

T 10/76

~~T Proo. 23/107~~

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 5/7/01
N.º NUM. 2422

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613386852
N.º Copia 116379780



UNIVERSIDAD DE GRANADA
29 JUN. 2001
COMISION DE DOCTORADO

**ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES
REOLÓGICAS Y LA ESTABILIDAD DE
FLUIDOS MAGNETORREOLÓGICOS**

TESIS DOCTORAL

JUAN DE VICENTE ÁLVAREZ-MANZANEDA
Granada, Junio 2001

D. Fernando González Caballero, D. Juan de Dios García López-Durán y D. Georges Bossis, Catedrático, Profesor Titular y Directeur de Recherche, respectivamente, del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada los dos primeros y del C.N.R.S.; Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de la Université de Nice el tercero,

CERTIFICAN:

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

ESTUDIO SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y LA ESTABILIDAD DE FLUIDOS MAGNETORREOLÓGICOS

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada y en el Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de la Université de Nice, bajo nuestra Dirección, por el Licenciado D. Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Granada, 20 de Junio de 2001.

h2/252/lw

Fdo.: Fernando González Caballero.

Juan de Dios

Fdo.: Juan de Dios García López-Durán.

Georges Bossis

Fdo.: Georges Bossis.

El doctorando
Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda

Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda

*A alguien que quiso ser Doctor,
mi padre,
y a un hombre de Ciencia,
mi abuelo Esteban.*

Agradecimientos

Para la elaboración de la presente memoria ha sido de gran importancia la colaboración prestada por las personas que a continuación se mencionan, y que han facilitado en todo momento la realización de la misma. A todos ellos les estoy enormemente agradecido.

En primer lugar, mi profundo y más sincero reconocimiento al Dr. Fernando González Caballero, por haber confiado en mi para iniciar esta línea de investigación. Por su sabia dirección y enorme apoyo en los momentos difíciles. Sin su confianza en mi trabajo así como su dedicación y disponibilidad en los momentos que las he necesitado, este trabajo en absoluto se podría haber realizado.

Al Dr. Juan de Dios García López-Durán, por su minuciosidad y buen hacer científico. Por haber sabido despertar mi interés en el apasionante campo de los fluidos magnetorreológicos.

Al Dr. Georges Bossis, por su buena predisposición desde un principio en ayudarme, así como por su calurosa acogida y dirección del trabajo durante mis fructíferas estancias en su laboratorio.

Al Dr. Ángel Delgado Mora, por su ayuda desinteresada y su interés por el seguimiento del trabajo. Por ello es merecedor de mi más profunda admiración y agradecimiento.

A la Dra. M^a del Mar Ramos Tejada por acompañarme pacientemente en mis primeros pasos con el reómetro.

A la Dra. Olga Volkova por haber compartido Ciencia y despacho. Gracias a ella todo ha sido más fácil.

A la Dra. Elisabeth Lemaire por su inestimable ayuda tanto académica como personal.

También quiero agradecer la imprescindible colaboración de mis compañeros de "faena": Paco, Salva, Marisa, José Luis, Alfonso, Rosario, David, Arturo, Juan, Visi, Luis y Julián. Ellos han contribuido a hacer de éste un verdadero trabajo de equipo.

Al equipo del Dr. Bossis, en especial a Alain, Zuowei, Sandris, Philippe, Cyrille, Claire, Dima y Pavel así como, al equipo técnico Dedé, Catherine y Bernard. Todos ellos hicieron de mis estancias en Niza un periodo inolvidable.

A todos los miembros del Departamento de Física Aplicada de esta universidad, con una muy especial mención al Dr. Gerardo Pardo Sánchez, al que estaré siempre agradecido por su acogida en el Departamento de Física Aplicada, por sus valiosos consejos y por haberme animado a realizar esta memoria entre personas de tanta valía humana y científica.

A mi Familia: mis padres, Ada y Juan; hermanos, Adilla y Esteban; y abuelos, Conchita, Esteban, Carmen y Eduardo. Por su confianza, apoyo incondicional y ayuda desinteresada en todo momento. Con su ejemplo de sacrificio y constancia en el trabajo, han hecho posible que esto saliera adelante. A mi padre, que vio su sueño frustrado cuando no seguí sus pasos de jurista; y sin embargo,

no ha cesado de animarme a que luche por mis convicciones. A mi madre, pues sin su comprensión, cariño y apoyo, jamás hubiera llegado el momento de escribir estas líneas.

Por último, quiero agradecer a los Drs. Daniel Martín y Dietmar Leinen su ayuda en la realización de los difractogramas de rayos X y estudio XPS respectivamente. Al Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de la universidad de Niza-Sophia Antipolis por su acogida, en especial a su director Dr. Jean Pierre Romagnan. Finalmente al Ministerio de Educación y Cultura por la concesión de la beca de investigación que me ha permitido desarrollar este trabajo.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción

1.1. Los fluidos magnetorreológicos	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Justificación y objetivos	4
1.4. Plan de trabajo	5
1.5. Interés y aplicabilidad	7

Capítulo 2: Preparación de ferritas de cobalto

2.1. Introducción	9
2.2. Generalidades sobre síntesis de ferritas	10
2.2.1. Formación del óxido de hierro-cobalto	12
2.3. Ruta de síntesis de ferritas de cobalto	17
2.3.1. Materiales	17
2.3.2. Procedimiento	18
2.4. Variables que afectan a la síntesis	19
2.4.1. Sedimentación magnética	19
2.4.2. Temperatura	20
2.4.3. Recipiente	21
2.4.4. Método de adición al gel	21
2.4.5. Efecto de la oxidación	22
2.4.6. Mezcla de las disoluciones	23
2.4.7. Concentración de reactivos	23

Capítulo 3: Composición química, estructura cristalina y propiedades magnéticas

3.1. Introducción	27
3.2. Forma y tamaño de las partículas	28
3.3. Densidad de las partículas	29
3.4. Composición química por absorción atómica	29
3.5. Composición química superficial por XPS	30
3.6. Estructura cristalina	32
3.6.1. Introducción: estructura espinela	32
3.6.2. Ferritas espinela ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ ó MFe_2O_4)	33
3.6.3. Difracción de rayos X	35
3.7. Propiedades magnéticas	37
3.7.1. Definiciones	37
3.7.2. Métodos de estudio de las propiedades magnéticas	38
3.7.3. Metodología	40
3.7.4. Resultados y discusión	49
3.7.5. Influencia de la estructura microscópica de FMR en las propiedades magnéticas	57
Apéndice: Teoría de Maxwell-Garnett	62

Capítulo 4: Propiedades eléctricas y termodinámicas superficiales

4.1. Introducción	65
4.2. Caracterización electrocinética	66

4.2.1. Carga eléctrica superficial	66
4.2.2. Hidratación superficial	67
4.2.3. Doble capa eléctrica	68
4.2.4. Fenómenos electrocinéticos: potencial zeta	72
4.2.5. Metodología	73
4.2.6. Resultados y discusión	73
4.3. Energía libre superficial	75
4.3.1. Introducción	75
4.3.2. Componentes de energía libre superficial	77
4.3.3. Metodología	79
4.3.4. Resultados y discusión	80

Capítulo 5: Estabilidad de las suspensiones

5.1. Introducción	83
5.2. Generalidades	84
5.3. Metodología	86
5.4. Resultados y discusión	89
5.4.1. Estabilidad en ausencia de campo magnético	89
5.4.2. Estabilidad en presencia de campo magnético	95

Capítulo 6: Propiedades magnetorreológicas de ferritas de cobalto en medio acuoso

6.1. Introducción	103
6.2. Metodología	104

6.3. Resultados y discusión	105
6.3.1. Estudios de fluencia-recuperación	108
6.3.2. Estudio dinámico	111

Capítulo 7: Magnetorreología en medio no acuoso

7.1. Introducción	115
7.2. Efecto de la histéresis magnética de la fase dispersa en la reología de FMR	118
7.2.1. Metodología	118
7.2.2. Resultados y discusión	120
7.3. Oscilometría de FMR	127
7.3.1. Modelos mecánicos	127
7.3.2. Metodología	134
7.3.3. Resultados y discusión	135
7.4. Reología no lineal	140
7.4.1. Metodología	140
7.4.2. Resultados y discusión	141

Capítulo 8: Conclusiones	153
---------------------------------	------------

Capítulo 9: Bibliografía	159
---------------------------------	------------

Summary of the p.H. D. Thesis to obtain the European Doctorate Degree.

Title: Study of the rheological properties and stability of magnetorheological fluids.

Abstract: This Thesis is devoted to the study of magnetorheological fluids (MRF). We have prepared spherical multidomain cobalt ferrite particles following a coprecipitation method. These particles have been characterized according to their chemical composition, electrokinetic, magnetic and surface thermodynamic properties. The structuration of ferrite-based MRF's under the action of external magnetic fields is studied through permeability measurements. The stability of aqueous ferrite suspensions is inferred from optical absorbance measurements as a function of time. The results were discussed by means of the extension of the DLVO theory to include magnetic interactions. Then, a possible flocculation in secondary minimum is predicted which properly explains the experimental results under the presence of an external magnetic field. Also, a rheological approach is used to study the sedimentation rate of aqueous suspensions. In all cases the application of a magnetic field leads to a much more elastic response which could be associated to the structures induced by the field. However, no matter if the field is applied or not, the zeta potential plays a fundamental role in determining the viscoelastic characteristics of the aqueous suspensions. We have observed that cobalt ferrite suspensions are another kind of FMR which works at low fields (0 - 17.8 kA/m) with a behavior opposite to that of classical MRF: decrease of the yield stress with the field. A rheological study is performed in non polar suspensions (both in steady-state and dynamic regimen). The storage modulus of carbonyl iron and ferrite suspensions has been ascertained and interpreted with some new microstructural models.

Key words: Colloidal suspension, Magnetorheology, Magnetorheological suspensions, Rheology, Magnetic suspensions, Cobalt ferrite particles, Stability, Magnetic hysteresis.

Resumen de la Tesis Doctoral para obtener el grado de Doctor Europeo.

Título: Estudio sobre las propiedades reológicas y la estabilidad de fluidos magnetorreológicos.

Resumen: Esta Tesis está dedicada al estudio de los fluidos magnetorreológicos (MRF). Se han preparado partículas de ferrita de cobalto esféricas multidominio siguiendo un método de coprecipitación. Estas partículas se han caracterizado atendiendo a su composición química, y propiedades electrocinéticas, magnéticas y termodinámicas superficiales. Se ha estudiado la estructuración de los FMR con fase magnética de ferrita de cobalto, bajo la acción de campos magnéticos externos, mediante medidas de permeabilidad. Se ha estudiado la estabilidad de suspensiones acuosas de ferrita mediante medidas de la absorbancia óptica en función del tiempo. Los resultados se discuten incluyendo las interacciones magnéticas en la teoría DLVO. En consecuencia, es factible una floculación en mínimo secundario que explica los resultados experimentales de forma satisfactoria en presencia de un campo magnético externo. También, se emplea un enfoque reológico para estudiar la velocidad de sedimentación de las suspensiones acuosas. En todos los casos la aplicación de un campo magnético conlleva una mayor respuesta elástica del sistema que podría asociarse a las estructuras inducidas por el campo. Sin embargo, independientemente de la aplicación del campo, el potencial zeta desempeña un papel determinante en las características viscoelásticas de las suspensiones acuosas. Se ha observado que las suspensiones de ferrita de cobalto constituyen un nuevo tipo de FMR que funcionan a campos pequeños (0 – 17.8 kA/m) con el efecto opuesto al de FMR clásicos: una disminución del esfuerzo umbral con el campo. Se realiza un estudio reológico en suspensiones no polares (tanto en estado estacionario como en régimen dinámico). Se han medido los módulos de almacenamiento en suspensiones de hierro carbonilo y ferrita de cobalto; e interpretado los resultados con nuevos modelos microestructurales.

Palabras clave: Suspensión coloidal, Magnetorreología, Suspensiones magnetorreológicas, Reología, Suspensiones magnéticas, Partículas de ferrita de cobalto, Estabilidad, Histéresis magnética.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Los fluidos magnetorreológicos.

Consideremos un líquido con las propiedades de un material ferromagnético: al igual que una barra de hierro se magnetizaría espontáneamente en presencia de un campo magnético externo; pero a su vez tendría las propiedades de todo líquido, es decir, sería capaz por tanto de deformarse continuamente bajo la acción de esfuerzos de cizalla.

En principio, se podría pensar en obtener un fluido magnético sin más que calentar un metal ferromagnético hasta fundirlo. Sin embargo, desafortunadamente el comportamiento ferromagnético desaparece por encima de la temperatura de Curie del material, la cual es, invariablemente, inferior a la del punto de fusión. Cabe, no obstante, crear una dispersión coloidal donde diminutas partículas con propiedades ferromagnéticas se encuentren dispersas en un líquido portador. Los fluidos magnetorreológicos (FMR) son dispersiones concentradas de partículas ferro- o ferrimagnéticas de tamaño micrométrico y, por tanto, constituidas por multidominios magnéticos, dispersas en líquidos orgánicos o acuosos.

En ausencia de campo magnético, los FMR se comportan como líquidos newtonianos. Sin embargo, cuando se aplica el campo, se induce la aparición de momentos magnéticos en las partículas (LEMAIRE Y COLS., 1992)¹. Estos interactúan mediante fuerzas magnéticas dando lugar a la formación de cadenas, columnas o estructuras tridimensionales más complejas en la dirección del campo. Cuando estas estructuras se deforman (bajo esfuerzos de cizalla externos) aparecen fuerzas restauradoras de origen magnético que alteran las propiedades de flujo, llegando incluso a comportarse como un sólido elástico. Este efecto recibe el nombre de efecto magnetorreológico (BOSSIS Y COLS., 1994; GINDER, 1998).

¹ En adelante, toda la bibliografía citada se relaciona por orden alfabético en el Cap. 9.

1.2. Antecedentes.

El efecto magnetorreológico se descubrió hace 50 años (RABINOW, 1951) desarrollándose los primeros prototipos de FMR. Sin embargo, la agregación irreversible de las partículas, que conlleva la desestabilización de la suspensión, hizo inviable la aplicación tecnológica de los mismos. En los años 60, PPELL (1965) resolvió el problema reduciendo aún más el tamaño de las partículas hasta llegar al monodominio magnético. Aparecieron entonces los ferrofluidos (o fluidos magnéticos). Durante los siguientes veinte años, los FMR caerían en el olvido.

En los años 80, la necesidad de disponer de intensos efectos magnetorreológicos para aplicaciones tecnológicas, fundamentalmente en la industria automovilística (v. §1.5), hizo que el estudio de los FMR recobrará el interés. Las líneas de investigación que se abrieron se pueden resumir en dos:

i.- síntesis de nuevos materiales magnéticos micrométricos de composición y forma controladas.

ii.- estudio de las interacciones entre partículas, con objeto de mejorar la estabilidad de las suspensiones.

El hierro constituye el material más empleado debido a que no sólo es el elemento de mayor magnetización de saturación (2.1 T), sino que además su obtención mediante descomposición de hierro pentacarbonilo es relativamente barata y sencilla². El medio de dispersión para las partículas de hierro debe ser orgánico para evitar la oxidación, generalmente aceite de silicona (MARGIDA Y COLS., 1996; PHULÉ, 1998). En medio acuoso, es necesario utilizar partículas que no se oxiden pero que mantengan su carácter magnético (KORDONSKY Y JACOBS, 1995). Las ferritas son en la actualidad materiales muy empleados en suspensiones acuosas, como ejemplo se pueden citar los trabajos de KORDONSKY Y DEMCHUK (1996), KORMANN Y COLS. (1995) y ASHOUR Y COLS. (1996). En este caso, el problema de la oxidación desaparece porque las partículas son de hecho óxidos metálicos. Presentan, sin embargo, el inconveniente, desde el punto de vista práctico, de su débil magnetización de saturación (inferior a 0.6 T).

² En ocasiones que requieren una gran magnetización de saturación de las partículas, se emplea la aleación Fe-Co (CARLSON Y WEISS, 1995; MARGIDA Y COLS., 1996 y PHULÉ Y JATKAR, 1998) si bien el coste también es mayor, por lo que su uso no es frecuente.

Es conveniente que las partículas que constituyen el FMR sean monodispersas (uniformes en tamaño), para que de esta forma, los modelos teóricos (generalmente basados en esa hipótesis) sean fiables. MASSART (1981) y SUGIMOTO Y MATIJEVIĆ (1980) fueron los pioneros en sintetizar partículas esféricas razonablemente monodispersas de la ferrita más sencilla y con mayor magnetización de saturación, la magnetita. Debido a la gran similitud estructural entre las ferritas, en los primeros años de la década de los 80 se sintetizaron gran número de ellas: ferritas de cobalto (TAMURA Y MATIJEVIĆ, 1982), de níquel (REGAZZONI Y MATIJEVIĆ, 1982) y mixtas de Co-Ni (REGAZZONI Y MATIJEVIĆ, 1983), entre otras. En la actualidad, la preparación de nuevas ferritas monodispersas de tamaño micrométrico es un problema abierto a la investigación; citemos por ejemplo a PHULÉ Y COLS. (1997), los cuales sintetizaron ferritas mixtas de Ni-Zn y Mn-Zn.

El segundo reto pendiente era resolver el problema de la agregación irreversible en presencia de campos magnéticos. Los primeros en estudiarlo cuantitativamente fueron HAYES (1975) y PETERSON Y KRUEGER (1977). En 1983, SVOBODA Y ZOFKA publican una comunicación en la que justifican teóricamente la floculación (agregación en mínimo secundario) en suspensiones de partículas paramagnéticas. Para ello extienden la teoría DLVO clásica para incluir interacciones magnéticas débiles. Hasta la fecha no se conoce un modelo que permita explicar todos los resultados experimentales. Esto se debe a la dificultad de modelar una interacción, la magnética, en esencia anisotrópica. Las aproximaciones numéricas aparecen como únicas herramientas para el estudio de esta interacción.

La rápida sedimentación de las partículas que constituyen los FMR es un aspecto perjudicial desde el punto de vista práctico. El tamaño de las partículas, del orden de la micra, así como los materiales empleados, metales y óxidos de hierro de densidad bastante superior a la de los medios de dispersión, hacen que en numerosas ocasiones se añadan aditivos a estos FMR con objeto de mejorar la estabilidad: en la mayoría de los casos agentes tixotrópicos (WINSLOW, 1950). Sin embargo, el precio a pagar es un incremento de la viscosidad del fluido a campo nulo, indeseable desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas.

Tanto la historia de su desarrollo como las propiedades físicas de los FMR están íntimamente ligadas a las de sus análogos eléctricos: los fluidos electrorreológicos (FER). Estos consisten en suspensiones de partículas eléctricamente polarizables en medios no polares que sufren fuertes cambios en sus propiedades reológicas bajo la acción de campos eléctricos externos. Presentan algunas desventajas frente a los FMR: requieren una gran potencia eléctrica, su funcionamiento suele estar limitado a rangos de temperatura estrechos, después de un uso prolongado el poder corrosivo es notable, presentan ruptura dieléctrica, son muy sensibles a las impurezas del medio de dispersión, el mecanismo electrorreológico es bastante más complejo que el de su análogo magnético, y, por último, los esfuerzos umbrales son sensiblemente inferiores a los de FMR³. Sin embargo, desde los años 80, la utilización de FER libres de agua ha permitido mejorar las prestaciones de estos materiales, y aunque en la actualidad no existen dispositivos comercializados, su conocimiento ha avanzado significativamente. Por el contrario, los FMR sí han sido comercializados con éxito en muy diversas aplicaciones (Ford Company, Lord Corporation y Rheonetic) algunas de las cuales se indican en §1.5. Los inconvenientes más destacados son el peso y volumen de los dispositivos así como el tiempo de respuesta al campo, que está limitada por el cociente L/R (L es la inductancia y R es la resistencia de las bobinas), que suele ser superior al de los FER.

1.3. Justificación y objetivos.

Debido al uso creciente de fluidos con propiedades magnetorreológicas en tecnologías cada vez más diversas (v. §1.5), se abren expectativas muy interesantes para investigar en este campo y aportar, desde el punto de vista de la Fisico-Química de Superficies, los modernos avances que esta Ciencia ha desarrollado durante los últimos años. En particular, se hace necesario incorporar estudios complementarios sobre la fabricación de nuevos materiales magnéticos de tamaño micrométrico y razonable monodispersión, así como estudiar los factores que afectan a la estabilidad de los

³ Basta comparar la densidad de energía magnetostática, $\mu_0 H_0^2$, con la electrostática, $\epsilon_0 E_0^2$, para valores de campos magnéticos y eléctricos típicos: $H_0 = 240 \text{ kA/m}$ y $E_0 = 3 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Puesto que la diferencia entre ambas magnitudes es de un orden de magnitud, cabe esperar que los esfuerzos umbrales obtenidos en FMR sean superiores a los de FER.

fluidos. La influencia de factores tales como el carácter magnético de las partículas en el comportamiento reológico es de gran interés en la aplicabilidad tecnológica de estos fluidos.

Como se describirá en los capítulos que siguen, el trabajo que se presenta se ha estructurado sobre las dos líneas que implican, respectivamente, la preparación de materiales (fluidos) magnetorreológicos, y su caracterización completa, desde los puntos de vista electrocinético y termodinámico, y de respuesta a la acción de campos magnéticos tanto en reposo como en flujo provocado por un esfuerzo de cizalla simple.

Aunque en la bibliografía se encuentran métodos preparativos de las ferritas de cobalto (utilizadas en este trabajo) (MATIJEVIĆ, 1985), se han introducido en el presente trabajo algunas modificaciones en los procesos de síntesis que optimicen la monodispersidad del producto resultante.

Por otra parte, no existen en la bibliografía estudios sobre propiedades energéticas superficiales de las micropartículas de estas ferritas, ni tampoco sobre las interacciones inter-partículas en medio acuoso. Tampoco se ha estudiado el efecto que la histéresis magnética tiene sobre el comportamiento en flujo. El estudio reológico en régimen dinámico está poco avanzado en materiales de baja permeabilidad. La investigación de todos estos aspectos completará sin duda el conocimiento de las propiedades de los fluidos que se han seleccionado en esta memoria, y ello ha sido el principal argumento que ha impulsado este estudio.

1.4. Plan de trabajo.

El plan de trabajo se inicia con la síntesis de las partículas magnéticas esféricas (ferritas de cobalto), mediante un proceso de coprecipitación química, controlando especialmente el tamaño de las partículas obtenidas. Este debe ser superior a 10 nm, pues sólo en este caso las partículas presentan multidominios magnéticos y es posible observar el efecto magnetorreológico (ROSENSWEIG, 1985). En el Cap. 2 se describen los fundamentos del proceso de coprecipitación homogénea y los distintos ensayos realizados para obtener partículas esféricas y razonablemente monodispersas de ferritas de cobalto.

A continuación (Cap. 3) se procede a estudiar las características morfológicas, estructurales, químicas y magnéticas de las ferritas sintetizadas, determinándose su distribución de tamaños, estructura cristalina, composición química superficial y global, y propiedades magnéticas.

El siguiente paso (Cap. 4) consiste en determinar las propiedades eléctricas y termodinámicas superficiales de las partículas de ferrita de cobalto. Para ello se procede a obtener el potencial zeta y la energía libre superficial del material cuando se encuentra en disoluciones de distinta composición electrolítica.

Como ya se ha indicado, un problema fundamental en las suspensiones con propiedades magnetorreológicas es asegurar su estabilidad, de modo que tanto las propiedades de flujo como las propiedades magnéticas sean constantes en el tiempo y, por tanto, reproducibles de cara a sus posibles aplicaciones tecnológicas (PHULÉ, 1998; PHULÉ Y GINDER, 1998). El Cap. 5 se dedica a estudiar la estabilidad coloidal de las suspensiones de ferrita y compararlas con las predicciones que sobre la misma establece la teoría clásica de estabilidad coloidal (DLVO), en este caso extendida para incluir el efecto de las interacciones magnéticas entre partículas en suspensión. Se estudia la estabilidad de estos sistemas tanto en ausencia como en presencia de campos magnéticos uniformes.

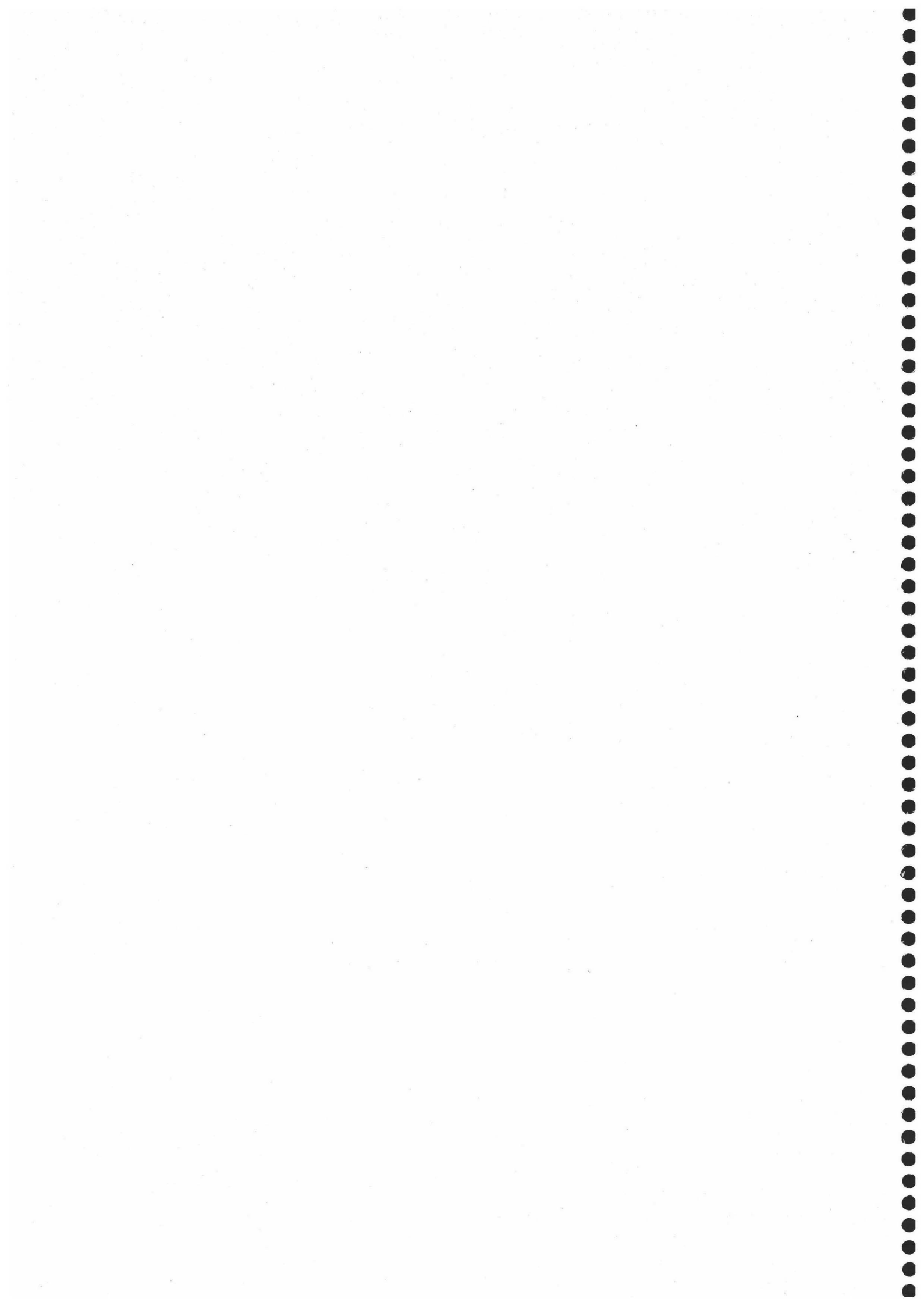
El Cap. 6 trata sobre el estudio reológico de suspensiones acuosas de ferritas de cobalto. Se aborda el estudio en régimen estacionario, transitorio y dinámico oscilatorio en presencia de un campo magnético externo aplicado.

Las propiedades magnetorreológicas en medio no acuoso se describen en el Cap. 7. Se tratan tres aspectos: *i*) se demuestra que en determinadas condiciones experimentales, las suspensiones no acuosas de ferritas de cobalto presentan un comportamiento inédito respecto al de FMR clásicos a campos magnéticos suficientemente pequeños; *ii*) se estudia el comportamiento en régimen oscilatorio; con objeto de explicar los resultados experimentales se han elaborado varios modelos microscópicos que suponen la existencia de cadenas de partículas, esferoides o agregados esferoidales de partículas en la dirección del campo magnético; *iii*) se estudia el comportamiento no lineal en régimen de flujo estacionario.

En el Cap. 8 se recogen las principales conclusiones del trabajo.

1.5. Interés y aplicabilidad.

Todas las aplicaciones de los FMR se basan en el efecto magnetorreológico, y son muy numerosas. Se pueden citar las siguientes: detección de dominios magnéticos en materiales sólidos (WOLFE Y NORTH, 1974); fabricación de amortiguadores de deformación controlada (CARLSON Y SPENCER, 1996; GINDER, 1996a, 1996b; HARTSOCK Y COLS., 1991; KAMATH Y COLS., 1998; Mitsubishi Electric); fabricación de embragues (Placid; T. B. Wood's Sons) y frenos magnéticos (Electroid; MagPower; Rheonetic); dispositivos de control sísmico (GAVIN Y HANSON, 1998); tecnología de portadores magnéticos de fármacos (WILLIAMS, 1992) y, finalmente, pulido de lentes ópticas (HOLTON, 1993)



CAPÍTULO 2

Preparación de ferritas de cobalto

Resumen

En este capítulo se describe la síntesis de partículas coloidales esféricas monodispersas y de tamaño multidominio magnético de óxido de hierro-cobalto (en concreto, ferritas de cobalto) por la técnica de coprecipitación de hidróxidos (SEGAL, 1989) y posterior transformación de fase (REGAZZONI Y MATIJEVIĆ, 1982). Este procedimiento se incluye dentro de las técnicas conocidas con el nombre de "sol-gel" (WOODHEAD Y SEGAL, 1984).

Se discuten los efectos sobre la morfología y tamaño de las partículas de algunos factores, entre ellos: la sedimentación magnética, tipo de recipiente, método de coprecipitación y concentración de reactivos. Las partículas utilizadas en el resto del trabajo se obtienen mezclando disoluciones de $1.25 \cdot 10^{-1}$ M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $7.5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 10^{-1}$ M KNO_3 , y 10^{-1} M KOH ; todas ellas previamente purgadas con nitrógeno. El envejecimiento se realiza a temperatura constante (90°C), en un baño de aceite durante 24 h y en tubos de ensayo de 2 cm de diámetro y 50 cm^3 de volumen, herméticamente cerrados. El precipitado se somete a sucesivos ciclos de sedimentación magnética, decantación y redispersión en agua hasta reducir la conductividad del sobrenadante por debajo de $2\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Finalmente, el precipitado se seca a 40°C .

2.1. Introducción.

Posiblemente, el tamaño de las partículas sea el parámetro de mayor interés a la hora de trabajar con FMR, ya que las propiedades magnéticas de las partículas dependen fuertemente de su radio. Los principios básicos para obtener partículas monodispersas fueron desarrollados por LAMER Y DINEGAR (1950). Desde entonces, numerosos estudios se han dirigido a optimizar los factores que minimizan la polidispersión en tamaño en materiales inorgánicos (MATIJEVIĆ, 1993). En la actualidad, la síntesis de partículas que presentan histéresis magnética y monodispersas, en forma y tamaño, para aplicaciones magnetorreológicas es un tema abierto a la investigación. Ello es así porque cuando los FMR contienen partículas monodispersas se hace posible la modelización de su comportamiento reológico bajo la acción de campos magnéticos externos de forma relativamente sencilla.

2.2. Generalidades sobre síntesis de ferritas.

El hierro es el principal elemento de los óxidos metálicos utilizados para FMR y, dada la relativamente fácil interconvertibilidad entre los mismos, conviene conocer al menos los tres principales (BATE, 1975): FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃. De ellos, sólo tres de sus formas cristalográficas se encuentran de forma natural: Fe₃O₄ (magnetita), γ -Fe₂O₃ (maghemita) y α -Fe₂O₃ (hematites), puesto que el FeO es inestable a temperatura ambiente. En muchas ocasiones, dichos óxidos están hidratados, constituyendo los oxihidróxidos (ferrihidritas): α -FeOOH (goetita), δ -FeOOH (ferroxyhita) y γ -FeOOH (lepidocrocita)¹.

Atendiendo a las aplicaciones tecnológicas, las partículas magnéticas de tamaño coloidal se pueden clasificar en tres grandes bloques, según integren: i) ferrofluidos, ii) dispositivos de grabación magnética o iii) fluidos magnetorreológicos.

La fase sólida de un *ferrofluido* la constituyen partículas superparamagnéticas (ROSENSWEIG, 1985) que generalmente se obtienen mediante procesos de reducción de tamaño (PAPELL, 1965) o de precipitación química (HESS Y PARKER, 1966; KHALAFALLA Y REIMERS, 1974; THOMAS, 1966; ZINS Y COLS., 1999). Entre estos últimos hay que destacar el procedimiento descrito por MASSART (1981). Este consiste en la mezcla en medio básico (amoníaco) de sales de cationes ferroso y férrico en proporción 1:2, obteniéndose un ferrofluido catiónico o aniónico, según se redisperse el precipitado final en medio ácido o básico. Recientemente se han desarrollado nuevos métodos de síntesis (PETIT Y COLS., 1998).

Las partículas empleadas en *sistemas de grabación magnética* deben ser monodominio (sin llegar a tener carácter superparamagnético), de alta magnetización de saturación y elevado campo coercitivo (OZAKI, 1989). Puesto que este último depende, entre otros muchos factores, de la anisotropía geométrica (OZAKI, 2000), se prefieren partículas aciculares (OZAKI Y MATIJEVIĆ, 1985). RUBEN (1932) fue el primero en utilizar maghemita con estos fines. En la literatura se describen varias rutas de síntesis. El método más extendido consiste en la transformación de goetita acicular (CAMRAS,

¹ La forma alotrópica β (Akaganeita) es extremadamente difícil de encontrar en la naturaleza.

1954; PENNIMAN Y ZOPH, 1921) en maghemita mediante procesos redox en tres etapas a elevadas temperaturas. Un procedimiento más directo (con sólo dos etapas) es debido a BAUDISCH (1933a, 1933b). Otros métodos se han descrito por AYERS Y STEPHENS (1962a, 1962b), GOTO Y AKASHI (1962) y KRONES (1955).

Conseguir partículas aciculares de maghemita con un campo coercitivo superior a 40 kA/m es difícil (BATE, 1975) y, sin embargo, necesario desde un punto de vista práctico. La adición de cobalto permite mejorar las prestaciones magnéticas de dichos óxidos según se describe en los trabajos de UMEKI Y COLS. (1974).

Puesto que el hierro es el elemento con mayor magnetización de saturación, es de esperar que posea altas prestaciones cuando se incorpora en dispositivos de grabación. Sin embargo, a pesar de los muchos estudios realizados (ASADA, 1984, 1985; CHUBACHI Y TAMAGAWA, 1984), el problema de su corrosión tras largos periodos de almacenamiento sigue sin estar resuelto satisfactoriamente.

Finalmente, para completar este breve recorrido sobre los materiales destinados a la grabación magnética, hay que destacar el uso de otros tales como: ferritas de bario (KUBO Y COLS., 1988), ferritas de bario dopadas con cobalto (KAKIZAKI Y HIRATUKA, 1998), óxido de cromo (CHEN Y COLS., 1984) y nitruro de hierro (TANAKA Y COLS., 1984).

Los FMR están constituidos por partículas multidominio. En la literatura se describen diversas vías de síntesis, la mayoría de tipo químico. A continuación se citan los compuestos más relevantes: magnetita (SIDHU Y COLS., 1978; SUGIMOTO Y MATIJEVIĆ, 1980), ferritas de cobalto (KIYAMA, 1978; TAMURA Y MATIJEVIĆ, 1982), de níquel (REGAZZONI Y MATIJEVIĆ, 1982), de manganeso (KIYAMA, 1978), de zinc (HAMDEH Y COLS., 1995), mixtas de Co-Ni (REGAZZONI Y MATIJEVIĆ, 1983) y finalmente de Ni-Zn y Mn-Zn (PHULÉ Y COLS., 1997).

Las ferritas de cobalto son óxidos mixtos de hierro y cobalto cuya fórmula estequiométrica es: CoOFe_2O_3 . Son de color negro y su nomenclatura IUPAC es tetraóxido de cobalto (II) y dihierro (III). En la literatura se describen diversos procedimientos de síntesis de estos óxidos mixtos (BATE, 1975; BROWN Y COLS., 1993; RANKAMA Y SAHAMA, 1950). A continuación se indican los más importantes:

♦ Hilpert y Elliot (GREENWOOD Y EARNSHAW, 1984) fueron de los primeros investigadores en obtener óxidos de hierro-cobalto a partir del tratamiento de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ con FeCl_3 y NaOH en medio amoniacal.

♦ JESCHKE (1954) y KRONES (1960) describieron un método de preparación de partículas monodominio de maghemita sustituida con cobalto, similar al método empleado por KRONES (1955) para preparar partículas cúbicas de maghemita, utilizando una mezcla de sulfato ferroso y cobaltoso.

♦ ARSHINKOV Y COLS. (1961) precipitaron una mezcla de oxalato de hierro y cobalto a partir de una disolución acuosa de sulfato ferroso y nitrato cobaltoso por adición de ácido oxálico. El precipitado se secó a $105\text{ }^\circ\text{C}$ y oxidó a $385\text{ }^\circ\text{C}$.

♦ NOBUOKA Y COLS. (1963) prepararon óxidos de hierro y cobalto mediante la coprecipitación de hidróxidos de hierro y cobalto, a partir de una disolución alcalina de cloruro férrico y nitrato cobaltoso ambos hexahidratados. La mezcla se calentó a $150\text{ }^\circ\text{C}$ bajo presión.

♦ KIYAMA (1978) obtuvo ferritas de cobalto por oxidación en aire de suspensiones acuosas de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Co}(\text{OH})_2$ en exceso de base, en un intervalo de temperaturas entre 50 y $80\text{ }^\circ\text{C}$.

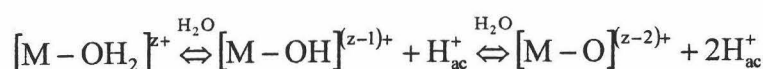
2.2.1. Formación del óxido de hierro-cobalto.

El creciente interés por los nanomateriales ha permitido obtener óxidos de dimensiones micro- y nanométricas por infinidad de métodos. Desde la simple trituración del material de forma mecánica o por ablación láser, hasta la CVD (*Chemical Vapor Deposition*), sin olvidar las técnicas de precipitación y coprecipitación en las que se profundizará a continuación.

El paso desde iones en disolución a la precipitación de un óxido es un fenómeno sin duda complejo desde el punto de vista químico y estructural. Tanto la acidez y temperatura del medio, como la concentración y naturaleza de los iones, afectan profundamente a las características estructurales y morfológicas de la fase sólida. La precipitación resulta de un proceso de policondensación inorgánica, en la que se produce la hidrólisis de los iones metálicos en disolución y la condensación de complejos hidroxilados.

En la formación de un sólido por precipitación en disolución acuosa hay tres procesos implicados: *hidrólisis*, *condensación* y *complejación*.

- El primer paso es la *hidrólisis*: para que la hidrólisis pueda ocurrir es necesario que previamente se hidraten los cationes presentes en disolución. La hidratación es tanto más favorable cuanto mayor sea el poder polarizante del catión. A continuación tiene lugar la hidrólisis. Consiste en una transferencia de electrones desde la capa de solvatación hacia el catión, que tiene como consecuencia debilitar los enlaces O-H y por tanto una posible desprotonación según el siguiente equilibrio:



De esta forma, el catión puede presentar tres tipos de ligandos: acuo (H_2O), hidroxilo (OH^-) y oxo (O^{2-}).

Tanto el pH del medio como el poder polarizante del catión se muestran determinantes para establecer el equilibrio en la reacción de hidrólisis. Valores de pH básicos y/o cationes fuertemente polarizantes desplazan el equilibrio hacia la derecha o zona oxo (KEPERT, 1972).

Se puede demostrar que la reacción de hidrólisis es espontánea a temperatura ambiente para cationes con $z \geq +4$. Sin embargo, para cationes de carga inferior, es necesario calentar la disolución. Este fenómeno se conoce con el nombre de termohidrólisis o hidrólisis forzada.

- El segundo paso es la *condensación*. El resultado de la misma es la formación de entidades en las que los cationes se unen por puentes hidroxilo u oxo. Por analogía con los procesos de polimerización orgánica, se distinguen varias etapas:

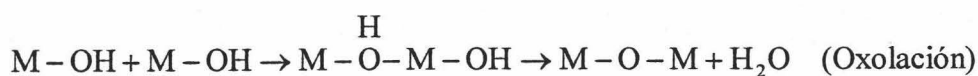
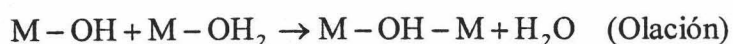
i) Iniciación o hidroxilación: El resultado de la iniciación es la formación del “precursor” o “catión hidroxilado”.

ii) Propagación: Una vez que aparece el catión hidroxilado, la condensación puede intervenir e impulsar la formación de puentes de oxígeno entre cationes. En medio alcalino y en forma hidroxilo y oxo, es posible que la esfera de coordinación del catión no llegue a saturarse y, en consecuencia, puede haber una reacción de propagación mediante una reacción de adición nucleofílica. Por el contrario, en medio ácido, la coordinación máxima del catión siempre se alcanza en el complejo monómero

acu-hidroxo, de forma que la reacción debe proseguir por sustitución nucleofílica: *disociativa*, *asociativa* o por un mecanismo concertado (*desplazamiento directo*) (BASOLO Y PEARSON, 1958).

Las reacciones de sustitución implican la existencia de un nucleófilo, donante de electrones, capaz de atacar al catión. El catión debe, por tanto, poseer un grupo de coordinación susceptible de ser eliminado, llamado grupo "saliente". Se ha comprobado experimentalmente (ROLLINSON, 1956), que para que se produzca la propagación, deben darse dos condiciones: presencia de ligandos hidroxilo en la esfera de hidratación (nucleófilos) y carácter suficientemente electrófilo del catión.

Los procesos de propagación son los siguientes (ROLLINSON, 1956):



iii) Terminación: Sólo se produce la formación de un sólido cuando el precursor es eléctricamente neutro. En este caso, la propagación determinará la formación de un hidróxido (caso del Fe (II) y Co (II)), el cual no siempre es estable (caso del Fe (III) a $\text{pH} > 2$). Cuando no es estable, se produce la deshidratación espontánea del hidróxido y la consiguiente formación de un oxihidróxido $MO_x(OH)_{z-2x}$ (caso del Fe (III) en el intervalo de pH entre 2 y 5) o de un óxido hidratado $MO_{z/2} \cdot xH_2O$ (caso del Fe (III) para $\text{pH} > 5$) (WELLS, 1991).

- El tercer paso del proceso de precipitación es la *complejación*. Esta consiste en la modificación de la naturaleza de la esfera de coordinación del precursor en solución mediante la introducción de aniones determinados. Ello permite actuar sobre su reactividad y orientar la formación de otras fases cristalinas, así como modificar la morfología de las partículas. El efecto más espectacular y conocido lo presenta la hematites (MATIJEVIĆ, 1985). En esta, la introducción de iones fosfato en la esfera de coordinación induce el crecimiento de partículas esféricas.

La coprecipitación de cationes de naturaleza química diferente conduce, en la mayor parte de los casos, a su segregación en fases distintas. Con cationes de igual naturaleza química pero con número de oxidación diferente, se pueden obtener fases cristalinas de valencia mixta. El par férrico-ferroso es un ejemplo. La coexistencia de

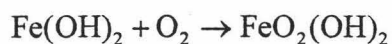
cationes Fe (II) y Fe (III) en medio acuoso puede inducir a la formación de magnetita. Es sabido que la mezcla de sales Fe (II) y Fe (III) en medio fuertemente alcalino ($\text{pH} = 9$), y proporción Fe (II) / Fe (III) = 0.5, da lugar a magnetita estequiométrica de forma extremadamente rápida (ELMORE, 1938; JOLIVET Y COLS., 1983; MASSART, 1980). Sin embargo, si la concentración de Fe (II) es pequeña, se obtiene maghemita en un proceso más lento (JOLIVET Y COLS., 1992; TRONC Y COLS., 1992). En cualquier caso, la formación de la estructura espinela (característica de las ferritas objeto de este trabajo), requiere de la presencia de los dos cationes del hierro, ya que la transferencia electrónica entre ambos es la causante de la formación de dicha estructura cristalina.

Con relativamente poca frecuencia, se describen en la bibliografía procedimientos de síntesis de cristales con estructura espinela en ausencia de Fe (II) (BATE, 1975). La síntesis de ferritas de cobalto (Ni o Mn) por coprecipitación de iones Fe (III) y Co (II) (Ni (II) o Mn (II)), es posible en el dominio de temperaturas 50 - 100 °C (CORNELL, 1988; CORNELL Y GIOVANOLI, 1988; CORNELL Y COLS., 1992; ZANG Y COLS., 1991). Aquí la cristalización del óxido espinela no es inmediata como sucede en el caso de iones ferroso, sino que existen procesos de disolución-cristalización a partir de un precipitado amorfo mal organizado constituido por hidróxidos del catión bivalente y de oxihidróxidos férricos (ZANG Y COLS., 1991). La ausencia de movilidad electrónica entre Co (II), Ni (II) o Mn (II), y Fe (III), debido a que el potencial redox del par férrico-ferroso es inferior al de los pares $\text{M}^{+3}/\text{M}^{+2}$, ralentiza el proceso.

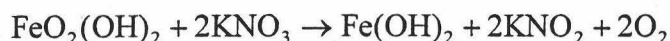
En este trabajo se lleva a cabo una coprecipitación de hidróxidos de Fe (II) y Co (II) en presencia de iones nitrato, que actúan como agentes oxidantes. Aunque durante la síntesis también se tienen aniones sulfato en disolución, su posible acción oxidante se descarta en coexistencia con nitrato en medio básico (GREENWOOD Y EARNSHAW, 1984). En este medio, el nitrato se reduce a nitrito para posteriormente dar amoníaco, según observaron Kuhlan, Von Zorn y Carsley² (BATE, 1975). Baudisch y cols. (BAUDISCH Y BASS, 1922; BAUDISCH Y MAYER, 1920 y BAUDISCH Y WELO, 1924) y Manchot y Glaser (BATE, 1975) comprobaron que la reducción a nitrito en medio alcalino necesita de trazas de oxígeno. Este se emplea en activar al hidróxido ferroso

² Sólo en completa ausencia de oxígeno, se reduce a amonio.

para formar peroxihidróxidoferroso ($\text{FeO}_2(\text{OH})_2$), también conocido con el nombre de *Green Rust*, según:



lo que permite la reducción del nitrato según la reacción:



Durante este proceso, el oxígeno necesario para la formación del *Green Rust* se libera posteriormente en la transformación de nitrato a nitrito, de manera que vuelve a reaccionar, de forma cíclica, con el $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Por lo tanto, es posible que se produzca la reacción con muy poco oxígeno. Una vez obtenido el nitrito, este se reduce a amoníaco en presencia del hidróxido formado³.

Para resumir, Carsley, Sandonnini y Bezzi propusieron la siguiente reacción global, que posteriormente fue comprobada por Dunstan y Dymond (BATE, 1975):



El ritmo de conversión de ferroso a férrico es rápido en el caso de pequeños excesos de ion ferroso o de hidroxilo, como es el caso de la síntesis que nos ocupa. Sin embargo, es lento para grandes excesos de $\text{Fe}(\text{II})$. La velocidad de formación de la magnetita también depende de la cantidad de nitrato que se añade. Para altas concentraciones de nitrato se alcanza más rápidamente la relación óptima $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III}) = 0.5$.

Durante el proceso de síntesis de una ferrita de cobalto, cabe esperar que el ion cobalto se encuentre en su forma reducida (su potencial de electrodo normal de reducción es muy alto: $E^0 = +1.808 \text{ V}$). El $\text{Co}(\text{II})$ desplaza total o parcialmente al $\text{Fe}(\text{II})$ de las posiciones que este ocupa en la espinela (puesto que sus radios iónicos son muy similares) (v. §3.6). El hecho de que son necesarias temperaturas muy altas, de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y $600 \text{ }^\circ\text{C}$, para oxidar el $\text{Co}(\text{II})$ a $\text{CoO}(\text{OH})$ y CoOCO_2O_3 , respectivamente, justifica que no se encuentren dichos productos en coexistencia con la ferrita.

³ SIDHU Y COLS. (1977, 1978) propusieron otros mecanismos de oxidación diferentes.

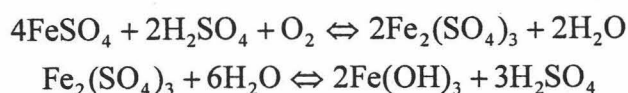
2.3. Ruta de síntesis de ferritas de cobalto.

En este apartado se pretende mostrar el procedimiento seguido en la síntesis de partículas esféricas de ferrita de cobalto con tamaño micrométrico, de carácter magnético y composición controlada mediante la técnica sol-gel de coprecipitación de hidróxidos. DAVID Y WELCH (1956), fueron los primeros en sintetizar magnetita empleando el método sol-gel. Posteriormente, TAMURA Y MATIJEVIĆ (1982) mostraron la forma de obtener ferritas de cobalto empleando este mismo método.

2.3.1. Materiales.

Los materiales empleados en la síntesis son los siguientes: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KOH, KNO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; todos ellos de calidad analítica, suministrados por Merck (Alemania) o Panreac (España), y utilizados sin someterse a purificación adicional. El agua empleada en la preparación de las disoluciones es de calidad Milli-Q (Milli-Q Academic, Millipore, España) y siempre fue purgada con nitrógeno.

• $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: La utilización de este compuesto se justifica por la necesidad de introducir un reactivo que contenga el ion ferroso. Como la mayoría de los sulfatos (exceptuando los alcalino-térreos), es muy soluble en medio acuoso. Cabe esperar, por tanto, que tengamos en disolución iones SO_4^{-2} y Fe^{+2} , este último hidratado formando el complejo catiónico hexacuferoso $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ (BAES Y MESMER, 1976). Se minimiza la oxidación de dicho complejo mediante purgado con nitrógeno y acidificación con H_2SO_4 . El purgado se justifica porque si no se realiza pueden ocurrir las siguientes reacciones:



• KOH: Se utiliza para introducir aniones hidroxilo que actúen como ligandos del Fe (II). Se emplea el catión potásico debido a que permanece en forma iónica y su reducción a K^0 no es favorable ($\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}^0$; $E^0 = -2.925 \text{ V}$). Además, el K^+ no presenta propiedades ferromagnéticas que pudieran dificultar su eliminación en la limpieza de la ferrita. El hidróxido potásico es una base fuerte, por lo que se optimiza el proceso, si bien como se verá más adelante (v. §3.7.4) tiene la desventaja de favorecer la adsorción de hidróxidos no magnéticos en el producto final.

- KNO_3 : Se introduce como portador de iones de carácter oxidante. El nitrógeno se encuentra en su mayor estado de oxidación por lo que cabe esperar que oxide al Fe^{+2} . (SIDHU Y COLS., 1978). El carácter oxidante del nitrato es suficiente para originar ferritas sin llegar a la fase de hematites (KRONES, 1955).

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Se introduce como portador de cationes cobaltoso. Es muy soluble y la adición de aniones nitrato no es perjudicial, ya que se hace en pequeña cantidad en comparación con la introducida mediante KNO_3 (v. §2.3.2) y de forma controlada. Tanto en medio acuoso, en la forma de acuocomplejo, o en fase sólida y en contacto con el aire, no cabe esperar teóricamente la oxidación de Co (II) a Co (III).

2.3.2. Procedimiento.

Consiste en la coprecipitación de hidróxidos de Fe (II) y Co (II) y posterior calentamiento de la suspensión a 90 °C en medio oxidante. La primera etapa de la síntesis es la preparación de cuatro disoluciones acuosas: $1.25 \cdot 10^{-1}$ M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $7.5 \cdot 10^{-2}$ M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2 \cdot 10^{-1}$ M KNO_3 y 10^{-1} M KOH . Como ya se anticipó, el agua se purga previamente con nitrógeno puro durante 30 minutos, para evitar en lo posible la presencia de oxígeno disuelto.

Se procede al mezclado de $4.75 \cdot 10^{-1}$ cm³ de KOH y 2 cm³ KNO_3 en un tubo de ensayo de 50 cm³ herméticamente cerrado. Posteriormente se añaden 2.5 cm³ de disolución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 1.5 cm³ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de forma simultánea, en el seno de un baño ultrasónico, y con una jeringuilla para conseguir la máxima homogeneización de la mezcla. Al final el tubo contiene 20 cm³ de disolución reactiva.

A continuación, este tubo de ensayo se introduce en un baño de aceite (Memmert, Alemania) precalentado a 90 ± 1 °C y se mantiene a dicha temperatura durante 24 horas.

La suspensión obtenida es purificada de material indeseado (como goetita) mediante sedimentación magnética. Para ello, el tubo se coloca en el entrehierro de un imán permanente de 0.42 T. El material no adherido a las paredes en contacto con el imán se extrae con una pipeta y se reemplaza con agua destilada. El proceso se considera finalizado cuando el sobrenadante tiene una conductividad eléctrica inferior a $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Después se evapora el agua a 40 °C obteniéndose el material sólido final. El

precipitado magnético se conserva en frío. De esta forma las posibles reacciones químicas posteriores se ralentizan. Esto es necesario porque cabe esperar la coexistencia de magnetita, y se sabe que a temperaturas suficientemente elevadas se produce la transformación de esta a maghemita (JOLIVET Y TRONC, 1988; SIDHU Y COLS., 1977) y hematites (DAVID Y WELCH, 1956). Hay que evitar en lo posible dichas transformaciones, fundamentalmente la correspondiente a hematites, ya que ésta presenta un débil ferromagnetismo (MUENCH Y COLS., 1981).

2.4. Variables que afectan a la síntesis.

En la Tabla 2.1 se representan algunas de las síntesis más ilustrativas de las que se realizaron. En ella se muestran los diámetros de partícula según las concentraciones de reactivos empleados y diversas condiciones experimentales estudiadas.

A continuación se discuten cada uno de estos factores:

2.4.1. Sedimentación magnética.

La necesidad de una separación magnética surge tras observar por microscopía electrónica de transmisión (MET) las partículas obtenidas. Como se observa en la Fig. 2.1, cuando no se procede a la purificación de la suspensión por sedimentación magnética se hallan presentes estructuras aciculares junto con las esféricas. Puesto que lo más probable es que estas partículas de forma acicular sean de goetita, la forma más sencilla de eliminarlas es aprovechando la pequeña magnetización de saturación de estas últimas. Una sedimentación magnética se muestra suficiente para eliminar dichas partículas (Fig. 2.2).

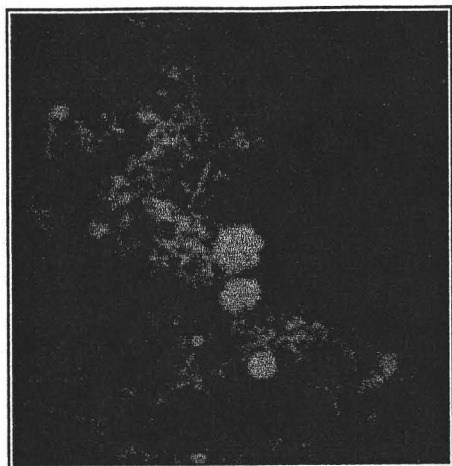


Fig. 2.1.- Fotografía MET de partículas obtenidas en la síntesis n° 4. Limpieza por sedimentación gravitatoria (v. Tabla 2.1).

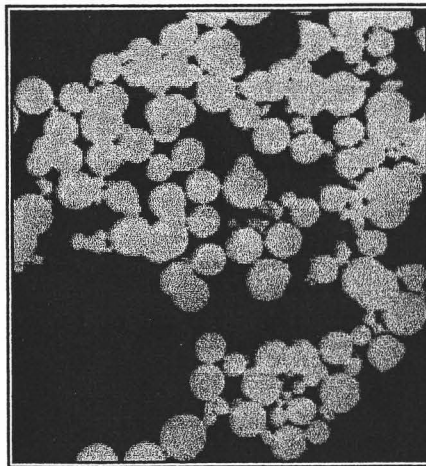


Fig. 2.2.- Fotografía MET de partículas obtenidas en la síntesis n° 24. Limpieza por sedimentación magnética (v. Tabla 2.1).

2.4.2. Temperatura.

Es necesario mantener una temperatura constante para poder obtener partículas monodispersas (MATIJEVIĆ, 1985). En la Fig. 2.3 se puede ver la gran polidispersión en las partículas cuando no se mantiene constante la temperatura de síntesis.

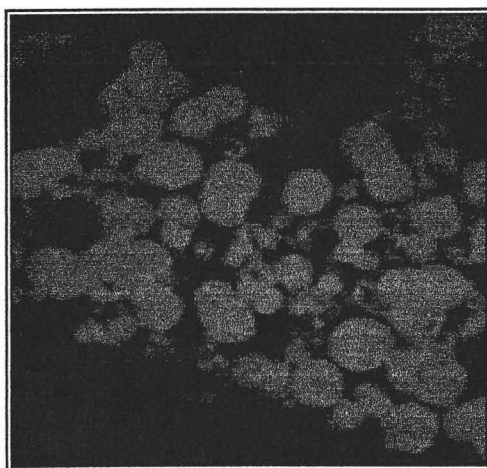


Fig. 2.3.- Fotografía MET de partículas obtenidas en la síntesis n° 6 (v. Tabla 2.1).

2.4.3. Recipiente.

La utilización de recipientes de distinto diámetro también tiene efecto sobre la morfología del producto obtenido. Se comprueba que el empleo de recipientes “anchos” (frascos de Pyrex de volumen 100 cm³ y diámetro 5 cm) da como resultado aglomerados como los de la Fig. 2.4. Sin embargo, si se utilizan recipientes “estrechos” (tubos de ensayo de Pyrex de volumen 50 cm³ y diámetro 2 cm) se evita la formación de agregados. La explicación de este resultado, puede deberse a que la superficie en contacto con el aire encerrado en el tubo es mayor en los recipientes “anchos”. Esto podría facilitar una mayor oxidación del ion ferroso antes de precipitar su hidróxido. El importante gradiente térmico en el seno de la disolución contenida en recipientes “anchos”, podría justificar la polidispersión de las partículas agregadas (BATE, 1975).

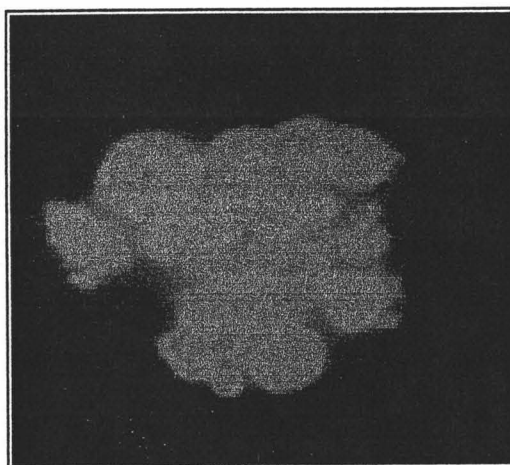


Fig. 2.4.- Fotografía MET de partículas obtenidas en la síntesis nº 12 (v. Tabla 2.1).

2.4.4. Método de adición al gel.

También se estudió el efecto del método de precipitación empleado en la morfología de las partículas. Los dos procedimientos son: coprecipitación y adición al gel. En el caso de la adición al gel, se precipita el hidróxido ferroso y posteriormente se añade la sal cobaltosa. Los parecidos radios catiónicos permiten un intercambio de iones y la consecuente formación de la ferrita.

Las diferencias morfológicas resultan mínimas; sin embargo, el estudio estadístico de los diámetros medidos por fotografía MET refleja una mayor polidispersión en las partículas obtenidas por el método de adición al gel (Fig. 2.5).

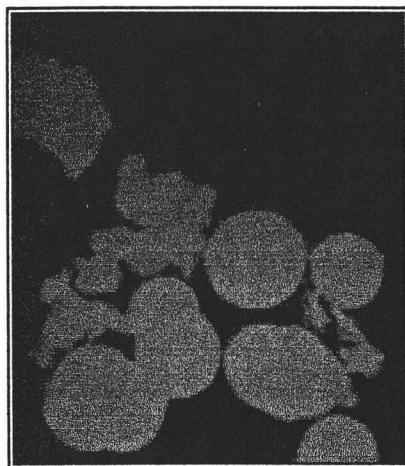


Fig. 2.5.- Fotografía MET de partículas obtenidas en la síntesis nº 11 (v. Tabla 2.1).

2.4.5. Efecto de la oxidación.

En la Fig. 2.6 se muestra el resultado obtenido tras una síntesis en la que no se realiza purgado con nitrógeno. Se observa que abundan las partículas asimétricas. La explicación reside probablemente en la oxidación del ferroso con la consecuente formación de oxihidróxidos férricos que entorpecen la fase de crecimiento de partículas esféricas. La formación de estos oxihidróxidos, goetita en particular, es precisamente la primera fase del proceso de fabricación de maghemita según el método propuesto por CAMRAS (1954) y PENNIMAN Y ZOPH (1921). Para llevarlo a buen término, se somete a la disolución ferrosa a fuerte agitación en presencia de oxígeno.

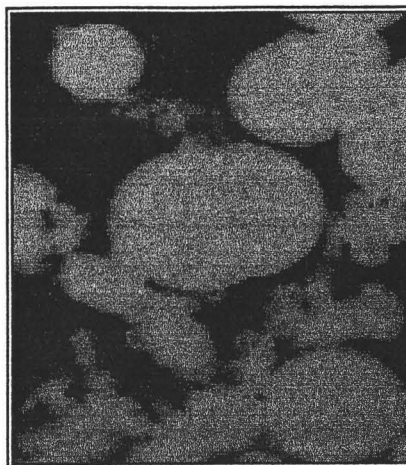


Fig. 2.6.- Fotografía MET de partículas obtenidas en la síntesis nº 10 (v. Tabla 2.1).

Como es sabido, los oxihidróxidos férricos tienen avidez por la adsorción de aniones. La presencia de trazas de oxígeno en disolución podría, por tanto, inducir la alteración superficial de las partículas por adsorción de NO_3^- y/o SO_4^{2-} . De entre ellos, es el sulfato el que resulta más fácilmente adsorbido (BABOR, 1935).

2.4.6. Mezcla de las disoluciones.

También se estudió el procedimiento de mezcla. Se llevó a cabo de tres formas distintas. La primera consiste en añadir las disoluciones salinas y luego proceder con una agitación suave. Otra posibilidad estudiada es la mezcla mediante inyección. Y finalmente, la inyección en el seno de un baño ultrasónico. Como era de esperar, la tercera posibilidad es la que da mejores resultados.

2.4.7. Concentración de reactivos.

En las condiciones de síntesis idóneas para obtener partículas monodispersas (coprecipitación, 90 °C, recipientes estrechos, purgado en nitrógeno, mezcla en el seno de un baño ultrasónico con jeringuilla y sedimentación magnética), se procedió a estudiar el efecto de la concentración de reactivos. Entre las condiciones necesarias para llevar a cabo la síntesis de forma correcta destaca el hecho de que es imprescindible un

exceso de cationes metálicos (Fe (II) y Co (II)) frente a la concentración de iones hidroxilo⁴.

En las Figs. 2.7 y 2.8, se pone de manifiesto el efecto de la concentración de reactivos sobre el tamaño de las partículas. Se han representado de forma independiente las gráficas correspondientes a los diámetros medios de partícula (Fig. 2.7) y las desviaciones típicas de los mismos (Fig. 2.8). Mediante un círculo negro se indica la síntesis elegida (nº 24 de la Tabla 2.1).

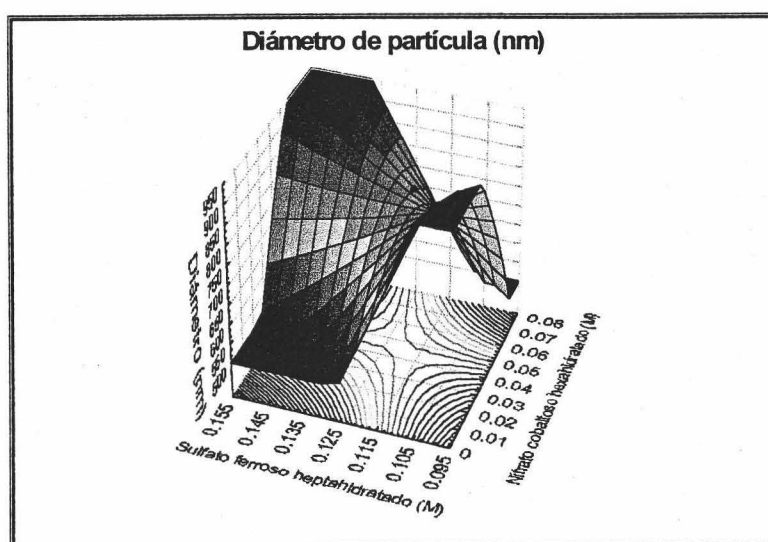


Fig. 2.7.- Representación 3D de los diámetros medios de las partículas sintetizadas (nm) para diferentes concentraciones iniciales de reactivos. Representación realizada a partir de 30 muestras.

⁴ En otras síntesis como la de ferritas de manganeso, efectuada por KIYAMA (1978), es necesario un exceso de base. Sin embargo, en las síntesis de ferritas de níquel y de cobalto de REGAZZONI Y MATIJEVIĆ (1982) y TAMURA Y MATIJEVIĆ (1982) respectivamente, no debe haber exceso de base. En la síntesis de ferritas de cobalto de TAMURA Y MATIJEVIĆ (1982), sólo se obtienen partículas esféricas si hay exceso de cationes Fe^{+2} y Co^{+2} frente a los grupos hidroxilo.

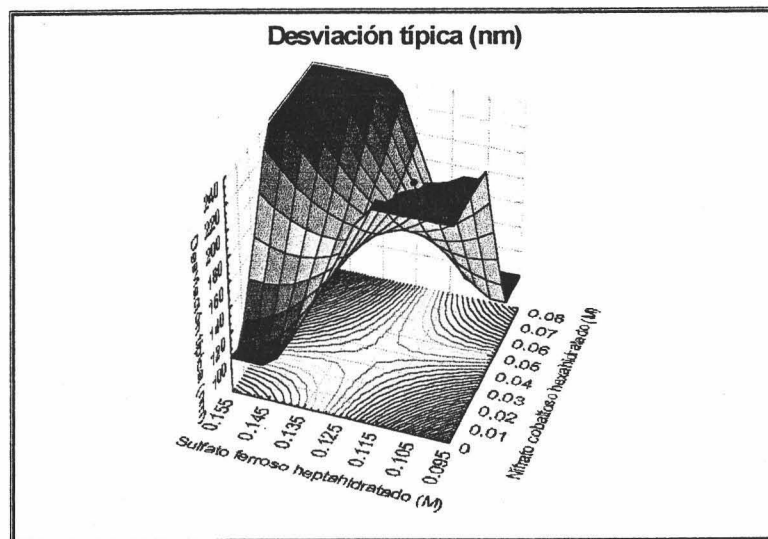


Fig. 2.8.- Representación 3D de las desviaciones típicas (nm) de diámetros de las partículas sintetizadas para diferentes concentraciones iniciales de reactivos. Representación realizada a partir de 30 muestras.

En definitiva, el método de coprecipitación *sol-gel* permite la obtención de partículas de tamaño muy variable, pero siempre por encima del monodominio magnético⁵ (TAMURA Y MATIJEVIĆ, 1982). Son precisamente, tamaños cercanos a la micra, los que interesan para observar el efecto magnetorreológico (RABINOW, 1951). La síntesis elegida (nº 24 de la Tabla 2.1) cumple estas condiciones y la monodispersión es razonable: $d_m = 850 \pm 150$ nm. El rendimiento de la síntesis es de 4.4 g por litro de disolución inicial.

⁵ Tamaños menores requieren un exceso de base e implican generalmente una forma cúbica en las partículas precipitadas.

NÚMERO	$d_m \pm \sigma$ (nm)	[KOH] (M)	[KNO ₃] (M)	[Co(NO ₃) ₂] (M)	[FeSO ₄](M)	T(°C)	Mét.	Agit.	N ₂	Tubo	Limp.
1	---	1.06 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	3.14 10 ⁻²	1.50 10 ⁻¹	90	A	N	S	A	N
2	750 ± 210	1.06 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	3.93 10 ⁻²	1.38 10 ⁻¹	90	A	N	S	A	N
3	600 ± 300	1.06 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	5.50 10 ⁻²	1.13 10 ⁻¹	90	A	N	S	A	N
4	530 ± 190	1.06 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	6.29 10 ⁻²	1.00 10 ⁻¹	90	A	N	S	A	N
5	580 ± 220	1.06 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	6.29 10 ⁻²	1.00 10 ⁻¹	90	A	S	S	E	S
6	---	6.00 10 ⁻²	2.00 10 ⁻¹	6.29 10 ⁻³	9.5 10 ⁻²	No cte	C	S	S	E	S
7	180 ± 40	6.00 10 ⁻²	2.00 10 ⁻¹	6.29 10 ⁻³	9.5 10 ⁻²	90	C	S	S	E	S
8	700 ± 200	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	7.86 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	90	C	S	S	E	S
9	---	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	7.86 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	90	C	S	S	A	S
10	900 ± 300	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	7.86 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	90	C	S	N	E	S
11	820 ± 250	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	7.86 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	90	A	S	S	E	S
12	---	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	7.86 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	90	A	S	S	A	S
13	620 ± 350	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	7.86 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	90	A	S	N	E	S
14	550 ± 190	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	6.29 10 ⁻³	1.25 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
15	900 ± 200	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	3.99 10 ⁻²	1.25 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
16	660 ± 160	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	6.29 10 ⁻²	1.25 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
17	580 ± 190	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	3.14 10 ⁻²	1.5 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
18	750 ± 190	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	3.93 10 ⁻²	1.38 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
19	680 ± 140	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	5.50 10 ⁻²	1.13 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
20	630 ± 110	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	6.29 10 ⁻²	1.00 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
21	790 ± 230	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	4.71 10 ⁻²	1.38 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
22	780 ± 160	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	4.71 10 ⁻²	1.00 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
23	780 ± 160	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	4.71 10 ⁻²	1.25 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S
24	850 ± 150	1.00 10 ⁻¹	2.00 10 ⁻¹	7.5 10 ⁻²	1.25 10 ⁻¹	90	C	ULT	S	E	S

Tabla 2.1.- Esquema de algunas síntesis de ferritas de cobalto significativas: d_m = Media aritmética de diámetros; σ = Desviación típica; T = Temperatura de síntesis en °C; *Mét.* = Método empleado: coprecipitación (C) o adición al gel (A); *Agit.* = Método de agitación: Sin agitación (N), con agitación (S), con inyección en el seno de un baño ultrasónico (ULT); N_2 = Purgado en nitrógeno: sí (S), no (N); *Tubo* = Ancho (A) o estrecho (E); *Limp.* = Sedimentación magnética: sí (S), no (N).

CAPÍTULO 3

Composición química, estructura cristalina y propiedades magnéticas

Resumen

En este capítulo se caracterizan las partículas sintetizadas atendiendo a tres aspectos: composición química, estructura cristalina y propiedades magnéticas.

Las partículas tienen forma esférica de diámetro medio 850 ± 150 nm y densidad 3.6 ± 0.1 g·cm⁻³. El estudio químico y cristalino indica la coexistencia de una ferrita mixta de Co-Fe y magnetita, así como la presencia de agua adsorbida (3.5 átomos de oxígeno por fórmula estequiométrica). La magnetización de saturación de las partículas en forma pulverulenta es 270 kA/m, inferior a la de una ferrita de cobalto ideal. El fenómeno de "spin canting" y/o la presencia de óxidos de hierro no magnéticos en la superficie podrían justificar dicho resultado. La ferrita obtenida participa del carácter magnético blando y duro de forma simultánea. El Modelo de Rayleigh describe de forma adecuada el comportamiento magnético bajo la acción de pequeños campos magnéticos externos. La teoría de campo magnético medio de Maxwell-Garnett, permite conectar los resultados obtenidos mediante magnetometría e inducción. Finalmente, las medidas de permeabilidad magnética diferencial en FMR, ponen de manifiesto el importante papel desempeñado por la estructura microscópica.

3.1. Introducción.

Una vez descritas en el capítulo anterior las condiciones de síntesis de las ferritas, se dedica el presente capítulo a la descripción de las propiedades geométricas, composición química, estructura cristalina y propiedades magnéticas de las partículas que se utilizan en el resto de la memoria (v. Tabla 2.1, síntesis nº 24).

Las técnicas empleadas son: i) microscopía electrónica de transmisión (MET) para el análisis de la forma y tamaño de las partículas; ii) Absorción atómica y espectroscopía de fotoelectrones (XPS) para la determinación de su composición química; iii) Difracción de rayos X para el estudio de la estructura cristalina de las ferritas coloidales; y finalmente, iv) Magnetometría de fuerza e inducción para la caracterización magnética.

3.2. Forma y tamaño de las partículas.

La Fig. 3.1 (v. también Fig. 2.2) muestra que las partículas obtenidas poseen una geometría esférica bien definida.

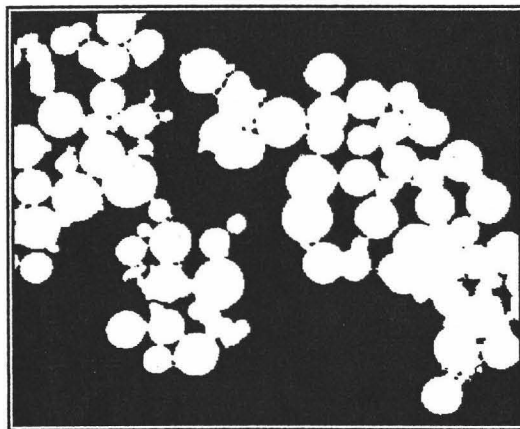


Fig. 3.1.- Fotografía MET de las partículas de ferrita sintetizadas. Síntesis n° 24. (v. Tabla 2.1).

Por lo que se refiere al tamaño, se midió el diámetro de 385 partículas para obtener el histograma de la Fig. 3.2. A partir de este se obtuvo el diámetro medio y su desviación típica: $d_m = 850 \pm 150$ nm. Se trata por tanto de partículas con moderada monodispersión, si se tienen en cuenta las dificultades de preparación de estos óxidos (TAMURA Y MATIJEVIĆ, 1982).

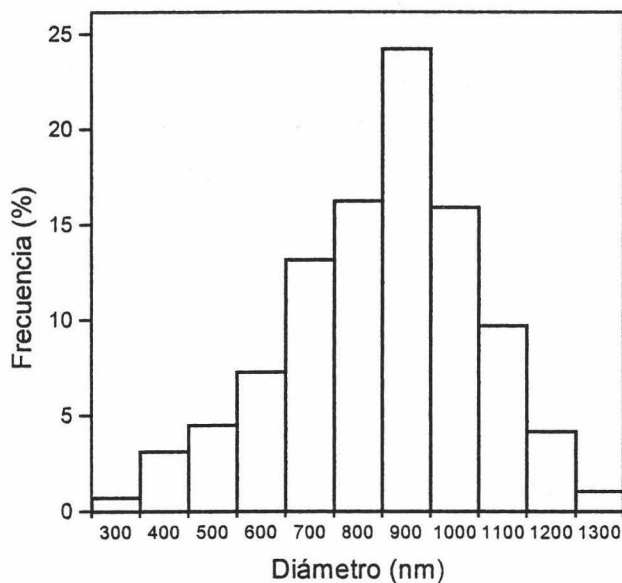


Fig. 3.2.- Histograma de frecuencias relativas (en %) de diámetros de las partículas obtenidas.

3.3. Densidad de las partículas.

El estudio de la densidad de los sólidos obtenidos, ρ_p , se realizó con un picnómetro usando aceite de silicona (47V20 de Rhône Poulenc, Francia) como medio de dispersión. El valor obtenido es $\rho_p = 3.6 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Si se tiene en cuenta que la densidad teórica de una ferrita de cobalto es $5.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, 1999), es claro que la densidad medida es muy baja. Como se verá a continuación (v. §3.4), el análisis químico sugiere la presencia de una capa de solvatación en torno a cada partícula, lo cual podría explicar los resultados.

3.4. Composición química por absorción atómica.

La determinación de la composición global de las partículas se realizó mediante espectrometría de absorción atómica de llama. Este método permite determinar las cantidades relativas de hierro y cobalto. Para ello, la muestra, previamente disuelta en medio ácido es aspirada y atomizada sobre una llama. Posteriormente se dirige un haz luminoso a través de ella, hacia un monocromador y sobre un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado. Como cada elemento tiene su propia longitud de onda de absorción característica, se utiliza como fuente luminosa una lámpara compuesta de dicho elemento; esto proporciona un método relativamente libre de interferencias. La cantidad de energía absorbida es proporcional a la concentración del elemento en la muestra en un intervalo de concentraciones limitado.

El dispositivo empleado fue un Perkin Elmer 5100 (EE.UU.). Se usaron lámparas de cátodo hueco de Fe y Co, y longitudes de onda de calibrado de $\lambda = 248.3 \text{ nm}$ para el Fe y $\lambda = 240.7 \text{ nm}$ para el Co. La digestión de la muestra sólida se realizó por microondas (CEM MS-2000) a una presión entre 8.1 y 9.5 atmósferas durante 30 minutos en ácidos concentrados.

Se obtuvo un porcentaje en masa de 10.15 % Co y 51.74 % Fe. La fórmula estequiométrica de las partículas puede suponerse formada por Co, Fe y O exclusivamente. De esta forma se tiene $\text{CoFe}_{5.38}\text{O}_{13.83}$. Para comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, se repitió el estudio químico con una nueva muestra, obteniendo: 11.40 % Co y 56.94 % Fe; $\text{CoFe}_{5.27}\text{O}_{10.23}$. Así pues, utilizando el promedio de ambas determinaciones, se puede afirmar, que la fórmula

estequiométrica de las partículas es: $\text{CoFe}_{5,32}\text{O}_{11,93}$. Se observa un déficit en cobalto respecto a la composición de una ferrita de cobalto ideal, si bien, la relación Fe/O es adecuada.

Según se vio en §2.2.1, cabe esperar que el precipitado esté compuesto por una ferrita mixta de Co-Fe ($\text{Co}_x^{+2}\text{Fe}_{1-x}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$) además de magnetita ($\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$). En el supuesto de que no se hubiera formado magnetita, haciendo uso de la fórmula estequiométrica media del producto, se tendría: $2.1 \cdot \text{Co}_{0,476}^{+2}\text{Fe}_{0,524}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$. Sin embargo, en el caso de que la composición de la ferrita de cobalto sea ideal tiene que cumplir $\text{Co}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$. Como consecuencia se tiene que considerar la existencia de magnetita y entonces tendríamos: $\text{Co}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4 + 1.1 \cdot \text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$. En cualquier caso, siempre se tiene que cumplir que: $y + z = 2.1$ en $y \text{Co}_x^{+2}\text{Fe}_{1-x}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4 + z \text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4 + 3.5 \cdot \text{O} = \text{CoFe}_{5,32}\text{O}_{11,93}$. Se deduce, por tanto, que la hipótesis más razonable para explicar la composición química estequiométrica obtenida por absorción atómica es una mezcla de ferrita mixta de Co-Fe y magnetita ($y + z$) más 3.5 átomos de oxígeno. Estos últimos han de provenir de otras fuentes como puede ser agua adsorbida.

3.5. Composición química superficial por XPS.

Dado el tamaño de las partículas obtenidas, y el hecho de que buena parte del estudio posterior se centra en sus propiedades superficiales, es claro el interés por determinar la composición química superficial de las ferritas. Dicho estudio se realizó mediante la técnica XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) o ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). En esta, se hacen incidir sobre la muestra fotones con energía entre 1 y 10 keV (rayos X), y se analizan los electrones emitidos por los átomos. Dado que se conocen las energías de enlace de los electrones de los distintos átomos, es posible identificar los elementos que componen la muestra si se mide la energía de los electrones emitidos.

El análisis se realizó en un dispositivo Perkin Elmer (EE.UU.), en la Universidad de Málaga, por cortesía del Dr. Dietmar Leinen. La Fig. 3.3 muestra los espectros XPS de los distintos elementos. A partir de ellos, se obtienen los siguientes porcentajes en masa: 3.43 % Co, 31.74 % Fe, y 64.83 % O (la presencia de C es debida a

contaminación atmosférica, por lo que no se tiene en cuenta al hallar la composición porcentual de la muestra). Así, la fórmula estequiométrica queda: $\text{CoFe}_{9,8}\text{O}_{69,6}$.

Dos hechos significativos son destacables: un gran defecto de cobalto respecto al esperable en una ferrita de cobalto ideal, en concordancia con los estudios de absorción atómica, así como un exceso de oxígeno (aún superior al encontrado en el sólido, v. §3.4), que corrobora la hipótesis de adsorción de moléculas de agua, análogamente a lo que se encuentra en la magnetita sintetizada por el método *sol-gel* (DAVID Y WELCH, 1956).

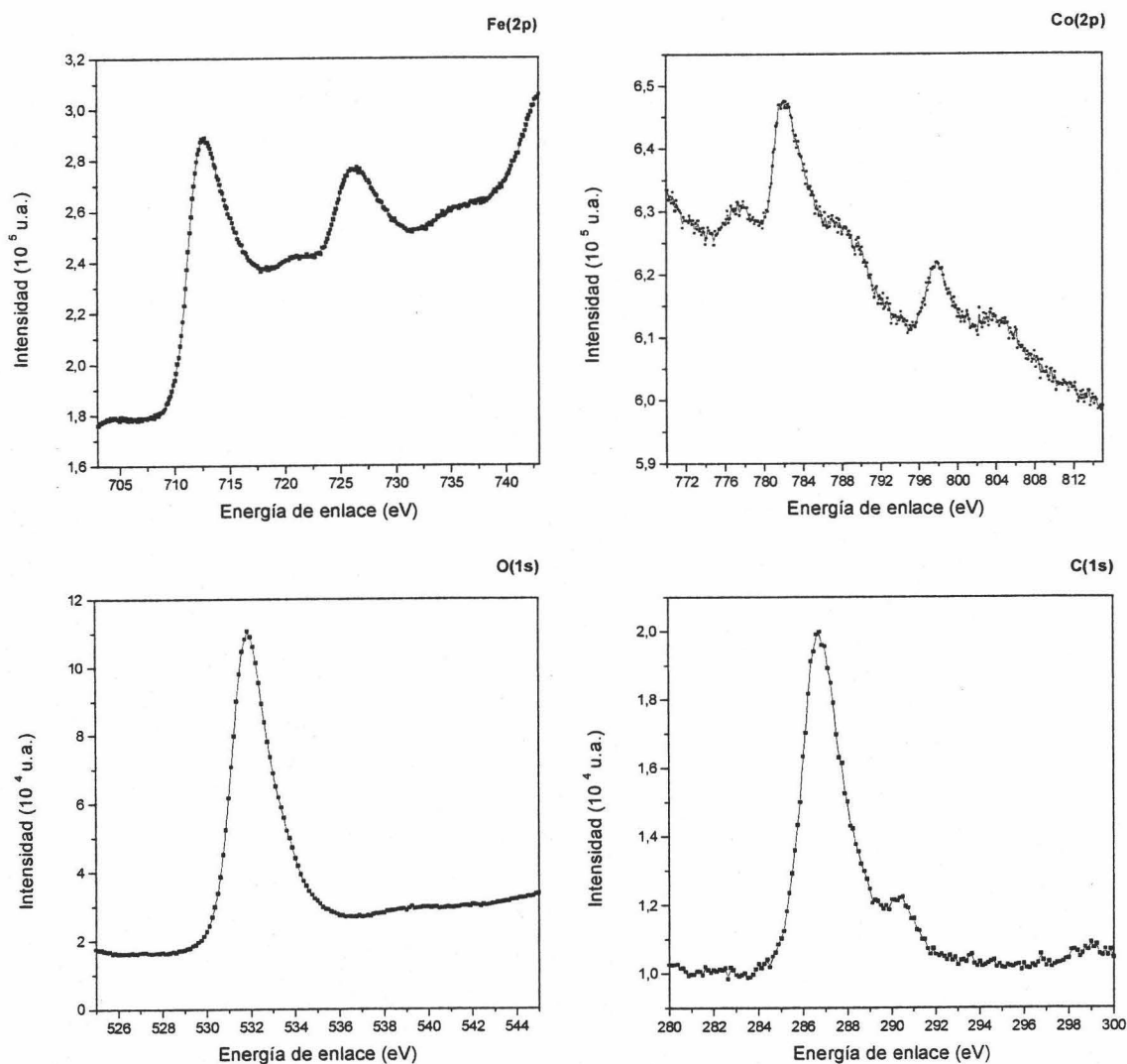


Fig. 3.3.- Espectros XPS de electrones Fe(2p), O(1s), Co(2p) y C(1s).

Cuando el procedimiento de síntesis seguido es el de adición al gel, SIDHU Y COLS. (1978) observaron una distribución uniforme de Co (II) en toda la estructura. En este trabajo se ha demostrado que el cobalto no se encuentra uniformemente distribuido en partículas obtenidas por coprecipitación. Es sabido que la goetita adsorbe Co (II) (BAR-YOSEF Y COLS., 1975; PADMANABHAM, 1975). Posiblemente, el gran defecto de cobalto en superficie también se deba a que parte de este se haya adsorbido en la goetita y eliminado en la sedimentación magnética.

3.6. Estructura cristalina.

3.6.1. Introducción: estructura espinela.

La fórmula general de un compuesto cristalino de estructura espinela es la siguiente: $M_p M'_{3-p} O_4$. Definiendo los números de coordinación de los metales M y M' por m y m', respectivamente, la exigencia de neutralidad eléctrica lleva a la siguiente ecuación: $m p + m' (3-p) = 8$. Según los valores dados a m, m' y p, se tienen todas las espinelas existentes en la naturaleza (Tabla 3.1).

p	m	mp	3-p	m'	m'(3-p)	Ejemplo
1	2	2	2	3	6	CoFe ₂ O ₄
2	2	4	1	4	4	Mg ₂ SnO ₄
2	1	2	1	6	6	Ag ₂ WO ₄
1/2	1	1/2	5/2	3	15/2	LiFe ₅ O ₈
1/3	0	0	8/3	3	8	γ-Fe ₂ O ₃

Tabla 3.1.- Tipos de espinela.

El nombre de la estructura deriva etimológicamente del compuesto Espinela: MgAl₂O₄ ((Mg⁺²)_A(Al⁺³Al⁺³)_BO₄), de estructura cúbica. Dicha estructura se observó por primera vez por Bragg y Nishikawa (GOLDSCHMIDT, 1958; SCORDARI, 1992). En ella, los oxígenos se colocan en posiciones FCC, dejando entre sí huecos de dos tipos: tetraédricos (A) y octaédricos (B), limitantes con 4 y 6 oxígenos respectivamente (Fig. 3.4). En la celda unidad existen 64 huecos del tipo A (de los cuales están ocupados 8), y 32 huecos del tipo B (de los cuales hay ocupados 16).

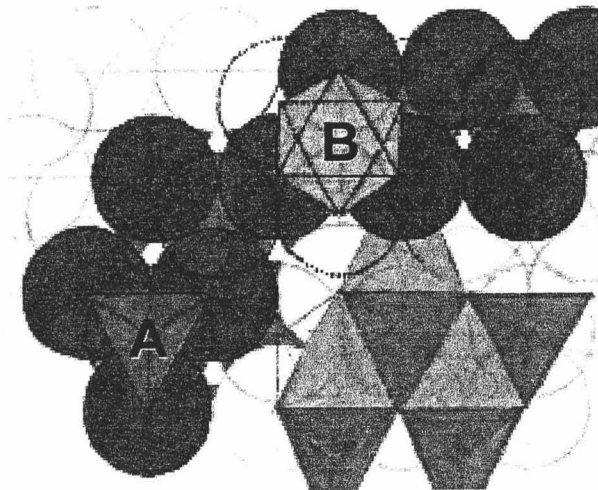


Fig. 3.4.- Posiciones A y B de la estructura espinela. Los átomos de oxígeno se representan con círculos azules.

3.6.2. Ferritas espinela ($Fe_2O_3 \cdot MO$ ó MFe_2O_4).

Se representan por: $[(M_{1-x}^{+2}Fe_x^{+3})_A(M_x^{+2}Fe_{2-x}^{+3})_B]O_4^{-2}$. Poseen estructura de espinela con $M = M^{+2}$ y $M' = Fe^{+3}$ (por tanto $p = 1$). Según el reparto de dichos cationes en los huecos A y B, hay distintos tipos (Tabla 3.2):

TIPO DE F. ESPINELA	A	B		Ejemplos
DIRECTA ($x=0$)	M^{+2}	Fe^{+3}	Fe^{+3}	F. Manganeso, Zinc y Cadmio.
INVERSA ($x=1$)	Fe^{+3}	M^{+2}	Fe^{+3}	F. Cobalto, Níquel y Magnetita ¹ .
MIXTA	$(1-x)M^{+2}$ xFe^{+3}	xM^{+2} $(2-x)Fe^{+3}$		-

Tabla 3.2.- Tipos de ferrita espinela.

Se observa que la ferrita de cobalto tiene estructura de ferrita espinela inversa. A comienzos de siglo, diversos autores determinaron su parámetro de red obteniendo: S. Holgersson (8.359 Å), G. Natta y L. Passerini (8.36 Å), S. B. Hendricks y W. H. Albrecht (8.35 Å) (GREENWOOD Y EARNSHAW, 1984). Además, se comprobó que los difractogramas de RX son similares a los de la magnetita y también a los del Co_3O_4 . La

¹ La magnetita presenta una deformación ortorrómbica a bajas temperaturas debido a un orden entre los férrico y ferroso de los sitios B.

celda unidad se subdivide en 8 subceldas, de dos tipos distintos (I y II) que se muestran en la Fig. 3.5.

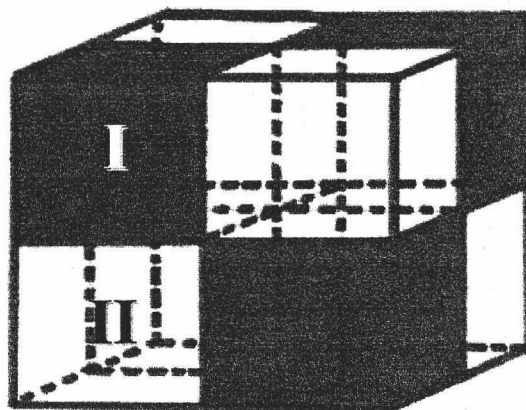


Fig. 3.5.- Celda unidad primitiva de la espinela inversa.

En las Figs. 3.6a y 3.6b se muestran dos formas de ver la estructura cristalina de una ferrita de cobalto ideal. Mediante puntos azules se representan a los átomos de oxígeno, mientras que los puntos verdes y rojos corresponden a los huecos A y B, respectivamente, disponibles para los cationes metálicos.

Como se muestra en la Fig. 3.6a, las subceldas I están formadas por 4 iones O^{-2} en las posiciones fcc. Un ion de Co^{+2} y $3/2 Fe^{+3}$ o bien $3/2 Co^{+2}$ y uno de Fe^{+3} en posiciones B. Se sabe que bien el ion Co^{+2} o bien el de Fe^{+3} se encuentra en el centro de la subcelda tipo I, y que el resto (del otro elemento) se encuentra entre las seis restantes posiciones B. En estas subceldas tipo I no hay posiciones A ocupadas. Las subceldas II, se encuentran formadas por 4 O^{-2} en las posiciones fcc. Hay $3/2 Co^{+2}$ o bien $3/2 Fe^{+3}$ (según que el átomo central en la subcelda I sea Fe^{+3} o Co^{+2} , respectivamente) en seis posiciones B. Hay además 2 átomos de Fe^{+2} en dos posiciones A.

Alternativamente, se puede visualizar la estructura según muestra la Fig. 3.6b. En este caso, las subceldas I están formadas por $(1+1/2) Fe^{+3}$ en el centro, y cuatro vértices de la subcelda. Hay 4 O^{-2} en 4 posiciones en cada una de las cuatro diagonales. Las subceldas II están formadas por $1/2 Fe^{+3}$ en cuatro vértices de la subcelda y 4 O^{-2} en las 4 posiciones en cada una de las cuatro diagonales. También se encuentran 2 Co^{+2} y 2 Fe^{+3} en 4 posiciones en cada una de las cuatro diagonales de la subcelda. Es muy

importante destacar que estas 4 posiciones pueden ser ocupadas por Fe^{+3} o Co^{+2} indistintamente (ya que son equivalentes), pero teniendo en cuenta que siempre haya dos átomos de un tipo y otros dos átomos del otro elemento.

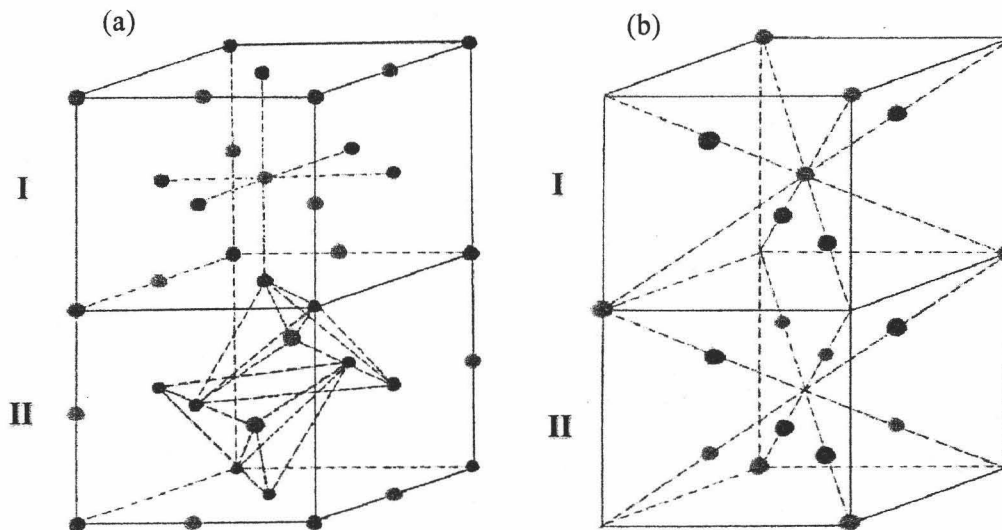


Fig. 3.6.- Subceldas de la celda unidad de la ferrita de cobalto. Los círculos azules representan átomos de oxígeno. Los círculos verdes y rojos corresponden a los huecos A y B respectivamente.

En la Tabla 3.3 se muestra la disposición de átomos:

	SUBCELDA	CELDA UNIDAD
Posiciones FCC	4	32
FCC ocupadas O^{-2}	4	32
Posiciones A	8	64
A ocupadas Fe^{+3}	1	8
Posiciones B	4	32
B ocupadas Fe^{+3}	1	8
B ocupadas Co^{+2}	1	8

Tabla 3.3.- Reparto de los iones en la estructura de ferrita espinela.

3.6.3. Difracción de rayos X.

Cuando se obtiene una sustancia química por precipitación a partir de una disolución saturada, puede obtenerse un sólido cristalino o amorfo. El tiempo de cristalización y la presencia de impurezas afectan al resultado final (DIAZ Y ROIG,

1972). Las propiedades magnéticas de las partículas dependen en gran medida de su estructura cristalina, lo que hace necesario su estudio. Para ello, la difracción de RX se muestra como un procedimiento adecuado. Se procedió a realizar un difractograma de RX empleando el método de Debye-Scherrer, en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada por cortesía de Dr. D. Martín. El dispositivo empleado fue un Philips PW1710 (Holanda).

El difractograma obtenido es el que muestra la Fig. 3.7.

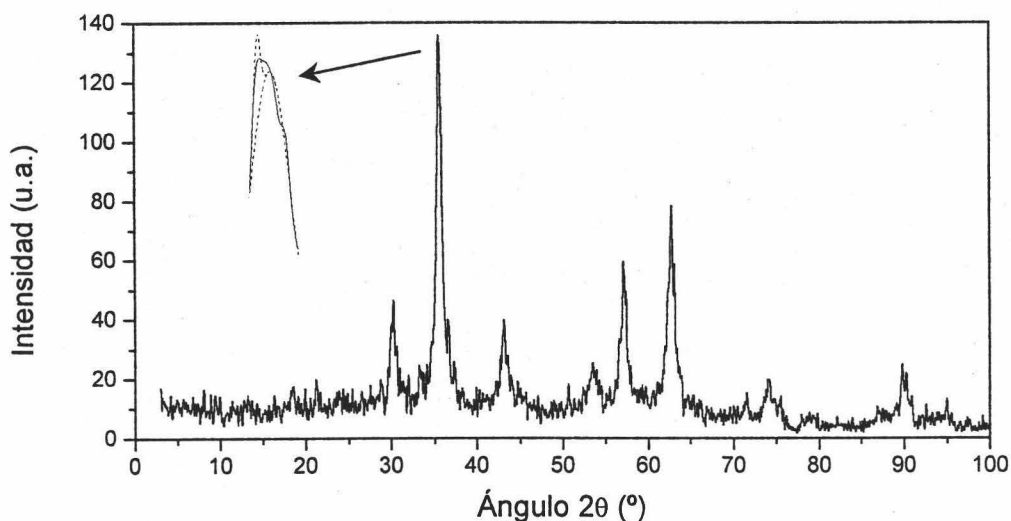


Fig. 3.7.- Difractograma de rayos X de las partículas.

A continuación se procedió a realizar la comparación del mismo con los patrones teóricos correspondientes a diversas ferritas espinela. En todos los casos se observó una gran coincidencia, pero debido a la similitud entre las estructuras cristalinas (SCORDARI, 1992), no es posible discernir entre las mismas.

Sin embargo, una observación detallada pone de manifiesto un desdoblamiento en los máximos de difracción (v. ampliación en Fig. 3.7). Estos inducen a pensar en la coexistencia de dos fases, que bien podrían corresponder a ferrita mixta Co-Fe y a magnetita.

3.7. Propiedades magnéticas.

En este apartado se pretenden alcanzar dos objetivos. Primero estudiar las propiedades magnéticas de las partículas de ferritas de cobalto sintetizadas. Segundo, determinar el efecto que tiene la estructuración de las partículas en el seno de la suspensión sobre las propiedades magnéticas de la misma. Para este último estudio, se emplean microesferas de hierro carbonilo¹ comercial (calidad HFQ de BASF).

Es conveniente comenzar recordando la definición de algunas magnitudes (BOZORTH, 1951).

3.7.1. Definiciones.

La magnetización (\vec{M}) de un material, se define como el momento magnético (\vec{m}) por unidad de volumen (V):

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \quad (3.1)$$

Si el sistema se compone de entidades de momento magnético \vec{m}_i , en número N_i por unidad de volumen, entonces:

$$\vec{M} = \sum_i N_i \vec{m}_i \quad (3.2)$$

El campo magnético interno (o macroscópico) (\vec{H}) se puede escribir como suma de una contribución debida al campo externo aplicado (\vec{H}_0) y otra debida al campo demagnetizador (\vec{H}_D). Este último depende del factor demagnetizador (N_D) según:

$$\vec{H}_D = -N_D \vec{M} \quad (3.3)$$

se tiene por tanto, que:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 - N_D \vec{M} \quad (3.4)$$

La relación entre \vec{M} y \vec{H} viene dada a través de la susceptibilidad magnética χ , según:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (3.5)$$

La inducción magnética se denota \vec{B} , y se define como:

¹ La calificación carbonilo se debe a que estas partículas de hierro se obtienen mediante la descomposición química del hierro pentacarbonilo $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.6)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío.

En medios lineales, la permeabilidad magnética, μ , relaciona \vec{B} con \vec{H} según la expresión:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.7)$$

De las Ecs. (3.5 - 3.7) se tiene que χ y μ están relacionadas por la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (3.8)$$

donde el factor entre paréntesis recibe el nombre de permeabilidad relativa, μ_r .

Otro concepto a tener en cuenta es la coercitividad. El campo coercitivo, H_c (campo coercitivo intrínseco, $H_{c,i}$) es aquel necesario para anular $B(M)$. En virtud del valor que tome $H_{c,i}$, es usual establecer una clasificación en material magnético duro (> 10 kA/m) y blando (< 1 kA/m), es decir con un ciclo de histéresis ancho o estrecho respectivamente.

Las ferritas de cobalto se clasifican dentro de los llamados materiales ferrimagnéticos. El origen del carácter magnético reside en que los vectores momento magnético asociados a los cationes que ocupan los huecos A y B tienen distinto sentido. A partir de la estructura cristalina de las partículas (v. Tabla 3.3), se observa que el carácter magnético se debe al cobalto presente puesto que sus espines son los únicos desapareados.

3.7.2. Métodos de estudio de las propiedades magnéticas.

Existen varios métodos para estudiar la magnetización de un material. Todos ellos se pueden clasificar en dos categorías (JILES, 1991):

a.- Aquellos que dependen de los cambios en diversas propiedades del material causados por la presencia de un campo magnético.

b.- Aquellos que dependen de la inducción magnética y emplean bobinas.

a.- Métodos de medida de los cambios en diversas propiedades.

De entre los muchos métodos que existen, se pueden citar los magnetómetros de efecto Hall, magnetorresistores, dispositivos magnetostrictivos, magneto-ópticos, de

resonancia magnética, magnetómetros de momento y balanzas de susceptibilidad (KITTEL, 1975). En este trabajo se utiliza una balanza de susceptibilidad modificada (JILES, 1991).

El descubrimiento de la balanza de susceptibilidad se atribuye a Faraday. En ella, la muestra se suspende de una larga varilla en presencia de un gradiente de campo magnético constante.

La energía potencial magnética, W , de un material de volumen V y magnetización \vec{M} sometido a \vec{H} es (REITZ Y COLS., 1996):

$$W = -\mu_0 V \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (3.9)$$

Tomando coordenadas cartesianas, la fuerza que actúa sobre la muestra es:

$$F_i = \mu_0 V \left(M_x \frac{dH_x}{di} + M_y \frac{dH_y}{di} + M_z \frac{dH_z}{di} \right), \text{ con } i = x, y, z \quad (3.10)$$

Es usual despreciar las derivadas del campo demagnetizador para que de esta forma, H represente al campo magnético externo. En el caso de una balanza de susceptibilidad en campo continuo, suponiendo que el gradiente tiene dirección x , y que sólo es distinta de cero la componente x :

$$F_x = \mu_0 V M_x \frac{dH_x}{dx} = \mu_0 \chi V H_x \frac{dH_x}{dx} \quad (3.11)$$

Se observa por tanto que la fuerza ejercida sobre la muestra es proporcional a la susceptibilidad de la misma. Midiendo fuerzas se puede obtener información del carácter magnético del material. Las limitaciones del método se basan en el empleo de pequeñas muestras y la necesidad de un gradiente de campo magnético constante.

b.- Métodos de inducción.

Todos ellos se basan en la ley de inducción electromagnética de Faraday. Los métodos de inducción miden el flujo magnético (ϕ), y supuesta conocida el área transversal al mismo, determinan B . En la literatura se describen muchos dispositivos basados en este funcionamiento. El utilizado en este trabajo se basa en el puente de Hartshorn que a continuación se describe (LETHUILLIER, 1999).

En un puente de Hartshorn, la muestra se coloca en presencia de un débil campo magnético oscilante, creado por el solenoide primario, y se mide la diferencia de

potencial (proporcional a M) que aparece entre los extremos del bobinado de medida. Este bobinado consiste en la disposición de dos bobinas compensadas (también llamadas secundarios) en serie-oposición, de manera que en ausencia de muestra la diferencia de potencial entre bornes sea nula.

La diferencia de potencial, ε , se escribe de la siguiente forma:

$$\varepsilon = -\frac{d\phi}{dt}, \text{ con } \phi = \frac{B}{I}m \quad (3.12)$$

donde I es la intensidad de corriente, y m se relaciona con M , a través del volumen de la muestra según:

$$M = \frac{m}{V} \quad (3.13)$$

suponiendo que M varía linealmente con el campo magnético

$$H = \tilde{H} \sin \omega t \quad (3.14)$$

y usando las Ecs. (3.5, 3.12, 3.13 y 3.14) se tiene que

$$\varepsilon = -\frac{B}{I} \chi V \tilde{H} \omega \cos \omega t \quad (3.15)$$

Como resultado, se observa que la amplitud de la tensión es proporcional a $\chi V \tilde{H}$ y a la frecuencia. Midiendo diferencias de potencial se obtiene información del carácter magnético de la muestra. El interés de este método reside en superponer un campo magnético continuo, con objeto de desplazarse a lo largo de la curva de magnetización y medir la susceptibilidad diferencial.

3.7.3. Metodología.

El estudio de las propiedades magnéticas se realiza empleando dos instrumentos de medida: a.- Medida de fuerza (DSM-8 Magneto/susceptometer, Francia) y b.- Medida de inducción (dispositivo no comercial).

a.- Magnetómetro.

Se utiliza para determinar las propiedades magnéticas de las partículas sólidas. Para ello, la muestra, en polvo y una vez pesada, se introduce en una pequeña cápsula de teflón (1 mm^3) que se fija firmemente al final de una varilla de latón. Tras abrir el circuito de refrigeración del electroimán, y conectar la fuente de alimentación del

mismo, se coloca la muestra en el seno de un campo magnético no homogéneo a 293.0 ± 0.2 K, de forma que el gradiente de campo (supuesto en dirección x) sea perpendicular a la varilla. Para el caso que nos ocupa, muestra ferrimagnética, la fuerza que aparece sobre la varilla tiene el sentido del crecimiento de gradiente del campo magnético. Un dispositivo magneto-óptico detecta la fuerza mediante la medición del ángulo de torsión de un filamento. A continuación, un sistema mecánico se encarga de aplicar una fuerza de compensación para que la varilla se mantenga en equilibrio.

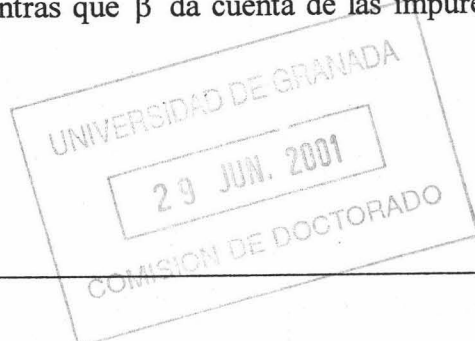
Las curvas de primera imanación se obtienen bajo las siguientes hipótesis: *i*) magnetización isótropa en el volumen de la muestra, *ii*) fuerza de compensación proporcional a χ y *iii*) $H \frac{dH_x}{dx}$ constante en la región de trabajo.

La suposición de magnetización isótropa en la muestra es muy próxima a la realidad. Sin embargo, la constancia del producto $H \frac{dH_x}{dx}$ requiere un cuidadoso diseño de las piezas polares del electroimán según un perfil tipo Weiss (hiperbólico modificado). En el aparato utilizado, la constancia de dicho producto se mantiene con un error inferior al 1 %. El volumen de constancia es de 768 mm^3 , y su valor es $H \frac{dH_x}{dx} = 4.52 \cdot 10^4 \text{ kA/m}^2$.

En este diseño, la mayor dificultad reside en la medición del campo magnético interno en la muestra. Es precisamente esta magnitud la que interesa y no el campo aplicado. En este magnetómetro, se procede a aproximar el campo interno por el promediado (espacialmente) en la zona donde se coloca la cápsula.

Si bien la precisión del instrumento es alta, la exactitud depende de la geometría de la muestra, así como de su carácter magnético: la inexactitud crece con N_D y $|\vec{M}|$.

Asimismo hay que considerar la señal producida por el portamuestras. Para ello, se supone que esta obedece a la expresión $(\alpha + \beta/T) H^2$. El parámetro α da cuenta del carácter paramagnético del portamuestras, mientras que β da cuenta de las impurezas en el mismo.



b.- Método de inducción.

Se emplea para determinar las propiedades magnéticas de las suspensiones. El dispositivo empleado en la determinación de la permeabilidad diferencial se representa en la Fig. 3.8. Se compone de un generador de señales sinusoidales (ϕ Francaise d'Instrumentation Generateur de Functions Digital FI 8115), un amplificador (Inkel MA-620), un amperímetro digital (HP 34401 A Multimeter), un amplificador *Lock-in* (Modelo MR 8, Princeton Applied Research) y el llamado "Sistema de bobinas", en el cual se basa todo el dispositivo.

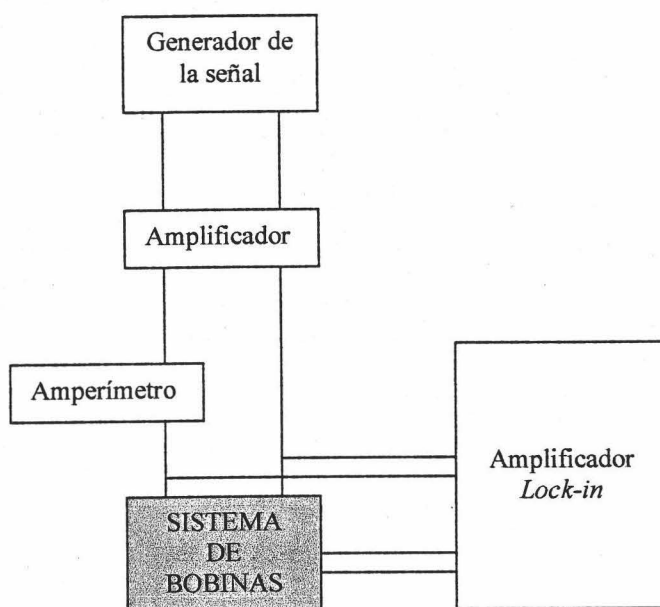


Fig. 3.8.- Dispositivo de medida de permeabilidad diferencial en suspensiones magnetorreológicas.

El "Sistema de bobinas" consiste en dos circuitos electrónicos acoplados por medio de dos transformadores idénticos (en la práctica compensados), así como de un electroimán (TBK elec. París. TE 90 AS). De acuerdo con la notación empleada en la descripción del puente de Hartshorn, se llama circuito primario al circuito de alimentación, mientras que el inducido es el secundario. El circuito primario consiste en un par de bobinas colocadas en serie-oposición. El circuito secundario es más complejo y consta de dos resistencias variables (R_1 , R_2), dos bobinas (L_1 , L_2) y un potenciómetro (R_3). Todas las bobinas poseen 1000 vueltas y son lo más parecidas posible. En las Figs.

3.9 y 3.10 se presenta un esquema del circuito secundario y una fotografía del “Sistema de bobinas”.

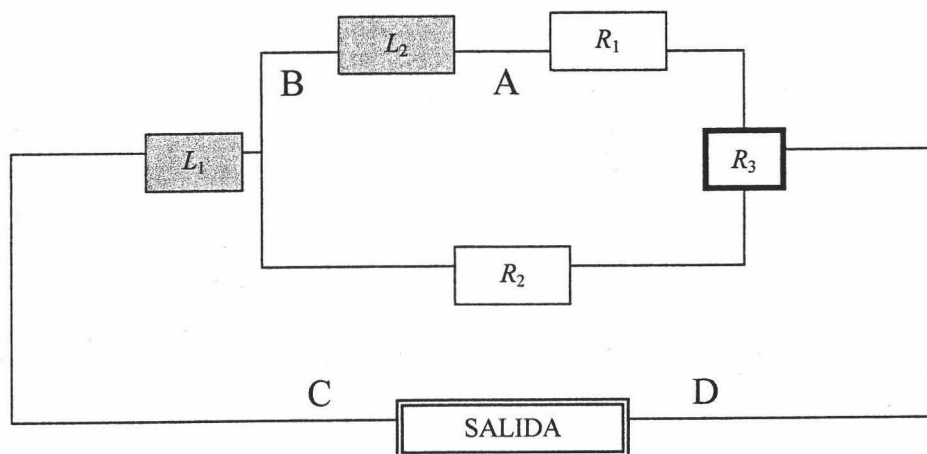


Fig. 3.9.- Representación esquemática del circuito secundario.

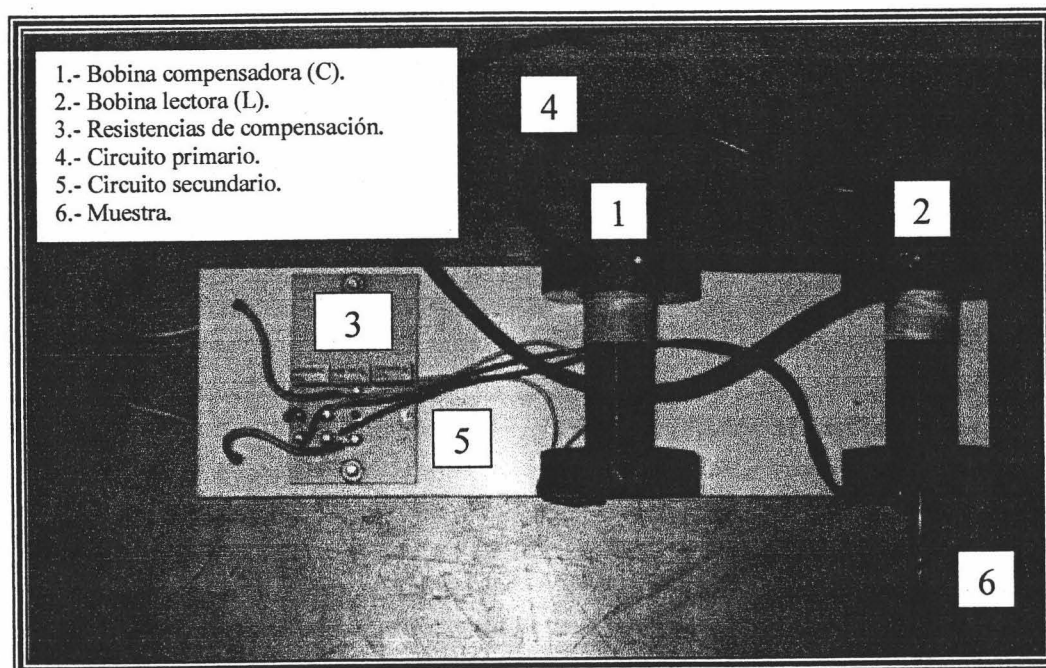


Fig. 3.10.- Fotografía del “Sistema de bobinas” sin el electroimán.

Si bien en §3.7.2b ya se comentó el método de inducción, se deben hacer algunas puntualizaciones sobre este dispositivo concreto. El propósito de este aparato es medir la susceptibilidad diferencial de una muestra a partir de la corriente eléctrica que

este material induce en una bobina cuando se coloca en su interior. La palabra diferencial tiene su origen en el método empleado: se mide la pendiente de la curva de magnetización (M vs. H), para lo cual se superpone un campo magnético oscilante a otro continuo. El campo magnético continuo se crea por medio de un electroimán, y el alterno por medio del circuito primario (se fija una frecuencia de 1200 Hz). Se justifica así el uso de dos bobinas coaxiales en cuyo eje se introduce la muestra: la externa para generar el campo magnético alterno, y la interna (bobina lectora) para medir la inducción. Sin embargo, si sólo se emplean estas dos bobinas coaxiales, surge el problema de que la corriente inducida está afectada, no sólo por la magnetización de la muestra sino también por la inducción creada por la bobina externa. Por ello, es necesario eliminar la contribución a la corriente eléctrica inducida procedente de la bobina externa. Se procede, por tanto, colocando otro par de bobinas, "idéntico" al anterior (bobina compensadora) de forma que la externa de esta nueva pareja esté en oposición respecto a la externa del otro par. En un caso ideal, si no se introduce la muestra en la bobina lectora, se debería medir una diferencia de potencial nula. En la práctica, esto no es así. La explicación es sencilla, las bobinas no son exactamente iguales. La solución al problema consiste en modificar el circuito secundario como se indica en la Fig. 3.9.

Calibrado del circuito secundario.

Seguidamente se describe el procedimiento para ajustar las resistencias y compensar las bobinas del secundario.

◆ Se parte de un circuito secundario en la forma representada en la Fig. 3.11:

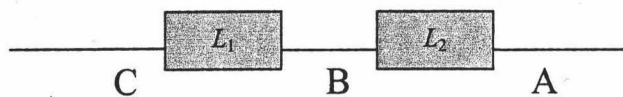


Fig. 3.11.- Circuito secundario primitivo.

- ◆ Se aplica una señal de 0.04 A al circuito primario.
- ◆ Se introduce un tubo vacío en la bobina lectora, de iguales características a aquel que luego contendrá la muestra magnética.

♦ Se miden V_{AB} y V_{BC} , y se obtiene $V_{AB} = 86.2 \text{ mV}$ y $V_{BC} = 52.2 \text{ mV}$.

♦ Se coloca un potenciómetro de tres terminales entre A y B, con el terminal central, D, conectado al *Lock-in*. A continuación, éste se regula de forma que se iguale V_{DB} con V_{BC} . En la Fig. 3.12 se muestra el circuito de calibrado.

♦ Seguidamente se mide la resistencia entre cada extremo del potenciómetro:

$$R_{AD} = 36.16 \text{ k}\Omega, R_{BD} = 70.93 \text{ k}\Omega.$$

♦ Finalmente se construye el circuito definitivo (Fig. 3.9) a partir de los siguientes valores de resistencias:

$$R_1 = 33.66 \text{ k}\Omega, R_2 = 68.43 \text{ k}\Omega.$$

R_3 es un potenciómetro de valor $2.5 \text{ k}\Omega$. Este es el ajuste fino de cero. Es necesario ajustarlo en cada experiencia.

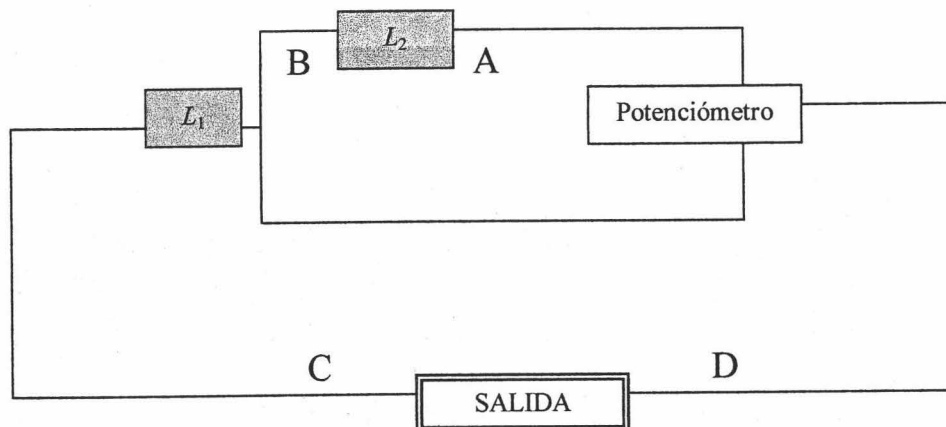


Fig. 3.12.- Circuito de calibrado.

Permeabilidad diferencial.

Una vez realizados los calibrados (tanto del circuito secundario, como del electroimán²), puede suponerse que el circuito secundario está formado por dos transformadores idénticos. Según esto, la diferencia de potencial medida a la salida se puede escribir como la siguiente diferencia:

² El ajuste lineal tiene un nivel de significación del 95 %, con $r = 0.99995$ y $n = 60$.

$$V = V_L - V_C = 10^{-8} \omega(HNS + 4\pi MNS) - 10^{-8} \omega HNS = 10^{-8} \omega 4\pi MNS \quad (3.16)$$

donde los subíndices "L" y "C" hacen referencia a las bobinas lectora y compensadora respectivamente.

Se ha de puntualizar que la Ec. (3.16) requiere expresar: V en voltios (V), H (campo magnético) en Oe, M (magnetización de la muestra) en $\text{uem}\cdot\text{cm}^{-3}$ y tanto S (sección de la bobina interna) como s (sección de la muestra transversal al campo magnético aplicado) en cm^2 .

Utilizando las Ecs. (3.5 y 3.16) en unidades CGS, se tiene:

$$\chi_{\text{CGS}} = \frac{M}{H} = \frac{10^8 \cdot V \text{ (V)}}{8\pi^2 \cdot 1200 \text{ (Hz)} \cdot 1000 \cdot 0.07744 \text{ (cm}^2\text{)} \cdot H \text{ (Oe)}} \quad (3.17)$$

Por comodidad, se reemplaza en la expresión anterior, el valor del campo magnético inducido por el circuito primario, por su expresión en función de la intensidad que circula por dicho circuito:

$$H \text{ (Oe)} = 35.3 \left(\frac{\text{Oe}}{\text{A}} \right) \cdot I \text{ (A)} \quad (3.18)$$

Aunque tanto el *Lock-in* como el amperímetro miden voltajes e intensidades eficaces respectivamente, no es problema pues ambas magnitudes aparecen dividiendo en la Ec. (3.17).

Finalmente, teniendo en cuenta que $\chi_{\text{SI}} = 4\pi\chi_{\text{CGS}}$, y que $\mu_r = \chi_{\text{SI}} + 1$, (donde el subíndice hace referencia al sistema de unidades empleado) se tiene la expresión de la permeabilidad relativa diferencial:

$$\mu_{r,dif} = 1 + 0.0097 \frac{V \text{ (mV)}}{I \text{ (A)}} \quad (3.19)$$

Esta expresión permite obtener la permeabilidad relativa diferencial de una muestra a partir de las medidas de la intensidad que circula por el primario, y el voltaje inducido en el secundario. Hay que notar que $I \text{ (A)}$ debe ser suficientemente grande como para que haya señal en el secundario, y pequeño para que sea diferencial y no incremental.

Circuito modelo.

Tras efectuar el calibrado del sistema se puede simplificar teóricamente el dispositivo de medida y elaborar un modelo del mismo.

Como se sabe, la diferencia de potencial eficaz (V) medida en el secundario de un transformador excitado con una señal de intensidad I , frecuencia ω , coeficiente de autoinducción L , y coeficiente de inducción mutua ΔM , toma la expresión siguiente en valor absoluto:

$$V = \frac{L^2 \Delta M \omega}{\sqrt{2}(\Delta M^2 - L^2)} I \quad (3.20)$$

En primera aproximación se puede suponer que la relación entre ΔM y $\mu_{r,dif}$ es lineal:

$$\Delta M = C \cdot (\mu_{r,dif} - 1) \quad (3.21)$$

donde C es un coeficiente que depende de la geometría de las bobinas y es proporcional a L (REITZ Y COLS., 1996).

Por tanto, utilizando las Ecs. (3.20 y 3.21), se puede calcular la permeabilidad relativa de la suspensión a partir de los voltajes inducidos en el secundario, para una intensidad de corriente en el primario de amplitud y frecuencia conocidas.

En la Fig. 3.13 se muestra, como ejemplo, la aplicación a un caso real. La muestra empleada es una suspensión de ferrita de cobalto en aceite de silicona (47V20 de 20 mPa·s, suministrado por Rhône Poulenc, Francia). Con objeto de estabilizar la suspensión se añade gel de sílice (1.5 % en peso de Aerosil 300 suministrado por Degussa). La fracción de volumen de sólidos es 10 %. La suspensión se excita con una intensidad eficaz de corriente de 0.05 A, a una frecuencia de 1200 Hz.

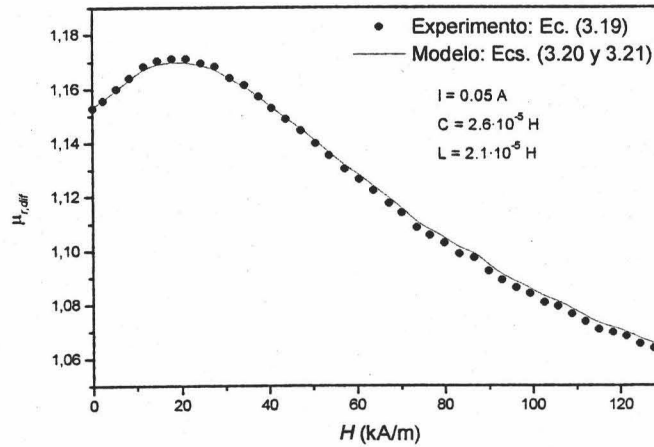


Fig. 3.13.- Ajuste teórico de los datos experimentales de permeabilidad relativa diferencial vs. campo interno para una suspensión estable de ferritas de cobalto. $\phi = 0.1$.

Como era de esperar, el ajuste del modelo teórico a los datos experimentales es bastante satisfactorio.

Tanto en Fig. 3.13, como en el resto de curvas de permeabilidad presentadas en la memoria, el campo magnético interno se calcula en cada caso haciendo uso de Ecs. (3.4, 3.5 y 3.8). El factor demagnetizador de la muestra se aproxima por el de un esferoide prolato con eje $\frac{3}{4}$ la longitud del tubo y eje menor el radio del mismo. Además se supone que $\mu_r(H) = \mu_r(H_0)$.

3.7.4. Resultados y discusión.

Magnetometría de las partículas de ferrita de cobalto.

En las Figs. 3.14 y 3.15 se representan la curva de primera imanación y el ciclo de histéresis de las partículas, respectivamente.

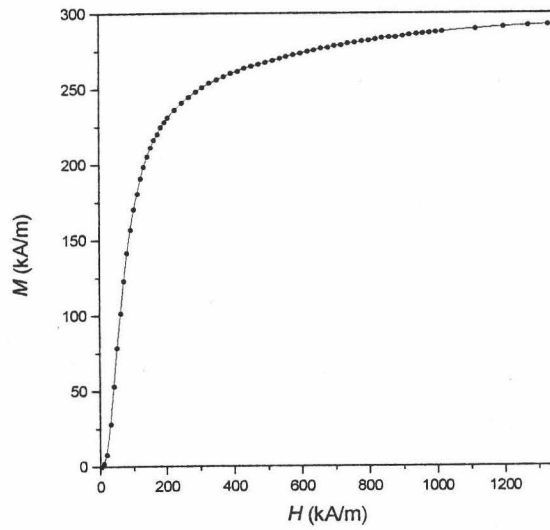


Fig. 3.14.- Curva de primera imanación de la ferrita de cobalto.

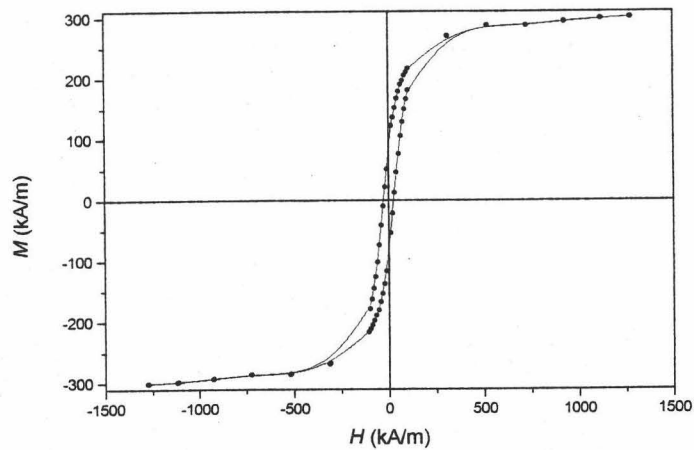


Fig. 3.15.- Ciclo de histéresis de la ferrita de cobalto.

En la Tabla 3.4 se muestran las magnitudes magnéticas características de la ferrita de cobalto. A pesar de que las partículas poseen cierta cantidad de agua adsorbida, no se efectuó dicha corrección en la pesada pues la densidad de las partículas es bastante superior a la del agua (v. §3.3).

M_s (kA/m) ³	M_r (kA/m)	$H_{c,i}$ (kA/m)	$H_{c,i,CGS}$ (Oe)	$\chi_{i,SI}$	$\chi_{i,CGS}$
270	82	27.5	346	0.937	0.0746
B_s (T)	B_r (T)	-	-	$\mu_{i,r,SI}$	
0.339	0.103	-	-	1.937	
M_s (Teoría de Fröhlich-Kennely) (JILES, 1991)		M_s (Teoría de Lamont) (BOZORTH, 1951)		M_s (Bibl. TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, 1999)	
320 ± 30 kA/m		300 ± 30 kA/m		398 kA/m	

Tabla 3.4.- Características magnéticas de la ferrita de cobalto (300 K). M_s : Magnetización de saturación; M_r : Magnetización remanente; $H_{c,i}$: Campo coercitivo intrínseco; χ_i : Susceptibilidad magnética inicial; $\mu_{i,r}$: Permeabilidad magnética relativa inicial; SI: Unidades en Sistema Internacional; CGS: Unidades CGS.

Como era de esperar a raíz del estudio químico de las partículas (v. §3.4 y §3.5), la magnetización de saturación es inferior a la bibliográfica, ya que esta magnitud es altamente dependiente de la composición química (a diferencia del campo coercitivo y la susceptibilidad) (OZAKI, 1989). Una explicación plausible a este resultado experimental reside en el concepto de *Spin-canting*. Ya en los años 80 se observó que la disminución del tamaño de las partículas conlleva un decrecimiento de la magnetización de saturación (HANEDA, 1983). La explicación a este fenómeno se obtuvo tras estudios Mössbauer; la capa superficial presenta espines no colineales con el campo externo, que ocupan un espesor constante independientemente del tamaño de partícula.

Se sabe que la obtención de óxidos magnéticos por precipitación en medio básico, lleva consigo la formación de compuestos no magnéticos en la superficie (BELLEVILLE Y COLS., 1992). La utilización de bases fuertes implica la coexistencia de iones no magnéticos en forma hidratada, fundamentalmente $(\text{HFeO})^{-2}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{-4}$ y $\text{FeO}(\text{OH})^{-2}$. Estos iones se fijan en la superficie bajo la forma de goetita. Además, según se discutió en el Cap. 2, es bastante probable que durante el almacenamiento de la

³ La magnetización de saturación (M_s) se calcula mediante corte con el eje de ordenadas de la tangente a la curva a valores de H tendiendo a infinito.

muestra se produzca la oxidación de la magnetita superficial a maghemita ocasionando una disminución de M_s .

Con el propósito de cuantificar el efecto de la coexistencia de óxidos no magnéticos en superficie sobre las propiedades magnéticas de las partículas, GRIBANOV Y COLS. (1990) midieron la magnetización de saturación de los precipitados resultantes de la coprecipitación de sales ferrosas y férricas en medio alcalino. Tras realizar el proceso con distintas bases, obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 3.5):

	KOH	NaOH	LiOH	NH ₄ OH
M_s (A·m ² ·Kg ⁻¹)	15	22	50	70

Tabla 3.5.- Efecto de la base empleada en la precipitación sobre la magnetización de saturación, M_s , del producto.

Por tanto, se deduce que las propiedades magnéticas de los sólidos precipitados resultan fuertemente afectadas por el procedimiento de síntesis empleado. La adsorción de hidróxidos no magnéticos podría explicar los valores relativamente pequeños de la magnetización de saturación.

A partir de los datos de la Tabla 3.4, se puede estimar la cantidad de Co (II) por celda unidad asumiendo las siguientes hipótesis: *i*) sólo está presente la fase de ferrita de cobalto ideal; *ii*) los magnetones de Bohr con los que contribuye cada átomo Co (II) son 3.7 m_B ; y finalmente, *iii*) la constante de red es 0.8359 nm.

$$\frac{\text{Átomos de cobalto}}{\text{Celda unidad}} = 2.7 \cdot 10^5 \frac{\text{A}}{\text{m}} \frac{(0.8359 \cdot 10^{-9} \text{ m})^3}{\text{Celda unidad}} \frac{1 m_B}{9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2} \frac{1 \text{ Átomo de cobalto}}{3.7 m_B}$$

El resultado muestra que en la ferrita existen 4.6 Co por celda unidad, es decir 0.575 Co por subcelda. Supuesta una fórmula estequiométrica de $\text{CoFe}_{5.32}\text{O}_{11.93}$ (v. §3.4), se puede aproximar el número de átomos de cobalto por subcelda a 0.34, lo cual indica que a partir del estudio magnético, la cantidad de cobalto es mayor que la encontrada por medios químicos. De nuevo, según se vio en §3.6., la presencia de otras fases (más magnéticas) como la ferrita mixta Co-Fe y la magnetita podrían justificar este resultado.

Debido a la escasa sensibilidad de los magnetómetros, en general, en la determinación de la magnetización a pequeños campos magnéticos, (LETHUILLIER, 1999), se procedió a aplicar el modelo de Rayleigh (HERPIN, 1968). Este modelo predice un comportamiento cuadrático según la expresión:

$$M = 0.65 \cdot H + 0.017 \cdot H^2 \quad (3.22)$$

donde H ha de expresarse en kA/m. La Ec. (3.22) es válida en el rango 0 – 50 kA/m, y se empleará en el Cap. 5 para estimar el potencial magnético de interacción entre partículas.

Como se desprende de la Tabla 3.4, el sistema se puede considerar como ferrita dura debido a su baja permeabilidad relativa inicial y su relativamente alto campo coercitivo intrínseco (JILES, 1991). Destaca el hecho de que $\mu_{i,r} = 1.937$ es muy pequeño en comparación con otras ferritas blandas tales como, la de Mn-Zn que tiene $\mu_{i,r} = 1000$ y la de Ni-Zn que tiene $\mu_{i,r} = 650$.

Otros aspectos ponen de manifiesto el carácter magnético blando del sistema. Su valor de M_r es bastante pequeño frente a la que presentan otros materiales magnéticos duros: el valor de $B_r = 0.103$ T es inferior al obtenido en las ferritas de bario y estroncio, para las cuales $B_r = 0.38$ T. Además, el valor de $B_s = 0.339$ T es similar al de otras ferritas blandas. Por ejemplo, (48 % Mn, 52 % Zn) OFe_2O_3 y (36 % Ni, 64 % Zn) OFe_2O_3 , tienen, respectivamente, $B_s = 0.36$ T y $B_s = 0.29$ T. Finalmente, aunque el valor de $H_{c,i} = 27.5$ kA/m indica un carácter duro, éste no es tan pronunciado como en las ferritas tipo granate, en las que toma un valor de alrededor de 23.7 kA/m. Es de notar que el elevado valor de $H_{c,i}$ puede ser debido a presencia de defectos estructurales, aunque también hay que considerar que la presencia de cobalto aumenta el valor del campo coercitivo (OZAKI, 1989).

La posibilidad de controlar la cantidad de cobalto en la ferrita nos permite sintetizar ferritas de comportamiento intermedio entre la blanda (magnetita) y la dura (de cobalto) (v. Cap. 2).

Permeabilidad diferencial de suspensiones.

Se realizaron medidas de permeabilidad relativa diferencial en suspensiones estables de ferritas con fracciones de volumen (ϕ) de 10 y 20 %. El medio de dispersión empleado es un aceite de silicona (47V20 suministrado por Rhône Poulenc, Francia) de densidad $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y viscosidad $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Con objeto de disponer de suspensiones suficientemente estables se adiciona un gel de sílice comercial (Aerosil 300 suministrado por Degussa) formado por partículas esféricas de SiO_2 de 7 nm de diámetro. La masa de Aerosil que se añade a cada suspensión es de un 1.5 % de la masa de dicha suspensión, supuesta esta última de densidad $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Las partículas de Aerosil forman una red 3D en la que se colocan las esferas de ferrita. De esta forma se minimiza la sedimentación (VOLKOVA, 1998).

Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 3.16a y 3.16b.

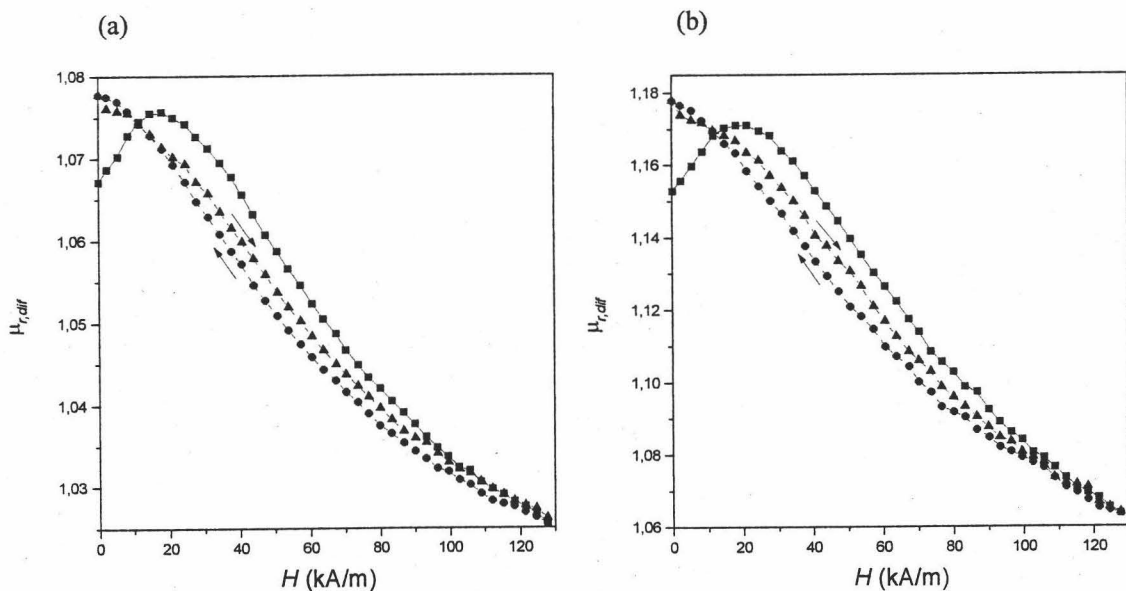


Fig. 3.16.- Permeabilidad relativa diferencial de una suspensión de ferrita de cobalto en aceite de silicona y Aerosil 300, en función del campo magnético interno: (a) $\phi = 0.1$; (b) $\phi = 0.2$.

En ellas se muestran tres curvas. En trazo continuo se representa la primera curva de carga; incrementando el campo magnético DC. En línea discontinua se representan dos curvas: una corresponde a la descarga (flecha apuntando a la izquierda) y otra a la segunda carga (flecha apuntando a la derecha).

Como característica general, se observa un decrecimiento de la permeabilidad, $\mu_{r,dif}$, con el campo magnético interno, H , que se justifica por la saturación magnética de la suspensión. El máximo de permeabilidad pone de manifiesto una histéresis, en principio, de origen magnético, que ya se ha descrito en el apartado anterior (v. Fig. 3.15).

Destaca el hecho de que la primera carga es irrepitable puesto que la suspensión se estructura durante el proceso de medida. La razón de que tanto la descarga como la segunda carga se hallen por debajo de la primera, también reside en la existencia de histéresis magnética. Dicha afirmación se sustenta en que el comportamiento es diferente en el caso de FMR con fase sólida anhistérica.

En la Fig. 3.17 se muestra la dependencia de la permeabilidad con el campo magnético en suspensiones de hierro (en un medio de dispersión igual al empleado en el caso de la ferrita). La Fig. 3.18 corresponde a la curva de magnetización medida con el magnetómetro. En efecto, no se observa ciclo de histéresis.

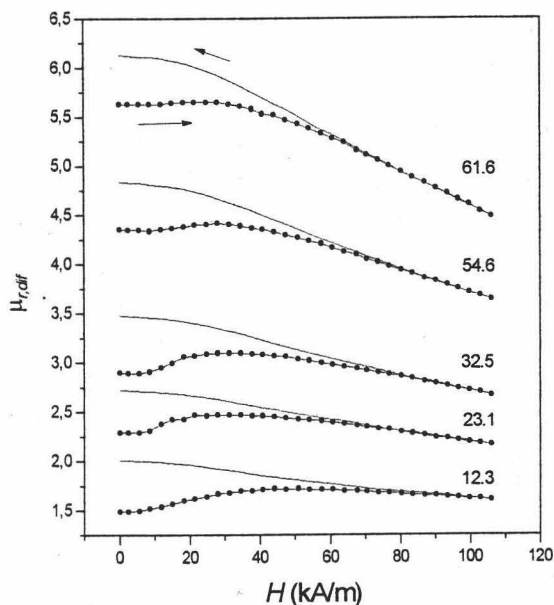


Fig. 3.17.- Permeabilidad relativa diferencial en función del campo magnético interno en suspensiones de hierro carbonilo estabilizadas con 1.5 % en peso de gel de sílice para distintas fracciones de volumen de sólidos (%).

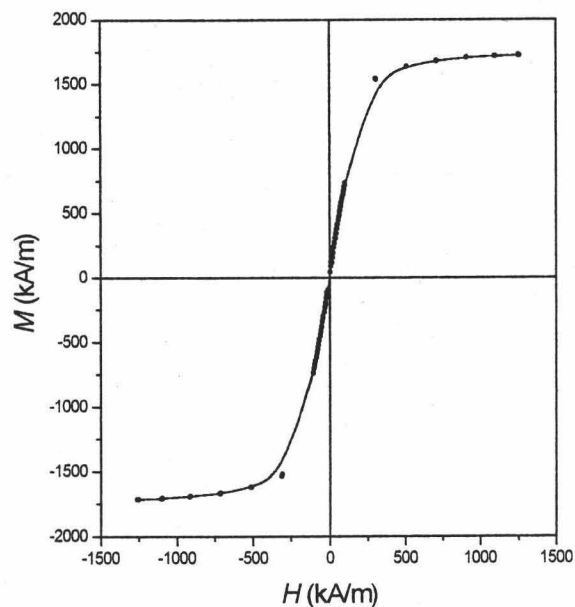


Fig. 3.18.- Curva de magnetización del hierro medido con el magnetómetro.

Con objeto de encontrar la permeabilidad inicial relativa del material sólido, $\mu_{p,i,r}$, se procede a aplicar la teoría de MAXWELL-GARNETT (1904, 1906) (Ec. A.4 del Apéndice de este capítulo) para partículas esféricas en el caso $H = 0$ A/m. Se obtienen los siguientes resultados para cada una de las fracciones de volumen estudiadas, $\phi = 0.1$ y 0.2 , respectivamente: 1.84 y 2.04.

La comparación entre los resultados obtenidos mediante magnetometría e inducción se muestra en la Fig. 3.19. En trazo continuo se representa la evolución de la permeabilidad de la suspensión sin campo aplicado, en función de la fracción de volumen de ferrita de cobalto según la teoría de Maxwell-Garnett (Ec. A.4), utilizando 1.94 como dato de la permeabilidad inicial relativa del material sólido. Mediante círculos (●) se indican los resultados experimentales medidos en las suspensiones según el método de inducción. El diamante (◆) indica el resultado del estudio realizado con las partículas sólidas con el magnetómetro. Si bien la teoría de Maxwell-Garnett sólo es adecuada en suspensiones muy diluidas, es destacable el buen ajuste a los datos experimentales.

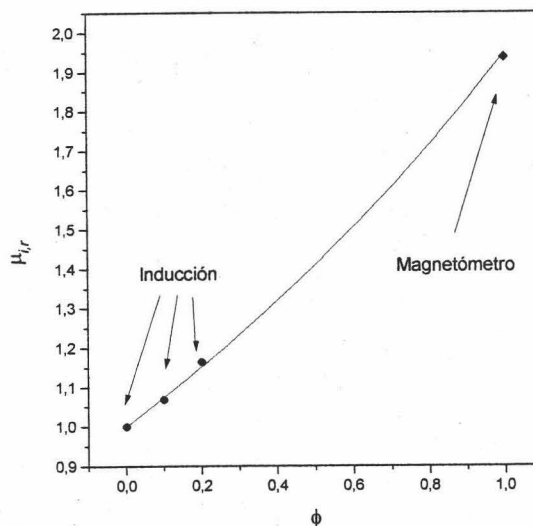


Fig. 3.19.- Permeabilidad inicial relativa de una suspensión de ferritas de cobalto en aceite de silicona en función de la fracción de volumen de sólidos. La línea continua representa la predicción del modelo de Maxwell-Garnett con $\mu_{p,i,r} = 1.94$.

A continuación se muestran las curvas de magnetización (Fig. 3.20) y de susceptibilidad diferencial, χ_{dif} , (SI) (Fig. 3.21) de las suspensiones de ferrita de cobalto, en función del campo magnético interno. La curva de "100 %" corresponde a la medida en el sólido efectuada con el magnetómetro.

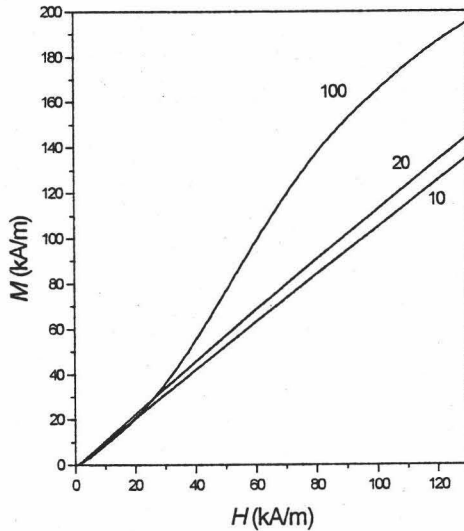


Fig. 3.20.- Curvas de magnetización de suspensiones de ferrita para distintas fracciones de volumen (%).

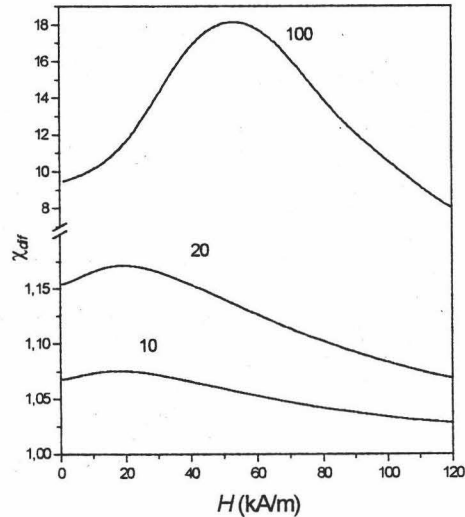


Fig. 3.21.- Susceptibilidad magnética diferencial en función del campo magnético interno para suspensiones de ferrita con distintas fracciones de volumen (%).

El máximo observado en la Fig. 3.21 para ϕ pequeñas no se debe a la histéresis magnética del material que constituye las partículas, sino a la estructuración de las suspensiones diluidas para campos magnéticos bajos. La Fig. 3.17 muestra que, efectivamente, en suspensiones de hierro, también se da un máximo a pequeñas fracciones de volumen, aunque este material no presenta histéresis magnética.

3.7.5. Influencia de la estructura microscópica de FMR en las propiedades magnéticas.

Preparación de las suspensiones.

Se prepararon cuatro tipos de sistemas: “líquidos”, “líquidos estabilizados con gel de sílice”, “sólidos no estructurados” y finalmente “sólidos estructurados”. Todos ellos, en tubos cilíndricos de sección 0.077 cm^2 y longitud media 3.3 cm.

Se llaman “líquidos” a las suspensiones coloidales de hierro carbonilo en aceite de silicona (47V20 suministrada por Rhône Poulenc, Francia) de densidad $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y viscosidad 20 mPa·s.

Los “líquidos estabilizados con gel de sílice” se preparan por adición de gel de sílice (Aerosil 300 suministrado por Degussa) a los anteriores. La masa de Aerosil que se añade a cada “líquido” es de un 1.5 % de la masa de “líquido”, supuesto este último de densidad $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Para la fabricación de los llamados “sólidos no estructurados”, se utilizan los siguientes componentes: aceite de silicona (47V20), elastómero de silicona (RTV 581 suministrado por Rhodorsil, Francia) y el catalizador correspondiente de dicho elastómero de silicona RTV (Catalizador 11016, suministrado por Rhodorsil, Francia), en las siguientes masas (m) y volúmenes (V): $V_{\text{Ace}} = 0.75 V_{\text{Ela}}$ y $m_{\text{Cat}} = 0.03 (m_{\text{Ace}} + m_{\text{Ela}})$.

Los “sólidos estructurados” se preparan de forma idéntica a los no estructurados en cuanto al procedimiento químico. Se diferencian en que una vez realizada la mezcla, esta se sitúa en un campo magnético de 63 kA/m , en dirección paralela al eje del tubo.

En todos los sistemas estudiados las fracciones de volumen de sólidos se calculan por diferencia de pesada de los tubos con y sin muestra, conocidas las dimensiones geométricas particulares de cada uno.

A continuación se muestran los resultados experimentales para distintas fracciones de volumen, en el caso de “líquidos” (Fig. 3.22) y “líquidos estabilizados con gel de sílice” (Fig. 3.23).

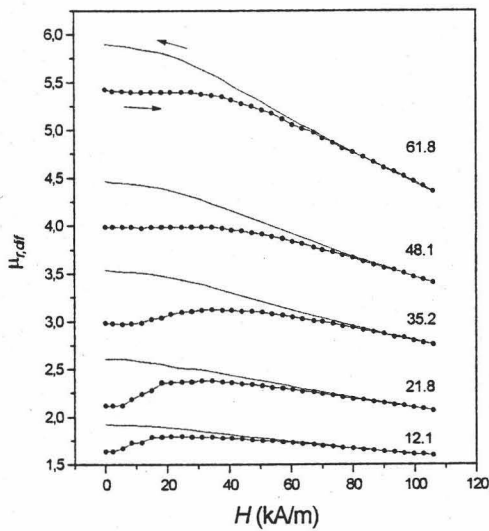


Fig. 3.22.- Permeabilidad relativa diferencial en función del campo magnético interno en "líquidos" de hierro carbonilo para distintas fracciones de volumen de sólidos (%).

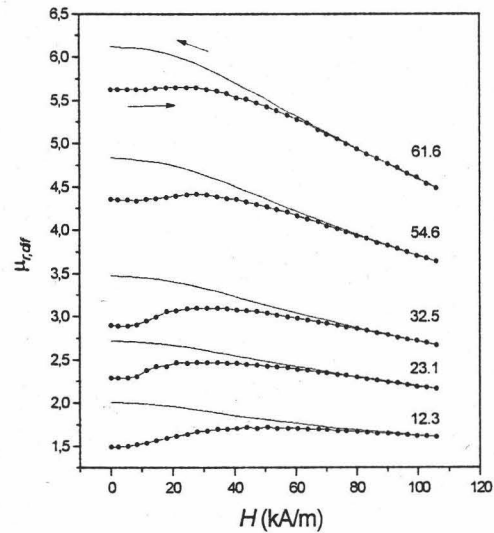


Fig. 3.23.- Permeabilidad relativa diferencial en función del campo magnético interno en "líquidos estabilizados con gel de sílice" de hierro carbonilo para distintas fracciones de volumen de sólidos (%).

De nuevo, al igual que pasa con las ferritas de cobalto, la permeabilidad decrece con el campo como consecuencia de la saturación magnética, común en los dos sistemas. Una vez que el sistema está estructurado, el flujo de campo magnético se favorece, de forma que la permeabilidad aumenta en el retroceso.

En la Fig. 3.24 se muestran los resultados obtenidos para "sólidos no estructurados".

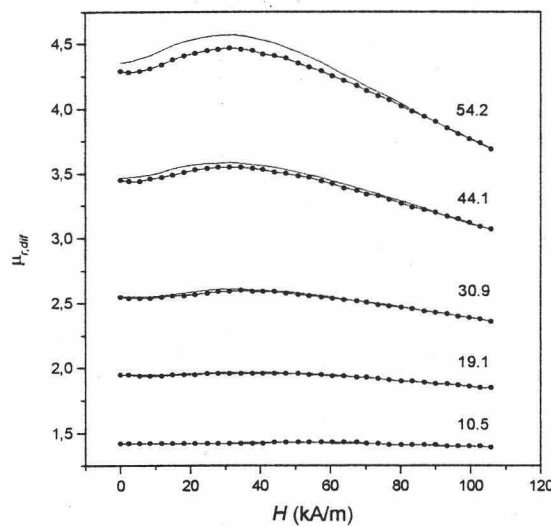


Fig. 3.24.- Permeabilidad relativa diferencial en función del campo magnético interno en "sólidos no estructurados" para distintas fracciones de volumen de hierro carbonilo (%).

El hecho de que la descarga coincida con la carga para todas las concentraciones prueba que cuando este hecho no ocurre (v. Figs. 3.16, 3.22 y 3.23), es debido a la estructuración del sistema tras la primera carga. La pequeña diferencia entre la carga y la descarga para grandes concentraciones, así como el máximo de permeabilidad, se pueden deber a que, al encontrarse más próximas las partículas, la interacción entre ellas es más intensa y pueden formar algún tipo de estructura en el seno de la matriz elastomérica. Con objeto de comprobar esta afirmación se procedió a preparar elastómeros magnéticos en una matriz *epoxy* mucho más rígida. Para ello se preparó una mezcla al 50 % en fracción de volumen de hierro carbonilo en cola Araldite 2019/AY103 y endurecedor Araldite 2019/HY991 (ambos de Ciba Polymeres, Francia). Las proporciones de cola/endurecedor empleadas fueron las recomendadas por el fabricante (2:1 en volumen). Los datos de la Fig. 3.25 demuestran que, tanto la presencia del máximo, como la diferencia entre carga y descarga para grandes concentraciones observadas en la Fig. 3.24, posiblemente se deben a la estructuración durante el proceso de medida. Como se aprecia en la Fig. 3.25, estos procesos no aparecen cuando las partículas están fijadas en la resina.

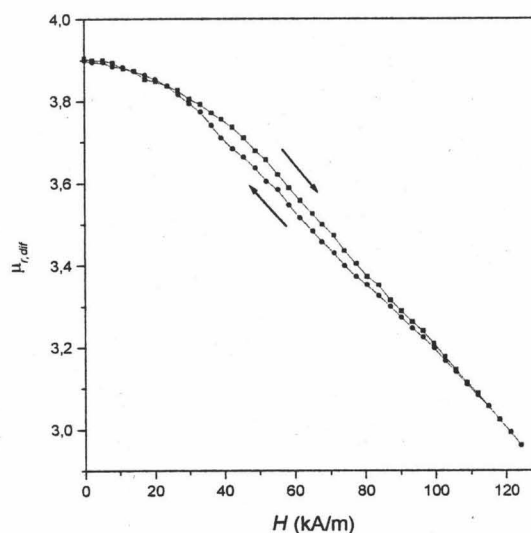


Fig. 3.25.- Permeabilidad relativa diferencial en función del campo magnético interno en "sólidos no estructurados" en resina *epoxy*. Fracción de volumen de sólidos aproximada: $\phi = 0.5$.

De la comparación de las Figs. 3.22, 3.23 y 3.24, para fracciones de volumen pequeñas, se concluye que el origen de los máximos de permeabilidad en presencia de

campo aplicado en “líquidos”, tanto de ferritas como hierro carbonilo, reside en la estructuración de las suspensiones durante el proceso de medida.

En la Fig. 3.26 se muestran los resultados obtenidos en el caso de “sólidos estructurados”.

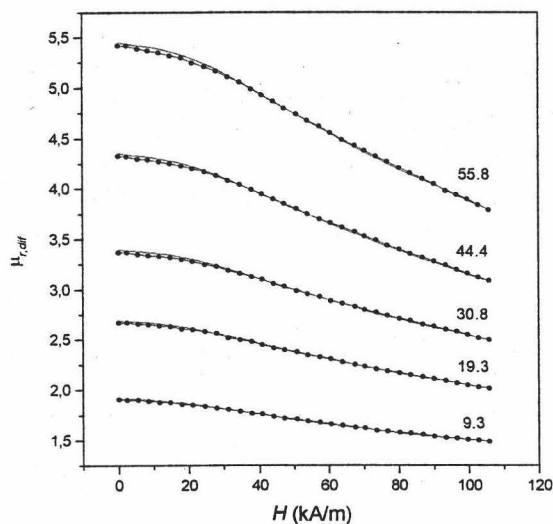


Fig. 3.26.- Permeabilidad relativa diferencial en función del campo magnético interno en “sólidos estructurados” para distintas fracciones de volumen de hierro carbonilo (%).

La ausencia de máximos se justifica porque las partículas no pueden moverse durante el proceso de medida, lo que corrobora las conclusiones anteriores.

Efecto de la fracción de volumen.

Aplicando la teoría de Fröhlich-Kennely (JILES, 1991) a la curva de primera imanación del hierro carbonilo, se obtiene el siguiente valor de permeabilidad inicial relativa para el sólido: $\mu_{p,i,r} = 129$. Recordemos que para el “bulk” de hierro se tiene $\mu_{p,i,r} = 132$. La pequeña diferencia entre ambas se podría deber a las trazas de C, N y O presentes en las partículas coloidales de hierro.

En la Fig. 3.27 se representan los resultados obtenidos de la aplicación de la teoría de Maxwell-Garnett con $\mu_{p,i,r} = 129$ en el caso de $H = 0$ A/m para todos los sistemas estudiados.

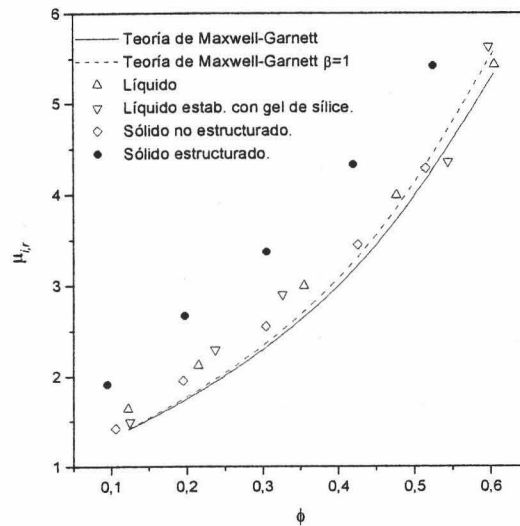


Fig. 3.27.- Permeabilidad relativa inicial en función de la fracción de volumen de hierro carbonilo para los distintos tipos de sistemas estudiados.

Se nota como, también bajo el supuesto de $\beta = 1$ (permeabilidad del sólido muy superior a la del medio de dispersión), la teoría predice de forma adecuada los resultados experimentales salvo el caso de sólido estructurado teniendo en cuenta el error experimental, que se estima en ± 0.2 unidades (VOLKOVA, 1998).

El modelo de Maxwell-Garnett no explica el comportamiento de sólidos estructurados porque incluso en campo nulo, no es lícito suponer partículas esféricas.

Longitud de los agregados.

Se estudia a continuación la longitud de los agregados formados por la presencia del campo. Para ello se emplea la extensión de la teoría de Maxwell-Garnett a partículas esferoidales (Ec. A.5 del Apéndice de este capítulo). En esta teoría se considera un nuevo parámetro; n_1 , que da cuenta de la longitud de los agregados y se llama factor de demagnetización paralelo al campo magnético. La longitud de los agregados es inversamente proporcional a n_1 . Los resultados se encuentran tabulados en la Tabla 3.6:

	<i>H (kA/m)</i>		
	11.61	21.17	40.74
<i>Líquido</i>	0.272 ± 0.015	0.221 ± 0.014	0.094 ± 0.007
<i>Líquido con aerosil</i>	0.270 ± 0.016	0.217 ± 0.016	0.088 ± 0.012
<i>Sólido no estructurado</i>	0.264 ± 0.005	0.2173 ± 0.0022	0.108 ± 0.007
<i>Sólido estructurado</i>	0.186 ± 0.015	0.151 ± 0.012	0.058 ± 0.005

Tabla 3.6.- Factores de demagnetización paralelos al campo magnético para distintos sistemas y campos magnéticos internos, aplicando la teoría de Maxwell-Garnett para partículas elipsoidales.

De la observación de la Tabla 3.6, se corrobora cuantitativamente que el tamaño de los agregados crece con el campo magnético aplicado en todos los casos. Se comprueba que para campos pequeños los agregados tienen igual longitud en todos los sistemas, salvo el sólido estructurado, en el que, como era de esperar, ya existían agregados. Para campos elevados, la longitud de las cadenas de los dos líquidos son similares y mayores que en caso del sólido no estructurado. Destaquemos el hecho de que, según la teoría de Maxwell-Garnett para partículas elipsoidales, el sólido no estructurado tiende a estructurarse, lo cual es, coherente con la explicación propuesta al máximo de permeabilidad en la Fig. 3.24.

Apéndice: Teoría de Maxwell-Garnett (1904, 1906).

En este apéndice se muestra la deducción para el caso de partículas esféricas y monodispersas. Posteriormente se extiende el resultado para incluir partículas esferoidales.

Sea un medio heterogéneo, en el caso que nos ocupa una suspensión, en la que la fracción de volumen, ϕ , de partículas (esféricas y de igual radio a) es pequeña, para así despreciar las interacciones mutuas entre ellas⁴. Se considera una esfera ficticia de radio $R \gg a$, rodeada de un medio de igual permeabilidad relativa que la existente en el medio de dispersión (o continuo), $\mu_{c,r}$. Utilizando la Ec. (3.2), el momento magnético de dicha esfera (para el régimen lineal, es decir campos magnéticos pequeños) resulta ser:

⁴ Esta teoría se emplea generalmente en el caso de suspensiones diluidas aunque es conocido que en FMR suele dar buenos resultados en un amplio rango de concentraciones de partículas.

$$m_{esf} = 4\pi N \frac{\mu_{p,r} - \mu_{c,r}}{\mu_{p,r} + 2\mu_{c,r}} a^3 H_0 \quad (\text{A.1})$$

donde N es el número total de partículas en la esfera. Si se supone ahora que la esfera ficticia de radio R se puede considerar como un medio homogéneo de permeabilidad relativa, μ_r , el momento magnético de dicha esfera se puede escribir:

$$m_{esf} = 4\pi \frac{\mu_r - \mu_{c,r}}{\mu_r + 2\mu_{c,r}} R^3 H_0 \quad (\text{A.2})$$

Puesto que $\phi = N(a/R)^3$, igualando las Ecs. (A.1 y A.2) se tiene:

$$\phi \frac{\mu_{p,r} - \mu_{c,r}}{\mu_{p,r} + 2\mu_{c,r}} = \frac{\mu_r - \mu_{c,r}}{\mu_r + 2\mu_{c,r}} \quad (\text{A.3})$$

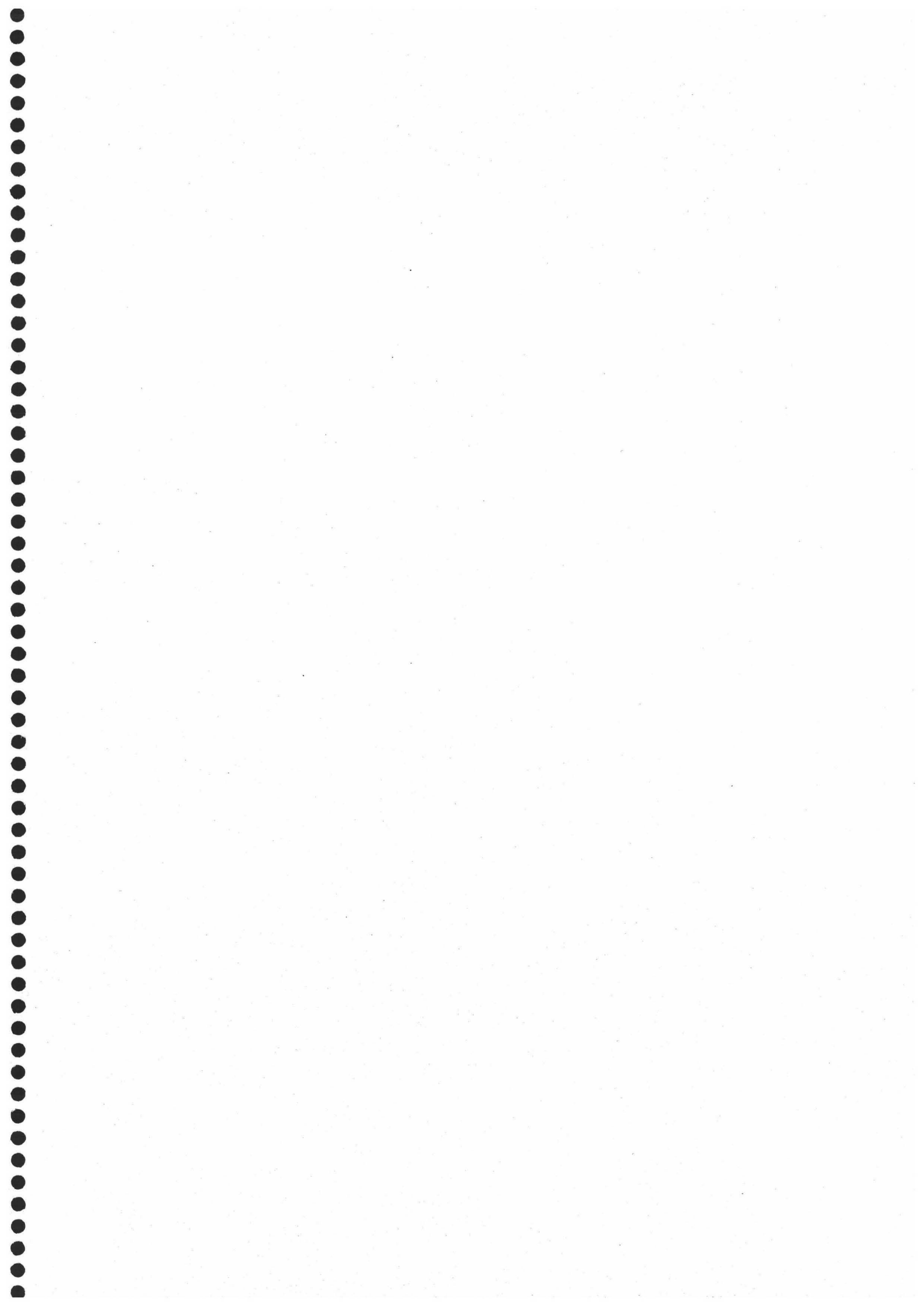
Usualmente la Ec. (A.3) se escribe de la siguiente forma:

$$\mu_r = \mu_{c,r} \frac{1 + 2\phi\beta}{1 - \phi\beta}; \beta \equiv \frac{\mu_{p,r} - \mu_{c,r}}{\mu_{p,r} + 2\mu_{c,r}} \equiv \frac{\alpha - 1}{\alpha + 2} \quad (\text{A.4})$$

donde β recibe el nombre de factor de contraste magnético.

En el caso de partículas esferoidales orientadas en la dirección del campo magnético externo con factor de demagnetización, n_1 en dicha dirección, se puede demostrar (véase por ejemplo, VOLKOVA, 1998):

$$\mu_r = \frac{\phi\beta_1}{1 - \phi n_1 \beta_1}; \beta_1 \equiv \frac{\mu_{p,r} - 1}{1 + n_1(\mu_{p,r} - 1)} \quad (\text{A.5})$$



CAPÍTULO 4

Propiedades eléctricas y termodinámicas superficiales

Resumen

En este capítulo se estudian las propiedades eléctricas y termodinámicas superficiales de las partículas sintéticas de ferrita de cobalto. Del estudio electrocinético se concluye que el NaNO_3 es un electrolito indiferente y el punto isoeléctrico se encuentra en $\text{pH} \cong 6.7$. De las medidas de energía libre superficial se deduce que las partículas son monoplares y electrón donantes.

4.1. Introducción.

El tamaño coloidal de las partículas sintéticas de ferritas de cobalto explica que el comportamiento de las suspensiones dependa en gran medida de las características fisicoquímicas de su superficie.

Una dispersión de partículas de ferrita de cobalto en una disolución acuosa constituye un sistema bifásico: el sólido y el medio de dispersión están separados por una interfase, que es la zona de discontinuidad del sistema a través de la cual se realizan los intercambios de materia entre las dos fases. El comportamiento de los iones en la fase líquida en contacto con el sólido es diferente que en el seno de la disolución. A esto se unen las reacciones químicas que se producen en la superficie de la fase sólida, en la que las características fisicoquímicas no son ni las del sólido ni las del ion metálico en disolución. En efecto, los cationes situados en la superficie de las partículas de óxido están inmovilizados, aunque conservan propiedades como el carácter ácido-base y la posibilidad de intercambio de ligandos, puesto que parte de su esfera de coordinación, aún está en contacto con el medio de origen.

La superficie de las ferritas se caracteriza por estar eléctricamente cargada y fuertemente hidratada. Estas dos características dominan sus propiedades fisicoquímicas, y en particular, la energía de interacción entre las partículas cuando se hallan en suspensión. En este capítulo se describe brevemente cómo puede obtenerse

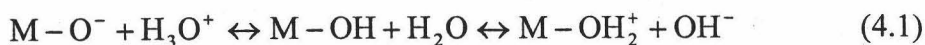
información sobre las características superficiales de estos sistemas coloidales, analizando tanto sus aspectos eléctricos como termodinámicos.

4.2. Caracterización electrocinética.

4.2.1. Carga eléctrica superficial.

La carga de las partículas resulta de la ionización, en contacto con el agua, de los grupos hidroxilados de la superficie (MICALÉ Y COLS., 1985; PARKS, 1965; PARKS Y DE BRUYN, 1962). Estos grupos están naturalmente presentes debido a que provienen de la esfera de coordinación de los últimos cationes incorporados en forma de complejos de carga nula.

Al igual que los complejos hidroxilo en disolución, los grupos superficiales (M-OH), se ionizan en contacto con el agua:



Por tanto, los grupos superficiales pueden ser portadores de cargas positivas, negativas o neutras. Además, sus propiedades ácido-base se distinguen de las del catión monómero en disolución en dos aspectos: por un lado, los grupos superficiales pueden ser mono, di o tricoordinados por la estructura y tipos de caras cristalinas de la ferrita; por otro, estos grupos están sometidos a interacciones electrostáticas debidas a su proximidad. Cada tipo de sitio se comporta según su propia estructura de forma que la distribución de cargas en la superficie no es, en general, homogénea. Conviene por tanto, analizar en más profundidad el problema.

La densidad de carga superficial global, se define por:

$$\sigma_0 = \frac{F([M-OH_2^+] - [M-O^-])}{A} \quad (4.2)$$

donde A es el área total de las partículas en suspensión ($m^2 \cdot l^{-1}$), F la constante de Faraday ($96500 C \cdot mol^{-1}$) y las magnitudes entre corchetes representan concentraciones en $mol \cdot l^{-1}$. Esta carga superficial puede ser de hasta $100 \mu C \cdot cm^{-2}$ y se obtiene experimentalmente por valoración potenciométrica. Resulta de equilibrios ácido-base y depende de dos factores fundamentales: pH y fuerza iónica de la disolución.

De especial importancia es el punto de carga nula (PCN). Se define como el pH del medio para el que se cumple $\sigma_0 = 0$. Como corolario se tiene que la carga

superficial será positiva (negativa) para pH inferior (superior) al PCN. El valor de PCN depende de tres factores: *i*) polarización de los grupos superficiales por el catión, *ii*) estructura cristalina y morfología de las partículas¹, *iii*) tratamientos fisicoquímicos y térmicos de la ferrita. El efecto de la temperatura es fundamental sobre la capa de hidratación. Como consecuencia, ya no sólo las propiedades químicas (v. Cap. 3), sino también las eléctricas superficiales, están afectadas por la temperatura a que se somete la muestra.

4.2.2. Hidratación superficial.

Los grupos polarizados de superficie descritos en el apartado anterior, estructuran fuertemente al agua cercana a la interfase sólido/líquido (MICALÉ Y COLS., 1985) (Fig. 4.1). Se sabe que en el caso de la hematites, se inmovilizan de dos a tres capas de agua “fisisorbida” adyacentes a la “quimisorbida” responsable de la hidroxilación superficial. Se introduce entonces el concepto de radio hidrodinámico (tanto mayor cuanto más lejos se esté del PCN), limitado por el plano de cizalladura, que se sitúa en la zona de transición entre las capas ordenadas y desordenadas de agua (v. §4.2.3).

A través de esta capa de hidratación, los iones H^+ y OH^- , se difunden con facilidad hacia la superficie de la ferrita. De ellos, sólo el H^+ es realmente quimisorbido. Los iones OH^- desprotonan los ligandos de superficie y forman agua según la Ec. (4.1). De la concentración de estos dos iones depende el valor σ_0 y, por

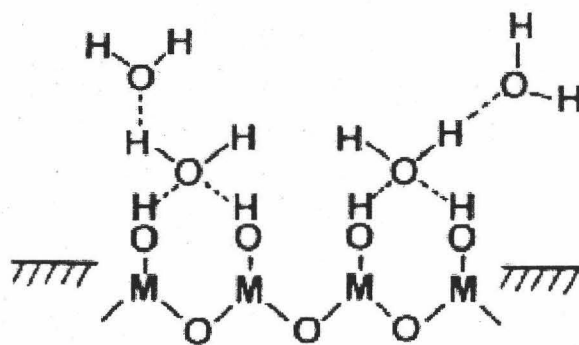


Fig. 4.1.- Representación esquemática de la adsorción del agua.

tanto, el potencial electrostático generado en la interfase. A estos iones se les conoce con el nombre de iones determinantes del potencial (IDP).

¹ Aquí reside la diferencia entre los PCN de la goetita ($pH_{PCN} = 6.7$) y la lepidocrocita ($pH_{PCN} = 7.4$).

4.2.3. Doble capa eléctrica.

En general, cuando un material sólido se introduce en un medio líquido polar, se genera una carga eléctrica en su superficie, cuyos orígenes son diversos. La doble capa eléctrica (DCE) tiene precisamente aquí su razón de existir: neutraliza la carga adquirida por el sólido, de modo que la suspensión en su conjunto sea eléctricamente neutra.

La fuerza electrostática generada por la carga superficial, atrae iones de carga opuesta de la suspensión (contraiones), y repele a los de carga de igual signo (coiones). Sometidos a la atracción electrostática y "agitación" térmica, estos contraiones constituyen la "parte difusa" de la DCE.

El papel de los contraiones no es simplemente asegurar la electroneutralidad de la dispersión. Además, apantallan las repulsiones entre los grupos cargados y modifican en consecuencia la carga superficial. A un pH fijo, la carga neta superficial aumenta con la concentración de electrolito (LYKLEMA, 1993).

Un modelo sencillo de DCE considera dos regiones: difusa e interna.

Región difusa de la DCE.

El modelo más aceptado es el de Gouy y Chapman (HUNTER, 1981), basado en las siguientes hipótesis:

i.- Superficie de partícula plana (a escala molecular), infinita, uniformemente cargada y sin interacción específica con los iones.

ii.- Iones puntuales.

iii.- Constante dieléctrica del disolvente uniforme.

Teniendo en cuenta la exigencia de equilibrio entre la fuerza eléctrica (debida a la carga superficial) y difusiva (de origen térmico), se deduce que la distribución espacial de iones sigue una estadística de Maxwell-Boltzmann. Considerando esta distribución junto a la ecuación de Poisson, se llega al siguiente resultado:

$$\nabla^2 \psi(x) = -\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_{i=1}^N z_i e n_i(\infty) e^{-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}} \quad (4.3)$$

conocido como ecuación de Poisson-Boltzmann, donde: $\psi(x)$ es la función potencial eléctrico a la distancia x de la superficie, ε_r es la permitividad relativa en la disolución, ε_0 es la permitividad del vacío, N es el número de tipos de iones de carga diferente,

$z_i e$ es la carga del ion i , $n_i(\infty)$ concentración del ion i a distancia infinita de la partícula, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

En el caso sencillo de DCE plana y bajos potenciales ($|z_i e \psi(0)| < kT$), se obtiene a partir de la Ec. (4.2) la aproximación de Debye-Hückel:

$$\psi(x) = \psi(0)e^{-\kappa x} \quad (4.4)$$

donde

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N z_i^2 n_i e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{-1/2} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N z_i^2 c_i 10^3 N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{-1/2} \quad (4.5)$$

con c_i la concentración molar de electrolito y N_A el número de Avogadro. La constante κ^{-1} se conoce con el nombre de longitud de Debye-Hückel, ya que constituye una estimación del espesor de la DCE.

Para la obtener una expresión sencilla de la carga superficial se tiene en cuenta la discontinuidad en la componente normal del campo eléctrico en la superficie y se supone que las partículas son aislantes eléctricos. De esta forma, utilizando la Ec. (4.4) se deduce que:

$$\sigma_0 = -\epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0^+} = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \psi(0) \quad (4.6)$$

Este resultado indica que la capa difusa se comporta como un condensador de capacidad por unidad de área igual a:

$$\frac{\sigma_0}{\psi(0)} = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \quad (4.7)$$

Región interna de la DCE: modelo de Stern.

En un modelo más realista de la DCE se elimina, en primer lugar la restricción de iones puntuales. La distancia máxima a la cual un ion podrá aproximarse a la superficie será igual a su radio iónico hidratado. Esta será la posición del plano exterior de Helmholtz (PEH), y marcará igualmente el inicio de la parte difusa, en la que el potencial es ψ_d .

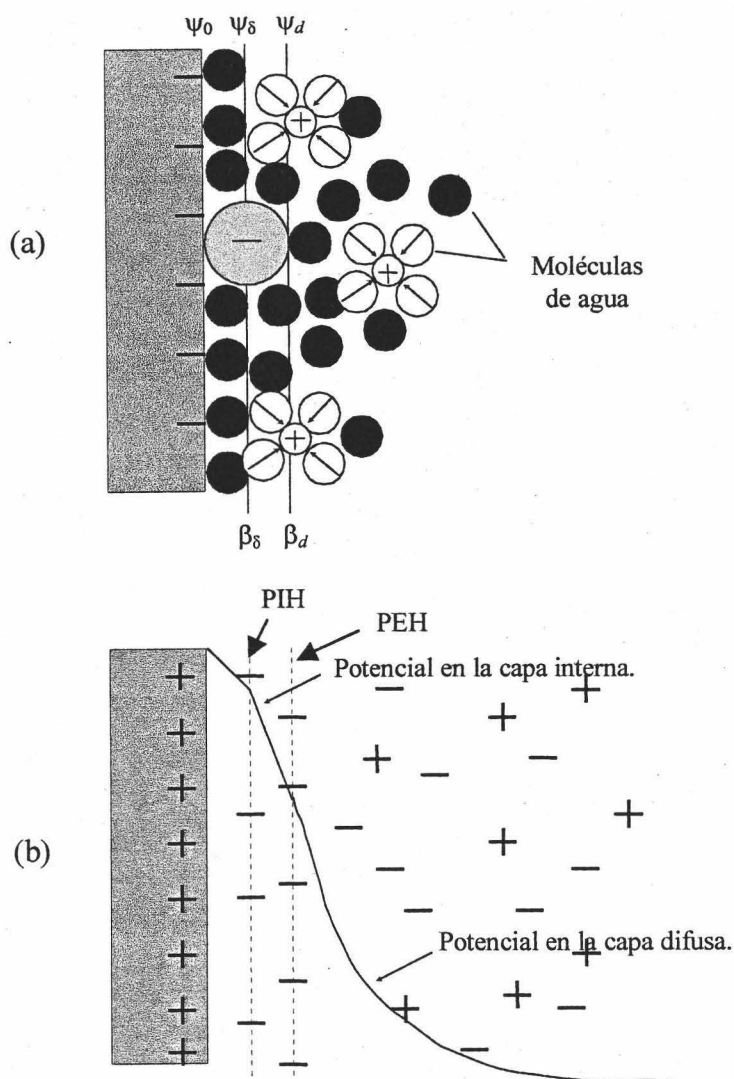


Fig. 4.2. Esquemas de la DCE según el modelo de Stern. (a) Estructura de la DCE; (b) Curvas de potencial en las capas interna y difusa. (Tomado de HUNTER, 1994).

Si β_d es la distancia entre la superficie sólida y el PEH, (Fig. 4.2), la capacidad de la parte interna o capa de Stern será

$$\frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\beta_d} \quad (4.8)$$

donde ϵ_r es la permitividad relativa de la capa interna.

Aún es posible que determinados iones se aproximen más al sólido: son aquellos que sufren interacciones atractivas intensas con la superficie (GRAHAME, 1947). Se les conoce como iones adsorbidos específicamente, y su distancia de aproximación (β_s en la Fig. 4.2) es del orden de un radio iónico parcialmente deshidratado. El potencial a esa distancia se llama potencial de Stern, ψ_s . El plano correspondiente se conoce como plano interior de Helmholtz (PIH) o plano de Stern.

En el caso de las ferritas, la adsorción específica puede ocurrir porque los grupos hidroxilados responsables del desarrollo de la carga superficial pueden constituir sitios de coordinación para cationes en disolución, ser sustituidos por aniones (coordinación de superficie), o constituir sitios de nucleación de fases sólidas (precipitación de superficie). Está en estrecha relación con la acidez del medio (SCHINDLER Y STUMM, 1987). El pH determina la tasa de hidrólisis del catión en solución, además de la carga superficial.

La adsorción no sólo tiene influencia en las propiedades eléctricas, sino que cabe esperar que también la tenga en el comportamiento magnético de la suspensión, puesto que modifica la anisotropía de superficie. Esta consiste en que la simetría de los átomos de la superficie de la partícula es menor que en el interior de la muestra. La anisotropía de superficie contribuye, junto con la magnetocristalina (BRAILSFORD, 1966), a la anisotropía total de la partícula, la cual determina las propiedades superparamagnéticas de la suspensión² (ROSENSWEIG, 1985). En conclusión, mediante el empleo de aniones es posible modificar la interacción magnética entre partículas de ferritas de cobalto. Se vislumbra así un método para estabilizar fluidos magnéticos iónicos (acuosos) en presencia de campo.

² Es de notar un efecto tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de partícula.

4.2.4. Fenómenos electrocinéticos: potencial zeta.

La electroforesis es la técnica electrocinética más popular. El procedimiento consiste en analizar la luz dispersada por las partículas cuando se mueven por la acción de un campo eléctrico externo. La suspensión se confina en un capilar entre cuyos extremos se aplica un campo eléctrico. El problema surge porque el campo eléctrico no sólo induce el movimiento de las partículas sino también el del líquido por electroósmosis. Existe una superficie llamada nivel estacionario donde el flujo del líquido en ambas direcciones se iguala. Aquí es donde las partículas se mueven exclusivamente debido a la electroforesis, con una velocidad llamada velocidad electroforética (HUNTER, 1981). La movilidad electroforética, μ_e , se define como la velocidad por unidad de campo eléctrico aplicado.

El potencial en el PEH se iguala habitualmente al llamado potencial ζ (ó electrocinético). El potencial ζ es el potencial eléctrico en el plano de cizalladura entre la partícula en movimiento y el líquido que la rodea. Se admite que se encuentra aproximadamente al comienzo de la parte difusa de la DCE, por lo que habitualmente se considera (para potenciales superficiales no muy elevados, es decir < 50 mV) que es aproximadamente ψ_d .

El potencial ζ es el único potencial electrostático experimentalmente accesible (HUNTER, 1994; LYKLEMA, 1993), y en este trabajo se calcula a partir de la movilidad electroforética. Para ello es necesario utilizar un modelo teórico. El más simple fue propuesto por Smoluchowski (HIEMENZ Y RAJAGOPALAN, 1997; OVERBEEK, 1952):

$$\mu_e = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta_c} \zeta \quad (4.9)$$

dónde η_c es la viscosidad del medio de dispersión. La relación es válida para partículas rígidas no conductoras de forma arbitraria; se supone que la conductividad eléctrica del líquido es la misma dentro de la DCE y en el seno de la disolución, es decir, no hay conductancia superficial. Además, la viscosidad y permitividad dieléctrica son las mismas en todos los puntos del líquido. Quizás el aspecto más importante sea que es válida sólo si la DCE es muy delgada en comparación con el radio de curvatura, en cualquier punto de la superficie ($\kappa a \gg 1$). En caso contrario, se aplica la fórmula propuesta por Hückel (HENRY, 1931; HIEMENZ Y RAJAGOPALAN, 1997):

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta_c} \quad (4.10)$$

Para valores intermedios de κa , el problema es más complejo. Henry propuso la siguiente solución (HENRY, 1931; HIEMENZ Y RAJAGOPALAN, 1997):

$$\mu_e = \left(\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{3\eta_c} \right) f(\kappa a) \quad (4.11)$$

donde la función $f(\kappa a)$ varía entre 1 y 1.5 conforme κa varía de 0 a infinito. La ecuación anterior sólo da valores satisfactorios si ζ es pequeño (inferior a 25 mV). Para valores mayores la complejidad aumenta porque se produce una deformación de la atmósfera iónica que rodea a la partícula y aparecen unas nuevas fuerzas, llamadas de retardo y relajación, adicionales a las electrostáticas y de arrastre viscoso contempladas en la teoría de Henry. La solución del problema de la relación entre μ_e y ζ es compleja y el sistema de ecuaciones que describe el fenómeno no tiene solución analítica. Se recurre entonces a métodos numéricos como el de O'BRIEN Y WHITE (1978). Este es el método que se ha utilizado basándonos en un trabajo previo desarrollado en nuestro grupo de investigación (SALCEDO, 1988).

4.2.5. Metodología.

Se determinó la movilidad electroforética mediante el empleo de un dispositivo MalverZetasizer 2000 (Malvern Instruments, Inglaterra) a 25.0 ± 0.5 °C. Las medidas de movilidad se realizaron al cabo de 24 horas de ser preparadas las suspensiones, tras previo ajuste de su pH. Se tomaron como mínimo nueve medidas, cambiando la muestra cada tres.

Se estudió el efecto del pH y la fuerza iónica. Para ello se hizo un barrido de pH de 3 a 10 y de concentraciones de electrolito entre 10^{-2} y 10^{-5} M, para dos electrolitos: NaCl y NaNO₃.

4.2.6. Resultados y discusión.

En la Fig. 4.3, se muestran las curvas de movilidad electroforética en función del pH para los dos electrolitos empleados.

De acuerdo con la discusión anterior, y dado que el H^+ es un ion determinante del potencial, hay una fuerte dependencia de μ_e con el pH. Se observa que el punto isoeléctrico se encuentra en torno a $pH = 6.7$ para los dos electrolitos utilizados. Este es precisamente el PCN de la magnetita (IWASAKI Y COLS., 1962; REGAZZONI Y COLS., 1982; TEWARI Y LEE, 1975). La suposición de identidad entre el punto isoeléctrico y el punto de carga nula, así como el hecho que el punto isoeléctrico no se vea afectado por la concentración de electrolito, indica que el NaCl y $NaNO_3$ son electrolitos indiferentes para la interfase ferrita/disolución. Nótese igualmente el escaso efecto que la concentración de electrolito tiene sobre μ_e . Sólo para las concentraciones más elevadas se observa una cierta disminución de $|\mu_e|$, efecto debido a la compresión de la DCE por aumento de la fuerza iónica del medio.

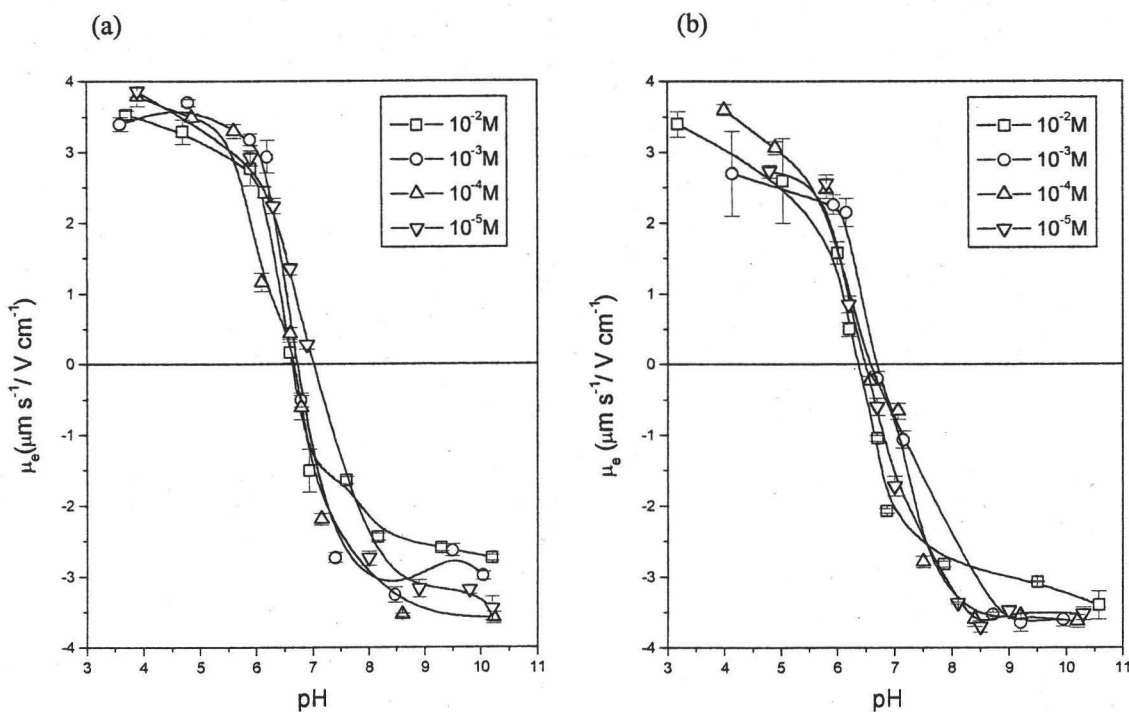


Fig. 4.3.- Movilidades electroforéticas de la ferrita de cobalto en función del pH a fuerza iónica constante: (a) NaCl; (b) $NaNO_3$.

Como indica la Fig. 4.4, este mismo comportamiento se observa para el potencial ζ , calculado a partir de μ_e usando la teoría de O'BRIEN Y WHITE (1978). A

falta de mejor aproximación al potencial ψ_d , verdaderamente responsable de la interacción electrostática entre las partículas coloidales (LYKLEMA, 1993), estos datos de potencial ζ se utilizarán posteriormente (Cap. 5) para el cálculo de dicha interacción.

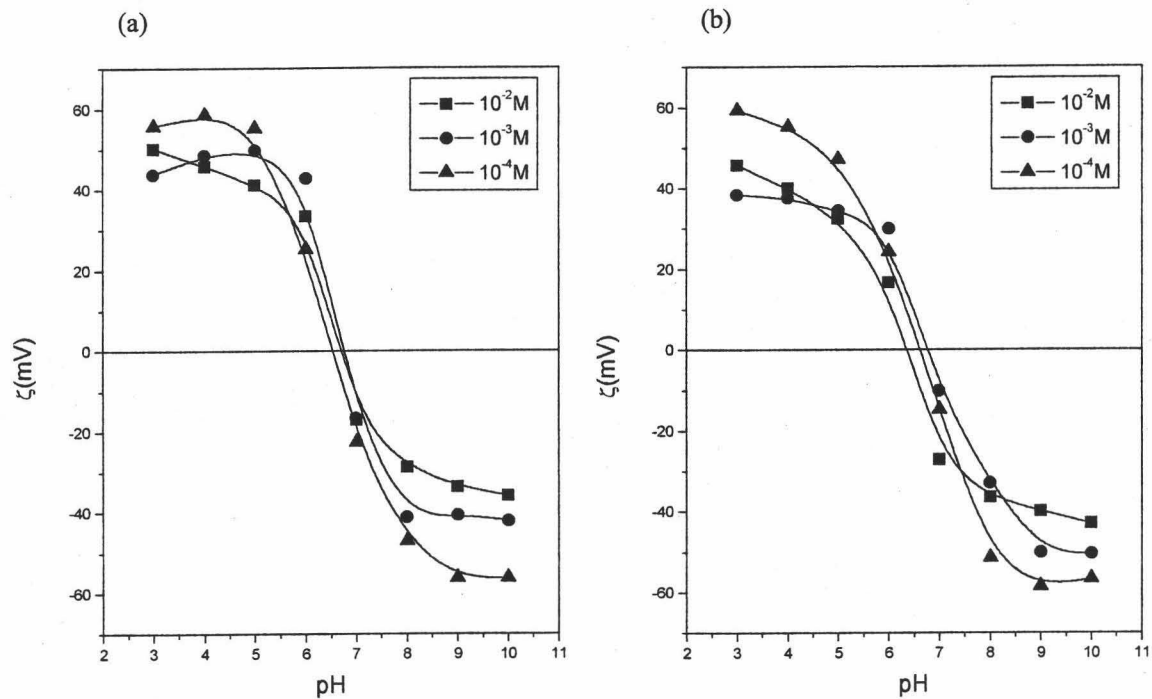


Fig. 4.4.- Potenciales zeta según el método O'BRIEN Y WHITE (1978) de la ferrita de cobalto en función del pH a fuerza iónica constante: (a) NaCl; (b) NaNO₃.

4.3. Energía libre superficial.

4.3.1. Introducción.

El conocimiento de las propiedades termodinámicas superficiales se justifica en este trabajo para su uso en el estudio de la estabilidad de las suspensiones (Cap. 5).

Se utiliza el modelo vOCG, desarrollado por van Oss, Good y cols. (GOOD, 1993; VAN OSS, 1994), según el cual, la energía libre superficial se escribe como suma de las componentes: Lifshitz-van der Waals y ácido-base.

Considérese un sistema constituido por dos fases líquidas³ en contacto separadas por una zona interfacial. Esta zona posee propiedades fisicoquímicas diferentes de las que poseen las fases individuales. Así, una molécula que se encuentra en el seno de una de las fases, está sometida a fuerzas de interacción molecular de igual intensidad y uniformemente distribuidas en todas las direcciones del espacio; la resultante de dichas fuerzas es, por lo tanto, nula. Por contra, dicha resultante es no nula en el caso de una molécula que se encuentre en la zona interfacial, provocando que estas moléculas tiendan a desplazarse hacia el interior del líquido y que, en consecuencia, aparezca un exceso energético en la interfase. Este exceso energético es el origen de la energía libre superficial.

Termodinámicamente, la energía libre superficial, γ , es una energía libre de exceso por unidad de superficie y tiene dimensiones de fuerza por unidad de longitud:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_T \quad (4.12)$$

donde G^s es la energía libre de Gibbs y A el área. El superíndice (^s) indica que esta energía es una magnitud de exceso superficial.

Físicamente, esta magnitud se relaciona con la mitad de la energía libre de cohesión de un material (GOOD, 1967, 1993).

$$\gamma = -\frac{1}{2} \Delta G_C \quad (4.13)$$

donde ΔG_C es la variación de energía libre de cohesión.

Cuando son dos materiales distintos 1 y 2, los que se unen reversiblemente, el cambio de energía libre por unidad de área es la energía libre de adhesión, $\Delta G_{A,12}$. Para este proceso se cumple la ecuación de Dupré:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 + \Delta G_{A,12} \quad (4.14)$$

donde γ_{12} es la tensión interfacial entre ambas fases. De la Ec. (4.14) resulta que la tensión interfacial no es mayor que la suma de las tensiones interfaciales de las fases individuales, siendo como mucho igual a la suma en el caso, no real, de que no existan interacciones intermoleculares entre ambas fases.

³ La elección de la interfase líquido/líquido es útil pero no necesaria, de hecho, esta argumentación se puede generalizar a todos los tipos de interfases.

4.3.2. Componentes de la energía libre superficial.

Las aportaciones más recientes se deben a van Oss, Good y Chaudhury (VAN OSS Y COLS., 1986, 1987a, 1987b, 1988; VAN OSS, 1994) y a Fowkes (FOWKES Y COLS., 1990). Ambos tratamientos tienen en común considerar la existencia de dos clases de interacciones en el estado condensado: las siempre presentes interacciones de van der Waals, $\Delta G_{A,12}^{LW}$, y las interacciones ácido-base de Lewis, $\Delta G_{A,12}^{AB}$ (o interacciones receptor/donante de electrones):

$$\Delta G_{A,12} = \Delta G_{A,12}^{LW} + \Delta G_{A,12}^{AB} \quad (4.15)$$

En todo caso, la principal aportación se encuentra en la interpretación de lo que se venía llamando componente "polar" de las interacciones interfaciales, así como en la propuesta de procedimientos de determinación de los parámetros que permiten caracterizar dicha interacción.

La componente LW de la energía libre de adhesión, $\Delta G_{A,12}^{LW}$, puede expresarse mediante la regla de Good-Girifalco (FOWKES, 1962, 1964; GIRIFALCO Y GOOD, 1957a, 1957b):

$$\Delta G_{A,12}^{LW} = -2\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \quad (4.16)$$

donde γ_1^{LW} y γ_2^{LW} son las componentes Lifshitz-van der Waals de las energías libres superficiales de las fases 1 y 2.

Aunque las interacciones entre las sustancias apolares pueden ser exclusivamente de tipo LW, no ocurre así en el caso de sustancias polares, que tienen siempre "sitios" polares y apolares. La contribución principal del modelo de van Oss y cols. es la expresión de la componente ácido-base (AB), $\Delta G_{A,12}^{AB}$, como función de dos parámetros, γ^+ y γ^- , característicos, respectivamente, de la capacidad de cada sustancia para ser receptora de electrones (ácido de Lewis) o donante de electrones (base de Lewis). Ambas contribuciones son intrínsecamente asimétricas y, por tanto, no aditivas. En la mayoría de los casos $\gamma^+ \neq \gamma^-$. La componente AB de la energía libre de adhesión entre dos sustancias en el estado condensado se define como (VAN OSS Y COLS., 1987a, 1987b):

$$\Delta G_{A,12}^{AB} = -2\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \quad (4.17)$$

De forma similar, la energía de cohesión de cualquier material en estado condensado es:

$$\Delta G_C = \Delta G_C^{LW} + \Delta G_C^{AB} \quad (4.18)$$

o, lo que es lo mismo, considerando la Ec. (4.13).

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (4.19)$$

es decir, ambas componentes de la energía libre superficial son aditivas.

Considerando la Ec. (4.17), la contribución polar a la energía de cohesión de un material es:

$$\Delta G_C^{AB} = -2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} - 2\sqrt{\gamma^-\gamma^+} = -4\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (4.20)$$

de donde teniendo en cuenta la Ec. (4.13) resulta:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (4.21)$$

así pues, se puede escribir la Ec. (4.19):

$$\gamma = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (4.22)$$

que constituye la ecuación básica del modelo de van Oss y cols. Se obtiene finalmente combinando las Ecs. (4.15 - 4.17) con la ecuación de Dupré (4.14):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_1^+\gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^-\gamma_2^+} \quad (4.23)$$

y usando Ec. (4.22):

$$\gamma_{12} = \gamma_1^{LW} + \gamma_2^{LW} - 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_1^+\gamma_1^-} + 2\sqrt{\gamma_2^+\gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^+\gamma_2^-} - 2\sqrt{\gamma_1^-\gamma_2^+} \quad (4.24)$$

De acuerdo con lo anterior, un líquido apolar es aquel en el que la componente AB de la energía libre de cohesión, ΔG_C^{AB} , así como de la energía libre de adhesión con cualquier otro material, ΔG_A^{AB} , son cero. En otras palabras, las moléculas de un líquido apolar no tienen (o tienen muy pequeñas) interacciones ácido-base de Lewis entre ellas o con otras moléculas de su entorno exterior.

El problema que nos planteamos en este momento es el de encontrar las tres componentes (γ^{LW} , γ^+ y γ^-) de la energía libre superficial de las ferritas.

4.3.3. Metodología.

Con el fin de cuantificar las interacciones ácido-base y van der Waals en la fuerza neta entre dos partículas se recurre a la técnica de medida de ángulos de contacto.

Se define la energía libre superficial de un sólido según: $\gamma_S = \pi_e + \gamma_{SV}$, donde π_e es la presión superficial y γ_{SV} la energía libre superficial sólido-vapor. Aplicando la ecuación de Young: $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$, donde γ_{SV} es la energía libre interfacial sólido-vapor y θ el ángulo de contacto, se tiene que, bajo la hipótesis de γ_S pequeño (por tanto $\pi_e \approx 0$) (JANCZUK Y COLS., 1989):

$$\gamma_S = \gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (4.25)$$

sustituyendo ahora la expresión de γ_{SL} , Ec. (4.23):

$$-\gamma_L + 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L \cos\theta \quad (4.26)$$

es decir,

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (4.27)$$

Basta por tanto plantear un sistema de tres ecuaciones para poder resolver el problema de cálculo de las componentes de γ_S . Se medirán los ángulos de contacto de los siguientes líquidos sobre una capa de ferrita de cobalto: agua ($\gamma_L^{LW} = 21.8$; $\gamma_L^+ = \gamma_L^- = 25.5 \text{ mJ/m}^2$), formamida ($\gamma_L^{LW} = 39.0$; $\gamma_L^+ = 2.28$; $\gamma_L^- = 39.6 \text{ mJ/m}^2$) y diiodometano ($\gamma_L^{LW} = 50.8$; $\gamma_L^+ = \gamma_L^- = 0 \text{ mJ/m}^2$).

Para la medida de los ángulos de contacto, se utilizó un telegoniómetro Ramé-Hart 100-0.7-00, que permite observar las gotas de líquido depositadas sobre un sólido. Dispone de un conjunto de tornillos micrométricos que permiten controlar los desplazamientos verticales y horizontales del sustrato, así como de un limbo graduado para la medida del ángulo con una sensibilidad de $\pm 1^\circ$. El uso de una microjeringa Gilmont permite controlar el volumen de la gota depositada entre 2 y 4 μl . La muestra sólida se prepara dejándola en contacto con la disolución de electrolito durante 24 horas, tras las cuales se decanta empleando un imán permanente. Posteriormente se coloca una suspensión concentrada de ferrita sobre un portaobjetos de vidrio y se deja secar al aire durante 30 horas. Después se conserva en un desecador con CaCl_2 .

4.3.4. Resultados y discusión.

La Tabla 4.1 muestra los resultados de las medidas de los ángulos de contacto, θ , del agua, formamida y diiodometano, para diferentes concentraciones de NaNO_3 en el pretratamiento de las partículas.

[NaNO_3]M	$\theta(^{\circ})$		
	Agua	Formamida	Diiodometano
0	33 ± 2	43.4 ± 1.9	22 ± 3
10 ⁻⁴	23 ± 2	21 ± 2	14.3 ± 1.5
10 ⁻³	25 ± 3	24 ± 3	16.0 ± 1.6
10 ⁻²	25.9 ± 1.0	29 ± 3	17.3 ± 1.5
1	29.7 ± 1.0	31 ± 3	20 ± 3

Tabla 4.1.- Ángulos de contacto θ , del agua, formamida y diiodometano para diferentes concentraciones de NaNO_3 en el pretratamiento de las partículas. El error mostrado se calcula a partir de la desviación típica de las medidas experimentales.

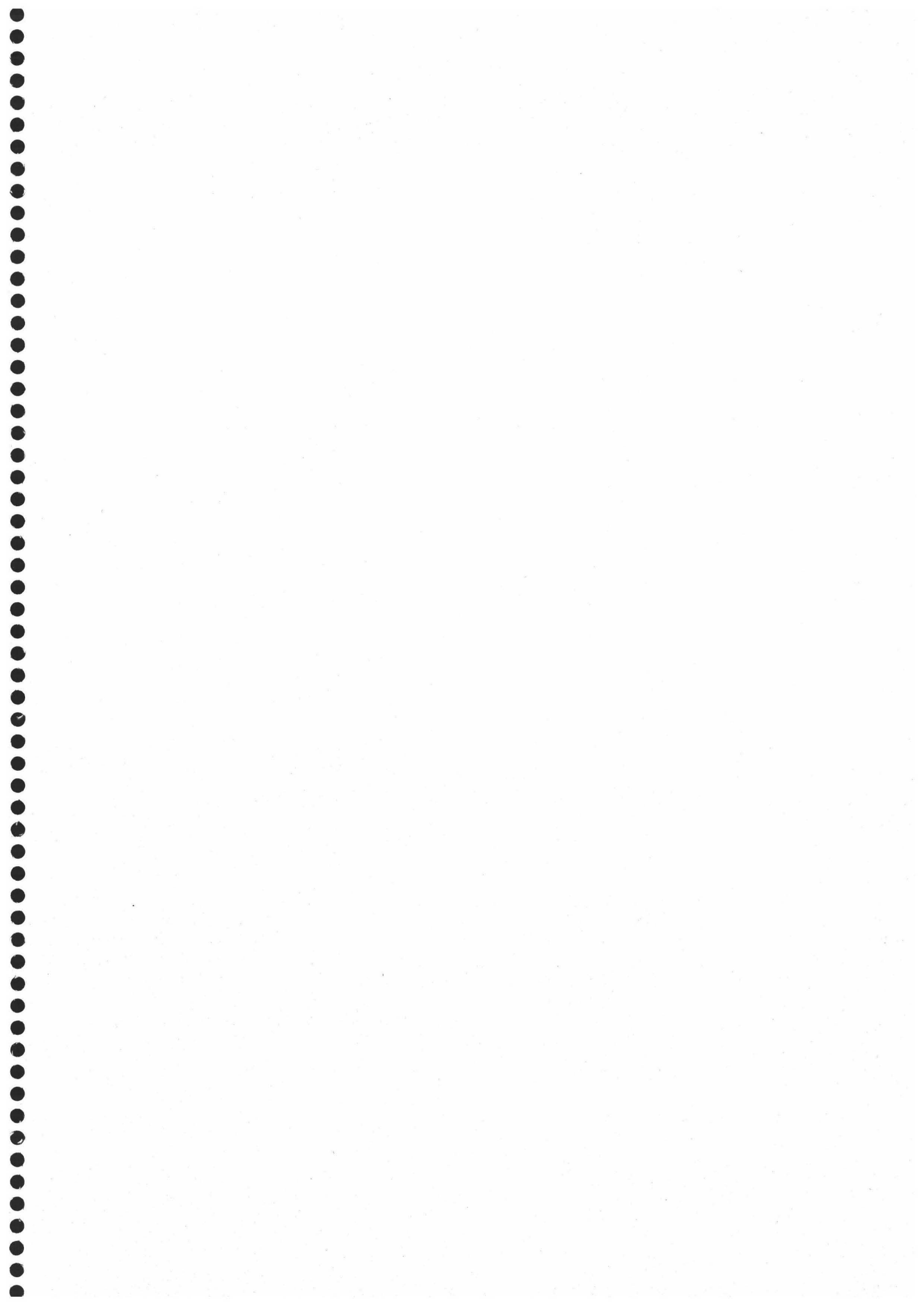
En la Tabla 4.2 se muestran las componentes de la energía libre superficial (γ_s^{LW} : Lifshitz-van der Waals; $\gamma_s^{+/-}$: polar ácido-base), obtenidas a partir de la Ec. (4.27).

[NaNO_3]M	Componentes de energía libre superficial (mJ/m^2)		
	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-
0	47 ± 1	0.46 ± 0.03	57.5 ± 0.7
10 ⁻⁴	49.2 ± 0.3	2.3 ± 0.3	78.8 ± 0.5
10 ⁻³	48.9 ± 0.4	1.1 ± 0.1	69.1 ± 1.4
10 ⁻²	48.5 ± 0.4	1.6 ± 0.5	72.5 ± 2.9
1	47.8 ± 0.9	2.81 ± 0.05	76.63 ± 0.09

Tabla 4.2.- Componentes de energía libre superficial (γ_s^{LW} : Lifshitz-van der Waals; $\gamma_s^{+/-}$: polar ácido-base).

Como se puede observar, γ_s^{LW} es independiente de la concentración de la disolución, como ocurre normalmente en compuestos inorgánicos (DURÁN, 1994; DURÁN Y COLS., 1995, 1996; PLAZA Y COLS., 1998). En cuanto a las componentes ácido-base, hay que mencionar dos hechos significativos: en primer lugar, los valores casi despreciables de γ_s^+ (las partículas serían por tanto esencialmente monopares y

electrón donantes), con un ligero aumento con la concentración de NaNO_3 . En segundo lugar, el aumento de γ_s^- con la concentración es significativo: de forma similar a lo que ocurre con la magnetita y otros compuestos inorgánicos (DURÁN Y COLS., 1994; 1995 y 1996), la adsorción de cationes sodio hidratados en la interfase podría estructurar los dipolos de agua en torno a la partícula, de forma que sus polos negativos se orienten hacia la fase acuosa haciendo la superficie más electrón donante.



CAPÍTULO 5

Estabilidad de las suspensiones

Resumen

En este capítulo se estudia la estabilidad de suspensiones acuosas de partículas coloidales esféricas de óxido de hierro-cobalto. Para ello se mide la variación temporal de la absorbancia óptica de las suspensiones en función del pH y de la intensidad del campo magnético aplicado.

Con el objeto de incluir todas las interacciones posibles entre partículas, se extiende la teoría clásica DLVO para considerar interacciones dipolares magnéticas. El valor absoluto de la pendiente inicial de las curvas de absorbancia vs. tiempo muestra un máximo en las proximidades del pH 7. Los cálculos de energía potencial de interacción entre partículas explican la mayor inestabilidad en el punto isoeléctrico. Para concentraciones de partículas superiores a 0.7 g/l, las suspensiones son más "estables" en presencia de un campo magnético (H_0) orientado en dirección paralela al gravitatorio. Un incremento de H_0 conlleva un decrecimiento de la barrera de potencial insuficiente para producir una agregación irreversible. Por ello, la estabilización observada en presencia del campo se supone debida a la estructuración de la suspensión por la floculación magnética en mínimo secundario. Esto explica que la absorbancia decrezca más lentamente en presencia de campo. Finalmente se ha estudiado el efecto sobre la estabilidad del sistema de la magnetización previa, es decir, de la posible "memoria" magnética de las partículas.

5.1. Introducción.

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

El primer estudio de la estabilidad (cinética) de dispersiones diluidas fue realizado por Dejarguin, Landau, Verwey y Overbeek. La teoría de estabilidad, llamada por ello DLVO, establece el balance de fuerzas entre partículas y permite determinar la

altura de la barrera energética susceptible de evitar el contacto. Las fuerzas en juego son de dos tipos:

Repulsivas: resultantes de la interacción entre las DCE (v. Cap. 4), gobernadas por la fisicoquímica del sistema. Ya vimos que la carga y espesor de la DCE vienen determinados por el pH y la fuerza iónica de la suspensión.

Atractivas: también llamadas fuerzas de London - van der Waals. Estas son omnipresentes y sólo dependen de la naturaleza de los materiales.

Posteriormente, se introdujo otra contribución repulsiva (atractiva), consecuencia del carácter hidrofílico (hidrofóbico) de las partículas. La teoría que engloba esta nueva aportación recibe el nombre de teoría DLVO extendida.

El carácter magnético de las partículas en presencia de un campo aplicado, hace necesario considerar, además, la interacción magnética entre las mismas. Bajo la suposición de aditividad de potenciales, se ampliará la teoría DLVO extendida a este tipo de suspensiones.

5.2. Generalidades.

En este capítulo se pretende esbozar el conjunto de interacciones existentes entre las partículas de ferrita. El efecto del campo gravitatorio tiene gran importancia en el caso de fluidos magnetorreológicos clásicos debido a la gran densidad y tamaño de las partículas, según se desprende de la Tabla 5.1, donde el número de Peclet caracteriza la importancia relativa de los movimientos convectivos sobre los difusivos. Obviamente, este efecto es aún más acusado si se emplea agua como medio de dispersión, en lugar de los tradicionales aceites de silicona. En la Tabla 5.1 los números adimensionales se calculan según GRASELLI (1993).

Re	Re _H	Pe _G	Pe _H
$8.81 \cdot 10^{-7}$	$3.61 \cdot 10^{-7} d\gamma/dt$	0.86	$0.35 d\gamma/dt$

Tabla 5.1.- Números de Reynolds y Peclet (gravitatorios, Re y Pe_G; e hidrodinámicos, Re_H y Pe_H) en una suspensión acuosa de ferrita de cobalto.

En la Tabla 5.2 se muestra desde un punto de vista energético, la importancia de las fuerzas gravitatorias en el sistema.

	<i>ENERGÍAS (J)</i>			
	<i>Térmica</i>	<i>Gravitatoria</i>	<i>Magnética</i>	<i>Dipolar magnética</i>
<i>Sin campo</i>	$4 \cdot 10^{-21}$	$4 \cdot 10^{-16}$	0	0
<i>Con campo</i>	$4 \cdot 10^{-21}$	$4 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-18}$	$2 \cdot 10^{-19}$

Tabla 5.2.- Contribuciones energéticas en suspensiones acuosas de ferritas de cobalto en condiciones usuales de trabajo, en ausencia y presencia de campo (2.5 mT). El término energía magnética representa el efecto del campo magnético en la suspensión. La energía dipolar magnética da cuenta de las interacciones entre partículas consideradas como dipolos puntuales (ROSENSWEIG, 1985).

Se observa que la sedimentación gravitatoria es importante, incluso en presencia de campos magnéticos aplicados de 2.5 mT. El objetivo de este capítulo es analizar cómo se modifica la velocidad de sedimentación de la suspensión en distintas condiciones experimentales.

Para poder explicar la estabilidad de las suspensiones a partir de la energía potencial de interacción neta, se hace la suposición de que los potenciales electrostáticos superficiales de las partículas son constantes y débiles. Asimismo, se considera que el potencial en el PEH, ψ_d , se puede identificar con el electrocinético, ζ , (SCHENKEL Y KITCHENER, 1960), y que $\kappa a > 10$, es decir, doble capa delgada. De esta forma, es posible escribir la contribución eléctrica de manera sencilla (VERWEY Y OVERBEEK, 1948):

$$V_{EL} = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0 a\zeta^2 \ln(1 + e^{-\kappa s}) \quad (5.1)$$

donde a es el radio de las partículas y s es la distancia entre superficies de las partículas consideradas. Se observa que V_{EL} varía con la distancia entre las superficies. Depende del pH y de la fuerza iónica a través de ζ y κ .

La contribución atractiva de van der Waals, puede escribirse de la siguiente forma (GREGORY, 1981):

$$V_{LW} = \left(-\frac{A}{6} \right) \left[\frac{2a^2}{s(4a+s)} + \frac{2a^2}{(2a+s)^2} + \ln \frac{s(4a+s)}{(2a+s)^2} \right] \quad (5.2)$$

donde A es la constante de Hamaker, que se estima según:

$$A = 24\pi s_0^2 \gamma_{12}^{LW} \quad (5.3)$$

a partir del estudio termodinámico superficial usando las Ecs. (4.14 y 4.16) (VAN OSS, 1994). s_0 se estima en $1.58 \pm 0.08 \text{ \AA}$ (VAN OSS Y COLS., 1988).

La contribución debida a las fuerzas de hidratación se puede escribir de la siguiente forma (SKAVARLA Y KMET, 1991; VAN OSS, 1990):

$$V_{AB} = -2\gamma_{12}^{AB} \pi a \lambda e^{\frac{s_0-s}{\lambda}} \quad (5.4)$$

donde λ se estima en 10^{-9} m y γ_{12}^{AB} se obtiene de las Ecs. (4.14 y 4.17).

Finalmente, la contribución dipolar a la energía de interacción magnética se puede estimar de forma sencilla si se supone que los momentos magnéticos de las partículas tienen igual módulo y sentido. De esta forma (REITZ Y COLS., 1996; ROSENSWEIG, 1985):

$$V_M = -\frac{8\pi \mu_0 M^2 a^3}{9 \left(\frac{s}{a} + 2 \right)^3} \quad (5.5)$$

donde μ_0 representa la permeabilidad en el vacío, y M la magnetización del material, para cuyo cálculo se emplea la Ec. (3.22).

5.3. Metodología.

El estudio de la estabilidad de las suspensiones se lleva a cabo mediante medidas de absorbancia óptica en un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 601 (EE.UU.), a una longitud de onda de trabajo de 550 nm. El haz luminoso se hace incidir sobre cubetas rectangulares de 1 cm de camino óptico, a una altura de 1.5 cm.

En los experimentos en presencia de campo magnético, se emplearon unos carretes de Helmholtz de 20 cm de radio (Phywe, Alemania). Estos son capaces de generar un campo magnético máximo de 2.5 mT bastante uniforme.

En la Fig. 5. 1 se muestra el esquema del dispositivo experimental así como el resultado de la simulación MEF (Método de Elementos Finitos) del mismo. Las variaciones de campo magnético en la zona de trabajo resultan ser inferiores al 10 % (Figs. 5.2 y 5.3).

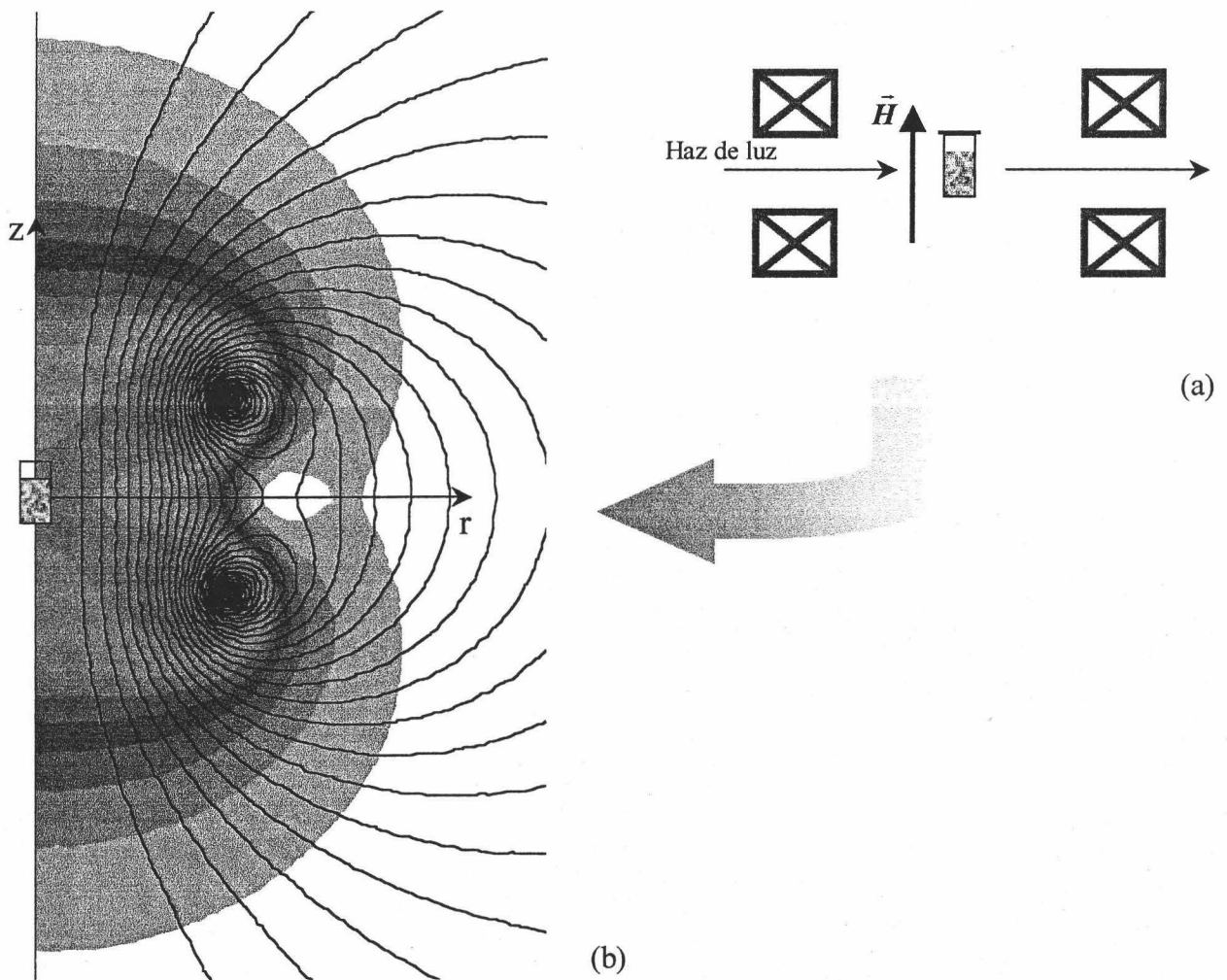


Fig. 5.1.- (a) Esquema del dispositivo empleado para el estudio de la estabilidad de las suspensiones. Los recuadros representan los carretes. (b) Simulación mediante el Método de Elementos Finitos del campo magnético generado por los carretes de Helmholtz. Intensidad de corriente 3.5 A. Radio de los carretes 20 cm. La cubeta no está representada a escala.

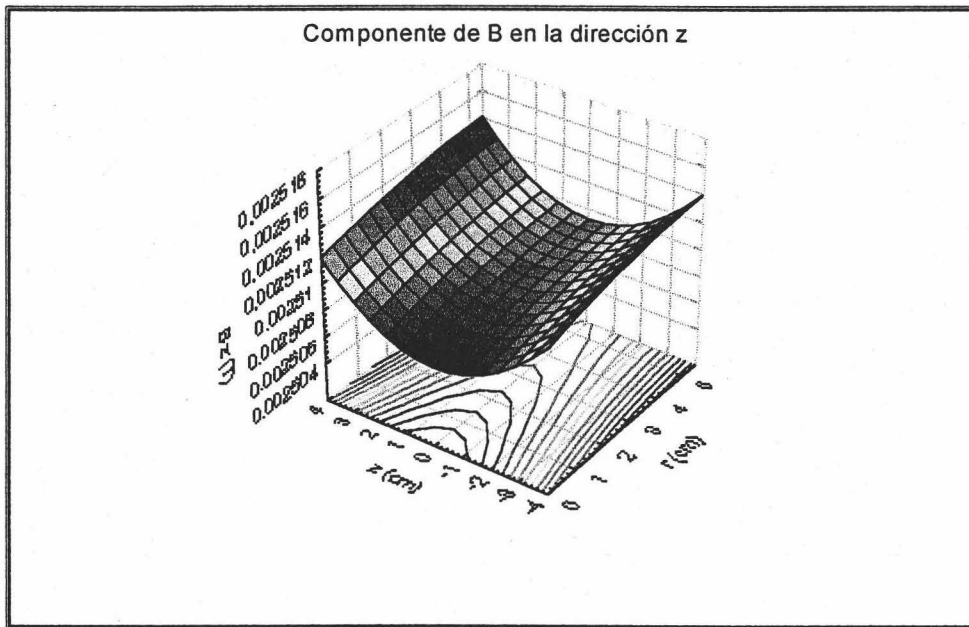


Fig. 5.2.- Representación 3D de la componente z del campo magnético (en Teslas) en la zona ocupada por la cubeta. Intensidad de corriente: 3.5 A. Radio de carretes: 20 cm.
 z = coordenada en eje OZ. r = coordenada radial.

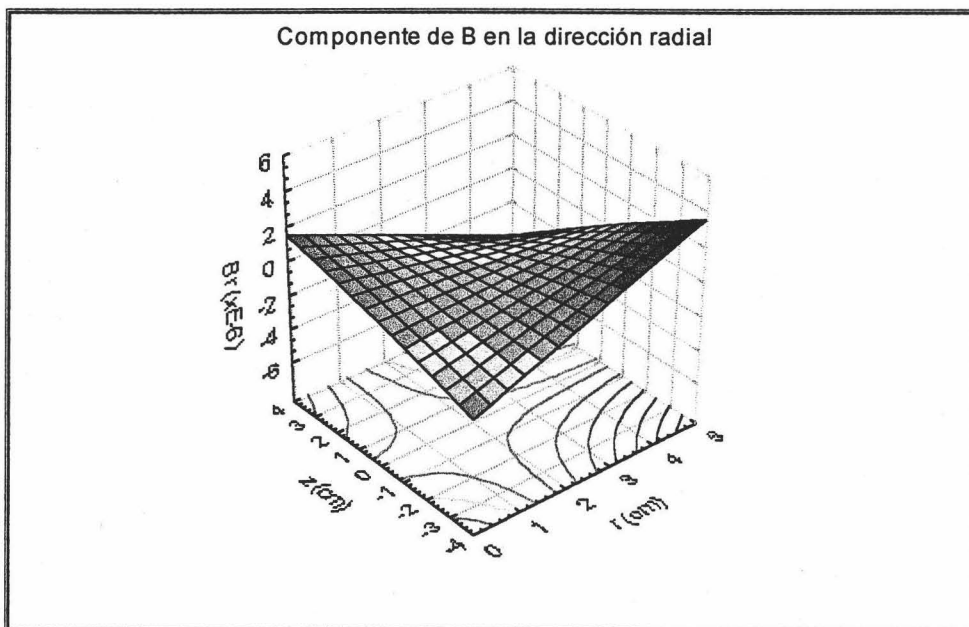


Fig. 5.3.- Representación 3D de la componente radial del campo magnético (en Teslas) en la zona ocupada por la cubeta. Intensidad de corriente: 3.5 A. Radio de carretes: 20 cm.
 z = coordenada en eje OZ. r = coordenada radial.

5.4. Resultados y discusión.

En la Fig. 5.4 se muestra una curva típica de absorbancia A (normalizada por el valor inicial, A_0) en tanto por ciento frente al tiempo. Debido a la elevada densidad de la ferrita ($3.6 \pm 0.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y a su tamaño ($850 \pm 150 \text{ nm}$), el comportamiento predominante es la sedimentación (v. Tabla 5.1), por lo que la tendencia que se observa es la disminución de A con el tiempo al desaparecer partículas de la zona iluminada.

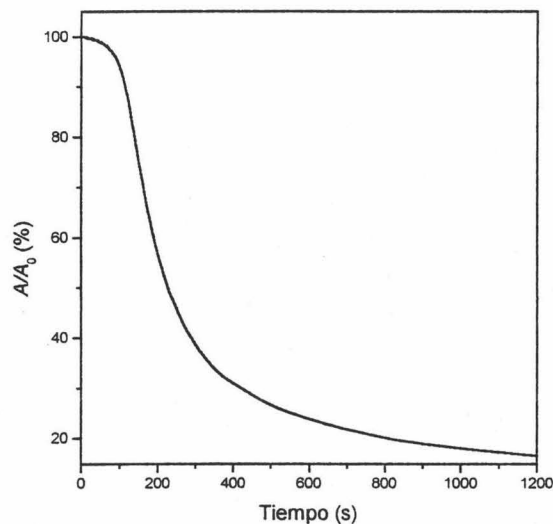


Fig. 5.4.- Curva de absorbancia vs. tiempo para una suspensión acuosa de 2 g/l de ferritas de cobalto en 10^{-3} M NaNO_3 .

Si bien la sedimentación se produce con independencia de la aplicación o no del campo magnético, los efectos de este, se dejan ver en la forma cómo sedimenta la suspensión. Igualmente, modificaciones en el pH y fuerza iónica del medio conllevan alteraciones en la curva de sedimentación, dado que, como se ha dicho, afectan a la interacción neta entre partículas y a su facilidad de agregación.

5.4.1. Estabilidad de las suspensiones en ausencia de campo magnético.

En la Fig. 5.5 se muestran los resultados más relevantes obtenidos sólo para el caso de electrolito NaNO_3 para fijar la fuerza iónica.

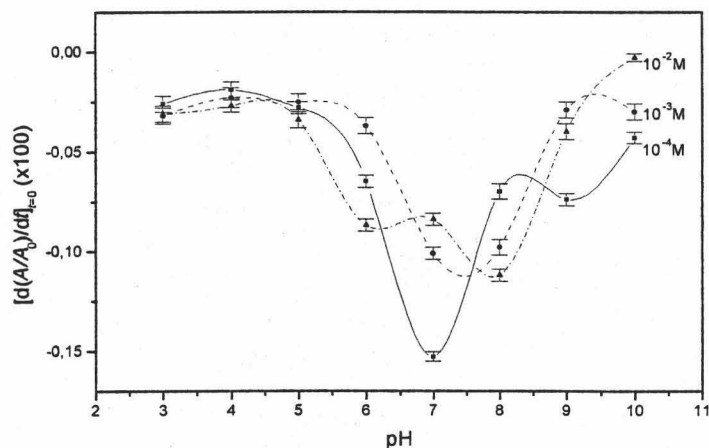


Fig. 5.5.- Pendientes iniciales de la curva de absorbancia normalizada en % vs. pH para una suspensión acuosa de ferritas de cobalto en presencia de distintas concentraciones de NaNO_3 .

Como se puede observar, el efecto del pH es bastante acusado. No así, el de la fuerza iónica, el cual no es significativo en el rango de concentraciones estudiadas.

A continuación se profundiza en el estudio de la influencia que estos dos factores, pH y fuerza iónica, tienen en la estabilidad de la suspensión.

Efecto del pH.

La Fig. 5.6 muestra un ejemplo típico del efecto del pH en la estabilidad.

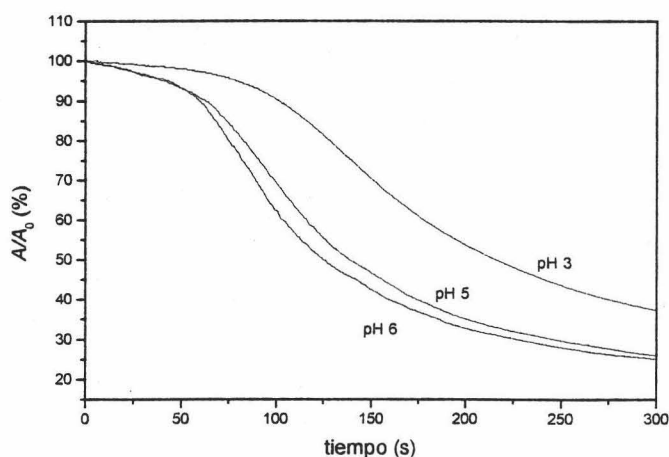


Fig. 5.6.- Absorbancia inicial normalizada en % vs. tiempo para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto en 10^{-3} M NaNO_3 para pH 3, 5 y 6.

Para las dos suspensiones estudiadas (en presencia de NaCl y NaNO_3) se observa que la absorbancia decrece con el tiempo. La caída es tanto menos pronunciada

cuanto más lejos se esté del punto isoelectrico ($\text{pH} \cong 6.7$, v. §4.2.6). El sistema es más estable a valores de pH lejanos del mismo (v. Fig. 5.5).

Con objeto de explicar este comportamiento, se recurre a la teoría DLVO (Figs. 5.7 – 5.9). Esta teoría explica satisfactoriamente el efecto del pH ya que predice un mínimo de potencial para valores de pH cercanos al punto isoelectrico para todas las fuerzas iónicas estudiadas (10^{-2} - 10^{-4} M) y en los dos tipos de electrolitos considerados (NaNO_3 y NaCl). En las proximidades del punto isoelectrico, el potencial superficial es despreciable. Esto ocasiona la disminución de la interacción electrostática y, por tanto, una mayor inestabilidad en la suspensión.

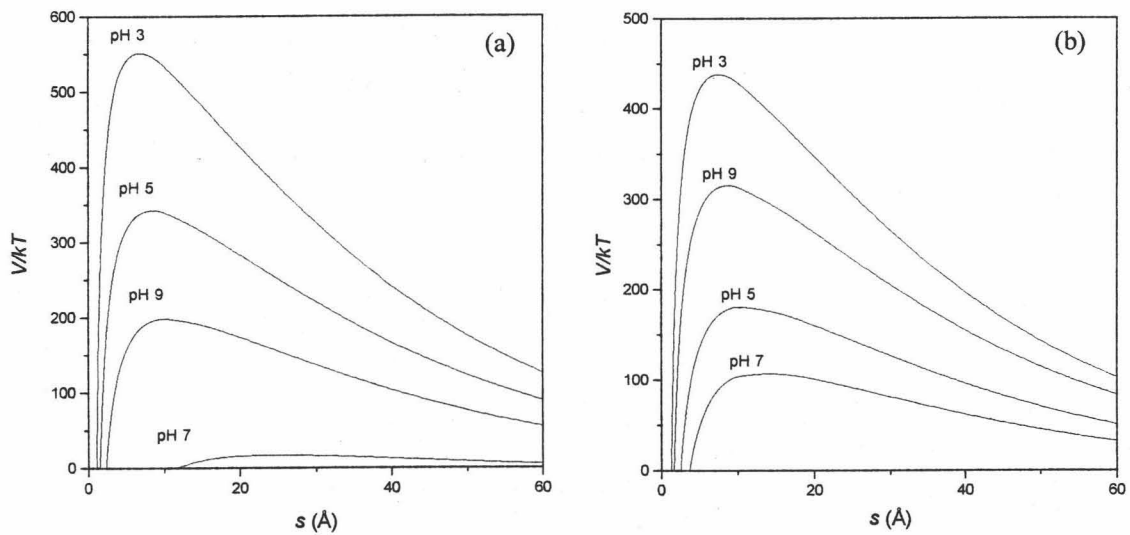


Fig. 5.7.- Energía potencial de interacción según la teoría DLVO en función de la distancia entre las superficies de las partículas para distintos pH y fuerza iónica constante de 10^{-2} M de (a) NaCl ; (b) NaNO_3 .

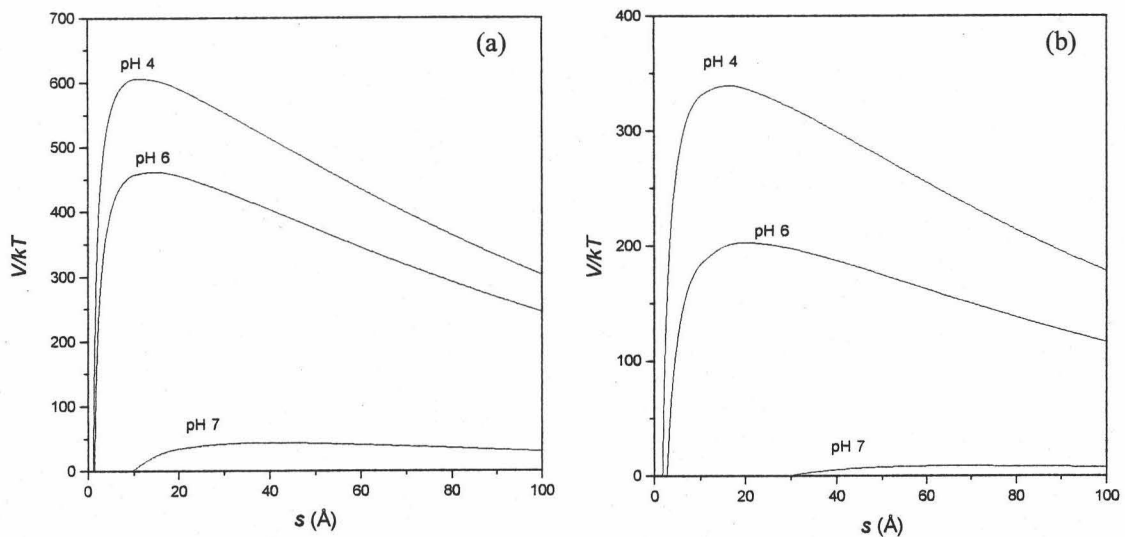


Fig. 5.8.- Idem Fig. 5.7 con fuerza iónica constante de 10^{-3} M de (a) NaCl ; (b) NaNO_3 .

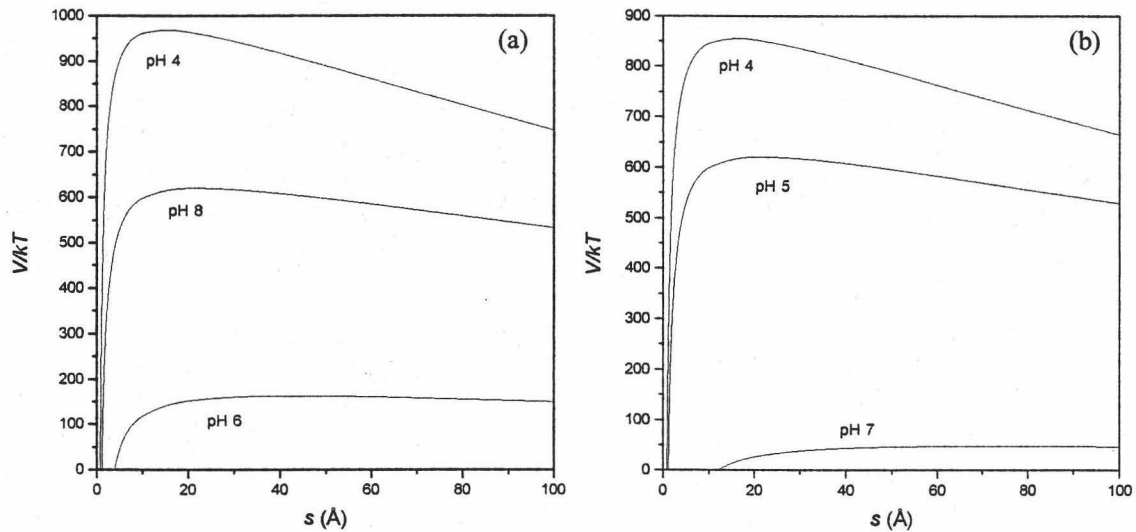


Fig. 5.9.- Idem Fig. 5.7 con fuerza iónica constante de 10^{-4} M de (a) NaCl; (b) NaNO_3 .

Efecto de la fuerza iónica.

De la observación de las Figs. 5.7 – 5.9 se comprueba que el aumento de la fuerza iónica se traduce en la compresión de la doble capa como era de esperar (HUNTER, 1987). A diferencia de lo que predice la teoría DLVO (HUNTER, 1987), no se observa una desestabilización a elevadas fuerzas iónicas. Es más, en el caso del NaNO_3 se produce una clara estabilización a pH natural (6.2) (Fig. 5.10). Para explicar este efecto se recurre a aplicar la teoría DLVO extendida.

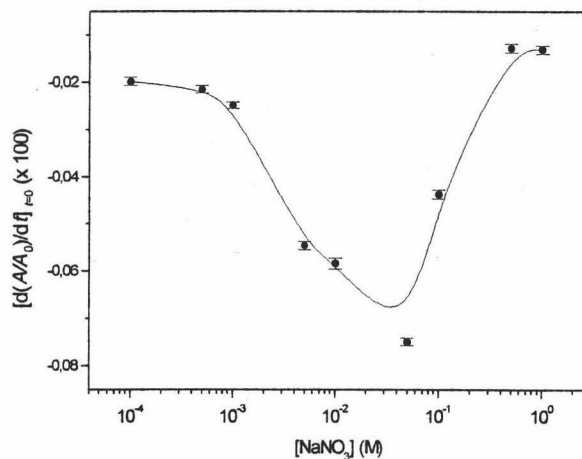


Fig. 5.10.- Pendientes iniciales de la curva de absorbancia normalizada en % vs. $[\text{NaNO}_3]$ para una suspensión acuosa de ferritas de cobalto a pH natural (6.2).

A continuación se muestran los resultados obtenidos de aplicar las teorías DLVO (Fig. 5.11a) y DLVO extendida (Fig. 5.11b) en el caso de una suspensión de ferrita de cobalto en NaNO_3 como electrolito, para distintas concentraciones.

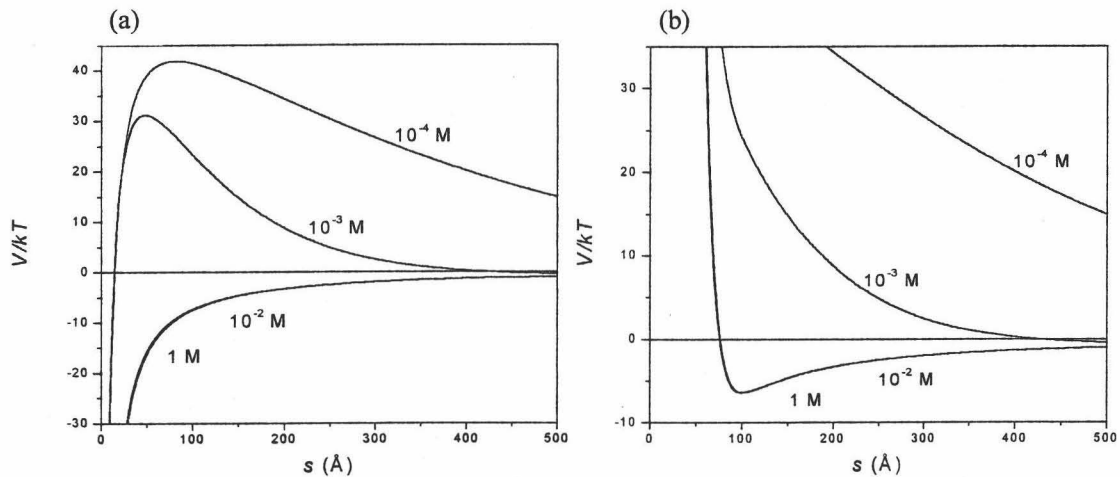


Fig. 5.11.- Teoría DLVO (a) y DLVO extendida (b) en una suspensión acuosa de ferritas de cobalto a pH natural (6.2) para concentraciones de NaNO_3 : 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} y 1 M.

Se ve cómo la teoría DLVO extendida permite explicar que el sistema no se desestabilice a fuerzas iónicas altas. Sin embargo, no es capaz de discernir entre el comportamiento con fuerzas iónicas 10^{-2} y 1 M de NaNO_3 .

Efecto de la concentración de sólido.

La concentración de ferritas de cobalto en suspensión también afecta a la estabilidad de la misma. En la Fig. 5.12 se muestran los resultados experimentales obtenidos.

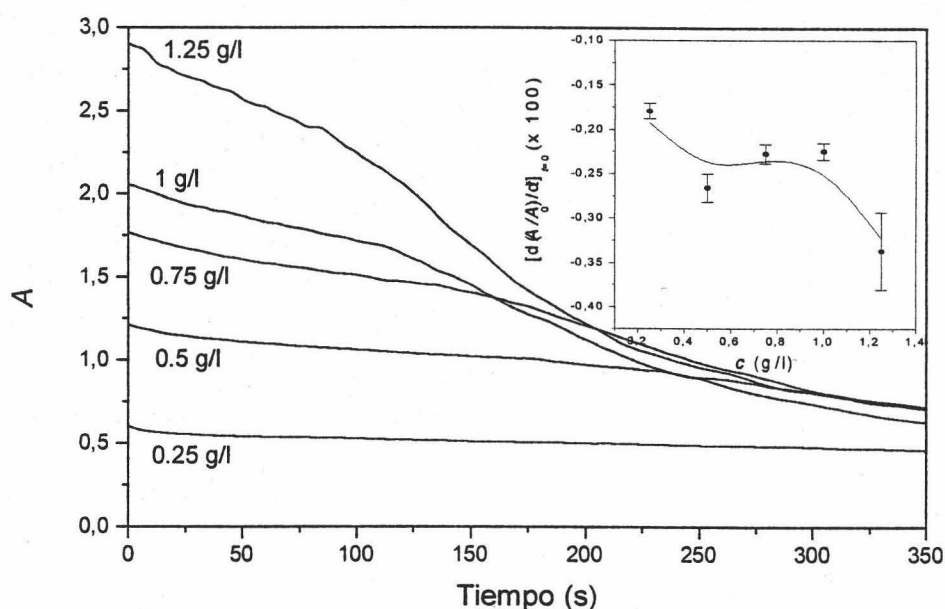


Fig. 5.12.- Curva de absorbancia vs. tiempo para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto en pH natural y sin electrolito. Concentraciones: 0.25, 0.5, 0.75, 1 y 1.25 g/l.

En la esquina superior derecha de la Fig. 5.12, se representan las pendientes iniciales de la curva de absorbancia - tiempo normalizada en tanto por ciento, con el fin de mostrar explícitamente la mayor inestabilidad existente para concentraciones elevadas.

Como era de esperar, las curvas muestran absorbancias iniciales tanto mayores cuanto mayor es la concentración ya que la absorbancia crece con la concentración de partículas (ELIMELECH, 1995). La dependencia de la absorbancia inicial con la concentración sigue de hecho, una ley lineal de pendiente 2.25 ± 0.07 y significativa al 95 %.

Puesto que no sólo las absorbancias iniciales varían con la concentración, sino también la forma de la curva, se procede a estimar el tiempo de caída mediante un ajuste a la función sigmoideal de Boltzmann: $A = A_1 + A_2 e^{-(t-t_0)/t_1}$ donde A_1 , A_2 , t_0 y t_1 son parámetros de ajuste. En la Fig. 5.13 se representan los “tiempos de relajación” (t_1) en función de la absorbancia inicial:

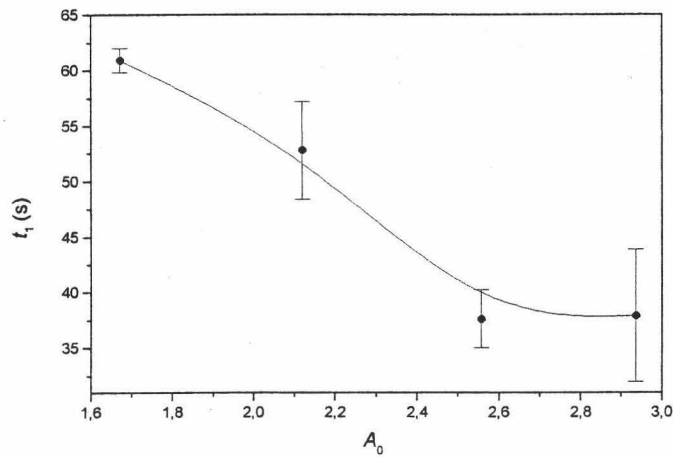


Fig. 5.13.- Tiempo de relajación vs. absorbancia inicial para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto en pH natural y sin electrolito.

Podemos concluir que la sedimentación es tanto más rápida cuanto mayor es la absorbancia inicial, y por tanto la concentración de partículas en suspensión (KRUYT, 1969).

5.4.2. Estabilidad en presencia de campo magnético.

Efecto del campo magnético aplicado.

Como consecuencia de aplicar un campo magnético de 2.5 mT en la dirección de la gravedad, mediante la configuración de carretes de Helmholtz (Fig. 5.1), se observa una estabilización de la suspensión en los primeros instantes (Fig. 5.14).

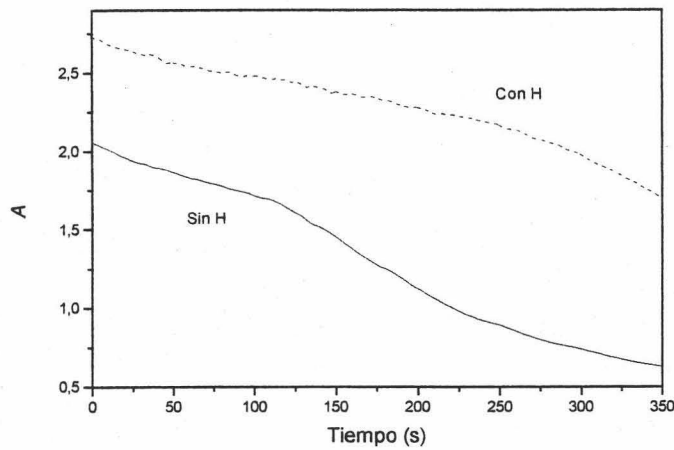


Fig. 5.14.- Curvas de absorbancia vs. tiempo para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto a pH natural y sin electrolito, en ausencia y presencia de campo aplicado.

En la Fig. 5.15 se muestran las fotografías de las cubetas en el proceso de sedimentación.

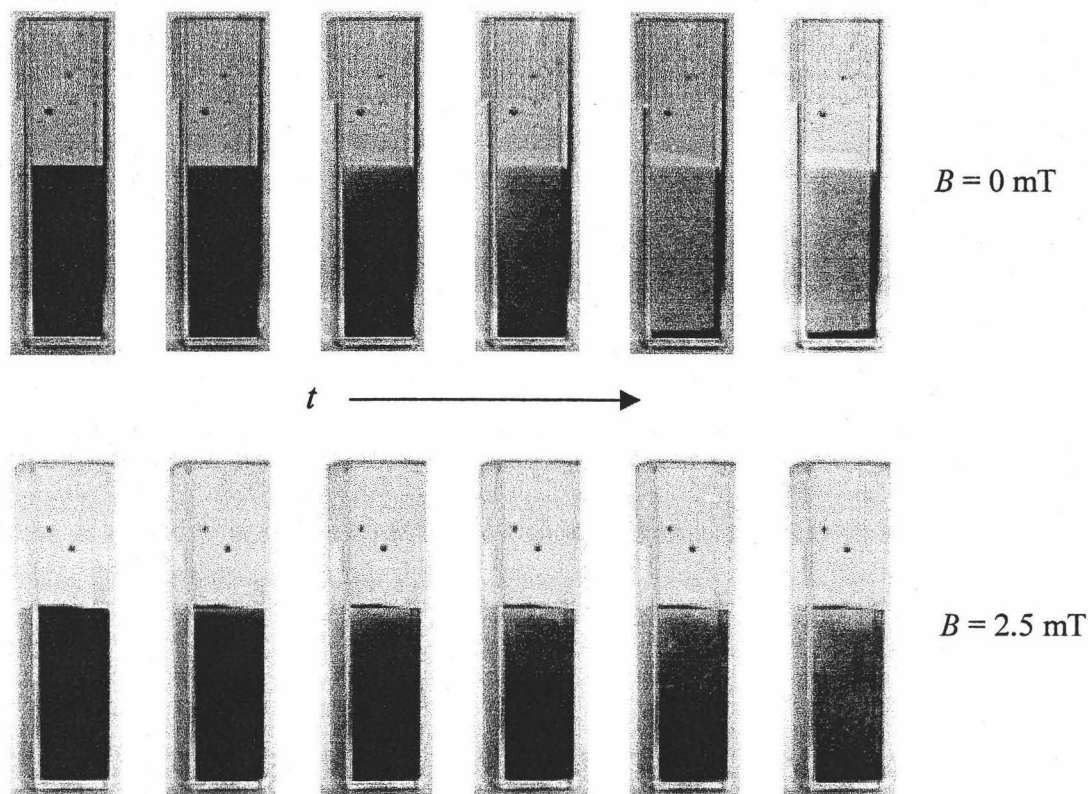


Fig. 5.15.- Fotografías de las suspensiones acuosas de ferrita de cobalto a pH natural y sin electrolito, con y sin campo aplicado. Intervalo de tiempo entre la primera y última fotografía aproximadamente 3 minutos.

Hay que señalar que la aplicación de un campo magnético de solamente 2.5 mT es suficiente para inducir un momento magnético apreciable en las partículas. Para explicar este comportamiento, en principio sorprendente (HAYES, 1975; OZAKI Y COLS., 1986; PETERSON Y KRUEGER, 1977) se aplica la teoría DLVO considerando la contribución magnética. El resultado se muestra en la Fig. 5.16.

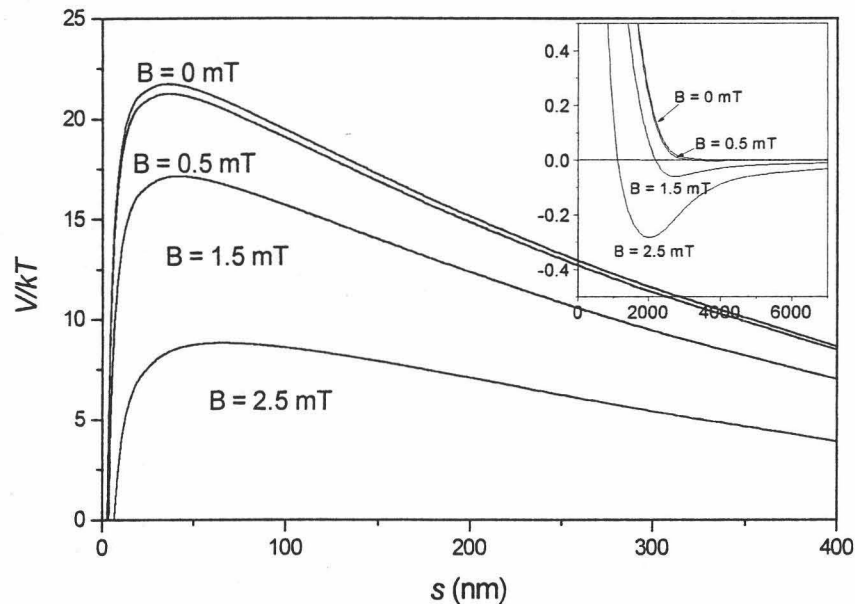


Fig. 5.16.- Extensión de la teoría DLVO al caso de interacción dipolar magnética en suspensiones acuosas de ferrita de cobalto a pH natural y sin electrolito, para distintos campos magnéticos aplicados (0 - 2.5 mT). La figura insertada es una ampliación del potencial total a grandes separaciones entre partículas (hasta 7000nm).

La existencia, en presencia de campo aplicado, de una barrera energética superior a $5 kT$ pero inferior a la existente en ausencia de campo justificaría en todo caso una mayor inestabilidad, cosa que no ocurre en la práctica según se acaba de ver (Fig. 5.14 y 5.15). Sin embargo, la dependencia del potencial magnético con s^{-3} , Ec. (5.5), (TOMBÁ CZ Y COLS., 1991), permite la floculación en el mínimo secundario (DE VICENTE Y COLS., 2000). Obsérvese la existencia de este mínimo secundario en Fig. 5.16 para distancias de $(2-3) \cdot 10^3$ nm. En consecuencia, puede formarse un gran flóculo en el que las partículas se hallan débilmente enlazadas y que ocupa todo el volumen de la cubeta (v. Fig. 5.15). SVOBODA Y ZOFKA (1983) encontraron un comportamiento similar en suspensiones de partículas paramagnéticas.

A continuación, se procede a estudiar el efecto del campo magnético en suspensiones de distinta concentración de sólidos. En Figs. 5.17 y 5.18 se pone de manifiesto la existencia de una concentración crítica, por debajo de la cual no hay efecto del campo. Esto se explica porque es de esperar que las partículas estén muy separadas cuando la concentración sea muy pequeña. Superada la concentración crítica, se observa

que la absorbancia inicial es mayor en presencia de campo aplicado, posiblemente debido a una incipiente floculación.

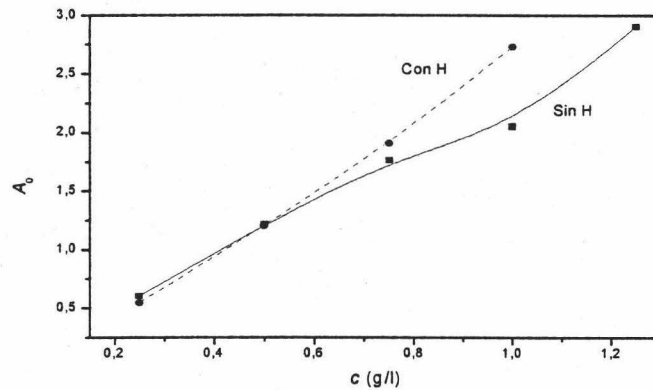


Fig. 5.17.- Curvas de absorbancia inicial en función de la concentración de sólidos para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto a pH natural y sin electrolito, en ausencia y presencia de campo aplicado.

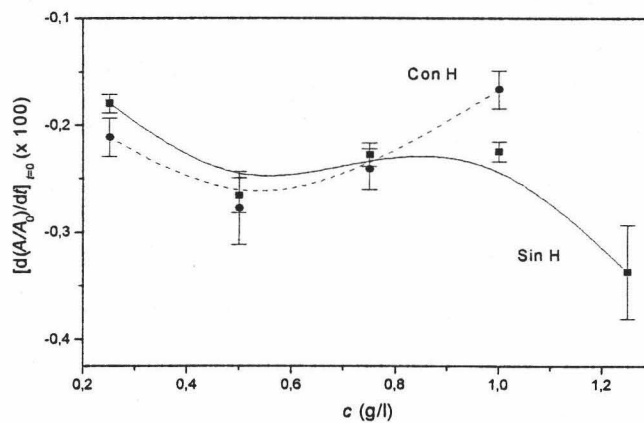


Fig. 5.18.- Pendiente de las curvas de absorbancia normalizada en % en función de la concentración de sólidos para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto a pH natural y sin electrolito, en ausencia y presencia de campo aplicado.

Con el objeto de contrastar las hipótesis realizadas para explicar la mayor estabilidad en presencia de campo magnético se procede a estudiar el comportamiento en presencia de campos magnéticos horizontales. La Fig. 5.19 muestra los resultados obtenidos para suspensiones acuosas de distinta concentración de sólidos.

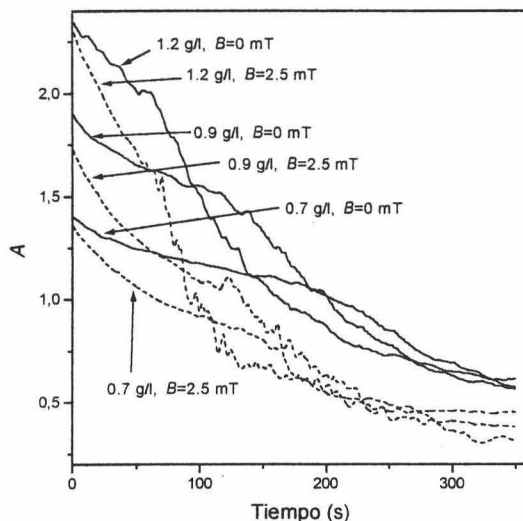


Fig. 5.19.- Curvas de absorbancia vs. tiempo para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto a pH natural y sin electrolito, en ausencia y presencia de campo aplicado horizontalmente.

Como se puede apreciar, la suspensión es más inestable en presencia de campo, dado que las estructuras inducidas conllevan una sedimentación más rápida.

Para estudiar, al menos cualitativamente, la agregación pura, al margen de la evidente sedimentación del sistema, se puede suponer que los dos efectos son aditivos (Fig. 5.20).

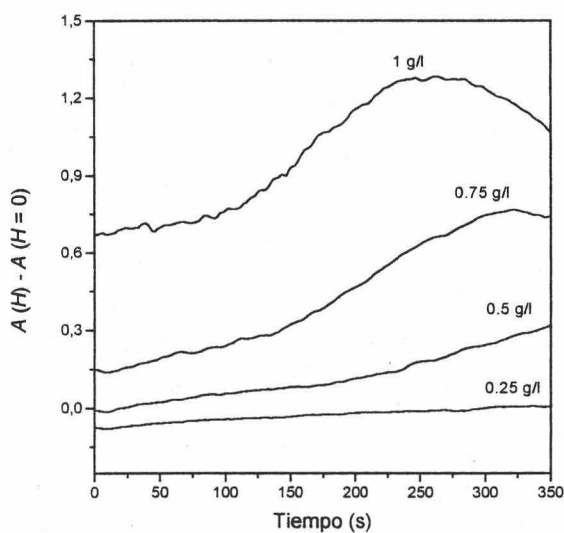


Fig. 5.20.- Diferencia entre las curvas de absorbancia con ($A(H)$) y sin ($A(H=0)$) campo aplicado vs. tiempo, para distintas concentraciones de sólido.

El crecimiento de la absorbancia con el tiempo en los primeros instantes, pone de manifiesto el fenómeno de floculación, durante el cual podría comenzar la formación de cadenas en la dirección del campo aplicado. El máximo correspondería al cambio de fase de la suspensión puesto que la formación de columnas conlleva una menor absorbancia (CUTILLAS, 1996). Obviamente, a pequeñas concentraciones de sólido, la floculación deja de ser perceptible según ya se discutió anteriormente.

Efectos de memoria.

En este apartado se procede a estudiar el efecto de la histéresis magnética mediante medidas de absorbancia (Fig. 5.21). Puesto que, como se sabe (v. Fig. 3.5), las ferritas de cobalto tienen magnetización remanente, es de esperar una “memoria” en la suspensión tras cesar la aplicación de un campo magnético.

En la Fig. 5.21 se muestran las diferencias de absorbancia vs. tiempo en el caso de interés, respecto de la medida en ausencia de campo “sin memoria”.

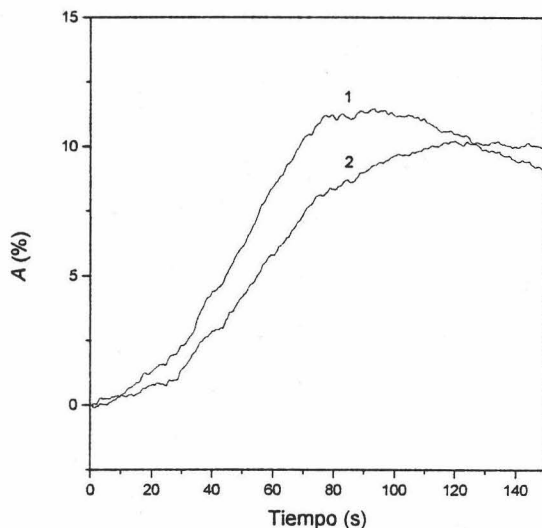
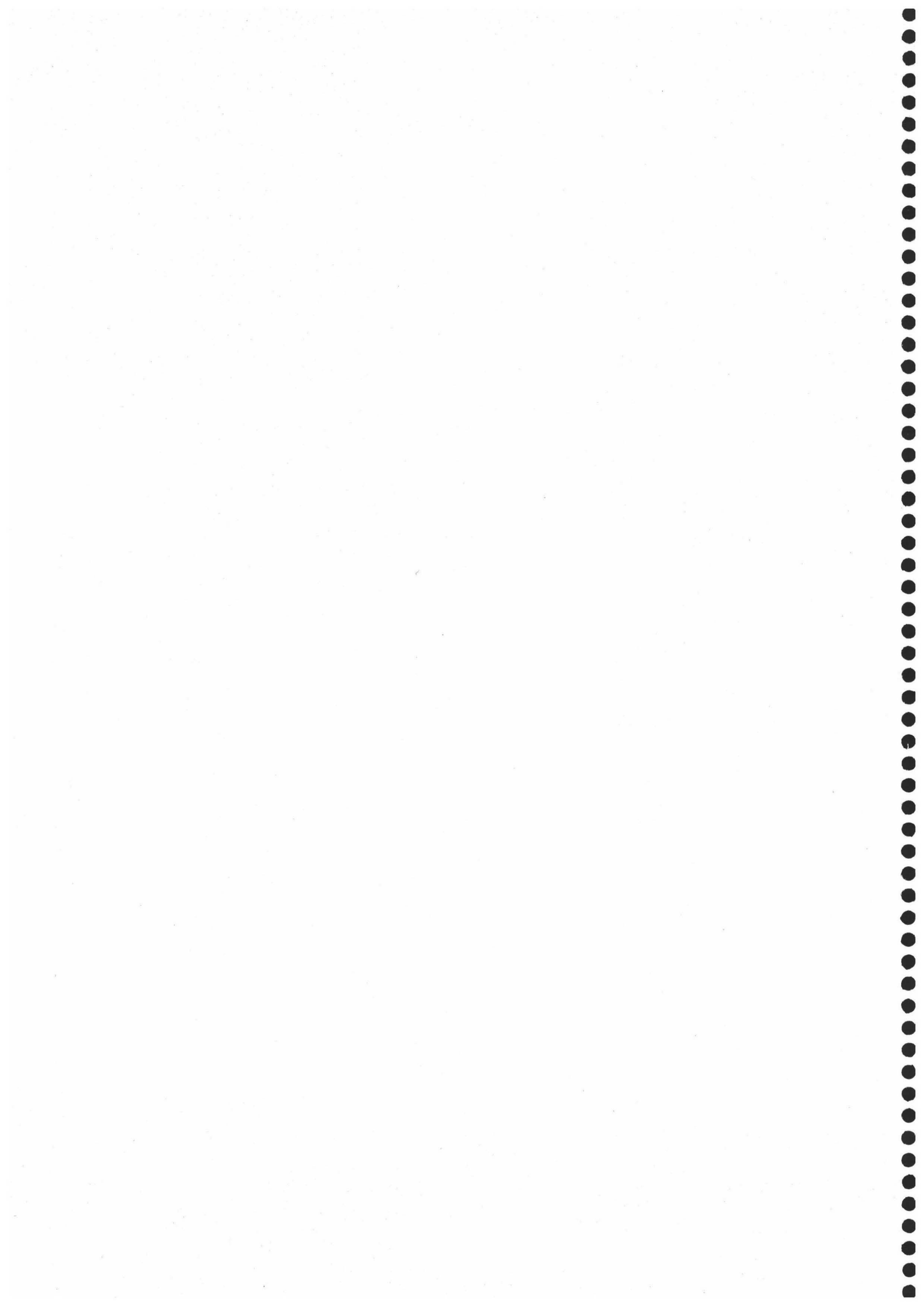


Fig. 5.21.- Resta de las curvas de absorbancia, con y sin campo aplicado vs. tiempo, para estudio de la memoria magnética en suspensiones magnetorreológicas. 1: con campo; 2: sin campo.

La curva “1” representa la muestra en presencia de campo magnético aplicado. Tras redispersar la muestra, se procede a medir de nuevo, esta vez en ausencia de campo magnético (curva “2”). Se observa cómo ésta no es en absoluto plana. Esto indica que la

suspensión presenta efectos de memoria. La evolución temporal es similar a la curva "1" si bien la absorbancia es inferior, ya que sólo contribuye a la agregación la débil magnetización remanente de las partículas, y no la presencia de un campo magnético externo. Sobre este aspecto y sus implicaciones reológicas se profundizará en §7.2.



CAPÍTULO 6

Propiedades magnetorreológicas de ferritas de cobalto en medio acuoso

Resumen

En este capítulo se estudia la reología de suspensiones acuosas de partículas de ferrita de cobalto sintetizadas según se describió en el Cap. 2. En régimen estacionario muestran un comportamiento fluidificante en el rango de pH estudiado (3-10), si bien la viscosidad es máxima en suspensiones con pH próximo al del punto isoeléctrico. Se encuentra una buena correlación entre el potencial ζ y los parámetros de ajuste experimentales de los modelos de Krieger y Cross. También se llevan a cabo estudios en régimen transitorio, en ausencia y presencia de campo magnético externo (2.5 mT). Tanto la respuesta elástica como la estabilidad del sistema son mayores en presencia del campo. Esto es coherente con estudios previos que indican la formación de estructuras como consecuencia de las interacciones entre momentos magnéticos inducidos en las partículas. Con objeto de confirmar estos resultados, se efectúan ensayos de tipo oscilatorio. La presencia de un campo magnético aplicado da lugar a mayores módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G''). La estructuración en presencia del campo dificulta la deformación del sistema al aplicar esfuerzos de cizalla.

6.1. Introducción.

Como se anticipó en el Cap. 1, las suspensiones magnetorreológicas forman parte de los sistemas coloidales de mayor interés desde un punto de vista práctico debido a sus numerosas aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, la mayoría de los estudios sobre estos sistemas se han realizado en medios de dispersión no polares. En el Cap. 5 se estudió la estabilidad de suspensiones acuosas de ferritas de cobalto en presencia y ausencia de campos magnéticos aplicados. Se puso de manifiesto el importante papel desempeñado por las repulsiones de tipo electrostático, así como las atracciones anisotrópicas de origen magnético. En concreto, se demostró que las interacciones magnéticas eran capaces de dotar al sistema de cierta estabilidad.

En este capítulo se pretende confirmar estos resultados mediante estudios reológicos de distinta índole: es previsible un efecto significativo del campo magnético

en el comportamiento reológico de las suspensiones. Asimismo, se estudiará la correlación entre las magnitudes reológicas y el potencial zeta (ζ) para diferentes composiciones del medio de dispersión.

6.2. Metodología.

Las muestras estudiadas se componen de ferritas de cobalto al 2 % en fracción de volumen. El reómetro utilizado es un Bohlin CS-10 (Inglaterra) de esfuerzo controlado con geometría de cilindros concéntricos (CSS 25: diámetro interno 25 mm; diámetro externo 26 mm; altura 28 mm). Otras geometrías tales como plato-plato o cono-plato no se consideran idóneas porque el efecto de la sedimentación es demasiado acusado.

Antes de cada experiencia, la muestra es sometida a una precizalla de 2 Pa durante 6 minutos. Así se consigue romper las estructuras tridimensionales existentes en la suspensión y comenzar en la mismas condiciones iniciales. Posteriormente, la muestra se deja equilibrar durante un tiempo controlado variable según el experimento (ver más adelante).

El campo magnético (2.5 mT) se aplica mediante un par de carretes de Helmholtz (Phywe, Alemania) de forma que las líneas de campo magnético tengan dirección vertical, paralela al eje del reómetro. La intensidad de campo se mide con un teslámetro de efecto Hall (Phywe, Alemania). La variación del campo en la región de trabajo es inferior al 10 %. La temperatura se mantiene a 25.0 ± 0.1 °C en todas las experiencias.

Se efectúan tres tipos de estudios:

(a) En estado estacionario (viscosimetría). Las muestras se someten a una rampa de esfuerzos de cizalla entre $3.5 \cdot 10^{-2}$ y 2 Pa. Se miden la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$, y la viscosidad aparente, η , para distintos valores de pH entre 3.4 y 10.3, con una fuerza iónica constante 10^{-2} M NaNO_3 . En estas experiencias, el tiempo de equilibrio tras el precizallamiento es de 6 s. El esfuerzo se aplica en saltos de 60 escalones linealmente espaciados. El tiempo total de la experiencia es de 60 s.

(b) Experiencias de fluencia-recuperación. Se aplica un esfuerzo de cizalla constante de $\tau = 0.05$ Pa, y la función fluencia¹, o deformación por unidad de esfuerzo: $J(t) = \gamma(t)/\tau$, se mide durante $T = 40$ s. En $t = T$, se suprime el esfuerzo y se estudia la curva de recuperación hasta $t = 80$ s. Se estudia el efecto de distintos tiempos de espera (entre 3 y 60 s) entre el final de la precizalla y el comienzo de la experiencia. El pH de las suspensiones es el natural (pH = 6.2), y no hay electrolito añadido.

(c) Esfuerzos oscilatorios. A partir de los oscilogramas mecánicos de las suspensiones es posible obtener información sobre sus propiedades viscoelásticas. En este trabajo se aplica un esfuerzo oscilatorio de frecuencia angular ω . Los módulos elástico, $G'(\omega)$, y viscoso, $G''(\omega)$, se obtienen en un rango de frecuencias entre 10^{-2} y 10 Hz. Con anterioridad a la realización de dichas experiencias, se determina la amplitud de esfuerzo, τ_0 , máxima, por debajo de la cual el material muestra un comportamiento viscoelástico lineal. La determinación de esta zona se efectúa a una frecuencia constante de 1 Hz. Los experimentos se realizan a distintos valores de pH (desde 3.0 hasta 8.6) y fuerza iónica no constante. Los ensayos se efectuaron tras 6 s de tiempo de espera, ambos en ausencia y presencia de campo magnético aplicado.

6.3. Resultados y discusión.

La Fig. 6.1 corresponde a las experiencias en estado estacionario. Se muestra la viscosidad de las suspensiones a distintos valores de pH (con fuerza iónica 10^{-2} M NaNO_3), en función del esfuerzo de cizalla τ (Fig. 6.1a) o la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ (Fig. 6.1b). Se observa un comportamiento fluidificante en todos los casos. Las limitaciones del dispositivo experimental no permiten obtener el plateau de viscosidad a bajas deformaciones. Los resultados se ajustan adecuadamente a los modelos de Krieger (Ec. (6.1a)) y Cross (Ec. (6.1b)) (BARNES Y COLS., 1989; GOODWIN Y HUGHES, 2000) como se muestra en las líneas que aparecen en las Figs. 6.1a y 6.1b, respectivamente:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\tau/\tau_c)^n} \quad (6.1a)$$

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^m} \quad (6.1b)$$

¹ Creep o *compliance modulus* en inglés.

donde η_0 (η_∞) es la viscosidad a bajas (altas) velocidades de deformación.

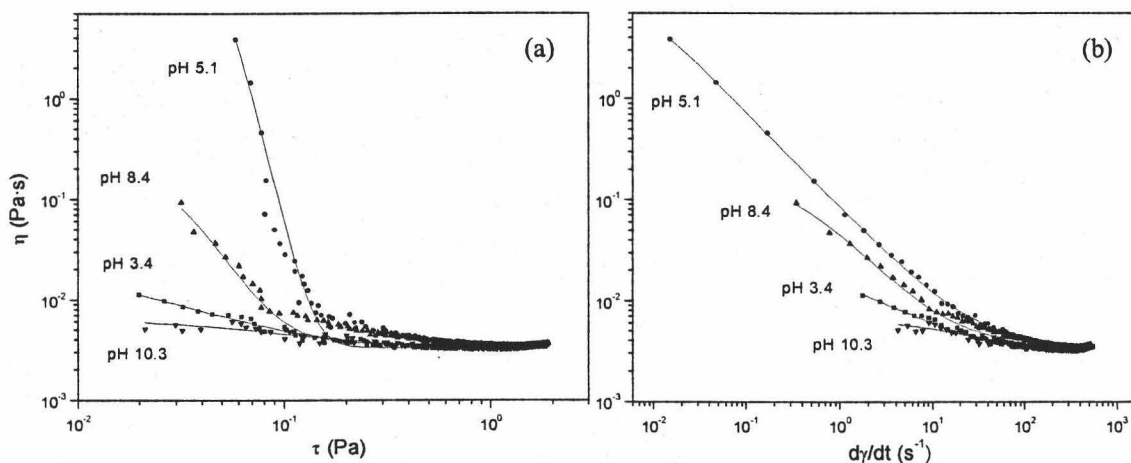


Fig. 6.1.- Viscosidad de suspensiones de ferrita (fracción de volumen 2 %, fuerza iónica 10^{-2} M NaNO_3) para diferentes valores de pH en función de (a) esfuerzo de cizalla, y (b) velocidad de deformación.

La viscosidad toma el valor medio entre η_0 y η_∞ para el esfuerzo de cizalla (τ_c) o velocidad de deformación ($\dot{\gamma}_c$) característico. En la Tabla 6.1 se muestran los parámetros de ajuste según las Ecs. (6.1a y 6.1b) a los datos de las Figs. 6.1a y 6.1b.

pH	η_0 (mPa·s)	η_∞ (mPa·s)	τ_c (mPa)	n	$\dot{\gamma}_c$ (s^{-1})	m
3.4	15.3 ± 1.3	3.31 ± 0.03	15.9 ± 0.5	1.23 ± 0.03		0.87 ± 0.06
5.1	4600 ± 700	4.4 ± 1.2	48.5 ± 0.2	8.16 ± 0.13	$(3.08 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	0.964 ± 0.002
8.4	280 ± 110	3.81 ± 0.13	30.5 ± 0.3	3.60 ± 0.10	0.35 ± 0.04	1.08 ± 0.03
10.3	6.9 ± 0.8	3.23 ± 0.06	78 ± 4	1.31 ± 0.06	17 ± 4	1.13 ± 0.16

Tabla 6.1.- Parámetros de ajuste a las curvas de flujo (Fig. 6.1) mediante las Ecs. (6.1a) y (6.1b).

El comportamiento fluidificante se ha descrito en FMR no polares (FELT Y COLS., 1996a, 1996b; JOLLY Y COLS., 1996; LEMAIRE Y BOSSIS, 1991; LEMAIRE Y COLS., 1991; TANG Y CONRAD, 1996); en estos casos el efecto de la doble capa eléctrica es despreciable. Muy poco se ha hecho en relación al estudio de FMR polares, donde las interacciones entre dobles capas eléctricas pueden desempeñar un papel importante.

Desde este enfoque, se comparan los parámetros reológicos η_0 y $\dot{\gamma}_c$ (Tabla 6.1), con el potencial ζ , en función del pH (Fig. 6.2).

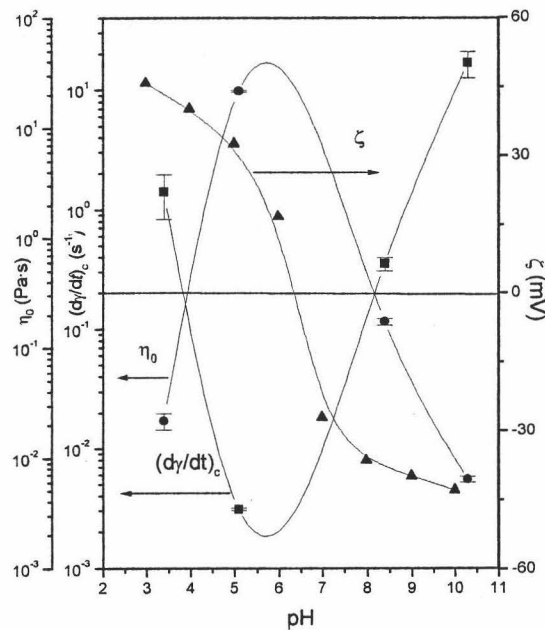


Fig. 6.2.- Viscosidad a velocidad de deformación nula (η_0) velocidad de deformación característica, ($\dot{\gamma}_c$), (obtenidas de los datos en Fig. 6.1, ver Ecs. (6.1) y Tabla 6.1) y potencial zeta de suspensiones de ferrita de cobalto en función del pH.

La correlación entre las propiedades reológicas y el potencial zeta es clara: en las proximidades del punto isoelectrico $\dot{\gamma}_c$ es mínimo y η_0 es máximo. Esto se puede justificar porque la agregación entre partículas (más probable en las proximidades del punto isoelectrico) conlleva un incremento de la resistencia del sistema al flujo, puesto que se debe romper un gran número de agregados antes de alcanzar el régimen de baja viscosidad. Un comportamiento similar se encuentra para otro tipo de suspensiones, como son redes poliméricas (HUNTER, 1989) o materiales cerámicos (JOHNSON Y COLS., 2000). Se concluye por tanto que en ausencia de campo magnético, la viscosidad de las suspensiones está controlada por las interacciones entre dobles capas eléctricas. La aplicación de campos magnéticos se ha mostrado eficaz en incrementar la viscosidad y esfuerzo umbral (GINDER, 1996; JOLLY Y COLS., 1996; LEMAIRE Y BOSSIS, 1991; LEMAIRE Y COLS., 1991), debido a la estructura interna inducida por el campo. Más adelante se consideran dichos efectos (§7.4).

6.3.1. Estudios de fluencia-recuperación.

Los resultados del estudio reológico transitorio, en presencia y ausencia de campo magnético aplicado se muestran en la Fig. 6.3.

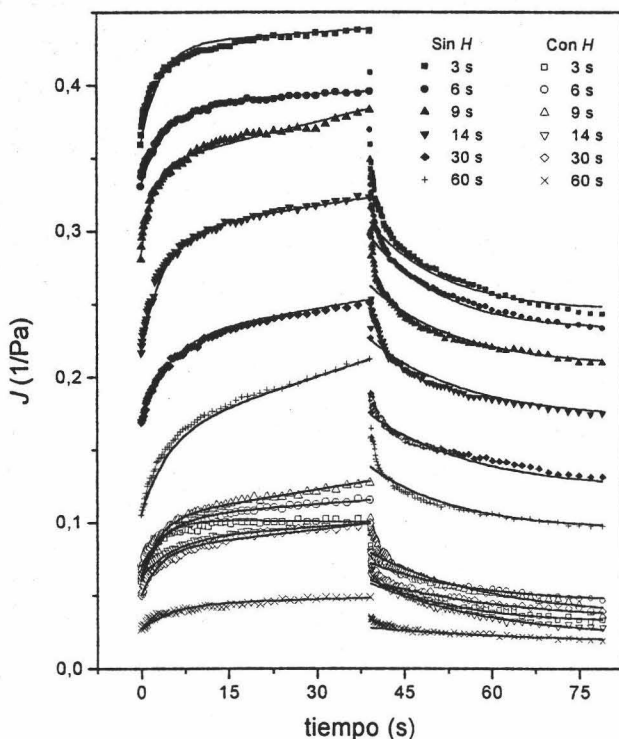


Fig. 6.3.- Función fluencia, J , en función del tiempo obtenida en experimentos de fluencia-recuperación en suspensiones de ferrita (pH = 6.2, sin adición de sal) en ausencia y presencia de campo magnético (2.5 mT), y para diferentes tiempos de espera después del precizamiento. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de las curvas a las Ecs. (6.2 y 6.3) con $N = 1$.

En todos los casos, las suspensiones tienen pH = 6.2 (sin adición de sal), y los datos se tomaron para distintos tiempos de espera después de la precizalla. Tanto en ausencia como en presencia de campo magnético aplicado, la función fluencia, J , es menor cuanto mayor es el tiempo de equilibrio. Esto se debe probablemente a la progresiva sedimentación de las partículas. Este resultado es congruente con el hecho comúnmente observado (BARNES Y COLS., 1989) de que la separación de fase asociada a la sedimentación incrementa la viscosidad (o decrece la deformación unitaria). Sin embargo, el aspecto más relevante de la Fig. 6.3 es que J es menor en presencia de campos magnéticos, es decir, el sistema se deforma menos. Al igual que antes, esto es

explicable mediante la formación de agregados inducidos por el campo (GINDER, 1996; JOLLY Y COLS., 1996). Un comportamiento de fluencia similar se ha descrito en los trabajos de OTSUBO Y EDAMURA (1994) para FER, si bien en este caso la estructuración se debe a la interacción entre los momentos eléctricos de las partículas. También se observa que la sedimentación se ralentiza notablemente en presencia del campo, en coherencia con los estudios previos descritos en el Cap. 5 (DE VICENTE Y COLS., 2000).

Los datos experimentales de la Fig. 6.3 se ajustan al modelo de Kelvin-Voigt generalizado (TADROS, 1987). Este modelo permite obtener la función fluencia, $J(t)$, a partir de la analogía con un circuito mecánico compuesto por resortes (J_i) y amortiguadores (η_i) (Fig. 6.4).

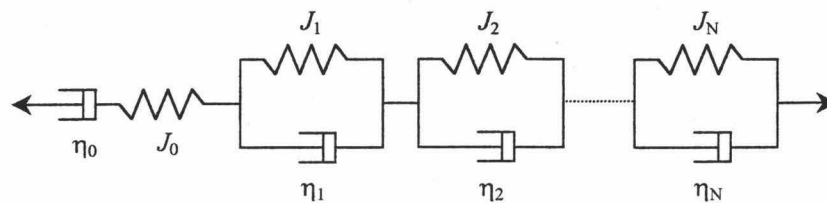


Fig. 6.4.- Modelo de Kelvin-Voigt generalizado.

La zona de fluencia corresponde a:

$$J(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^N J_i [1 - \exp(-t/t_i)]; \quad t_i = \eta_i J_i; \quad i = 1, \dots, N \quad (6.2)$$

mientras que la de recuperación:

$$\gamma_r = \frac{T}{\eta_0} + \sum_{i=1}^N J_i (e^{T/t_i} - 1) e^{-t/t_i} \quad (6.3)$$

Aquí se supone que el esfuerzo se aplica durante $t < T$, y se suprime en $t = T$.

En las Ecs. (6.2 y 6.3), J_0 representa la deformación instantánea ($t = 0$) del sistema, es decir, su respuesta elástica instantánea debida al resorte del Líquido de Maxwell; J_i y t_i ($i = 1, 2, \dots, N$) representan la amplitud máxima y el tiempo de retardo del elemento i de Kelvin-Voigt; finalmente, η_0 representa la viscosidad debida al Líquido de Maxwell (Fig. 6.5).

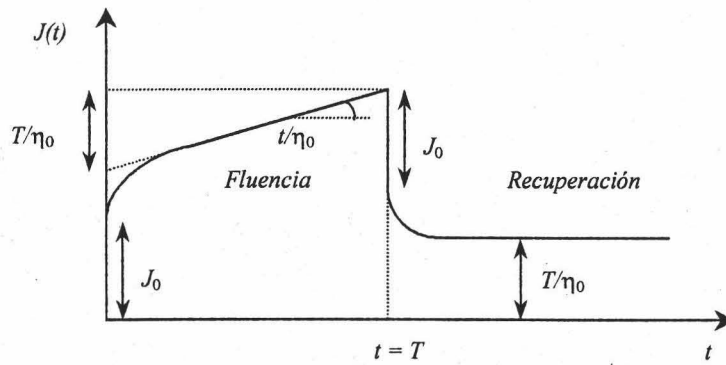


Fig. 6.5.- Curva de fluencia-recuperación según el modelo de Kelvin-Voigt generalizado.

La Fig. 6.6 muestra que $1/J_0$ es siempre mayor cuando se aplica el campo magnético, es decir, la suspensión se deforma menos cuando se magnetiza. Este es el comportamiento esperable en suspensiones estructuradas. Es de notar también que el aumento del tiempo de equilibrio tras la precizalla conlleva mayores valores de $1/J_0$. Este comportamiento se puede explicar por la separación de fase provocada por la sedimentación de las partículas.

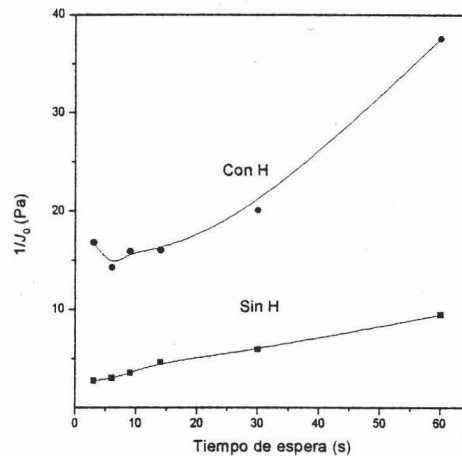


Fig. 6.6.- Inversa del módulo de fluencia instantáneo, $1/J_0$, obtenido a partir de los datos de la Fig. 6.3 y la Ec. (6.2) en función del tiempo de espera con y sin campo magnético aplicado.

6.3.2. Estudio dinámico.

En este caso, la suspensión se somete a un esfuerzo oscilatorio del tipo:

$$\tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t) \quad (6.4)$$

donde τ_0 es la amplitud del esfuerzo de cizalla y ω la frecuencia de excitación (MACOSKO, 1994).

En régimen lineal la deformación tendrá también forma armónica pero estará desfasada una cantidad δ :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (6.5)$$

Es usual emplear notación compleja (*). Entonces, las Ecs. (6.4 y 6.5) se escriben:

$$\tau^*(\omega, t) = \tau_0 e^{i\omega t} ; \gamma^*(\omega, t) = \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (6.6)$$

La ecuación constitutiva en la región viscoelástica lineal es:

$$\tau^*(\omega, t) = G^*(\omega) \gamma^*(\omega, t) \quad (6.7)$$

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

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (6.8)$$

La parte real del módulo complejo (G') se conoce con el nombre de módulo de almacenamiento (o de rigidez) porque es proporcional a la potencia almacenada por unidad de volumen en la suspensión durante un cuarto de ciclo. Análogamente, la parte imaginaria (G'') es proporcional a la potencia disipada (BARNES Y COLS, 1989; COUARRAZE Y GROSSIORD, 1983).

El estudio de las propiedades viscoelásticas mediante la aplicación de esfuerzos de cizalla oscilantes supone en primer lugar la determinación del rango de esfuerzos (τ_0) en el que el comportamiento es lineal: región viscoelástica lineal (RVL). Esta zona se puede determinar midiendo los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de τ_0 a frecuencia constante (1 Hz en este trabajo). Se encuentran así resultados como los de las Figs. 6.7a y 6.7b. Como se observa en la Fig. 6.7a, para $\tau_0 < 0.1$ Pa, G' mantiene un valor aproximadamente constante (que llamaremos G'_{RVL}), que corresponde a la RVL de cada suspensión. De la inspección de la Fig. 6.7a se deduce que G'_{RVL} es tanto mayor cuanto más próximo es el pH al del punto isoeléctrico, sin importar la presencia o no de

campo. De nuevo, la agregación entre partículas se manifiesta en una respuesta más rígida a excitaciones mecánicas. Cuando se aplica el campo, las interacciones magnéticas pasan a ser el factor determinante de la estructura. De esta forma, G' es mayor cuando el campo está presente, independientemente del pH del medio. Los módulos de pérdidas son siempre inferiores a los de almacenamiento en la región lineal (compárese la Fig. 6.7a y Fig. 6.7b), lo cual indica que el comportamiento es más elástico. Sin embargo, para grandes amplitudes de esfuerzos de cizalla este comportamiento se invierte (DE VICENTE Y COLS., 2001).

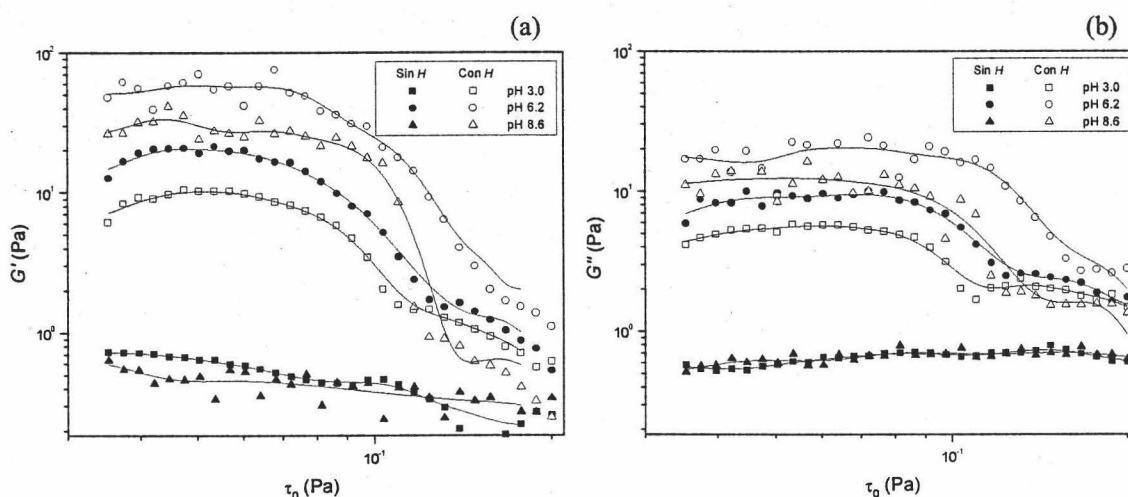


Fig. 6.7.- Módulo elástico (a) y viscoso (b) en función de la amplitud de esfuerzo de cizalla, τ_0 . La región viscoelástica lineal se obtiene para distintos valores de pH (sin sal añadida) y en presencia y ausencia de campo. Las medidas se toman 6 s después del precizallamiento. Frecuencia: 1Hz.

En la Fig. 6.8, se muestra el efecto del pH sobre G'_{RVL} para $B = 0$ y $B = 2.5$ mT. Los valores del potencial zeta se superponen con objeto de destacar la correlación entre las propiedades viscoelásticas y electrocinéticas. Se observa que se alcanzan valores máximos de G'_{RVL} cerca del punto isoeléctrico (tanto en ausencia como en presencia del campo), es decir, cuando se produce la coagulación entre partículas.

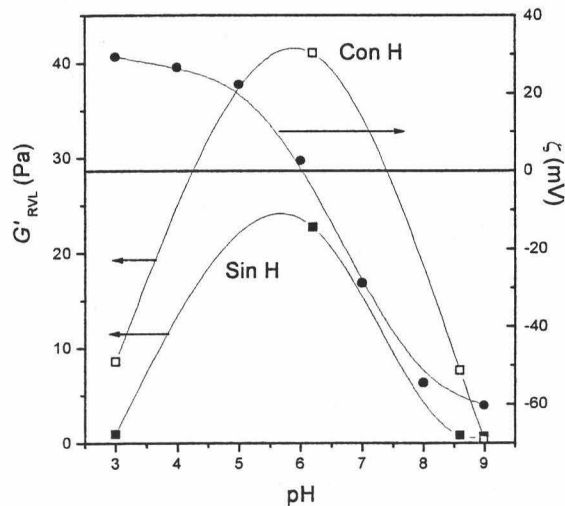


Fig. 6.8.- Módulo de almacenamiento G'_{RVL} correspondiente a la RVL, obtenido a partir de la Fig. 6.7, y potencial zeta de las partículas de ferrita de cobalto en función del pH.

Una vez determinada la RVL, se procede a estudiar $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ mediante la aplicación de un esfuerzo oscilatorio de amplitud inferior al límite de la RVL (en esta memoria $\tau_0 = 0.05$ Pa). Los experimentos se realizan en suspensiones de ferrita en agua (pH = 3, sin sal añadida) con y sin campo magnético aplicado. Debido a los pequeños esfuerzos aplicados, la sedimentación de las partículas no es despreciable y por ello se miden G' y G'' usando dos rampas de frecuencia: las muestras se cizallan (siempre con igual amplitud de esfuerzos) con frecuencias crecientes (desde 0.01 hasta 10 Hz), y posteriormente, alcanzados los 10 Hz, comienza la rampa de frecuencias decrecientes (hasta 0.01 Hz). Se observa que en el último caso G' y G'' son siempre mayores, para una frecuencia dada debido a la sedimentación de las partículas.

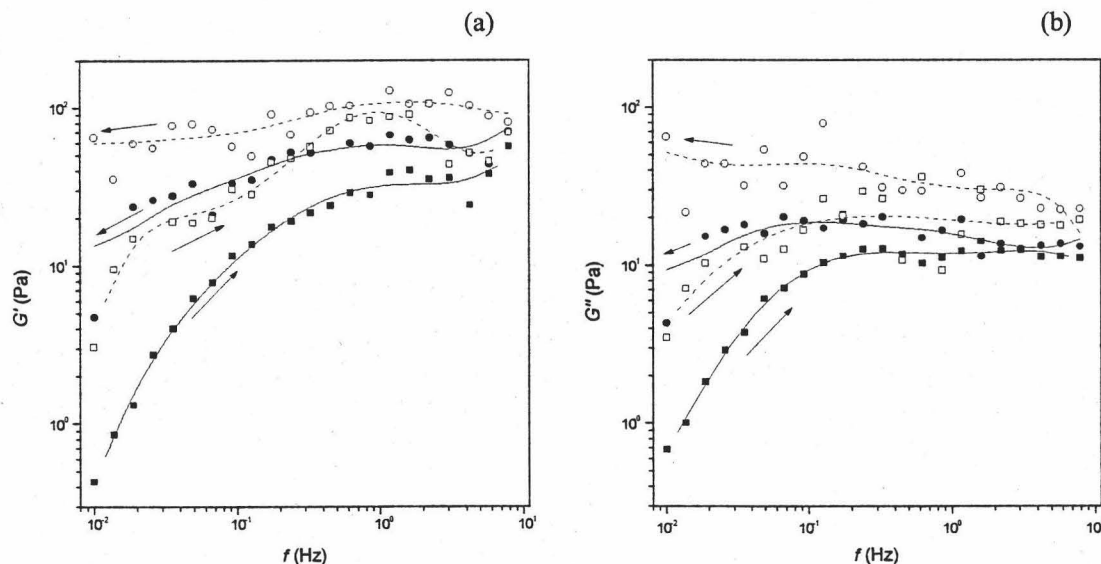


Fig. 6.9.- Módulos elástico (a) y viscoso (b) obtenidos en suspensiones de ferrita (pH=3, sin sal añadida) en función de la frecuencia, f , del esfuerzo oscilatorio aplicado. Se incluyen datos para experimentos con frecuencias crecientes (\rightarrow) y decrecientes (\leftarrow). Los experimentos se llevan a cabo en presencia (símbolos huecos) y ausencia (símbolos rellenos) de campo magnético aplicado.

Lo más destacable de la Fig. 6.9 es el efecto significativo del campo magnético tanto sobre G' como sobre G'' : ambas magnitudes son mayores en presencia de campo. La estructuración hace que la suspensión sea más viscosa y elástica, aunque en todos los casos G' es mayor que G'' .

En resumen, mientras que el comportamiento reológico de FMR en medios no polares ha sido extensamente estudiado, se han realizado pocos trabajos en medio acuoso. Un trabajo bastante extenso sobre FMR acuosos es el de FELT Y COLS. (1996a), sin embargo la fase magnética consiste en un látex con inclusiones magnéticas. Empleando partículas esféricas de ferrita de cobalto se han estudiado las propiedades magnetorreológicas en medio acuoso: en particular el incremento de la viscosidad y elasticidad. Se ha demostrado que las interacciones entre dobles capas eléctricas no sólo afectan a la estabilidad coloidal sino también a las propiedades de flujo. En las proximidades del punto isoeléctrico se observa un incremento de la viscosidad y elasticidad, que se asocia a potenciales zeta nulos y, por tanto, a la ausencia de repulsiones de tipo electrostático, que favorecen la agregación entre partículas y una sedimentación más rápida de las mismas (DE VICENTE Y COLS., 2001).

CAPÍTULO 7

Magnetorreología en medio no acuoso

Resumen

En este capítulo se describe el comportamiento reológico de FMR en medio no acuoso. Se divide en tres apartados:

1.- En el primero se estudia el efecto de la histéresis magnética de la fase sólida sobre el comportamiento reológico de la suspensión. El estudio realizado en flujo estacionario y oscilatorio demuestra que, para concentraciones de partículas suficientemente elevadas, las suspensiones de ferritas de cobalto presentan un comportamiento atípico a campos magnéticos pequeños (< 15 kA/m) pues el esfuerzo umbral disminuye al aumentar el campo. Para explicar este comportamiento se consideran dos contribuciones al momento magnético de las partículas: un momento inducido, dominante a campos elevados y otro permanente, que rige el comportamiento de la suspensión a campos magnéticos pequeños.

2.- En el segundo apartado se aborda el estudio del comportamiento viscoelástico lineal en régimen dinámico, en concreto el módulo de almacenamiento (G'). Los resultados experimentales se comparan con las predicciones de varios modelos teóricos. Estos modelos suponen que el fluido se estructura en presencia del campo magnético externo dando lugar a agregados direccionales: cadenas de partículas, esferoides o cadenas de agregados de partículas. La aproximación dipolar en la interacción magnética es insuficiente para explicar las observaciones experimentales.

3.- En el tercer y último apartado se estudia el comportamiento no lineal de los FMR. El esfuerzo umbral en suspensiones de ferritas de cobalto se explica satisfactoriamente con un modelo de columnas.

7.1. Introducción.

Generalmente los FMR constan de una fase magnética blanda. El hierro ha sido el material más utilizado porque es el elemento de mayor magnetización de saturación y además se obtiene fácilmente a partir de hierro pentacarbonilo. Se han estudiado diversas propiedades de la fase dispersa: FELT Y COLS. (1996a) estudiaron el efecto del tamaño de partícula en las propiedades magnetorreológicas, mientras que SHIH Y CONRAD (1994) hicieron un estudio análogo en fluidos ER. WU Y CONRAD (1998) estudiaron el papel desempeñado por la rugosidad superficial. FOISTER (1997) estudió el efecto de la distribución en tamaño de las partículas. También han sido objeto de estudio otros materiales magnéticos blandos como las aleaciones de Fe-Co (MARGIDA Y

COLS., 1996) y materiales ferrimagnéticos como ferritas Mn-Zn y Ni-Zn con tamaño medio 2 μm (PHULÉ Y COLS., 1997). La primera parte de este capítulo permite profundizar en un aspecto aún poco estudiado: la influencia de la magnetización remanente de la fase sólida sobre las propiedades reológicas de los FMR.

En la segunda parte del capítulo se estudia el comportamiento en régimen dinámico. Se han realizado muchos estudios teóricos y experimentales en lo que se refiere a las propiedades no lineales (de flujo en régimen estacionario) tanto de FMR clásicos (FELT Y COLS., 1996a y 1996b; VOLKOVA, 1998) como de ferrofluidos inversos (DE GANS Y COLS., 1999b) y FER (HALSEY Y COLS., 1992; MARSHALL Y COLS., 1989). Sin embargo, el comportamiento viscoelástico lineal en FMR es aún poco conocido. En la bibliografía existen algunos trabajos: BROOKS Y COLS. (1986) propusieron un modelo para los módulos dinámicos a altas frecuencias en FER suponiendo deformación afín, es decir, siguiendo las líneas de corriente. Este modelo no es capaz de predecir el máximo en el módulo de pérdidas, $G''(\omega)$, que se observa experimentalmente. MCLEISH Y COLS. (1991) utilizaron la aproximación de dipolo puntual para predecir el módulo de almacenamiento, G' , en suspensiones con agregados en forma de cadenas de partículas. La independencia de G' con la frecuencia, consistente con algunos estudios experimentales (YEN Y ACHORN, 1991), se explica mediante la deformación afín a todas las frecuencias. Según McLeish y cols., el G' teórico es inferior al experimental debido a que no se tienen en cuenta interacciones multipolares. Empleando un método de simulación dinámica molecular, KLINGENBERG (1993) demostró que los FER obedecen a un principio análogo al de superposición de tiempo-temperatura en suspensiones poliméricas (COUARAZE Y GROSSIORD, 1983), donde el papel desempeñado por la temperatura en polímeros corresponde al del campo magnético en FMR. De acuerdo con McLeish y cols., Klingenberg demostró que una estructuración en cadenas de partículas simples presenta un G' independiente de la frecuencia, mientras que en estructuras columnares sí depende. La diferencia entre este mecanismo de relajación hidrodinámica y el de McLeish y cols. reside en que aquí la relajación sucede dentro de agregados (PARTHASARATHY Y COLS., 1993). La mayoría de los estudios experimentales descritos en la bibliografía muestran una dependencia con la frecuencia, que se sugirió sería adecuadamente explicada incluyendo en el modelo algunas hipótesis adicionales como son: existencia de cadenas unidas a una sola superficie del reómetro,

deslizamiento en paredes y deformación no lineal. AHN Y KLINGENBERG (1994) estudiaron en detalle el efecto de la polidispersión mediante la simulación de experiencias de relajación del esfuerzo ante excitaciones mecánicas y concluyeron que no cabe esperar un gran efecto en la dependencia con la frecuencia. MARTIN Y COLS. (1994) extendieron el modelo de gota de HALSEY Y TORR (1990) para describir el comportamiento dinámico oscilatorio en régimen no lineal. Obtuvieron un escalado potencial para la dependencia con la frecuencia de la parte real de la viscosidad dinámica, que estaba de acuerdo con sus resultados experimentales. Sin embargo, los módulos de pérdidas no eran bien explicados. En 1995, MARTIN Y ODINEK desarrollaron un modelo cinético de cadenas que tiene en cuenta la agregación y fragmentación de las mismas bajo la presencia de amplitudes de deformación relativamente grandes. Finalmente, DE GANS Y COLS. (1999a) estudiaron las propiedades viscoelásticas de ferrofluidos inversos suponiendo la formación de estructuras en cadena bajo la aplicación del campo.

La tercera y última parte del capítulo trata el estudio del comportamiento no lineal de los FMR en presencia de un flujo producido por cizalla simple. En la literatura se hallan muchos trabajos que tratan el estudio de las propiedades no lineales en fluidos que responden a campos externos: MARSHALL Y COLS. (1989) estudiaron la respuesta electrorreológica de partículas de polimetacrilato hidratadas dispersas en hidrocarburos clorados en función del campo externo, velocidad de deformación, fracción de volumen y temperatura. La respuesta se analizó considerando las fuerzas que actúan en las partículas. Estos autores obtuvieron que para una fracción de volumen dada, la dependencia de la viscosidad relativa con la velocidad de deformación, con el campo eléctrico y con la temperatura se pueden superponer en función del número de Mason (proporcional al cociente entre fuerzas hidrodinámicas y magnetostáticas). Estudios posteriores confirmaron estos resultados (GOODWIN Y COLS., 1997; KLINGENBERG Y ZUKOSKI, 1990).

En esta memoria se define el esfuerzo de cizalla adimensional, τ^* , como

$$\tau^* = \frac{\tau}{\eta_c \dot{\gamma}} \quad (7.1)$$

y el número de Mason, Mn ,

$$Mn = \frac{8\eta_c \dot{\gamma}}{\mu_0 \mu_{c,r} \beta^2 H_0^2} \quad (7.2)$$

donde η_c y $\mu_{c,r}$ son la viscosidad aparente y permeabilidad relativa de la fase líquida respectivamente, β es el factor de contraste magnético definido según la Ec. (A.4) (Apéndice del Cap. 3) y H_0 el campo magnético externo. Sólo en suspensiones de hierro carbonilo es necesario definir Mn utilizando μ_r y H , en lugar de $\mu_{c,r}$ y H_0 respectivamente.

7.2. Efecto de la histéresis magnética de la fase dispersa sobre el comportamiento reológico de FMR.

En este apartado se describe el efecto de la existencia de magnetización remanente en la fase sólida, tras la aplicación de un campo magnético, sobre las propiedades reológicas de FMR. Para ello, se estudian no sólo las propiedades de flujo en régimen estacionario sino también el comportamiento en régimen dinámico oscilatorio.

Los FMR utilizados son suspensiones de ferritas de cobalto en aceite de silicona (47V20 de Rhône Poulenc, Francia) de viscosidad 0.02 Pa·s y densidad 0.95 g·cm⁻³. Para evitar la sedimentación de las partículas durante las experiencias, se añadió un 1.5 % en peso de partículas de sílice de 7 nm de diámetro (Aerosil 300, suministrado por Degussa).

7.2.1. Metodología.

Las propiedades estacionarias y dinámicas se investigan con un reómetro plato-plato de esfuerzo controlado (Haake RS150, Alemania) a 25 ± 1 °C. El diámetro de los platos es de 20 mm y el campo magnético se orienta en dirección perpendicular a la superficie de los mismos. La distancia entre platos se fija en 0.1 mm.

La Fig. 7.1 muestra el procedimiento experimental. En todos los casos estudiados, las suspensiones se someten a una precizalla de 700 Pa durante 60 s. El campo magnético se aplica de forma instantánea tras la precizalla, se mantiene durante 480 s y se elimina repentinamente. Se efectúan siete experimentos para cada muestra, variando el campo magnético externo según la secuencia: 0, 29.7, 23.7, 17.8, 11.9, 5.9 y

0 kA/m. En todas las experiencias dinámicas de barrido de amplitudes de esfuerzo la frecuencia se fija en 1 Hz.

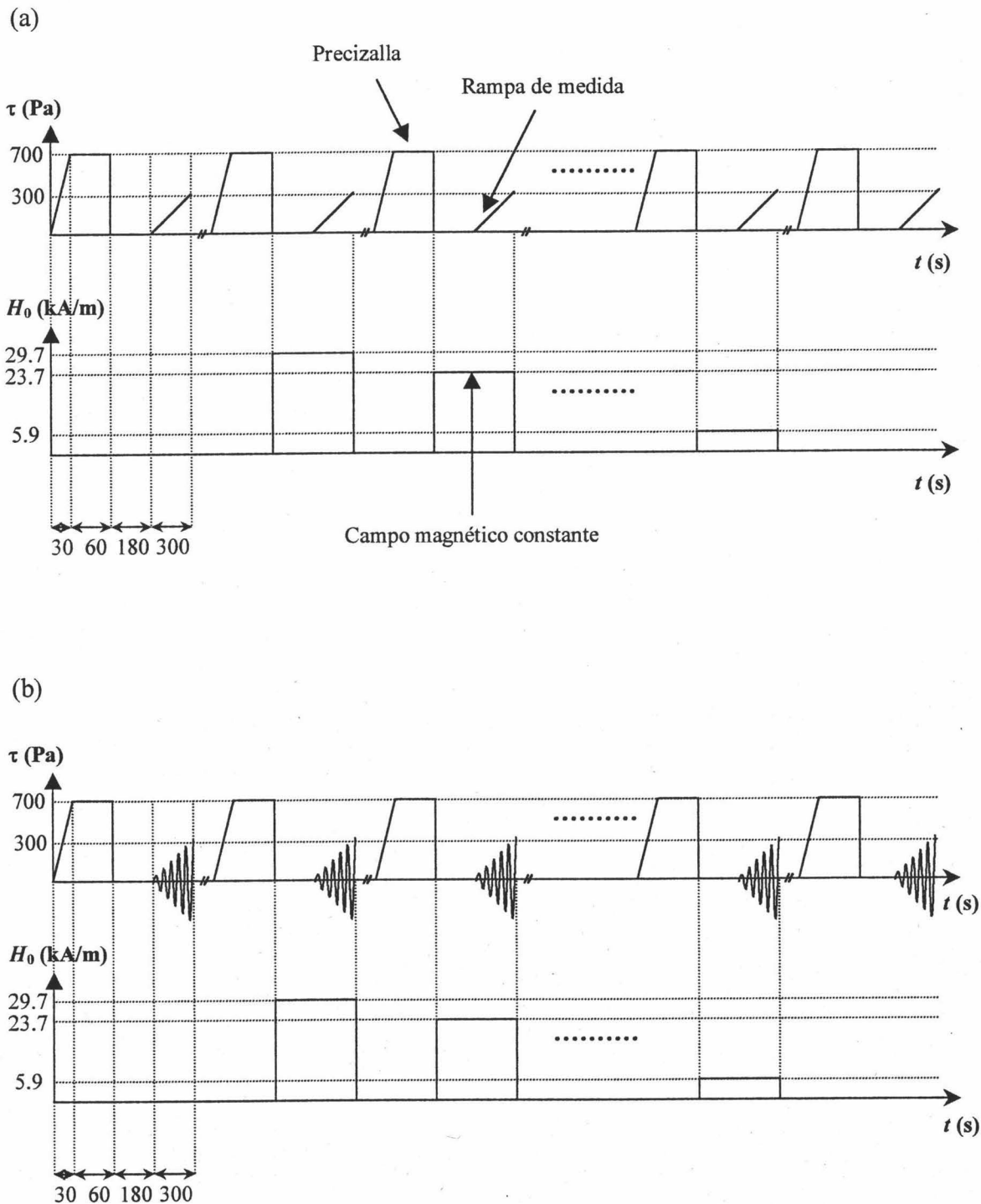


Fig. 7.1.- Procedimiento experimental en régimen estacionario (a) y dinámico oscilatorio (b). En (a) las secuencias son: precizalla, equilibrio, rampa de esfuerzos, precizalla, aplicación de H_0 , equilibrio, rampa de esfuerzos y así sucesivamente. En (b) las rampas de esfuerzos se sustituyen por cizallas oscilatorias de amplitud creciente y frecuencia 1 Hz.

Siguiendo un procedimiento análogo, también se efectuaron experimentos oscilatorios de barrido de frecuencia. Para cada campo magnético aplicado, la amplitud de esfuerzo sigue la siguiente secuencia: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 33 y 40 Pa. Puesto que la respuesta del sistema depende de la amplitud del esfuerzo, sólo se considera la curva correspondiente a la máxima amplitud de esfuerzo antes de sobrepasar la "región viscoelástica lineal". El hecho de que la respuesta a excitaciones de esfuerzo suficientemente pequeñas dependa del valor que este tome, ha sido descrita también en la bibliografía para FER en estudios de fluencia-recuperación (OTSUBO Y EDAMURA, 1994).

7.2.2. Resultados y discusión.

El estudio en estado estacionario según se describe en la Fig. 7.1a, muestra que τ^*/ϕ depende linealmente con el número de Mason (Mn) en el rango $Mn = 10^{-4} - 10^{-1}$ para el campo magnético máximo ($H_0 = 29.7$ kA/m) y fracciones de volumen comprendidas entre 0.5 y 7.5 % (Fig. 7.2).

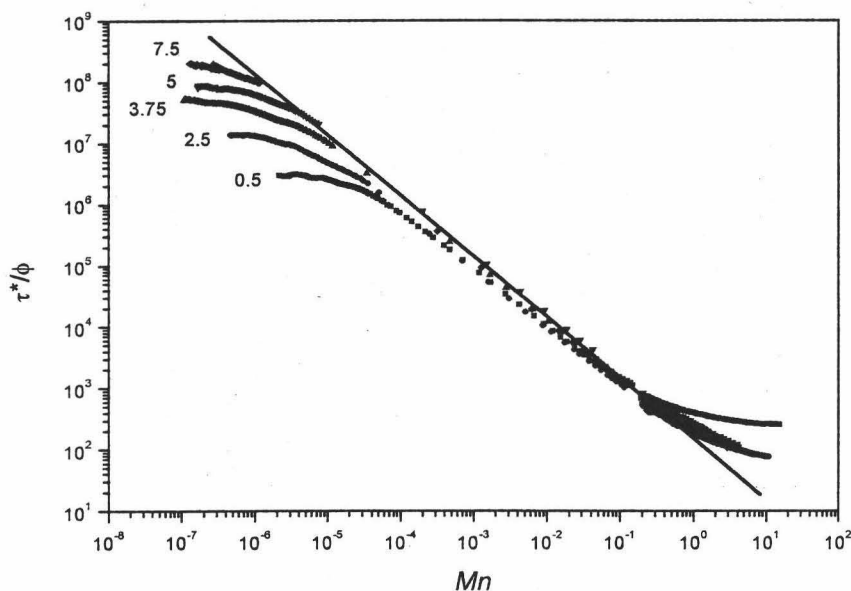


Fig. 7.2.- Curvas de flujo adimensionales: τ^*/ϕ vs. Mn para suspensiones de ferrita con $H_0 = 29.7$ kA/m a distintas fracciones de volumen de sólidos, ϕ (%). La línea continua tiene pendiente -1 .

Los resultados muestran un buen acuerdo con las predicciones de los modelos de cadenas de partículas no interactuantes, independientemente de la contribución

hidrodinámica empleada en los mismos (aproximación de Stokes o de Dhont) (DE GANS Y COLS., 1999b; MARTIN Y ANDERSON, 1996): la pendiente de las curvas τ^*/ϕ vs. Mn en escala log-log es en buena aproximación -1 para todas las muestras estudiadas. Para Mn inferior a 10^{-4} se encuentra un plateau, lo cual sugiere que las suspensiones no presentan un comportamiento Bingham puro. Otros investigadores encontraron resultados similares en FMR clásicos (VOLKOVA, 1998).

También es posible llevar a cabo un estudio parecido en régimen dinámico oscilatorio determinando el comportamiento viscoelástico en un barrido de frecuencias análogo al descrito en Fig. 7.1b para los barridos de amplitudes. La Fig. 7.3 muestra el comportamiento dinámico para los mismos sistemas en términos del esfuerzo de cizalla dinámico adimensional y número de Mason calculados a partir de las Ecs. (7.1 y 7.2) haciendo las siguientes sustituciones:

$$\frac{\tau}{\eta_c} \rightarrow \eta^* ; \dot{\gamma} \rightarrow \gamma\omega \tag{7.3}$$

donde η^* representa el módulo de la viscosidad compleja¹, γ la amplitud de la deformación y ω la frecuencia angular.

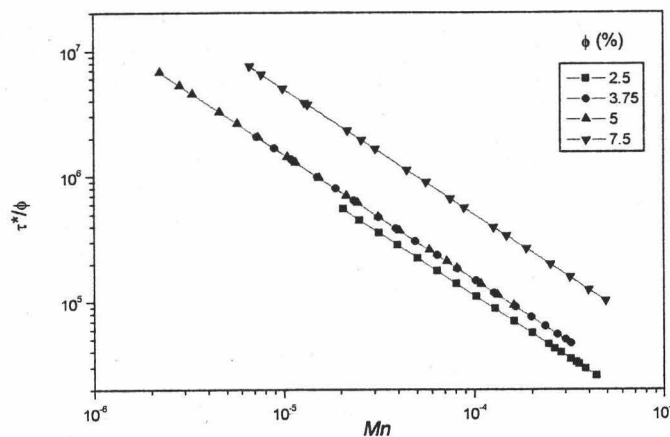


Fig. 7.3.- Comportamiento dinámico oscilatorio en suspensiones de ferrita de cobalto para $H_0 = 29.7$ kA/m, y fracciones de volumen indicadas. Para el cálculo de τ^* y Mn , ver el texto.

¹ Alternativamente, la ecuación constitutiva en viscoelasticidad lineal, Ec. (6.7), puede escribirse:

$$\tau^* = \eta^* \dot{\gamma}^* , \text{ donde } \eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ siendo } i \text{ la unidad imaginaria, } \eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ y } \eta'' = \frac{G'}{\omega} .$$

Aunque las curvas escalan de forma adecuada y tienen casi idénticas pendientes ($-1 \pm 5 \times 10^{-4}$) no existe solapamiento de las mismas, a diferencia de lo que sucede en experiencias estacionarias (v. Fig. 7.2).

El aspecto más interesante se refiere al comportamiento a fracciones de volumen suficientemente elevadas, variando el campo magnético externo en la secuencia descrita en la sección experimental (v. §7.2.1). En este caso, las curvas τ^* vs. Mn , tanto en experiencias estacionarias como dinámicas, no se superponen. La Fig. 7.4. es un típico ejemplo de las curvas de flujo en suspensiones de ferrita de cobalto para $\phi = 2.5\%$. Las curvas no escalan adecuadamente con Mn , aunque su separación decrece cuando lo hace la fracción de volumen (figura insertada en la Fig. 7.4).

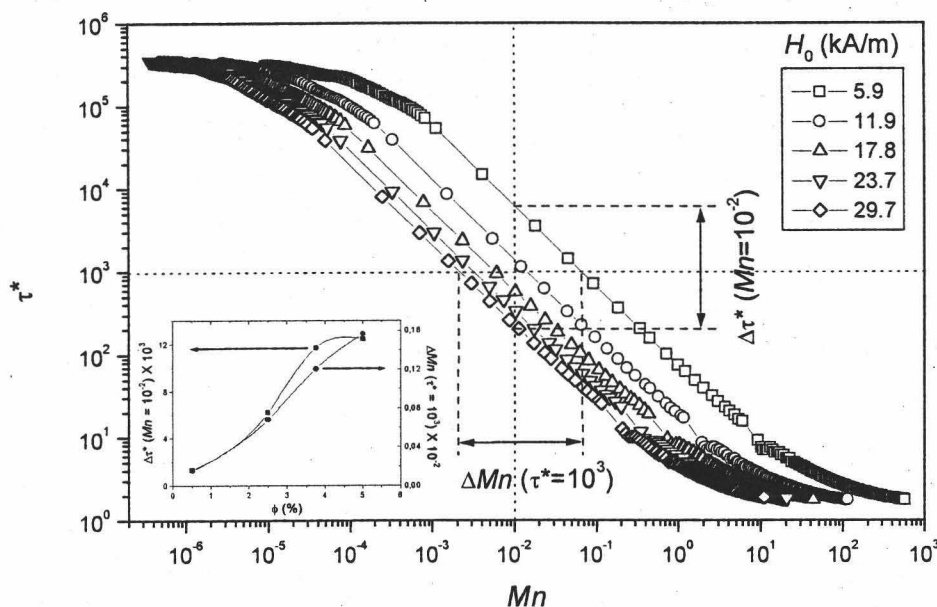


Fig. 7.4.- Curvas de flujo típicas para suspensiones de ferrita de cobalto al 2.5 % y distintos campos magnéticos externos aplicados. La figura insertada muestra la anchura de las curvas τ^* vs. Mn para suspensiones de ferrita a distintas fracciones de volumen.

En principio puede pensarse que la ausencia de escalado se deba a que la agitación browniana no es despreciable: dado el tamaño de partículas, el número de Peclet hidrodinámico ($\approx 6\pi\eta_c a^3 \dot{\gamma} / kT$) puede variar entre 1 y 1000. En este rango el movimiento browniano es capaz de romper los agregados de partículas reduciendo la

viscosidad. Sin embargo, para los campos magnéticos más grandes, los tamaños típicos de los agregados deben crecer y por tanto el efecto del movimiento browniano debería ser menor. Se esperarían mayores viscosidades para los campos más intensos en contra de las observaciones experimentales: obsérvese en Fig. 7.4 que para un Mn dado, la viscosidad es mayor cuanto menor es el campo magnético aplicado.

Una explicación más plausible supone la existencia de dos fuerzas magnéticas, una procedente de la magnetización inducida (a campos elevados) y otra de la magnetización permanente de las partículas (a campos pequeños). Esto explicaría la tendencia de las curvas a colapsar para $H_0 > 20$ kA/m (v. Fig. 7.4).

Una evidencia en la que se sustenta la explicación anterior procede del análisis de la dependencia del esfuerzo umbral, τ_y , con el campo externo. El esfuerzo umbral se calculó mediante el procedimiento usual de extrapolar el esfuerzo a velocidades de deformación cero en escala logarítmica (VOLKOVA, 1998): se ha tomado τ_y para $\dot{\gamma} = 10^{-4} s^{-1}$. Los resultados se muestran en la Fig. 7.5.

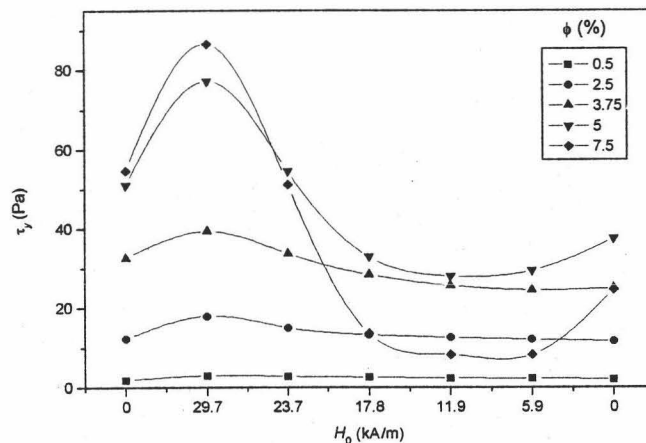


Fig. 7.5.- Esfuerzo umbral en función del campo magnético externo para diferentes fracciones de volumen.

No obstante, en nuestra opinión, el esfuerzo umbral se puede determinar de forma más precisa mediante un barrido de amplitudes de esfuerzo, τ_0 , en régimen dinámico. La Fig. 7.6. muestra las curvas típicas de los experimentos descritos en Fig. 7.1b.

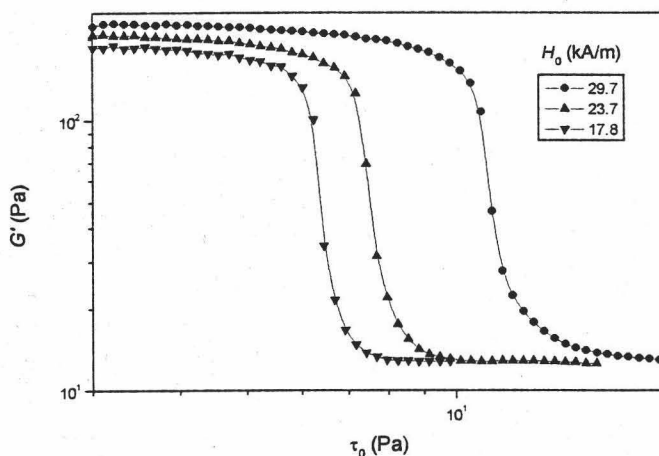


Fig. 7.6.- Dependencia típica del módulo de almacenamiento (G') vs. amplitud del esfuerzo de cizalla (τ_0) para diferentes campos magnéticos (v. Fig. 7.1b). $\phi = 2.5\%$.

Se llama esfuerzo crítico, τ_c , al esfuerzo correspondiente a la caída brusca de la curva G' vs. τ_0 . Dibujando τ_c en función del campo magnético externo (Fig. 7.7), se observan tendencias similares a las de la Fig. 7.5.

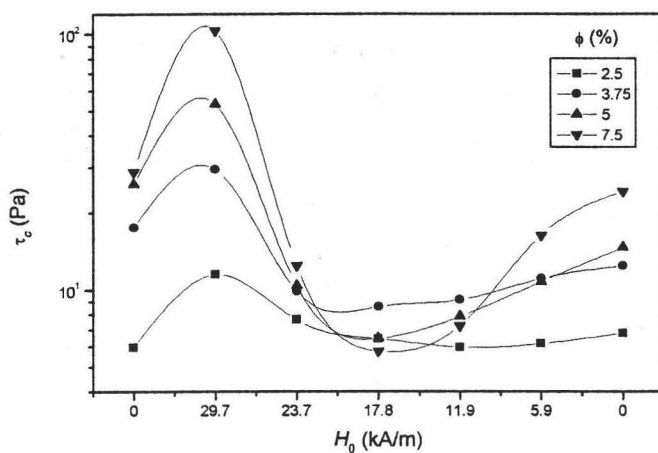


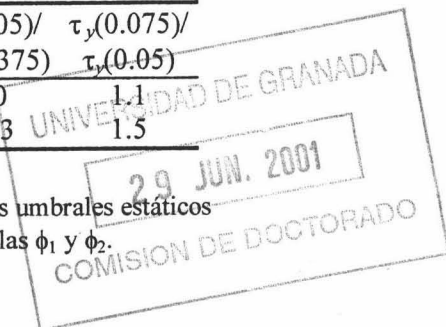
Fig. 7.7.- Esfuerzo crítico en función del campo magnético externo para diferentes fracciones de volumen.

El incremento de τ_y , observado en la Fig. 7.5, bajo la aplicación del campo magnético de 29.7 kA/m es fácilmente explicable debido a la estructuración del FMR.

Modelos de cadena en deformación afin como el de MARTIN Y ANDERSON (1996), predicen el orden de magnitud de dichos incrementos (Tabla 7.1).

	$\tau_y(0.025)/$ $\tau_y(0.005)$	$\tau_y(0.0375)/$ $\tau_y(0.025)$	$\tau_y(0.05)/$ $\tau_y(0.0375)$	$\tau_y(0.075)/$ $\tau_y(0.05)$
Experimental	6.0	2.2	2.0	1.1
Modelo de cadena	5	1.5	1.33	1.5

Tabla 7.1.- $\tau_y(\phi_1)/\tau_y(\phi_2)$ representa el cociente de esfuerzos umbrales estáticos para diferentes fracciones de volumen de partículas ϕ_1 y ϕ_2 .



Cualitativamente al menos, es posible explicar el comportamiento observado en las Figs. 7.5 y 7.7. En primer lugar, con campos elevados es aplicable el modelo de interacciones multipolares entre partículas magnetizables (BOSSIS Y COLS., 1997): así, tanto el esfuerzo umbral como el crítico (τ_y y τ_c) decrecen al disminuir el campo externo. En presencia de campos magnéticos de intensidad moderada, las cadenas inducidas por la presencia de momentos magnéticos permanentes se alinean con el campo magnético externo. En esta situación el esfuerzo umbral es pequeño y las cadenas se rompen también a ángulos pequeños. Finalmente, para los campos magnéticos menores ($H_0 < 11.9$ kA/m), las cadenas no se orientan por el campo sino por el flujo de cizalla y se rompen a ángulos mayores dando lugar a un mayor esfuerzo umbral (BOSSIS Y COLS., 1997).

En las Figs. 7.5 y 7.7 se observa que en las suspensiones más concentradas, tanto el esfuerzo umbral como el crítico son mayores a campo nulo que a campos de intensidad intermedia. La explicación puede residir en que inicialmente existen pequeños agregados (inducidos por la magnetización remanente de las partículas) aleatoriamente distribuidos en la suspensión.

Con objeto de clarificar estos comentarios, en la Fig. 7.8 se muestra un esquema de la situación de las cadenas para campos magnéticos de distinta intensidad.

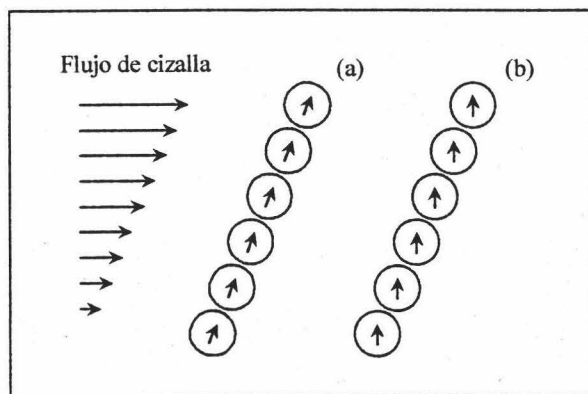


Fig. 7.8.- Esquema de una posible agregación en cadenas para explicar los elevados esfuerzos umbral y crítico: (a) campo magnético débil (≈ 5 kA/m); (b) campo magnético moderado (≈ 15 kA/m).

Para contrastar esta explicación cualitativa se realizaron experiencias similares en un FMR diferente compuesto por partículas micrométricas de hierro (calidad HFQ de BASF) en aceite de silicona (47V20 de Rhône Poulenc, Francia) con una pequeña cantidad de sílice (1.5 % en peso de Aerosil 300 suministrado por Degussa). Se eligió una elevada fracción de volumen de partículas (10 %) con objeto de magnificar los posibles efectos².

Siguiendo el mismo proceso que el descrito en la Fig. 7.1a, los resultados obtenidos son coherentes con las discusiones previas. VOLKOVA Y COLS. (2000) demostraron que todas las curvas de flujo colapsan en suspensiones en las que la fase sólida no tiene histéresis magnética. Los resultados que se han obtenido con estas suspensiones de hierro (Fig. 7.9) muestran que el esfuerzo umbral decrece de forma monótona hacia el valor a campo nulo sin sobrepasarlo.

² En el caso de las suspensiones de ferrita de cobalto, los efectos son mayores a altas fracciones de volumen (véase la figura insertada en Fig. 7.4).

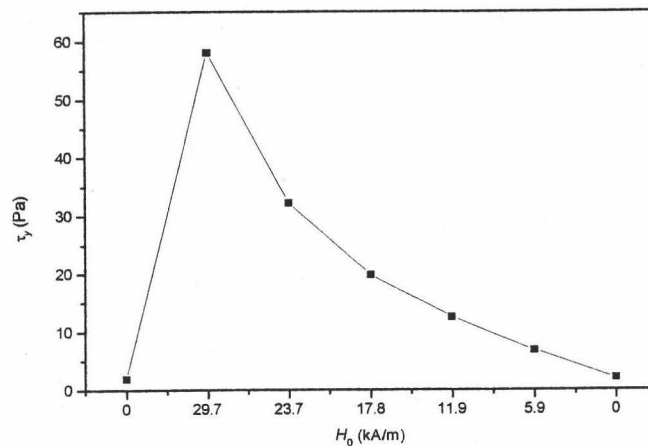


Fig. 7.9.- Esfuerzo umbral en función del campo magnético externo para suspensiones de hierro carbonilo al 10 %.

En resumen, las suspensiones no acuosas de partículas con histéresis magnética constituyen un nuevo tipo de FMR que se comportan a campos magnéticos pequeños (entre 0 y 17.8 kA/m) con un efecto opuesto al clásico efecto magnetorreológico: decrecimiento del esfuerzo umbral con el campo. Este tipo de FMR se podría mejorar si se utilizaran partículas con mayor magnetización remanente (posiblemente modificando la concentración de cobalto reactivo en la síntesis: véase Cap. 2). El hecho de que los FMR clásicos de hierro carbonilo no muestren el mismo comportamiento que el presentado por las ferritas de cobalto indica que el uso de partículas que presentan histéresis magnética abre nuevas perspectivas en la investigación básica y posibles aplicaciones de los FMR.

7.3. Oscilometría de FMR.

7.3.1. Modelos mecánicos.

Modelo de cadenas de partículas.

Este modelo consiste en la adaptación del desarrollado por DE GANS Y COLS. (1999a) para ferrofluidos inversos al caso de FMR. Las hipótesis en que se sustenta son las siguientes: i) disipación viscosa despreciable ($G' \gg G''$); ii) las partículas se suponen esféricas y monodispersas en tamaño (de radio a); iii) se consideran sólo interacciones magnéticas de tipo dipolar; iv) el esfuerzo está dominado por las

interacciones entre partículas; v) las interacciones magnéticas inducen cadenas de partículas que conectan los platos; vi) se supone deformación afín de las estructuras en presencia de un flujo de cizalla simple.

Bajo estas hipótesis la contribución de la interacción al tensor de esfuerzos, T , se puede escribir de la siguiente manera (DOI Y EDWARDS, 1986):

$$T = -\frac{1}{V_{Tot}} \sum_{n=1}^{N_{Tot}} \bar{F}^n \bar{r}^n \quad (7.4)$$

donde N_{Tot} es el número de partículas en un volumen V_{Tot} , \bar{r}^n el vector de posición de la partícula n , y \bar{F}^n la fuerza de interacción total sobre la partícula n .

Se considera ahora que la suspensión está compuesta por cadenas de $2N$ partículas cada una, según se muestra en la Fig. 7.10.

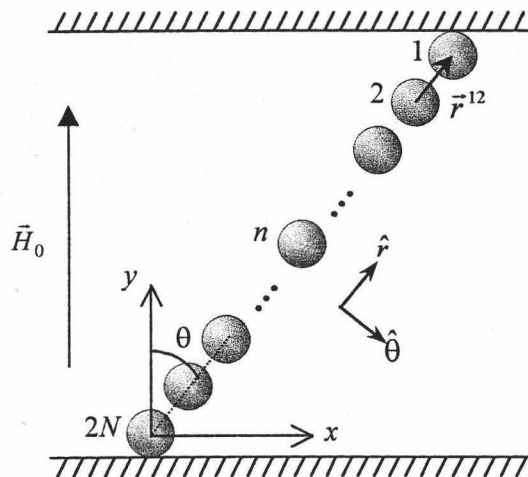


Fig. 7.10.- Dibujo esquemático de la unidad microestructural en el modelo de cadenas de partículas.

Tomando el origen del sistema de referencia en la partícula $2N$ y notando: \bar{F}^{12} a la fuerza que ejerce 2 sobre 1, \bar{F}^{resto} la fuerza que ejercen el resto de partículas sobre 1, \bar{r}^{12} al vector posición que conecta el centro de 2 con 1, y suponiendo que $2N \gg 1$, se llega a que :

$$T = -\frac{N_{Tot}}{V_{Tot}} (\bar{F}^{12} \bar{r}^{12} + \bar{F}^{resto} \bar{r}^{12}) \quad (7.5)$$

Esta expresión se puede escribir en función de las componentes dipolar magnética y repulsiva (de carácter, en principio desconocido, y que evita la interpenetración entre las esferas) de \bar{F}^{12} , notadas con los subíndices d y r respectivamente. Para ello basta suponer que \bar{F}^{resto} sólo involucra las contribuciones dipolares de origen magnético

$$T = -\frac{N_{Tot}}{V_{Tot}} \left[\zeta(4) \bar{F}_d^{12} \bar{r}^{12} + \bar{F}_r^{12} \bar{r}^{12} \right]; \zeta(p) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^p} \quad (7.6)$$

La suma a todas las partículas de la cadena (haciendo $2N \rightarrow \infty$) se traduce en la aparición de la función Zèta de Riemann, $\zeta(p)$. Dicha función está evaluada en 4 debido a que la fuerza de interacción dipolar magnética depende de r^{-4} .

El módulo de almacenamiento a frecuencia infinita, G'_{∞} , se obtiene a partir de la componente xy del tensor de esfuerzos notando d a la distancia entre centros en el equilibrio. Así,

$$G'_{\infty} = -\frac{N_{Tot} d}{V_{Tot}} \left[\zeta(4) \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} F_{d,x}^{12} \right)_{\substack{r^{12}=d \\ \theta=0}} + \left(-\frac{d}{d\gamma} U_r^{12} \right)_{\substack{r^{12}=d \\ \theta=0}} \right] \quad (7.7)$$

siendo U_r^{12} el potencial de interacción repulsivo entre 1 y 2.

Considerando que la componente y de la fuerza de interacción sobre la partícula 1 es nula (la superficie superior no ejerce fuerza en la dirección vertical), y por tanto $T_{yy} = 0$, se tiene :

$$G'_{\infty} = -\frac{N_{Tot} d}{V_{Tot}} \zeta(4) \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} F_{d,\theta}^{12} \right)_{\substack{r^{12}=d \\ \theta=0}} \quad (7.8)$$

Utilizando ahora la expresión de la componente tangencial (en dirección θ) de la fuerza de interacción dipolar magnética,

$$F_{d,\theta} = -\frac{\mu_0 \mu_{c,r}}{4\pi r^4} (4m_r^2 \text{tg}\theta + 2m_{\theta}^2 \text{ctg}\theta) \quad (7.9a)$$

$$m_r = m_0 \cos\theta \left(1 - \frac{4\beta a^3 \zeta(3)}{r^3} \right)^{-1}; m_{\theta} = -m_0 \text{sen}\theta \left(1 + \frac{2\beta a^3 \zeta(3)}{r^3} \right)^{-1}; m_0 = 4\pi\beta a^3 H_0 \quad (7.9b)$$

y suponiendo que $d = 2a$, se tiene :

$$G'_{\infty} = \frac{3}{4} \mu_0 \mu_{c,r} \beta^2 \zeta(4) H_0^2 \phi \left[2 \left(1 - \frac{\beta \zeta(3)}{2} \right)^{-2} + \left(1 + \frac{\beta \zeta(3)}{4} \right)^{-2} \right] \quad (7.10)$$

En el caso que nos ocupa la Ec. (7.10) se puede escribir de la siguiente forma:

$$G'_{\infty} \cong 0.812 \mu_0 \mu_{c,r} \beta^2 H_0^2 \phi \left[2(1 - 0.601 \beta)^{-2} + (1 + 0.3005 \beta)^{-2} \right] \quad (7.11)$$

Modelo de esferoides.

A continuación se desarrolla un modelo elaborado por nosotros para describir el comportamiento de las suspensiones en régimen oscilatorio. Consideremos un esferoide prolato uniforme y rígido con su eje mayor orientado en la dirección del campo magnético externo. Un flujo de cizalla simple producirá un giro en el mismo, y en una posición general se tiene la disposición de la Fig. 7.11a. En este modelo se supone que las estructuras se mantienen siempre conectando los platos.

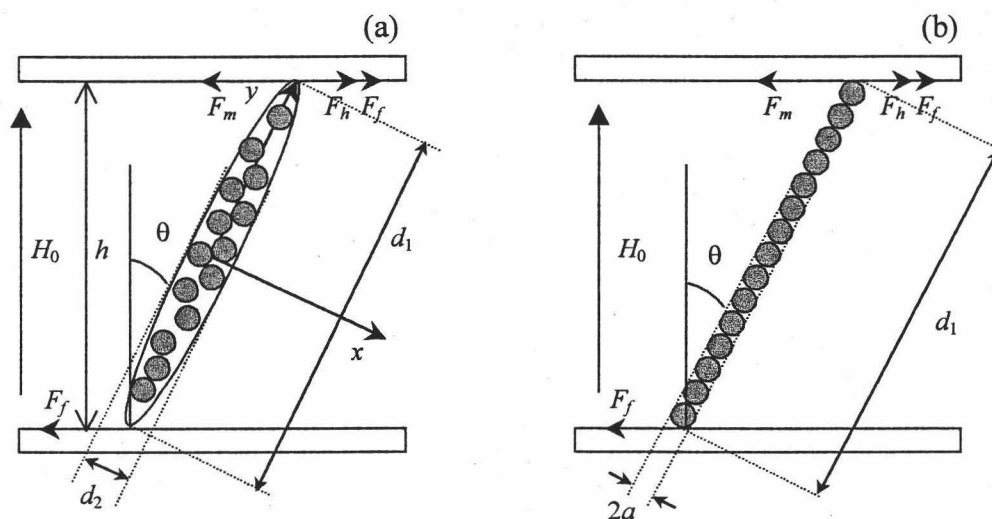


Fig. 7.11.- Esquema de las unidades microestructurales de los modelos esferoidal (a) y de cadenas de partículas (b).

Tomando origen de momentos de fuerzas en el centro geométrico del esferoide, su ecuación del movimiento se puede escribir:

$$T_h + T_f - T_m = I_{elip} \ddot{\theta} \quad (7.12)$$

donde T_h , T_m , y T_f son los torques hidrodinámico (debido al flujo de cizalla), magnético y de fricción (entre la “gota” y los platos) respectivamente. I_{elip} es el momento de inercia del esferoide con respecto a un eje que pasa por su centro en dirección perpendicular al plano mostrado en la Fig. 7.11a, y θ es el ángulo entre el eje mayor (de longitud d_1) y la dirección del campo magnético externo. En este trabajo se toman T_h y T_m a partir de HALSEY Y COLS. (1992), suponiendo que $\theta = \gamma$ (donde γ es la deformación de cizalla), y que el efecto de la circulación en el interior del esferoide es despreciable.

La fase continua se supone newtoniana de viscosidad η_c . El torque asociado al rozamiento se puede escribir en función de la fuerza de fricción, F_f , como

$$T_f = F_f d_1 \cos \theta \quad (7.13)$$

El esfuerzo de cizalla en el extremo del plato ($r = R$) es suma de dos contribuciones: fricción entre el elipsoide y los platos, $\tau_f(R)$, y hidrodinámica debido al medio de dispersión, τ_h^{liq} .

$$\tau(R) = \tau_f(R) + \tau_h^{liq} \quad (7.14)$$

La primera contribución se puede escribir como

$$\tau_f(R) = F_f(R) \sigma \quad (7.15)$$

donde σ es la densidad superficial de esferoides. La segunda contribución es

$$\tau_h^{liq} = \eta_c \dot{\gamma} \quad (7.16)$$

En geometría plato-plato la relación entre θ y el ángulo de rotación del plato móvil, ϕ , es

$$\theta = \frac{R\phi}{h} \quad (7.17)$$

donde h es la distancia de separación entre platos (el *gap*) y ϕ el ángulo girado por el plato bajo la suposición de θ pequeño. Bajo esta hipótesis, y haciendo uso de las Ecs. (7.12 – 7.17) se tiene

$$\tau(R) = \frac{R\sigma I_{elip}}{d_1 h} \ddot{\phi} + \frac{R}{h} (\eta_c - \sigma P d_1) \dot{\phi} + \frac{2R\sigma Q}{d_1 h} \phi - O(\dot{\phi}^2) \quad (7.18a)$$

$$P \equiv \frac{2\eta_c V_a \dot{\theta}}{d_1^2 n_1 + d_2^2 n_2} ; Q \equiv \frac{\mu_0 (\mu_{a,r} - 1)^2}{2(\mu_{a,r} + 1)} H_0^2 V_a \quad (7.18b)$$

donde V_a es el volumen de cada agregado esférico, $\mu_{a,r}$ es su permeabilidad relativa, y $n_{1,2}$ son los factores de demagnetización en las direcciones y, x respectivamente.

Finalmente, haciendo uso de las Ecs. (7.18) en forma compleja (notada por *) y la definición del esfuerzo complejo

$$\tau^*(R) = G^* \gamma^* = (G' + iG'') \frac{R\dot{\phi}^*}{h} \quad (7.19)$$

se tiene

$$G' = \frac{\sigma}{d_1} (2Q - I_{elip} \omega^2) \cong \frac{2\sigma Q}{d_1} ; G'' = (\sigma P d_1 - \eta_c) \omega \quad (7.20)$$

donde $\omega (= \dot{\phi})$ es la frecuencia angular. El término $I_{elip} \omega^2$ toma un valor máximo de $5 \cdot 10^{-15}$ J en las condiciones usuales de trabajo, y ha sido despreciado frente a $2Q$ (típicamente 10^{-11}).

Como se observa, el G' está asociado a la contribución magnética, mientras que el G'' lo está a la hidrodinámica.

Para aplicar este modelo se supone que la fracción de volumen de partículas en el esferoide es $\phi_a = 0.64$ (empaquetamiento BCT) y su razón de aspecto $d_1/d_2 = 10$ (BOSSIS Y COLS., 1997).

Aplicando el mismo razonamiento a cadenas de partículas, que conectan los platos, de longitud d_1 (Fig. 7.11b) se obtienen los siguientes resultados:

$$G' = \frac{\sigma}{d_1} (2\hat{Q} - I_{cad} \omega^2) \cong \frac{2\sigma \hat{Q}}{d_1} ; G'' = \left(\frac{\sigma}{d_1} \hat{P} - \eta_c \right) \omega \quad (7.21)$$

donde I_{cad} es el momento de inercia de la cadena y

$$\hat{P} \equiv \frac{\pi \eta_c d_1^3}{4} ; \hat{Q} \equiv \frac{3}{4} \pi a^2 \mu_0 \mu_{c,r} \beta^2 H_0^2 d_1 \quad (7.22)$$

En este caso, el término $I_{cad} \omega^2$ toma un valor máximo de $3 \cdot 10^{-16}$ J en las condiciones usuales de trabajo, y ha sido despreciado frente a $2Q$ (típicamente 10^{-13}).

En este caso los torques hidrodinámico y magnético se tomaron de MARTIN Y ANDERSON (1996).

Este sencillo modelo predice una dependencia despreciable de los módulos dinámicos con la frecuencia tanto si se simulan los agregados como gotas esféricas o cadenas lineales de partículas. En este capítulo sólo se estudiarán los módulos de almacenamiento G' .

Modelo de cadenas de esferoides.

Es una generalización de los modelos descritos en las secciones anteriores. Se supone que las partículas se agrupan en esferoides alineados con el campo formando cadenas magnetizables que conectan los platos. Considérese un esferoide con su eje mayor orientado en la dirección del campo magnético externo. Su momento dipolar magnético, m , se puede escribir (DUKHIN, 1971)

$$m = V_a \frac{\mu_{a,r} - \mu_{c,r}}{\mu_{c,r} + (\mu_{a,r} - \mu_{c,r}) n_1} H_0 \quad (7.23)$$

Siguiendo un razonamiento similar al efectuado por KLINGENBERG Y ZUKOSKI (1990), la fuerza de interacción dipolar magnetostática entre entre dos esferoides se puede escribir:

$$\vec{F} = -\frac{1}{3} \pi d_1^2 \mu_0 \mu_{c,r} \left(\frac{\mu_{a,r} - \mu_{c,r}}{\mu_{c,r} + (\mu_{a,r} - \mu_{c,r}) n_1} \right)^2 H_0^2 \vec{f} \quad (7.24a)$$

$$\vec{f} = \left(\frac{d_2}{2r} \right)^4 \left[(3 \cos^2 \theta - 1) \hat{r} + (\sin 2\theta) \hat{\theta} \right] \quad (7.24b)$$

donde $\mu_{a,r}$ es la permeabilidad relativa de cada esferoide. En este trabajo, $\mu_{a,r}$ se obtiene de la teoría de Maxwell-Garnett (v. Anexo A del capítulo 3).

Tomando $\theta = \gamma = 0$ y $r = d_1$ en las Ecs. (7.24) se obtiene el módulo de almacenamiento a frecuencia cero de la componente de cizalla, que en valor absoluto es:

$$G' = \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{c,r} \phi_s \left(\frac{\mu_{a,r} - \mu_{c,r}}{\mu_{c,r} + (\mu_{a,r} - \mu_{c,r}) n_1} \right)^2 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 H_0^2 \quad (7.25)$$

donde $\phi_s = \phi / \phi_a$ siendo ϕ (ϕ_a) la fracción de volumen de partículas en la suspensión (en los agregados esféricos). Haciendo $d_1/d_2 = 1$ y $n_1 = 1/3$ en la Ec. (7.25), se obtiene el módulo de almacenamiento (en valor absoluto) para suspensiones de partículas esféricas:

$$G' = \frac{9}{2} \mu_0 \mu_{c,r} \phi \beta^2 H_0^2 \quad (7.26)$$

7.3.2. Metodología.

Se emplearon dos tipos de suspensiones:

i) Suspensiones de ferrita de cobalto al 10 % en fracción de volumen. El medio de dispersión es aceite de silicona (47V20) de viscosidad 0.02 Pa·s y densidad 0.95 g·cm⁻³ (Rhône Poulenc, Francia). Para minimizar la sedimentación en las experiencias se adicionó 1.5 % en peso de Aerosil 300 (Degussa).

ii) Suspensiones de hierro carbonilo (calidad HFQ de BASF) en aceite de silicona de las mismas características que el empleado en las suspensiones de ferrita. La fracción de volumen de partículas fue de 50 %.

Las propiedades magnéticas de las partículas se estiman, para el caso de ferritas mediante la Ec. (3.22) y para el hierro carbonilo mediante la teoría de Fröhlich-Kennely utilizando $\mu_{p,i,r} = 132$ y $M_s = 1990$ kA/m (JILES, 1991).

En la determinación de las propiedades dinámicas oscilatorias se emplea un reómetro de esfuerzo controlado en geometría plato-plato (Haake RS150, Alemania) a 25 °C. El diámetro de los platos es de 20 mm y el campo magnético siempre se aplica en dirección normal al flujo. La separación entre platos se fija en 0.1 mm. Todas las suspensiones fueron suavemente cizalladas durante la aproximación de los platos. Puesto que en geometría plato-plato $\dot{\gamma}$ no es constante en todo el volumen de la suspensión, los resultados obtenidos deben interpretarse con precaución.

Medidas en barrido de frecuencia: En suspensiones de hierro carbonilo, las medidas en régimen oscilatorio se realizaron a una amplitud de esfuerzos situada en la región viscoelástica lineal, y para un rango de frecuencias 10⁻¹ - 10² Hz. El proceso experimental incluye los siguientes pasos: 1) preconditionamiento de la suspensión en ausencia de campo magnético mediante una rampa de esfuerzos hasta 1500 Pa durante 120 s, seguida de la aplicación de un esfuerzo constante de 1500 Pa durante 120 s; 2) se deja equilibrar la suspensión durante 270 s, sin cizalla aplicada; 3) medida del módulo de cizalla en función de la frecuencia; 4) aplicación de un campo magnético constante $H_0 = 5.94$ kA/m durante 270 s, sin esfuerzo aplicado; 5) determinaciones viscoelásticas

en presencia de campo para el rango de frecuencias previamente mencionado; 6) repetición de 4) y 5) para $H_0 = 8.91, 11.88, 17.8, 23.76, 29.7$ kA/m.

Las suspensiones de ferritas de cobalto se estudiaron de forma similar. En este caso fueron cizalladas a 100 Pa durante 30 s y magnetizadas en estado estacionario durante 270 s en presencia de campos magnéticos externos de 8.9 y 20.9 kA/m. La amplitud de esfuerzos era de 9 Pa, correspondiente a la zona viscoelástica lineal. En este caso para cada medida se empleó una muestra diferente con objeto de evitar efectos de histéresis (v. §7.2).

Medidas en barrido de amplitud: Los módulos de almacenamiento (G') se obtienen a partir del plateau inicial en experiencias de barrido de amplitudes de esfuerzo a frecuencia constante de 1 Hz. Los pasos experimentales en suspensiones de hierro carbonilo fueron: 1) preacondicionamiento a 1500 Pa durante 120 s, sin campo aplicado; 2) la suspensión se deja equilibrar durante 120 s; 3) medida del módulo para amplitudes de esfuerzos crecientes; 4) repetición de 2) y 3) para campos magnéticos crecientes según la secuencia 5.94, 8.91, 11.88, 17.8, 23.76 y 29.7 kA/m. En el caso de las ferritas de cobalto el procedimiento es similar. El esfuerzo de precizallamiento fue de 120 Pa. Además, con objeto de obtener buena reproducibilidad es necesario precizallar la muestra antes de cada barrido de amplitudes de esfuerzos. Los campos magnéticos aplicados en este caso son 5.94, 11.88, 17.8, 23.76 y 29.7 kA/m.

7.3.3. Resultados y discusión.

Las Figs. 7.12a y 7.12b muestran la dependencia con la frecuencia de los módulos de almacenamiento en suspensiones de hierro y ferrita respectivamente. Aunque se observa un ligero aumento con la frecuencia, este es menos pronunciado cuanto mayor es el campo magnético. Resultados similares fueron encontrados en fluidos sensibles a campos externos por otros investigadores: KOROBKO Y SHULMAN (1990), YEN Y ACHORN (1991) y SHULMAN Y COLS. (1989).

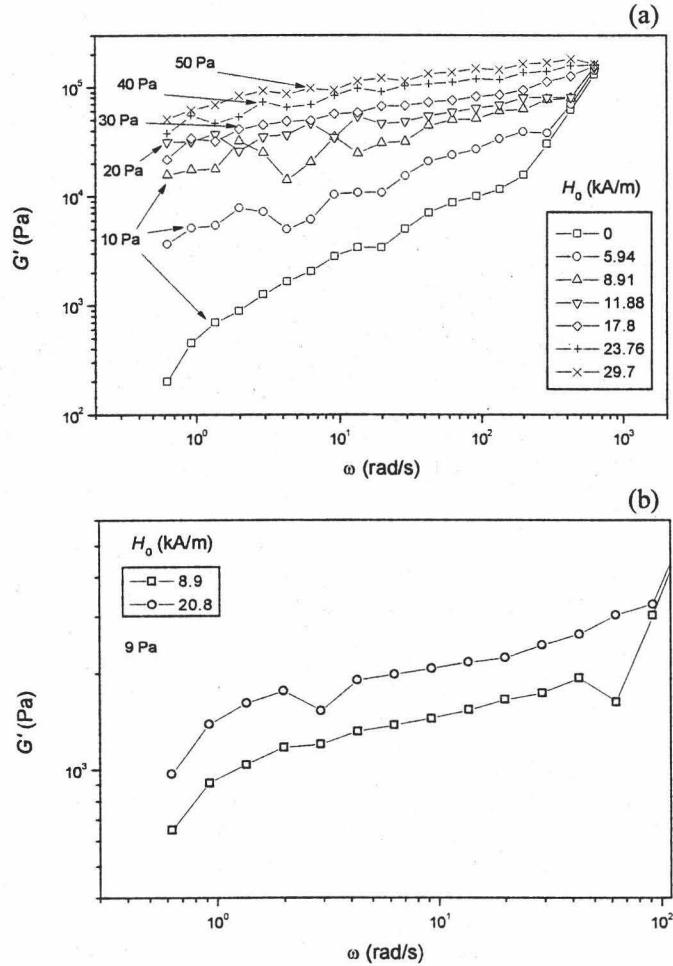
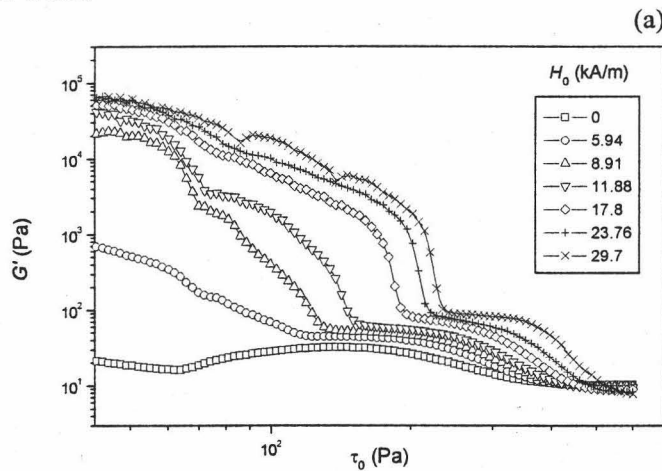


Fig. 7.12.- Dependencia con la frecuencia del módulo almacenamiento para diferentes campos magnéticos en FMR de hierro (a) y ferrita (b). También se dan las amplitudes de los esfuerzos empleados.

Los resultados del barrido de amplitudes de esfuerzo se muestran en las Figs. 7.13 para las dos suspensiones estudiadas y diferentes campos magnéticos aplicados a una frecuencia de 1 Hz.



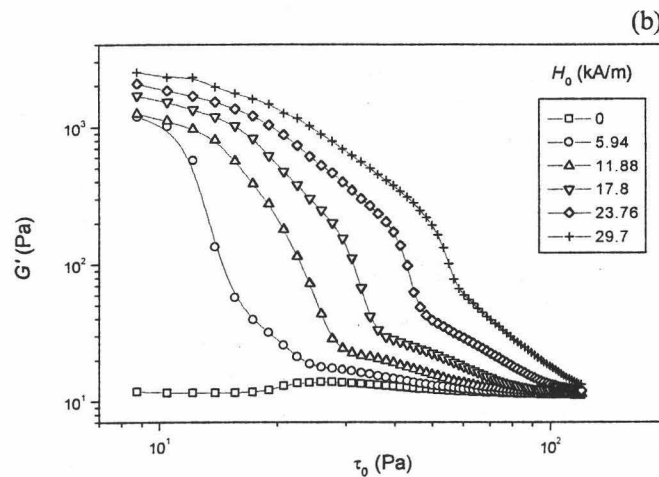


Fig. 7.13.- Efecto de la amplitud de esfuerzo de cizalla en el módulo de almacenamiento de suspensiones de hierro (a) y ferrita de cobalto (b) para diferentes campos magnéticos externos. Frecuencia: 1Hz.

En ambas suspensiones el G' decrece independientemente de la amplitud del esfuerzo. En la bibliografía se muestran algunas simulaciones de la respuesta al esfuerzo aplicado en diferentes estructuras de cadenas (GULLEY Y TAO, 1993). Estos autores encontraron que para suspensiones estructuradas en cadenas simples y dobles, el módulo de cizalla decrece lentamente con la amplitud hasta $\gamma = 0.08$. Para estructuras más complicadas encontraron un comportamiento no lineal para valores de γ incluso del orden de 0.01.

La comparación entre los módulos de almacenamiento teóricos y los obtenidos mediante extrapolación a esfuerzo nulo se muestran en la Tabla 7.2 (suspensiones de hierro carbonilo) y Tabla 7.3 (suspensiones de ferrita).

H_0 (kA/m)	Exp.	(1)	(2)	(3)	(4)
5.94	818	202	130	47	95
8.91	22830	449	287	105	209
11.88	40550	788	503	184	371
17.8	59250	1698	1098	407	815
23.76	67170	2902	1895	710	1420
29.7	72120	4390	2880	1096	2191

Tabla 7.2.- Módulos de almacenamiento (en Pascales) en suspensiones de hierro carbonilo. Exp.: resultados experimentales obtenidos del plateau a bajos esfuerzos en estudios dinámicos oscilatorios (v. Fig. 7.13a). (1) Predicción teórica del módulo almacenamiento a frecuencia infinita, Ec. (7.11). (2) y (3) son las predicciones del modelo mecánico de esferoides, Ecs. (7.20 y 7.18b) y de cadenas de partículas, Ecs. (7.21 y 7.22), respectivamente. (4) es el modelo de cadenas de partículas obtenido de Ec. (7.26).

H_0 (kA/m)	Exp.	(1)	(2)	(3)	(4)
5.94	1497	0.5	0.6	0.4	0.8
11.88	1517	2.5	3.0	2.0	3.9
17.8	2017	6.8	8.0	5.0	10.4
23.76	2228	14.3	16.5	10.5	21.6
29.7	2807	25.9	29.5	19.0	38.6

Tabla 7.3.- Igual que Tabla 7.2 pero en suspensiones de ferrita.

En ambas tablas, la columna (1) corresponde al módulo de almacenamiento de alta frecuencia de DE GANS Y COLS. (1999a), Ec. (7.11). Las columnas (2) y (3) son las predicciones del modelo mecánico de esferoides (Ecs. (7.20 y 7.18b)) y cadenas de partículas simples (Ecs. (7.21 y 7.22)), respectivamente. Finalmente, la columna (4) contiene los resultados del modelo de cadenas de partículas obtenido según la Ec. (7.26).

Las predicciones de los cuatro modelos son comparables, si bien, en ambas suspensiones el módulo de almacenamiento teórico es siempre al menos un orden de magnitud inferior a los resultados experimentales obtenidos. El modelo de agregados esferoidales de partículas (Ec. (7.25)) también infraestima los resultados experimentales independientemente de la razón de aspecto considerada (d_1/d_2). El módulo de almacenamiento decrece con d_1/d_2 y crece con ϕ_a . El máximo valor se alcanza con la Ec. (7.26).

En el caso de FMR de hierro carbonilo, la fuerte discrepancia teoría-experimento ha sido históricamente atribuida a la omisión de términos multipolares en los modelos (JORDAN Y COLS., 1992). Como ejemplo, la inclusión de términos multipolares (hasta orden 125) en suspensiones de hierro carbonilo en presencia de un campo externo $H_0 = 29.7$ kA/m, da un módulo $G' = 119$ kPa³. Este valor es sensiblemente superior al predicho por los modelos mecánicos pero tampoco explica de forma satisfactoria los resultados experimentales.

³ Para este cálculo se ha hecho uso del modelo multipolar entre partículas magnetizables de CLERCX Y BOSSIS (1995). En concreto se ha utilizado el dato de $\alpha = 50$ de la Tabla 1 de dicho artículo.

Sin embargo, en materiales de baja permeabilidad, como son por ejemplo las ferritas de cobalto, las contribuciones multipolares no suelen ser tan importantes. DE GANS Y COLS. (1999a) y VOLKOVA Y COLS. (2000) lo pusieron de manifiesto en sendos estudios sobre ferrofluidos inversos. Como consecuencia, las propiedades reológicas suelen venir determinadas por las características morfológicas de las estructuras inducidas por el campo. La discrepancia encontrada en las suspensiones de ferrita pudiera deberse a la magnetización remanente de las partículas.

Por otro lado, es sabido que la no linealidad magnética así como los efectos de saturación, son importantes a la hora de determinar las propiedades viscoelásticas de FMR (GINDER Y COLS., 1996) incluso para campos magnéticos no muy elevados. Un modelo de saturación local predice una dependencia lineal del módulo de cizalla con el campo magnético externo aplicado: $G' \approx 3\phi\mu_0 M_s H_0$, donde M_s es la magnetización de saturación del sólido. Los resultados se muestran en la Tabla 7.4.

H_0 (kA/m)	Módulo de cizalla (Pa)	
	Hierro	Ferrita
5.94	15227	605
8.91	22841	907
11.88	30506	1211
17.8	45631	1812
23.76	60756	2412
29.7	76137	3023

Tabla 7.4.- Predicciones del módulo almacenamiento según el modelo de saturación local (GINDER Y COLS., 1996) en FMR de ferrita y hierro para diferentes campos magnéticos.

Estos resultados dan el orden de magnitud adecuado para los mayores campos magnéticos estudiados, pero fracasan para los campos menores, en un caso sobreestimando los resultados experimentales (caso del hierro carbonilo) y en el otro infraestimándolos (caso de la ferrita de cobalto). El hecho de que el modelo infraestime los resultados obtenidos en suspensiones de ferritas de cobalto para campos magnéticos pequeños es coherente con la necesidad de incluir una nueva contribución al momento magnético de las partículas, debida una vez más a la remanencia.

7.4. Reología no lineal.

7.4.1. Metodología.

De nuevo, se emplean dos tipos de fluidos magnetorreológicos. Uno de ferrita de cobalto y otro de hierro carbonilo. El medio de dispersión es aceite de silicona (47V20) de viscosidad $0.02 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y densidad $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Rhône Poulenc, Francia). Para minimizar la sedimentación se añaden pequeñas cantidades de gel de sílice (Aerosil 300 suministrado por Degussa, 1.5 % en peso).

Las propiedades en flujo estacionario de cizalla simple se estudiaron con un reómetro de esfuerzo controlado del tipo plato-plato (Haake RS150, Alemania) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El diámetro de los platos es de 20 mm. El campo magnético se aplica en dirección paralela al eje del reómetro. La separación entre platos se fija en 0.1 mm. Todas las suspensiones son suavemente cizalladas durante la aproximación de los platos. Hay que destacar que en geometría plato-plato la velocidad de deformación no es constante en todo el volumen entre los platos por lo que los resultados experimentales debe ser cuidadosamente interpretados.

Suspensiones de ferrita: La fracción de volumen empleada es de 10 %. Con el objeto de evitar problemas de sobre e infrallenado se decidió emplear la misma muestra al estudiar el efecto del campo magnético. Las rampas de esfuerzo se realizaron para tres campos magnéticos: 5.9, 11.9 y 17.8 kA/m. Se tomaron 100 muestras en una rampa de 0 a 200 Pa.

Hierro carbonilo: Se estudiaron de nuevo suspensiones al 10 %. El procedimiento de medida es similar al descrito en §7.2.1. La suspensión se precizalla a 150 Pa durante 60 s y se deja equilibrar durante 180 s en presencia de un campo magnético constante. Después, se aplica una rampa de esfuerzos de cizalla desde 0 a 150 Pa en 300 s. El campo magnético se aplica de forma escalonada incrementando 5.95 kA/m cada 30 s.

A pesar de que existe una gran controversia sobre la definición e incluso existencia de un esfuerzo umbral (BARNES Y WALTERS, 1985; SCOTT BLAIR, 1933), es, sin embargo, una propiedad muy interesante en FMR desde el punto de vista tecnológico. El esfuerzo umbral se puede definir como el esfuerzo crítico por debajo del cual el sistema no fluye en las condiciones experimentales. Existen dos formas de

obtener el esfuerzo umbral de un material: directa e indirecta (NGUYEN Y BOGER, 1992). Los métodos indirectos se usan profusamente en la literatura de FMR. Consisten en la extrapolación de la curva de flujo a velocidades de deformación nulas. Entonces, los valores umbrales se obtienen gráficamente o bien ajustando algún modelo plástico de tipo empírico (habitualmente el de Bingham).

7.4.2. Resultados y discusión.

La Tabla 7.5 muestra los parámetros de ajuste a las curvas de flujo de las ferritas utilizando tres modelos plásticos (GOODWIN Y HUGHES, 2000): modelo de Bingham,

$$\tau = \tau_B + \eta_{pl,B} \dot{\gamma} \tag{7.27}$$

modelo de Herschel-Bulkley,

$$\tau = \tau_{HB} + k \dot{\gamma}^n \tag{7.28}$$

y modelo de Casson

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_C} + \sqrt{\eta_{pl,C} \dot{\gamma}} \tag{7.29}$$

Aquí, τ es el esfuerzo de cizalla, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación, τ_i ($i = B, HB, C$) son los esfuerzos umbrales correspondientes a los modelos de Bingham, Herschel-Bulkley y Casson respectivamente, $\eta_{pl,i}$ ($i = B, C$) son las viscosidades plásticas asociadas a los modelos de Bingham y Casson respectivamente, y finalmente, k es la consistencia del material y n es un índice de fluencia del mismo.

H_0 (kA/m)		0	5.9	11.9	17.8
τ_{Ext1} (Pa)		2.7 (2.025)	3.72 (2.79)	19.36 (14.52)	48.51 (36.38)
τ_{Ext2} (Pa)		2.81 (2.11)	4.68 (3.51)	12.90 (9.68)	48.77 (36.58)
Bingham	τ_B (Pa)	71.75 (53.81)	87.58 (65.69)	107.8 (80.85)	134.4 (100.8)
	$\eta_{pl,B}$ (Pa·s)	0.0457	0.04813	0.05228	0.055
Herschel-Bulkley	τ_{HB} (Pa)	11.31 (8.48)	10.64 (7.98)	9.355 (7.02)	14.86 (11.15)
	k (Pa·s ⁿ)	3.28	10.09	25.51	43.94
	n	0.5034	0.3678	0.2579	0.1955
Casson	τ_C (Pa)	24.31 (18.23)	34.17 (25.63)	45.24 (33.93)	56.8 (42.6)
	$\eta_{pl,C}$ (Pa·s)	0.0314	0.0318	0.0365	0.0510

Tabla. 7.5.- Parámetros de ajuste para suspensiones de ferrita con modelos reológicos plásticos: τ_{Ext1} se obtiene extrapolando a la mínima velocidad de deformación alcanzable con el reómetro. τ_{Ext2} es análogo a τ_{Ext1} pero se obtiene a partir de curvas log-log τ vs. $\dot{\gamma}$. Finalmente τ_B , τ_{HB} y τ_C se obtienen empleando los modelos de Bingham, Herschel-Bulkley y Casson respectivamente, Ecs. (7.27 – 7.29). Entre paréntesis se indican los esfuerzos corregidos multiplicando los experimentales por $3/4$.

Entre paréntesis se representan los esfuerzos corregidos multiplicando los obtenidos mediante el *software* del reómetro, por $\frac{3}{4}$ (VOLKOVA, 1998). Se muestran cinco esfuerzos umbrales: τ_{Ext1} obtenido extrapolando a la menor velocidad de deformación alcanzable en el reómetro, τ_{Ext2} se obtiene de forma similar a τ_{Ext1} pero en representación doble logarítmica de τ vs. γ , y finalmente τ_B , τ_{HB} y τ_C se obtienen de las Ecs. (7.27 - 7.29).

Para esfuerzos inferiores al umbral, la pendiente de la curva $\log \tau$ vs. $\log \gamma$, es muy próxima a 1, típico de un comportamiento cuasielástico (Tabla 7.6).

H_0 (kA/m)	0	5.9	11.9	17.8
Pendiente	0.85 ± 0.18	0.94 ± 0.16	0.81 ± 0.04	0.84 ± 0.04

Tabla. 7.6.- Pendiente de las representaciones log-log τ vs. γ en suspensiones de ferrita por debajo del esfuerzo umbral.

Para todos los campos magnéticos empleados la suspensión muestra un comportamiento fluidificante porque $n < 1$ (v. Tabla 7.5).

El esfuerzo umbral, τ_y , sigue aproximadamente una dependencia cuadrática con el campo (Fig. 7.14) también descrita por otros investigadores en distintos materiales (KIM Y KLINGENBERG, 1994; KLINGENBERG Y COLS., 1991; MARSHALL Y COLS., 1989).

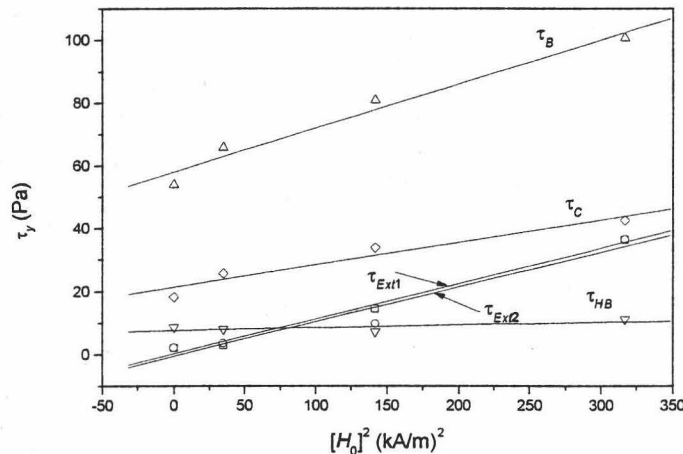


Fig. 7.14.- Esfuerzo umbral, τ_y , en función del campo magnético externo para suspensiones de ferrita de cobalto: τ_{Ext1} se obtiene extrapolando a la menor velocidad de deformación alcanzable con el dispositivo experimental, τ_{Ext2} se obtiene mediante la curva $\log \tau$ vs. $\log \gamma$, y τ_B , τ_{HB} y τ_C , son el esfuerzo umbral de Bingham, Herschel Bulkley y Casson respectivamente.

La Fig. 7.15 muestra las curvas de flujo de las suspensiones de ferrita de cobalto en escala adimensional (τ^* / ϕ vs. Mn) para diferentes campos magnéticos aplicados. Hay que destacar dos aspectos: un claro incremento del esfuerzo adimensional, τ^* , al decrecer Mn y un comportamiento fluidificante. Es decir, se observa un incremento de la viscosidad aparente en presencia de campos magnéticos tanto mayor cuanto menores son las interacciones hidrodinámicas. Con la excepción de la región de Mn pequeños, los datos se pueden ajustar a una función potencial del tipo:

$$\tau^* \propto Mn^{-\Delta} \tag{7.30}$$

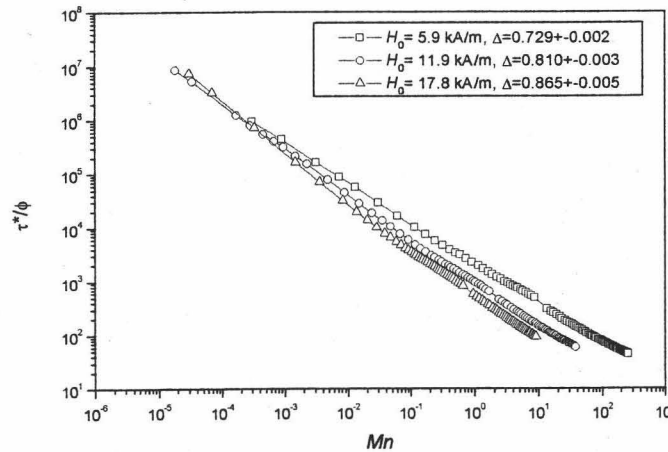


Fig. 7.15.- Curvas de flujo de suspensiones de ferrita de cobalto en magnitudes adimensionales. Fracción de volumen de partículas 10 %. La región de altas velocidades de deformación no fue explorada por limitaciones en el dispositivo experimental. Δ es la pendiente de las curvas.

El valor absoluto de la pendiente de la curva en representación log-log, Δ , recibe el nombre de exponente de fluidez. De la Fig. 7.15 se observa que las pendientes están comprendidas entre -1 y $-2/3$, las cuales son precisamente los valores predichos por los modelos de cadenas (MARTIN Y ANDERSON, 1996) y de agregados esferoidales (HALSEY Y COLS., 1992) respectivamente. Como es de esperar, el comportamiento es tanto más próximo al de Bingham cuanto mayor es el campo externo. Esta pequeña dependencia de Δ con el campo magnético ha sido discutida en otros materiales: FER de sílice (HALSEY Y COLS., 1992), FMR de hierro carbonilo (VOLKOVA Y COLS., 2000) y suspensiones de latex magnético (FELT Y COLS., 1996a).

Esfuerzo umbral.

La Tabla 7.7 muestra el resultado de aplicar diferentes modelos teóricos de esfuerzo umbral, τ_y , a las suspensiones. En todos ellos se hace la hipótesis de partículas esféricas y monodispersas: (1) - (8) corresponden a aproximaciones macroscópicas tomadas de BOSSIS Y COLS. (1997) y LEMAIRE Y COLS. (1996). (9) y (10) son modelos de cadenas de partículas de DE GANS Y COLS. (1999b), finalmente (11) es la predicción obtenida a partir del cálculo de la fuerza de interacción magnética entre dos partículas aisladas (KLINGENBERG Y ZUKOSKI, 1990).

	H_0 (kA/m)			$\tau_y(11.9)/\tau_y(5.9)$	$\tau_y(17.8)/\tau_y(11.9)$
	5.9	11.9	17.8		
τ_{Ext1} (Pa)	2.79	14.52	36.38	5.20	2.51
τ_{Ext2} (Pa)	3.51	9.68	36.58	2.76	3.78
τ_B (Pa)	65.69	80.85	100.8	1.23	1.25
(1)	0.12	0.63	1.72	5.25	2.73
(2)	0.17	0.83	2.22	4.88	2.67
(3)	0.03	0.14	0.33	4.67	2.36
(4)	0.11	0.53	1.40	4.82	2.64
(5)	0.12	0.59	1.60	4.91	2.71
(6)	0.15	0.77	2.07	5.13	2.69
(7)	0.20	1.02	2.75	5.10	2.70
(8)	0.26	1.32	3.49	5.08	2.64
(9)	0.19	0.97	2.57	5.11	2.65
(10)	0.03	0.13	0.35	4.33	2.69
(11)	0.22	1.14	3.12	5.18	2.74

Tabla. 7.7.- Comparación con modelos de esfuerzo umbral en FMR (en Pascales). τ_{Ext1} se obtiene extrapolando a la menor velocidad de deformación alcanzable con el reómetro. τ_{Ext2} se obtiene de la representación $\log \tau$ vs. $\log \dot{\gamma}$. τ_B es el esfuerzo umbral de Bingham. (1) y (3) son los modelos elipsoidales para pequeñas y grandes fracciones de volumen respectivamente. (2) y (4) corresponden a la aproximación $\beta=1$ en (1) y (3) respectivamente. (5) y (7) representan las predicciones del modelo de cilindros y láminas respectivamente. (6) y (8) son las aproximaciones a $\beta=1$ en los modelos de cilindros y láminas respectivamente. (9) es el modelo de cadenas de deformación afin. (10) es el modelo de varillas de cuentas y finalmente (11) es la predicción del modelo de dos esferas.

(1): La suspensión se supone estructurada en agregados esferoidales -de partículas- de razón de aspecto 0.1. La fracción de volumen de la suspensión, ϕ , se supone pequeña, y la de las partículas en los agregados, ϕ_a , se supone 0.64. Para el

cálculo de la permeabilidad de los agregados, μ_a , se utiliza una teoría de campo medio (MAXWELL-GARNETT, 1904, 1906). El esfuerzo umbral se obtiene del máximo de la siguiente ecuación:

$$\frac{\tau}{\mu_c H_0^2} = \frac{1}{2} \frac{\phi}{\phi_a} \mu_a^* \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\frac{1}{(1+\gamma^2)(1+\mu_a^* n_1)} + \frac{\gamma^2}{(1+\gamma^2)(1+\mu_a^* n_2)} \right) \quad (7.31)$$

donde

$$\mu_a^* \equiv \frac{\mu_a}{\mu_c} - 1 \quad (7.32)$$

Aquí μ_c es la permeabilidad del medio de dispersión, θ es el ángulo formado por el eje mayor del agregado y el campo magnético externo \vec{H}_0 , γ es la deformación y n_1 (n_2) es el factor de demagnetización del esferoide en la dirección de su eje mayor (menor).

(2): En este caso se aplica el modelo (1) suponiendo $\mu_p \gg \mu_c$, donde μ_p es la permeabilidad de las partículas.

(3): Las suposiciones del modelo son las mismas que en el (1) ampliando los límites de aplicabilidad a suspensiones concentradas. Para ello son necesarios algunos cambios:

$$\mu_a \rightarrow \mu_a(\phi_a), H_0 \rightarrow H = \frac{H_0 \mu_0}{\mu(\phi)}, \mu_c \rightarrow \mu(\phi) \text{ y } \mu_a^* \rightarrow \mu_{a,m}^* \quad (7.33)$$

La suspensión se supone con forma de lámina delgada perpendicular a la dirección del campo magnético. H es el campo magnético interno en la suspensión y $\mu_{a,m}^*$ es la estimación de campo medio de μ_a^* .

El esfuerzo umbral es:

$$\tau_y = 0.325 \cdot \mu_c H^2 \frac{\phi}{\phi_a} \frac{\mu(\phi)}{\mu_c} \mu_{a,m}^* \left(\frac{1}{1+\mu_{a,m}^* n_2} - \frac{1}{1+\mu_{a,m}^* n_1} \right) \quad (7.34)$$

(4): Igual que (3) pero con $\mu_p \gg \mu_c$.

(5) y (7): La suspensión se supone estructurada en cilindros o láminas respectivamente. Se supone de nuevo que $\phi_a = 0.64$.

El esfuerzo umbral es:

$$\tau_y = 0.325 \cdot \mu_c H^2 (\mu_a^*)^2 \frac{\phi_s (1-\phi_s)}{C + \mu_a^* (1-\phi_s)} \quad (7.35)$$

Aquí $\phi_s \equiv \frac{\phi}{\phi_a}$. $C = 1$ para bandas y $C = 2$ para cilindros.

(6) y (8) corresponden al (5) y (7) respectivamente con $\mu_p \gg \mu_c$.

(9): La suspensión se supone estructurada en cadenas de partículas simples que conectan los platos. Estas cadenas no interactúan entre sí y sufren deformaciones afines en presencia del flujo de cizalla. El esfuerzo en las suspensiones está dominado por las interacciones entre partículas. Sólo se considera la contribución dipolar a la interacción magnética entre las partículas.

Para el caso de suspensiones de ferritas el esfuerzo umbral es:

$$\tau_y = 1.11 \cdot \phi \mu_c \beta^2 H_0^2 \quad (7.36)$$

(10): Este modelo se basa en las mismas hipótesis que (9) excepto que durante el flujo no se hace la restricción de deformación afin: se considera entonces un hueco (*gap*) entre la primera y segunda partícula mientras que el resto permanecen en contacto. Para suspensiones de ferritas de cobalto en un reómetro plato-plato de *gap* 10^{-4} m, la deformación crítica asociada a la ruptura es 0.051 y por tanto, el esfuerzo umbral,

$$\tau_y = 0.15 \cdot \phi \mu_c \beta^2 H_0^2 \quad (7.37)$$

(11): En este modelo las suspensiones se suponen estructuradas en cadenas de partículas que conectan los platos. Se supone que la fuerza necesaria para romper una cadena es la misma que la necesaria para separar dos partículas aisladas. Se supone además aditividad de fuerzas.

El esfuerzo umbral se puede escribir:

$$\tau_y = 18 \cdot \phi \mu_c \beta^2 H_0^2 f_m \quad (7.38a)$$

$$f_m = \max \left\{ -\frac{\cos^4 \theta}{16} [(2f_{II} + 2f_{\Gamma}) \cos^2 \theta \sin \theta - f_{\perp} \sin^3 \theta] \right\} \quad (7.38b)$$

Aquí f_{II} , f_{\perp} y f_{Γ} son las funciones multipolares descritas por KLINGENBERG Y ZUKOSKI (1990).

Del estudio de la Tabla 7.7 se observa que las predicciones teóricas siempre infraestiman los resultados experimentales al igual que sucedía en §7.3. A nuestro

juicio, los modelos presentan dos fuertes limitaciones. Por un lado, no explican la existencia de un esfuerzo umbral en ausencia de campo magnético; y por otro lado sólo consideran la contribución dipolar de la interacción magnética. Si se comparan las predicciones de los cocientes relativos de los esfuerzos umbrales para diferentes campos, se observa que los modelos sólo explican adecuadamente los τ_{Ext1} (v. Tabla 7.7).

El modelo de cadenas de esferoides, descrito en §7.3.1, puede ser adaptado para explicar los esfuerzos umbrales en FMR sometidos a campos magnéticos externos. Bajo la hipótesis de cadenas no interactuantes, y haciendo uso de la Ec. (7.24) se tiene:

$$\tau_y = 2\phi_s \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 \mu_0 \mu_{c,r} \left[\frac{\mu_{a,r} - \mu_{c,r}}{\mu_{c,r} + (\mu_{a,r} - \mu_{c,r}) n_1} \right]^2 H_0^2 f_m \quad (7.39)$$

donde f_m se define como

$$f_m = \max \left[\frac{\cos^4 \theta}{16} (4 \operatorname{sen} \theta \cos^2 \theta - \operatorname{sen}^3 \theta) \right] = 0.057 \quad (7.40)$$

Como era de esperar, si se hace $d_1/d_2 = 1$ y $n_1 = 1/3$, se obtiene el esfuerzo umbral para cadenas de esferas: Ec. (7.37). Al igual que sucede en la predicción de los módulos de almacenamiento, la Ec. (7.38) infraestima los resultados experimentales para cualquier valor de d_1/d_2 dado $\phi_a = 0.64$. Los resultados son tanto peores cuanto mayor es la razón de aspecto de los agregados.

Debido a las restrictivas hipótesis realizadas sobre la microestructura de las suspensiones, es de esperar que los resultados experimentales sean mejor explicados empleando teorías que consideren estructuraciones más complejas como ya se discutió en el estudio dinámico (v. §7.3). La formación de cadenas de partículas es una simplificación muy fuerte. CONRAD Y COLS. (1991) desarrollaron un modelo que considera estructuras columnares. Con este objeto, multiplicaron por un factor constante, A_s (>1) las predicciones del modelo de cadenas de esferas. El esfuerzo umbral que se obtiene es:

$$\tau_y = 44.11 \cdot A_s \phi \mu_c \beta^2 H_0^2 \cdot \max \left\{ \text{Exp} \left\{ \left[14.84 - 6.16 \left(\frac{r}{a} \right) \right] \beta^2 \right\} \sqrt{\left(\frac{a}{r} \right)^{-8} - 4 \left(\frac{a}{r} \right)^{-10}} \right\} \quad (7.41)$$

donde r es la distancia entre centros y a es el radio de las partículas. Empleando este modelo con un factor de $A_s = 20$ y suponiendo que $r = 2a$, se obtienen los resultados de la Tabla 7.8. Parece por tanto que la estructuración es mucho más compleja que la comúnmente supuesta estructuración en cadenas de partículas.

H_0 (kA/m)	5.9	11.9	17.8
τ_{Ext1} (Pa)	2.79	14.52	36.38
Modelo (Pa)	2.75	13.81	37.16

Tabla. 7.8.- Predicciones del modelo de CONRAD Y COLS. (1991) en suspensiones de ferrita. El FMR se estructura en columnas de esferas alineadas con el campo magnético.

Es importante notar que la inclusión de efectos de saturación en las partículas a campos medios no explica satisfactoriamente los esfuerzos umbrales obtenidos experimentalmente pues los sobreestima en todos los casos. En la Tabla 7.9 se muestran los resultados del modelo de GINDER Y COLS. (1996). Según este modelo, el esfuerzo umbral se puede estimar a partir de:

$$\tau_y = \sqrt{6} \phi \mu_0 M_s^{1/2} H_0^{3/2} \quad (7.42)$$

donde M_s es la magnetización de saturación de las partículas.

H_0 (kA/m)	5.9	11.9	17.8
τ_{Ext1} (Pa)	2.79	14.52	36.38
Modelo (Pa)	73.22	207.63	379.84

Tabla. 7.9.- Predicciones del modelo de GINDER Y COLS. (1996) incluyendo regiones de saturación magnética en las zonas polares. Suspensiones de ferrita de cobalto.

Como conclusión, las suspensiones de ferritas de cobalto presentan un esfuerzo umbral que no es adecuadamente explicado por modelos microscópicos, ya sean con

unidades esferoidales, cilíndricas, laminares o de cadenas. Los efectos de saturación no parecen justificar tampoco la discrepancia teoría-experimento. Sin embargo, la estructuración en columnas de partículas predice cualitativamente los resultados experimentales.

En suspensiones de hierro carbonilo el comportamiento es bastante diferente ya que los resultados teóricos sobreestiman a los experimentales. Los resultados se presentan en la Tabla 7.10.

H_0 (kA/m)	0	5.9	11.9	17.8	23.76	29.7
τ_{Ext1} (Pa)	1.39	5.06	9.32	14.80	24.16	43.54
Modelo afin (modelo n° 9) (Pa)	0	4.6	18.2	40.1	70.0	108.1

Tabla. 7.10.- Comparación del esfuerzo umbral experimental con las predicciones del modelo de cadena afin en suspensiones de hierro carbonilo al 10 %.

A diferencia del comportamiento de las suspensiones de ferrita, cabe esperar que debido a las fuertes interacciones magnéticas entre partículas se induzca la formación de estructuras fuertemente dependientes de las interacciones multipolares de corto alcance. Sin embargo, la sobreestimación encontrada no es nueva: BOSSIS Y COLS. (1997) discutieron que es necesario un enfoque microscópico que considere las posiciones relativas de las partículas en los agregados, y en definitiva interacciones multipolares para explicar los datos experimentales en materiales de alta permeabilidad dispersos en medios no polares¹.

Curvas de flujo.

Finalmente, en las Figs. 7.16a y 7.16b se muestran las curvas de flujo adimensionales en suspensiones de ferritas de cobalto y de hierro carbonilo respectivamente. El comportamiento en flujo es coherente con los resultados obtenidos del estudio del esfuerzo umbral. Sólo en el caso de las suspensiones de hierro carbonilo cabe esperar un colapso de los datos con las predicciones del modelo de cadenas de

¹ Tanto la sedimentación de las partículas como el posible deslizamiento en paredes son también compatibles con los resultados experimentales correspondientes a las suspensiones de hierro (Tabla 7.10).

partículas (Fig. 7.16b). Los modelos de cadenas empleados en este trabajo son los de MARTIN Y ANDERSON (1996) y DE GANS Y COLS. (1999b). La diferencia entre ambos reside en el cálculo de la fuerza hidrodinámica ejercida sobre las partículas durante el flujo: el primero hace uso de la aproximación de Stokes mientras que el último de la de Dhont.

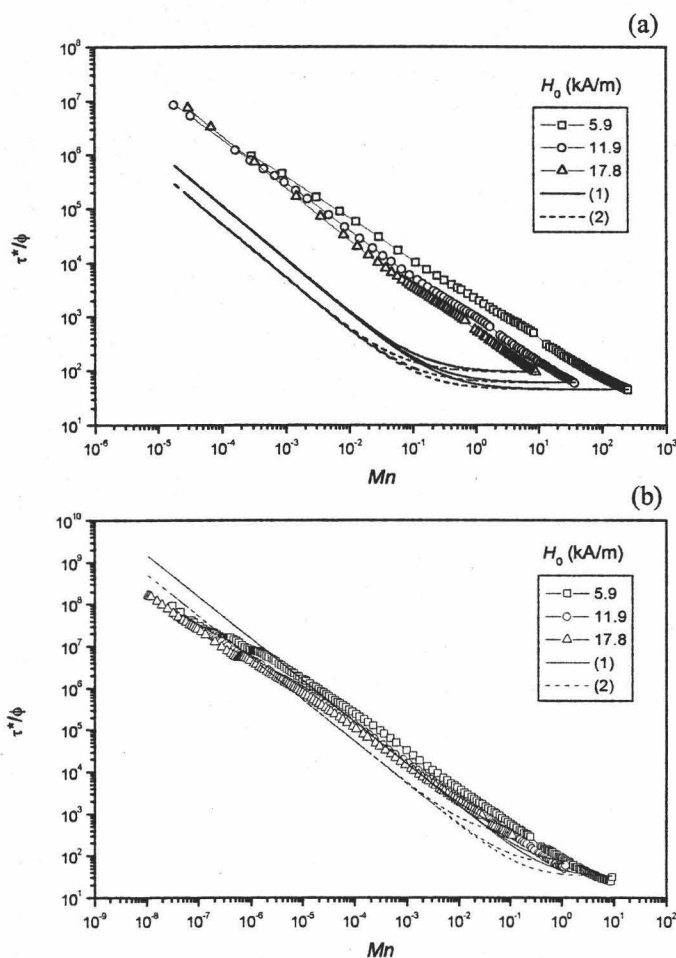
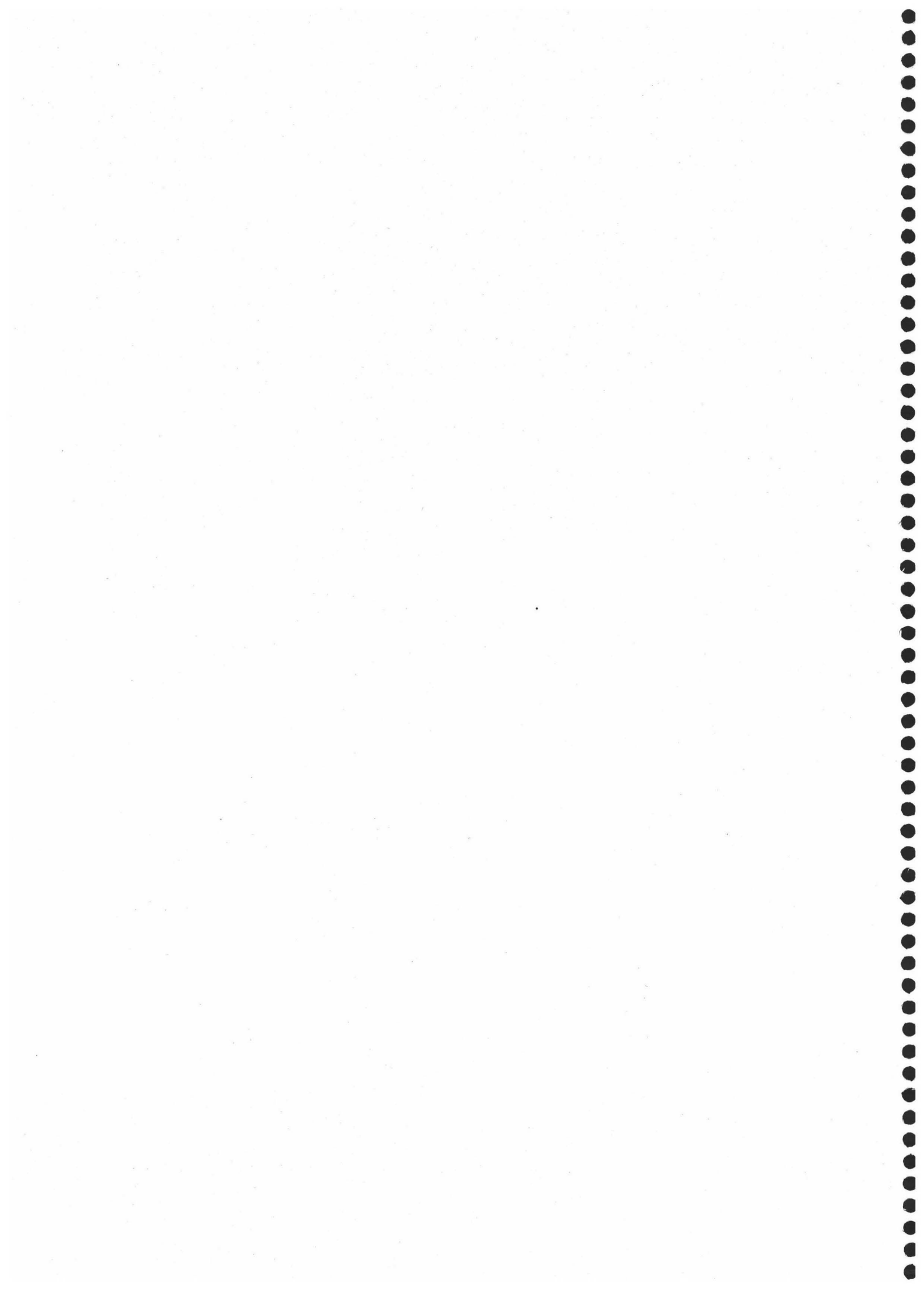


Fig. 7.16.- Comparación con los modelos de cadenas de las curvas de flujo de ferritas de cobalto (a) y hierro carbonilo (b). (1).- de MARTIN Y ANDERSON (1996), (2).- de DE GANS Y COLS. (1999b). Fracción de volumen de partículas 10 %.

En conclusión, las suspensiones de ferrita muestran esfuerzos umbrales que se explican satisfactoriamente por modelos de columnas como el de CONRAD Y COLS. (1991). Estos resultados se confirman en el estudio en flujo pues los modelos de cadenas no ajustan los datos experimentales. Al contrario, suspensiones de hierro

carbonilo muestran esfuerzos umbrales inferiores a los teóricos si el campo magnético aplicado es suficientemente grande. Una aproximación microscópica para explicar este resultado fue sugerida por BOSSIS Y COLS. (1997). Por otro lado, el comportamiento en flujo de FMR de hierro es adecuadamente explicado mediante modelos de cadenas de partículas.



CAPÍTULO 8

Conclusiones

En este trabajo se ha descrito un procedimiento de síntesis de partículas coloidales, esféricas y monodispersas de ferritas de cobalto. Posteriormente se han caracterizado sus propiedades magnéticas globales, eléctricas, y energéticas superficiales. A continuación se ha estudiado la estabilidad de suspensiones acuosas de este material, procediendo a su interpretación en términos de las diversas contribuciones a la energía de interacción entre las partículas en suspensión. Finalmente se estudiado el comportamiento reológico de las suspensiones en medio acuoso y no acuoso.

Se pueden sintetizar las aportaciones más destacables en las siguientes conclusiones:

1.- Se ha puesto a punto un procedimiento de síntesis de partículas magnéticas multidominio de ferritas de cobalto de forma esférica y razonablemente monodispersas. La oxidación del Fe (II) de la disolución inicial mediante oxígeno atmosférico disuelto conlleva una mayor polidispersión en las partículas, por lo que este proceso ha de ser evitado manteniendo las disoluciones en atmósfera de nitrógeno.

La concentración inicial de los reactivos de la síntesis es determinante en el tamaño y polidispersión de las partículas obtenidas. Mediante el método de coprecipitación se obtienen partículas magnéticas de diámetro medio entre 500 y 900 nm. Se abren así nuevas posibilidades en la preparación de FMR más estables y por tanto con mayores prestaciones tecnológicas. El bajo rendimiento (4.4 g de ferrita por litro de disolución inicial) es el inconveniente más notable del método de síntesis.

2.- El estudio de la composición química por absorción atómica revela un déficit en cobalto, así como un exceso de oxígeno. La explicación propuesta consiste en la posible coexistencia de dos fases cristalinas: una de ferrita mixta de Co-Fe y otra de

magnetita. El exceso de oxígeno se atribuye a la posible adsorción de agua, lo que es compatible con la baja densidad de las partículas.

La determinación de la composición química superficial corrobora la hipótesis de la presencia de agua adsorbida al encontrarse un exceso de oxígeno superior al medido mediante absorción atómica. Además, se observa un déficit de cobalto todavía mayor al encontrado mediante la técnica de absorción atómica. Este hecho se justifica por la posible adsorción sobre goetita (u otros óxidos de hierro superficiales), eliminada en el proceso de sedimentación magnética.

El estudio cristalográfico revela la probable existencia de dos fases: ferrita mixta de Fe-Co y magnetita. El difractograma de rayos X de la muestra en forma pulverulenta mediante el método de Debye-Scherrer no permite discernir entre las diferentes ferritas que pudieran constituir el sólido.

3.- Las ferritas de cobalto tienen comportamiento ferrimagnético, que participa del carácter blando y duro simultáneamente.

Su magnetización de saturación es inferior a la bibliográfica. Se proponen varias explicaciones:

- i).- existencia de una capa superficial no magnética.
- ii).- adsorción de goetita en superficie.

La presencia de maghemita y magnetita en coexistencia con la ferrita de cobalto justifica que la magnetización de saturación experimental sea superior a la calculada suponiendo que el material sintetizado sólo contuviera ferrita de cobalto.

4.- Se ha comprobado que la estructuración interna de los fluidos magnetorreológicos al aplicar un campo magnético externo es sensible a la existencia o no de histéresis en el material que constituye la fase magnética.

Se ha encontrado un máximo de permeabilidad magnética a fracciones de volumen pequeñas independientemente de la histéresis de la fase magnética. Este se ha explicado por la estructuración de la suspensión a campos magnéticos pequeños.

La teoría de Maxwell-Garnett para partículas esféricas permite explicar el comportamiento de la permeabilidad inicial en función de la fracción de volumen de sólidos para los dos materiales utilizados (ferritas sintetizadas y hierro carbonilo). La

extensión de la teoría a partículas esféricas predice cualitativamente la estructura de la suspensión en presencia del campo aplicado.

Por último, la existencia de un máximo en la curva de permeabilidad en sólidos no estructurados se asocia al movimiento de las partículas en la matriz elastomérica.

5.- Los iones determinantes del potencial eléctrico interfacial de la ferrita de cobalto son H^+ y OH^- , de modo que el punto isoeléctrico de las partículas de ferrita de cobalto se halla en un valor de pH de 6.7. Se encuentra que los iones Na^+ , Cl^- y NO_3^- son iones indiferentes para el potencial eléctrico interfacial.

La determinación de las componentes de la energía libre superficial indica que se trata de un material monopolar, electrón-donante e hidrofílico.

6.- La sedimentación resulta determinante en el comportamiento de las suspensiones. La velocidad de sedimentación depende del pH, de la fuerza iónica del medio acuoso y del campo magnético aplicado.

Suspensiones con pH próximo al punto isoeléctrico sedimentan más rápidamente.

Para fuerzas iónicas elevadas se observa una reestabilización del sistema no explicable mediante la teoría DLVO clásica.

El efecto del campo magnético en dirección vertical tiene un carácter estabilizante para una concentración de partículas superior a 0.7 g/l. Este fenómeno se explica por la posible floculación en el mínimo secundario que aparece como consecuencia de la interacción magnética entre partículas en suspensión.

La suspensión presenta memoria magnética como consecuencia de la magnetización remanente de las partículas sometidas a campos magnéticos elevados.

7.- Las investigaciones reológicas permiten obtener información sobre la estabilidad de las suspensiones acuosas de ferritas de cobalto.

Las suspensiones acuosas de ferritas de cobalto presentan un comportamiento fluidificante en el rango de pH estudiado (3 – 10), si bien la viscosidad es máxima en las suspensiones con pH próximo al del punto isoeléctrico. Existe una buena correlación

entre el potencial electrocinético (o potencial ζ) y las propiedades reológicas en régimen de flujo estacionario.

El estudio reológico en régimen transitorio muestra que la suspensión sedimenta más lentamente en presencia de un campo magnético externo aplicado en dirección vertical (paralela al eje del reómetro). Este resultado es coherente con las medidas de turbidez en presencia de campo magnético. El modelo de Kelvin-Voigt con un solo elemento ajusta satisfactoriamente tanto a las curvas de fluencia como a las de recuperación en ausencia y presencia de campo magnético.

El comportamiento es más elástico en la proximidad del pH correspondiente al punto isoeléctrico y/o en presencia de un campo magnético externo. En el segundo caso, el comportamiento es tanto más elástico cuanto más prolongado es el tiempo de aplicación del campo magnético.

Independientemente de la presencia o no de un campo magnético externo aplicado, el potencial electrocinético juega un papel fundamental en el carácter viscoelástico de suspensiones magnetorreológicas acuosas.

8.- Las suspensiones no acuosas de ferrita de cobalto presentan un comportamiento atípico a campos magnéticos pequeños (< 15 kA/m): tanto el esfuerzo umbral como el crítico disminuyen al aumentar el campo, en oposición al clásico efecto magnetorreológico.

Los oscilogramas en barrido de amplitudes de esfuerzo de los FMR de ferrita de cobalto en medio no acuoso muestran una tendencia monótonamente decreciente del módulo de almacenamiento, independientemente del campo magnético aplicado.

La dependencia del módulo de almacenamiento con la frecuencia de excitación mecánica es menos acusada cuanto mayor es el campo magnético externo.

A diferencia de lo que cabe esperar en FMR de baja permeabilidad, como son los ferrofluidos inversos, los modelos microestructurales en aproximación dipolar no predicen adecuadamente el módulo de almacenamiento de las suspensiones no acuosas de ferritas de cobalto, posiblemente debido a la remanencia de las partículas.

En suspensiones de hierro carbonilo las interacciones multipolares de corto alcance determinan tanto el comportamiento viscoelástico como el esfuerzo umbral.

El esfuerzo umbral de las suspensiones no acuosas de ferrita de cobalto se explica satisfactoriamente mediante un modelo de agregados en forma de columnas en la dirección del campo magnético externo.

Los modelos de cadenas de partículas explican el comportamiento en flujo de las suspensiones de hierro carbonilo, no así las de ferritas de cobalto en coherencia con el párrafo anterior.

Se pueden resumir en dos las aportaciones más importantes de este trabajo:

i) Se ha encontrado que es posible estabilizar una suspensión en campo magnético bajo condiciones experimentales concretas, en medio acuoso y sin necesidad de emplear repulsión estérica. La extensión de la teoría DLVO para tener en cuenta la interacción magnética entre los momentos inducidos en las partículas permite explicar los resultados experimentales mediante la floculación en mínimo secundario. Este hallazgo, abre nuevas posibilidades en el campo de la estabilidad de fluidos magnetorreológicos iónicos.

ii) Por otro lado, se ha demostrado que es posible preparar fluidos magnetorreológicos sensibles a campos magnéticos pequeños con un efecto contrario al clásico efecto magnetorreológico: aumento del esfuerzo umbral al disminuir el campo magnético externo. Estos nuevos fluidos magnetorreológicos pueden optimizarse empleando partículas de alta magnetización remanente, y abren nuevas posibilidades en las aplicaciones tecnológicas que hagan uso de campos magnéticos pequeños y requieran altas prestaciones.

Algunos temas quedan abiertos a futuras investigaciones:

- Estudio de la estabilidad de las suspensiones a mayores fracciones de volumen. En este caso las interacciones magnéticas multipolares de corto alcance deberían tenerse en cuenta en el cálculo del potencial de interacción.
 - Control simultáneo de la forma, tamaño y magnetización remanente de las partículas obtenidas por coprecipitación química mediante variaciones en la concentración de los reactivos.
 - Estudio reológico en medio no acuoso para configuraciones geométricas del reómetro que permitan mantener una velocidad de deformación constante en
-

la suspensión manteniendo constante el tamaño de las estructuras inducidas por el campo en todo el volumen.

- Estudio del efecto de aditivos estabilizantes sobre las propiedades reológicas de las suspensiones, en ausencia de campo magnético aplicado, y especialmente para el caso de que estén constituidas por partículas de elevada magnetización remanente.
-

CAPÍTULO 9

Bibliografía

- AHN, K. H., KLINGENBERG, D. J., (1994), *J. Rheol.*, **38** (3), 713.
- ARSHINKOV, I., PESHER, P., TSURNORECHKI, O., (1961), *Irz. Nauchnoizsled. Inst. Kinematogr. Radio*, Sofia, **3**, 31.
- ASADA, S., (1984), *Nippon Kagaku Kaishi*, 1372.
- ASADA, S., (1985), *Nippon Kagaku Kaishi*, 22.
- ASHOUR, O., ROGERS, C. A., KORDONSKY, W. L., (1996), *J. Intelligent Mater. Systems and Structures*, **7**, 123.
- AYERS, J. W., STEPHENS, R., A., (1962a), patente EE.UU. 3.015.627.
- AYERS, J. W., STEPHENS, R., A., (1962b), patente EE.UU. 3.015.628.
- BABOR, J. A., IBARZ J., (1935), "*Química General Moderna*", Marín, Madrid.
- BAES, JR., MESMER, R. E., (1976), "*The Hydrolysis of Cations*", John Wiley & Sons, Nueva York.
- BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K., (1989), "*An Introduction to Rheology*", Elsevier, Amsterdam.
- BARNES, H. A., WALTERS, K., (1985), *Rheol. Acta*, **24**, 323, 26.
- BAR-YOSEF, B., POSNER, A. M., QUIRK, J. P., (1975), *J. Soil Sci.*, **26**, 1.
- BASOLO, F., PEARSON, R. G., (1958), "*Mechanisms of Inorganic Reactions*", Wiley & Sons, Nueva York.
- BATE, G., (1975), "*Oxides for Magnetic Recording*" en "*Magnetic oxides: Part II*", (Ed. Craik, D. J.), Wiley, Nueva York.
- BAUDISCH, O., (1933a), patente EE.UU. 1.894.749.
- BAUDISCH, O., (1933b), patente EE.UU. 1.894.750.
- BAUDISCH, O., BASS, L. W., (1922), *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **55**, 2698.
- BAUDISCH, O., MAYER, P., (1920), *Biochem. Z.*, **107**, 8.
- BAUDISCH, O., WELO, L. A., (1924), *Journ. Biol. Chem.*, **61**, 263.
- BELLEVILLE, P., JOLIVET, J. P., TRONC, E., LIVAGE, J., (1992), *J. Colloid Interface Sci.*, **150**, 453.
-

- BOSSIS, G., CLERCX, H., GRASSELLI, Y., LEMAIRE, E., (1994), *Int. J. Mod. Phys. B*, **8**, 20, 2747.
- BOSSIS, G., LEMAIRE, E., VOLKOVA, O., CLERCX, H., (1997), *J. Rheol.*, **41** (3), 687.
- BOZORTH, R. M., (1951), "*Ferromagnetism*", D van Nostrand Company Inc., Nueva Jersey.
- BRAILSFORD, F., (1966), "*Physical Principles of Magnetism*", D van Nostrand Company Ltd., Londres.
- BROOKS, D., GOODWIN, J., HJELM, C., MARSHALL, L., ZUKOSKI, C., (1986), *Colloids and Surfaces*, **18**, 293.
- BROWN, T. L., LEMAY, H. E., BURSTEN, B. E., (1993), "*Química*", Prentice-Hall Hispano Americana, Ciudad de México.
- CAMRAS, M., (1954), patente EE.UU. 2.694.656.
- CARLSON, J. D., SPENCER, B. F., (1996), *Proc 3rd Int. Conf. on Motion and Vibration Control.*, **3**, 35.
- CARLSON, J. D., WEISS, K. D., (1995), patente EE.UU. 5.382.373.
- CHEN, H. Y., HILLER, D. M., HUDSON, J. E., WESTENBROEK, C. J. A., (1984), *IEEE Trans. Magn. Mag.*, **20**, 24.
- CHUBACHI, R., TAMAGAWA, N., (1984), *IEEE Trans. Mag.*, **20**, 45.
- CLERCX, H. J. H., BOSSIS, G., (1995), *J. Chem. Phys.*, **103** (21), 9426.
- CONRAD, H., CHEN, Y., SPRECHER, A. F., (1991), *Proc. 3rd Int. Conf. on ERF.*, (Ed. Tao, R.), World Scientific, Illinois.
- CORNELL, R. M., (1988), *Clay Miner.*, **23**, 329.
- CORNELL, R. M., GIOVANOLI, R., (1988), *Polyhedron.*, **7**, 385.
- CORNELL, R. M., GIOVANOLI, R., SCHNEIDER, W., (1992), *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **53**, 73.
- COUARRAZE, G, GROSSIORD, J. L., (1983), "*Initiation à la Rheologie*", Technique et documentation. Lavoisier, París.
- CUTILLAS, S., (1996), Tesis doctoral, Universidad de Niza-Sophia Antipolis.
- DAVID, I., WELCH, A., (1956), *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1642.
- DE GANS, B. J., BLOM, C., PHILIPSE, A. P., MELLEMA, J., (1999a), *Phys. Rev. E*, **60**, 4518.
- DE GANS, B. J., HOEKSTRA, H., MELLEMA, J., (1999b), *Faraday Disc.*, **112**, 209.
-

- DE VICENTE, J., DELGADO, A. V., PLAZA, R. C., DURÁN, J. D. G., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., (2000), *Langmuir*, **16**, 7954.
- DE VICENTE, J., DURÁN, J. D. G., DELGADO, A. V., (2001), *Colloids and Surfaces*, en prensa.
- DÍAZ, M., ROIG, A., (1972), "*Química Física*", Alhambra, Madrid.
- DOI, M., EDWARDS, S. F., (1986), "*The Theory of Polymer Dynamics*", Clarendon Press, Oxford, p. 72.
- DUKHIN, S. S., (1971), "*Dielectric properties of disperse systems*" en "*Surface and Colloid Science*", (Ed. Matijević, E), Wiley, Nueva York.
- DURÁN, J. D. G., (1994), Tesis doctoral, Universidad de Granada.
- DURÁN, J. D. G., GUINDO, M. C., DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., (1995), *Langmuir*, **11**, 3648.
- DURÁN, J. D. G., ONTIVEROS, A., DELGADO, A. V., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., CHIBOWSKI, E., (1996), *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**, 847.
- ELIMELECH, M., (1995), "*Particle Deposition and Aggregation*", Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford.
- ELMORE, W. C., (1938), *Phys. Rev.*, **54**, 309.
- FELT, D. W., HAGENBÜCHLE, M., LIU, J., RICHARD, J., (1996a), *J. Intelligent Mater. Sys. Str.*, **7**, 589.
- FELT, D. W., HAGENBÜCHLE, M., LIU, J., RICHARD, J., (1996b), *Proc. 5th Int. Conf. on ERF, MRS and Associated Technology*, (Ed. Bullough, W. A.), World Scientific, Sheffield.
- FOISTER, R., (1997), patente EE.UU. 5.667.715.
- FOWKES, F. M., (1962), *J. Phys. Chem.*, **66**, 382.
- FOWKES, F. M., (1964), *J. Phys. Chem.*, **56**, 40.
- FOWKES, F. M., RIDDLE, F. L., PASTOR, W. E., WEBER, A., (1990), *Colloids and Surfaces*, **43**, 367.
- GAVIN, H. P., HANSON, R. D., (1998), *Proc. 2nd World Conference on Structural Control*, (June 28 – July 1).
- GINDER, J. M., (1996a), *Encyclopedia of Applied Physics*, **16**, 487.
- GINDER, J. M., (1996b), patente EE.UU. 5.549.837.
- GINDER, J. M., (1998), *MRS Bulletin*, **23**, 26.
-

- GINDER, J. M., DAVIS, L. C., ELIE, L. D., (1996), *Int. Journal of Mod. Phys. B*, **10**, 23, 3293.
- GIRIFALCO, L. A., GOOD, R. J., (1957a), *J. Phys. Chem.*, **61**, 904.
- GIRIFALCO, L. A., GOOD, R. J., (1957b), *J. Phys. Chem.*, **62**, 304.
- GOLDSCHMIDT, V. M., (1958), "*Geochemistry*", Claredon, Oxford.
- GOOD, R. J., (1967), *Wetting*, Bristol: Symposium Bristol, Inglaterra, SCI Monograph n° 25.
- GOOD, R. J., (1993), "*Contact Angle, Wettability and Adhesión*", (Ed. Mittal, K. L.), VSP, Utrecht.
- GOODWIN, J. W., HUGHES, R. W., (2000), "*Rheology for Chemist*", Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- GOODWIN, J. W., MARKHAM, G. M., VINCENT, B., (1997), *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1961.
- GOTO, H., AKASHI, G., (1962), patente EE.UU. 3.047.428.
- GRAHAME, D. C., (1947), *Chem. Rev.*, **41**, 441.
- GRASELLI, Y., (1993), Tesis doctoral, Universidad de Niza-Sophia Antipolis.
- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., (1984), "*Chemistry of the Elements*", Pergamon Press Plc., Oxford.
- GREGORY, J., (1981), *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 138.
- GRIBANOV, N. M., BIBIK, E. E., BUZUNOV, O. V., NAUMOV, V. N., (1990), *J. Mag. Mag. Mag.*, **85**, 7.
- GULLEY, G. L., TAO, R., (1993), *Phys. Rev. E*, **48**, (4), 2744.
- HALSEY, T. C., MARTIN, J. E., ADOLF, D., (1992), *Phys. Rev. Lett.*, **68** (10), 1519.
- HALSEY, T. C., TOOR, W., (1990), *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2820.
- HAMDEH, H. H., HO, J. C., OLIVER, S. A., WILEY, R. J., KRAMER, J., CHEN, Y. Y., LIN, S. H., YAO, Y. D., DATURI, M., BUSCA, G., (1995), *IEEE Trans. Mag.*, **31** (6), 3808.
- HANEDA, K., (1983), *Can. J. Phys.*, **65**, 1233.
- HARTSOCK, D. L., NOVAK, R. F., CHAUNDY, G. J., (1991), *J. Rheol.*, **35**, 7, 1305.
- HAYES, C., (1975), *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 2, 239.
- HENRY, D. C., (1931), *Proc. Roy. Soc.*, **A133**, 106.
- HERPIN, A., (1968), "*Theorie du Magnétisme*", Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclai.
- HESS, P. H., PARKER, P. H., (1966), *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1915.
-

- HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R., (1997), "*Principles of Colloid and Surface Chemistry*", Marcel Dekker Inc., Nueva York.
- HOLTON, W. C., (1993), *Photonics Spectra*, Abril, 29.
- HUNTER, R. J., (1981), "*Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*", Academic Press, Londres.
- HUNTER, R. J., (1987), "*Foundations of Colloid Science*", Vol. I, Clarendon Press, Oxford.
- HUNTER, R. J., (1989), "*Foundations of Colloid Science*", Vol. II, Clarendon Press, Oxford.
- HUNTER, R. J., (1994), "*Introduction to Modern Colloid Science*", Oxford University Press, Oxford.
- IWASAKI, I., COOKE, S. R. B., KIM, Y. S., (1962), *Trans AIME.*, **223**, 113.
- JANCZUK, B., CHIBOWSKI, E., BIALOPIOTROWICZ, T., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., (1989), *Colloids and Surfaces*, **35**, 41.
- JESCHKE, J. C., (1954), patente Alemania 8.684.
- JILES, D., (1991), "*Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*", Chapman & Hall, Londres.
- JOHNSON, S. B., FRANKS, G. V., SCALES, P. J., BOGER, D. V., HEALY, T. W., (2000), *Int. J. Miner. Process.*, **58**, 267.
- JOLIVET, J. P., BELLEVILLE, P., TRONC, E., LIVAGE, J., (1992), *Clays Clay Minerals*, **40**, 531.
- JOLIVET, J. P., MASSART, R., FRUCHART, J. M., (1983), *Nouv. J. Chim.*, **7**, 325.
- JOLIVET, J. P., TRONC, E., (1988), *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, 688.
- JOLLY, M. R., CARLSON, J. D., MUÑOZ, B. C., (1996), *Smart Mater. Struct.*, **5**, 607.
- JORDAN, T. C., SHAW, M. T., MCLEISH, T. C. B., (1992), *J. Rheol.*, **36**, 441.
- KAKIZAKI, K., HIRATUKA, N., (1998), *J. Mag. Soc. Japan*, **22** (Suppl S1), 129.
- KAMATH, G. M., WERELY, N. M., JOLLY, M. R., (1998), *SPIE. Symp. on Smart Structures and Materials*, SPIE Proc. Ser. Ed. Regelbrugge. Vol 3329.
- KEPERT, D. L., (1972), "*The Early Transition Metals*", Academic Press, Londres.
- KHALAFALLA, S. E., REIMERS, G. W., (1974), patente EE.UU. 3.843.540.
- KIM, Y. D., KLINGENBERG, D. J., (1993), *Proc. of the 4th Int. Conf. on ERF*, (Ed. Tao, R., Roy, G. D.), World Scientific, Feldkirch.
-

- KITTEL, C., (1975), "*Introducción a la Física del Estado Sólido*", Reverté, España.
- KIYAMA, M., (1978), *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **51**, 134.
- KLINGENBERG, D. J., (1993), *J. Rheol.*, **37** (2), 199.
- KLINGENBERG, D. J., VAN SWOL, F., ZUKOSKI, C. F., (1991), *J. Chem. Phys.*, **94**, 6170.
- KLINGENBERG, D. J., ZUKOSKI, C. F., (1990), *Langmuir*, **6**, 15.
- KORDONSKY, W. I., DEMCHUK, S. A., (1996), *J. Intell. Mater. Systems and Structures*, **7**, 522.
- KORDONSKY, W. I., JACOBS, S. D., (1995), *Proc. of the 5th Int. Conf. on ERF, MRS, and Associated Technology*, (Ed. Bullough, W. A.), World Scientific, Sheffield.
- KORMANN, CL., LAUN, H. M., RICHTER, H. J., (1995), *Proc. of the 5th Int. Conf. on ERF, MRS, and Associated Technology*, (Ed. Bullough, W. A.), World Scientific, Sheffield.
- KOROBKO, E. V., SHULMAN, Z. P., (1990), *Proc. of the 2th Int. Conf. on ERF*, (Eds. Carlson, J. D., Sprecher, A. F., Conrad, H., Technomic, Lancaster, PA.
- KRONES, F., (1955), *Mitt. Forschungslab. Agfa.*, **1**, 289.
- KRONES, F., (1960), "*Technik der Magnetspeicher*", Springer-Verlag, Berlin.
- KRUYT, H. R., (1969), "*Colloid Science*", Vol. I, Elsevier, Amsterdam.
- KUBO, O., IDO, T., HIDEHIRA, Y., (1988), *Toshiba Rev.*, **43**, 897.
- LAMER, V. K., DINEGAR, R. H., (1950), *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847.
- LEMAIRE, E., BOSSIS, G., (1991), *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 1473.
- LEMAIRE, E., BOSSIS, G., GRASSELLI, Y., (1992), *Langmuir*, **8**, 2957.
- LEMAIRE, E., BOSSIS, G., VOLKOVA, O., (1996), *Int. J. Mod. Phys. B.*, **10**, 3173.
- LEMAIRE, E., PAPANODITIS, C., BOSSIS, G., (1991), *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 425.
- LETHUILLIER, PH., (1999), "*Magnétisme Pratique et Instrumentation*" en "*Magnétisme*" (Ed. de Lacheisserie, T.), Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble.
- LYKLEMA, J., (1993), "*Fundamentals of Interface and Colloid Science*", Vol. II, Academic Press, Londres.
- MACOSKO, C. K., (1994), "*Rheology principles, Measurements and Applications*", Wiley-VCH, Nueva York.
- MARGIDA, A. J., WEISS, K. D., CARLSON, J. D., (1996), *Proc. of the 5th Int. Conf. on ERF, MRS, and Associated Technology*, (Ed. Bullough, W. A.), World Scientific, Sheffield.
-

- MARSHALL, L., ZUKOSKI, C. F., GOODWIN, J. W., (1989), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85** (9), 2785.
- MARTIN, J. E., ADOLF, D., HALSEY, T. C., (1994), *J. Colloid Interface Sci.*, **167**, 437-452.
- MARTIN, J. E., ANDERSON, R. E., (1996), *J. Chem. Phys.*, **104**, 4814.
- MARTIN, J. E., ODINEK, J., (1995), *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2827.
- MASSART, R., (1980), *C. R. Acad. Sc. Paris.*, 291C, 1.
- MASSART, R., (1981), *IEEE. Trans. Magnetics. MAG-17*, **2**, 1247.
- MATIJEVIĆ, E., (1985), *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483.
- MATIJEVIĆ, E., (1993), *Chem. Mater.*, **5**, 412.
- MAXWELL-GARNETT, J. C., (1904), *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203**, 385.
- MAXWELL-GARNETT, J. C., (1906), *Philos. Trans. R. Soc. London*, **205**, 237.
- MCLEISH, T. B. C., JORDAN, T., SHAW, M. T., (1991), *J. Rheol.*, **35** (3), 427.
- MICALE, F. J., KIERNAN, D., ZETTLEMOYER, A. C., (1985), *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 570.
- MUENCH, G. J., ARAJS, S., MATIJEVIĆ, E., (1981), *J. Appl. Phys.*, **52** (3), 2493.
- NGUYEN, Q. D., BOGER, D. V., (1992), *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **24**, 47.
- NOBUOKA, S., ANDO, T., HAYAMA, F., (1963), patente EE.UU. 3.081.264.
- O'BRIEN, R. W., WHITE, L. R., (1978), *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2.*, **74**, 1607.
- OTSUBO, Y., EDAMURA, K., (1994), *J. Rheol.*, **38** (6), 1721.
- OVERBEEK, J. TH. G., (1952), "Colloid Science" (Ed. Kruyt, H. R.), Vol I, Elsevier. Amsterdam.
- OZAKI, M., (1989), *MRS Bulletin*, Dic, 35.
- OZAKI, M., (2000), "Formation of Magnetic particles" en "Fine Particles" (Ed. Sugimoto, T.), Marcel Dekker, Inc., Nueva York.
- OZAKI, M., MATIJEVIĆ, E., (1985), *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 199.
- OZAKI, M., SUZUKI, H., TAKAHASHI, K., MATIJEVIĆ, E., (1986), *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 76.
- PADMANABHAM, M., (1975), Tesis doctoral, Universidad de Western Australia.
- PAPELL, S. S., (1965), patente EE.UU. 3.215.572.
- PARKS, G. A., (1965). *Chem. Rev.*, **65**, 177.
- PARKS, G. A., DE BRUYN, P. L., (1962), *J. Phys. Chem.*, **66**, 967.
-

- PARTHASARATHY, M., AHN, K. H., BELONGIA, B., KLINGENBERG, D. J., (1993), *Proc. of the 4th Int. Conf. on ERF*, (Ed. Tao, R., Roy, G. D.), World Scientific, Feldkirch.
- PENNIMAN, R. S. JR., ZOPH, N. M., (1921), patente EE.UU. 1.368.748.
- PETERSON, E. A., KRUEGER, D. A., (1977), *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 1, 15.
- PETIT, C., TALEB, A., PILENI, M. P., (1998), *Adv. Mater.*, **10**, 259.
- PHULÉ, P. P., (1998), *MRS Bulletin*, **23**, 23.
- PHULÉ, P. P., GINDER, J. M., (1998), *MRS Bulletin*, **23**, 19.
- PHULÉ, P. P., JATKAR, A. D., (1998), *Proc. of the 6th Int. Conf. on ERF, MRS and Their Applications*, (Ed. Nakano, M., Koyama, K.), World Scientific, Yonezawa.
- PHULÉ, P. P., JATKAR, A. D., GINDER, J. M., (1997), *Proc. MRS: Materials for Smart Systems*, **459**, (Eds. George, E. P., Gothardt, R., Otsuka, K., Trolier-McKinstry, S., , Wun Fogle, M.), Materials Research Society, Pittsburgh, p. 99.
- PLAZA, R. C., ZURITA, L., DURAN, J. D. G., GONZÁLEZ-CABALLERO, F., DELGADO, A. V., (1998), *Langmuir*, **14**, 6850.
- RABINOW, J., (1951), patente EE.UU. 2.575.360.
- RANKAMA, K., SAHAMA, TH. G., (1950), "Geochemistry", The University of Chicago Press, Chicago.
- REGAZZONI, A. E., BLESÁ, M. A., MAROTO, A. J. G., (1982), *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 560.
- REGAZZONI, A. E., MATIJEVIĆ, E., (1982), *Corrosion Houston*, **38**, 212.
- REGAZZONI, A. E., MATIJEVIĆ, E., (1983), *Colloids and Surfaces*, **6**, 189.
- REITZ, J. R., MILFORD, F. J., CHRISTY, R. W., (1996), "Fundamentos de la Teoría Electromagnética", Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington.
- ROLLINSON, C. L., (1956), "Chemistry of the Coordination Compounds", (Ed. Bailar), Amer. Chem. Soc. Master Ser., Nueva York.
- ROSENSWEIG, R. E., (1985), "Ferrohydrodynamics", Cambridge University Press, Cambridge.
- RUBEN, S., (1932), patente EE.UU. 1.889.380.
- SALCEDO, J., (1988), Tesis doctoral, Universidad de Granada.
- SCHENKEL, J. H., KITCHENER, J. A., (1960), *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 161.
-

- SCHINDLER, P. W., STUMM, W., (1987), *"Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the Particle-Water Interface"*, (Ed. Stumm, W.), Wiley & Sons. Nueva York.
- SCORDARI, F., (1992), *"Fundamentals of Crystallography"*, Oxford University Press, Oxford.
- SCOTT BLAIR, G. W., (1933), *Physics*, **4**, 113.
- SEGAL, D., (1989), *"Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials"*, Cambridge University Press, Cambridge.
- SHIH, Y. H., CONRAD, H., (1994), *Int. J. Mod. Phys. B*, **8**, 2835.
- SHULMAN, Z. P., KOROBKO, E. V., YANOVSKII, Y. G., (1989), *J. Non-Newt. Fluid. Mech.*, **33**, 181-196.
- SIDHU, P. S., GILKES, R. J., POSNER, A. M., (1977), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1953.
- SIDHU, P. S., GILKES, R. J., POSNER, A. M., (1978), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 429.
- SKAVARLA, J., KMET, S., (1991), *Int. J. Min. Processing*, **32**, 111.
- SUGIMOTO, T., MATIJEVIĆ, E., (1980), *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 227.
- SVOBODA, J., ZOFKA, J., (1983), *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 1, 37.
- TADROS, TH. F., (1987), *"Solid/Liquid Dispersions"* (Ed. Tadros, Th., F.), Academic Press, Londres, p. 293.
- TAMURA, H., MATIJEVIĆ, E., (1982), *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 100.
- TANAKA, T., TAGAWA, T., TAZAKI, A., (1984), *Nippon Kagaku Kaishi*, 930.
- TANG, X., CONRAD, H., (1996), *J. Rheol.*, **40**, 1167.
- TEWARI, P. H., LEE, W., (1975), *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 77.
- THOMAS, J. R., (1966), *J. Appl. Phys.*, **37** (7), 2914.
- TOMBÁCZ, E., MA, C., BUSCH, K. W., BUSCH, M. A., (1991), *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 278.
- TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, E., (1999), *"Magnétisme"*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble.
- TRONC, E., BELLEVILLE, P., JOLIVET, J. P., LIVAGE, J., (1992), *Langmuir*, **8**, 313.
- UMEKI, S., SAITOH, S., IMAOKA, Y., (1974), *IEEE Trans. Magn.*, **10**, 655.
- VAN OSS, C. J., (1990), *Clays & Clay Min.*, **38**, 151.
- VAN OSS, C. J., (1994), *"Interfacial Forces in Aqueous Media"*, Marcel Dekker Inc., Nueva York.

- VAN OSS, C. J., CHAUDHURY, M. K., GOOD, R. J., (1987a), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28**, 35.
- VAN OSS, C. J., CHAUDHURY, M. K., GOOD, R. J., (1988), *Chem Rev.*, **88**, 927.
- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J., CHAUDHURY, M. K., (1986), *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 378.
- VAN OSS, C. J., GOOD, R. J., CHAUDHURY, M. K., (1987b), *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 1.
- VERWEY, E. J. W., OVERBEEK, J. TH. G., (1948), "*Theory of Stability of Lyophobic Colloids*", Elsevier, Amsterdam.
- VOLKOVA, O., (1998), Tesis doctoral, Universidad de Niza-Sophia Antipolis.
- VOLKOVA, O., BOSSIS, G., GUYOT, M., BASHTOVOI, V., REKS, A., (2000), *J. Rheol.*, **44** (1), 91.
- VON KOBELL, F., (1838), *Grundzuge der Mineralogie*, 304.
- WELLS, A. F., (1991), "*Structural Inorganic Chemistry*", Vol. I, Clarendon Press, Oxford.
- WILLIAMS, R. A., (1992), "*Colloid and Surface Engineering: Applications in the Process Industries*", Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford.
- WINSLOW, W. M., (1950), patente EE.UU. 2.661.825.
- WOLFE, R., NORTH, J. C., (1974), *Appl. Phys. Lett.*, **25** (2), 122.
- WOODHEAD, J. L., SEGAL, D. L., (1984), *Sol-gel processing*, Chemistry in Britain, **20**, 310.
- WU, C. W., CONRAD, H., (1998), *J. Appl. Phys.*, **83**, 3880.
- YEN, W. S., ACHORN, P. J., (1991), *J. Rheol.*, **35** (7), 1375.
- ZANG, Z. X., SORENSEN, C. M., KLABUNDE, K. J., HADJIPANAYIS, G. C., (1991), *J. Colloid Interface Sci.*, **146**, 38.
- ZINS, D., CABUIL, V., MASSART, R., (1999), *J. Molec. Liquids*, **83**, 217.
-