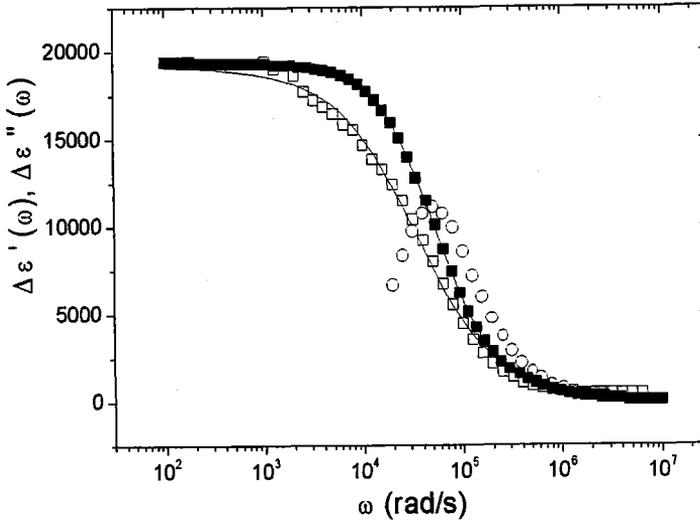


Figura 5.15: Parte real e imaginaria del incremento dieléctrico para la suspensión de L-530 como función de la frecuencia. La parte real fue obtenida mediante la derivada logarítmica (cuadrados rellenos) y mediante el método del cuadrupolo (cuadrados huecos). La parte imaginaria (círculos huecos) mediante la derivada logarítmica. Constante de célula:  $\lambda = (43.1 \pm 0.1) \text{ m}^{-1}$  (separación entre electrodos 11.5 mm).

En la Fig. 5.16 se muestra el resultado para látex de etilcelulosa (Aquacoat con  $(110 \pm 20) \text{ nm}$  de diámetro) en una fracción de volumen 0.04 en disolución acuosa de salicilato sódico (NaSal) 1 mM. En la Fig. 5.16a se puede observar la dependencia lineal entre  $\varepsilon''_D(\omega)$  y  $\log \omega$ , mientras que en la Fig. 5.16b se puede ver  $\varepsilon'_D(\omega)$  calculado y la curva que se encuentra si se utiliza el método del cuadrupolo. Éste último sobreestima la amplitud de la relajación. Esto puede deberse a la falta de datos fiables a bajas frecuencias, debido a que no se han eliminado del todo los efectos de la EP. En la Tabla

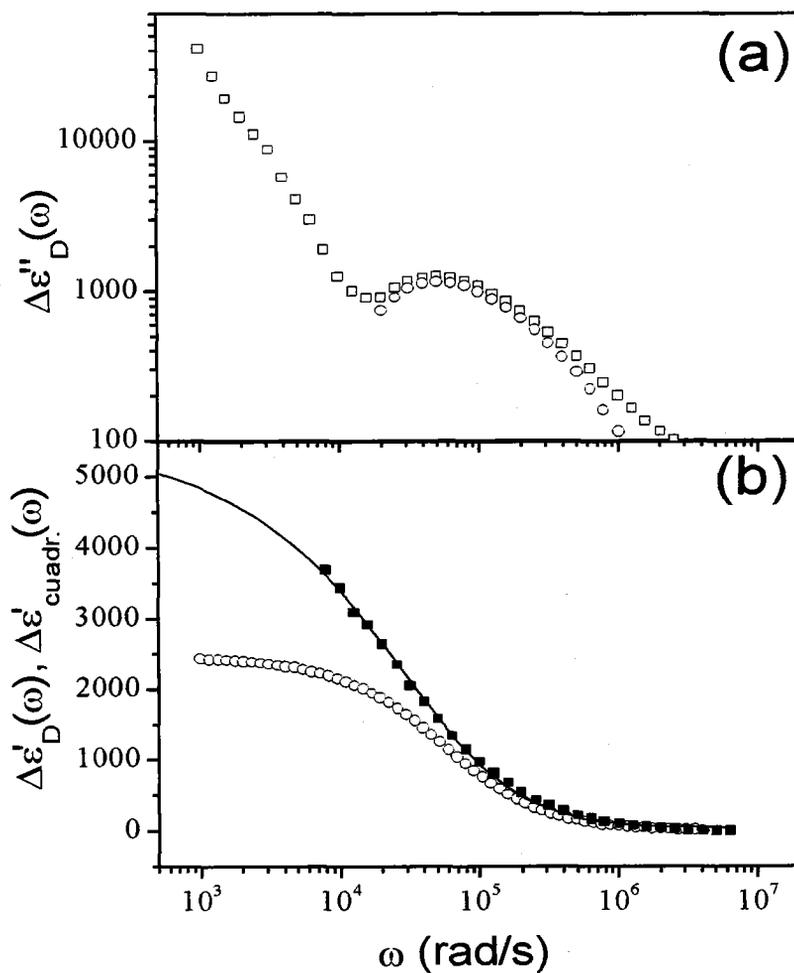


Figura 5.16: Parte real e imaginaria del incremento dieléctrico para la suspensión de Aquacoat como función de la frecuencia. La parte real fue obtenida mediante la derivada logarítmica (círculos) y mediante el método del cuadrupolo (cuadrados). La parte imaginaria (círculos huecos) mediante la derivada logarítmica. Constante de célula:  $\lambda = (24.9 \pm 0.1) \text{ m}^{-1}$ .

Tabla 5.3: Parámetros de la función  $\varepsilon''_D(\omega)$  ajustada a los datos de Aquacoat, y de la curva de ajuste de Shilov (Ec. A.5) para los datos obtenidos con el método del cuadrupolo.

Método	$\Delta\varepsilon'(0)$	$\tau(\mu s)$	$a$	$b$
$\varepsilon''_D(\omega)$	$2480 \pm 40$	$15.5 \pm 1.2$	$0.761 \pm 0.019$	$1.14 \pm 0.07$
Cuadrupolo	$5470 \pm 80$	$16.0 \pm 0.5$	—	—

5.3 se muestran los parámetros de ajuste a una función Havriliak-Negami. En la misma tabla se incluyen los parámetros de ajuste a la curva teórica del modelo de Dukhin y Shilov (Ref. [1]) para la curva obtenida mediante el método del cuadrupolo.

### Comparación con las predicciones teóricas

Hasta ahora, ha sido muy frecuente que los datos experimentales de LFDD sobreestimen las predicciones teóricas, incluso si se usa una teoría electrocinética como la de DeLacey y White (Ref. [2]). Tanto teórica (Ref. [15]) como experimentalmente (Refs. [13, 51, 132]), se ha encontrado que tal desacuerdo se puede reducir si se tiene en cuenta la posibilidad de conducción en la capa de Stern (DSL). Sin embargo, resultados como los de la Fig. 5.16 sugieren que parte de esta diferencia se debe al procedimiento usado para eliminar la polarización de electrodos.

En la Tabla 5.4 se muestran los potenciales  $\zeta$  que se obtienen con la teoría de O'Brien y White (Ref. [51]) a partir de medidas de movilidad electroforética para ambas suspensiones. Estos valores de potencial  $\zeta$ , junto con el radio de partícula y la concentración, valencia y movilidades iónicas del electrolito son los parámetros de entrada necesarios para calcular  $\Delta\varepsilon'(\omega)$  con el modelo de DeLacey y White. De este modo se obtuvieron las curvas de la Fig. 5.17. En la Fig. 5.17a se muestra la comparación para el látex

Tabla 5.4: Movilidad electroforética experimental y potencial  $\zeta$  (obtenidos mediante la teoría de O'Brien y White) utilizados como parámetros de entrada para el modelo de DeLacey y White.

Muestra	Electrolito	C(mM)	$\mu_e(10^{-8}\text{m}^2/\text{Vs})$	$\zeta(\text{mV})$
L-530	KCl	0.5	-5.26	-100
Aquacoat	NaSal	1	-4	-106

L-530. Se observan diferencias importantes entre los datos medidos (tanto con el método del cuadrupolo como con el método de la derivada logarítmica) y los calculados con el modelo de DeLacey y White. Las diferencias no se deben al efecto de la EP, el cual, en el caso del método de la derivada logarítmica, ha sido eliminada. Estas diferencias se reducen si se tienen en cuenta efectos de la conducción en la capa de Stern. En este caso, al estar en condiciones de doble capa delgada, el efecto de dicha conducción puede dar lugar a incrementos dieléctricos mucho mayores que los que se predicen con la teoría estándar. Esto es así, pues aunque la movilidad de los iones en esta capa sea pequeña, puede haber muchos más que en la parte externa de la doble capa y por tanto, su efecto puede ser apreciable.

En la Fig. 5.17b se muestra el mismo cálculo para la suspensión de Aquacoat. El acuerdo es mucho mejor en este caso, y se puede decir que las diferencias son ahora aceptables, tanto en el incremento dieléctrico como en la frecuencia crítica de relajación. De hecho, trabajos previos (Ref. [64]) muestran que la conducción en la capa de Stern no produce efectos apreciables en este polímero, ya que su tamaño es menor (resultando un valor de  $\kappa a$  mucho menor). Más aún, el acuerdo mejora si se tiene en cuenta la moderada polidispersidad de este látex, usando el método descrito en Ref. [132].

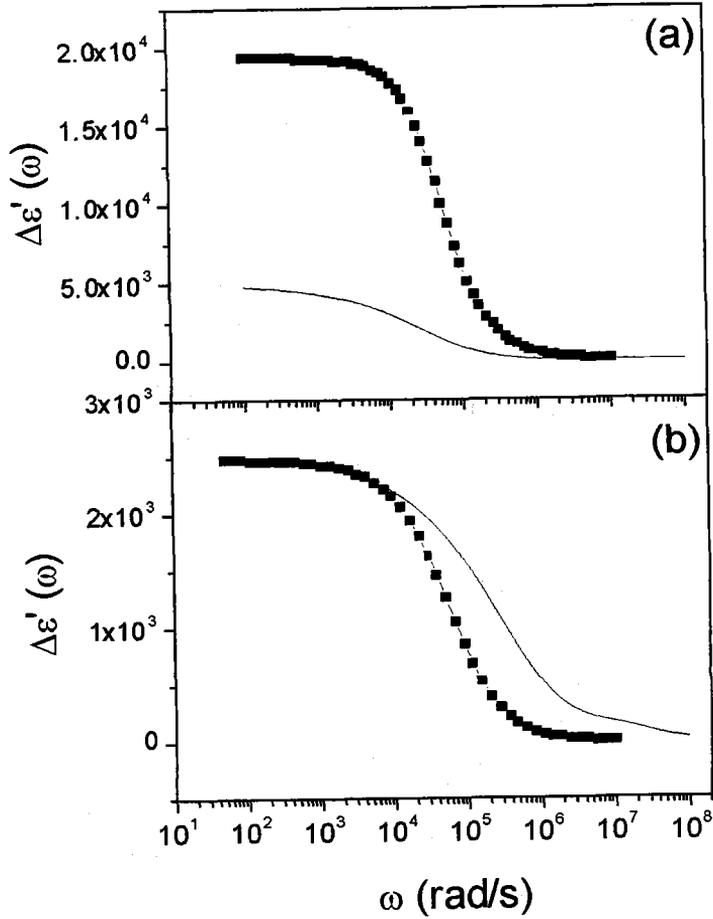


Figura 5.17: Parte real del incremento dieléctrico para la suspensión de L-530 (a) y Aquacoat (b) como función de la frecuencia. Las líneas son los datos teóricos del modelo DeLacey y White (Ref. [2]). Los símbolos corresponden a los datos experimentales obtenidos mediante el método de la derivada logarítmica.

En resumen, se concluye que, dada la importancia de la polarización de electrodos (que limita la región de validez de los datos experimentales de constante dieléctrica), es indispensable utilizar un método para corregirlo. Las técnicas utilizadas en esta memoria son la del cuadrupolo y la de la derivada logarítmica. La primera de ellas es, en las medidas de relajación  $\alpha$  de uso más generalizado, ya que no siempre es posible separar el pico de absorción de los efectos de la EP sin que se sobrepasen los límites de linealidad del comportamiento de la célula como condensador. Además, en los casos de partículas poco cargadas, donde la dispersión es pequeña, el uso de la derivada puede ser de menor utilidad que el método del cuadrupolo.

En las medidas de alta frecuencia (relajación Maxwell-Wagner), debido a la configuración del dispositivo, el método del cuadrupolo es inviable. Además, la EP se ve mezclada con la cola de la relajación  $\alpha$ . Sin embargo, como se verá, la relajación MW se produce a frecuencias en las que el efecto de la polarización de electrodos es pequeño y podrá ser corregido mediante dos procedimientos:

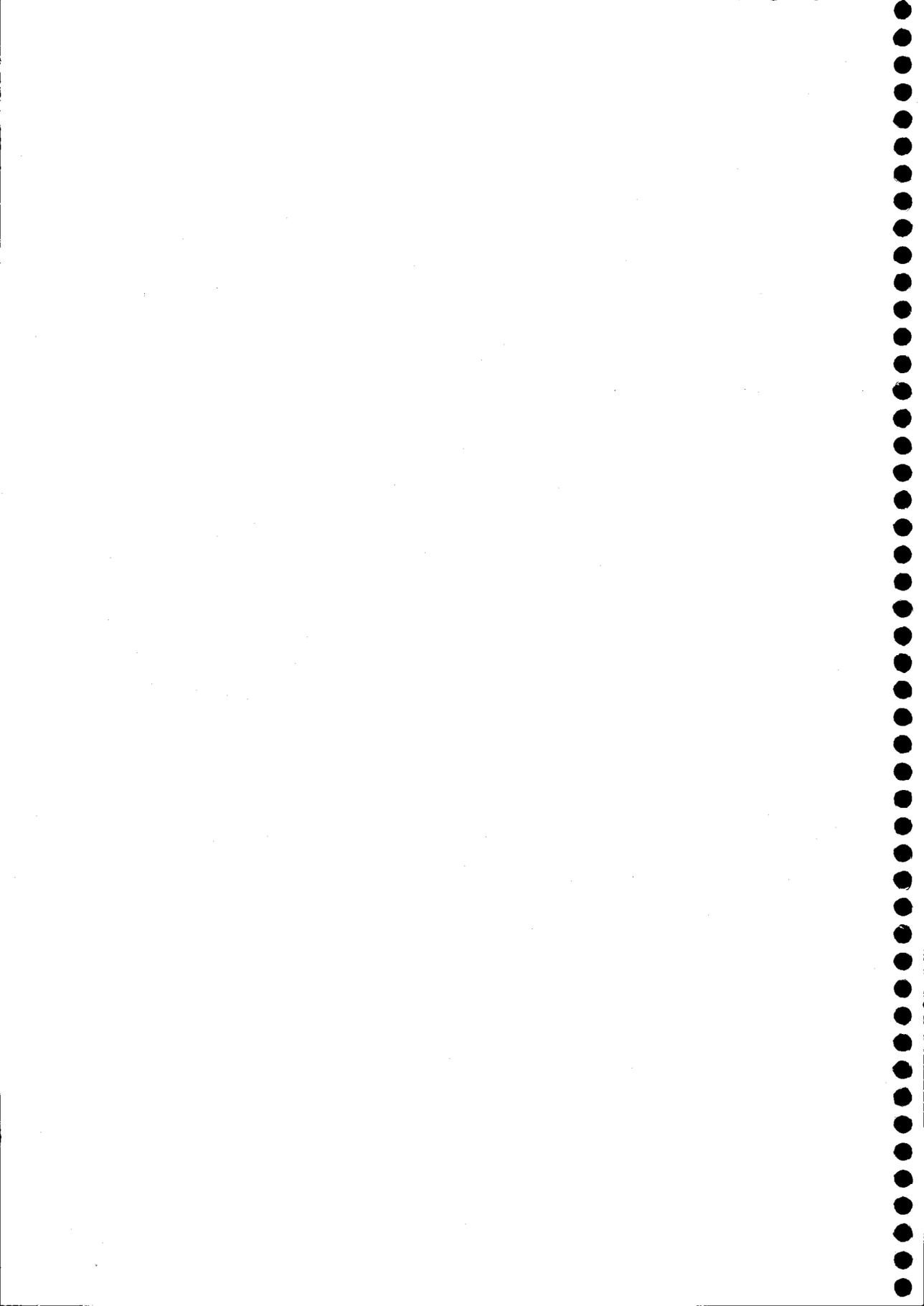
- Método de Bordi y cols. (Ref. [120])
- Ajuste con una función que tenga en cuenta la relajación MW sumada a un término que siga una ley de potencias ( $\sim A\omega^{-m}$ ).



## Capítulo 6

# Resultados experimentales: Partículas esféricas.

*En este capítulo se analizan los resultados experimentales encontrados para sistemas de partículas esféricas. En la primera sección el estudio se centra en el efecto de la movilidad del coión sobre la respuesta dieléctrica. Además se interpretan los resultados a la luz del modelo electrocinético estándar, dado que, como se comprobará, es capaz de reproducir de una manera cuantitativa los resultados encontrados. En la segunda sección estudiaremos el efecto de la temperatura. Analizaremos dicho efecto sobre la conductividad en el plano de estancamiento, que demostraremos que está presente en este caso.*



## 6.1 Efecto de la movilidad del coión sobre la respuesta dieléctrica de suspensiones

Debido a que a valores suficientemente elevados del potencial  $\zeta$ , el número de coiones en la DCE es muy pequeño, se supone a menudo que su papel es despreciable, y que sólo las características de los contraiones (valencia, concentración, coeficiente de difusión) gobiernan las propiedades electrocinéticas. Mientras que esto es cierto en buena aproximación en algunos fenómenos electrocinéticos, en este apartado se mostrará que una generalización de tal aproximación podría ser arriesgada, y que los coiones de hecho pueden afectar considerablemente algunas propiedades, como la permitividad eléctrica de baja frecuencia de una suspensión.

La movilidad electroforética es una de las magnitudes que se ven poco afectadas por el coeficiente de difusión de los coiones. Esto se ilustra en la Fig. 6.1, donde se representa la movilidad electroforética adimensional ( $\mu_e$  es la movilidad electroforética)

$$\tilde{\mu}_e = \frac{e\eta}{\varepsilon_m \varepsilon_0 k_B T} \mu_e \quad (6.1)$$

en función del potencial zeta reducido:

$$\tilde{\zeta} = \frac{e\zeta}{k_B T} \quad (6.2)$$

para diferentes valores de las conductancias límites equivalentes de contraiones,  $\lambda_{\text{contraión}}^+$ , y coiones,  $\lambda_{\text{coión}}^-$ . Se considera que la partícula tiene carga superficial negativa, con lo cual los contraiones (coiones) son cationes (aniones). Recordemos que la conductividad límite equivalente es proporcional al coeficiente de difusión ( $D$ ):

$$\lambda^\pm = \frac{e^2 N_A |z^\pm|}{k_B T} D^\pm \quad (6.3)$$

Los datos de la Fig. 6.1 fueron calculados usando la teoría electroforética de O'Brien y White (Ref. [51]). Como se observa, mientras que el cambio

de la movilidad del contraión tiene un efecto significativo en la movilidad electroforética de la partícula (principalmente, a potenciales zeta elevados), los coiones tienen un efecto mucho menor. En tales condiciones, suponer que los coiones tienen el mismo coeficiente de difusión (o incluso la misma valencia) que los contraiones será una buena aproximación. Veremos que esto no siempre es cierto.

Consideraremos la dispersión dieléctrica (en particular, la dispersión dieléctrica de baja frecuencia, o LFDD) de una suspensión coloidal: la amplitud y frecuencia característica de la LFDD son muy sensibles a las propiedades de la partícula, del medio y de la interfase. Veremos qué efecto tiene la movilidad del coión sobre los resultados experimentales.

Para ello se consideran dos sistemas distintos: Aquacoat y PTFE. Las suspensiones estudiadas se prepararon con la técnica "serum replacement", en la cual se hace pasar a través de una célula de filtración UHP 76 (Advantec Microfiltration Systems, Japan) una disolución de la concentración iónica deseada (0.1, 0.3 y 1 mM para las suspensiones de Aquacoat y 0.1 y 1 mM para las suspensiones de PTFE) de NaCl o salicilato sódico ( $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ , NaSa en adelante) hasta que la conductividad de la disolución saliente sea constante. Para la selección de estos electrolitos se tuvo en cuenta que las partículas de ambos polímeros tienen carga superficial negativa en las condiciones estudiadas. Los coiones serán por tanto los aniones:  $\text{Cl}^-$  ( $\lambda_{\text{Cl}^-} = 76.35 \text{ Scm}^2/\text{eq}$ ) y salicilato ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ,  $\lambda_{\text{salicilato}^-} = 36 \text{ Scm}^2/\text{eq}$ ). La fracción de volumen se ajustó al 4% mediante dilución con la misma disolución electrolítica. Todas las medidas se realizaron a temperatura constante de  $25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

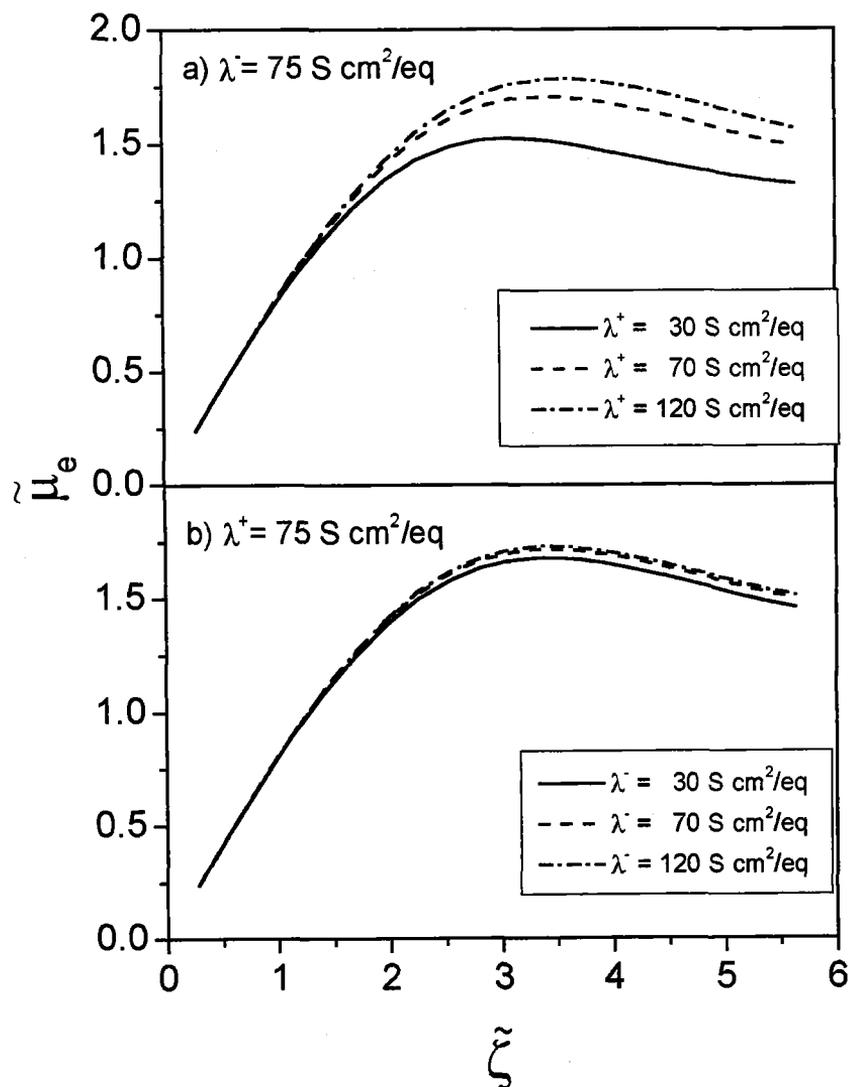


Figura 6.1: Efecto de la conductividad límite equivalente del contraión (a) y coión (b) sobre la relación entre movilidad electroforética y potencial  $\zeta$  calculada para partículas esféricas de radio  $R = 100 \text{ nm}$ . Medio de dispersión: disolución iónica 1 mM.

### 6.1.1 Resultados experimentales.

#### Resultados del método del cuadrupolo

Las Figs. 6.2 y 6.3 muestran la parte real,  $K'$ , de la conductividad compleja de las suspensiones en función de la frecuencia angular  $\omega$  del campo aplicado, para Aquacoat y PTFE, respectivamente, para distintas concentraciones de NaCl y NaSa. Nótese que, como se espera, para cualquier valor de concentración iónica y tipo de ión  $K'$  aumenta con la frecuencia, ya que a mayor frecuencia menor es el recorrido realizado por los iones entre dos inversiones sucesivas del sentido del campo. Así, al aumentar la frecuencia, las partículas representan progresivamente un obstáculo menor al movimiento iónico. Más aún, dado que los iones salicilato son más lentos que los iones cloruro, la conductividad de las suspensiones es sistemáticamente menor en las suspensiones con NaSa que con NaCl de la misma concentración.

Las Figs. 6.4 y 6.5 muestran el incremento dieléctrico  $\Delta\epsilon'(\omega)$  para las mismas suspensiones que en las Figs. 6.2 y 6.3, respectivamente. Se ha utilizado el método del cuadrupolo (ver el apartado 5.2.1) para tener en cuenta el efecto de la polarización de los electrodos. Se observa claramente la relajación  $\alpha$ : el intervalo de variación de  $\Delta\epsilon'(\omega)$  va desde valores de varios miles hasta valores cercanos a cero cuando la frecuencia es unos cientos de kHz. Por otro lado, se observa que  $\Delta\epsilon'(\omega)$  crece en cualquier caso con la fuerza iónica. Este hecho es una manifestación de la mayor concentración de iones en la DCE cuando se incrementa la concentración de electrolito de la disolución soporte. Todos los flujos iónicos, tanto electromigratorios como difusivos, aumentarán por esta razón, e igual ocurrirá a la permitividad.

Con el propósito de obtener el valor del parámetro fundamental de esta relajación, el incremento dieléctrico a frecuencia cero ( $\Delta\epsilon'(0)$ ), es necesario ajustar los datos experimentales con curvas teóricas de relajación. Para las

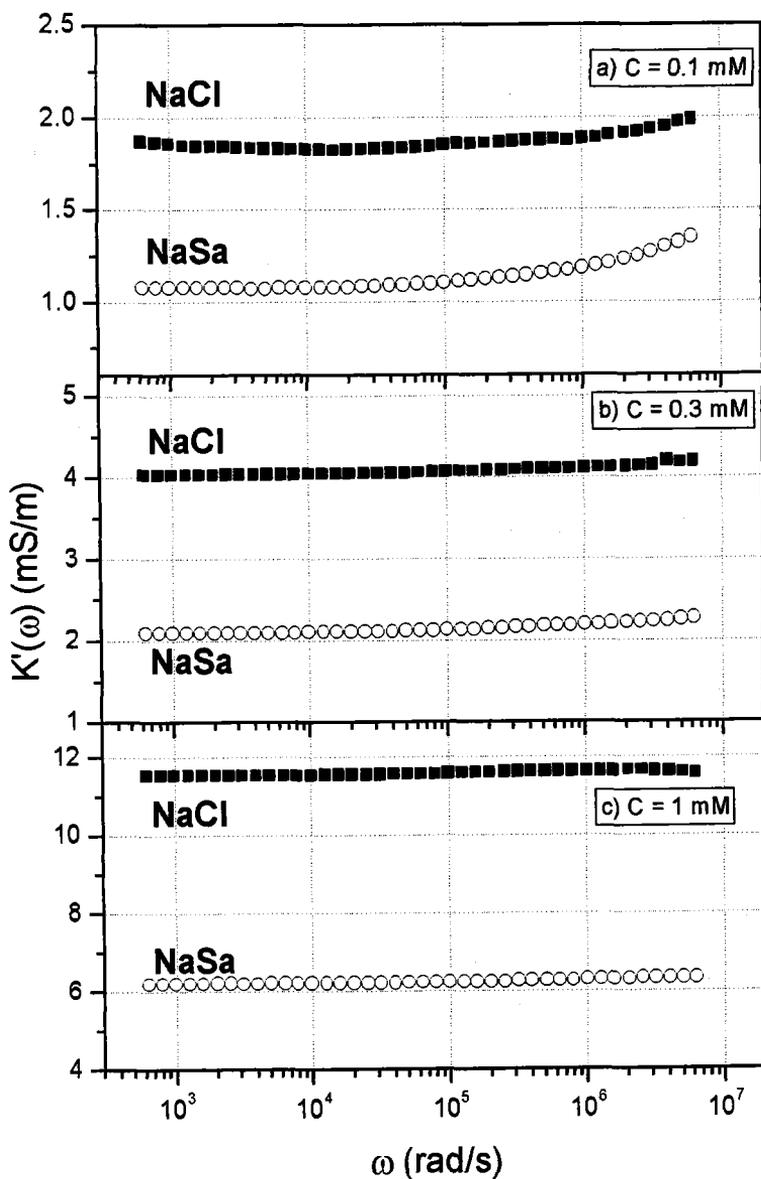


Figura 6.2: Datos experimentales de la parte real de la conductividad *vs.* la frecuencia del campo aplicado, para suspensiones de Aquacoat preparadas en disolución acuosa de NaCl y salicilato sódico (NaSa) a las concentraciones indicadas.

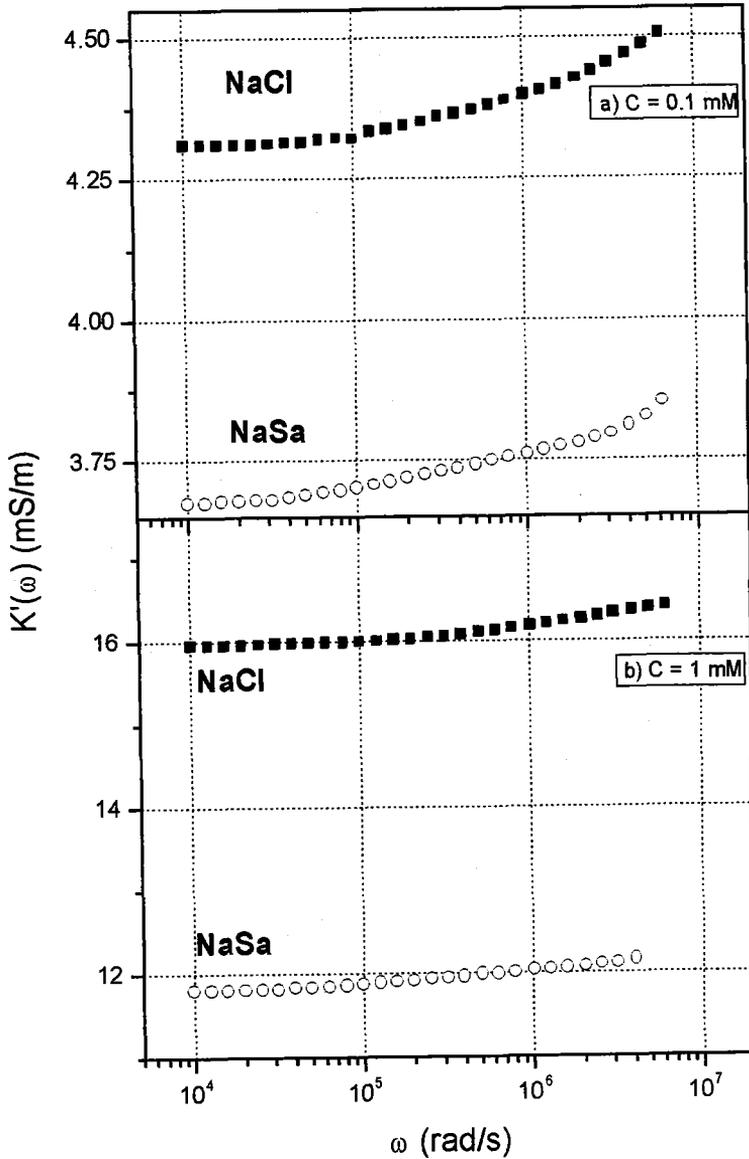


Figura 6.3: Como en la Fig. 6.2 pero para partículas PTFE.

Tabla 6.1: Incrementos dieléctricos de baja frecuencia ( $\Delta\epsilon(0)$ ) obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales de Aquacoat a la Ec. A.5 y de PTFE a la Ec. A.2.

Látex	Sal	Concentración		
		0.1 mM	0.3 mM	1 mM
Aquacoat	NaCl	5150 ± 230	7080 ± 210	7340 ± 240
	NaSa	4160 ± 80	4370 ± 80	5490 ± 80
PTFE	NaCl	1890 ± 30	—————	8410 ± 50
	NaSa	2490 ± 30	—————	3900 ± 50

partículas de Aquacoat se usó la curva que deriva de la teoría de Dukhin-Shilov (Ec. A.5), válida para partículas monodispersas esféricas. Para partículas no esféricas como las de PTFE, no se pueden obtener buenos resultados, puesto que la relajación dieléctrica para este sistema es más ancha. Por ello, se usó la ecuación propuesta por Cole y Cole (Ec. A.2).

Los resultados de los ajustes se resumen en la Tabla 6.1. Puede observarse que el coión usado juega un papel importante en el valor del incremento dieléctrico y que en todos los casos (excepto la suspensión PTFE en disolución 0.1 mM), el incremento dieléctrico es mayor para coiones más rápidos.

### Resultados del método de la derivada logarítmica.

Como ya mencionamos (Cap. 5), en este trabajo se ha puesto a punto un segundo método de corrección del efecto de la polarización de electrodos, basado en la sensibilidad de la derivada  $\frac{\partial \epsilon'}{\partial \ln \omega}$  a dicho efecto. En las Fig. 6.6 y 6.7 se muestra la parte imaginaria de la constante dieléctrica calculada con el método de la derivada logarítmica (Ec. 5.34) para varias distancias entre

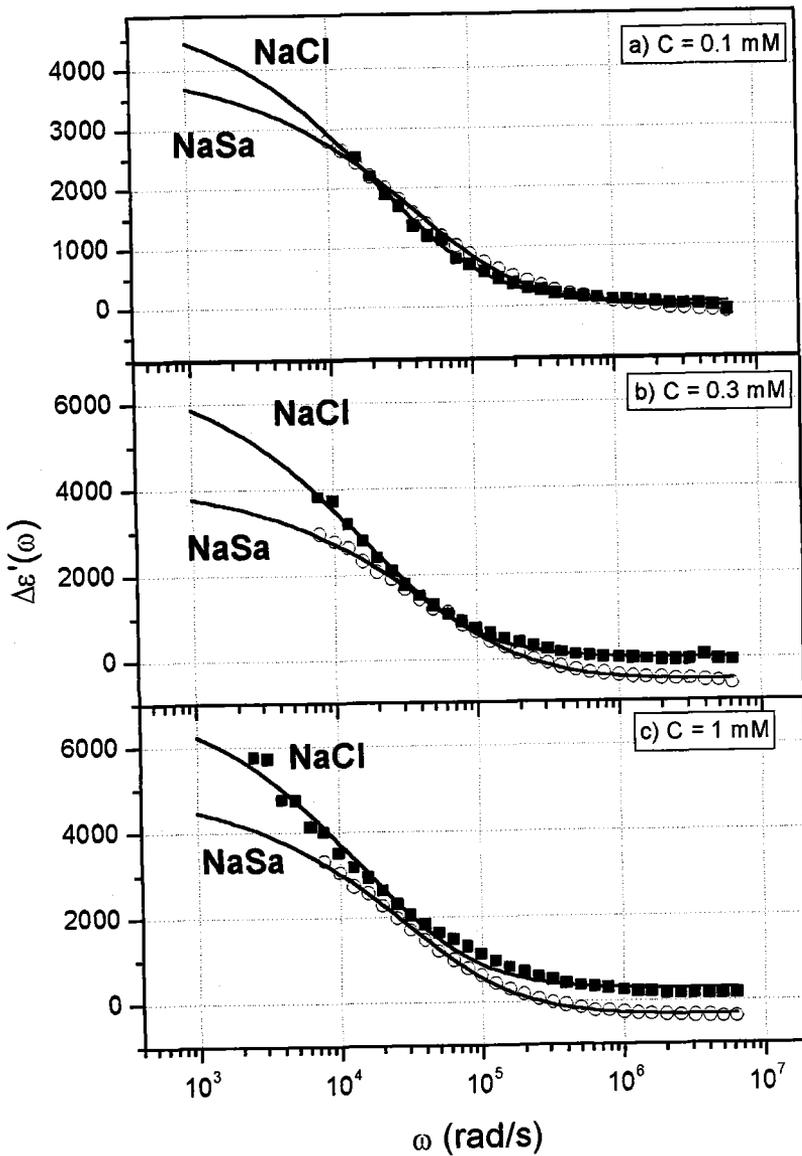


Figura 6.4: Datos experimentales de la parte real del incremento dieléctrico  $\Delta\epsilon'(\omega)$  de las suspensiones de Aquacoat en disolución de NaCl y NaSa a las concentraciones indicadas. Las líneas son el mejor ajuste a la ecuación de Dukhin-Shilov (Ec. A.5).

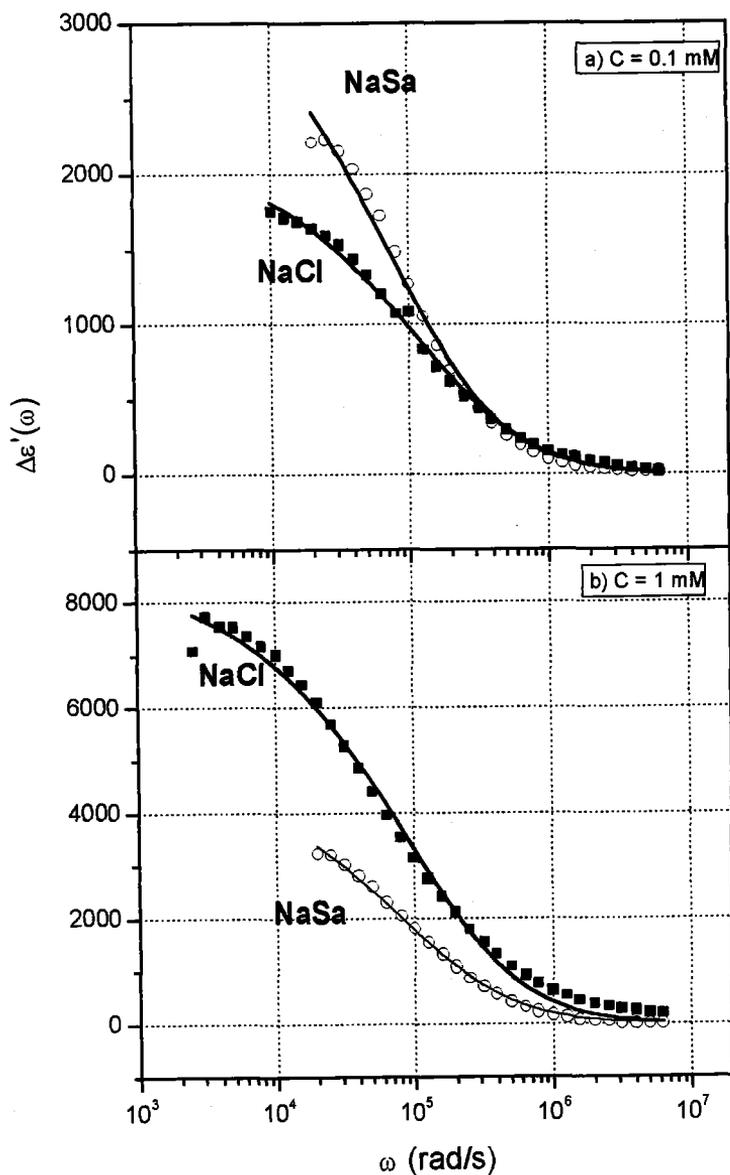


Figura 6.5: Como en la Fig. 6.4 pero para partículas de PTFE y ajuste a la ecuación Cole - Cole (Ec. A.2).

electrodos, en el caso de Aquacoat y Teflón respectivamente. Es clara, en la mayoría de los casos, la presencia del pico de absorción debido a las pérdidas dieléctricas que tienen lugar en la relajación  $\alpha$ . Se observa además la elevada contribución de la polarización de electrodos en muchos casos, mayor a medida que aumenta la conductividad de la suspensión. A la vista de nuestra discusión en la sección 5.2.2, es de esperar que la contribución de electrodo se produzca a frecuencias menores a medida que aumenta la separación entre electrodos. A las mayores separaciones, se hace más fácil distinguir entre la relajación  $\alpha$  y el efecto de polarización. Además, a alta frecuencia todas las curvas de un mismo sistema a distintas distancias convergen en una sola. Dado que la relajación  $\alpha$  no depende de la distancia entre electrodos, puede concluirse que a alta frecuencia, la contribución a  $\epsilon''_D(\omega)$  de la polarización de electrodo (que sí depende de la distancia entre electrodos) es inapreciable. En la mayoría de los casos se observa que el pico de absorción debido a la relajación  $\alpha$  no está lo suficientemente aislado de la EP. Si deseamos obtener información cuantitativa de estos resultados experimentales es necesario el uso de algún método de corrección de los expuestos en el Cap. 5. En dicho capítulo vimos que la dependencia con la frecuencia de  $\epsilon''_D(EP)$  era de la forma  $A\omega^{-m}$  (Ec. 5.36). Aprovecharemos esta característica para restar la contribución de la EP a la curva total. En la Fig. 6.8 se muestra un ejemplo del método seguido para obtener los parámetros del ajuste a una función  $A\omega^{-m}$  de la contribución a baja frecuencia de la polarización de electrodos. Dicho ajuste se realiza en escala logarítmica. A continuación, a los datos experimentales de la parte imaginaria se les resta el término  $A\omega^{-m}$  con los valores de  $A$  y  $m$  obtenidos en cada caso. Las curvas corregidas se muestran en las Figs. 6.9a, b y c. La magnitud del pico de absorción es mucho menor de lo que en principio se esperaba a la vista de la Fig. 6.6, ya que la contribución de la polarización de electrodo es importante en muchos de los casos. Tras sustraer la contribución de polarización ajustada a una dependencia potencial, los datos se puede suponer que representan la

Tabla 6.2: Parámetros del mejor ajuste a la Ec. A.4 de los datos experimentales para el Aquacoat de la Fig. 6.9.

c (mM)	$\Delta\varepsilon(0)$	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$a$	$b$
NaCl 0.1	$2265 \pm 13$	$25.5 \pm 0.3$	$1.007 \pm 0.009$	$0.577 \pm 0.011$
NaCl 0.3	$3130 \pm 30$	$21.0 \pm 0.7$	$0.897 \pm 0.016$	$0.73 \pm 0.03$
NaCl 1	$3910 \pm 50$	$20.0 \pm 0.9$	$0.833 \pm 0.019$	$0.80 \pm 0.04$
NaSa 0.1	$1700 \pm 10$	$23.49 \pm 0.03$	$1.010 \pm 0.003$	$0.497 \pm 0.005$
NaSa 0.3	$1930 \pm 30$	$20.3 \pm 0.7$	$0.953 \pm 0.022$	$0.60 \pm 0.03$
NaSa 1	$2260 \pm 30$	$18.5 \pm 0.5$	$0.880 \pm 0.015$	$0.74 \pm 0.03$

verdadera permitividad de la suspensión Usando la función de relajación de Havriliak-Negami (Ec. A.4) se ha calculado:

$$\varepsilon''_{HN}(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'_{HN}(\omega)}{\partial \omega} \quad (6.4)$$

y se ha utilizado esta dependencia teórica para ajustar los datos experimentales de  $\varepsilon''_D(\omega)$ . La Fig. 6.9 incluye las curvas de ajuste y los parámetros de éstas aparecen en la Tabla 6.2. Finalmente, se ha calculado la misma función con los parámetros de la Tabla. Las dependencias  $\varepsilon'(\omega)$  resultantes se incluyen también en la Fig. 6.9.

Esta corrección, basada en la derivada logarítmica de  $\varepsilon'(\omega)$ , no fue posible en el caso de PTFE. En estas suspensiones, la polarización de electrodo es tan elevada que enmascara completamente el pico de absorción. La validez de los dos métodos de corrección de la polarización de electrodo que se han presentado se discutirán en la sección 6.1.4, una vez analizada la relación entre las predicciones teóricas y los datos corregidos.

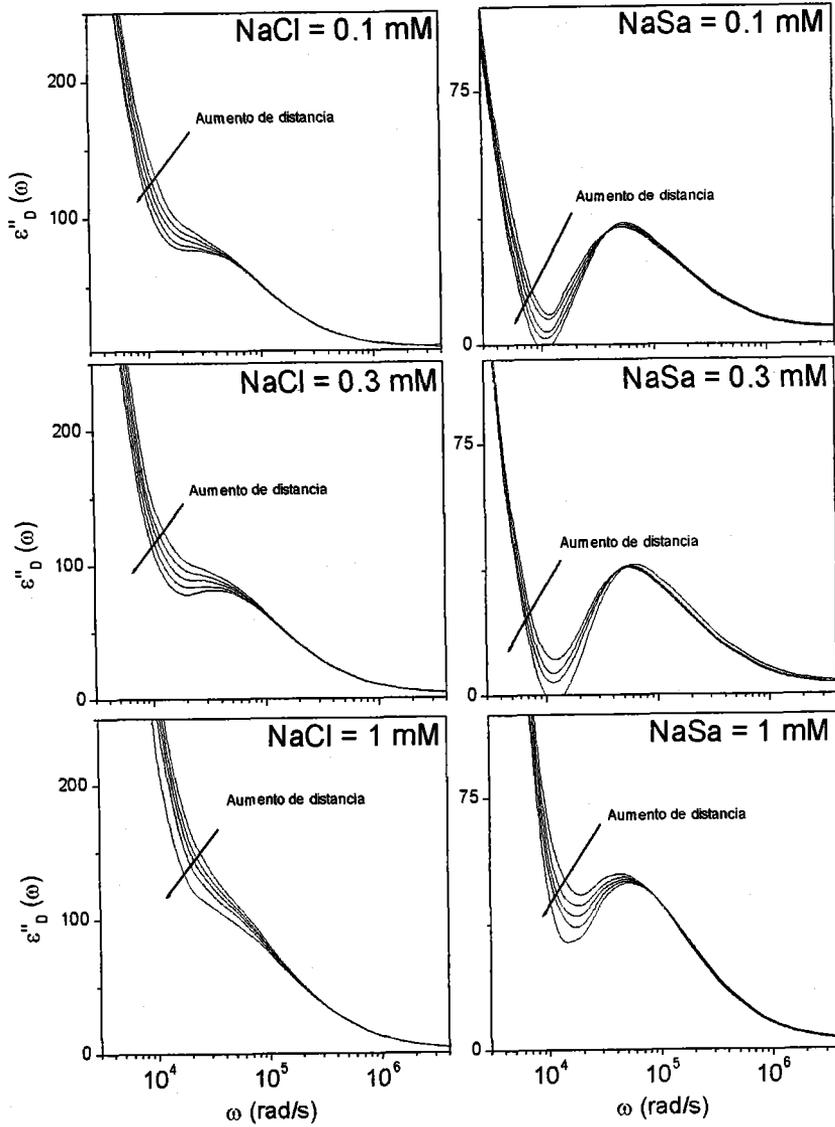


Figura 6.6: Parte imaginaria de la constante dieléctrica obtenida mediante el método de la derivada logarítmica. Efecto para distintas distancias entre electrodos.

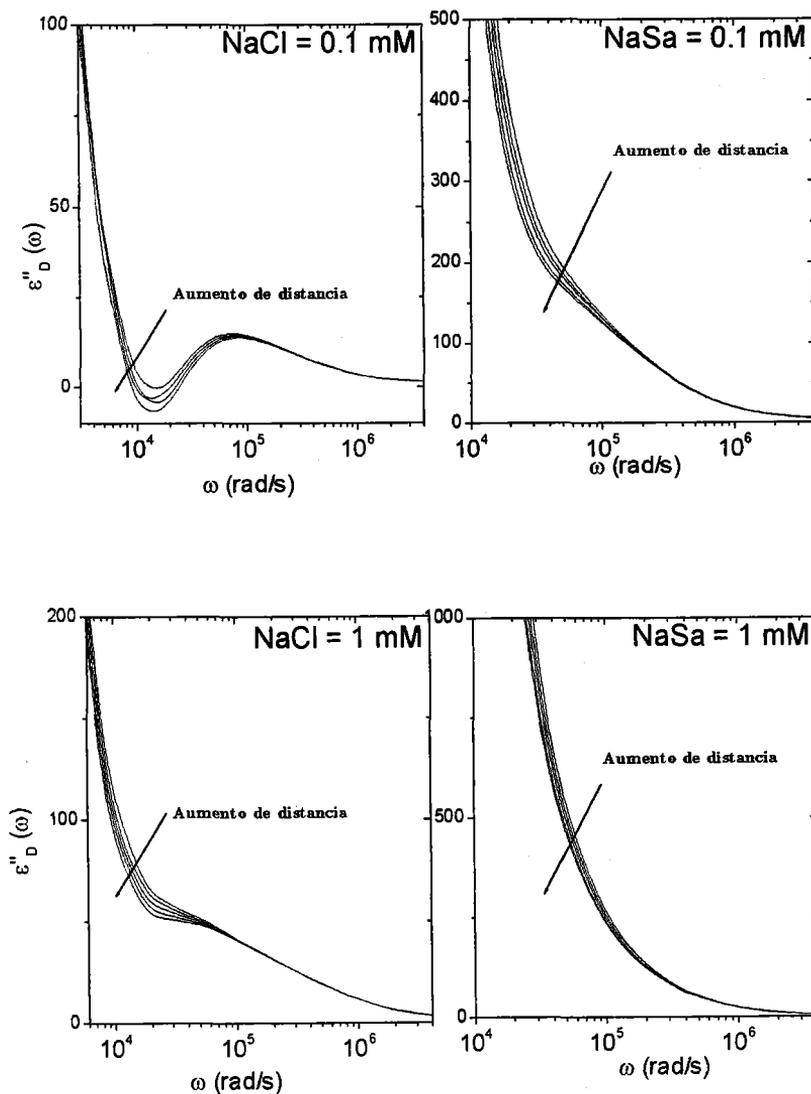


Figura 6.7: Parte imaginaria de la constante dieléctrica de las suspensiones de teflón obtenida mediante el método de la derivada logarítmica. Comparación para distintas distancias entre electrodos.

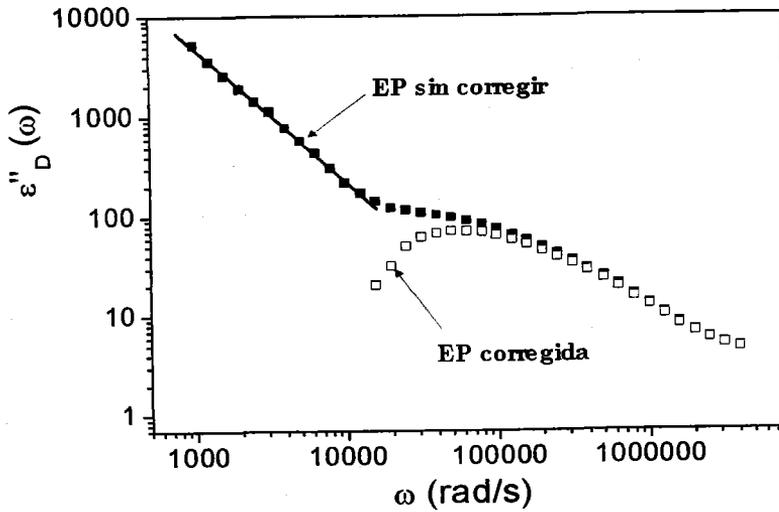


Figura 6.8:  $\epsilon''_D(\omega)$  en escala logarítmica para la suspensión de Aquacoat 1 mM de NaCl.

### 6.1.2 Predicciones teóricas. Efecto de la movilidad de los coiones sobre la permitividad.

La principal consecuencia de los resultados experimentales (Figs. 6.4, 6.5, 6.9) es que cuanto más rápido sea el coión, mayor será la constante dieléctrica. Para investigar si este hallazgo es un artefacto o tiene significado físico, analicemos primero las predicciones de la teoría electrocinética clásica. Concretamente, usaremos el modelo de DeLacey y White (Ref. [2]) de la permitividad eléctrica de suspensiones coloidales de partículas esféricas, ya que este modelo no introduce ninguna restricción sobre el potencial  $\zeta$  ni otras propiedades de la DCE, excepto porque ignora la posibilidad de conductividad en la capa de estancamiento. Usando esta teoría, se pueden calcular la parte real e imaginaria del coeficiente dipolar  $C^*$  en función de la frecuencia  $\omega$ . En las Figs. 6.10 y 6.11 se representan  $C'$

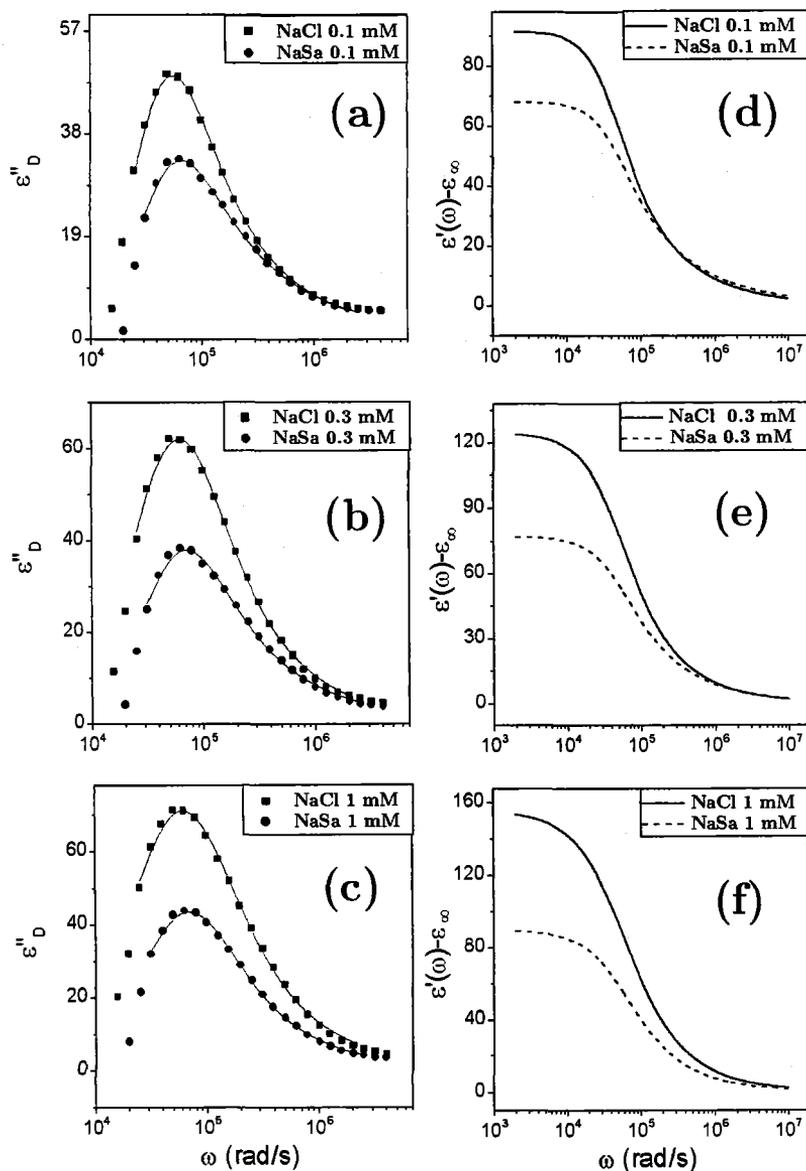


Figura 6.9: Parte imaginaria (ajustada con la función de Havriliak-Negami, Ec. 6.4) y parte real (simulación con la función de Havriliak-Negami) de la constante dieléctrica obtenida mediante el método de la derivada logarítmica para las suspensiones de Aquacoat en disolución del electrolito y concentración indicadas.

y  $C''$ , respectivamente, para distintos valores de los coeficientes de arrastre del coión (o, equivalentemente, de su conductancia límite equivalente,  $\lambda$ ). En todos los casos se supone que el radio de partícula es  $R = 100$  nm, el potencial zeta es  $\zeta = -100$  mV, y la fuerza iónica es 1 mM.

Estas figuras demuestran el efecto significativo (inesperado, en principio) de  $\lambda_{coión}^-$  tanto sobre  $C'$  como sobre  $C''$ . El coeficiente dipolar se ve más afectado por el coeficiente de difusión del coión que por el del contraión. Por otra parte,  $C'$  y  $C''$  determinan las principales magnitudes accesibles experimentalmente en medidas electrocinéticas, como son los incrementos de conductividad  $\Delta K'(\omega)$  y dieléctrico  $\Delta \epsilon'(\omega)$ . En las Ecs. 2.36, 2.37 y 2.38 puede verse que a baja frecuencia  $\Delta K'(\omega)$  está controlado principalmente por  $C'$  y  $\Delta \epsilon'(\omega)$  depende sobre todo de  $C''$ . Usando esta ecuación y las Figs. 6.10 y 6.11, se puede obtener la curva teórica de  $\Delta \epsilon'(\omega)$ , como se muestra en Fig. 6.12.

Es importante señalar el significativo efecto sobre esta magnitud de la variación de  $\lambda_{coión}^-$ . De hecho, estos efectos son comparables y claramente distintos de los que produce una modificación en  $\lambda_{contraión}^+$ . Un aumento en  $\lambda_{contraión}^+$  produce una disminución en  $\Delta \epsilon(0)$ . Cambios similares en  $\lambda_{coión}^-$  producen el efecto inverso. Por tanto, vemos que la tendencia observada experimentalmente está justificada desde un punto de vista teórico aplicando únicamente la teoría clásica de los fenómenos electrocinéticos. Sin embargo, el cálculo numérico realizado no proporciona una interpretación física de los motivos para este comportamiento. Esta interpretación se propone en el siguiente apartado.

### 6.1.3 Discusión de los resultados

A partir de los trabajos de Dukhin y Shilov (Ref. [1]), se interpreta el incremento dieléctrico de baja frecuencia como la consecuencia de los flujos

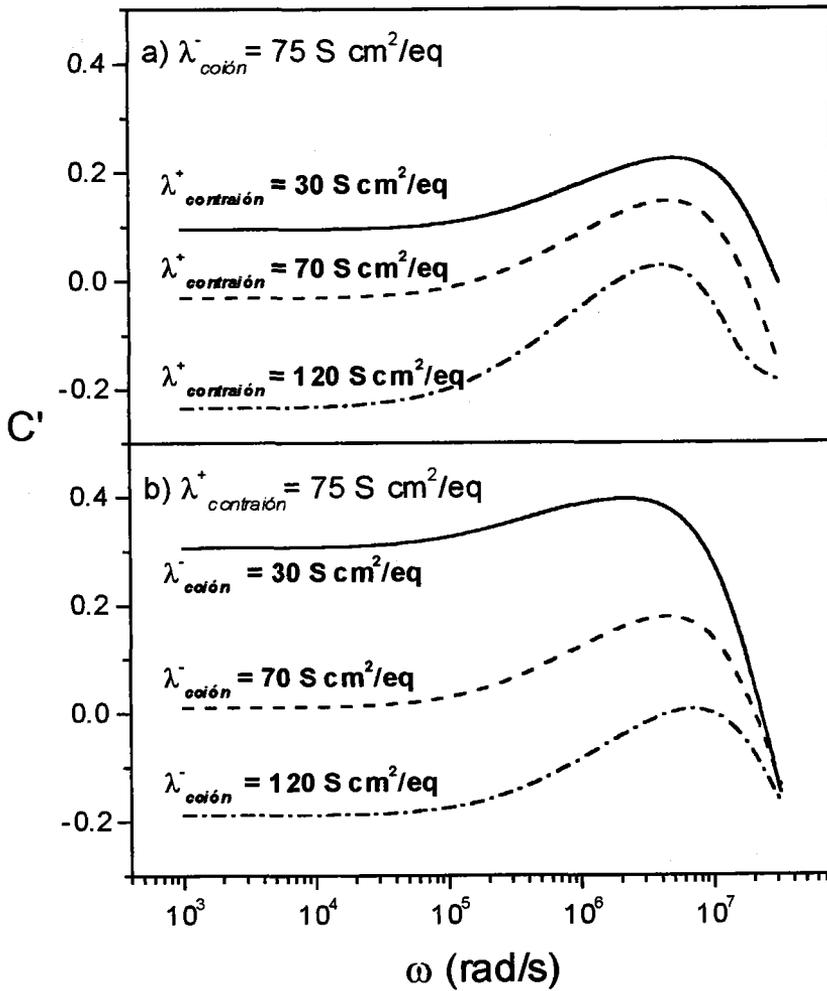


Figura 6.10: Parte real del coeficiente dipolar inducido *vs.* la frecuencia para partículas esféricas de radio  $R = 100 \text{ nm}$ ,  $\zeta = -100 \text{ mV}$ , en disolución  $1 \text{ mM}$  calculado con la teoría de DeLacey y White. a) Para distintas conductividades límites equivalentes del contraión; b) para distintas conductividades límites equivalentes del coión.

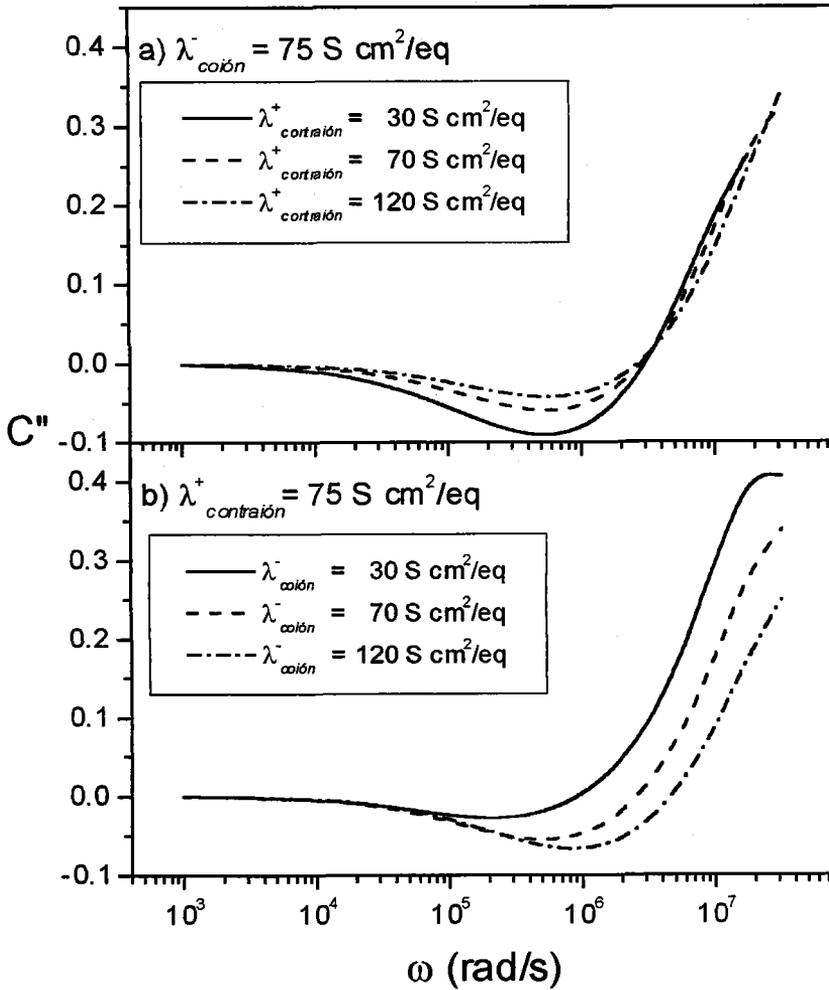


Figura 6.11: Como en la Fig. 6.10, pero para la parte imaginaria del coeficiente dipolar inducido.

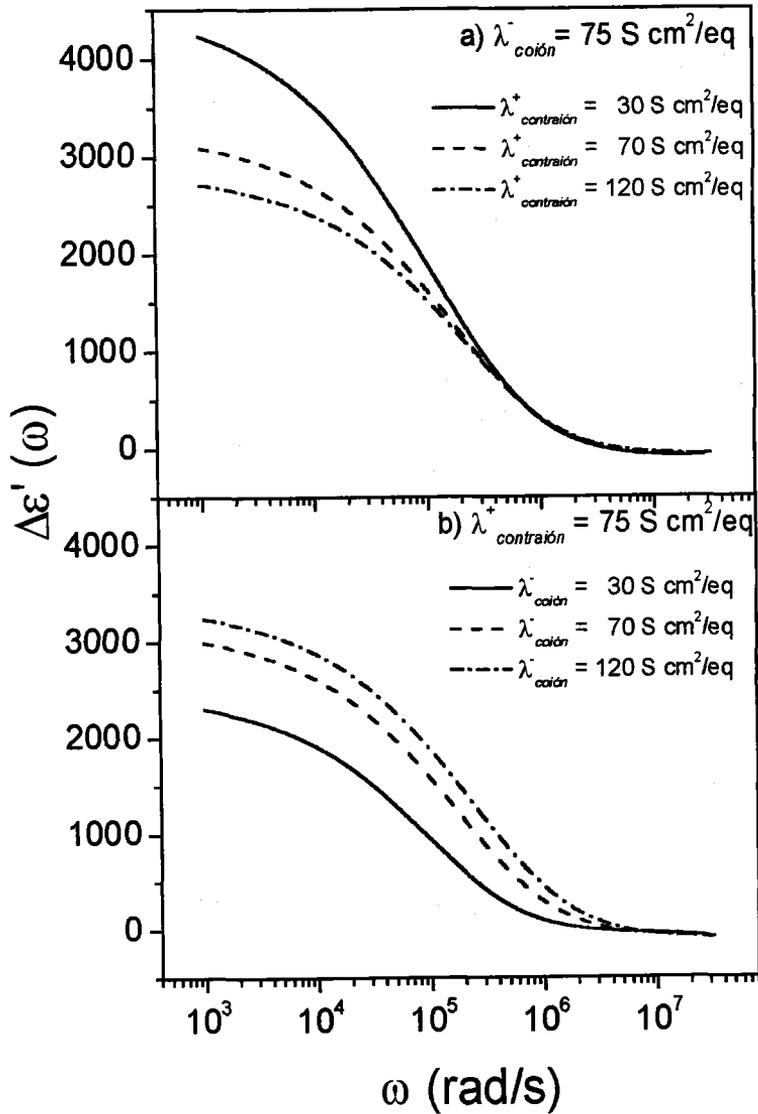


Figura 6.12: Como en la Fig. 6.10, pero para la parte real del incremento dieléctrico.

difusivos que se forman como reacción al gradiente de concentración de electrolito neutro alrededor de la DCE. Estos flujos serán proporcionales a la magnitud de este gradiente de concentración. Y en esta magnitud está la explicación de los diferentes comportamientos de la dispersión dieléctrica al variar  $\lambda_{coión}^-$  o  $\lambda_{contraión}^+$ .

Una porción de la atmósfera iónica en equilibrio en dirección radial se esquematiza en el rectángulo dibujado en la Fig. 6.13.  $X_1$  corresponde al límite externo de la DCE, y  $X_2$  al principio de la disolución no perturbada por la partícula lejos de ella. La zona entre el sólido y  $X_1$  está enriquecida en contraiones (cationes), mientras que a distancias mayores que  $X_2$ , la cantidad de cationes y aniones será aproximadamente la misma (en caso de tener igual valencia). Por otro lado, el flujo de cationes (aniones) será proporcional a su concentración y a su coeficiente de arrastre  $D_{contraión}^+$  ( $D_{coión}^-$ ).

Cuando se aplica un campo, los iones se moverán en las diferentes regiones como sigue:

*Caso 1:*  $D_{contraión}^+ = D_{coión}^-$ . Para distancias  $X > X_2$ , el flujo de contraiones y coiones será similar (están en la misma concentración y tienen movilidades iguales), mientras que en la región  $X < X_1$  el flujo entrante de cationes (contraiones) será mucho mayor que el de aniones (los cuales están en muy poca concentración en la DCE) procedentes de la región  $X_1 - X_2$ . En esta zona hay muchos cationes que entran desde la izquierda y pocos que salen por la derecha; simultáneamente, encontraremos un flujo de coiones entrantes por la derecha muy superior al que se aleja por la izquierda hacia la zona  $X < X_1$ . Como consecuencia, en la región  $X_1 - X_2$  se produce un aumento de la concentración tanto de cationes como de aniones, es decir, de electrolito neutro ( $c \uparrow \uparrow$ ). En el extremo opuesto de la partícula, con los mismos argumentos, la concentración de electrolito será menor que en las regiones más alejadas de la superficie de la partícula. Como consecuencia,

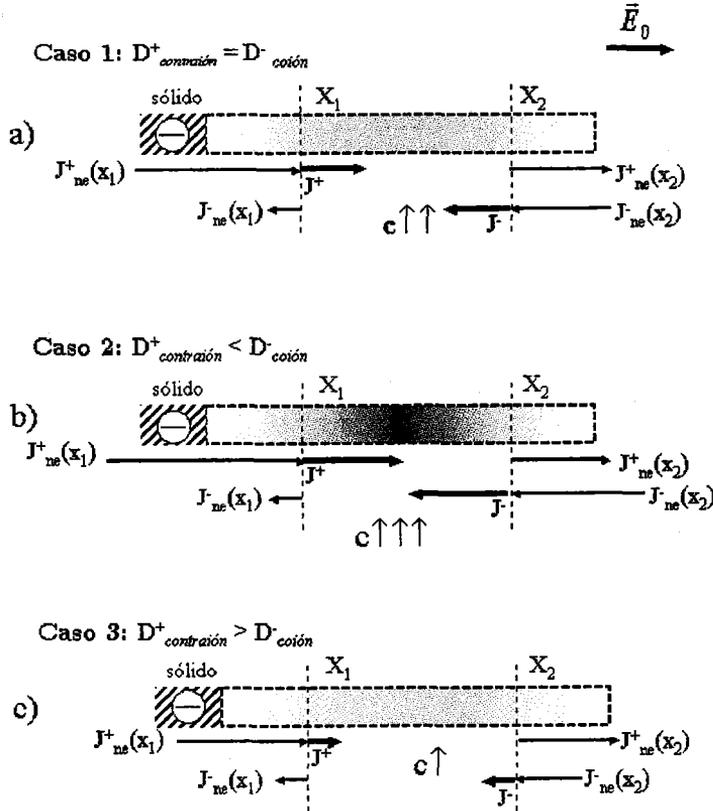


Figura 6.13: Representación esquemática de la formación del gradiente de concentración de electrolito neutro en el marco de la teoría electrocinética clásica. a) Coeficientes de difusión iguales para catión y anión. b) Coión más rápido que el contraión. c) Coión más lento que el contraión. La longitud de la flecha se ha tomado proporcional al flujo iónico en cada caso. Las flechas gruesas en la región adyacente a la DCE indican el flujo neto de los iones respectivos.

tal y como se explicó en el Cap. 2., se desarrollará un flujo difusivo de iones (de ambos tipos fuera de la DCE, pero principalmente de contraiones en ella) dirigido de derecha a izquierda. En el interior de la DCE este flujo de masa supone un flujo de corriente asociado. Esta corriente desfasada respecto del campo es la responsable de la elevada permitividad de la suspensión cuando la DCE está polarizada.

*Caso 2:*  $D_{\text{contraión}}^+ < D_{\text{coión}}^-$ . Supondremos ahora que  $D_{\text{contraión}}^+$  tiene el mismo valor que en el *Caso 1*, mientras que  $D_{\text{coión}}^-$  aumenta. Este mayor coeficiente de difusión dará lugar a un mayor flujo entrante de coiones desde  $X > X_2$  hacia la región  $X_1 - X_2$  (flecha  $\mathbf{J}_{ne}^-(X_2)$  más larga en el *Caso 2* que en el *Caso 1*). La escasa concentración de coiones en la DCE por repulsión de la carga negativa superficial hará que el flujo  $\mathbf{J}_{ne}^-(X_1)$  siga siendo pequeño. Con ello, la concentración de coiones en la región  $X_1 - X_2$  aumentará con relación al *Caso 1*. La necesaria electroneutralidad de esta región (recuérdese que está fuera de la DCE) provoca un aumento del flujo de cationes. La zona no perturbada  $X > X_2$  tiene la misma concentración de electrolito que en el *Caso 1*, con lo cual el flujo  $\mathbf{J}_{ne}^+(X_2)$  no se altera. Todo ello trae como consecuencia el que el aumento supuesto para la movilidad de los coiones dé lugar a una mayor concentración de electrolito neutro en la región  $X_1 - X_2$  ( $c \uparrow \uparrow \uparrow$ ). De aquí el aumento de  $\Delta\epsilon'(\omega)$  que se observa en las Figs. 6.12.

*Caso 3:*  $D_{\text{contraión}}^+ > D_{\text{coión}}^-$ . Con argumentos análogos al caso anterior, una disminución en la movilidad del coión lleva a una menor acumulación de electrolito ( $c \uparrow$ ), y por tanto a una disminución del incremento dieléctrico con respecto al *Caso 1*, como en efecto se observa en la Fig. 6.12.

#### 6.1.4 Conclusiones sobre la validez de los métodos del cuadrupolo y de la derivada logarítmica.

En principio, observando las Figs 6.4, 6.5, 6.7 y 6.9, es claro que la tendencia en todos los casos es la misma: a mayor  $\lambda_{coión}^-$ , mayor incremento dieléctrico para una frecuencia dada. Además, esta es la tendencia que se encuentra con el modelo de DeLacey y White y es lo que fenomenológicamente se espera desde el punto de vista de la teoría electrocinética estándar. Sin embargo, si comparamos los parámetros del mejor ajuste en cada caso, en general comprobamos que con el método del cuadrupolo se encuentran incrementos dieléctricos mayores que en el de la derivada logarítmica. Para contrastar ambos métodos acudiremos a los resultados que se obtienen con el modelo de DeLacey y White. Previo a este análisis, es necesaria la obtención del potencial zeta en cada suspensión de alguna otra manera que sea independiente, para lo cual utilizaremos otra magnitud experimental bien conocida: la movilidad electroforética.

En la Tabla 6.3 se muestra la movilidad experimental de las suspensiones de Aquacoat y Teflón en función de la concentración de cloruro y salicilato sódico. En el caso de las partículas de Aquacoat, se utilizó la teoría de O'Brien y White (Ref. [51]) para calcular el potencial  $\zeta$ . En cuanto a las suspensiones de PTFE, dado que no son partículas esféricas, se utilizó la ecuación de Smoluchowski:

$$\mu_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_m \zeta}{\eta} \quad (6.5)$$

Un análisis cuantitativo de los resultados muestra las enormes discrepancias existentes entre el incremento dieléctrico obtenido experimentalmente con el método del cuadrupolo y el valor teórico (Fig. 6.14) del modelo de DeLacey y White. Podría aducirse que tales diferencias se deben a la insuficiencia de la teoría electrocinética clásica y a la necesidad de utilizar un modelo que contemple la posibilidad de conducción en la capa de estancamiento.

Tabla 6.3: Tamaño de la doble capa (valor adimensional), datos de movilidad electroforética y potencial zeta para las suspensiones indicadas.

Látex	Sal	c (mM)	$\kappa R$	$\mu_e (\mu\text{m s}^{-1}/V\text{cm}^{-1})$	$\zeta$ (mV)
Aquacoat	NaCl	0.1	1.8	-3.90	-101.1
		0.3	3.1	-3.99	-115.2
		1	5.7	-4.07	-105.7
	NaSa	0.1	1.8	-3.73	-95.10
		0.3	3.1	-3.93	-122.8
		1	5.7	-4.00	-106.5
PTFE	NaCl	0.1	3.9	-4.15	-53
		1	12.5	-5.44	-70
	NaSa	0.1	3.9	-4.02	-51.5
		1	12.5	-4.92	-63

Sin embargo, en la Ref. [28] se demuestra que incluso considerando valores extremos de los parámetros de conductividad en la parte interna de la doble capa (ver Fig. 3.13) es imposible reproducir los elevados valores de incremento dieléctrico observados en las suspensiones de Aquacoat si se usa el método del cuadrupolo (Fig. 6.14).

Puede por tanto plantearse la hipótesis de que la razón de las discrepancias sea en buena parte debida a la presencia de contribuciones de polarización de electrodos en los datos experimentales de la Fig. 6.14. Con objeto de contemplar esta posibilidad, en la Fig. 6.15 mostramos los datos experimentales corregidos mediante el procedimiento de la derivada logarítmica junto con las predicciones del modelo de DeLacey y White. Es claro que el acuerdo teoría-experimento mejora sustancialmente, particularmente en lo que se refiere a la magnitud del incremento dieléctrico a baja frecuencia. No parece necesario recurrir a modelos de conductividad

en la capa de estancamiento para dar cuenta de los datos experimentales, sino más bien tratar muy cuidadosamente el problema de la polarización de electrodos.

Restringiéndonos al método de la derivada logarítmica (Fig. 6.15), se observa que las diferencias teoría-experimento en el caso del NaCl son máximas para el caso de concentración 1 mM. Estas diferencias no son muy exageradas y en principio se podrían explicar admitiendo conductividad en la capa de estancamiento. Por otra parte, puede observarse un mejor acuerdo en el caso del NaSa. Dado que la diferencia está en el coión, podría pensarse que dado que el tamaño del ión salicilato es mucho mayor, tendrá poca tendencia a adsorberse en la capa de Stern e influirá poco o nada en la dispersión dieléctrica, por lo que el acuerdo con el modelo de DeLacey y White será mejor. El ión cloruro puede por el contrario adsorberse en la capa de Stern con mayor facilidad ya que tiene un tamaño mucho menor que el ión salicilato, y por tanto podría influir en la conductividad en la capa de Stern. Sin embargo, el movimiento en la capa de Stern del coión hace decrecer el incremento dieléctrico (contrariamente a lo que pasa si hay movimiento del contraión) lo cual empeora el acuerdo teoría-experimento. Si consideramos en detalle las curvas de la Fig. 6.6, observamos que la polarización de electrodos enmascara en gran parte el pico de absorción en el caso del NaCl, cosa que no ocurre en el caso del NaSa. Por tanto, las discrepancias entre teoría y experimento se deben de nuevo a una insuficiente corrección de los datos experimentales, al igual que ocurría con el método del cuadrupolo, si bien en aquel caso las discrepancias eran aún mayores.

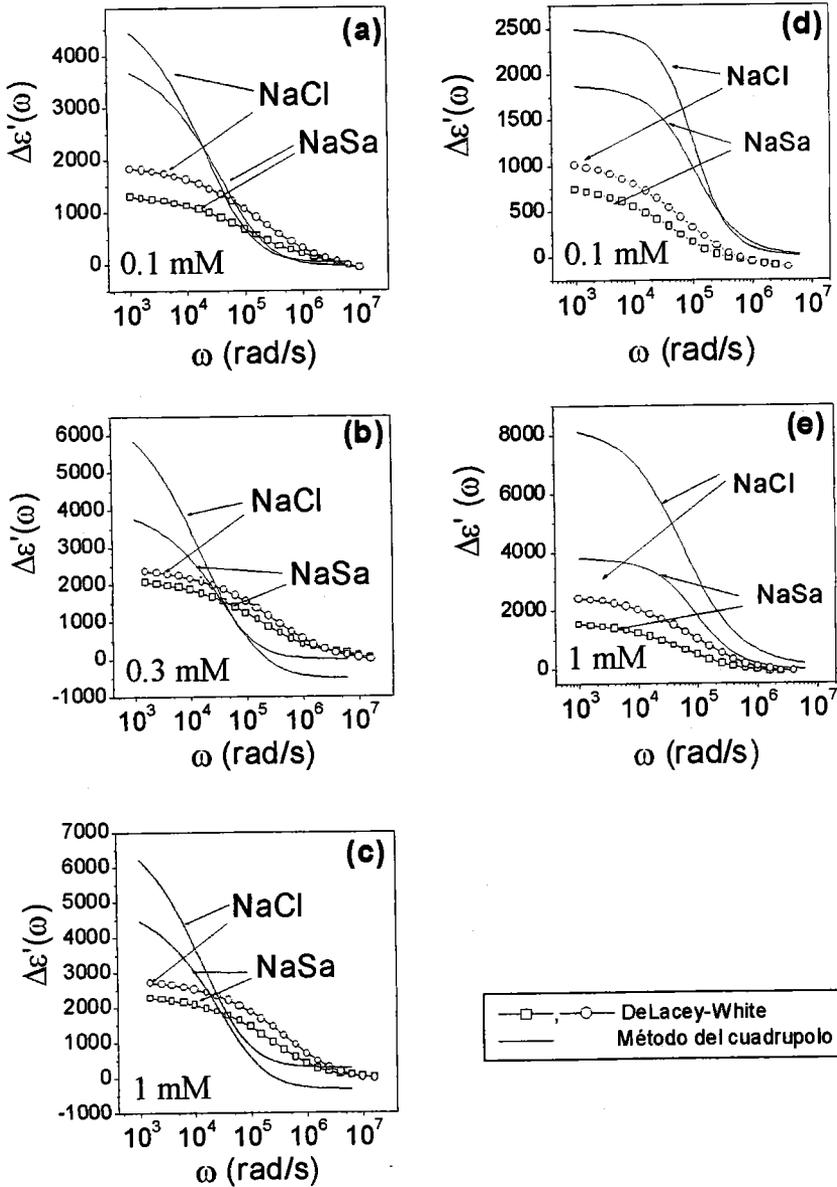


Figura 6.14: Comparación entre los resultados experimentales obtenidos con el método del cuadrupolo (Fig. 6.4 y 6.5) y el modelo de DeLacey y White para las suspensiones de: (a), (b) y (c) Aquacoat y (d) y (e) PTFE.

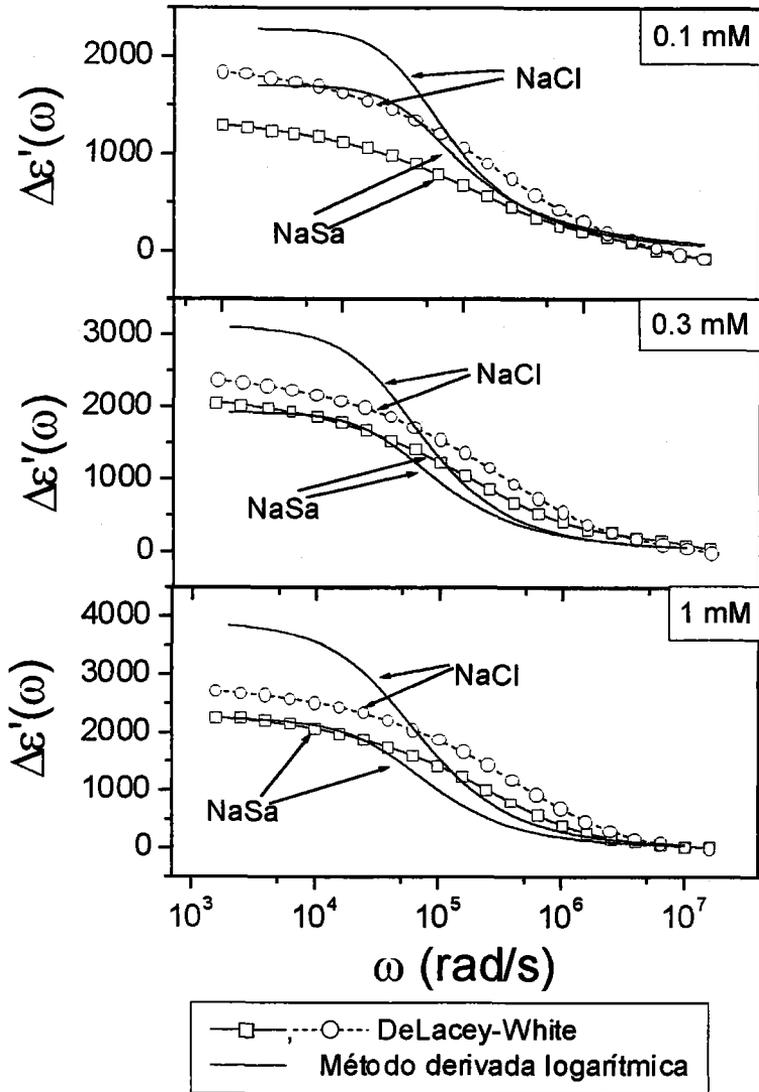


Figura 6.15: Comparación entre los resultados experimentales obtenidos con el método de la derivada logarítmica y las predicciones teóricas del modelo de DeLacey y White para las suspensiones de Aquacoat.

## 6.2 Efecto de la temperatura sobre la permitividad

### 6.2.1 Predicciones teóricas

Otro aspecto poco estudiado en la bibliografía sobre la permitividad de suspensiones coloidales es su dependencia con la temperatura. Las causas físicas del fenómeno de la relajación dieléctrica son tan variadas -involucran procesos de difusión, convección, conducción -que no parece posible predecir en qué sentido deben evolucionar los datos experimentales obtenidos a distintas temperaturas. Por ello procederemos en primer lugar a analizar lo que la teoría electrocinética nos dice sobre la permitividad de suspensiones a distintas temperaturas.

La Fig. 6.21 representa el espectro de permitividad relativa en un intervalo muy amplio de frecuencias, que se extiende desde  $10^2$  a  $10^9$  rad/s y para tres temperaturas,  $T = 25, 30$  y  $35$  °C. Los datos corresponden a suspensiones del látex de poliestireno L-530, en disolución 1 mM de NaCl. La Tabla 6.7 muestra el potencial  $\zeta$  de las partículas a las tres temperaturas, obtenido de las determinaciones experimentales de movilidad (también incluidas en la Tabla 6.7) utilizando el procedimiento de O'Brien y White.

La figura muestra que el aumento de temperatura produce una disminución de la constante dieléctrica de baja frecuencia (entiéndase baja frecuencia en comparación con la frecuencia de la relajación  $\alpha$ , en la Fig. 6.16a y MWO en la Fig. 6.16b). La temperatura afecta también a ambas frecuencias de relajación, y lo hace en el sentido de que aumenten al elevarse aquella. Puede ser de interés en este punto considerar una explicación cualitativa para ambas tendencias.

El punto esencial de esta explicación es el hecho de que los coeficientes de

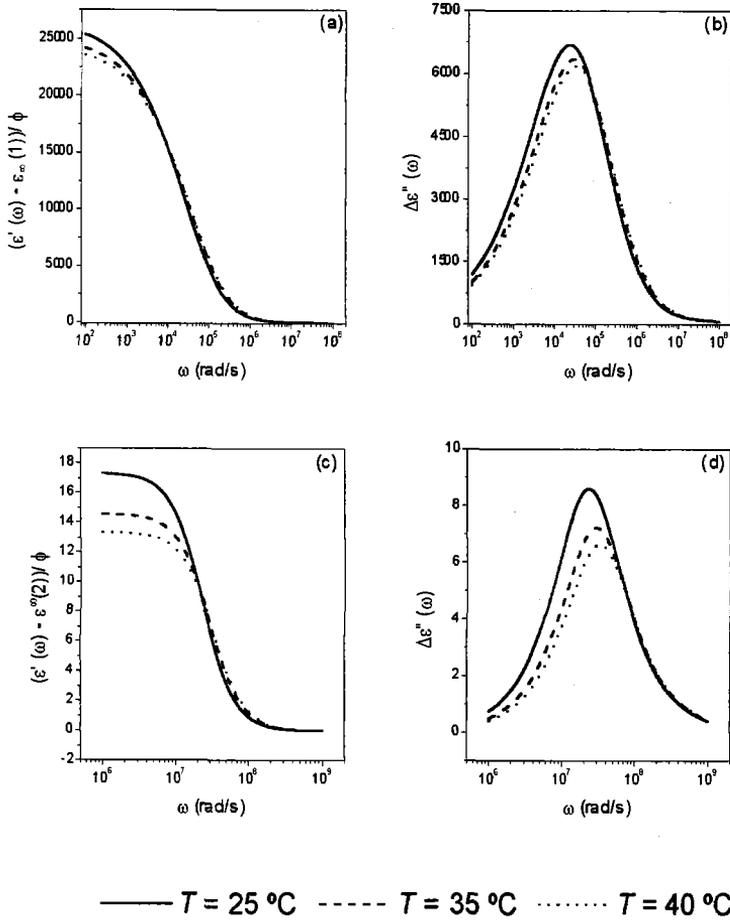


Figura 6.16: Modelo DeLacey- White (a), (b) y MWO (c) y (d) para baja frecuencia y alta frecuencia, respectivamente. Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica para diferentes temperaturas y una suspensión de L-530 en disolución 1 mM de NaCl y  $\zeta = -100$  mV.

difusión iónicos aumentan con la temperatura. En una suspensión de mayor  $T$ , los iones pueden seguir con más facilidad las oscilaciones del campo, y la frecuencia de éste necesaria para congelar los flujos iónicos serán más elevadas. De aquí el aumento de las frecuencias de relajación.

Por la misma razón, los flujos iónicos difusivos se aceleran, por lo que el desfase respecto del campo externo aplicado de dichos flujos (responsables del valor del incremento dieléctrico de la relajación  $\alpha$ ) dicho incremento disminuirá al aumentar la temperatura (como de hecho se observa en la Fig. 6.16a). La amplitud antes de la relajación MWO vendrá esencialmente determinada por la relación entre la conductividad superficial y la conductividad del electrolito y ésta crece con la temperatura más rápido de lo que lo hace la conductividad superficial y las acumulaciones iónicas en la interfase debidas a la diferencia entre ambas conductividades disminuyen (hecho observado en la Fig. 6.16b).

En los siguientes apartados comprobaremos si estas tendencias predichas teóricamente se confirman con nuestros datos experimentales de alta y baja frecuencia.

### 6.2.2 Resultados experimentales: método del cuadrupolo

Se midió la constante dieléctrica de una suspensión de látex de poliestireno al 1% en volumen y en un medio acuoso 1 mM de NaCl para tres valores de temperatura. En la Fig. 6.17 se muestra la parte real de la constante dieléctrica para el intervalo de frecuencias [500 Hz, 1 GHz] y para tres valores de temperatura. Para la obtención de la parte real de la constante dieléctrica de baja frecuencia se empleó el método del cuadrupolo. En las Figs. 6.17d, e y f se muestra la misma curva pero sólo el intervalo donde se cruzan las medidas con las dos técnicas (de baja frecuencia y alta frecuencia) empleadas.

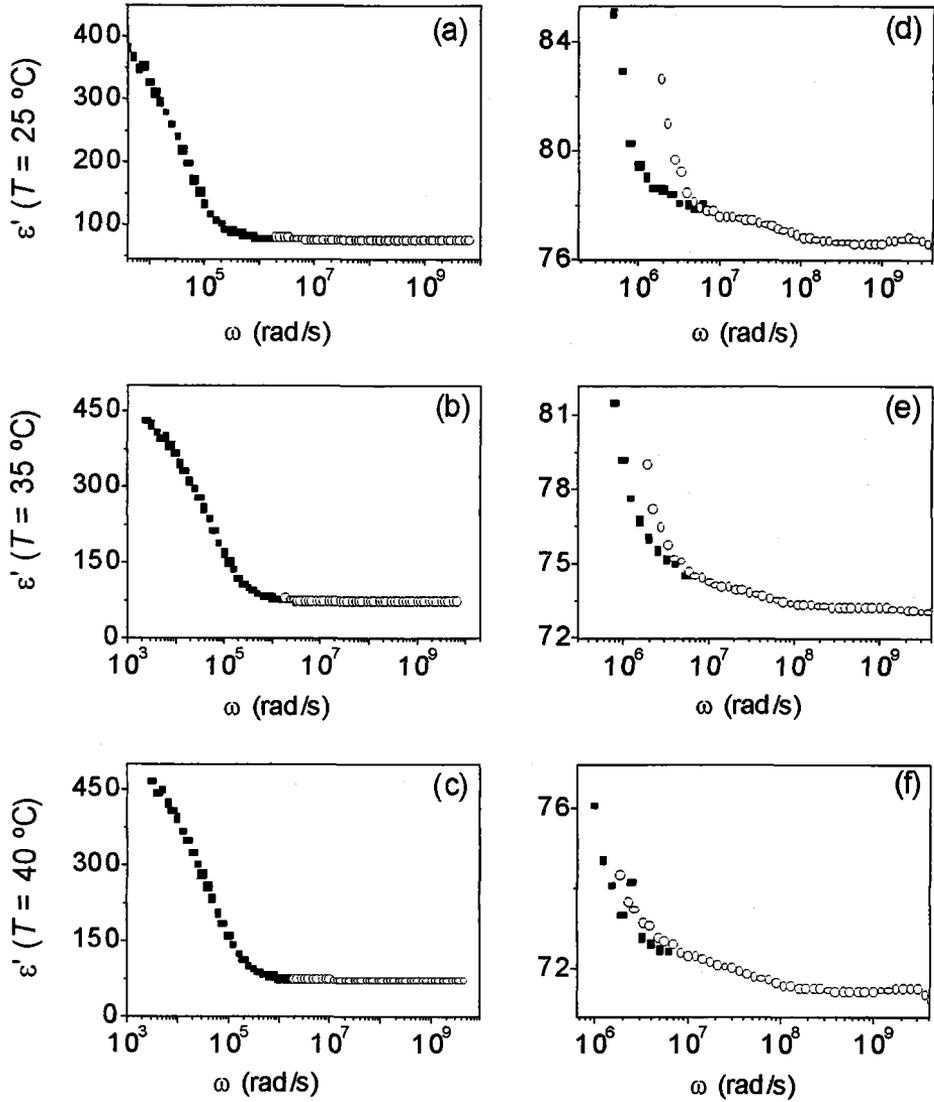


Figura 6.17: Parte real de la constante dieléctrica experimental para una suspensión 1% de L-530 en disolución 1 mM de NaCl y distintas temperaturas (Las Figuras de la derecha corresponden a la zona de alta frecuencia de las correspondientes Figuras situadas en la columna izquierda).

En general se observan dos hechos notables: la presencia de dos relajaciones y el buen acuerdo entre ambas técnicas en la zona donde ambas son válidas. En concreto la parte real de la constante dieléctrica medida con la célula en corte se desvía a baja frecuencia del *plateau* que inicialmente estaba alcanzando. Esto se debe a dos razones:

- Cola de alta frecuencia de la relajación  $\alpha$ . Para frecuencias del orden de 1 MHz las variaciones en la constante dieléctrica debidas a la relajación  $\alpha$  son del orden de las unidades y por tanto despreciables si se comparan con las variaciones en torno a la frecuencia característica de dicha relajación. Dada la (relativamente pequeña) magnitud de la relajación MWO, dichas variaciones son notables y se manifiestan en los primeros valores de las medidas de alta frecuencia.
- EP (polarización de electrodos). Dado que la muestra es conductora, la EP contribuye a la constante dieléctrica de baja frecuencia para ambos dispositivos, tal y como se mostró en el cap. 5, con una dependencia de la forma  $A\omega^{-m}$ .

En la Fig. 6.18 mostramos separadamente las zonas de baja y alta frecuencia para poder apreciar las relajaciones de manera clara. En la región de baja frecuencia se usó la función de relajación de Cole-Cole (Ec. A.2) para el ajuste de los datos experimentales. La Tabla 6.4 contiene los resultados de dicho ajuste. Se observa que el incremento dieléctrico  $\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty$  crece con la temperatura. Sin embargo, el tiempo crítico no sigue una tendencia clara, ya que se obtiene mayor tiempo característico para en el caso  $T = 40$  °C que en el caso  $T = 35$  °C. El tiempo crítico debería decrecer teniendo en cuenta nuestros comentarios acerca de la frecuencia de relajación.

Por su parte, los datos de alta frecuencia se ajustaron a una función de tipo Debye (Ec. A.1). En la Tabla 6.5 se muestran los parámetros de dicho ajuste, junto con los valores del parámetro  $L (= \frac{2K^\sigma}{K_m R})$  que se pueden

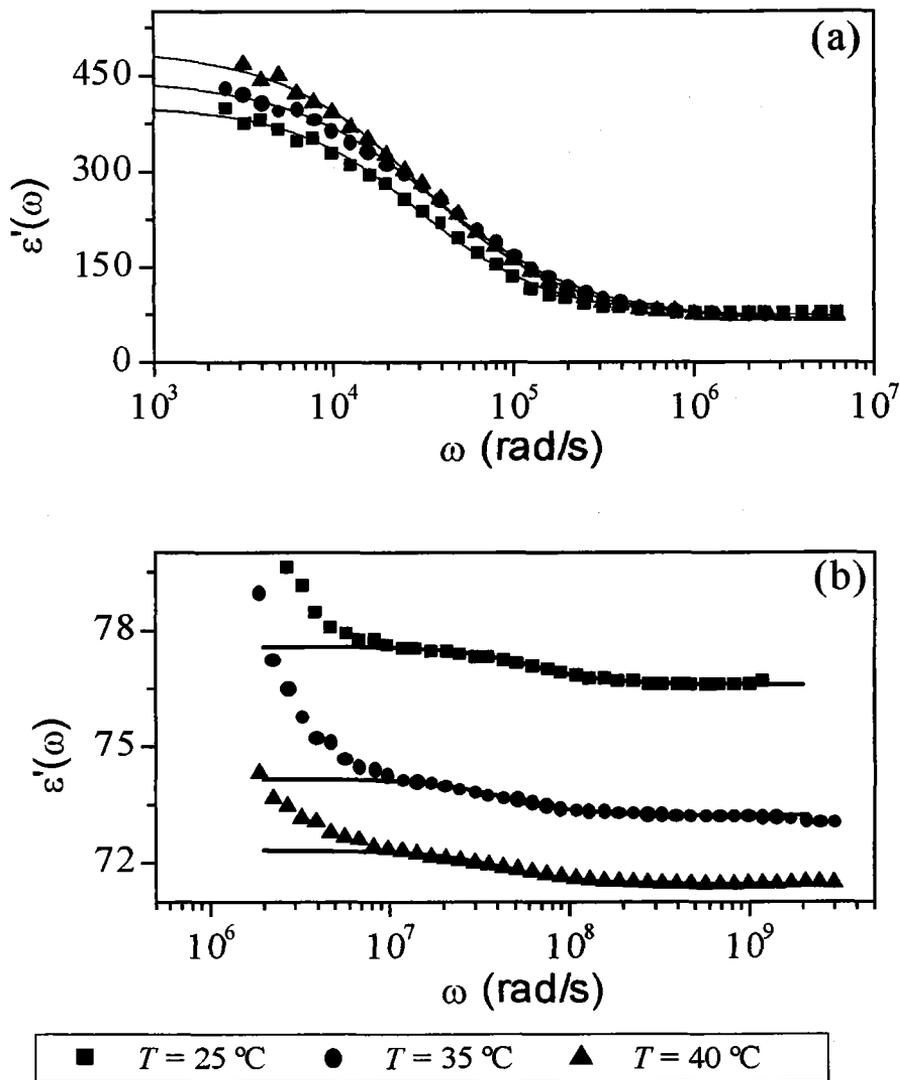


Figura 6.18: Parte real de la constante dieléctrica experimental para una suspensión 1% de L-530 en disolución 1 mM de NaCl y distintas temperaturas. Las líneas corresponden a ajustes a la función empírica de Cole-Cole en a) y a una función de tipo Debye en b).

Tabla 6.4: Parámetros del mejor ajuste a la función Cole-Cole de los datos experimentales de la Fig. 6.18a.

$T$ (°C)	$\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon_\infty$	$\tau_\alpha$ ( $\mu\text{s}$ )	$\alpha$
25	332±6	72.5±2.0	32.9±1.2	0.202±0.017
35	381±6	65.4±2.1	26.5±0.9	0.264±0.014
40	431±8	63.9±2.2	32.4±0.24	0.252±0.014

Tabla 6.5: Parámetros del mejor ajuste a la función de Debye de los datos experimentales de alta frecuencia, Fig. 6.18b.

$T$ (°C)	$\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon_\infty$	$\tau_{MWO}$ (ns)	$L$	$K^\sigma$ ( $10^{-9}\text{S}$ )
25	0.976±0.013	76.607±0.008	16.5±0.5	0.145	0.24
35	0.939±0.015	73.235±0.007	23.0±0.7	0.148	0.303
40	0.858±0.018	71.469±0.009	23.6±1.0	0.142	0.319

obtener usando el modelo MWO, en concreto las Ecs. 3.11 y 3.12. En la Tabla se observa que si bien  $L$  (razón entre conductividad equivalente de la partícula y conductividad del medio) apenas varía con la temperatura, la conductividad superficial aumenta, como era de esperar.

### 6.2.3 Resultados obtenidos mediante el método de la derivada logarítmica

La existencia de dos relajaciones se puede demostrar de forma cualitativa con la derivada logarítmica (Fig. 6.19), dado que ésta representa de forma aproximada a las pérdidas dieléctricas. Los picos que se observan en las curvas de la Fig. 6.19 sólo aparecen en medidas con suspensiones, estando ausentes cuando se calcula la derivada logarítmica de la constante dieléctrica de una disolución sin partículas. Además, en las mismas curvas

puede observarse de nuevo el buen acuerdo entre ambas técnicas, que salvo pequeñas diferencias debidas a la EP coinciden en la zona intermedia de frecuencias. Por un lado las pequeñas variaciones del incremento dieléctrico de la dispersión MWO al variar la temperatura, y por otro la excesiva contribución de la EP en el intervalo de frecuencias donde tiene lugar la relajación  $\alpha$ , hacen que el análisis cuantitativo mediante esta técnica sea sólo aproximado.

A pesar de ello, en el caso de baja frecuencia se puede analizar el tiempo característico asociado al máximo en el pico de absorción. Para ello primero se ajustaron con una función de la forma  $A\omega^{-n}$  los datos correspondientes a las frecuencias más bajas, donde la "única contribución" es la polarización de electrodos<sup>1</sup>. A continuación se restó dicha contribución de los datos experimentales y se obtuvieron las curvas de la Fig. 6.20b. Finalmente, el tiempo característico asociado al máximo en dichas curvas se muestra en la Tabla 6.6. En la misma tabla detallamos también los tiempos característicos que se obtienen a partir de la Ec. 3.25 para un valor de  $L \approx 0.2$  (Tabla 6.5).

Los datos de la Tabla 6.6 muestran un razonable acuerdo entre determinaciones experimentales ( $\tau_{\text{máx}}$ ) y teóricas ( $\tau_{\alpha}$ ) del tiempo de relajación  $\alpha$ . En particular, la tendencia del tiempo característico a disminuir con la temperatura parece apreciarse bien en estas estimaciones. Únicamente cabe comentar que el tiempo característico medido tiende a ser algo mayor que el calculado. No puede asegurarse que esto sea un hecho

---

<sup>1</sup>Recordemos que la polarización de electrodos aparece inevitablemente en las medidas experimentales, pero desde un punto de vista teórico, un sistema que presenta conductividad en continua o de portadores libres presenta una respuesta en baja frecuencia para la  $\varepsilon''(\omega)$  total con una dependencia con  $\omega^{-1}$ , superpuesta a la verdadera parte imaginaria de la constante dieléctrica. Esto es una propiedad del sistema que también ocurre en las suspensiones. Sin embargo,  $\varepsilon''_D(\omega)$  es una buena aproximación a la verdadera parte imaginaria de la constante dieléctrica; con este método se elimina completamente la contribución de portadores libres.

Tabla 6.6: Tiempo característico de la relajación  $\alpha$  para el látex L-530 en disolución 1 mM NaCl. En la segunda columna se muestra el tiempo característico asociados a los máximos en la Fig. 6.20. En la tercera columna el tiempo característico según la teoría de Dukhin y Shilov para un valor de  $L = 0.2$ .

$T$ (°C)	$\tau_{\text{máx}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_{\alpha}$ ( $\mu\text{s}$ )
25	18.5	19.8
35	17.8	15.8
40	17.7	14.1

cierto, dadas las aproximaciones involucradas en nuestra estimación de  $\tau_{\text{máx}}$ . Si lo fuera, podrían darse dos razones: o bien existe agregación en el sistema (lo cual supondría mayor tamaño efectivo de partícula y por tanto mayor tiempo característico), o bien la contribución de la polarización de electrodos (que desplaza la relajación a menores frecuencias) no es despreciable, a pesar del tratamiento realizado.

#### 6.2.4 Comparación de los resultados de espectroscopía dieléctrica y de movilidad electroforética

Si comparamos los resultados de espectroscopía dieléctrica de baja frecuencia con las predicciones de la teoría electrocinética clásica, observamos que la tendencia es la opuesta. Mientras que con el modelo de DeLacey y White se prevé una disminución del incremento dieléctrico de la relajación  $\alpha$  y con el modelo de MWO una disminución del incremento dieléctrico de la relajación MWO, experimentalmente se obtiene un aumento en la primera de las relajaciones. Un detalle que no se tiene en cuenta en ninguno de estos modelos es la dependencia del potencial  $\zeta$  con la temperatura. Para conocer dicha dependencia recurrimos a los datos experimentales de movilidad electroforética.

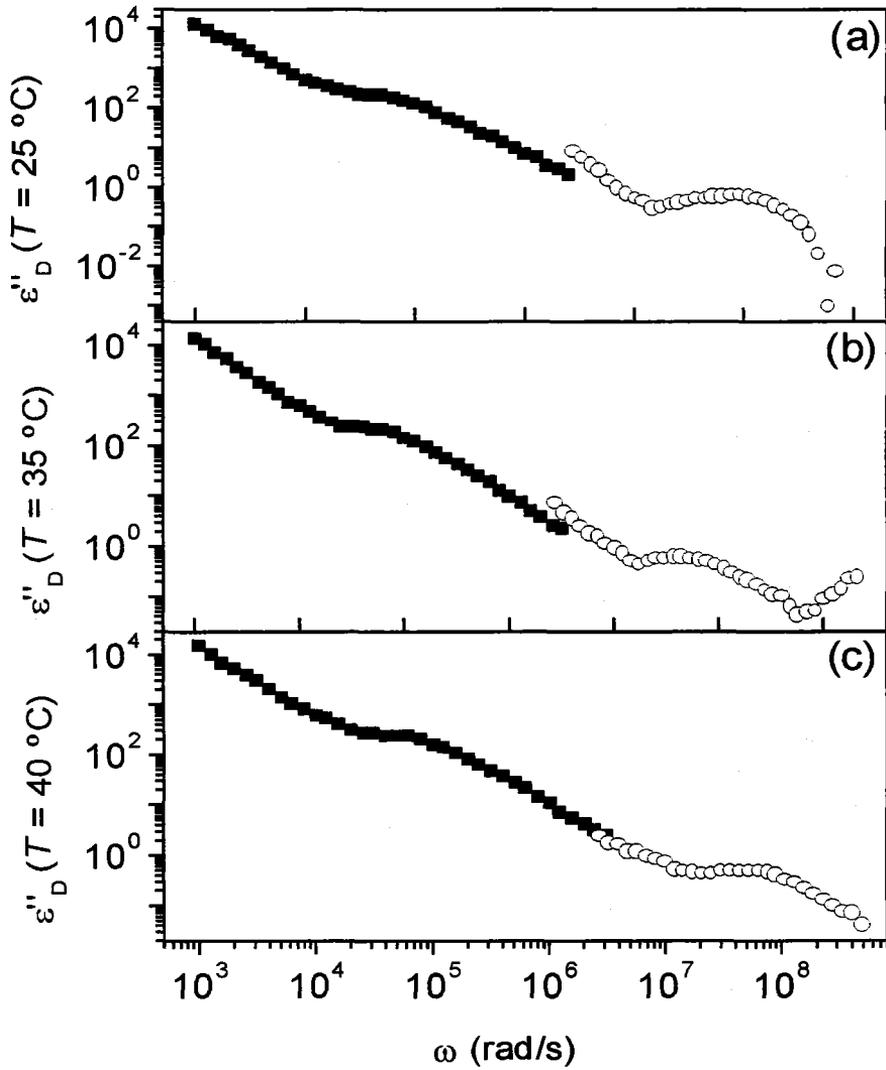


Figura 6.19:  $\epsilon''_D(\omega)$  para una suspensión 1% de L-530 en disolución 1 mM de NaCl y distintas temperaturas.

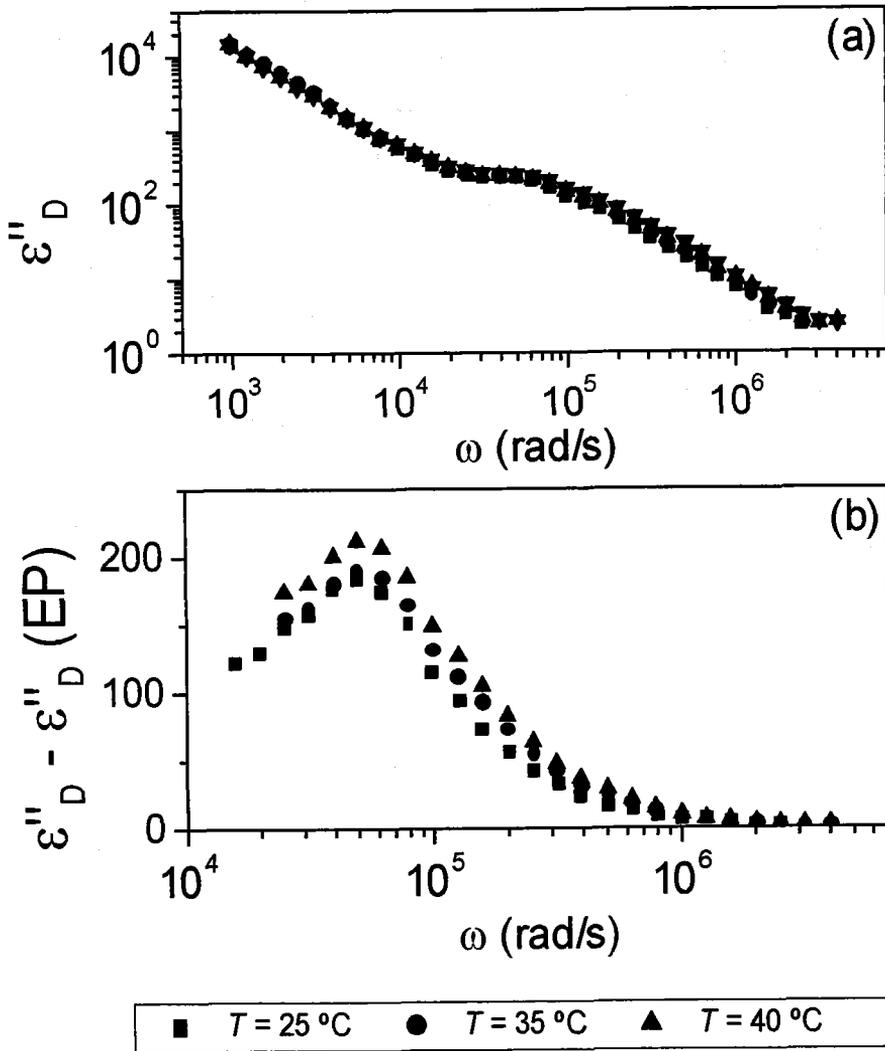


Figura 6.20:  $\epsilon''_D(\omega)$  para una suspensión 1% de L-530 en disolución 1 mM de NaCl y distintas temperaturas.

Tabla 6.7: Movilidad electroforética experimental y potencial  $\zeta$  según el modelo de O'Brien y White de las partículas de L-530 inmersas en disolución 1 mM de NaCl.

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\mu_e$ ( $\frac{\mu\text{m s}^{-1}}{\text{V cm}^{-1}}$ )	$\zeta$ (mV)
25	$-3.05 \pm 0.10$	-44.5
35	$-3.91 \pm 0.14$	-48.4
40	$-4.43 \pm 0.06$	-51.2

En la Tabla 6.7 se muestran los datos experimentales de movilidad electroforética y potencial  $\zeta$ . Para el cálculo de dicho potencial se utilizó el modelo de O'Brien y White. Es de destacar que el módulo del potencial  $\zeta$  crece con la temperatura, efecto no considerado al comienzo de esta sección. Si se tienen en cuenta estos valores de potencial  $\zeta$  en la teoría de DeLacey y White se obtiene un aumento del incremento dieléctrico, tal y como se observa experimentalmente y al contrario de lo que se predecía al comienzo (ver Fig. 6.21). Por lo tanto, encontramos un buen acuerdo cualitativo entre teoría y experimento. En alta frecuencia, sin embargo, no hay acuerdo entre teoría y experimento, pues experimentalmente observamos una disminución del incremento dieléctrico mientras que con la teoría electrocinética clásica se predice un aumento. Además, el potencial  $\zeta$  calculado mediante medidas de movilidad electroforética subestima el valor de la constante dieléctrica tanto en baja como de alta frecuencia.

### 6.2.5 Papel de la conductividad en la capa de estancamiento

Para poder comparar entre los distintos resultados encontrados, y dado que en líneas generales todos presentan las mismas tendencias, es necesario conocer las predicciones teóricas. Los modelos basados en la teoría electrocinética estándar no son suficientes para explicar los resultados aquí expuestos. Esto es un hecho ya encontrado anteriormente por otros autores,

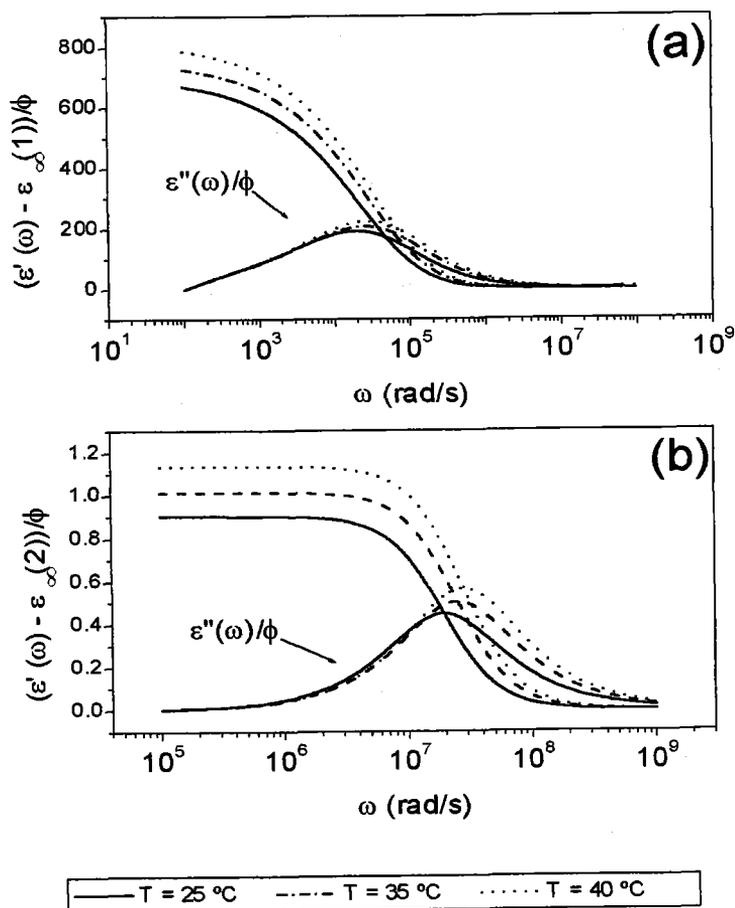


Figura 6.21: Modelo DeLacey- White (a) y MWO (b) para alta frecuencia y baja frecuencia, respectivamente. Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica para diferentes temperaturas y una suspensión de L-530 en disolución 1 mM de NaCl.  $\epsilon_\infty(1)$ : constante dieléctrica para  $\omega_\alpha \ll \omega \ll \omega_{MWO}$ ;  $\epsilon_\infty(2)$ : constante dieléctrica para  $\omega_{MWO} \ll \omega$ ;

como se indicó en el cap. 3: El papel de la conductividad en la capa de estancamiento no puede despreciarse en muchos casos. Por ello, buscaremos los parámetros de esta conductividad adicional en cada caso y compararemos las distintas técnicas sobre la base de estos parámetros.

### Relajación MWO

En el caso de la relajación MWO es posible calcular la conductividad superficial total, ya que la contribución de la EP no interfiere tanto con dicha relajación. Tomaremos pues en principio este valor de la conductividad como el valor correcto. El primer paso es la medida de la movilidad electroforética experimental. Dichos datos se presentaron en la tabla 6.7, pero ahora, dado que conocemos el valor de la conductividad superficial total, calcularemos el potencial  $\zeta$  con la ecuación de O'Brien (Ref. [3]):

$$\frac{\eta e \mu_e}{\epsilon_0 \epsilon_m k_B T} = \frac{e \zeta}{K_B T} + \frac{L}{L+2} \left[ \frac{2 \ln 2}{-z^+} - \frac{e \zeta}{k_B T} \right] \quad (6.6)$$

No olvidemos en este modelo se supone que la conductividad adicional se debe a la capa de estancamiento y que en cualquier caso, para calcular el potencial  $\zeta$  a través de medidas de movilidad electroforética es imprescindible hacer uso de un modelo u otro para la conducción adicional.

Con la ecuación de Bikerman podemos calcular la contribución a la conductividad superficial de la capa hidrodinámicamente móvil de la DCE y de ahí extraer el valor de la conductividad adicional. Además, conocido el potencial  $\zeta$  podemos calcular la carga electrocinética mediante la teoría de Gouy-Chapman:

$$\sigma^{ek} = -\frac{4Fz}{\kappa} \sinh\left(\frac{ze\zeta}{2k_B T}\right) \quad (6.7)$$

con lo que es posible estimar la densidad de carga en la capa de estancamiento a partir de la condición de electroneutralidad de la carga total en la DCE. Conocida dicha carga y su contribución a la conductividad

superficial,  $K^{\sigma^i}$ , finalmente obtenemos el coeficiente de difusión de los iones en la parte interna de la DCE  $D^i$ , pues, dado que no hay término electroosmótico (el líquido no se mueve en esta capa), se cumple:

$$K^{\sigma^i} = u^i \sigma^i$$

donde  $u^i$  es la movilidad de los iones en la parte interna, que supondremos igual para cationes y aniones.

En la Tabla 6.8 se muestran los parámetros obtenidos mediante este método, para cada temperatura. Hemos incluido también dos estimaciones del potencial  $\zeta$ . Una,  $\zeta_{Bik}$ , basada en el uso de la ecuación de Bikerman (Ec. 2.12). La segunda,  $\zeta_L$ , utiliza la Ec. 6.6 para el cálculo del potencial  $\zeta$  a partir de medidas de movilidad electroforética y el valor experimental de  $L$  (Tabla 6.5). Nótese que el potencial  $\zeta_L$  es ligeramente mayor, en valor absoluto que el calculado clásicamente. Este es un hecho general: la presencia de conductividad en la capa de estancamiento (CCE) produce una disminución de la movilidad para un potencial  $\zeta$  dado (Ref. [15,71]). Se puede dar una justificación cualitativa para este hecho: los flujos difusivos en la doble capa de una partícula (en estado estacionario) disminuyen la intensidad del dipolo inducido por el campo al afectar a los flujos electromigratorios en la capa difusa. Si parte de la carga en la región interna es móvil se producirá un aumento del coeficiente dipolar inducido por electromigración, que no se podrá compensar por el flujo difusivo (que sólo ocurre en la parte difusa, Ref. [133]). Como el campo del dipolo neto disminuye la movilidad, el mayor módulo de aquél producirá menor movilidad electroforética. Se tendrá, por ello que suponer un potencial  $\zeta$  mayor para recuperar el valor de movilidad buscado.

Otro aspecto a considerar es que el potencial  $\zeta$  -calculado mediante cualquiera de los dos métodos- crece con la temperatura. Este comportamiento está probablemente relacionado con la disminución de la carga adsorbida en la capa de Stern, y el consiguiente aumento de la carga

Tabla 6.8: Parámetros de la DCE según el modelo de conducción en la capa de estancamiento.

$T$ (°C)	$\zeta_{Bik}$ (mV)	$\sigma^{ek}$	$\sigma^i$	$K^{\sigma i}$	$D^i$	$\frac{D^i}{D}$
	$\zeta_L$ (mV)	( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	( $10^{-9}$ S)	( $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ )	
25	-38.9	0.322	3.58	0.046	1.29	0.97
	-39.3					
35	-42.4	0.341	3.56	0.042	1.19	0.71
	-42.9					
40	-44.7	0.355	3.55	0.018	0.5	0.26
	-45.2					

electrocinética  $\sigma^{ek}$  al aumentar la temperatura.

Otro detalle a tener en cuenta es la escasa contribución de la CCE (incluso un orden de magnitud menor que la conductividad superficial total), lo cual puede deberse o bien a la existencia de poca carga en la capa de Stern o bien a la limitada movilidad de los iones en dicha capa. Para averiguar cuál es el caso, realizamos un paso más. La Tabla 6.8 muestra que la densidad de carga electrocinética ( $\sigma^{ek}$ ) es un orden de magnitud menor que la carga en la capa de estancamiento ( $\sigma^i$ ), por lo que la diferencia entre  $K^{\sigma i}$  y  $K^\sigma$  se deberá a dos factores: ausencia de contribución convectiva en la capa de estancamiento y/o movilidad reducida para los iones en dicha capa.

Este último aspecto se puede considerar a la vista de los datos de la Tabla. Observamos que el cociente  $D^i/D$  es siempre menor que la unidad, aunque su diferencia nunca llega al orden de magnitud. La razón de que  $K^{\sigma i} \approx \frac{1}{10} K^\sigma$  ha de tener su origen en la contribución electrosmótica a  $K^\sigma$ , ausente en  $K^{\sigma i}$ .

Otro hecho observado es que  $D^i/D$  decrece al aumentar la temperatura. Esta tendencia decreciente puede justificarse con la siguiente explicación:

al aumentar la agitación térmica aumenta el coeficiente de difusión en el volumen de electrolito. Los iones de la capa de Stern están más fuertemente ligados a la superficie que los iones de la capa difusa y por tanto se ven menos afectados por la agitación térmica.

### Relajación $\alpha$

Si comparamos las curvas en la Fig. 6.21 con los datos experimentales de la Fig. 6.4a, podemos ver que en ninguno de los casos concuerdan los resultados experimentales y teóricos. Como vimos en el cap. 3, la existencia de CCE aumenta en gran medida el valor del incremento dieléctrico a baja frecuencia. El modelo electrocinético estándar no lo tiene en cuenta y tiende pues a subestimar  $\Delta\epsilon(0)$  y sobreestimar el potencial  $\zeta$ . Por otro lado, los datos de la Tabla 6.8 indican que la CCE, aunque pequeña, es finita, por lo que parece necesario considerar un modelo de permitividad que contemple la posibilidad de conductividad en la parte interna de la DCE. Uno de tales modelos se describió en el apartado 3.4.1 y fue desarrollado por Shilov y cols. (Ref. [17]); las ecuaciones correspondientes son 3.24 con los cambios dados en las Ecs. 3.76, 3.77, 3.78, 3.79, 3.80, 3.81 y 3.82. Usaremos las ecuaciones con los valores de  $\zeta_L$  y  $K^\sigma$  incluidos en la Tabla 6.5. La Fig. 6.22 muestra los resultados.

Se observa la teoría aún subestima considerablemente a los datos experimentales. Podríamos plantear el procedimiento inverso: encontrar los valores de  $Du(\zeta, \Theta)$  que, para cada temperatura, ajustan mejor los datos experimentales, usando de nuevo la teoría de Shilov. La Tabla 6.9 indica los valores de los parámetros de interés. Nótese que  $\zeta$  se obtiene a partir de la ecuación de O'Brien (Ec. 6.6) con  $L = 2Du(\zeta, \Theta)$ , y que  $K^{\sigma i}$  se ha calculado por diferencia entre  $K^\sigma$  y  $K^{\sigma d}$ , esta última estimada a su vez mediante la ecuación de Bikerman.

Es claro que no tienen significado físico algunos de los datos obtenidos

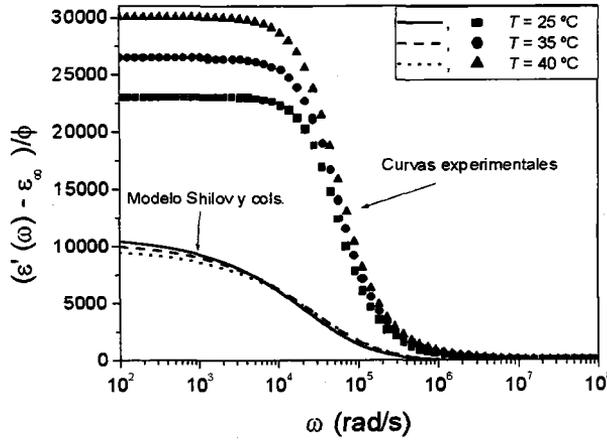


Figura 6.22: Parte real de la constante dieléctrica del L-530 obtenida experimentalmente mediante el método de la derivada logarítmica y modelo de Shilov y cols. (Ref. [17]).

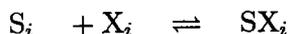
Tabla 6.9: Parámetros de la DCE según el modelo de conducción en la capa de estancamiento a partir de la Ec. 6.6 y los datos experimentales de movilidad electroforética e incremento dieléctrico de baja frecuencia.

$T$ (°C)	$Du$	$\zeta_{Bik}$ (mV) $\zeta_L$ (mV)	$\sigma^{ek}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$\sigma^i$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$K^{\sigma i}$ ( $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ )	$\frac{D^i}{D}$
25	2.4	-38.9 -47.5	0.41	3.49	7.6	165
35	4.5	-42.4 -68.2	0.63	3.27	17.7	318
40	14	-44.7 -148	2.86	1.04	59.3	2940

de este ajuste: Cuando  $Du$  es tan elevado, los coeficientes de difusión  $D^i$  son mayores que  $D$ , lo cual no es justificable.

El segundo procedimiento es la aplicación del modelo más general de Mangelsdorf y White (Ref. [15,71]), que ya describimos en el apartado 3.4.2. En este caso, el número de parámetros es desde luego mayor, y es posible combinarlos para reproducir los datos de movilidad electroforética y describir razonablemente el espectro dieléctrico de baja frecuencia. La Tabla 6.10 indica los valores de los parámetros que conducen al mejor ajuste de ambas magnitudes.

En dicha tabla,  $eN^+$  ( $eN^-$ ) es la densidad de carga dentro de la capa de Stern si se ocupan todos los sitios disponibles para los contraiones (coiones),  $pK^+$  ( $pK^-$ ) es el logaritmo de la constante de disociación de la reacción:



siendo  $S_i$  un sitio vacío,  $X_i$  el contraión (coión), y  $SX_i$  un sitio ocupado.  $C$  es la capacidad de la capa de Stern y  $D_+^{St}/D_+$  es el cociente entre coeficientes de difusión del contraión dentro y fuera de la capa de Stern. Se hizo la hipótesis de que los coiones no pueden moverse en esta capa ( $D_-^{St}/D_- = 0$ ). Dado que la densidad de esta especie iónica es muy pequeña en la DCE, no hay gran error en despreciar su contribución a la conducción superficial o adicional. Se mantuvo además, el valor  $eN^+$  constante, ya que éste representa el número de sitios en la capa de Stern y no hay ningún motivo para esperar que varíe al cambiar la temperatura (si bien pudieran cambiar el número de sitios ocupados).

Por otro lado, la Fig. 6.23 demuestra que se puede conseguir una aproximación razonable entre los datos experimentales de  $\Delta\epsilon'(\omega)$  y la predicción teórica. En esta figura se usó el método de la derivada logarítmica junto con la función de relajación de Havriliak-Negami para obtener los datos experimentales corregidos.

Tabla 6.10: Parámetros de la DCE según el modelo de Mangelsdorf y White (Refs. [15,71]).

$T$ (°C)	$\zeta$ (mV)	$eN^+$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$eN^-$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$D_+^{St}/D_+$
25	-80	2	2	0.5
35	-100	2	2	0.7
40	-110	2	2	1
$T$ (°C)	$pK^+$	$pK^-$	$C$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	
25	2	2	130	
35	2	2	130	
40	2	2	130	
$T$ (°C)	$\mu_{e,exp}$ ( $\frac{\mu\text{m s}^{-1}}{\text{V cm}^{-1}}$ )	$\mu_{e,teor}$ ( $\frac{\mu\text{m s}^{-1}}{\text{V cm}^{-1}}$ )		
25	-3.05	-3.1		
35	-3.91	-3.94		
40	-4.43	-4.2		

Nuestros resultados sugieren por tanto que el modelo de Mangelsdorf y White, si bien matemáticamente más complejo que el de Shilov, es capaz de reproducir en buena medida el efecto que la CCE tiene sobre la permitividad eléctrica de suspensiones de esferas.

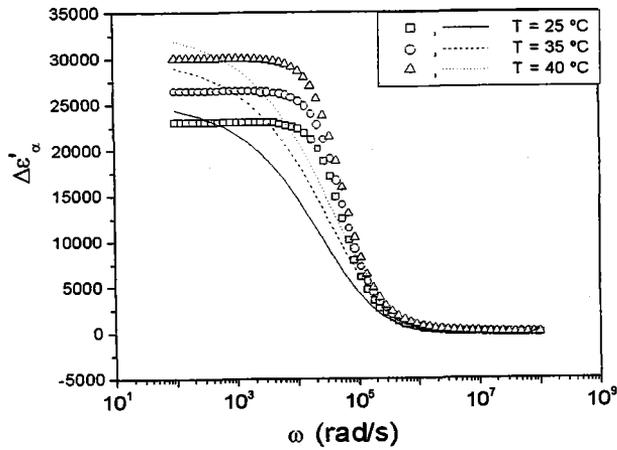
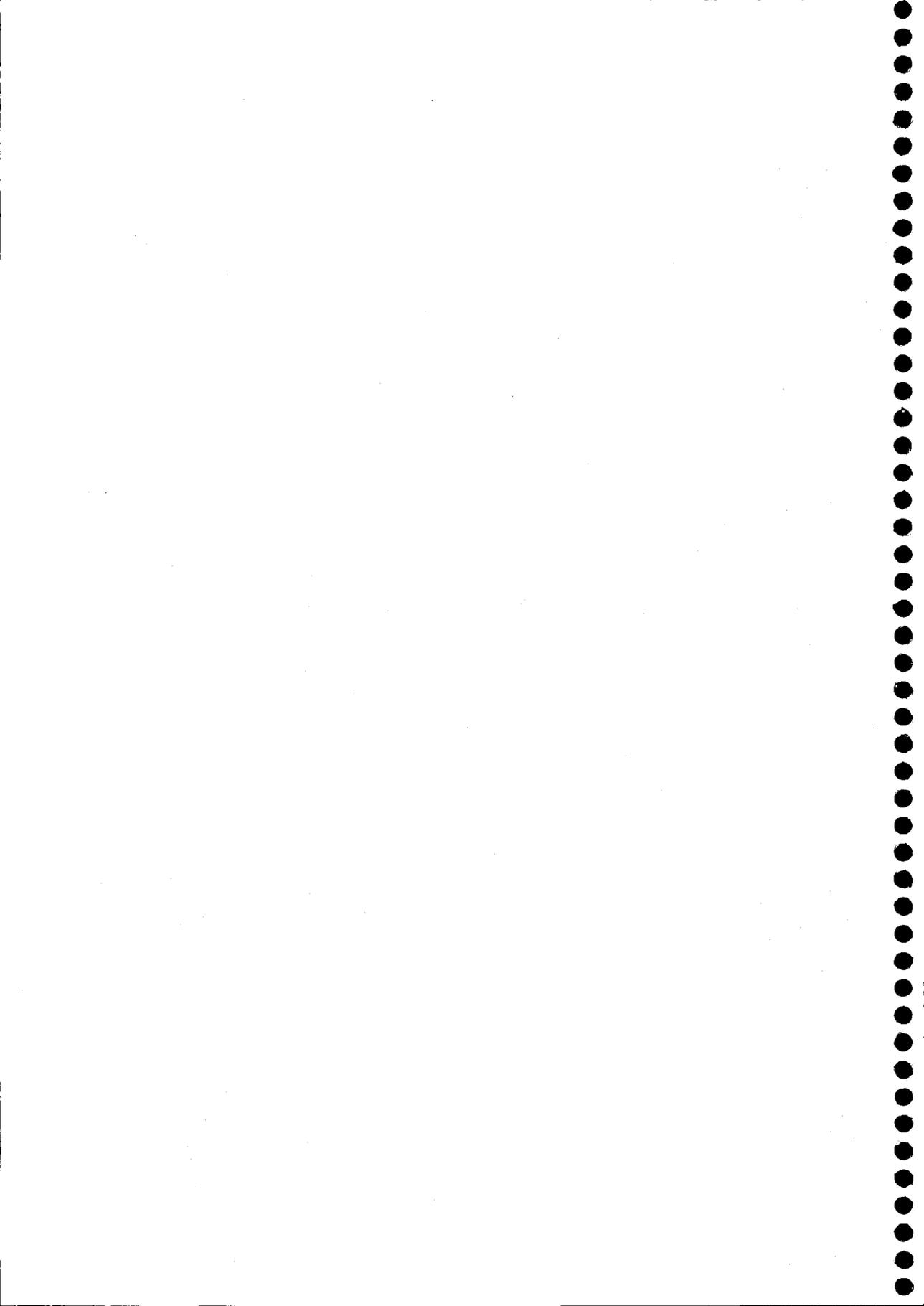


Figura 6.23: Predicciones del modelo de Mangelsdorf y White (líneas) para los valores de movilidad y constante dieléctrica de baja frecuencia y simulación con la parte real de la función de Havriliak-Negami (símbolos) con los parámetros del ajuste de los resultados de  $\epsilon''_D$ .

## Capítulo 7

# Resultados experimentales: Partículas no esféricas.

*En este capítulo se analizan los resultados experimentales encontrados para sistemas de partículas no esféricas. En la primera sección el estudio se centra en partículas esferoidales alargadas. Para ello se analizó el efecto del pH sobre la constante dieléctrica de suspensiones de hematita con dos razones axiales bien diferenciadas. En la segunda sección se presentan los resultados para las suspensiones de Teflón, cuyo estudio (iniciado en el capítulo anterior) se pospuso para este capítulo que se centra en partículas no esféricas. En la última sección se analizan las suspensiones de arcilla. Estas partículas se pueden modelar como esferoides achatados. Los resultados se interpretan a la luz de los modelos existentes para partículas esferoidales (alargadas o achatadas) para baja y alta frecuencia, modelos que han sido descritos en el Cap. 3.*



## 7.1 Hematita: efecto del pH

Se midió la dispersión dieléctrica de baja frecuencia (relajación  $\alpha$  de suspensiones 2% y 1% de Hem1 y Hem2 (ver tabla 4.1) respectivamente en un medio 0.5 mM de NaCl y a distintos valores de pH. Se utilizó para ello la célula de conductividad. También se midió el proceso de relajación MWO con el dispositivo consistente en una guía de ondas. En este caso, las concentraciones de partícula fueron 1% y 0.8 % en volumen para los sistemas Hem1 y Hem2 respectivamente. La gran dificultad de estas medidas estriba en que la hematita es un coloide que adquiere poca carga y por tanto la dispersión dieléctrica es pequeña y difícil de medir. Dado que dicha relajación se incrementa al aumentar la fracción de volumen, el uso de una mayor concentración resultaría en medidas de mayor precisión. Sin embargo, esto no fue posible, ya que debido a la elevada densidad de este material, no era posible mantener disperso el sistema para fracciones de volumen mayores a las utilizadas durante el tiempo que exigen estas mediciones.

A continuación se expondrán los resultados. En la primera parte se presentarán los resultados experimentales de movilidad electroforética y potencial  $\zeta$ . Seguidamente se analizará la parte real de la constante dieléctrica de baja frecuencia (medida con el método del cuadrupolo) y alta frecuencia, con los correspondientes parámetros de ajuste en cada caso. En la tercera parte se analizará la derivada logarítmica. Por último se obtendrá la conductividad superficial con el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55, 56]) y el potencial  $\zeta$  mediante la ecuación de Bickerman y se comparará con las predicciones que se obtienen de movilidad electroforética.

### 7.1.1 Resultados de movilidad electroforética

El uso de este dispositivo se debe a que con el anterior la lectura de movilidad era errónea e inestable. Esto se comprobó con la medida de la movilidad de

partículas coloidales de hematita en medio acuoso en ausencia de electrolito. En estas condiciones, dichas partículas poseen carga positiva; como además no hay iones adsorbidos en la superficie (no hay iones en disolución), la movilidad debería ser positiva, lo cual se observa con el dispositivo de medida manual. Sin embargo, la lectura en el dispositivo MALVERN era de movilidad negativa. Además, dichos valores decrecían con el tiempo, dando cuenta de una contaminación de la suspensión en la célula del zetámetro por los iones silicato del vidrio. La adsorción de estos iones hace decrecer la movilidad (y por tanto, el punto isoeléctrico a valores de pH cada vez menores) a medida que pasa el tiempo.

En la Fig. 7.1 se muestra un ejemplo de las medidas realizadas con el dispositivo MALVERN en célula capilar de vidrio. Se repitió la misma medida tras un intervalo de tiempo de 5 horas. Además, se añade el resultado tras medir con cubeta de plástico. Como puede observarse, los resultados son dispares. En general, la movilidad disminuye al transcurrir el tiempo (hecho que se observaba incluso en el tiempo de una misma toma de datos). La explicación a la variación con el tiempo ha de buscarse en el envejecimiento progresivo de la muestra en contacto con agua, tal y como encuentran otros autores (Ref. [72]). La contaminación debida al ión silicato procedente de la célula donde se introduce la muestra no parece ser la razón, ya que la medida en cubeta de plástico muestra resultados negativos e igualmente dispares. Por otro lado, una simple observación visual bastaba para comprobar que el punto de carga nula (p.z.c) se encontraba a pH 7. En el p.z.c. la repulsión eléctrica entre partículas desaparece con lo que el sistema se vuelve inestable y comienza a agregar. Debido a la elevada densidad de la hematita (5.24 gr/ml), la precipitación de los agregados se produce rápidamente. Para un chequeo de que dicho envejecimiento es el único motivo del signo negativo en la movilidad electroforética a pH natural se realizaron dos curvas de movilidad en función de pH con dos dispositivos: ZETAMETER y MALVERN. Las muestras fueron previamente

limpiadas con  $\text{HClO}_3$  1 mM, con el fin de eliminar cualquier ión adsorbido en la superficie de las partículas. El ajuste de pH se realizó con NaOH para pH superior al natural y  $\text{NaClO}_3$  para valores de pH inferiores. En la Fig. 7.2 se muestra el resultado. Aunque el resultado debiera ser el mismo, no ocurre así. Se observa que el dispositivo MALVERN da valores invariablemente menores. Es más, se obtiene un punto isoeléctrico en pH 5 aproximadamente. Sin embargo, con el dispositivo de microelectroforesis se obtienen unos valores más acordes con la observación visual, es decir, se obtiene un  $\text{pH}_{p.i.e} = 7$ .

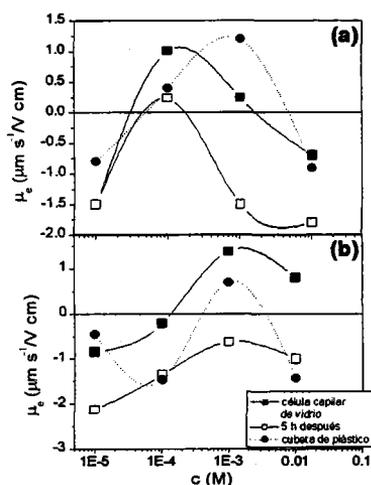


Figura 7.1: Movilidad de la hematita Hem1 a pH natural ( $\approx 6$  a distintas concentraciones de dos sales: a)  $\text{NaNO}_3$ ; b)  $\text{NaCl}$ . Ver texto.

Una posible explicación a este hecho es la trayectoria seguida por las partículas. En el caso de partículas esféricas, la fuerza eléctrica ejercida por el campo sobre la partícula produce una aceleración en la dirección del campo. Sin embargo, aparte de esta traslación, en el caso de partículas

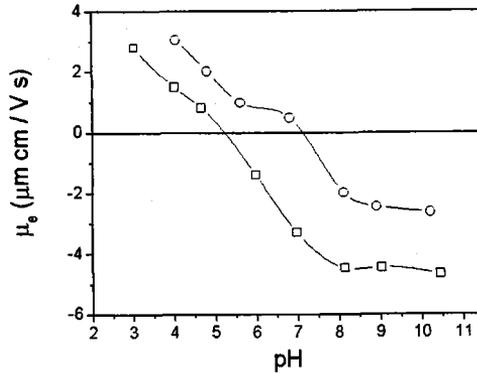


Figura 7.2: Movilidad de la hematita Hem1 en función del pH. □: MALVERN; ○: ZETAMETER.

no esféricas se produce también una rotación, dando lugar a curiosas trayectorias en el seno de un campo eléctrico homogéneo (Refs. [50]). En el dispositivo de microelectroforesis, tales peculiaridades son imperceptibles (de hecho, las partículas se observan sólo como puntos luminosos, siendo imposible la detección de su forma con un microscopio óptico). Sin embargo, es posible que afecten al patrón de intensidad recogido por el dispositivo MALVERN, dando lugar a diferentes valores de movilidad, ya que este dispositivo sólo tiene en cuenta el movimiento térmico y de traslación debido al campo. Ha de tenerse en cuenta la mayor sensibilidad de este dispositivo. La observación visual puede promediar de algún modo estas variaciones. Por el contrario, tales variaciones pueden aparecer como fluctuaciones en la función de autocorrelación de la luz dispersada que el dispositivo MALVERN interpreta, en todo caso, como modificaciones en la movilidad electroforética.

En la Fig. 7.3 se presentan los datos experimentales de movilidad electroforética y potencial  $\zeta$  para las suspensiones Hem1 y Hem2 en

disolución 0.5 mM de  $\text{NaClO}_4$ . Los iones  $\text{Cl}^-$  se adsorben fácilmente en la superficie de estas partículas, razón por la cual se utilizó el ión  $\text{ClO}_4^-$ , que posee una conductividad límite equivalente similar ( $67.4 \text{ Scm}^2/\text{eq}$ ). Para calcular el potencial  $\zeta$  se usó la Ec. de Smoluchowski:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m \zeta}{\eta} \quad (7.1)$$

Los motivos son (i) no es posible el uso del modelo de O'Brien (Ref. [51]) ya que éste es válido para partículas esféricas; (ii) el modelo de Fair y Anderson (Ref. [134]) no introduce ninguna corrección por ser uniforme la distribución de carga (ver Apéndice B) y (iii) el modelo de O'Brien y Ward (Ref. [135]) que tiene en cuenta la no esfericidad y la deformación de la DCE al aplicar un campo eléctrico apenas se desvía de las predicciones de la ecuación de Smoluchowski para potenciales  $\zeta$  inferiores a 100 mV (ver Apéndice B).

Puede observarse que prácticamente no hay diferencias entre ambos sistemas. La carga de la partícula es fuertemente dependiente del pH y por tanto la movilidad y el potencial  $\zeta$ .

### 7.1.2 Método del cuadrupolo

En las Figs. 7.4 se muestran los resultados de medidas dieléctricas de las suspensiones Hem1 para distintos valores de pH en un intervalo de frecuencia de 3 kHz hasta 1 Ghz. Para baja frecuencia se utilizó el método del cuadrupolo. En la Fig. 7.5 se muestra la correspondiente parte imaginaria. Las pérdidas óhmicas son tan elevadas que no se puede obtener con ninguna precisión aceptable las pérdidas dieléctricas.

En la Fig. 7.4 se representa además el mejor ajuste a cada valor de pH para las suspensiones Hem1. El incremento dieléctrico se obtuvo mediante el ajuste a una curva Cole-Cole (Ec. A.2). El motivo de usar esta función es que dado que las partículas no son esféricas no se puede ajustar a la función del modelo de Dukhin y Shilov (Ec. A.5). Además, no es posible utilizar la forma

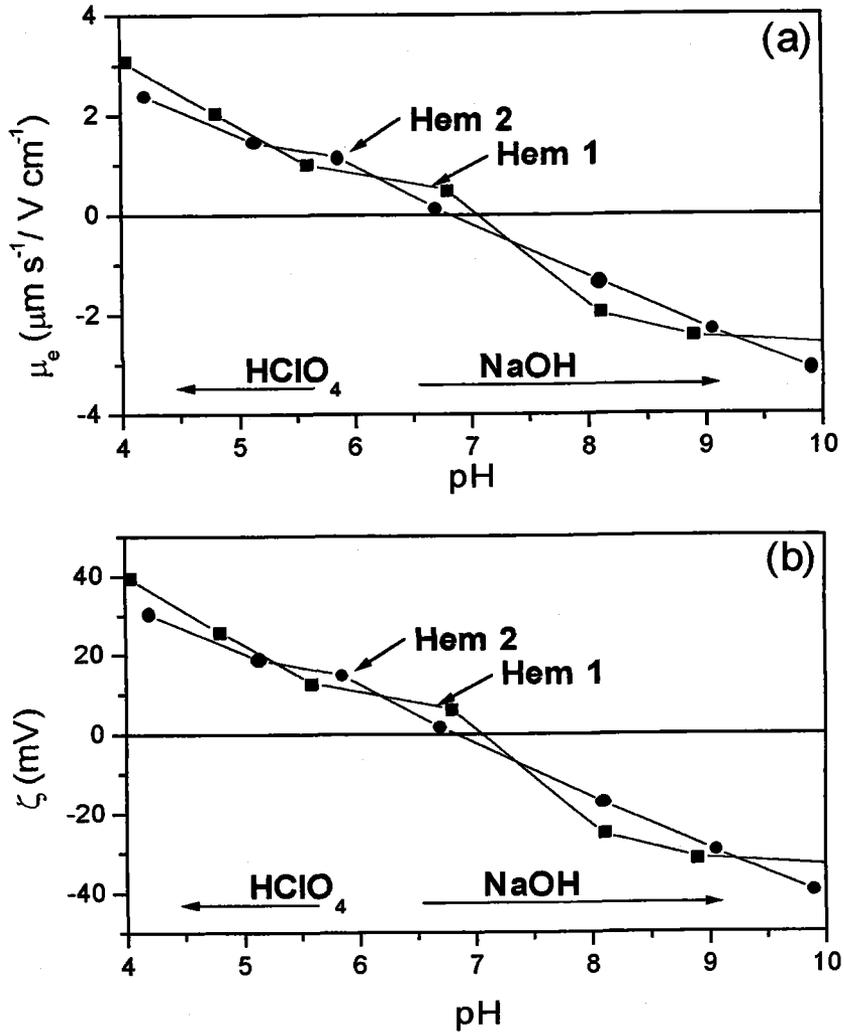


Figura 7.3: (a) Movilidad electroforética y (b) potencial  $\zeta$  de las suspensiones Hem1 y Hem2 en función del pH.

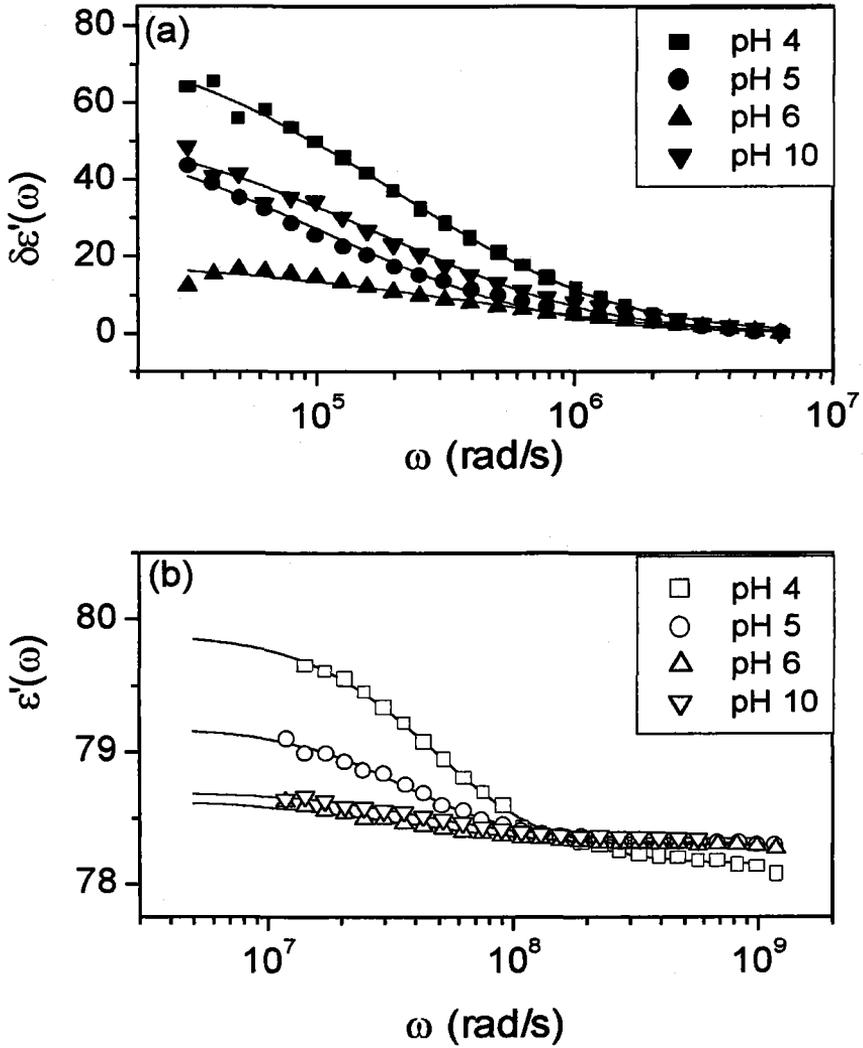


Figura 7.4: Espectro completo de la parte real de la constante dieléctrica de las suspensiones Hem1. (a) Baja frecuencia; (b): Alta frecuencia.

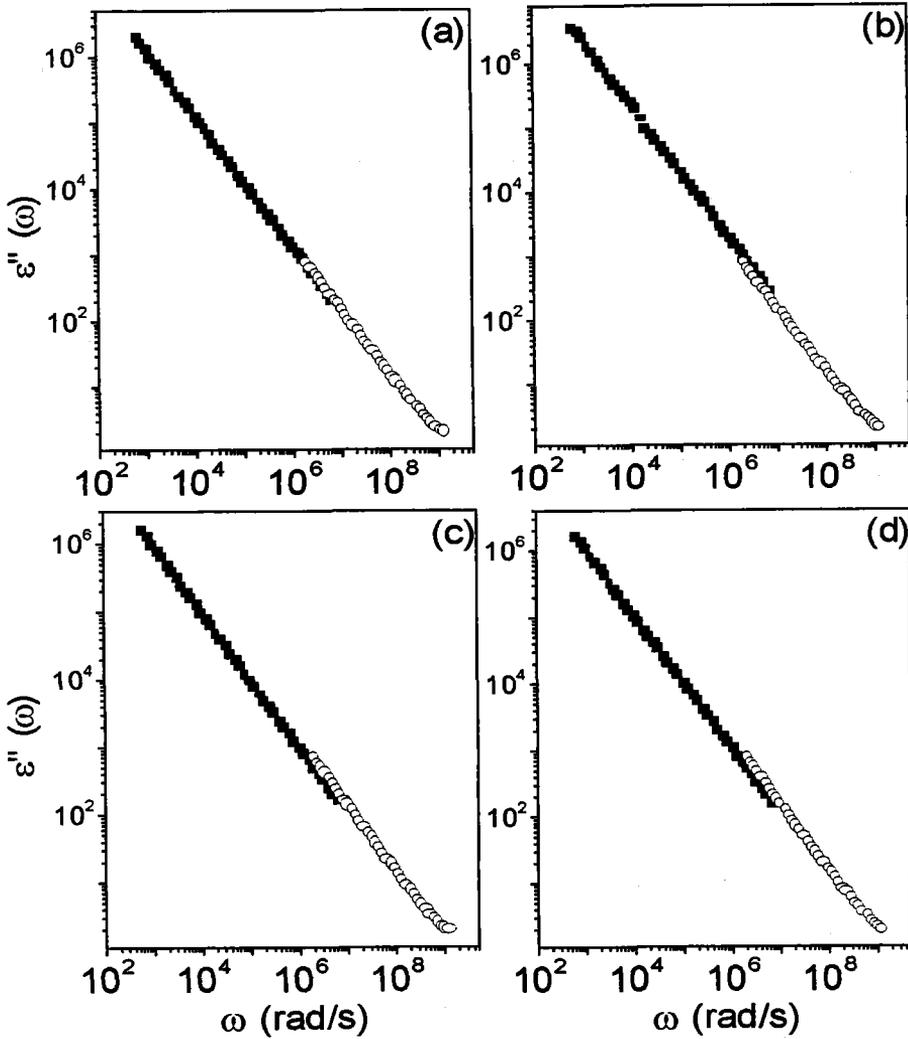


Figura 7.5: Espectro completo de la parte imaginaria (pérdidas óhmicas y pérdidas dieléctricas) de la constante dieléctrica de las suspensiones Hem1. (a): pH 4; (b): pH 5; (c): pH 6; (d) pH 10.

funcional descrita en el modelo de partículas esferoidales (Ref. [55, 56]), ya que la separación de los procesos de relajación asociados a cada orientación de la partícula ocurren prácticamente a igual frecuencia (la razón de aspecto  $a/b$  es 1.6). Los parámetros del mejor ajuste se muestran en la tabla 7.1. En general, observamos que el incremento dieléctrico aumenta conforme nos alejamos del punto isoelectrico (pH 7-8). Esto se debe a que cuanto mayor sea la carga de la partícula, independientemente del signo, el módulo del coeficiente dipolar, y por tanto, el incremento dieléctrico aumentan. El valor del tiempo característico no se ajusta a las predicciones de la Ec. 3.25. Hay que tener en cuenta que dicha ecuación es válida para partículas esféricas. El tiempo característico aquí determinado es un promedio entre el tiempo característico de dos procesos de relajación que presumiblemente tienen lugar.

En alta frecuencia se observa también un decrecimiento del incremento dieléctrico cuando nos acercamos al punto isoelectrico. Al disminuir la carga, disminuye la conductividad superficial. Dado que  $K_p \propto K^\sigma$ , la conductividad equivalente de la partícula también disminuye y por tanto la acumulación iónica en la interfase que produce la dispersión MWO (la partícula se hace más "transparente" al campo). Nos acercamos al punto de isoconductividad, punto en el que la conductividad de la partícula es igual a la del medio; no se produce acumulación de carga en la interfase y por tanto el dipolo asociado a dicha acumulación responsable de la relajación MWO es nulo. El tiempo característico, al igual que en la dispersión  $\alpha$ , es un promedio entre los tiempos característicos de ambos procesos de relajación. Además, aumenta conforme nos acercamos al punto isoelectrico.

Como vemos en la Fig. 7.6, el tiempo característico (calculado a partir del modelo detallado en la sección 3.3.1) disminuye conforme aumenta la conductividad superficial. Dichas variaciones son más pronunciadas para partículas poco alargadas, como es el caso particular de Hem1. Se observa

además, que la diferencia entre  $\tau_{\parallel}$  y  $\tau_{\perp}$  es notable para partículas con una razón de aspecto grande y elevada conductividad superficial; esto justifica que no se observen dos relajaciones bien diferenciadas, sino una única relajación con un valor elevado del parámetro  $\alpha$  de la función de ajuste A.2. Los valores inusuales encontrados para dicho parámetro se justifican bien teniendo en cuenta que la existencia de dos relajaciones de tiempos característicos similares aparece como una única curva de relajación pero de mayor anchura.

El valor de  $\epsilon_{\infty}$  se ha obtenido con una precisión que alcanza a la tercera cifra significativa. De acuerdo con la teoría expuesta en la sección 3.3.1, dicho valor se relaciona con la constante dieléctrica de la partícula y el medio y la fracción de volumen mediante la siguiente expresión:

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_m + \epsilon_{\infty,\parallel} + 2\epsilon_{\infty,\perp}$$

con

$$\epsilon_{\infty,\parallel} = \frac{\phi E}{3 D_{\parallel}}$$

$$\epsilon_{\infty,\perp} = \frac{\phi E}{3 D_{\perp}}$$

$$E = \epsilon_m(\epsilon_p - \epsilon_m)$$

$$D_{\parallel,\perp} = \epsilon_m(1 - A_{\parallel,\perp}) + A_{\parallel,\perp}\epsilon_p$$

donde  $\epsilon$  son la parte real de la constante dieléctrica y  $A_{\parallel,\perp}$  son los factores despolarización para la partícula esferoidal orientada paralela o perpendicular al campo. Aplicando esta ecuación encontramos que la constante dieléctrica de la partícula es aproximadamente 35, valor algo mayor al encontrado en la bibliografía ( $\epsilon_p = 25$ : Ref. [89]). Estas diferencias

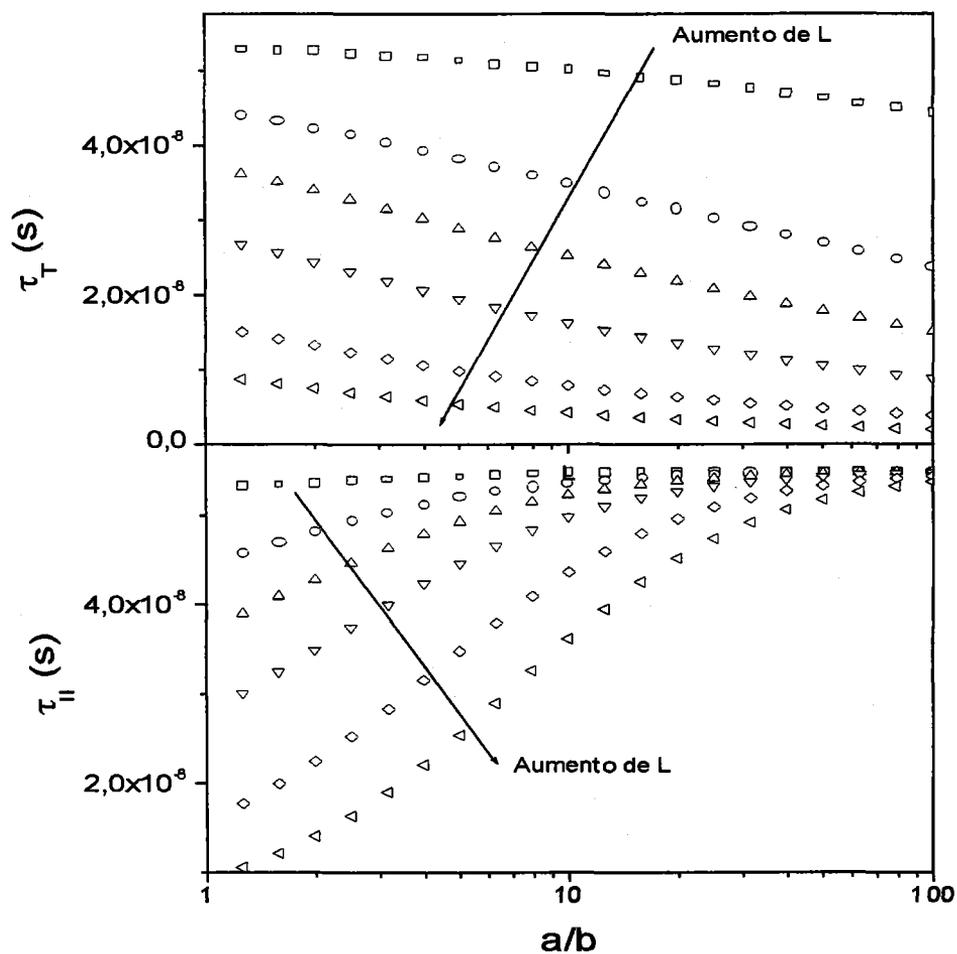


Figura 7.6:  $\tau_{\parallel}$  y  $\tau_{\perp}$  en función de la relación de aspecto  $a/b$  para distintos valores de la conductividad superficial.

Tabla 7.1: Parámetros del mejor ajuste a una curva Cole-Cole de los resultados experimentales de baja y alta frecuencia de las suspensiones Hem1.

Baja frecuencia				
pH	$\delta\epsilon(0)$	$\tau_\alpha$ ( $\mu\text{s}$ )		
5	$87.7\pm 1.3$	$1.98\pm 0.12$		
6	$64.2\pm 0.20$	$4.8\pm 0.4$		
7	$22.6\pm 0.5$	$1.59\pm 0.14$		
10	$61.8\pm 1.9$	$2.8\pm 1.3$		
Alta frecuencia				
pH	$\delta\epsilon(0)$	$\tau_{MWO}$ (ns)	$\epsilon_\infty$	$\alpha$
4	$1.77\pm 0.06$	$21.2\pm 0.9$	$78.134\pm 0.014$	$0.077\pm 0.020$
5	$0.88\pm 0.03$	$27.6\pm 1.2$	$78.306\pm 0.007$	$0.055\pm 0.021$
6	$0.36\pm 0.08$	$28\pm 9$	$78.234\pm 0.006$	$0.18\pm 0.6$
10	$0.348\pm 0.023$	$23.5\pm 1.5$	$78.343\pm 0.007$	$0.06\pm 0.04$

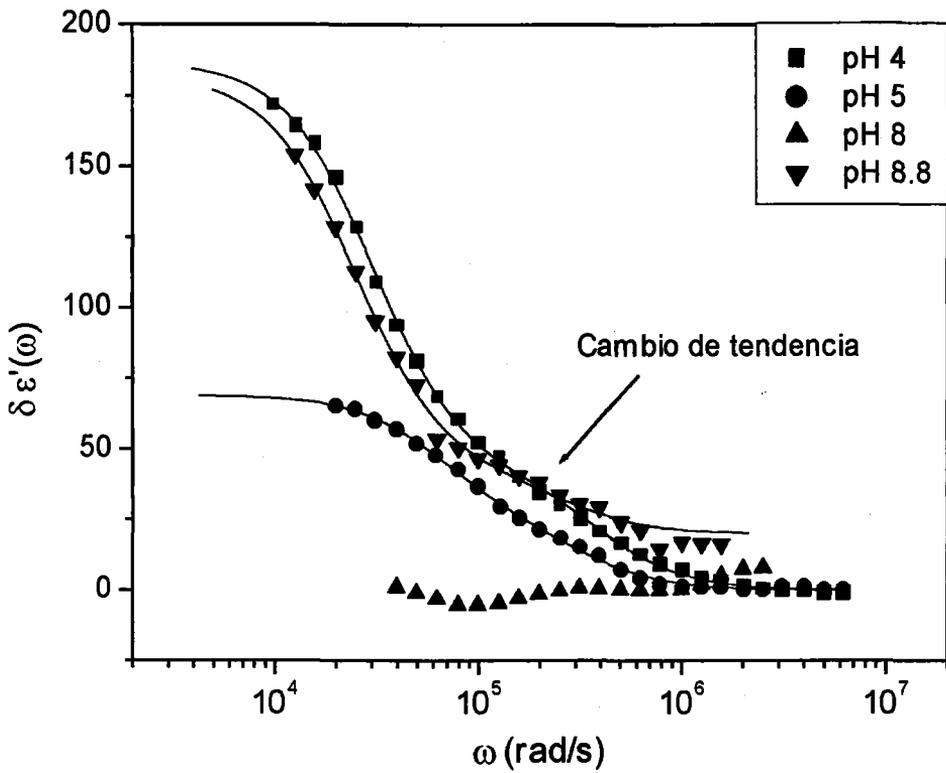


Figura 7.7: Espectro de baja frecuencia de la parte real de la constante dieléctrica de las suspensiones Hem2. Fracción de volumen: 1%.

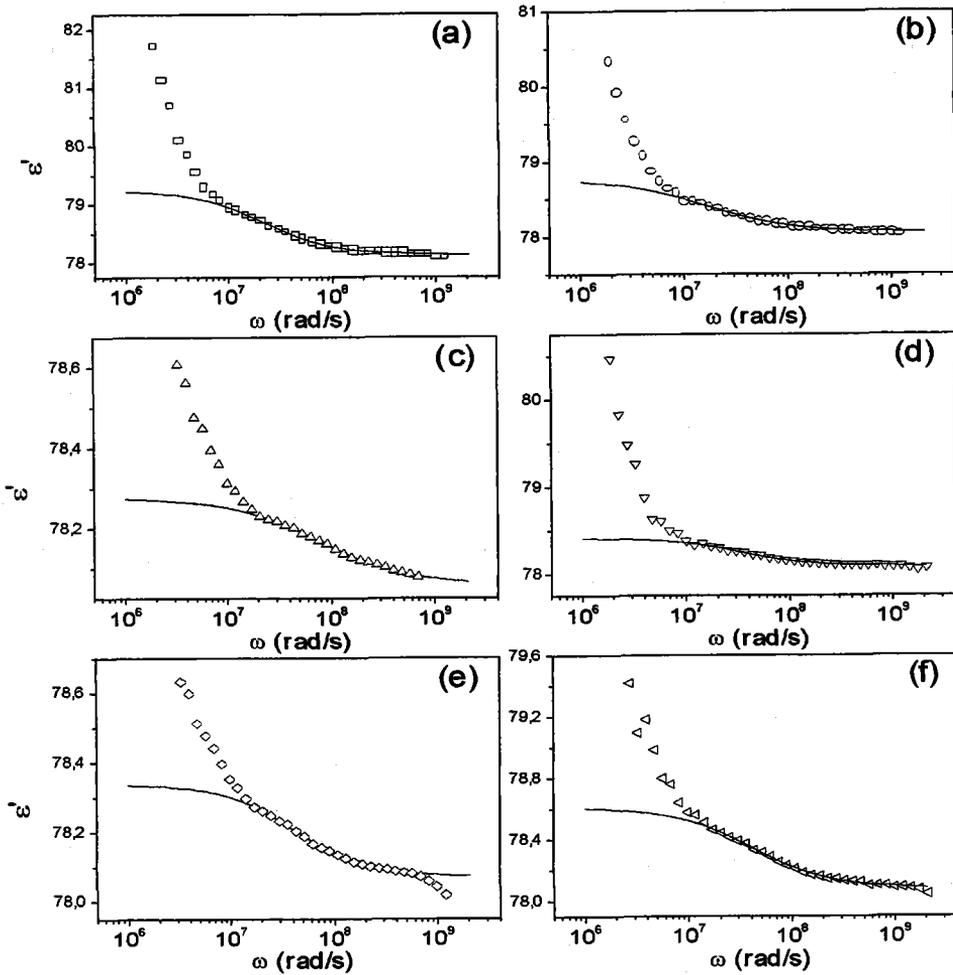


Figura 7.8: Espectro de alta frecuencia de la parte real de la constante dieléctrica de las suspensiones Hem2. Fracción de volumen: 0.8%. (a): pH 4; (b): pH 5; (c): pH 6; (d) pH 8; (e) pH 8.8; (f) pH 10.

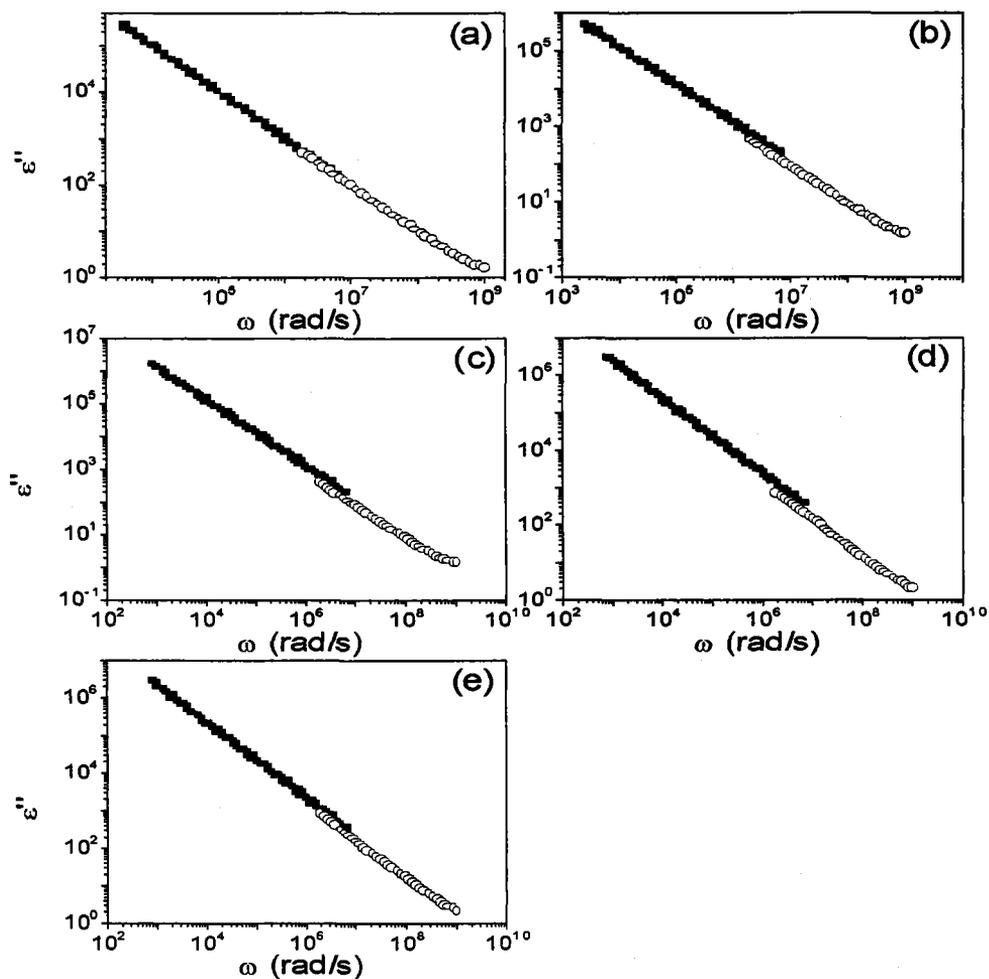


Figura 7.9: Espectro completo de la parte imaginaria (pérdidas óhmicas y pérdidas dieléctricas) de la constante dieléctrica de las suspensiones Hem2. (a): pH 4; (b): pH 5; (c): pH 6; (d) pH 8; (e) pH 8.8

pueden justificarse en el error experimental en la determinación de la fracción de volumen.

En las Figs. 7.7 y 7.8 se representa la parte real de la constante dieléctrica de las suspensiones Hem2 junto al mejor ajuste a cada valor de pH. Para el espectro de alta frecuencia se separó cada curva para una mejor visualización.

En la Fig. 7.9 se representa la parte imaginaria de la constante dieléctrica (pérdidas óhmicas y dieléctricas). Observamos en ella que en frecuencias intermedias (es decir de alta frecuencia en el espectro de baja y de baja frecuencia en el espectro de alta) los valores no coinciden. Estas diferencias no se observaban en el caso del látex de poliestireno (mostrado en el capítulo anterior) donde la suspensión medida era la misma para ambos intervalos de frecuencia, lo cual indica que las diferencias en la preparación de las suspensiones utilizadas en el caso de la hematita pudieran ser la razón de esta discrepancia. Por otro lado, las pérdidas óhmicas son tan elevadas que el análisis de las pérdidas dieléctricas es inviable a través de esta magnitud.

Respecto a la parte real (Fig. 7.7), es de notar en baja frecuencia la existencia de un proceso de relajación secundario a frecuencias en torno a 300000 rad/s. Por ello, el ajuste se realizó mediante dos curvas de tipo Debye de la forma:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_1(0) - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\epsilon_2(0) - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_2} \quad (7.2)$$

Dicho ajuste se muestra, junto al de alta frecuencia (función Cole-Cole), en la tabla 7.2.

En líneas generales, de nuevo se reproduce el comportamiento creciente al alejarse del punto isoelectrónico. La explicación física es la misma que para el caso de las suspensiones Hem1. Además, a baja frecuencia encontramos que el incremento dieléctrico  $\delta\epsilon_1(0)$  es mayor que  $\delta\epsilon_2(0)$ . El primero ocurre a frecuencia menor que el segundo, con lo cual podemos asociar  $\delta\epsilon_1(0)$  y  $\tau_1$

al proceso de relajación de la polarización de concentración en torno a las partículas orientadas paralelas al campo. Estas partículas dan lugar a un desfase mayor en el coeficiente dipolar, por lo cual su tiempo característico y  $\delta\epsilon_1(0)$  son mayores. El proceso asociado a las partículas perpendiculares al campo se produce a frecuencias mayores (tiempo característico menor) y su contribución al incremento dieléctrico total es doble, pues hay dos posibles orientaciones perpendiculares al campo. Por tanto,  $\delta\epsilon_2(0) = 2\delta\epsilon_{\perp}$ .

El análisis de los tiempos característicos es más claro en el caso de la derivada logarítmica, ya que con este método es más factible la separación de los dos picos de absorción, mientras que en la parte real de la constante dieléctrica ambas relajaciones aparecen solapadas de tal manera que lo que se observa es un cambio en la tendencia de la curva (señalado con una flecha en la Fig. 7.7). Por ello, es más interesante el análisis mediante el método de la derivada logarítmica, lo cual se hace en el siguiente apartado.

Respecto a los parámetros de la relajación de alta frecuencia, el comportamiento de  $\delta\epsilon(0)$  de nuevo se corresponde con el hecho de que a mayor carga mayor conductividad superficial y por tanto mayor acumulación de carga en la interfase partícula-disolución cuando se aplica el campo eléctrico. Con el valor de  $\epsilon_{\infty}$  se obtiene  $\epsilon_p = 27$ , más acorde con el valor bibliográfico. Es de destacar que el comportamiento de los resultados no se ajusta a una curva Debye, sino que son curvas de mayor anchura, como muestra el valor del parámetro  $\alpha$ .

Hay que mencionar, por último, que se han omitido los ajustes para ciertos valores de pH:

- Punto isoelectrico. Debido a la alta densidad de las partículas, la agregación y precipitación en las proximidades de este pH se producía en unos segundos, haciéndose imposible su medida.
- pH próximo al punto isoelectrico. la precisión de los datos no

Tabla 7.2: Parámetros del mejor ajuste a la Ec. 7.2 y una función Cole-Cole de los resultados experimentales de baja y alta frecuencia de las suspensiones Hem2.

Baja frecuencia				
pH	$\delta\epsilon_1(0)$	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$\delta\epsilon_2(0)$	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )
4	$145.5 \pm 1.4$	$32.6 \pm 0.7$	$41.5 \pm 1.2$	$2.55 \pm 0.13$
5	$45 \pm 3$	$14.8 \pm 1.2$	$24 \pm 3$	$3.1 \pm 0.4$
8.8	$141 \pm 7$	$40 \pm 4$	$21 \pm 5$	$3.8 \pm 1.3$
Alta frecuencia				
pH	$\delta\epsilon(0)$	$\tau$ (ns)	$\epsilon_\infty$	$\alpha$
4	$1.13 \pm 0.03$	$44.7 \pm 2.0$	$78.129 \pm 0.005$	$0.181 \pm 0.013$
5	$0.731 \pm 0.09$	$64 \pm 14$	$78.053 \pm 0.007$	$0.278 \pm 0.04$
6	$0.221 \pm 0.015$	$13.1 \pm 0.9$	$78.058 \pm 0.005$	$0.29 \pm 0.04$
8	$0.329 \pm 0.03$	$31 \pm 4$	$78.090 \pm 0.005$	$0.174 \pm 0.04$
8.8	$0.270 \pm 0.014$	$23.6 \pm 1.5$	$78.070 \pm 0.003$	$0.19 \pm 0.03$
10	$0.549 \pm 0.023$	$24.3 \pm 1.6$	$78.072 \pm 0.04$	$0.24 \pm 0.02$

es suficiente en algunos casos para la observación de la relajación dieléctrica.

### 7.1.3 Método de la derivada logarítmica

En la Fig. 7.10 se muestran las pérdidas dieléctricas obtenidas a partir del método de la derivada logarítmica para las suspensiones Hem1. En la parte de baja frecuencia (Fig. 7.10a) puede observarse que la contribución de la polarización de electrodos se encuentra completamente solapada con el pico de absorción de la relajación  $\alpha$  en algunos valores de pH. En estos casos es imposible eliminar dicha contribución. Sin embargo, a pH 4, 5 y 7 se pudo eliminar la contribución de la EP ajustando los datos de baja frecuencia

a una curva del tipo  $A\omega^{-m}$ . En estos casos es de destacar la anchura del pico cuya cresta aparece achatada (ver Fig. 7.11), lo cual indica la existencia de dos procesos de relajación  $\alpha$ . Este segundo proceso de relajación  $\alpha$  de amplitud mucho menor podría ser la explicación de la cola de alta frecuencia observado en el espectro de la Fig. 7.11, que se manifiesta en un valor del parámetro  $b$  del ajuste mediante la función  $\varepsilon''_D(HN)$  menor que la unidad. La separación entre ambos picos es más clara en el espectro de alta frecuencia y para el caso de partícula muy cargada (pH 4 y 5). Los parámetros del mejor ajuste se muestran en la Tabla 7.3.

Por último, si comparamos los parámetros obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales de  $\varepsilon'$  con los del ajuste de  $\varepsilon''_D$  (Tablas 7.1 y 7.3), tanto en alta como en baja frecuencia, observamos que existen pocas discrepancias en el valor de  $\delta\varepsilon(0)$  encontrado. En el caso de alta frecuencia, además, los tiempos característicos prácticamente coinciden. En baja frecuencia, los tiempos críticos difieren notablemente. El motivo se desconoce.

En la Fig. 7.12 se muestra el espectro de  $\varepsilon''_D$  de baja frecuencia para las suspensiones Hem2. En este caso, tal y como predice el modelo de Grosse y cols. (Ref. [55, 56]) y como se mostró en las Figs. 3.11 y 3.12, la separación entre ambos procesos de relajación es más clara, tanto más cuanto menor es la conductividad superficial en la DCE y mayor la razón de aspecto  $a/b$  entre los ejes. En este caso no es posible el ajuste mediante una única curva de relajación, por lo cual se optó por usar una curva de la forma:

$$\varepsilon''_D = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'_\parallel(HN)}{\partial \ln \omega} - 2 \frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'_\perp(HN)}{\partial \ln \omega} \quad (7.3)$$

donde  $\varepsilon'_\parallel(HN)$  ( $\varepsilon'_\perp(HN)$ ) es la parte real de la función Havriliak-Negami (Ec. A.4) donde los parámetros  $\delta\varepsilon_\parallel(0)$  ( $\delta\varepsilon_\perp(0)$ ) y  $\tau_\parallel$  ( $\tau_\perp$ ) caracterizan la relajación  $\alpha$  asociada a las partículas con el eje de simetría orientado paralelamente (perpendicularmente) al campo. Los resultados se muestran

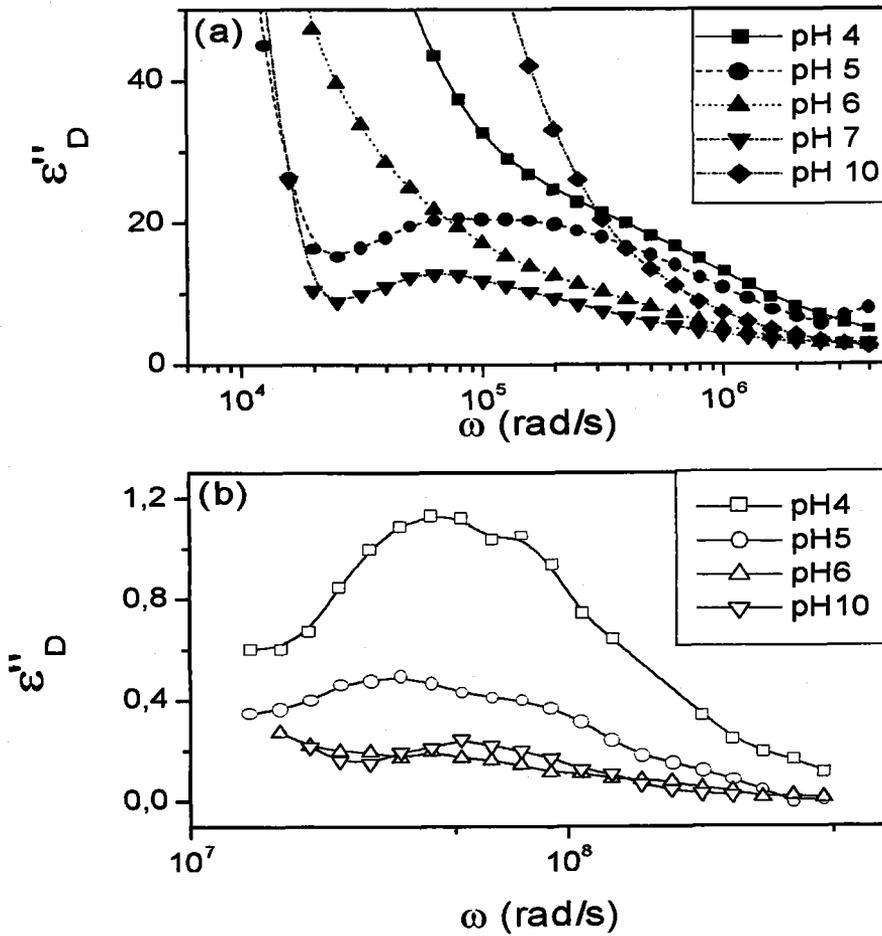


Figura 7.10: Espectro de (a) baja y (b) alta frecuencia de  $\epsilon''_D$  de las suspensiones Hem1.

Tabla 7.3: Parámetros del mejor ajuste a la Ec. 5.39 de los resultados experimentales de  $\varepsilon''_D$  en el espectro de baja y alta frecuencia de las suspensiones Hem1.

Baja frecuencia					
pH	$\delta\varepsilon(0)$	$\tau_\alpha$ ( $\mu\text{s}$ )	$a$	$b$	$\tau_{\text{máx}}$ ( $\mu\text{s}$ )
5	$72.3 \pm 0.9$	$4.5 \pm 0.9$	$0.531 \pm 0.017$	$1.49 \pm 0.16$	11.4
6	$43.9 \pm 1.2$	$20.5 \pm 1.8$	$0.69 \pm 0.03$	$0.78 \pm 0.07$	16.2
7	$29.0 \pm 0.4$	$22.3 \pm 0.7$	$1.00 \pm 0.02$	$0.411 \pm 0.009$	13.2
Alta frecuencia					
pH	$\delta\varepsilon(0)$	$\tau_{MWO}$ (ns)	$a$		
4	$1.83 \pm 0.03$	$20.4 \pm 0.3$	$0.908 \pm 0.009$		
5	$0.88 \pm 0.03$	$26.5 \pm 0.9$	$0.862 \pm 0.017$		
6	$0.32 \pm 0.03$	$25 \pm 3$	$0.87 \pm 0.03$		
10	$0.258 \pm 0.007$	$18.6 \pm 0.3$	$1.056 \pm 0.012$		

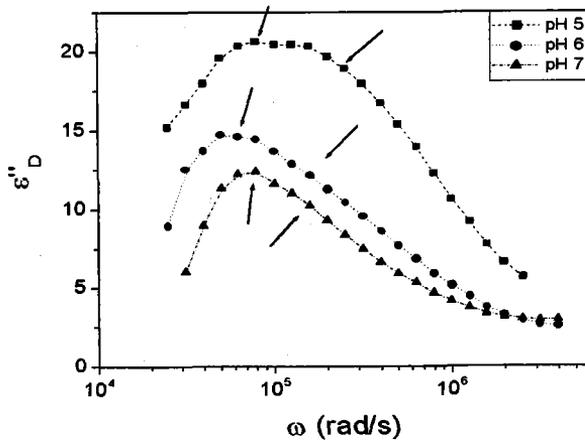
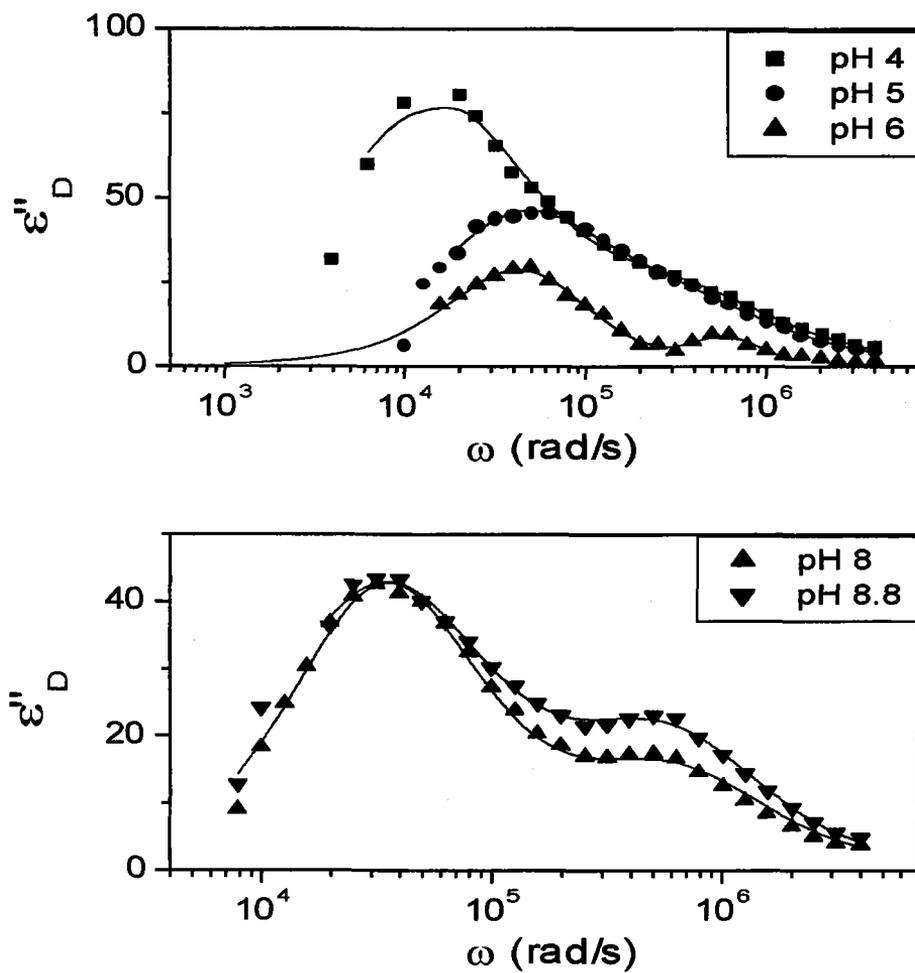


Figura 7.11: Espectro de baja frecuencia de  $\epsilon''_D$  tras eliminar la contribución de la polarización de electrodos de las suspensiones Hem1.

en la Tabla 7.4.

En la Fig. 7.13 se muestran los resultados en el caso de alta frecuencia. De nuevo, y a pesar de la pequeña amplitud de la dispersión, puede observarse la existencia de dos relajaciones a frecuencias críticas distintas. La existencia de un segundo proceso de relajación produce una cola a frecuencias por encima de la frecuencia crítica del primer proceso, lo cual se manifiesta en el ajuste en un valor de  $b < 1$  (parámetro que mide la asimetría). La determinación del tiempo característico lleva implícito un error elevado debido a que realmente no hay un único  $\tau$ , si bien no es posible la determinación experimental de ambos. Dada la resolución del dispositivo de medida de alta frecuencia (sección 4.2.3) no es posible el ajuste de estos datos con dos curvas de relajación.

Figura 7.12: Espectro de baja frecuencia de  $\epsilon''_D$  de las suspensiones Hem2.

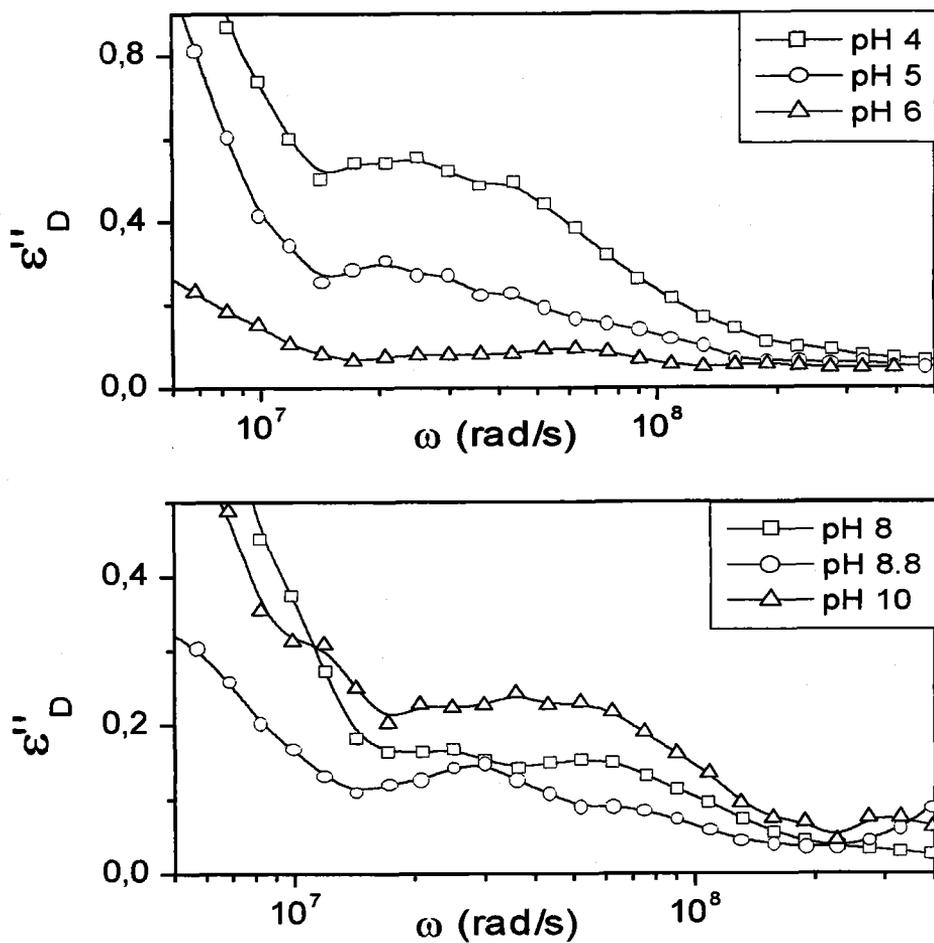
Figura 7.13: Espectro de alta frecuencia de  $\epsilon''_D$  de las suspensiones Hem2.

Tabla 7.4: Parámetros del mejor ajuste a la Ec. 7.3 (baja frecuencia) y Havriliak-Negami (alta frecuencia) de los resultados experimentales de  $\epsilon''_D$  en el espectro de las suspensiones Hem2.

Baja frecuencia				
pH	$\delta\epsilon_{\parallel}(0)$	$\tau_{\parallel} (\mu s)$	$\delta\epsilon_{\perp}(0)$	$\tau_{\perp} (\mu s)$
4	181.7±1.9	70.2±1.7	19.4±0.7	2.88±0.22
5	89±4	23.1±0.5	15.6±1.7	2.88±0.22
6	46.3±2.0	20±4	2.9±0.8	1.7±0.3
8	71.7±1.8	28.7±0.3	12.1±0.9	1.63±0.06
8.8	83±4	29.6±0.7	15.3±1.2	1.71±0.08
Alta frecuencia				
pH	$\delta\epsilon(0)$	$\tau_{MWO} (ns)$	a	b
4	1.10±0.05	43±5	0.82±0.05	1.00±0.12
5	0.526±0.015	68±4	1.015±0.001	0.568±0.022
6	0.238±0.019	49±9	0.98±0.16	0.36±0.15
8	0.37±0.06	46±11	0.83±0.17	0.8±0.3
8.8	0.233±0.009	55±4	1.042±0.001	0.58±0.04
10	0.47±0.04	39±8	0.91±0.12	0.75±0.21

Tabla 7.5: Conductividad superficial y potencial  $\zeta$  de las suspensiones Hem1 a distintos valores de pH obtenidos a partir de medidas dieléctricas y el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55,56]) y a partir de medidas electroforéticas y la ecuación de Smoluchowski.

pH	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma}$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta_{\alpha}$ (mV)	$\zeta_{\mu}$ (mV)
5	-0.089	0.44	0.35	68.5	26
6	-0.082	0.34	0.25	58.6	13
7	-0.06	0.15	0.091	34.6	6
10	0.28	-0.11	1.67	-60.9	-32

#### 7.1.4 Cálculo de la conductividad superficial y potencial zeta

##### Relajación alfa

En el caso de Hem1, no fue posible la obtención por separado de las contribuciones de las partículas orientadas paralela y perpendicularmente al campo. Por ello, se compara los valores promedio. En la tabla 7.5 se detalla la conductividad superficial obtenida mediante el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55,56]) a partir del incremento dieléctrico de la relajación  $\alpha$  obtenido mediante el método del cuadrupolo y mediante el método de la derivada logarítmica. Se muestra además el potencial  $\zeta$  calculado con la Ec. de Bikerman ( $\zeta_{\alpha}$ ). Es importante notar que dado que  $D^+ = D^-$ , es importante conocer el signo de la carga. Para ello se tiene en cuenta que para pH menor que 8 la partícula es positivo y negativa en caso contrario. Esto se obtiene a partir de medidas electroforéticas, ya que con la técnica LFDD no es posible conocer el signo de la carga de la partícula (si bien se observa un cambio de tendencia en  $\delta\epsilon(0)$  que se justifica en el cambio de signo de la partícula). En la última columna se exponen los resultados de movilidad electroforética ( $\zeta_{\mu}$ ). En la tabla 7.6 se muestran los resultados encontrados para las suspensiones Hem2. En la primera parte se usó el

Tabla 7.6: Conductividad superficial y potencial  $\zeta$  de las suspensiones Hem2 a distintos valores de pH obtenidos a partir de medidas dieléctricas y el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55,56]) y a partir de medidas electroforéticas y la ecuación de Smoluchowski.

pH	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma}$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta_{\alpha}$ (mV)	$\zeta_{\mu}$ (mV)
$\delta\epsilon_{\parallel}$					
4	-0.12	6.87	6.75	194.8	30.5
5	-0.11	2.63	2.52	148	18.7
6	-0.11	1.44	1.33	119	14.9
8	2.00	-0.15	1.86	-147	-10.2
8.8	2.32	-0.15	2.17	-154	-26.4
$\delta\epsilon_{\perp}$					
4	-0.08	0.35	0.27	60.5	30.5
5	-0.07	0.279	0.20	52.5	18.7
6	-0.04	0.076	0.037	20.3	14.9
8	0.14	-0.08	0.056	-39.4	-10.2
8.8	0.167	-0.09	0.076	-44.5	-26.4

incremento dieléctrico del primer pico de absorción y en la segundo el incremento dieléctrico del segundo pico de absorción. En general se observa que el potencial  $\zeta$  obtenido mediante medidas dieléctricas es superior al obtenido con medidas electroforéticas. Si se analiza con más detalle el caso de las suspensiones Hem2, vemos que la conductividad superficial predicha por cada uno de los picos de absorción es distinta. El motivo puede estar de nuevo en la EP, cuya contribución a baja frecuencia es muy elevada y reduce la precisión de los datos del primer pico de absorción. Sin embargo, el segundo pico, relacionado con las partículas orientadas perpendicularmente al campo y para los casos de partículas poco cargadas (pH 6 y 8) se encuentra completamente separado del primer pico y de la EP. En este caso, el potencial

zeta obtenido también es mayor en módulo que el que se obtiene a partir de medidas electroforéticas. Por lo tanto, no toda la conductividad superficial calculada corresponde con los iones de la parte hidrodinámicamente móvil de la DCE, sino que los iones en la capa de estancamiento también se mueven (y de hecho se ha observado que la movilidad iónica en esta capa es 0.7 veces la movilidad lejos de la partícula, Ref. [50]) y contribuyen a la conductividad en la DCE.

### Relajación MWO

En la tabla 7.7 se muestran los resultados experimentales de conductividad superficial y potencial  $\zeta$  calculados a partir de medidas de alta frecuencia para las suspensiones Hem1 y Hem2. Dada la gran similitud entre los parámetros de la relajación MWO ajustados a las medidas de  $\varepsilon'$  y  $\varepsilon''_D$  se presentan sólo los resultados a partir de las medias obtenidas con cada método. Los valores que se obtienen con este método son, comparados con los obtenidos mediante medidas de baja frecuencia, mucho mayores en módulo. En este caso particular, la amplitud de la relajación MWO es muy pequeña y está dentro del margen de error del dispositivo. Sin embargo, puede observarse que se reproducen los mismos comportamientos.

## 7.2 Teflón

En el capítulo anterior estudiamos el efecto de la movilidad del coión sobre la constante dieléctrica de suspensiones. Los sistemas estudiados fueron Aquacoat y Teflón. Éste último consta de partículas de forma no esférica, tal y como se mostró en la Fig. 4.14. Por ello, a la hora de calcular los parámetros característicos de su DCE es más riguroso el uso del modelo de Grosse y cols. (Refs. [55, 56]). Con ello encontramos la conductividad y potencial  $\zeta$  que se detallan en la tabla 7.8. Se hizo uso del hecho conocido

Tabla 7.7: Conductividad superficial y potencial  $\zeta$  de las suspensiones de hematita a distintos valores de pH obtenidos a partir de medidas dieléctricas de alta frecuencia.

pH	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma}$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta$ (mV)
Hem1				
4	-0.118	8.01	7.89	203
5	-0.115	3.3	3.22	159
6	-0.11	1.75	1.64	128
10	1.75	-0.15	1.61	-140
Hem2				
4	-0.11	2.25	2.14	140
5	-0.11	1.13	1.03	108
6	-0.098	0.68	0.58	86
8	0.91	-0.14	0.78	-110
8.8	0.71	-0.13	0.58	-99
10	1.07	-0.14	0.92	-117

Tabla 7.8: Conductividad superficial y potencial  $\zeta$  de las suspensiones de teflón a distintos valores de concentración y para las dos sales utilizadas obtenidos a partir de medidas dieléctricas (Cap. 6) y el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55,56]) y a partir de medidas electroforéticas y la ecuación de Smoluchowski..

c (mM)	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma}$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta_{\alpha}$ (mV)	$\zeta_{\mu}$ (mV)
NaCl					
0.1	0.040	-0.030	0.010	-28.4	-53
1	0.95	-0.19	0.76	-96.2	-70
NaSa					
0.1	0.046	-0.020	0.025	-31.7	-51.5
1	0.33	-0.09	0.23	-55	-63

de que su carga es negativa. Encontramos el resultado sorprendente de un aumento del módulo del potencial  $\zeta$  al aumentar la concentración. Dado que la DCE es más delgada a mayor concentración, el potencial debería disminuir. El momento dipolar inducido por la presencia de partículas bajo la acción de un campo eléctrico aumenta al aumentar la concentración. El campo eléctrico generado por dicho momento dipolar tiene a largas distancias de la partícula sentido opuesto al campo aplicado y lo compensa parcialmente. Al aumentar la conductividad superficial aumenta el arrastre electroosmótico que frena a la partícula, con lo cual la movilidad debería disminuir. Sin embargo, ocurre lo contrario. La existencia de un extremal en el potencial al aumentar la concentración (un mínimo para partículas negativas y un máximo para partículas positivas) ha sido encontrado por otros autores. Midmore y cols. (Ref. [7]) encuentran que si se tiene en cuenta la conductividad adicional en la capa de estancamiento tal extremal desaparece y el potencial  $\zeta$  varía monótonamente.

### 7.3 Arcillas

Debido a sus particulares propiedades eléctricas superficiales y estructura cristalina, la mayoría de las arcillas poseen una gran capacidad de intercambio iónico. La distribución de carga en la superficie es anisótropa: mientras que las caras tienen carga negativa independiente del pH, las aristas pueden ser positivas o negativas, dependiendo del pH.

Dada la forma irregular de las partículas, no hay modelos teóricos capaces de explicar su espectro de relajación dieléctrica, a pesar de la importancia de las suspensiones de arcilla en muy diferentes campos, fundamentales y tecnológicos. Debido a la dificultad de interpretación de resultados, pocos estudios se han dedicado a la espectroscopía dieléctrica de suspensiones de arcilla, aunque deben mencionarse algunas contribuciones significativas (Refs. [136, 137]).

El propósito de este apartado es proporcionar nuevos datos de LFDD para suspensiones de NaMt, en el intervalo de frecuencias de 0.5kHz a 1GHz, con especial énfasis en el papel que juega el pH y la fracción de volumen en la estabilidad y la interacción entre partículas suspendidas. La interpretación de los resultados sobre el incremento dieléctrico y la frecuencia crítica mostrará que esas magnitudes están íntimamente relacionadas con los distintos comportamientos de las cargas en las caras y en las aristas cuando se varía el pH.

Enfocaremos esta sección desde diversos ángulos. En primer lugar se mostrarán los datos de movilidad electroforética y los resultados de potencial  $\zeta$  que se obtienen con el modelo de Fair y col. (Ref. [134]). Al igual que en capítulo anterior estudiaremos la conductividad superficial que corresponde a los resultados experimentales de LFDD y MWO, en este caso aplicando los modelos estudiados en el cap. 3 para partículas no esféricas. Para ello supondremos que las suspensiones utilizadas son sistemas monodispersos

y diluidos de partículas esferoidales achatadas con una razón de aspecto  $r = 0.093$  y semiejes  $a = 97.3$  nm y  $b = 1052.5$  nm. La distribución de potencial  $\zeta$  será (Fig. B.1):

$$\zeta = \begin{cases} \zeta_c & z < -z_0 \\ \zeta_a & -z_0 < z < z_0 \\ \zeta_c & z > z_0 \end{cases}$$

con  $z_0 = 32.7$  nm. Estos valores se obtuvieron modelando la partícula como un disco de radio  $1 \mu\text{m}$  y espesor  $0.07 \mu\text{m}$  y aplicando el modelo de Fair y col. (Ref. [134]) descrito en el Apéndice B.

Bajo este enfoque analizaremos los resultados de baja frecuencia (cuadrupolo y derivada logarítmica) y alta frecuencia (parte real de la constante dieléctrica y derivada logarítmica). A pesar de presentar carga superficial no uniforme no contemplado en dichos modelos, son aplicables ya que el parámetro que determina la relajación de alta y baja frecuencia es la conductividad superficial, la cual es una magnitud "efectiva", es decir, las inhomogeneidades de la superficie se manifestarán únicamente en el valor de dicha conductividad sin afectar al modelo. Sin embargo, a la hora de calcular el potencial  $\zeta$  ya no será posible el uso de la ecuación de Bickerman. De hecho, rigurosamente hablando, el potencial  $\zeta$  es el potencial en el plano de deslizamiento, superficie en la cual dicha magnitud varía y por tanto habría que hablar de una "distribución de potencial  $\zeta$ ". La ecuación de Bickerman proporciona en este caso algún tipo de promedio de dicha distribución.

Discutiremos finalmente los resultados respecto a los correspondientes a medidas electroforéticas. Dado que la densidad de carga es no uniforme en la superficie de la arcilla, el modelo idóneo para el estudio de este sistema es el proporcionado por Fair y col. (Ref. [50, 134]) (Apéndice B).

### 7.3.1 Resultados de movilidad

En la Fig. 7.14a se muestran los datos experimentales de movilidad electroforética. Para encontrar el potencial  $\zeta$  nos basamos en el modelo de Fair y col. (Ref. [134]). Este modelo relaciona la distribución de potencial  $\zeta$  (es decir,  $\zeta_c$  y  $\zeta_a$ ). Sin embargo, mediante medidas electroforéticas obtenemos tan sólo un parámetro, la movilidad, a distintos valores de pH. Basándonos en la estructura de la arcilla, una hipótesis razonable es suponer que la carga de las caras (y por tanto,  $\zeta_c$ , ya que las medidas se hicieron a fuerza iónica constante) no depende del pH. Por tanto, en principio podemos obtener la variación del potencial  $\zeta_a$  con el pH, ya que:

$$\frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \mu_e = [1 - \tilde{z}_0 + \frac{3}{8} \gamma^\perp + \frac{1}{8} \gamma^\parallel] \zeta_c + (\tilde{z}_0 - \frac{3}{8} \gamma^\perp - \frac{1}{8} \gamma^\parallel) \zeta_a$$

donde  $\gamma^{\parallel,\perp}$  se detallan en el Apéndice B. Sin embargo, no se pueden obtener valores absolutos. Una posibilidad es hacer la hipótesis de que el punto isoeléctrico de las aristas está en pH 7 (Ref. [138]). Entonces, encontramos que a dicho pH la única contribución a la movilidad proviene de las caras. Con ello podemos calcular el valor de  $\zeta_c$  y  $\zeta_a$  para cada valor de pH. En la Fig. 7.14b se representan los potenciales calculados mediante la ecuación de Smoluchowski, y los calculados mediante el modelo de Fair y col. ( $\zeta_c$ ,  $\zeta_a$ ). Además se representa el promedio entre  $\zeta_c$  y  $\zeta_a$ , promedio pesado por el área de la superficie donde se localiza dicho potencial.

Como principal conclusión observamos que el potencial  $\zeta$  promedio del modelo de Fair y col. (Ref. [134]), el potencial de las caras y el potencial calculado mediante la ecuación de Smoluchowski son diferentes. Puede verse los potenciales del modelo son sistemáticamente menores que el valor que proporciona la ecuación de Smoluchowski. Además, la carga de las aristas hace disminuir el potencial promedio de una manera significativa.

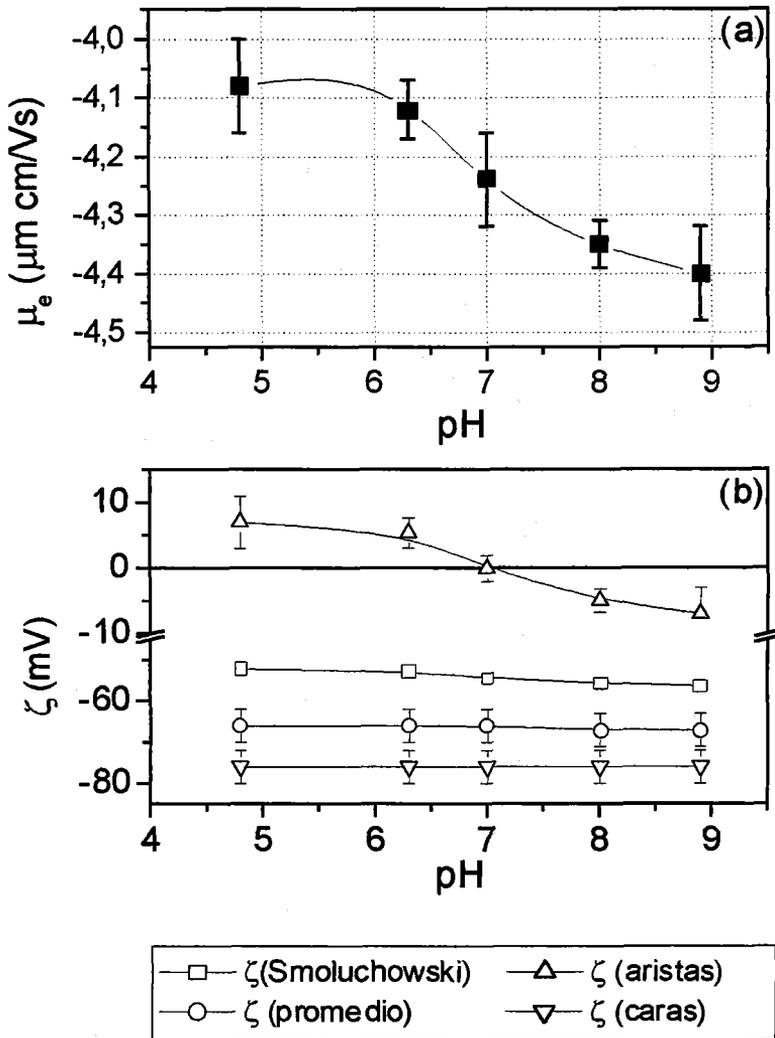


Figura 7.14: Movilidad (a) y potencial  $\zeta$  (b) en función del pH de las suspensiones de arcilla.

### 7.3.2 Parte real de la constante dieléctrica

En la Fig. 7.15 se representa la parte real de la constante dieléctrica de baja y alta frecuencia. Puede observarse que en el intervalo de frecuencias donde son posibles las medidas con ambos dispositivos (célula de conductividad y línea coaxial de transmisión) las curvas prácticamente coinciden. Además, al aumentar la fracción de volumen observamos que el incremento dieléctrico de baja frecuencia y de alta frecuencia aumentan. En las tablas 7.9 y 7.10 se muestran los parámetros del mejor ajuste de ambas relajaciones por separado. Dada la pequeña magnitud de la relajación MWO no es posible el ajuste de la curva completa (baja y alta frecuencia) mediante una única ecuación. Para los datos de baja frecuencia se usó la función Cole-Cole (Ec. A.2) y para los datos de alta frecuencia se usó:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\delta\varepsilon(0)}{1 + (i\omega\tau_{MWO})^{1-\alpha}} + A\omega^{-m}$$

donde el último sumando tiene en cuenta tanto la EP como la cola de alta frecuencia de la relajación  $\alpha$ .

En principio el valor de  $\varepsilon_\infty$  en el ajuste de baja frecuencia debe coincidir con el valor de  $\delta\varepsilon(0) + \varepsilon_\infty$  del ajuste de alta frecuencia. Si se observa la tabla comprobamos que esto no es así. Sin embargo, podemos comprobar que la cola de alta frecuencia en la curva de baja frecuencia y la cola de baja frecuencia en la curva de alta frecuencia prácticamente coinciden. Esta discrepancia en los parámetros de ajuste se debe a que la función Cole-Cole no reproduce bien la forma de las curvas experimentales. Las diferencias son pequeñas comparadas con la enorme amplitud de la relajación  $\alpha$ , pero no con la amplitud de la relajación MWO. En la Fig. 7.16 se muestra un ejemplo. En ella, los puntos son los datos experimentales de la suspensión de arcilla a pH 5 y de concentración  $\phi = 0.2\%$ . La línea es el mejor ajuste a una curva Cole-Cole. Puede observarse que el error cometido es del orden de la amplitud de la relajación MWO.

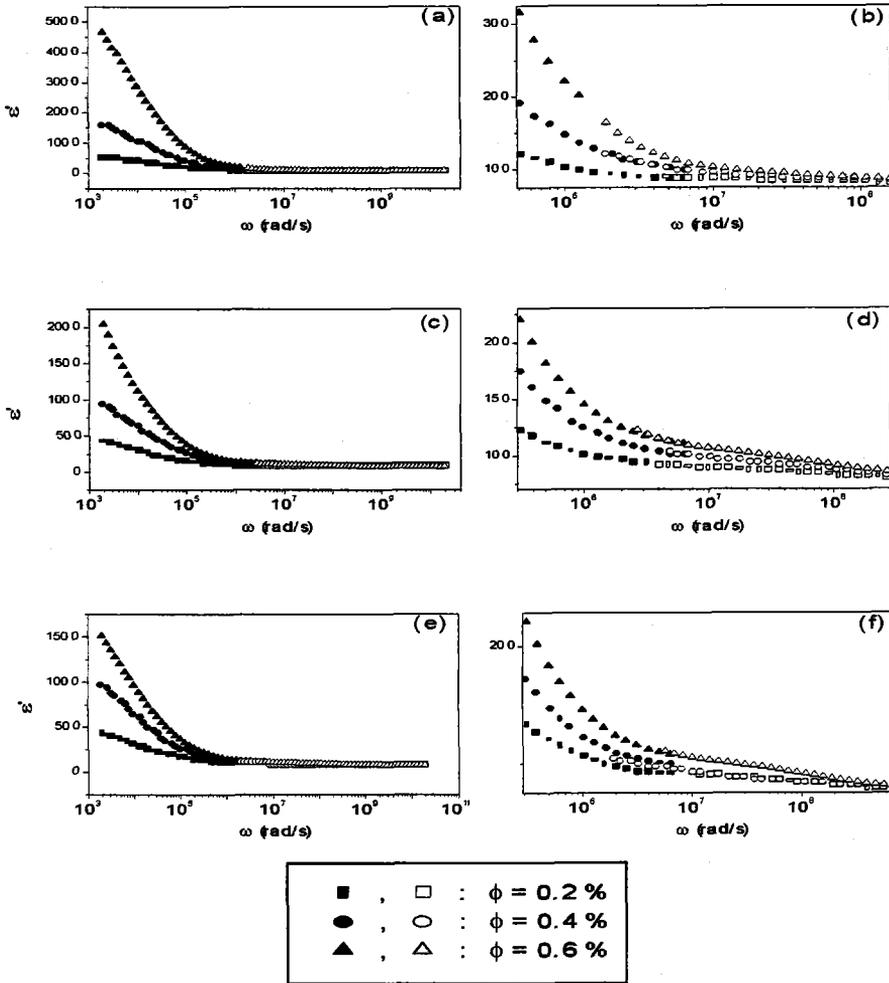


Figura 7.15: Espectro completo de la constante dieléctrica de las suspensiones de arcilla.  $[\text{NaCl}] = 10^{-4}$ . (a), (b): pH = 5; (c), (d): pH 7; (e), (f): pH 9.

Tabla 7.9: Parámetros del mejor ajuste a una curva Cole-Cole de los resultados experimentales de baja frecuencia de las suspensiones de arcilla.

pH	$\epsilon_{\infty}$	$\delta\epsilon(0)$	$\tau_{\alpha}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\alpha$
$\phi = 0.2\%$				
5	70±2	610±10	59±2	0.43±0.01
7	78±1	512±10	146±7	0.44±0.01
9	80±2	500±16	110±10	0.48±0.01
$\phi = 0.4\%$				
5	53±4	2047±20	93±3	0.43±0.01
7	72±2	1200±70	123±6	0.45±0.01
9	76±2	1244±20	123±3	0.43±0.01
$\phi = 0.6\%$				
5	33±10	6070±100	116±5	0.39±0.01
7	32±9	3900±300	450±9	0.47±0.01
9	68±3	2070±30	149±6	0.44±0.01

Tabla 7.10: Parámetros del mejor ajuste a una curva Cole-Cole de los resultados experimentales de alta frecuencia de las suspensiones de arcilla.

pH	$\epsilon_{\infty}$	$\delta\epsilon(0)$	$\tau_{MWO}$ (ns)	$\alpha$
$\phi = 0.2\%$				
5	$77.5 \pm 0.15$	$9.8 \pm 0.4$	$6.1 \pm 0.6$	$0.34 \pm 0.02$
7	$78.06 \pm 0.17$	$12.3 \pm 0.5$	$10.9 \pm 0.4$	$0.31 \pm 0.02$
9	$77.8 \pm 0.5$	$13.2 \pm 1.1$	$9.2 \pm 0.8$	$0.33 \pm 0.05$
$\phi = 0.4\%$				
5	$76.94 \pm 0.17$	$17.0 \pm 0.5$	$6.24 \pm 0.20$	$0.29 \pm 0.02$
7	$76.9 \pm 0.3$	$24.2 \pm 0.8$	$10.7 \pm 0.4$	$0.33 \pm 0.02$
9	$76.7 \pm 0.6$	$23.6 \pm 1.4$	$6.5 \pm 0.4$	$0.29 \pm 0.03$
$\phi = 0.6\%$				
5	$76.22 \pm 0.23$	$23.5 \pm 0.6$	$5.93 \pm 0.21$	$0.29 \pm 0.02$
7	$74.2 \pm 0.5$	$34.5 \pm 2.2$	$11.5 \pm 1.4$	$0.48 \pm 0.02$
9	$76.4 \pm 0.5$	$19.8 \pm 1.5$	$7.7 \pm 0.8$	$0.37 \pm 0.04$

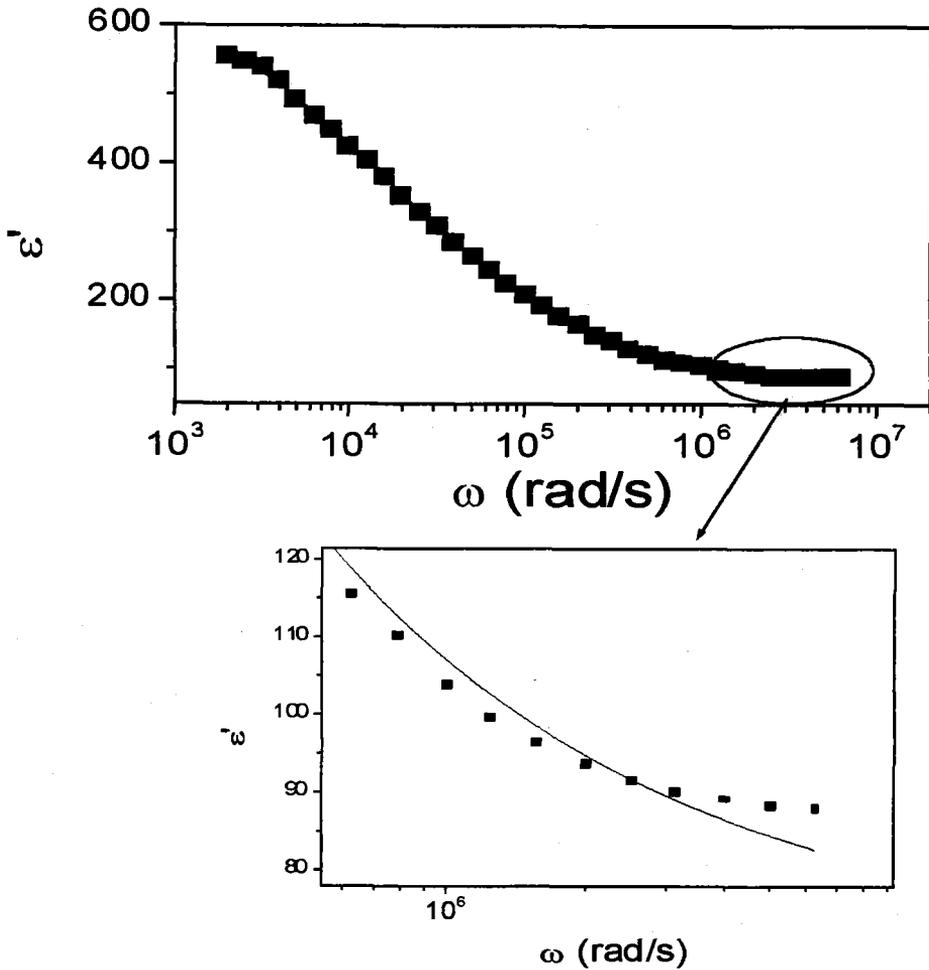


Figura 7.16: Parte real de la constante dieléctrica medida experimentalmente y ajuste mediante una función Cole-Cole de la suspensión de arcilla 0.2% y pH 5.

### Baja frecuencia

En la Fig. 7.17a se representa el comportamiento de  $\delta\epsilon(0)$  como función de  $\phi$  y a cada pH estudiado. El cambio con el pH del incremento dieléctrico (para una fracción de volumen dada) no se puede explicar sólo basándonos en variaciones del potencial  $\zeta$ , ya que dichos cambios son pequeños (Ref. [93]). De acuerdo con la teoría clásica de LFDD,  $\delta\epsilon(0)$  debe aumentar ligeramente desde pH 5 a pH 9 para una fuerza iónica dada. Sin embargo, en la Fig. 7.17a vemos la tendencia opuesta, con lo cual, debe usarse una descripción más completa de la DCE para explicar el comportamiento de la LFDD de la arcilla con el pH. En el caso de suspensiones diluidas, cuando se pueden desprestigiar las interacciones entre partículas, los procesos de relajación que sufre cada partícula son independientes de la presencia de vecinas. En estas condiciones, debería existir una relación lineal entre  $\delta\epsilon(0)$  y  $\phi$ , como se ha encontrado para otras suspensiones coloidales (Refs. [139,140]). En nuestro caso, sólo se encuentra una relación lineal para pH 9, con lo cual podemos concluir que a este pH y para las concentraciones de partícula estudiadas las interacciones entre partículas no son significativas. Sin embargo, a pH 7 aparece un comportamiento no lineal. Esto ocurre de manera más pronunciada a pH 5, lo cual sugiere que a este pH existe una fuerte interacción entre partículas vecinas. Esta particular dependencia puede explicarse como sigue: el potencial de las caras es negativo e independiente del pH, mientras que las aristas son positivas a pH ácido y negativas en disolución básica, estando el punto isoeléctrico cerca de pH 7 (Ref. [138]). Así, a pH 9 hay repulsión electrostática entre caras (C-C), aristas (A-A) y caras con aristas (C-A): la formación de geles es muy improbable. Las partículas tienden a permanecer como unidades individuales en suspensión. A pH 7, la carga eléctrica de las aristas será presumiblemente cercana a cero, con lo cual las interacciones atractivas (van der Waals) entre cara y arista explica la desviación de la linealidad observada en la Fig. 7.17a. Finalmente, caras

y aristas poseen carga de distinto signo a pH 5 por lo cual hay una gran probabilidad de formación de estructuras.

Estas características estructurales de las suspensiones de la NaMt son coherentes con el comportamiento de la frecuencia crítica con la fracción de volumen y pH mostrada en la Fig. 7.17b y Tabla 7.9. A pH 5 un aumento en la fracción de volumen da lugar a una disminución en la frecuencia crítica. De acuerdo con la ecuación:

$$\omega_a \sim \frac{D}{R^2}$$

donde ahora  $a$  es una longitud característica de la partícula, una disminución en la frecuencia característica (y para el mismo contraión) se debe a un aumento del tamaño efectivo de las partículas. Esto explica la disminución de la frecuencia crítica al aumentar la fracción de volumen a pH 5: desde el punto de vista de los resultados de LFDD, la estructuración del sistema se manifiesta en la tamaños de partícula aparentemente mayores y por tanto menores frecuencias características. Algo similar se observa a pH 7, aunque es necesario llegar a  $\phi = 0.6\%$  para observar la reducción en  $\omega_r$ . Sin embargo, a pH 9 se observa un comportamiento prácticamente independiente de la fracción de volumen. A este valor de pH la agregación es poco probable. Por otro lado, para un valor dado de  $\phi$  encontramos un mínimo en  $\omega_r$  a pH 7. Para explicar este peculiar comportamiento podemos acudir de nuevo a las propiedades estructurales de la NaMt. A pH 7, dado que las aristas no exhiben carga eléctrica, sólo las caras y su correspondiente atmósfera iónica contribuyen a los procesos de difusión que provocan la relajación  $\alpha$ . Conocida la frecuencia de relajación podemos estimar el tamaño medio de las caras de las partículas. Sin embargo, a pH ácido, las aristas están cargadas y rodeadas por su correspondiente DCE, con lo cual contribuirán también a LFDD. Dado que el tamaño asociado a las aristas es más pequeño que el correspondiente a las caras, es comprensible que la frecuencia crítica para las primeras sea mayor. Puede decirse que a pH 5 y pH 9 la frecuencia observada

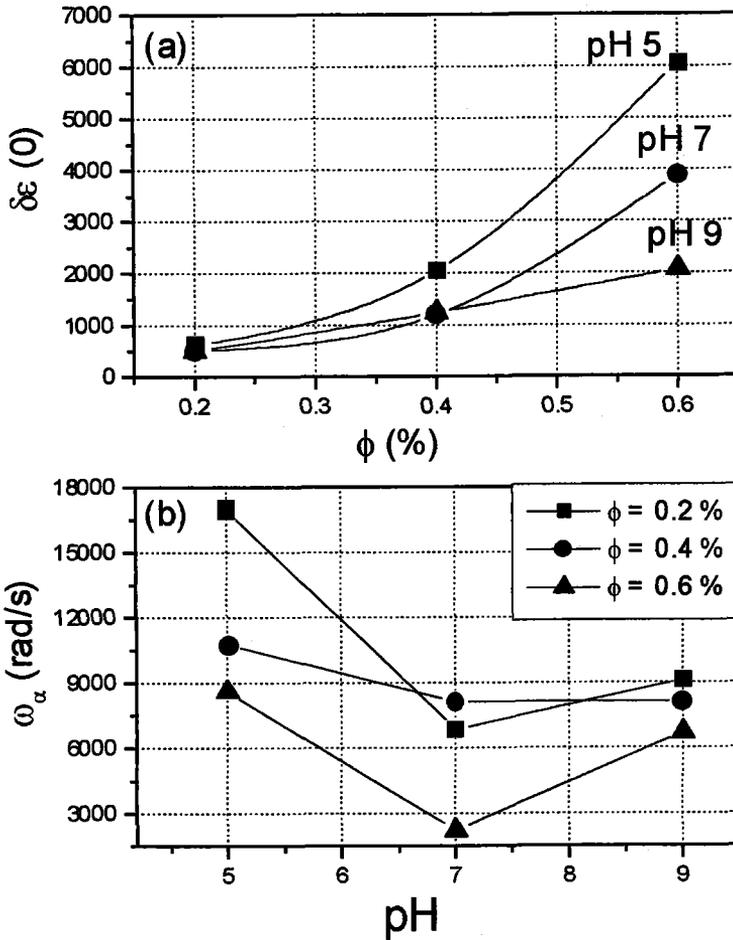


Figura 7.17: (a) Valores experimentales del incremento dieléctrico de baja frecuencia en función de la fracción de volumen para distintos valores de pH. (b) Valores experimentales de la frecuencia característica en función del pH para distintos valores de la fracción de volumen.

es algún promedio entre las contribuciones de ambos tipos de superficie. Por el contrario, a pH neutro sólo está presente la DCE de las caras. Se puede obtener más información si ajustamos los datos experimentales usando una combinación de dos funciones Cole-Cole:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\delta\varepsilon^{(c)}(0)}{1 + (i\omega\tau_c)^{1-\alpha}} + \frac{\delta\varepsilon^{(a)}(0)}{1 + (i\omega\tau_a)^{1-\alpha}} \quad (7.4)$$

donde  $\tau_c$  y  $\tau_a$  son los tiempos de relajación correspondientes a caras y aristas, respectivamente y sus contribuciones al incremento dieléctrico total se puede evaluar mediante  $\delta\varepsilon^{(c)}(0)$  y  $\delta\varepsilon^{(a)}(0)$  respectivamente. Hay una hipótesis implícita en el uso de esta ecuación y es que las contribuciones de caras y aristas (asociadas con sus respectivos tamaños y cargas superficiales) a la constante dieléctrica son independientes. Los parámetros del mejor ajuste se detallan en la Tabla 7.11. Como se observa, el parámetro  $\alpha$  (indicativo de la anchura de la relajación) es mayor (comparando las tablas 7.9 y 7.11) cuando todos los datos de la curva se discuten mediante un único proceso de relajación, sugiriendo una mejor descripción de las curvas de LFDD cuando se identifican los mecanismos responsables de forma apropiada.

La Fig. 7.18 muestra las curvas de ajuste en el caso de  $\phi = 0.2\%$  con la Ec. 7.4 para pH 5 y 9, mientras que los datos de pH 7 se han ajustado con un único tiempo de relajación. Además se muestra las contribuciones de caras y aristas por separado para pH 5 y 9. La relajación asociada a las aristas está caracterizada por una frecuencia crítica mayor que las caras. La contribución de las aristas es bastante diferente a pH 5 y 9, lo cual sugiere que el efecto de agregación entre partículas (que da lugar a partículas de tamaño aparentemente mayor) no puede separarse completamente en efectos individuales de aristas y caras. Nótese además (tabla 7.11 y Fig. 7.18) que a baja concentración de partículas, cuando las interacciones entre ellas son menos significativas, las contribuciones de las caras son similares a pH 5 y 9. Esta similitud no se encuentra para  $\phi = 0.6\%$  debido al mecanismo de agregación C-A: en estas condiciones,  $\delta\varepsilon(0)$  es mucho mayor a pH 5 que a

Tabla 7.11: Parámetros del mejor ajuste a la Ec. 7.4 de los resultados experimentales de baja frecuencia de las suspensiones de arcilla.

$\phi$	pH	$\epsilon_{\infty}$	$\delta\epsilon^{(c)}(0)$	$\tau_c$ ( $\mu\text{s}$ )
0.2%	5	77 $\pm$ 3	370 $\pm$ 15	146 $\pm$ 7
	7	78 $\pm$ 1	593 $\pm$ 8	146 $\pm$ 7
	9	85 $\pm$ 3	340 $\pm$ 20	146 $\pm$ 7
0.4%	5	71 $\pm$ 5	1480 $\pm$ 50	123 $\pm$ 3
	7	72 $\pm$ 2	1270 $\pm$ 20	123 $\pm$ 3
	9	77 $\pm$ 3	1200 $\pm$ 100	123 $\pm$ 3
0.6%	5	84 $\pm$ 9	4100 $\pm$ 150	450 $\pm$ 9
	7	32 $\pm$ 9	3900 $\pm$ 300	450 $\pm$ 9
	9	84 $\pm$ 2	1320 $\pm$ 20	450 $\pm$ 9
$\phi$	pH	$\delta\epsilon^{(a)}(0)$	$\tau_a$ ( $\mu\text{s}$ )	$\alpha$
0.2%	5	222 $\pm$ 8	12.8 $\pm$ 0.3	0.32 $\pm$ 0.03
	7	-	-	0.44 $\pm$ 0.01
	9	97 $\pm$ 13	6.5 $\pm$ 0.2	0.33 $\pm$ 0.04
0.4%	5	420 $\pm$ 30	13.7 $\pm$ 0.2	0.35 $\pm$ 0.02
	7	-	-	0.45 $\pm$ 0.01
	9	100 $\pm$ 40	17.9 $\pm$ 0.5	0.42 $\pm$ 0.03
0.6%	5	2680 $\pm$ 90	34.4 $\pm$ 0.1	0.30 $\pm$ 0.01
	7	-	-	0.47 $\pm$ 0.01
	9	850 $\pm$ 20	40.6 $\pm$ 0.3	0.38 $\pm$ 0.01

pH 9 (tabla 7.11).

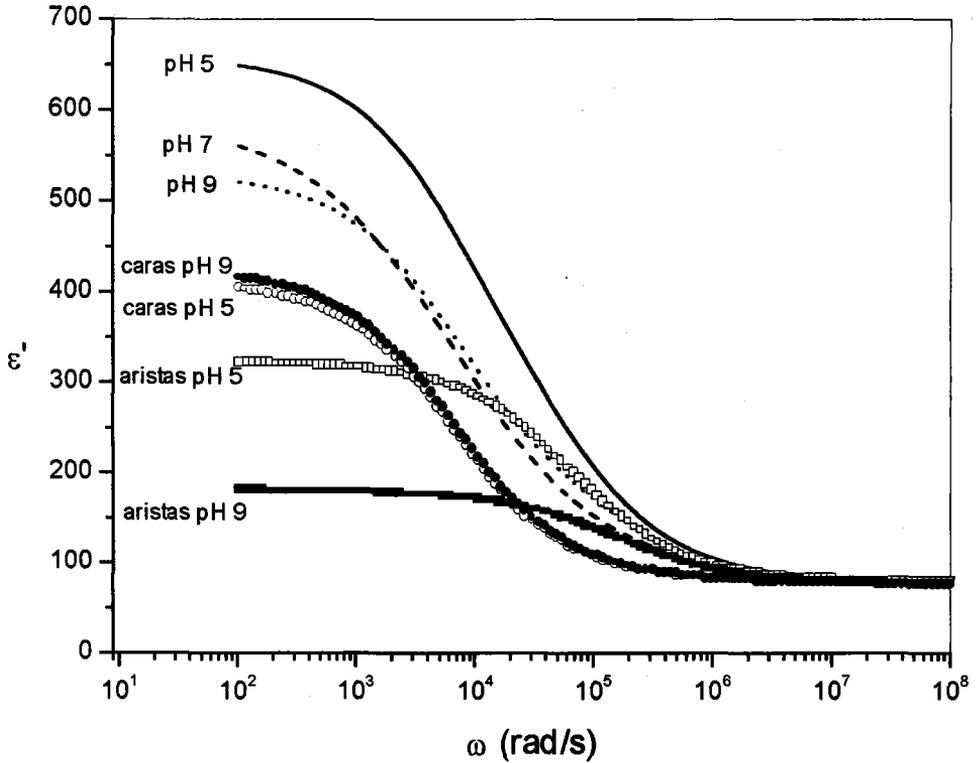


Figura 7.18: Contribuciones de cara y arista (ésta última ausente a pH 7 a la relajación total de las suspensiones de NaMt).

### Alta frecuencia

En la Fig. 7.19 se muestran los resultados de alta frecuencia de las suspensiones de arcilla para cuatro fracciones de volumen desde 0.2% hasta

0.8%. Se observa como en los demás sistemas estudiados que cumple a baja frecuencia un comportamiento del tipo  $A\omega^{-m}$  debido a la EP y la cola de alta frecuencia de la relajación  $\alpha$ . Por ello, el ajuste se realizó con la función Cole-Cole (Ec. A.2) sumado a un término que responda a dicha forma. En la Fig. 7.20 se representa el incremento dieléctrico de la relajación. En la Fig. 7.20a se observa un comportamiento lineal con la fracción de volumen, lo cual indica que la relajación MWO se ve poco afectada por la existencia de interacciones entre partículas. En la Fig. 7.20b comprobamos que el incremento dieléctrico, para una fracción de volumen dada, es máximo a pH 7, lo cual es coherente con el hecho de que la relajación MWO aumenta al disminuir el radio de partícula, pues aumenta la conductividad equivalente de la partícula. Así, a pH 5, donde la agregación es más probable, el tamaño aparente de partícula es mayor y por tanto, el incremento dieléctrico menor. La interpretación del tiempo característico no es tan directa, ya que éste disminuye al aumentar  $K_p$  (Ec. 3.10), y a pH 5 tanto la conductividad superficial  $K^\sigma$  como el radio aparente son mayores que a pH 7. Dado que a pH 7 y 9 la agregación es menos probable, puede entenderse que el tamaño aparente varía poco. Sin embargo la conductividad aumenta con el pH en este intervalo, lo cual hace decrecer el tiempo característico.

### 7.3.3 Método de la derivada logarítmica

#### Baja frecuencia

En la Fig. 7.22a, c y e se muestra los resultados de baja frecuencia. Además, en la Fig. 7.22b, d y f se muestra el mejor ajuste a la función  $\epsilon''_D(HN)$ . En la tabla 7.12 se muestran los correspondientes parámetros del ajuste. De nuevo se observa el mismo comportamiento en el caso de  $\delta\epsilon(0)$ , si bien la amplitud es mucho menor. Esto se ve más claro en la Fig. 7.23a donde se representa el

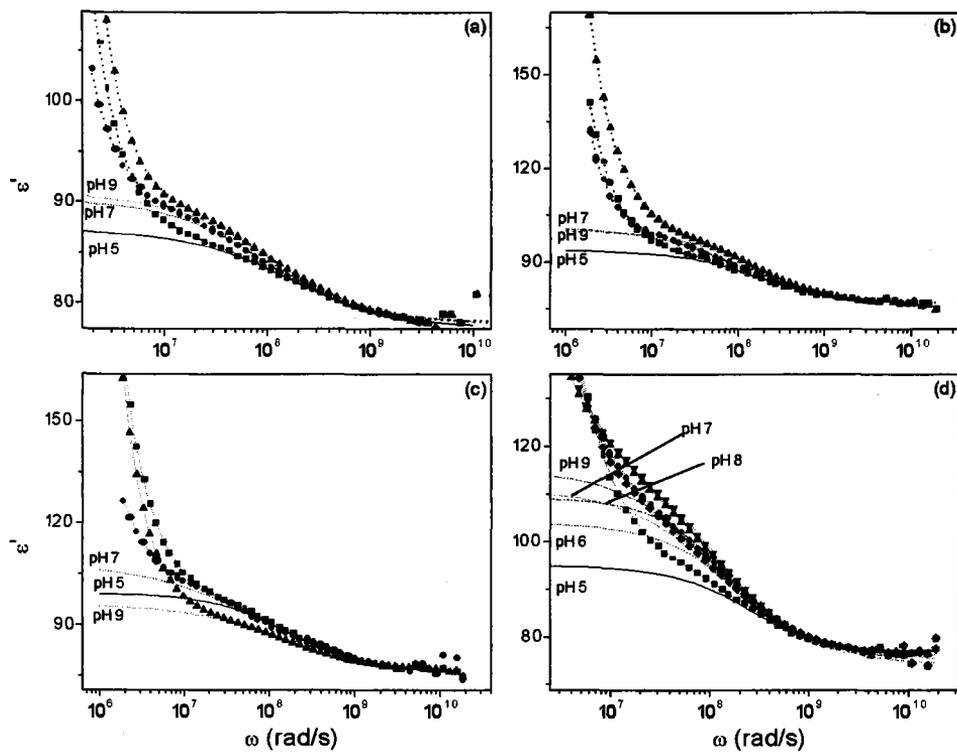


Figura 7.19: Espectro de alta frecuencia de la constante dieléctrica de las suspensiones de arcilla.  $[\text{NaCl}] = 10^{-4}$ . (a)  $\phi = 0.2\%$ ; (b):  $\phi = 0.4\%$ ; (c):  $\phi = 0.6\%$ ; (d):  $\phi = 0.8\%$ .

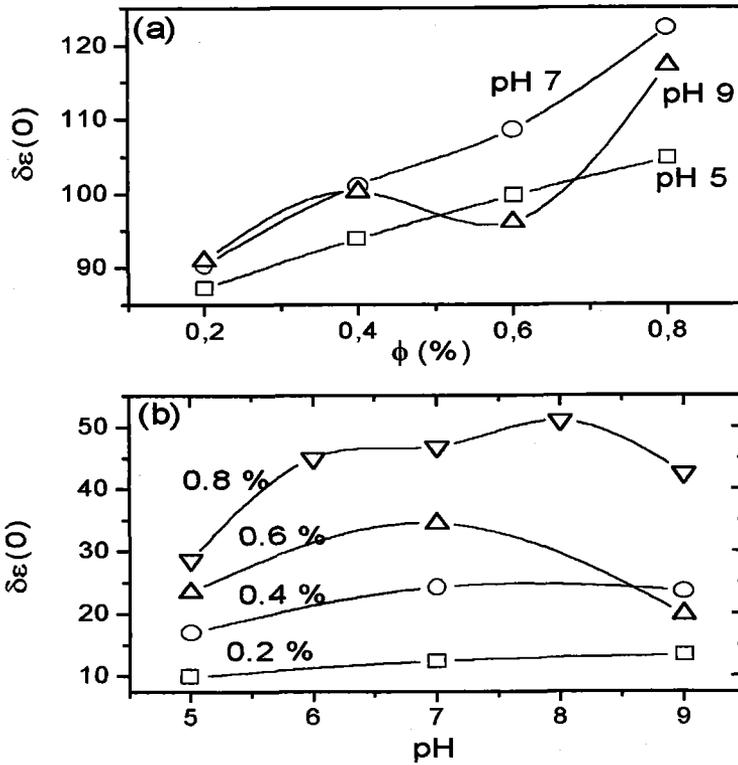


Figura 7.20: Resultados experimentales del incremento dieléctrico de alta frecuencia obtenido a partir de la parte real de la constante dieléctrica en función de (a) la fracción de volumen y (b) pH.

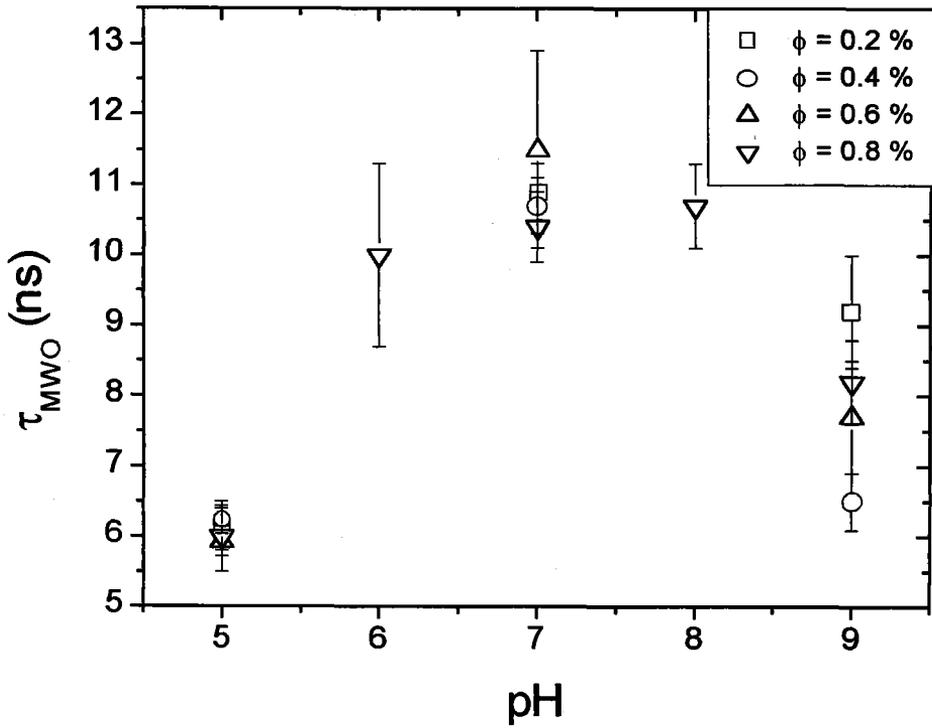


Figura 7.21: Resultados experimentales del tiempo característico obtenido a partir de la parte real de la constante dieléctrica de la relajación de alta frecuencia en función del pH.

Tabla 7.12: Parámetros del mejor ajuste a la función  $\epsilon_D''(HN)$  de los resultados experimentales de baja frecuencia de las suspensiones de arcilla.

$\phi$	pH	$\delta\epsilon(0)$	$\tau_\alpha$ ( $\mu\text{s}$ )	$a$	$b$
0.2%	5	354 $\pm$ 3	23.4 $\pm$ 1.0	0.757 $\pm$ 0.011	0.69 $\pm$ 0.03
	7	171.0 $\pm$ 2.3	20.0 $\pm$ 1.0	0.91 $\pm$ 0.03	0.49 $\pm$ 0.03
	9	182 $\pm$ 3	20.4 $\pm$ 1.3	0.91 $\pm$ 0.03	0.41 $\pm$ 0.04
0.4%	5	1105 $\pm$ 11	30.7 $\pm$ 2.0	0.715 $\pm$ 0.015	0.82 $\pm$ 0.04
	7	423 $\pm$ 4	26.2 $\pm$ 1.3	0.836 $\pm$ 0.014	0.62 $\pm$ 0.03
	9	434 $\pm$ 6	29.1 $\pm$ 1.8	0.844 $\pm$ 0.021	0.60 $\pm$ 0.04
0.6%	5	2870 $\pm$ 30	52 $\pm$ 4	0.712 $\pm$ 0.016	0.89 $\pm$ 0.05
	7	1228 $\pm$ 11	45 $\pm$ 3	0.708 $\pm$ 0.013	0.90 $\pm$ 0.04
	9	840 $\pm$ 10	35 $\pm$ 3	0.733 $\pm$ 0.016	0.75 $\pm$ 0.04

incremento dieléctrico en función de la fracción de volumen. En la Fig. 7.23b se muestran los resultados sobre la frecuencia crítica. Es de destacar que de nuevo se reproduce el comportamiento con la fracción de volumen. Sin embargo, a diferencia que lo que se obtenía con el método del cuadrupolo, dada una fracción de volumen, la frecuencia crítica apenas se ve afectada por el pH. Esto puede justificarse con el hecho de que la principal contribución a las pérdidas dieléctricas se debe a las caras, mientras que el pico de absorción de las aristas, de amplitud mucho menor, queda enmascarado. De hecho, en la Fig. 7.22 sólo se observa un único pico debido a las caras. Por lo tanto, en el ajuste estamos obteniendo principalmente la contribución de las caras. De hecho, el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55, 56] y Fig. 3.11) predice para partículas achatadas una poca probabilidad de separación entre ambas relajaciones.

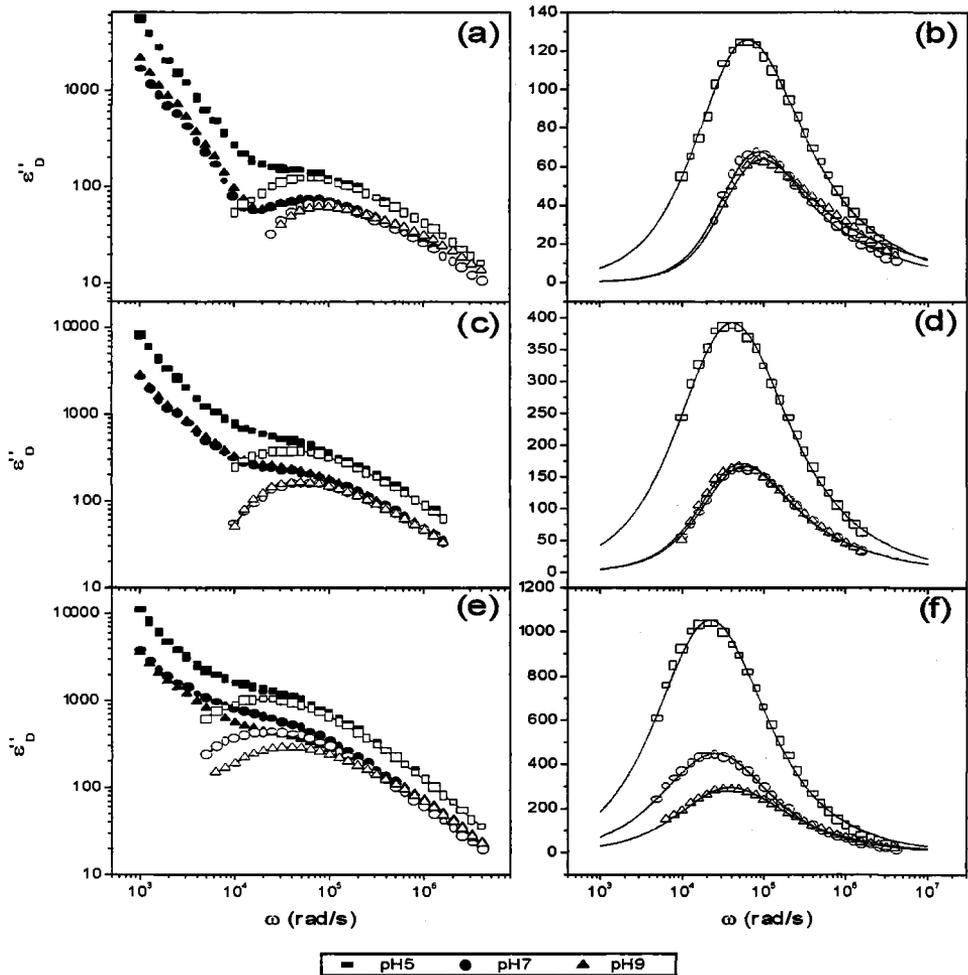


Figura 7.22: Espectro de  $\varepsilon''_D$  de baja frecuencia de las suspensiones de arcilla con EP ((a), (c) y (e)) y tras eliminar la contribución de la EP ((b), (d) y (f)).  $[\text{NaCl}] = 10^{-4}$ . (a), (b):  $\phi = 0.2\%$ ; (c), (d):  $\phi = 0.4\%$ ; (e), (f):  $\phi = 0.6\%$ .

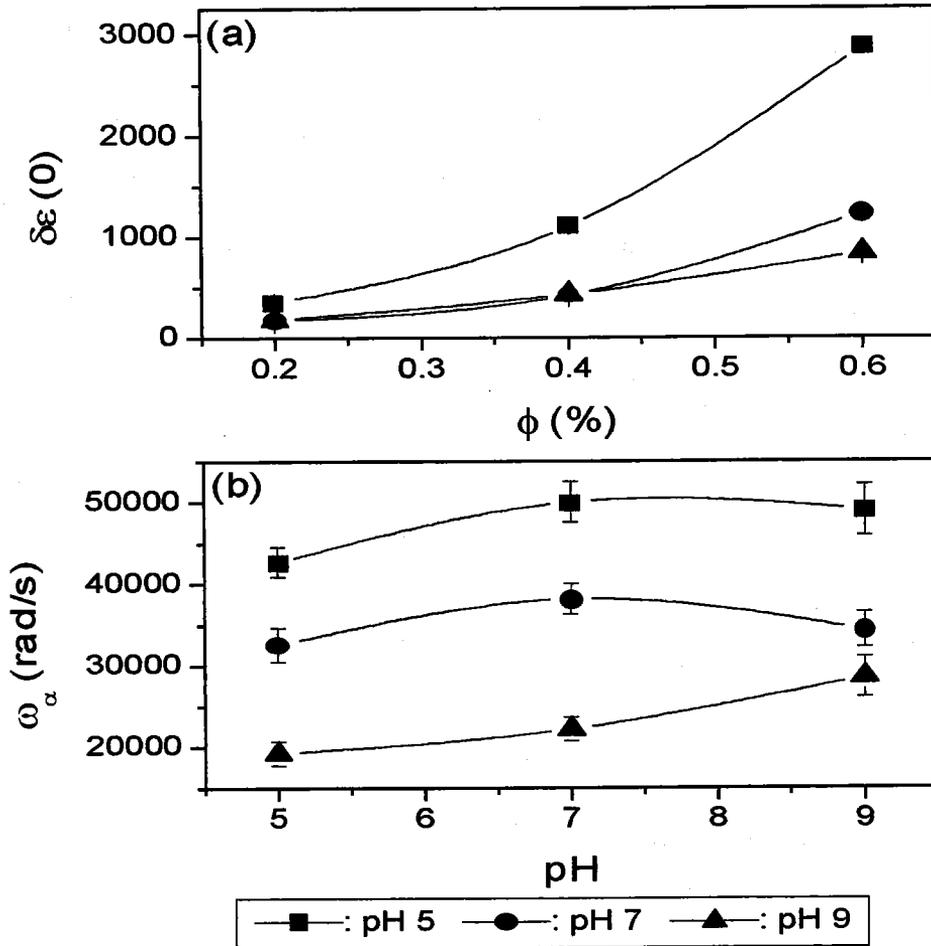


Figura 7.23: (a) Valores experimentales del incremento dieléctrico de baja frecuencia obtenido a partir de la derivada logarítmica de la constante dieléctrica en función de la fracción de volumen para distintos valores de pH. (b) Frecuencia característica del mismo ajuste en función del pH.

### Alta frecuencia

En la Fig. 7.24 se presentan los resultados de aplicar el método de la derivada logarítmica a los datos experimentales de alta frecuencia. Se observan dos picos de absorción a distinta frecuencia.

En la Fig. 7.25 se representan los resultados experimentales del incremento dieléctrico en función de la fracción de volumen para cada pH (a) y en función del pH para cada fracción de volumen (b). De nuevo se observa una dependencia lineal con la fracción de volumen y un máximo en pH 7-8 para cada fracción de volumen. Sin embargo, en este caso, dada la existencia de dos picos de absorción parcialmente diferenciados la discusión debe restringirse a aspectos cualitativos, ya que el significado cuantitativo del incremento dieléctrico obtenido mediante ajuste a una única función  $\epsilon''_D(HN)$  no es claro. Por otro lado, la separación entre ambos picos no es suficiente para encontrar un ajuste correcto mediante dos funciones  $\epsilon''_D(HN)$ .

#### 7.3.4 Conductividad superficial

En el apartado 7.3.2 vimos que el comportamiento lineal del incremento dieléctrico con la fracción de volumen sólo se cumplía a pH 9. A pH 5 y 7 las interacciones entre partículas debido a la presencia de cargas de distinto signo (en el caso de pH 5) o zonas sin carga (pH 7) provocan un incremento dieléctrico mayor que el que se esperaría si no hubiese estructuración en el sistema. Por ello, el cálculo de la conductividad superficial mediante el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55, 56]) sólo es posible para baja fracción de volumen y pH básico. En la Fig. 7.17b podemos comprobar que incluso a pH 9 la frecuencia crítica disminuye con la fracción de volumen, lo cual indica que aunque menos significativa, también hay agregación a este pH. Si aplicamos el citado modelo a este pH se obtienen los resultados de la

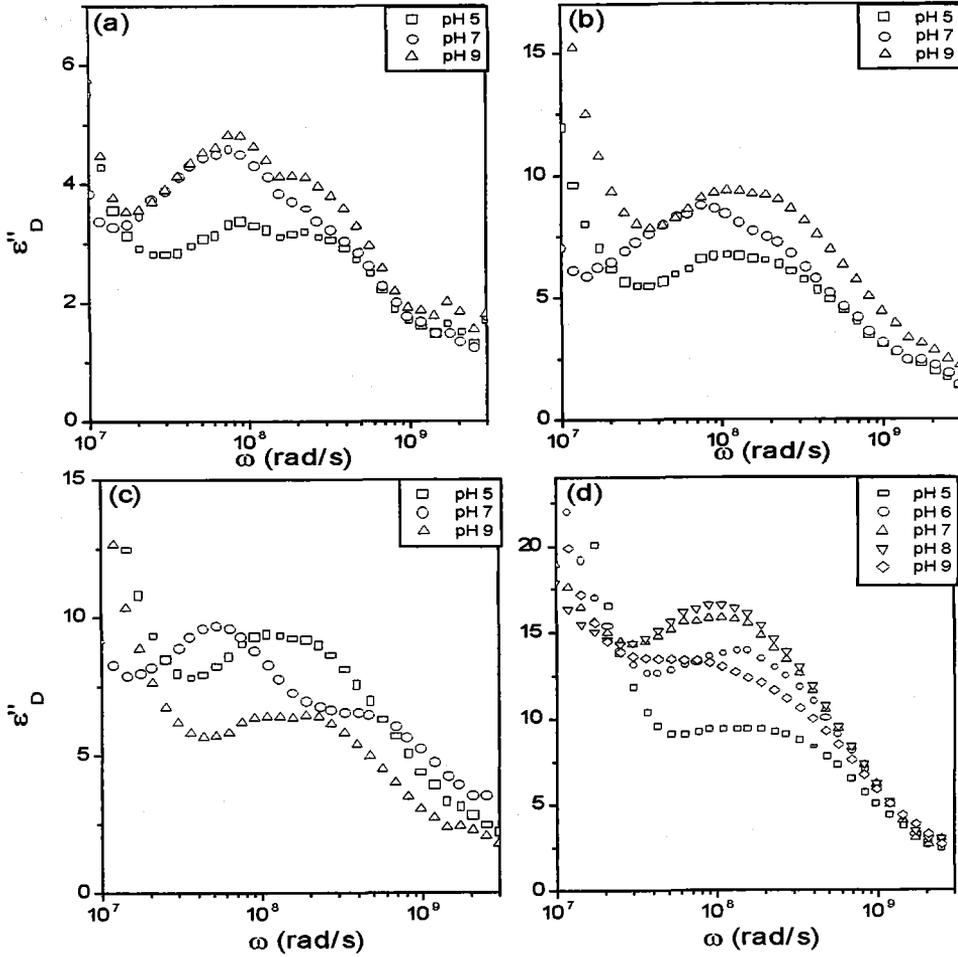


Figura 7.24: Espectro de alta frecuencia de  $\epsilon''_D$  de las suspensiones de arcilla (a):  $\phi = 0.2\%$ ; (b):  $\phi = 0.4\%$ ; (c):  $\phi = 0.6\%$ ; (d):  $\phi = 0.8\%$ .

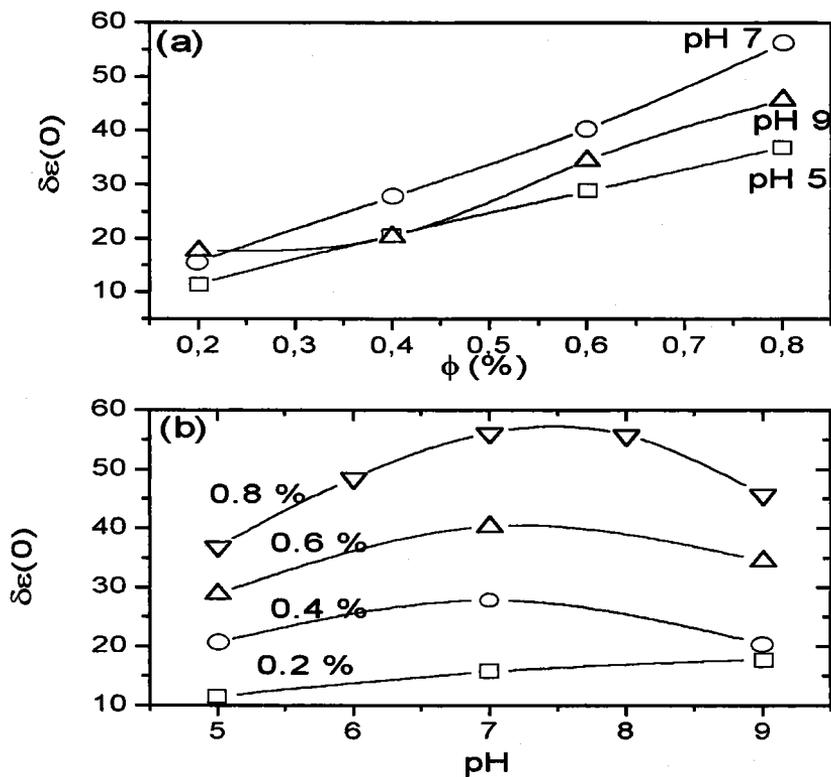


Figura 7.25: Resultados experimentales del incremento dieléctrico de alta frecuencia obtenido mediante el método de la derivada logarítmica en función de (a) la fracción de volumen y (b) pH.

Tabla 7.13: Conductividad superficial y potencial  $\zeta$  de las suspensiones de arcilla a pH 9 a distintas fracciones de volumen obtenidos a partir de medidas dieléctricas de baja frecuencia y el modelo de Grosse y cols. (Refs. [55,56]).

$\phi$	$K^{\sigma+}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma-}$ ( $10^{-9}$ S)	$K^{\sigma}$ ( $10^{-9}$ S)	$\zeta$ (mV)
0.2 %	0.57	-0.06	0.51	-125
0.4 %	0.85	-0.07	0.78	-144
0.6 %	1.97	-0.07	1.90	-185.5

tabla 7.13. Las pequeñas variaciones del tamaño aparente de partícula no son suficientes para explicar este aumento en la conductividad. Una posible justificación podría estar en la conductividad adicional. La estructuración del sistema no sólo implica un aumento en el tamaño aparente de partícula, sino que aparecen zonas (ver Fig. 4.10) donde el líquido está estancado pero los iones pueden circular contribuyendo a la conductividad superficial total. De hecho, el potencial  $\zeta$  mostrado en la tabla 7.13 es demasiado elevado incluso para  $\phi = 0.2$  %, lo cual podría deberse a que no toda la conductividad superficial obtenida se debe a los iones situados en la capa hidrodinámicamente móvil. De hecho, si comparamos con los resultados de movilidad (Sección 7.3.1), observamos que el potencial  $\zeta$  promedio de caras y aristas es sistemáticamente menor que el que se obtiene a partir de medidas dieléctricas.

## Capítulo 8

# Conclusiones.

### 8.1 Sobre espectroscopía dieléctrica

1. Se ha encontrado un buen acuerdo entre las medidas realizadas con dos dispositivos bien distintos (célula de conductividad y línea de transmisión).
2. La magnitud de interés en nuestro caso es la conductividad superficial y está ligada a la conducción en la DCE.
3. La observación conjunta de dos relajaciones asociadas a fenómenos distintos (relajación  $\alpha$  y MWO) proporciona una información más completa sobre los sistemas bajo estudio.
4. La comparación con los resultados que se deducen de electroforesis llevan, en la mayoría de los casos a la conclusión de que los iones en la capa de Stern también contribuyen a la conductividad superficial.
5. El análisis de la constante dieléctrica proporciona información física sobre el comportamiento de la DCE a través de la conductividad superficial. Las medidas electroforéticas proporcionan información

sobre el potencial zeta, pero no es posible discernir con ellas muchos aspectos importantes en la estructura de la DCE. Así, no proporcionan información sobre el estado de la capa de Stern, son poco sensibles a la movilidad del coión y la forma de la partícula. Además, el potencial que se calcula con dichas medidas infraestima el valor del potencial  $\zeta$  verdadero.

## 8.2 Sobre la eliminación de la EP

1. Se ha mostrado que  $\varepsilon''_D(\omega)$  es una buena aproximación a las pérdidas dieléctricas. Demuestran de una forma cualitativa la existencia de la relajación dieléctrica.
2. La contribución de la EP a esta función se manifiesta como una curva de la forma  $A\omega^{-m}$ , tal y como se predice con el modelo de Cirkel. Dicha curva depende de la distancia entre electrodos estando más separada del pico de la relajación  $\alpha$  cuanto mayor sea dicha distancia.
3. Se ha encontrado que el método de la derivada logarítmica es capaz de eliminar con más éxito la EP. De hecho, en algunos casos (como el látex de etilcelulosa) la teoría electrocinética estándar (modelo de DeLacey y White) reproduce el incremento dieléctrico que se obtiene con este método, no siendo así con el método del cuadrupolo.
4. Dado que en  $\varepsilon''_D(\omega)$  no están contenidas las pérdidas óhmicas, es capaz de reproducir las pérdidas dieléctricas con mayor precisión que  $\varepsilon''(\omega)$ .
5. Debido a que  $\varepsilon''_D(\omega)$  es una función más estrecha que  $\varepsilon''(\omega)$ , con la primera puede determinarse con mayor precisión el tiempo característico de la relajación.
6. Además, con este método puede detectarse la existencia de dos picos de

absorción a frecuencias similares y en muchos casos, se pueden separar dichos picos.

7. Con el método del cuadrupolo se obtiene en muchos casos la misma información sobre el incremento dieléctrico total. Sin embargo, no es posible saber si la eliminación de la EP ha sido o no completa. Con el método de la derivada logarítmica puede predecirse una completa eliminación de la EP en aquellos casos en que aparecen dos extremales (un mínimo y un máximo) en la curva de relajación.
8. En ciertos casos, los resultados experimentales de  $\log \varepsilon''_D(\log \omega)$  muestran una tendencia monótona decreciente pero con un cambio en la pendiente. En estos casos, el procedimiento de eliminación de la EP es todavía capaz de producir el pico de absorción, pero entonces la precisión es mucho menor.
9. Existen casos en los que la EP solapa completamente cualquier relajación debida a la suspensión. Entonces, el método del cuadrupolo proporciona información cualitativa sobre el comportamiento de la suspensión.

### 8.3 Sobre el efecto de la movilidad del coión

Se midió la respuesta dieléctrica y movilidad electroforética de suspensiones de partículas de Aquacoat y de Teflón en disolución de distintas concentraciones y para dos sales de distinto anión. Dado que los látex estudiados poseen carga negativa, el anión será en este caso el coión. Los resultados fueron

1. La movilidad electroforética no se ve apreciablemente afectada por la movilidad del coión.

2. La conductividad de la suspensión es sistemáticamente mayor en el caso de usar NaCl como electrolito que en el caso de NaSa, ya que los iones  $\text{Cl}^-$  tienen una movilidad mayor que los iones  $\text{Sa}^-$ .
3. El incremento dieléctrico aumenta con la movilidad del coión. La sensibilidad a dicho parámetro es mucho mayor que en el caso de la movilidad electroforética.
4. Los resultados experimentales obtenidos mediante la técnica del cuadrupolo son sistemáticamente mayores que las predicciones del modelo de DeLacey y White. En el caso del Teflón, dado que no son partículas esféricas se analizó en el Cap. 7. En el caso del Aquacoat, el método del cuadrupolo lleva a la conclusión errónea de una posible contribución de la conductividad adicional. Los resultados de la derivada logarítmica coinciden con las predicciones del modelo electrocinético estándar en el caso del electrolito NaSa. En el caso de las suspensiones en NaCl puede verse que no es posible eliminar completamente la polarización de electrodo.

Se encontró la justificación a esta tendencia en el marco de la teoría electrocinética estándar. Una mayor movilidad del coión implica un aumento en el módulo del gradiente de electrolito neutro que genera la dispersión  $\alpha$ .

#### 8.4 Sobre el efecto de la temperatura

Se midió la respuesta dieléctrica de baja y alta frecuencia de suspensiones de partículas de poliestireno a distintas temperaturas.

1. Se observó un buen acuerdo en el intervalo de frecuencias 300 kHz-1 MHz, donde son posibles las medidas con la célula de conductividad y con la línea de transmisión en corto.

2. La tendencia con la temperatura tanto del incremento dieléctrico como del potencial  $\zeta$  calculado con el modelo de Dukhin y Shilov aumentan con la temperatura.
3. Los resultados de movilidad electroforética muestran la misma tendencia pero el módulo del potencial  $\zeta$  calculado con la teoría de O'Brien y White pero éste es sistemáticamente menor.
4. Parte de las discrepancias se deben a la EP, como muestran los resultados de alta frecuencia, que proporcionan valores de conductividad superficial mucho menores que los obtenidos a partir de los resultados de baja frecuencia.
5. La derivada logarítmica mejora el acuerdo, pero sigue persistiendo el problema de la EP.
6. La conductividad superficial calculada a partir de los datos de alta frecuencia no puede deberse en su totalidad a los iones de la capa hidrodinámicamente móvil.
7. La conductividad adicional juega un papel importante en el comportamiento electrocinético de este sistema.

Se calculó la conductividad adicional a partir de los resultados de espectroscopía dieléctrica de alta frecuencia y los resultados de movilidad electroforética de acuerdo con dos modelos de conducción: en la capa de Stern y en la parte difusa de la capa de estancamiento.

El primer modelo supone que los iones en la capa de Stern se mueven por efecto del campo externo, si bien su movilidad pudiera ser distinta que la que poseen en la disolución. Se encontró:

1. La movilidad iónica en la capa de Stern es menor que en la capa difusa pero no nula.

2. La carga electrocinética aumenta con la temperatura. Esto se justifica por una disminución en la carga adsorbida en la capa de Stern, lo cual produciría también el aumento encontrado en el módulo del potencial zeta.
3. También hay una tendencia decreciente con la temperatura del coeficiente de difusión del contraión en la capa de Stern normalizado al valor en disolución. Este resultado es compatible con el hecho de que los iones en dicha capa se ven menos afectados por la agitación térmica, mientras que el coeficiente de difusión en la capa difusa aumenta con la temperatura.
4. Los iones en la capa de Stern se encuentran más fuertemente ligados a la superficie al aumentar la temperatura debido a la disminución en la carga adsorbida en la capa de Stern, con lo cual disminuye el coeficiente de difusión en dicha capa.
5. Los resultados de baja frecuencia no son capaces de producir ningún valor aceptable para los coeficientes de difusión.

En este modelo se considera a los iones en la capa de Stern con un comportamiento cualitativo equivalente al de los iones en la capa difusa. Estas dos últimas consideraciones inducen a pensar que esta aproximación no es suficiente para interpretar los resultados.

En el caso de la relajación  $\alpha$  se aplicó el modelo más detallado de Mangelsdorf y White. En este caso se obtienen coeficientes de difusión en la capa de Stern razonables aunque crecientes, para lo cual no encontramos explicación. Para aplicar el segundo modelo se hizo la hipótesis de que los iones poseían igual movilidad en la capa de estancamiento y en la capa hidrodinámicamente móvil:

1. El potencial difuso no se modifica sustancialmente. Esta conclusión es

opuesta a la encontrada con el modelo anterior, donde se calcula una disminución en la carga de la capa de Stern que justifica el aumento del potencial zeta. Además, si el potencial difuso no varía no es posible explicar el resultado encontrado, en este mismo marco, de un aumento en el módulo del potencial zeta. Por tanto, concluimos que la movilidad iónica en la capa de estancamiento (y el mecanismo que da lugar a él) difiere de la que caracteriza a los mismos iones en la capa hidrodinámicamente móvil.

## 8.5 Sobre partículas de forma no esférica

Se estudió de manera teórica (Modelo de Grosse y cols.) y experimental la constante dieléctrica de suspensiones de partículas esferoidales.

Respecto al modelo se encontró:

1. Las predicciones son distintas según la orientación del eje de simetría de la partícula y de la relación  $a/b$ .
2. En general, se predice la existencia de dos relajaciones asociadas a las dos direcciones principales del eje de simetría de la partícula. El incremento dieléctrico asociado a cada una de ellas aumenta con la conductividad superficial y la diferencia entre la longitud de los dos ejes principales. Los tiempos característicos apenas se ven afectados.
3. Se interpretó de manera fenomenológica los resultados de este modelo.
4. En el caso de partículas muy alargadas y poco cargadas es posible encontrar dos relajaciones separadas en el espectro en frecuencia.
5. En el caso de partículas achatadas no se espera ningún intervalo de conductividad superficial en el que las relajaciones se encuentren separadas.

### 8.5.1 Sobre la hematita

#### Movilidad electroforética

Se midió la movilidad electroforética para distintas sales y valores de pH con dos dispositivos distintos. La movilidad electroforética y el potencial zeta de las suspensiones de hematita es fuertemente dependiente del pH.

#### Medidas de dispersión dieléctrica

1. Con la técnica del cuadrupolo se encuentra una única curva de relajación en baja frecuencia para las suspensiones Hem1 y Hem2 para cada pH.
2. En alta frecuencia también se encuentra una única curva de relajación para cada pH.
3. Con el método de la derivada logarítmica se observa, a baja frecuencia, dos relajaciones, aunque su separación sólo fue posible para las suspensiones Hem2 y pH cercanos al punto isoeléctrico. Esto es compatible con el modelo teórico que predice una completa separación sólo en este caso.
4. A alta frecuencia se encuentran dos relajaciones que se asociaron a las dos orientaciones principales de la partícula. En este caso, no fue posible la separación y el análisis de los resultados en el marco teórico se redujo al incremento dieléctrico total.
5. La dispersión dieléctrica aparece así como una técnica extremadamente sensible a la forma de la partícula.
6. En general se encuentra un buen acuerdo cualitativo entre los resultados de movilidad electroforética y de relajación  $\alpha$ . El potencial

$\zeta$  calculado a partir de movilidad electroforética es sistemáticamente menor en módulo. Aún persisten dudas acerca de las discrepancias encontradas entre los resultados de los distintos métodos empleados, discrepancias que no pueden ser achacadas a una incompleta corrección de la EP.

### 8.5.2 Sobre la arcilla

Se usaron los datos experimentales de dispersión dieléctrica para analizar las suspensiones de NaMt en relación con la interacción entre partículas y la dinámica de sus DCE.

1. Se observa una única relajación pero de mayor anchura que en el caso de suspensiones de partículas esféricas. Esto es compatible con el modelo teórico que no predice separación entre las relajaciones asociadas a las dos orientaciones principales de las partículas.
2. El análisis del incremento dieléctrico,  $\delta\epsilon(0)$ , muestra que el sistema está significativamente estructurado a pH ácido, mientras que la linealidad de  $\delta\epsilon(0)$  en función de la fracción de volumen a pH básico sugiere que la suspensión es estable.
3. La dispersión en condiciones ácidas y básicas pueden simularse mediante dos curvas de relajación asociadas a caras y aristas. De hecho, a pH 7 sólo aparece una relajación asociada a las caras.
4. El análisis del tiempo característico de la relajación y de los resultados de alta frecuencia corroboran la interpretación de los resultados en el marco de la estructuración del sistema.



## Apéndice A

# Funciones de relajación

Dado que los espectros que se obtienen experimentalmente no están completos, es necesario recurrir a determinadas funciones que ajusten los datos experimentales con el fin de obtener parámetros de interés como el incremento dieléctrico y la frecuencia de relajación. Las funciones de ajuste que se utilizaron en este trabajo son funciones en algunos casos empíricas (Cole-Cole, Davidson-Cole y Havriliak-Negami, Ref. [53]) y en otros fundamentadas en procesos físicos como la función de Debye (Ref. [54]) y la función de Shilov (Ref. [1]).

El caso más simple es la función de tipo Debye:

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

donde se entiende  $\varepsilon_{\infty}$  como el valor a frecuencia mucho mayor que la de la relajación y  $\varepsilon(0)$  el valor a frecuencias muy inferiores. Con esta función se supone que hay un único tiempo de relajación. Es decir, a distribución de tiempos es una delta de Dirac:

$$F(t) = \delta(t - \tau)$$

En la Fig. A.1 se muestran las dependencias  $\varepsilon'(\omega)$  y  $\varepsilon''(\omega)$  dadas por

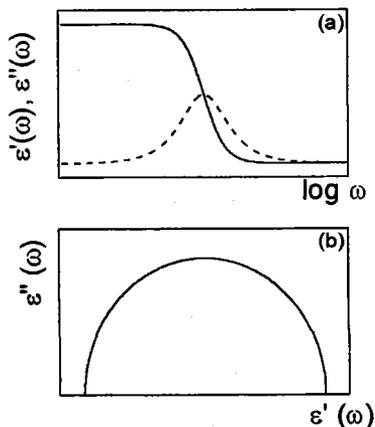


Figura A.1: Parte real e imaginaria de la constante dieléctrica (a) y semicírculo de Cole-Cole (b) obtenidos con la función de Debye.

la Ec. A.1. Se puede apreciar la disminución de  $\epsilon'(\omega)$  con la frecuencia y la existencia de dos *plateaus* a baja y alta frecuencia, así como la presencia de un máximo en  $\epsilon''(\omega)$  (pico de absorción). Se muestra además la representación de  $\epsilon''$  en función de  $\epsilon'$  para cada una de las frecuencias (diagrama de Argand). Se obtiene con este modelo un círculo centrado en el eje  $\epsilon'$ . Matemáticamente, este resultado se puede demostrar, ya que la Ec. A.1 cumple la ecuación de un círculo:  $\epsilon''(\omega)^2 = [\epsilon(0) - \epsilon'(\omega)][\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty]$ . Este diagrama se denomina también representación de Cole-Cole y permite la visualización cómoda de los aspectos cualitativos de la relajación. Es igualmente útil para determinar en su caso mediante extrapolación los valores de  $\epsilon(0)$  y  $\epsilon_\infty$  cuando se tiene la certeza de que se cumple dicho modelo.

El hecho de que las curvas experimentales de  $\epsilon''(\omega)$  se separen a menudo de las predicciones del modelo de Debye, ha llevado a considerar la posibilidad de describir los efectos mediante un conjunto de procesos de

relajación que se describen con la llamada función de distribución de tiempos de relajación  $g(\tau)$ . Recordemos que entonces, la constante dieléctrica vendrá dada por (Ref. [53]):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau$$

A menudo, la respuesta a los campos eléctricos alternos se aproxima a la función de Debye en el sentido de que la curva  $\varepsilon''(\omega)$  presenta aspecto simétrico, si la anchura de la campana característica es mayor que la asociada a una relajación de tipo Debye. El comportamiento de estos dieléctricos ha sido descrito por una ecuación empírica, debida a Cole-Cole dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{A.2})$$

En la Fig. A.2 se muestra la forma de  $\varepsilon^*(\omega)$  según esta ecuación. Además, comparando las Ecs. A.1 y A.2 se observa que la función de Debye es un caso particular de la función de Cole-Cole para  $\alpha = 0$ . En el diagrama de Argand, valores de  $\alpha$  distintos de cero equivalen a un desplazamiento del centro del semicírculo de Cole-Cole que se obtiene con la función de Debye sobre una recta que forma un cierto ángulo  $\alpha\pi/2$  con el eje horizontal. Nótese además que, si bien la parte real de la constante dieléctrica sólo se ve afectada en la anchura de la relajación, el máximo de la parte imaginaria disminuye además en magnitud.

Otra desviación típica del modelo de Debye consiste en una asimetría en la representación de  $\varepsilon''(\omega)$  en función de  $\log\omega$ , lo cual se traduce en el diagrama de Argand en un arco en forma de pera, según se muestra en la Fig. A.3b. En este caso, Davidson y Cole sugirieron la siguiente fórmula empírica (Ref. [53]):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (\text{A.3})$$

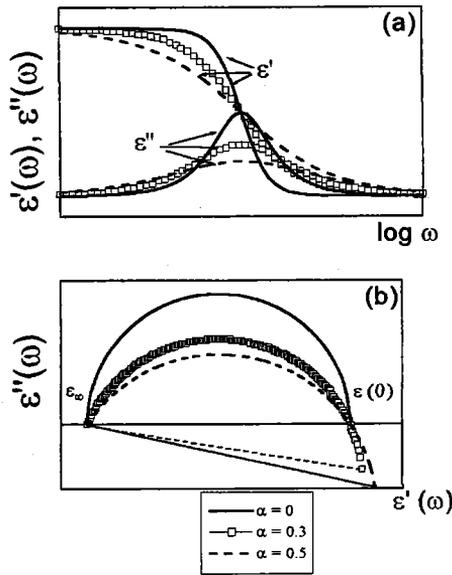


Figura A.2: Parte real e imaginaria (a) de la constante dieléctrica y representación de Cole-Cole (b) obtenidas con la función de Cole-Cole. En todos los casos se mantuvo constante el valor de los parámetros restantes.

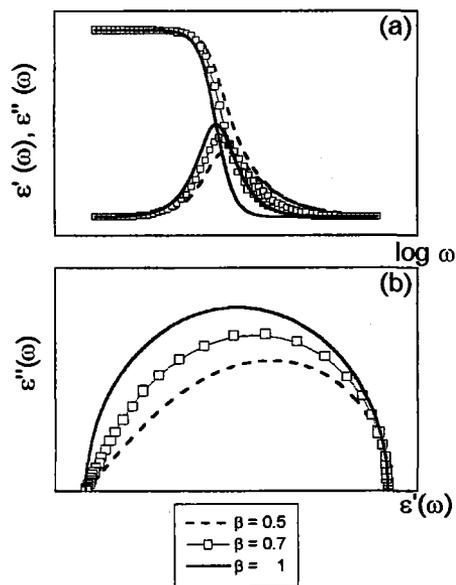


Figura A.3: Igual que en la Fig. A.2 pero con la función de Davidson y Cole. Se usaron además, los mismos valores para  $\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon(0)$  y  $\tau$ .

Es de destacar en esta función que el máximo de la parte imaginaria de la constante dieléctrica se desplaza hacia frecuencias mayores a medida que el parámetro  $\beta$  disminuye (es decir, conforme nos alejamos de la función de Debye).

Las Ecs. A.2 y A.3 contienen a la ecuación de Debye como caso particular haciendo  $\alpha = 0$  o bien  $\beta = 1$  respectivamente. Por esta razón estas ecuaciones dan una descripción más amplia de la relajación dieléctrica.

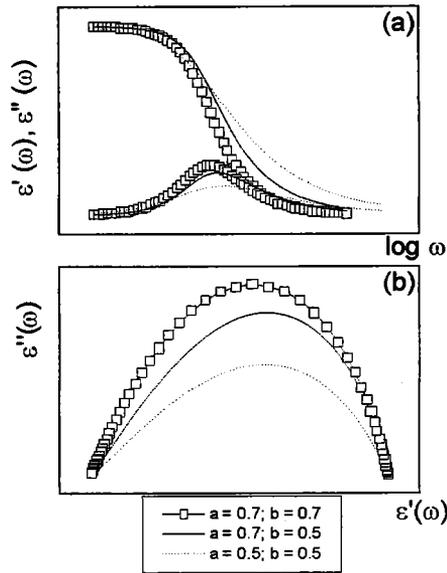


Figura A.4: Igual que en la Fig. A.2 pero con la función de Havriliak y Negami. Se usaron además, los mismos valores para  $\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon(0)$  y  $\tau$ .

Otra función muy utilizada en esta memoria es la función de Havriliak-Negami:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^b)^a} \quad (\text{A.4})$$

cuyas partes real e imaginaria se muestran en la Fig. A.4. Es una generalización de las funciones de Cole-Cole y Davidson y Cole pues permite asimetría (como se contempla en la función de Davidson y Cole) mediante el parámetro  $b$  y (al igual que la función de Cole-Cole) la posibilidad de anchura mayor a la impuesta en la función de Debye mediante el parámetro  $a$ . De hecho, esta función contiene a todas las mencionadas en este Apéndice.

Por último, también se usó la función de Dukhin-Shilov (Ref. [1]), correspondiente al modelo desarrollado por estos autores para la relajación  $\alpha$  de sistemas de partículas esféricas bajo la condición de DCE delgada:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + \sqrt{2i\omega\tau} + i\omega\tau} \quad (\text{A.5})$$

que se muestra en la Fig. A.5. Su forma coincide aproximadamente con la función de Cole-Cole con  $\alpha \approx 0.3$  pero con distintos tiempos críticos.

Sin embargo, aunque resulten parecidas hay una diferencia fundamental, la respuesta de tipo Cole-Cole siempre es simétrica en escala logarítmica de frecuencias, y por consiguiente, su función de distribución de tiempos de relajación (FDTR) es simétrica alrededor de su máximo. En cambio, la función de Dukhin y Shilov representa la respuesta del modelo estándar y es siempre asimétrica<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Ref. [53]: si la función en el dominio de la frecuencia es asimétrica, la FDTR que se deduce de ella necesariamente también lo será, y viceversa.

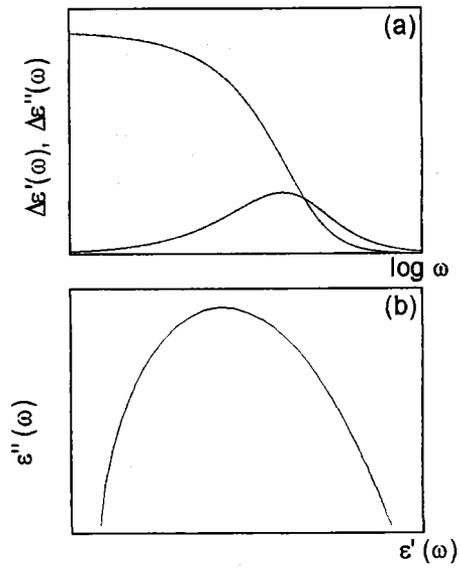


Figura A.5: Igual que en la Fig. A.2 pero con la función de Dukhin y Shilov. Se usaron además, los mismos valores para  $\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon(0)$  y  $\tau$ .

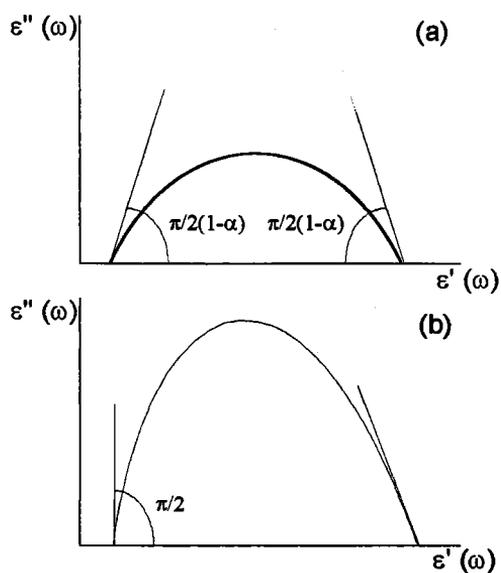


Figura A.6: Esquema del semicírculo de Cole-Cole para a) la función de Cole-Cole y b) el modelo de DeLacey y White (Ref. [2]).



## Apéndice B

# La movilidad en partículas esferoidales

El modelo habitualmente utilizado para la movilidad de partículas no esféricas era o bien el modelo de O'Brien y White (Ref. [51]) si las partículas no se alejaban demasiado de la esfericidad o bien la ecuación de Smoluchowski:

$$\vec{U} = \frac{\epsilon_m \epsilon_0 \tilde{\zeta}}{\eta} \vec{E}_0$$

La validez de esta ecuación está limitada por las siguientes hipótesis: (i) la partícula es rígida y no conductora; (ii) doble capa delgada; (iii) el medio en el que está la partícula es ilimitado; y (iv) el potencial  $\zeta$  es uniforme sobre la superficie de la partícula. En este caso, Morrison (Ref. [141]) demostró que las partículas no rotan. Sin embargo, en muchos casos (como es el caso de la arcilla), el potencial  $\zeta$  no es uniforme y Fair y col. (Ref. [134]) mostraron que en este caso las partículas giran y no se mueven paralelamente al campo.

Sean  $\langle \zeta \rangle$ ,  $\vec{P}_1$  y  $\mathbf{P}_2$  los momentos monopolar, dipolar y cuadrupolar de la distribución de potencial  $\tilde{\zeta}$  adimensional. Entonces, la velocidad de

translación y rotación de la partícula son, respectivamente:

$$\vec{U} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta} \left[ \langle \tilde{\zeta} \rangle \tilde{I} - \frac{1}{2} \mathbf{P}_2 \right] \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{B.1})$$

$$\vec{\Omega} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0}{\eta a} \frac{9}{4} \vec{P}_1 \times \vec{E}_0 \quad (\text{B.2})$$

En el caso de la arcilla, su forma se puede aproximar por un esferoide achatado donde la distribución de potencial  $\zeta$  es axisimétrica y depende sólo del eje de revolución. Para hacer dicha equivalencia, las condiciones sobre los ejes de la partícula modelo y el área de la zona de distinta carga deben cumplir las siguientes condiciones (ver Fig. B.1):

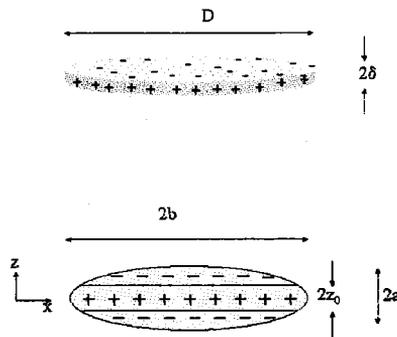


Figura B.1: Representación esquemática de la partícula de arcilla y modelo como partícula esferoidal achatada con distribución de carga no uniforme.

- El volumen de la partícula real y de la partícula modelo han de ser iguales. Esto se traduce, con la nomenclatura utilizada en el dibujo

en:

$$D^2\delta = \frac{8}{3}ab^2$$

- La superficie de la partícula real y de la partícula modelo también deben ser iguales:

$$\frac{D^2}{2} + 2D\delta = 2b^2 + \frac{a^2b}{\sqrt{b^2 - a^2}} \ln\left(\frac{b + \sqrt{b^2 - a^2}}{b - \sqrt{b^2 - a^2}}\right)$$

- El cociente entre las áreas de las caras y aristas en la partícula real ha de ser igual al cociente entre las áreas de las zonas de distinta carga en la partícula modelo ( $2S_1$  y  $S_2$  en la Fig. B.1):

$$\frac{D}{4\delta} = \frac{2S_1}{S_2}$$

$$S_1 = \pi b^2 + \frac{\pi a^2 b}{\sqrt{b^2 - a^2}} \ln\left[\frac{b + \sqrt{b^2 - a^2}}{\sqrt{b^2 - a^2}}\right] -$$

$$-\pi b \frac{z_0}{a} \sqrt{b^2 - a^2} \sqrt{\frac{z_0^2}{a^2} + \frac{a^2}{b^2 - a^2}} -$$

$$-\frac{\pi b a^2}{\sqrt{b^2 - a^2}} \ln\left(\frac{z_0}{a} + \sqrt{\frac{z_0^2}{a^2} + \frac{a^2}{b^2 - a^2}}\right)$$

$$S_2 = \frac{\pi a^2 b}{\sqrt{b^2 - a^2}} \ln \frac{b^2 - a^2}{a^2} + \frac{2\pi b z_0 \sqrt{b^2 - a^2}}{a} \sqrt{\frac{z_0^2}{a^2} + \frac{a^2}{b^2 - a^2}} +$$

$$+ \frac{2\pi a^2 b}{\sqrt{b^2 - a^2}} \ln\left(\frac{z_0}{a} + \sqrt{\frac{z_0^2}{a^2} + \frac{a^2}{b^2 - a^2}}\right)$$

El momento dipolar es nulo, pero el momento cuadrupolar no lo es, con lo cual, si bien la partícula no gira, se moverá en una dirección no necesariamente paralela al campo eléctrico. En este caso, la velocidad electroforética adquiere la forma:

$$\vec{U} = \frac{\epsilon_m \epsilon_0}{\eta} \left[ B_0 \mathbf{I} - \frac{1}{2} \mathbf{B}_2 \right] \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{B.3})$$

con

$$B_0 = (1 - \tilde{z}_0) \zeta_c + \tilde{z}_0 \zeta_a \quad (\text{B.4})$$

$$\mathbf{B}_2 = \beta_2^{\parallel} \hat{e} \hat{e} + \beta_2^{\perp} (\mathbf{I} - \hat{e} \hat{e}) \quad (\text{B.5})$$

$$\tilde{z}_0 = \frac{z_0}{2a}$$

$$\beta_2^{\parallel} = (\zeta_a - \zeta_c) \gamma^{\parallel}$$

$$\gamma^{\parallel} = 2\tilde{z}_0 + 2G_{\parallel} \left( \frac{\tilde{z}_0}{\alpha^2 - 1} - \frac{\alpha^2}{\sqrt{(\alpha^2 - 1)^3}} \arctan(\tilde{z}_0 \sqrt{\alpha^2 - 1}) \right)$$

$$\beta_2^{\perp} = (\zeta_a - \zeta_c) \gamma^{\perp}$$

$$\gamma^{\perp} = 2\tilde{z}_0 - G_{\perp} \left( \frac{\tilde{z}_0(2\alpha^2 - 1)}{\alpha^2 - 1} - \frac{\alpha^2}{\sqrt{(\alpha^2 - 1)^3}} \arctan(\tilde{z}_0 \sqrt{\alpha^2 - 1}) \right)$$

$$\alpha = \frac{b}{a}$$

$$G_{\parallel} = \left( 1 - \frac{\alpha^2 \omega_{\parallel}}{2} \right)^{-1}$$

$$G_{\perp} = \left(1 - \frac{\alpha^2 \omega_{\perp}}{2}\right)^{-1}$$

$$\omega_{\parallel} = \frac{2}{\alpha^2 - 1} - \frac{2}{\sqrt{(\alpha^2 - 1)^3}} \arctan(\sqrt{\alpha^2 - 1})$$

$$\omega_{\perp} = -\frac{1}{\alpha^2(\alpha^2 - 1)} + \frac{1}{\sqrt{(\alpha^2 - 1)^3}} \arctan(\sqrt{\alpha^2 - 1})$$

En la Ec. B.5  $\mathbf{I}$  es el tensor unitario y  $\hat{e}$  es el vector unitario en la dirección del eje de revolución. Así, si dicho eje no es ni perpendicular ni paralelo a la dirección del campo eléctrico, la velocidad electroforética tampoco llevará la dirección del campo, dejándose de cumplir la ecuación de Smoluchowski. En general, dicha dirección dependerá de la orientación de la partícula. Para una distribución de orientaciones aleatoria, la movilidad toma el valor:

$$\langle \vec{U} \rangle = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m}{\eta} \vec{E}_0 \left[ \beta_0 - \frac{3}{8} \beta_2^{\perp} - \frac{1}{8} \beta_2^{\parallel} \right] \hat{k} \quad (\text{B.6})$$

Es decir, en promedio, la dirección de las partículas es paralela al campo. Por otro lado, en las determinaciones experimentales, lo que se mide es la componente de la velocidad electroforética paralela al campo para cada partícula. Por tanto, finalmente la medida es el promedio de las componentes paralelas al campo de la velocidad y no a la inversa. Sin embargo, ambos promedios coinciden.

Por otro lado, este modelo no tiene en cuenta la deformación de la DCE durante el movimiento electroforético. O'Brien y Ward (Ref. [135]) desarrollaron un modelo en el que se tiene en cuenta dicho efecto de retardo electroforético. Se trata de un modelo aproximado para el caso de doble capa delgada y potencial  $\zeta$  uniforme. Las correcciones que hace, como se muestran en la Fig. B.2, no son importantes en el intervalo de movilidades en que nos encontramos. Esto se muestra en la Fig. B.3, en la cual se aplicó este modelo a las partículas de hematita utilizadas en esta memoria. Con un círculo se rodea el intervalo de las movilidades que se midieron experimentalmente.

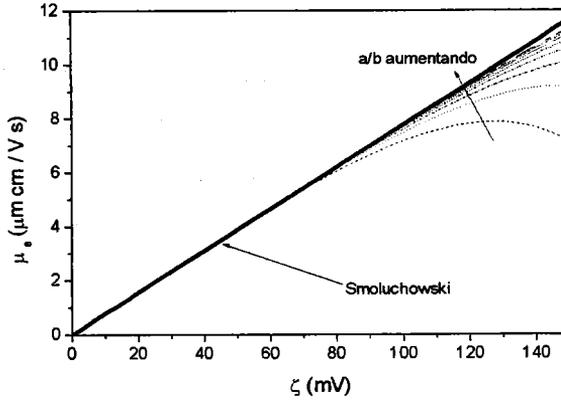


Figura B.2: Movilidad en función del potencial  $\zeta$  para distintos valores de la razón de aspecto de una partícula esferoidal.

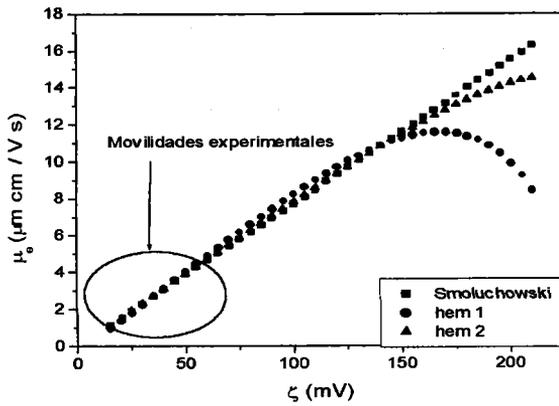


Figura B.3: Movilidad en función del potencial  $\zeta$  para las dimensiones y condiciones experimentales en las que se midió la hematita.

# Bibliografía

- [1] S.S. Dukhin, V.N. Shilov, "Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes" Wiley (New York, 1974).
- [2] E.H.B. DeLacey, L.R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **77** (1981) 2007.
- [3] R.J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", vol.I. Oxford University Press, Oxford (2001).
- [4] S.S. Dukhin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **44** (1993) 1.
- [5] S.S. Dukhin, N.M.Semenikhin, *Colloid J. USSR. (English Trans.)* **34** (1970) 298.
- [6] R.W. O'Brien, *J. Colloid Interface Sci.* **113** (1986) 81.
- [7] B.R. Midmore, R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.* **122** (1988) 521.
- [8] B.R. Midmore, D. Diggins, R.J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.* **129** (1989) 153.
- [9] D.E. Dunstan, L.R. White, *J. Colloid Interface Sci.* **152** (1992) 308.
- [10] N.I. Zharkikh, X. Pendze, S.S. Dukhin, *Colloid J. USSR. (English Trans.)* **56** (1994) 573.
- [11] I.A. Razilov, S.S. Dukhin, *Colloid J. USSR. (English Trans.)* **57** (1995) 364.
- [12] S.S. Dukhin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **61** (1995) 17.

- [13] M. Minor, H.P. van Leeuwen, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **206** (1998) 397.
- [14] J. Lyklema, M. Minor, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **140** (1998) 33.
- [15] C.S. Mangelsdorf, L.R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998) 2441.
- [16] J. Lyklema, H.P. van Leeuwen, M. Minor, *Adv. Colloid Interface Sci.* **83** (1999) 33.
- [17] V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. González-Caballero, C. Grosse, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **192** (2001) 253.
- [18] S.S. Dukhin, R. Zimmerman, C. Werner, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **195** (2001) 103.
- [19] S.S. Dukhin, V.N. Shilov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **13** (1980) 153.
- [20] K. Asami, T. Hanai, N. Koizumi, *Jap. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 359.
- [21] K. Asami, T. Yonezawa, *Biochimica et Biophysica Acta* **1245** (1995) 99.
- [22] K.R. Foster, H.P. Schwan, *Dielectric Properties of Tissues* en "Handbook of Biological Effects of Electromagnetic Fields", CRC Press, Boca Ratón, Florida (1986).
- [23] D.Q.M. Craig, *S.T.P. Pharma. Sciences* **5** (1995) 421.
- [24] D.Q.M. Craig, S. Tamburic, G. Buckton, J.M. Newton, *J. Controlled Release* **30** (1994) 213.
- [25] P. Placke, R. Richert, E.W. Fischer *Colloid and Polymer Sci.* **273** (1995) 848.
- [26] F. Carrique, *Tesis Doctoral* (Univ. Granada, 1993).
- [27] J. Lyklema, "Fundamentals of Interface and Colloid Science", vol. II, Solid-Liquid Interfaces. Academic Press, New York (1995).
- [28] F.J. Arroyo, *Tesis Doctoral* (Universidad de Granada, 1998).

- [29] E. Matijević, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15** (1985) 483.
- [30] M.P. Morales, T. González-Carreño, C.J. Serna, *J. Mater. Res.* vol. 7 (1992) 2538.
- [31] E. Tombácz, G. Filipcsei, M. Szekeres, Z. Gingl, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **151** (1999) 233.
- [32] H.J. van Olphen, en "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", Wiley Interscience (New York, 1977).
- [33] W.P. Miller, M.K. Baharuddin, *Soil Sci.* **142** (1986) 235.
- [34] C.R. O'Melia, *Colloids Surface* **39** (1989) 255.
- [35] J.F. McCarthy, J.M. Zachara, *Environ. Sci. Technol.* **23** (1989) 1507.
- [36] R. Kretzchmar, W.P. Robarge, A. Amoozegar, *Water Resour. Res.* **31** (1995) 435.
- [37] R. Kretzchmar, D. Hesterberg, H. Sticher, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61** (1997) 101.
- [38] M. Benna, N. K-Bir-Arighuib, A. Magnin, F. Bergaga, *J. Colloid Interface Sci.* **218** (1999) 442.
- [39] P.F. Lukham, S. Rossi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **82** (1999) 43.
- [40] H.P. Schwan, *Annals New York Academy of Sciences* **148** (1968) 191.
- [41] R.J. Hunter, "Zeta potential in Colloid Science", Academic Press, New York (1981).
- [42] J. Lyklema, en T F Tadros, ed. *Solid/Liquid Dispersions*. Academic Press, London (1987).
- [43] D. Stern, *Z. Elektrochem.* **30** (1924) 508.
- [44] S.S. Dukhin, B.V. Derjaguin, "Surface and Colloid Science", vol. 7. (Ed. E. Matijević), Wiley, New York (1974).

- [45] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, "Electrodynamics of Continuous Media", Pergamon Press, Oxford (1960).
- [46] J.C. Maxwell, "Electricity and Magnetism", vol. 1 Clarendon, Oxford (1892).
- [47] K.W. Wagner *Arch. Elektrotech.* **2** (1914) 371.
- [48] C.T. O'Konski, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 605.
- [49] S. Pedrosa, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.* **219** (1999) 37.
- [50] A.V. Delgado, "Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis", Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc. (New York, 2002).
- [51] R.W. O'Brien, L.R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **74** (1978) 1607.
- [52] V.N. Shilov, A.V. Delgado, F. González-Caballero, J. Horno, J.J. López-García, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.* **232** (2000) 141.
- [53] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, "Theory of Electric Polarization" vol. II, Elsevier Scientific, Amsterdam (1978).
- [54] J. M. Albella, J.M. Martínez, "Física de dieléctricos", Marcombo, S.A. Barcelona (1984).
- [55] C. Grosse, V.N. Shilov, *J. Colloid Interface Sci.* **193** (1997) 178.
- [56] C. Grosse, S. Pedrosa, V.N. Shilov, *J. Colloid Interface Sci.* **220** (1999) 31.
- [57] G. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 2636.
- [58] R.W. O'Brien, *J. Colloid Interface Sci.* **113** (1986) 81.
- [59] C. Grosse, M.C. Tirado, W. Pieper, R. Pottel, *J. Colloid Interface Sci.* **205** (1998) 26.
- [60] J.M. Schurr, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2407.
- [61] J. Lyklema, S.S. Dukhin, V.N. Shilov, *J. Electroanal. Chem.* **143** (1983)1.
- [62] C. Grosse, K.R. Foster, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6415.

- [63] F.J. Arroyo, F. Carrique, T. Bellini, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **210** (1999) 194.
- [64] F.J. Arroyo, F. Carrique, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **217** (1999) 411.
- [65] F. Carrique, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **227** (2000) 212.
- [66] C.S. Mangelsdorf, L.R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **13** (1997) 3145.
- [67] J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons, Inc. New York (1998).
- [68] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, "Física Estadística", Reverté, S.A. (1969).
- [69] J. Kijlstra, H.P. van Leeuwen, J. Lyklema *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992) 3441.
- [70] J. Kijlstra, H.P. van Leeuwen, J. Lyklema *Langmuir* **9** (1993) 1625.
- [71] C.S. Mangelsdorf, L.R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86** (1990) 2859.
- [72] L. Cromières, V. Moulin, B. Fourest, E. Giffaut, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **202** (2002) 101.
- [73] E. Matijević, *Langmuir* **10** (1994) 8.
- [74] A. Ben Taleb, *Tesis Doctoral* (Universidad de Granada, 1984).
- [75] E. Wasserman, J.R. Rustad, A.R. Felmy, *Surface Sci.* **424** (1999) 19.
- [76] J.R. Rustad, E. Wasserman, A.R. Felmy, *Surface Sci.* **424** (1999) 28.
- [77] I. Lado-Touriño, F. Tsobnang, *Computational Materials Sci.* **17** (2000) 243.
- [78] R.C. Plaza, J.L. Arias, M. Espín, M.L. Jiménez, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **245** (2002) 86.
- [79] M. Ozaki, S. Kratochvil, E. Matijević, *J. Colloids Interface Sci.* **102** (1984) 146.

- [80] N.H.G. Penners, L.K. Koopal, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **19** (1986) 337.
- [81] M. Pelino, C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, *Sensors and Actuators B* **46** (1998) 186.
- [82] T. Lindgren, H. Wang, N. Beerman, L. Vayssieres, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, *Solar Energy Mater. and Solar Cells* **71** (2002) 231.
- [83] T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh, A. Muramatsu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **134** (1998) 265.
- [84] W. Janusz, A. Sworska, J. Szczypa, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **149** (1999) 421.
- [85] S.D. Samson, C.M. Eggleston, *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 64 (2000) 3675.
- [86] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, L. Duong, *Spectrochimica Acta Part A* **58** (2002) 967.
- [87] W. Weiss, W. Ranke, *Progress in Surface Sci.* **70** (2002) 1.
- [88] T. Preočanin, S. Krehula, N. Kallay, *Applied Surface Sci.* **7858** (2002) 1.
- [89] D.A. Sverjensky, *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 65 (2001) 3643.
- [90] E. Gutierrez, en "Química Inorgánica", Reverté S.A. (Barcelona, 1978).
- [91] S.H. Chang, M.E. Ryan, R.K. Gupta, *Rheologica Acta* **32** (1993) 263.
- [92] R.K. Iler, en "Surface and Colloid Science" Vol. 6, (Ed. E. Matijević) J. Wiley and Sons (New York, 1973).
- [93] J.D.G. Durán, M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, F. González-Caballero, *J. Colloid Interface Sci.* **229** (2000) 107.
- [94] F.J. Arroyo, F. Carrique, M.L. Jiménez-Olivares, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **229** (2000) 118.

- [95] G.D. Cancela, E.R. Taboada, F.J. Huertas, A.H. Laguna, F.S. Rasero, *Clays and Clay Minerals* **44** (1996) 170.
- [96] M.M. Ramos Tejada, *Tesis Doctoral* (Universidad de Granada, 2001).
- [97] J. Linares, *Enresa, Publicación Técnica nº 1* (1993).
- [98] C.R. Steuernagel, *Latex Emulsions for controlled drug delivery*. En: J.V. McGinity, ed: *Aqueous polymeric coating for pharmaceutical dosage forms*. (New York: Marcel Dekker, 1989) 1.
- [99] V. Gallardo, J. Salcedo, P. Vera, A.V. Delgado, *Colloid and Polymer Sci.* **271** (1993) 967.
- [100] P. Vera, *Tesis Doctoral* (Universidad de Granada, 1994).
- [101] T. Bellini, V. Degiorgio, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 8228.
- [102] H. Fricke, H.J. Curtis, *J. Phys. Chem.* **41** (1937) 729.
- [103] M. Mandel, *Protides Biol. Fluids* **13** (1965) 415.
- [104] S.E. Young, E.H. Grant, *J. Phys. E* **1** (1968) 429.
- [105] D. Rosen, R. Bignall, J.D.M. Wisse, A.C.M. van der Drift, *J. Phys. E* **2** (1969) 22.
- [106] F. van der Tow, M. Mandel, *Trans. Faraday Soc.* **67** (1971) 1336.
- [107] F. van der Tow, G. Selier, M. Mandel, *J. Phys. E* **8** (1975) 844.
- [108] M.M. Springer, *Ph.D. Thesis* (Univ. Wageningen, 1979).
- [109] C. Grosse, A.J. Hill, K.R. Foster *J. Colloid Interface Sci.* **127** (1989) 167.
- [110] C. Grosse, M. Tirado, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 430 (1996) Materials Research Society.
- [111] A.V. Delgado, F. Carrique, F.J. Arroyo, T. Bellini, F. Mantegazza, M.E. Giardini, V. Degiorgio, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **140** (1998) 157.

- [112] M.C. Tirado, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, C. Grosse, *J. Colloid Interface Sci.* **227** (2000) 141.
- [113] "HP 4284A, Precision LCR Meter Operation Manual" (Yokogawa Hewlett Packard LTD, 1994)
- [114] O. Göttman, U. Kaatze, P. Petong, *Meas. Sci. Technol.* **7** (1996) 525.
- [115] "Operating and Service Manual of the Network Analyzer HP8753A and the Reflection Test Set HP5044A (Hewlett Packard, 1986)
- [116] U. Kaatze, K. Giese, *J. Phys. E: Science Instruments*, vol. 13 (1980) 133.
- [117] U. Kaatze, *J. Solution Chemistry*, vol. 26 (1997) 1049.
- [118] H.P. Schwan, *Determination of biological impedances* en "Physical Technics in Biol. Res.", vol. 6. Ed. Nastule (Academic Press, New York, 1963).
- [119] H.P. Schwan, *Annals of Biomedical Engineering* vol. 20 (1992) 269.
- [120] F. Bordi, C. Cametti, T. Gili, *Bioelectrochemistry* **54** (2001) 53.
- [121] X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E. Wang, S. Dong, *Electrochimica Acta* **46** (2001) 1829.
- [122] J.F. DeRosa, R.B. Beard, R.M. Koener, S. Dubin, *Proc. 24th ACEMB* (1979).
- [123] J. Fleig, J. Maier, *Solid State Ionics* **94** (1997) 199.
- [124] C. Schwandt, W. Weppner, *Solid State Ionics* **112** (1998) 229.
- [125] D.I. Bronin, B.L. Kuzin, H. Näfe, F. Aldinger, *Solid State Ionics* **120** (1999) 13.
- [126] J.L. Fernández, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochimica Acta* **47** (2002) 1145.
- [127] P.A. Cirkel, J.P.M. van der Ploeg, G.J.M. Koper, *Physica A* **253** (1997) 269.
- [128] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, *Dielectric Newsletter* (Noviembre,2000).

- [129] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Anal. Chem.* **36** (1964) 1627.
- [130] M.L. Jiménez, F.J. Arroyo, J. van Turnhout, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **249** (2002) 327.
- [131] A.V. Delgado, F.J. Arroyo, F. Carrique, M.L. Jiménez, *J. Phys. Condens. Matter* **12** (2000) A233.
- [132] F. Carrique, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **206** (1998) 569.
- [133] F. Carrique, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **243** (2001) 351.
- [134] M.C. Fair, J.L. Anderson, *J. Colloid Interface Sci.* **127** (1989) 388.
- [135] R.W. O'Brien, D.N. Ward, *J. Colloid Interface Sci.* **121** (1988) 402.
- [136] N.C. Lockhart, *J. Colloid Interface Sci.* **74** (1980) 509.
- [137] N.C. Lockhart, *J. Colloid Interface Sci.* **74** (1980) 520.
- [138] O. Heath, Th.F. Tadros, *J. Colloid Interface Sci.* **93** (1983) 307.
- [139] L.A. Rosen, D.A. Saville, *Langmuir* **7** (1991) 36.
- [140] F. Carrique, L. Zurita, A.V. Delgado, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **92** (1994) 9.
- [141] F.A. Morrison, *J. Colloid Interface Sci.* **34** (1970) 210.