



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SEDIMENTACIÓN DE POLIDISPERSIONES METÁLICAS

REPORTE DE
INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

ELENA SALAZAR NEUMANN

NOMBRE DEL ALUMNO

DR. RAÚL MAURICIO RECHTMAN SCHERENZEL

TUTOR

2007





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del Alumno:

Apellido Paterno Salazar

Apellido Materno Neumann

Nombre Elena

Teléfono 55 54 77 95

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

Numero de Cuenta 8955416-6

2. Datos del Tutor

Grado Doctor

Nombre Raúl Mauricio

Apellido Paterno Rechtman

Apellido Materno Scherenzel

3. Sinodal 1

Grado Doctora

Nombre Vivianne

Apellido Paterno Marquina

Apellido Materno Fábrega

4. Sinodal 2

Grado Doctor

Nombre Luís Antonio

Apellido Paterno Pérez

Apellido Materno López

5. Sinodal 3

Grado Doctor

Nombre Marco Antonio

Apellido Paterno Martínez

Apellido Materno Negrete

6. Sinodal 4

Grado Doctor

Nombre Camilo Alberto

Apellido Paterno Arancibia

Apellido Materno Bulnes

7. Datos del Trabajo escrito

Título Sedimentación de Polidispersiones Metálicas

Numero de paginas 41

Año 2007

Para Nina

AGRADECIMIENTOS:

Le agradezco al Dr. Raúl Rechtman y al Dr. Carlos Ruiz Suárez por la dirección de esta tesis. A mis sinodales los doctores Vivianne Marquina, Luis Antonio Pérez, Marco Martínez y Camilo Arancibia por sus comentarios y cálido apoyo. Al Cinvestav unidad Mérida por brindarme todos los recursos necesarios para la realización de este trabajo así como al Dr. Rodrigo Huerta por otorgarme una beca.

Índice general

1. Introducción	2
2. Antecedentes	5
2.1. Mecánica de fluidos	6
2.1.1. Ecuación de Euler	6
2.1.2. Ecuación de Stokes	8
2.1.3. Sedimentación en una suspensión concentrada	10
2.1.4. Viscosidad de una mezcla binaria de líquidos	12
2.1.5. Viscosidad efectiva de una suspensión de esferas	13
2.2. Medida de la distribución de tamaños	13
2.3. Propiedades dieléctricas	15
2.3.1. Definición de impedancia	16
2.3.2. El modelo de Maxwell-Garnett	17
3. Desarrollo Teórico	18
3.1. El Modelo de Maxwell-Garnett para bajas frecuencias (aproximación cuasiestática)	18
3.2. Cálculo de la distribución de tamaños a través de la dinámica de las partículas	21
4. Desarrollo Experimental	27
4.1. Dispositivo Experimental	27
4.2. Observaciones y Resultados	29
4.2.1. Régimen medio	29
4.2.2. Régimen diluido	32
5. Conclusiones	36

Capítulo 1

Introducción

El estudio del movimiento de un cuerpo en un fluido ha sido abordado desde hace varios siglos. El entendimiento de problemas tales como la resistencia ofrecida por los fluidos al movimiento de los cuerpos, ocupó el pensamiento de científicos tan importantes como Newton, Huygens, D'Alembert, Euler, D. Bernoulli etc. Por ejemplo, Newton formuló dos teorías esquemáticas para la resistencia de los fluidos; una aplicable sólo al aire y otra, aplicable al aceite, agua o mercurio. Estos estudios plantearon inevitablemente preguntas acerca de la constitución de la materia y de la naturaleza de las interacciones entre sus partes constitutivas. Así, mientras en la primera teoría newtoniana para el aire, las partículas eran consideradas elásticas, separadas por una cierta distancia y con interacciones repulsivas, en la segunda teoría éstas eran supuestas contiguas [1]. De las discusiones sobre estos importantes temas, del estudio de la elasticidad y de los trabajos de hidrodinámica fue creada una nueva disciplina, la mecánica de los fluidos, cuyas ecuaciones fundamentales son conocidas como las ecuaciones de Navier-Stokes.

Uno de los problemas básicos de la mecánica de fluidos es la descripción de un cuerpo cayendo en un fluido bajo la acción de la gravedad. Este problema fue resuelto por Stokes en un artículo publicado en 1851. En él explicaba el movimiento de una partícula esférica a través de un fluido en un recipiente infinito. Aparentemente este problema es simple pero puede complicarse insospechadamente si consideramos no sólo una partícula sino un gran número de ellas, cuyas formas y tamaños son distintas entre sí. Prueba de ello es el hecho de que, actualmente, el entendimiento de las propiedades de una monodispersión de partículas esféricas en un líquido en reposo está

lejos de ser completo. Es por esto que en la actualidad podemos encontrar trabajos teóricos sobre la relación entre la concentración de partículas esféricas monodispersas [2] y su velocidad de sedimentación, o más recientemente el trabajo de Segre [3] sobre la influencia de las dimensiones del contenedor y la concentración sobre esta velocidad.

Además, el problema de la sedimentación sigue siendo actual no sólo por razones teóricas sino también por razones prácticas. Por ejemplo, la separación de diferentes partículas por sedimentación es la base de muchas técnicas de laboratorio e industriales, por lo que una buena comprensión del problema puede ayudar a mejorar procesos en el área industrial y en ciencias de la salud.

Como al hablar de sedimentación estamos tratando con un problema de muchos cuerpos, no solo debemos considerar las interacciones entre una partícula y el fluido, sino además las interacciones entre partículas. Estas interacciones pueden ser de carácter hidrodinámico, de Van der Waals, dipolares eléctricas o magnéticas, etc. Debido a esto, la sedimentación es un fenómeno propicio para estudiar dichos tipos de interacciones. Recientemente han sido estudiadas las interacciones hidrodinámicas y el campo de velocidades de una suspensión monodispersa por medio de velocimetría de imágenes de partículas [3], o la adsorción por medio de fuerzas de Van der Waals de microesferas pequeñas por otras de mayor tamaño en una bidispersión [4], así como la influencia de campos magnéticos en la formación de agregados en partículas magnéticas y el efecto en la tasa de sedimentación [5], [6].

El estudio de las dispersiones coloidales constituye hoy día un importante tema tanto para la física como para la química. De hecho el estudio de los coloides es considerado una nueva ciencia, donde la sedimentación también toma un papel central.

Como las partículas coloidales son generalmente muy pequeñas, su velocidad de sedimentación puede ser afectada por el movimiento browniano, por lo que este tema ha sido estudiado recientemente [7].

La gran mayoría de los estudios experimentales sobre sedimentación se restringen al caso más simple de una monodispersión de partículas esféricas y tan solo excepcionalmente se han llegado a utilizar bidispersiones y tridispersiones [4], [8]. La complejidad de los cálculos teóricos y la carencia de modelos bien establecidos para describir la dinámica de suspensiones polidispersas, es quizá la causa de que tan pocos esfuerzos se hayan orientado hacia este problema. Sin embargo, la sedimentación ha sido la técnica más usada para la separación de partículas, por tamaños o pesos específicos, ya sea por

decantación o por medio de centrifugación. Tomando en cuenta el hecho de que, la velocidad de sedimentación depende del tamaño de las partículas, en una polidispersión de microsferas sedimentándose, habrá una separación o formación de estratos por tamaño en la suspensión, así, si fuera posible monitorear la dinámica de estos estratos, podríamos obtener información sobre la distribución de tamaños de las partículas.

Una de las técnicas más usuales para estudiar sedimentación es por observación directa o microscopía, siempre y cuando la dispersión sea pequeña y la turbidez permita la observación. Dentro de éstas técnicas se encuentra la velocimetría de imágenes de partículas [3] y el método de Westergren (pipetas) [6]. Otra de las técnicas reportadas en la literatura es la de esparcimiento dinámico de luz [9], pero esta técnica al igual que otras necesita que el medio dispersante sea transparente, lo que no siempre es posible. Existen además técnicas acústicas, las cuales consisten en medir la velocidad del sonido, la que depende de la concentración de la fase dispersa y de las propiedades elásticas de ambas fases en la suspensión [10]. Por último, está la técnica de espectroscopía dieléctrica, la cual consiste en medir el espectro en frecuencias de la constante dieléctrica de la suspensión durante el transcurso del proceso de sedimentación [5], [11]. Esta última técnica permite monitorear, por medio de la constante dieléctrica de un medio efectivo (la suspensión), la concentración de partículas en el interior de un capacitor sin importar que el medio sea o no transparente.

El objetivo de este trabajo es estudiar la dinámica de sedimentación de una polidispersión de esferas metálicas no brownianas suspendidas en un líquido viscoso. Se propone una técnica experimental basada en el monitoreo dieléctrico a baja frecuencia. A diferencia de los trabajos existentes, se propone el empleo de una celda abierta y un monitoreo temporal, así como un modelo teórico que describe dicha dinámica en términos de la evolución de la constante dieléctrica. Con esta técnica es posible encontrar la distribución de tamaños de la polidispersión.

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se describen los principios básicos de la mecánica de fluidos para poder entender el proceso de sedimentación. Presentaremos las ecuaciones de Navier-Stokes, las cuales son ecuaciones diferenciales que describen el movimiento en un fluido viscoso. A partir de una de éstas ecuaciones y dadas ciertas condiciones, obtendremos la ecuación de Stokes que describe el movimiento de una pequeña esfera cayendo en un fluido viscoso. Para mayor claridad, presentaremos primero la ecuación de Euler que, aunque en ella no se incluye el término de viscosidad, pues trata de fluidos ideales, sirve como una guía para entender mejor el significado físico de algunos términos que aparecen también en la ecuación de Navier-Stokes, donde quizá, estos mismos sean oscurecidos por la complejidad de los cálculos matemáticos.

Ya que la ecuación de Stokes sólo es válida para números de Reynolds pequeños y este parámetro es importante para todo fin práctico, se presenta una breve discusión sobre este tema. Además, como el concepto de sedimentación implica la existencia de un gran número de partículas, se discuten algunos trabajos teóricos sobre la influencia que tiene la concentración de partículas en la velocidad de sedimentación de éstas.

Otro de los parámetros que se ve afectado por la concentración de partículas es la viscosidad, por lo que hablaremos de la viscosidad efectiva de un medio. Además, debido a que la viscosidad se ve fuertemente afectada por la temperatura y los cambios provocados por ésta dependen de si el fluido es líquido o gaseoso, hemos incluido también una pequeña discusión sobre este tema.

Además, como uno de los resultados de este trabajo es el cálculo de la distribución de tamaños de partículas sedimentándose, hemos hecho una re-

visión de algunos otros métodos que se han utilizado para el mismo fin. Finalmente, como la técnica propuesta en este trabajo consiste en el monitoreo dieléctrico de una suspensión, presentamos en este capítulo definiciones básicas como la de impedancia y desarrollamos el modelo de Maxwell-Garnett para la constante dieléctrica efectiva, el cual es utilizado para relacionar la concentración de las partículas con la capacitancia de nuestro sistema.

2.1. Mecánica de fluidos

Cuando un cuerpo está en movimiento con respecto a un fluido, éste le comunica al fluido parte de su momento, por lo que la velocidad del cuerpo disminuye gradualmente hasta alcanzar el reposo. Este efecto es debido al rozamiento interno de las moléculas del fluido, el cual es llamado viscosidad. El cálculo de la viscosidad y las técnicas para medirla han sido estudiadas desde hace largo tiempo, sin embargo actualmente siguen representando un interesante objeto de estudio por los problemas tanto teóricos como experimentales que presenta.

2.1.1. Ecuación de Euler

El problema de una partícula moviéndose a través de un fluido estático es equivalente al problema de un fluido moviéndose al rededor de una partícula en reposo. La primera forma de tratar este problema fue abordada por Lagrange y la segunda por Euler.

Consideremos una región R dentro de un fluido encerrada dentro de una superficie S . Si $f(r)$ es la fuerza externa por unidad de masa que actúa sobre el fluido, la fuerza externa resultante f_e que actúa sobre R está dada por

$$f_e = \iiint_R \rho f dV \quad (2.1)$$

donde ρ es la densidad del fluido. Si $p(r)$ es la presión del fluido, entonces la fuerza resultante f_p debida a la presión del fluido es

$$f_p = - \iint_S p dS \quad (2.2)$$

por el teorema del gradiente, esta integral de superficie se puede convertir en una integral de volumen

$$f_p = - \iiint_R \nabla p dV \quad (2.3)$$

Ahora, si escribimos la segunda ley de Newton en términos de una integral de volumen tenemos que

$$\frac{d}{dt} \iiint_R \rho v dV = f_e + f_p \quad (2.4)$$

donde v es la velocidad del elemento de volumen. Poniendo dentro de la integral la derivada con respecto al tiempo y sustituyendo las expresiones para f_e y f_p

$$\iiint_R \rho \frac{dv}{dt} dV = \iiint_R \rho f dV - \iiint_R \nabla p dV. \quad (2.5)$$

Reescribiendo estas tres integrales tenemos

$$\iiint_R (\rho \frac{dv}{dt} - \rho f + \nabla p) dV = 0 \quad (2.6)$$

y como R es una región arbitraria del fluido tenemos

$$\frac{dv}{dt} = f - 1/\rho \nabla p \quad (2.7)$$

Como v es función tanto de la posición como del tiempo $v(r, t)$, podemos escribir

$$dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy + \frac{\partial v}{\partial z} dz + \frac{\partial v}{\partial t} dt = (dr \cdot \nabla)v + \frac{\partial v}{\partial t} dt \quad (2.8)$$

y por tanto

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla)v. \quad (2.9)$$

Y por ultimo, sustituyendo en la ecuación (2.7) obtenemos

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla)v = f - 1/\rho \nabla p \quad (2.10)$$

que es conocida como la ecuación de Euler. La ecuación de Euler sólo considera fluidos ideales, es decir sin viscosidad y en donde las fuerzas de presión actúan a lo largo de la normal a la superficie considerada por lo que al

tratar con fluidos viscosos necesitamos agregar a la ecuación de Euler otro término que contenga este factor. Además, si el fluido está bajo la acción de un campo gravitacional, la fuerza externa f que actúa sobre él por unidad de volumen será igual a ρg donde ρ es la densidad del fluido y g es la aceleración gravitacional. A la ecuación que incluye estos términos se le llama ecuación de Navier-Stokes

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = \rho g + \eta \nabla^2 v - \nabla p - \rho (v \cdot \nabla v) \quad (2.11)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad dinámica del fluido.

2.1.2. Ecuación de Stokes

Para tratar el problema de la sedimentación en una suspensión es necesario resolver la ecuación de Navier-Stokes para el campo de velocidades de una partícula cayendo aisladamente. A partir de esto abordaremos más adelante el problema, más general, que considera varias partículas

Como dijimos anteriormente sólo consideraremos por ahora una partícula. Este problema se simplifica mucho gracias a que el campo de velocidades producido por una partícula cayendo dentro de un fluido varía localmente, es decir, que en los alrededores de la partícula la velocidad del fluido varía con la distancia a una escala de longitud del orden del radio de la partícula. Por esto, el gradiente de velocidades debe ser del orden de v/r donde r es el radio de la partícula; de aquí que la magnitud del término de inercia $\rho v \cdot \nabla v$ sea $\rho \left(\frac{v^2}{r}\right)$ y por argumentos similares el término de la fuerza viscosa $\eta \nabla^2 v$, del orden de $\eta \left(\frac{v}{r^2}\right)$.

Consideremos ahora el cociente del término de inercia entre el término de la fuerza viscosa

$$\frac{\rho v \cdot \nabla v}{\eta \nabla^2 v} = \rho \frac{vr}{\eta} \quad (2.12)$$

a esta cantidad adimensional se le llama número de Reynolds. El número de Reynolds para partículas pequeñas es muy pequeño. Por ejemplo, para una partícula de radio igual a $.5\mu m$ moviéndose a una velocidad típica de $10^{-6} m/s$ en agua a $20^\circ C$ el número de Reynolds es de 5×10^{-7} . En estos casos podemos despreciar el término de inercia $\rho v \cdot \nabla v$ de la ecuación de movimiento y nos queda simplemente

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = \rho g + \eta \nabla^2 v - \nabla p. \quad (2.13)$$

En el estado estacionario, la velocidad del fluido es independiente del tiempo por lo que la ecuación queda

$$\eta \nabla^2 v = \nabla p - F \quad (2.14)$$

donde $F = \rho g$. Esta ecuación y la condición de incompresibilidad son conocidas como las ecuaciones de Stokes.

Si hacemos que $p' = p - F \cdot r$ la ecuación queda simplemente

$$\eta \nabla^2 v = \nabla p' \quad (2.15)$$

Tomemos ahora el rotacional de cada lado de la ecuación

$$\eta \nabla \times \nabla^2 v = \nabla \times \nabla p' = 0 \quad (2.16)$$

a partir de esta ecuación la fuerza de arrastre de una esfera puede ser calculada y se encuentra que ésta es

$$F = 6\pi\eta r v. \quad (2.17)$$

Aún cuando hemos omitido el desarrollo para solucionar la ecuación (2.16) por ser éste bastante extenso y por que este se encuentra en los textos sobre mecánica de fluidos [12], hay que hacer notar que la solución a esta ecuación depende de la geometría de la partícula a considerar, y por la orientación con que ésta se mueve. Así por ejemplo, para un disco de radio r moviéndose perpendicularmente a su plano el arrastre está dado por $F = 16\pi\eta r v$ mientras que para un disco moviéndose en forma paralela a su plano el arrastre es $F = \frac{32}{3}\pi\eta r v$.

Volviendo al problema de una esfera cayendo en un fluido viscoso, la suma de las fuerzas sobre la esfera será

$$\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_p - \rho_f) - 6\pi\eta r v = 0 \quad (2.18)$$

cuya solución es lo que se conoce como ley de Stokes

$$V = \frac{2r^2(\rho_p - \rho_f)g}{9\eta} \quad (2.19)$$

donde r es el radio de la esfera, ρ_p es la densidad de la esfera, ρ_f es la densidad del fluido, g es la constante gravitacional, V la velocidad terminal de la partícula y η es la constante de viscosidad dinámica.

Como hemos mencionado, la forma y orientación de las partículas son muy importante para determinar el arrastre y por lo tanto la velocidad de sedimentación. Por ejemplo en artículos recientes [13] se ha estudiado el movimiento de partículas no esféricas y se ha encontrado que éste es mucho más complejo pues la orientación y la velocidad de las partículas pueden variar en el transcurso de la caída.

Como hemos visto, la ley de Stokes sólo es válida para partículas con número de Reynolds muy pequeño. Cabe preguntarse ahora que tan pequeño debe ser éste, para que podamos usar la ley de Stokes.

Aunque este problema teóricamente no ha sido resuelto, los resultados experimentales muestran que cuando Re aumenta, se alcanza un valor crítico, mas allá del cual, el flujo se hace inestable respecto a cualquier perturbación. Así, para números de Reynolds mayores a su valor crítico, el flujo estacionario se hace imposible. Por supuesto, el valor crítico del número de Reynolds no es una constante universal, éste toma distintos valores según el tipo de fluido y el caso específico a tratar, pero en general podemos decir que los valores entre los que se alcanza el número de Reynolds crítico va de 10 a 100.

2.1.3. Sedimentación en una suspensión concentrada

En una suspensión concentrada la velocidad de sedimentación de una partícula se ve afectada por la interacción hidrodinámica con las partículas vecinas. La dificultad para determinar la interacción hidrodinámica deriva en que la perturbación en el campo de velocidades del fluido, en torno a una partícula aislada cayendo, decrece lentamente con la distancia y a que la distribución espacial de las partículas es aleatoria. La magnitud de la velocidad del fluido a una distancia r de una sola esfera de radio a cayendo con una velocidad U_0 decrece asintóticamente como $U_0 \left(\frac{a}{r}\right)$ por lo que el intento de sumar la contribución a la velocidad en un cierto punto debida a un gran número de esferas, conlleva a una serie o una integral que diverge rápidamente.

Batchelor [14], clasifica los trabajos existentes en tres grupos con base en las distintas hipótesis acerca del tipo de arreglo de las esferas y a la naturaleza de sus interacciones. El primer grupo lo constituyen trabajos en donde se realizan cálculos que suponen, por conveniencia matemática, que los centros

de las esferas están en cierto arreglo regular geométrico, tal como un arreglo cúbico con aristas del orden de $ac^{-\frac{1}{3}}$, donde a es el radio de cada esfera y c es la fracción del volumen total ocupado por las esferas. Obviamente en la realidad las partículas no forman ningún arreglo ordenado, por lo que esta hipótesis es poco probable además que se supone que un arreglo de esta clase es lo mismo que uno desordenado.

En el segundo grupo hay cálculos que usan un modelo de celda para los efectos de interacción. La hipótesis aquí es que el efecto hidrodinámico promedio sobre una esfera, debido a la presencia de las demás, es equivalente a considerar una frontera, usualmente esférica, encerrando a la esfera bajo consideración. El radio de esta frontera esférica es elegido generalmente como $ac^{-\frac{1}{3}}$, donde a es el radio de la esfera rígida, haciendo de este modo la fracción de volumen ocupada por el material sólido igual a la de la suspensión. El movimiento del fluido dentro de la celda satisface las condiciones de no deslizamiento en la superficie de la esfera rígida, que está cayendo bajo la gravedad y algunas otras condiciones estacionarias apropiadas para la frontera de la celda.

Investigadores del tercer grupo han usado métodos estadísticos para determinar la velocidad de sedimentación de una distribución aleatoria de esferas en una dispersión. Dentro de este grupo se encuentra el trabajo de Batchelor [2] el cual es el más ampliamente aceptado. En su trabajo, Batchelor considera un gran número de esferas rígidas idénticas cayendo en un líquido newtoniano. Como la fracción de volumen de las esferas ϕ es muy pequeña comparada con el volumen total de la suspensión, la fracción de partículas que interactúan con una partícula dada debe de ser proporcional a ϕ . La velocidad promedio para una partícula cayendo en esta clase de suspensión calculada por Batchelor es

$$\langle v \rangle = v_0 (1 + \alpha\phi + \beta\phi^2) \quad (2.20)$$

donde v_0 es la velocidad de sedimentación de una partícula aislada. Para el caso en que la separación entre partículas sea uniforme, Batchelor encuentra que $\alpha = -6.55$ y la fórmula anterior puede ser aproximada a

$$\langle v \rangle = v_0 (1 - 6.55\phi) \quad (2.21)$$

Esta fórmula tiene una precisión del 5% cuando $\phi \leq 0.05$. Para concentraciones mayores que ésta, Ekdawi y Hunter [15] proponen la ecuación

$$\langle v \rangle = v_0 \left\{ 1 - \frac{\phi}{p} \right\}^{k_1 p} \quad (2.22)$$

donde $k_1 = 5.4$ y $p = 0.585$

Aunque algunos autores como Batchelor afirman que no existe relación entre el tamaño del recipiente y la velocidad de sedimentación de las partículas, recientemente [3] se ha demostrado que existe una relación universal entre las variaciones respecto a la velocidad esperada y el tamaño del recipiente.

Hasta aquí, sólo hemos hablado del cálculo de la velocidad de caída de una suspensión de partículas monodispersas. El problema teórico para una polidispersión también ha sido abordado por Batchelor [14] [16] y experimentalmente por Davis y Birdsell [8] [17], quienes entre otras cosas han encontrado formación de “ríos” dentro de suspensiones que constan de una mezcla de partículas pesadas y partículas boyantes.

2.1.4. Viscosidad de una mezcla binaria de líquidos

Debido a que un parámetro importante en el estudio experimental de la dinámica de sedimentación de una dispersión es la viscosidad de la fase líquida, el control de este parámetro resulta fundamental. En este estudio, se varió la viscosidad de la fase líquida al ajustar su temperatura o bien, al ajustar la viscosidad realizando mezclas de líquidos de muy distintas viscosidades (por ejemplo glicerina y metanol). Para este último caso, se han propuesto distintos modelos fenomenológicos para describir la viscosidad resultante de mezclar dos líquidos. En algún tiempo se mantuvo la ecuación de E.C. Bingham (1906)

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\chi_a}{\eta_a} + \frac{\chi_b}{\eta_b} \quad (2.23)$$

donde χ_a y χ_b son los valores correspondientes a las fracciones molares de los dos componentes cuyas viscosidades son η_a y η_b . Mas tarde, J. Kendall (1913) propuso una relación que proporciona ajustes más satisfactorios a los resultados experimentales

$$\log\left(\frac{1}{\eta}\right) = \log\left(\frac{1}{\eta_a}\right)\chi_a + \log\left(\frac{1}{\eta_b}\right)\chi_b \quad (2.24)$$

En disoluciones de moléculas de cadena larga [18], tales como polímeros en disolventes inertes, por ejemplo benceno, la viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular medio M de la sustancia disuelta por una expresión de la forma

$$[\eta] = KM^a \quad (2.25)$$

donde K y a son constantes para una serie de compuestos de cadena larga.

Es importante señalar que la fuerza viscosa experimentada por una partícula o en particular por una esfera cayendo en esta clase de fluidos, depende del tamaño de la esfera, ya que si la esfera es lo suficientemente pequeña, ésta sentirá la viscosidad del solvente y no la del medio efectivo, como señala X. Ye [20][21]

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un líquido es completamente distinto al efecto sobre un gas; mientras en un gas la viscosidad aumenta al elevarse la temperatura, en un líquido ésta disminuye invariablemente.

Se han propuesto numerosos modelos que relacionan la viscosidad y la temperatura de un líquido, pero por razones teóricas se han preferido las de tipo exponencial, deducidas por Arrhenius y J. de Guzmán [18], a saber

$$\eta = A \exp \frac{B}{RT} \quad (2.26)$$

donde A y B son constantes para un líquido dado, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

2.1.5. Viscosidad efectiva de una suspensión de esferas

Macroscópicamente una suspensión diluida de esferas se comporta como un líquido newtoniano con viscosidad η^*

$$\eta^* = \eta \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right) \quad (2.27)$$

donde η^* es la viscosidad efectiva de la suspensión, η es la viscosidad del fluido y ϕ es la concentración de esferas. Este resultado fue obtenido por Einstein [19] al calcular la disipación de energía en una suspensión, pero sólo es válido cuando la suspensión es isotrópica.

2.2. Medida de la distribución de tamaños

Cuando estudiamos sedimentación, dos de los parámetros que están íntimamente ligados a las propiedades del sistema son la forma y la distribución

de tamaños de las partículas que se sedimentan. El caso más simple y no por ello menos importante que podemos considerar es cuando las partículas tienen forma regular (esféricas, elipsoidales, etc.) y además son monodispersas, es decir que todas las partículas tienen el mismo tamaño. Sin embargo, en muchos casos esto no ocurre por lo que la determinación de los tamaños y formas de las partículas son indispensables para entender no sólo la sedimentación, sino algunas otras propiedades de transporte muy importantes en los fluidos.

Existe una gran variedad de métodos para determinar la distribución por tamaños de las partículas [15], basados en muy distintos principios tales como el esparcimiento de luz, el conteo por variaciones en la conductividad a través de un orificio, la difusión en columnas cromatográficas o la variación de la masa o la presión hidrostática durante el proceso de sedimentación. Algunos de estos métodos son de una gran complejidad experimental o requieren de elaborados cálculos para su interpretación, dependiendo del rango de tamaños y la precisión con que se requiera calcular la distribución de tamaños.

De los métodos que usan la sedimentación para determinar la distribución, quizá los más afines al que se propone en este trabajo son aquellos en los que se obtiene la concentración como función de la profundidad, ya sea por muestreo directo (pipeteando a distintas profundidades) o determinando la densidad (densímetro) o la presión hidrostática (transductores de presión) como función del tiempo.

Un método experimental alternativo, muy ilustrativo, para medir la distribución de tamaños de partículas y que involucra la sedimentación, fue propuesto por Oden (1926) y perfeccionado por Bostock (1952) [15]. Este método consiste en una balanza dentro de una suspensión que mide la masa de las partículas que se van depositando sobre ella. El incremento de la masa con respecto al tiempo tiene dos contribuciones; una la de las partículas más grandes que caen desde "grandes" distancias y otra la de las partículas que estando inicialmente cerca de la balanza logran caer sobre ella. Entonces tenemos que la masa en la balanza al tiempo t_1 es

$$M(t_1) = m + t_1 \left(\frac{dM}{dt} \right) \Big|_{t_1} \quad (2.28)$$

donde m es la masa de las partículas más grandes y $t_1 \left(\frac{dM}{dt} \right) \Big|_{t_1}$ es la contribución a la masa de las partículas más pequeñas que han caído desde distancias

cercanas, de aquí que

$$m = M(t) - t\left(\frac{dM}{dt}\right) \Rightarrow \frac{dm}{dt} = -t\frac{d^2M}{dt^2} \quad (2.29)$$

con la cual obtenemos la función de distribución de tamaños al reemplazar el eje del tiempo por los valores correspondientes para cada radio de partícula (usando la ley de Stokes). El problema con este método es que necesita una gran precisión en los datos obtenidos, y generalmente sólo es posible calcular el valor de la moda.

2.3. Propiedades dieléctricas

En el presente trabajo se desarrolló un método para determinar la distribución de tamaños de partículas basado en mediciones de la evolución de la constante dieléctrica, por medio de medidas de impedancia. Por lo anterior, hacemos una breve revisión de los conceptos necesarios.

En la teoría atómica de la materia, ésta es considerada como constituida por partículas interactuantes (átomos o moléculas) embebidas en el vacío. Cada una de éstas partículas produce un campo, el cual puede ser modificado por cualquier campo externo. Las propiedades de la materia entonces pueden ser derivadas tomando el promedio sobre el campo total dentro del material. Cuando la región sobre la que se promedia es mucho mas grande que las dimensiones lineales de las partículas, las propiedades electromagnéticas de cada una de las partículas puede ser descrita simplemente por dipolos eléctricos y magnéticos. El campo producido por las partículas se debe entonces a estos dipolos. Tomando en cuenta esta aproximación, podemos suponer que la polarización eléctrica \mathbf{P} y la polarización magnética \mathbf{M} son proporcionales a el campo eléctrico \mathbf{E} y a la intensidad del campo magnético \mathbf{H} respectivamente

$$\mathbf{P} = \eta\mathbf{E} \text{ y } \mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad (2.30)$$

El factor η es llamado la susceptibilidad eléctrica y χ la susceptibilidad magnética. Éstas a su vez están relacionadas con la constante dieléctrica ε y la permeabilidad magnética μ de la siguiente forma

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\eta \text{ y } \mu = 1 + 4\pi\chi \quad (2.31)$$

2.3.1. Definición de impedancia

Para definir la impedancia necesitamos primero analizar un circuito RC. Utilizaremos la ley de Kirchoff que dice que en un circuito cerrado el voltaje aplicado es igual a la caída de voltajes en el resto del circuito.

En un circuito RC la caída de voltaje debida al elemento resistivo está dado por la ley de Ohm; IR y la caída debida al capacitor es q/C . Así tenemos la ecuación

$$R \frac{dq}{dt} - \frac{q}{C} = V_0 \cos \omega t \quad (2.32)$$

Consideremos la solución del estado estacionario

$$I = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (2.33)$$

como

$$I = \frac{dq}{dt}, q = - \int I dt = \frac{I_0}{\omega} \sin(\omega t + \phi) \quad (2.34)$$

sustituyendo en la ecuación

$$-\frac{I_0}{C\omega} \sin(\omega t + \phi) + RI_0 \cos(\omega t + \phi) = V_0 \cos \omega t \quad (2.35)$$

Ahora pedimos que los coeficientes de $\cos \omega t$ y de $\sin \omega t$ se anulen separadamente y así obtenemos

$$\tan \phi = \frac{1}{R\omega C} \quad (2.36)$$

y

$$I_0 = \frac{V_0}{\sqrt{R^2 + (1/\omega C)^2}} \quad (2.37)$$

al término $\sqrt{R^2 + (1/\omega C)^2}$ se le llama la impedancia del circuito.

La impedancia Z del circuito es la oposición total que el circuito ofrece al flujo de corriente alternante a una frecuencia dada y puede ser representada en forma de número complejo como

$$Z = R + iX \quad (2.38)$$

a la parte imaginaria de la impedancia se le llama reactancia.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a un dieléctrico, los electrones de los átomos oscilan en respuesta. Esta respuesta provee valiosa información acerca de la estructura del material.

Por otro lado, la fuerza que siente un electrón en particular al aplicar el campo no solamente se explica en términos del campo externo sino también del campo local debido al material circundante. La historia previa del campo eléctrico puede dejar al material en un estado polarizado y si la frecuencia del campo es suficientemente alta esta memoria puede ser capaz de tener influencia sobre el electrón en cuestión. En nuestro caso, hemos usado un capacitor de cilindros concéntrico y en este caso la capacitancia esta dada por

$$C = \frac{L}{2\epsilon \ln(a/b)} \quad (2.39)$$

donde L es la longitud del capacitor, a es el radio de el cilindro exterior, b el radio del cilindro interior y ϵ es la constante dieléctrica.

2.3.2. El modelo de Maxwell-Garnett

En 1904 Maxwell-Garnett [22], abordó el problema de calcular la constante dieléctrica efectiva de un medio con inclusiones de esferas metálicas. Aunque este problema se planteó originalmente para longitudes de onda en el visible, más adelante haremos algunas consideraciones para adaptarla a bajas frecuencias.

Maxwell-Garnett al considerar a las esferas metálicas como dipolos hertzianos llega a la expresión para la constante dieléctrica efectiva ϵ_{ef}

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_d \frac{\epsilon_m + 2\epsilon_d + 2\phi(\epsilon_m - \epsilon_d)}{\epsilon_m + 2\epsilon_d - \phi(\epsilon_m - \epsilon_d)} \quad (2.40)$$

donde ϵ_m es la constante dieléctrica del metal, ϵ_d es la constante dieléctrica del medio y ϕ es la concentración de esferas metálicas.

Capítulo 3

Desarrollo Teórico

El objetivo de este trabajo es medir la tasa de sedimentación de un fluido por medio del monitoreo dieléctrico de una suspensión de esferas conductoras y determinar la distribución de tamaños de dichas esferas. Para esto se propone un modelo basado en una celda capacitiva abierta y el cambio en la capacitancia de ésta, debido a la migración de las esferas hacia el exterior.

En este capítulo desarrollaremos un modelo teórico que describe el comportamiento de nuestro sistema tomando en cuenta las características propias de nuestro dispositivo experimental, es decir considerando un capacitor coaxial abierto (celda abierta) y un fluido dieléctrico con una cierta concentración variable en el tiempo de esferas conductoras. Este modelo se basa a su vez en el modelo de Maxwell-Garnett (que será adaptado a nuestro caso) y en la ley de Stokes para esferas cayendo en un fluido viscoso. Llegaremos a una expresión que relaciona la distribución de tamaños de las partículas con la segunda derivada temporal (el radio de curvatura) de la curva de la evolución dinámica de la constante dieléctrica efectiva.

3.1. El Modelo de Maxwell-Garnett para bajas frecuencias (aproximación cuasiestática)

En 1904, J. C. Maxwell-Garnett [22], abordó el problema de la coloración del vidrio por medio de la inclusión de partículas metálicas dispersas en una matriz dieléctrica de dióxido de silicio. En 1905 desarrolla esta teoría de

forma más general, en una derivación análoga a la de Clausius-Mossotti, y resuelve el problema planteado 75 años atrás por Faraday acerca del color de las suspensiones coloidales y películas delgadas de oro. A pesar de que el modelo de Maxwell-Garnett fue hecho para longitudes de onda correspondientes al espectro visible, su carácter general le permite ser aplicado en otras regiones del espectro electromagnético. Tal es el caso, por ejemplo, del análisis de los materiales llamados cermetos y su aplicación con fines militares en recubrimientos anti-radar o en nuestro caso, en el que utilizamos frecuencias ocho órdenes de magnitud más pequeñas que en el caso de la región visible. La única restricción que impone el citado modelo, es que la longitud de onda de la radiación que se propaga por el composito (matriz dieléctrica con inclusiones metálicas) sea mucho mayor que el tamaño típico de dichas inclusiones. Esta restricción es la que le da el nombre de aproximación cuasiestática al formalismo de Maxwell-Garnett, formalismo cuyos rudimentos presentamos a continuación.

Considérense dos sustancias A y B en solución una en la otra, de tal forma que las moléculas de cada sustancia se encuentran distribuidas aleatoriamente. Sean además, \mathcal{R}_A y \mathcal{R}_B el número de moléculas por unidad de volumen de cada especie respectivamente y el número de moléculas por unidad de volumen del medio compuesto $\phi_A \mathcal{R}_A$ y $\phi_B \mathcal{R}_B$, en donde ϕ_A y ϕ_B representan las fracciones de volumen de las sustancias A y B respecto al volumen del composito.

Supóngase que cuando una onda electromagnética atraviesa este medio, los momentos dipolares de una molécula promedio de A y B son

$$\mathbf{p}_A = (p_{A1}, p_{A2}, p_{A3}) \quad y \quad \mathbf{p}_B = (p_{B1}, p_{B2}, p_{B3}). \quad (3.1)$$

\mathbf{p}_A y \mathbf{p}_B son ambos proporcionales al campo eléctrico local \mathbf{E} en la vecindad de dichas moléculas, esto es

$$\mathbf{p}_A = \theta_A \mathbf{E} \quad y \quad \mathbf{p}_B = \theta_B \mathbf{E}. \quad (3.2)$$

Cuando consideramos que las moléculas son de forma esférica, el campo eléctrico local \mathbf{E} que induce la polarización molecular esta dado por

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}_{ef} \quad (3.3)$$

en donde \mathbf{E}_o representa el campo eléctrico de la onda incidente sobre el medio y \mathbf{P}_{ef} es la polarización del medio efectivo

Para un medio que está constituido por distintos tipos de moléculas, la constante dieléctrica efectiva está dada por la ecuación de Clausius-Mossoti

$$\frac{\varepsilon_{ef} - 1}{\varepsilon_{ef} + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i \phi_i \mathcal{R}_i \theta_i. \quad (3.4)$$

Así, para un medio que consta de un solo tipo de moléculas $\phi_i = 1$ y la ecuación de Clausius-Mossoti es

$$\frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} = \frac{4\pi}{3} \mathcal{R}_A \theta_A \quad \text{ó} \quad \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} = \frac{4\pi}{3} \mathcal{R}_B \theta_B \quad (3.5)$$

y para el composito

$$\frac{\varepsilon_{ef} - 1}{\varepsilon_{ef} + 2} = \frac{4\pi}{3} (\phi_A \mathcal{R}_A \theta_A + \phi_B \mathcal{R}_B \theta_B) \quad (3.6)$$

de aquí que

$$\frac{\varepsilon_{ef} - 1}{\varepsilon_{ef} + 2} = \phi_A \frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} + \phi_B \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2}. \quad (3.7)$$

Omitiendo los subíndices de ϕ , es decir poniendo $\phi_a = \phi$ y considerando que $\phi_A + \phi_B = 1$ la última expresión queda

$$\frac{\varepsilon_{ef} - 1}{\varepsilon_{ef} + 2} = \phi \frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} + (1 - \phi) \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} \quad (3.8)$$

ecuación que puede simplificarse a

$$\frac{\varepsilon_{ef} - \varepsilon_B}{\varepsilon_{ef} + 2} = \phi \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{(\varepsilon_A + 2)}. \quad (3.9)$$

Si el medio es granular, puede probarse que esta expresión se convierte en

$$\frac{\varepsilon_{ef} - \varepsilon_B}{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon_B} = \phi \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{(\varepsilon_A + 2\varepsilon_B)}.$$

Ahora si identificamos a $\varepsilon_B = \varepsilon_d$ y $\varepsilon_A = \varepsilon_m$ donde ε_m la constante dieléctrica del metal y ε_d la constante dieléctrica del medio y ϕ es simplemente la fracción de volumen del metal, esta expresión queda

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_d \frac{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d + 2\phi(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d - \phi(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}. \quad (3.10)$$

Para bajas frecuencias, es decir $\omega \approx 0$, sabemos que $|\varepsilon_m| \gg |\varepsilon_d|$ podemos escribir

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_d \frac{\varepsilon_m + 2\phi(\varepsilon_m)}{\varepsilon_m - \phi\varepsilon_m} = \varepsilon_d \frac{1 + 2\phi}{1 - \phi} \quad (3.11)$$

Como ε_d es constante, tenemos una función que sólo depende de la concentración ϕ . Entonces para bajas concentraciones desarrollaremos esta función en serie de Taylor alrededor de $\phi = 0$

$$\varepsilon_{ef}(\phi) = \varepsilon_{ef}(\phi)|_{\phi=0} + \phi \frac{d\varepsilon_{ef}(\phi)}{d\phi} \Big|_{\phi=0} + \frac{\phi^2}{2!} \frac{d^2\varepsilon_{ef}(\phi)}{d\phi^2} \Big|_{\phi=0} + \dots \quad (3.12)$$

Finalmente considerando sólo los dos primeros términos de la serie obtenemos la expresión buscada

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_d (1 + 3\phi) \quad (3.13)$$

la cual es la ecuación que utilizaremos más adelante en nuestro trabajo.

3.2. Cálculo de la distribución de tamaños a través de la dinámica de las partículas

Ahora vamos a deducir una expresión para la distribución de tamaños $n(r)$ en función de la evolución temporal de la constante dieléctrica efectiva $\varepsilon_{ef}(t)$.

Supongamos que tenemos una celda abierta inmersa en un fluido dieléctrico con una cierta concentración de esferas de diferentes radios. Al conjunto de esferas con el mismo radio lo llamaremos una población. Inicialmente las esferas estarán distribuidas homogéneamente dentro del fluido, pero al irse sedimentando éstas, se formarán regiones o estratos de distintos anchos caracterizados por la ausencia de una o más poblaciones. Esto se debe a que la velocidad de las esferas depende del radio de estas (Ley de Stokes) por lo que cada población se retrasa con respecto a las poblaciones de mayor radio.

Consideremos primero el caso de una monodispersión de partículas en el interior de la celda capacitiva antes descrita. De acuerdo con la fórmula de Stokes, una partícula de radio r tiene una velocidad terminal proporcional a

r^2 . Entonces el tiempo τ (o tiempo de residencia) que tarda en viajar una esfera una distancia igual al largo de la celda es

$$\tau = \frac{A}{r^2} \quad (3.14)$$

donde $A = \frac{9L\eta}{2g\Delta\rho}$ con η la viscosidad del fluido, g la aceleración gravitacional y $\Delta\rho$ la diferencia de densidades entre el metal y el fluido. Como la suspensión dentro de la celda se vacía de esferas debido a la sedimentación, la concentración metálica decrece proporcionalmente a su velocidad terminal y la gráfica de $\varepsilon_{ef}(t)$ será una línea recta con pendiente negativa proporcional a la fracción de volumen inicial y a la velocidad de sedimentación. Un quiebre en la curva aparecerá al tiempo $t = \tau$, es decir al tiempo en que ya todas las esferas han salido de la celda, y la constante dieléctrica será igual a la del líquido. Para una bidispersión tendremos entonces, dos segmentos de rectas y dos quiebres. La pendiente del segundo segmento será menor que la del primero y los quiebres en esta curva corresponderán a los tiempos en que cada una de las dos especies han salido completamente de la celda. El primero correspondiente a las esferas de mayor radio y el segundo a las de radio menor. Para una polidispersión continua habrá un gran número de pequeños segmentos de rectas que forman una curva como la que se muestra en la figura (3.1). El cambio en la pendiente para cada punto corresponderá al agotamiento de una especie particular de esferas en la celda. Debido a esto, la segunda derivada de esta función ($\frac{d^2\varepsilon_{ef}(t)}{dt^2} \propto n(r)$) contiene la información de la distribución de tamaños.

Por otro lado, teníamos que la constante dieléctrica efectiva en nuestro caso estaba dada por la ecuación

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_d (1 + 3\phi) \quad (3.15)$$

Si definimos $\phi(t) = (\frac{\varepsilon_{ef}}{\varepsilon_d} - 1)/3$, entonces tenemos que encontrar una expresión para la fracción de volumen $\phi(t)$ y después tomar la segunda derivada de esta con respecto del tiempo.

Para una monodispersión , la fracción de volumen está descrita por

$$\phi(t) = \phi_0 \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \text{ para } t \leq \tau, \text{ o bien, } 0 \text{ para } t > \tau,$$

para una polidispersión, la fracción de volumen puede escribirse entonces como

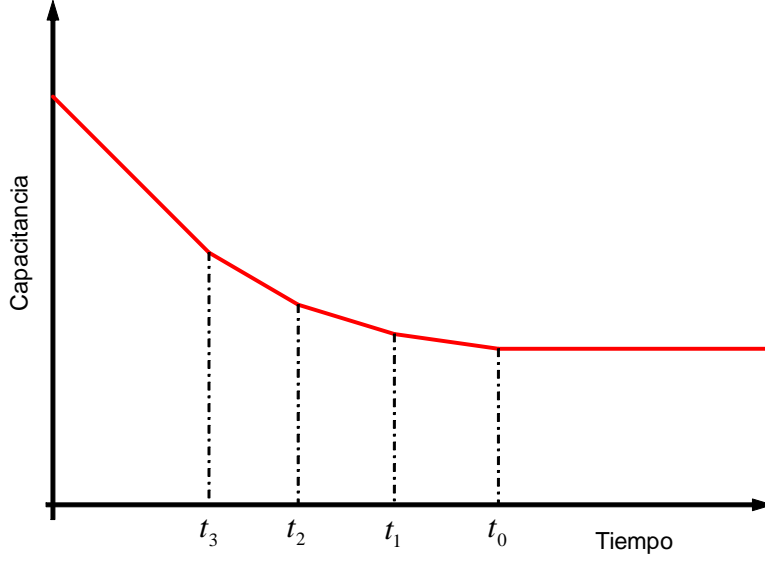


Figura 3.1: En la figura se muestra el cambio de la capacitancia efectiva contra el tiempo para una polidispersión ideal de tres tamaños de esferas.

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} \phi_0(r) \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \Theta(\tau - t) dr \quad (3.16)$$

donde ϕ_0 es la fracción de volumen inicial de partículas homogéneamente distribuidas, τ está dada por la ecuación (3.14) y Θ es la función escalón la cual es igual a 1 cuando el argumento es positivo y 0 cuando es negativo. Está función se introduce para representar el agotamiento de las partículas de tamaño r en la celda después de un tiempo τ . Ahora tomaremos la segunda derivada de esta expresión con respecto del tiempo, utilizando el cambio de variable $dr = -\frac{1}{2}A^{1/2}\tau^{-3/2}d\tau$ como lo sugiere la ecuación (3.14).

$$\phi(t) = -\frac{1}{2}A^{1/2} \int_0^{\infty} \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau}\right)^{1/2} \right) \tau^{-3/2} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \Theta(\tau - t) d\tau \quad (3.17)$$

o bien,

$$\phi(t) = -\frac{1}{2}A^{1/2} \left[\int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \right) \tau^{-3/2} \Theta(\tau - t) \frac{t}{\tau} d\tau - \int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \right) \frac{t}{\tau^{5/2}} \Theta(\tau - t) d\tau \right] \quad (3.18)$$

Tomando la primera derivada con respecto del tiempo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\phi(t) &= -\frac{1}{2}A^{1/2} \int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \right) \tau^{-3/2} \delta(\tau - t) \frac{t}{\tau} d\tau \\ &\quad + \frac{1}{2}A^{1/2} \int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \frac{1}{\tau^{5/2}} \right) \Theta(\tau - t) d\tau \\ &\quad + \frac{1}{2}A^{1/2} \int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \right) \frac{t}{\tau^{5/2}} \delta(\tau - t) d\tau. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Dado que

$$\int_\alpha^\beta \phi(x) \delta(x - a) dx = \phi(a) \quad (3.20)$$

la integral de arriba queda

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\phi(t) &= -\frac{1}{2}A^{1/2} \phi_0 \left(\left(\frac{A}{t} \right)^{1/2} \right) t^{-3/2} \\ &\quad + \frac{1}{2}A^{1/2} \left(\int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \right) \frac{1}{\tau^{5/2}} \Theta(\tau - t) d\tau + \phi_0 \left(\left(\frac{A}{t} \right)^{1/2} \right) t^{-3/2} \right) \\ &= \frac{1}{2}A^{1/2} \int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \right) \frac{1}{\tau^{5/2}} \Theta(\tau - t) d\tau. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Tomando la segunda derivada

$$\frac{d^2}{dt^2}\phi(t) = \frac{1}{2}A^{1/2} \int_0^\infty \phi_0 \left(\left(\frac{A}{\tau} \right)^{1/2} \right) \frac{1}{\tau^{5/2}} \delta(\tau - t) d\tau = \frac{1}{2}A^{1/2} t^{-5/2} \phi_0 \left(\left(\frac{A}{t} \right)^{1/2} \right) \quad (3.22)$$

Por otro lado teníamos que la constante dieléctrica efectiva en nuestro caso estaba dada por la ecuación

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_d (1 + 3\phi) \quad (3.23)$$

y como por definición $\varepsilon^* = (\frac{\varepsilon_{ef}}{\varepsilon_d} - 1)/3 = \phi(t)$, encontramos que

$$\frac{d^2\varepsilon^*}{dt^2} = \frac{A^{1/2}\phi_0\left(\left(\frac{A}{t}\right)^{1/2}\right)}{2t^{5/2}} \quad (3.24)$$

Ahora bien, si definimos $\phi_0(r)dr$ como la fracción de volumen que ocupan las partículas con radios entre r y $r+dr$, $N(r)dr$ el numero total de partículas en la celda con radios entre r y $r+dr$ y $V(r)dr$ el volumen total de partículas con radios entre r y $r+dr$

$$\phi_0(r)dr = \frac{V(r)dr}{V_{celda}} = \frac{N(r)drV_{part}}{V_{celda}} \quad (3.25)$$

donde V_{celda} es el volumen de la celda y V_{part} el volumen de la partícula. Entonces,

$$\phi_0(r)dr = \frac{N(r)dr\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{V_{celda}} \quad (3.26)$$

de aqui que

$$N(r) = \frac{V_{celda}\phi_0(r)}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (3.27)$$

Normalizando $N(r)$ obtenemos la distribución de probabilidad $n(r)$

$$n(r) = \frac{N(r)}{\int_0^\infty N(r)dr} = \frac{C\phi_0(r)}{r^3} \quad (3.28)$$

donde

$$C = \frac{V_{celda}}{\frac{4}{3}\pi \int_0^\infty N(r)dr}$$

es una constante. Por otro lado, como $\phi_0(r) = \frac{n(r)r^3}{C}$, de la ecuación (3.14) se sigue que

$$\phi_0 \left(\left(\frac{A}{t} \right)^{1/2} \right) = \frac{n}{C} \left(\left(\frac{A}{t} \right)^{1/2} \right) \left(\frac{A}{t} \right)^{3/2} \quad (3.29)$$

así, podemos escribir la ecuación (3.24) como

$$\frac{d^2 \varepsilon^*}{dt^2} = \frac{A^{1/2} n \left(\left(\frac{A}{t} \right)^{1/2} \right) \left(\frac{A}{t} \right)^{3/2}}{2Ct^{5/2}}. \quad (3.30)$$

Haciendo $t = a/r^2$, la ecuación anterior queda

$$\left. \frac{d^2 \varepsilon^*}{dt^2} \right|_{t=a/r^2} = \frac{A^{1/2} n(r) r^{-8}}{2CA^2} \quad (3.31)$$

o bien

$$n(r) = Mr^{-8} \left. \frac{d^2 \varepsilon^*}{dt^2} \right|_{t=A/r^2} \quad (3.32)$$

donde M está dada por $M = 2A^2C$. Esta es la ecuación que relaciona la distribución de tamaños $n(r)$ con la evolución temporal de la constante dieléctrica efectiva.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

4.1. Dispositivo Experimental

Nuestro dispositivo experimental consiste en una celda capacitiva cilíndrica abierta en su extremo inferior, formada por dos cilindros concéntricos metálicos. El largo de la celda es de 20 cm , el diámetro del cilindro interior, el cual es sólido, es de 2.0 cm y el del cilindro exterior es de 2.54 cm . Esta celda es colocada dentro de una probeta, la cual es más larga que el capacitor (24 cm de largo y 3.0 cm de diámetro) para permitir que las esferas, al irse sedimentando, puedan salir completamente del capacitor, y a su vez sirva como reservorio.

La celda abierta está conectada a un impedanciómetro (HP4284A para el régimen medio y HP4262 para el régimen diluido). Hemos blindado la celda con una jaula de Faraday. La temperatura del sistema es mantenida constante por medio de un sistema de control constituido por un refrigerador de termopotencia, un foco, un amplificador JTA301, un generador de señales HP33120A, un multímetro HP34401A y un termopar controlados por una PC. Con este control de temperatura logramos una incertidumbre en la temperatura de $\pm 0.03^\circ\text{C}$ alrededor de la temperatura deseada. La adquisición de datos es realizada por medio de la misma PC que cuenta con una tarjeta de control y adquisición de señales HP.

Para la preparación de nuestra suspensión hemos utilizado glicerina, la cual tiene una densidad de 1.25 g/ml , una viscosidad a 21°C de 10.36 poises y un 0.2% de agua. Sin embargo, la glicerina es notablemente higroscópica por lo que al estar en contacto con el medio ambiente absorbe la humedad

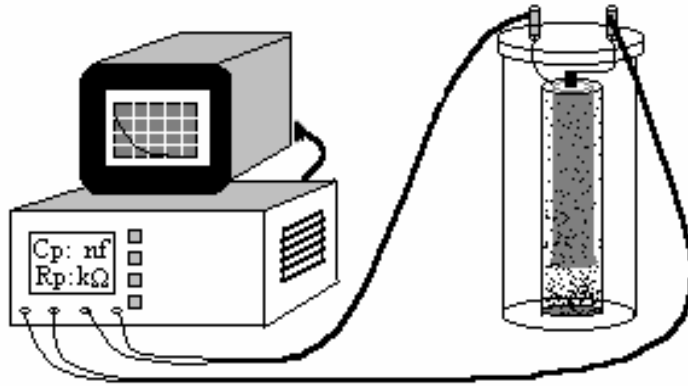


Figura 4.1: Dispositivo experimental. A la derecha se muestra el capacitor o celda abierta dentro de una probeta y estos a su vez dentro de una jaula de Faraday.

de este cambiando así su viscosidad y densidad. Las partículas suspendidas utilizadas fueron de dos clases, esferas de acero inoxidable y partículas de hierro reducido por hidrógeno. Las esferas que usamos para los experimentos en régimen diluido tienen una densidad de 8 g/ml y sus diámetros varían entre 7.5 y $62.5 \mu\text{m}$ y las utilizadas para régimen medio tienen una densidad de 4.65 g/ml con diámetros que van de 15 a $65 \mu\text{m}$. El tamaño de partículas de hierro se determinó utilizando un microscopio óptico y una grátula de precisión Zeiss graduada en centésimas de milímetro, hallándose partículas de diámetro máximo entre 0.01 y 0.05 mm y de formas irregulares. La densidad reportada es de 7.68 g/cm^3 .

Como hemos dicho antes, la glicerina es altamente higroscópica por lo que al preparar la mezcla de glicerina y esferas procuramos que ésta no esté expuesta por largos periodos de tiempo al medio ambiente. Otro factor que afecta gravemente a la sedimentación es la inclusión de burbujas de aire dentro de la mezcla, ya que estas arrastran hacia arriba a las esferas. Para evitar estos problema hemos hecho vacío a la mezcla además de inclinar el capacitor al introducirlo a la probeta para no atrapar burbujas de aire.

La agitación de la mezcla es muy importante, ya que si ésta no es ho-

mogénea, los resultados experimentales diferirán mucho. Es por eso que la agitación se realizó mecánicamente y durante un tiempo considerable.

Para medir la viscosidad de la glicerina hemos utilizado un reómetro de puntas rotantes (Cole-Parmer 98936) el cual consiste básicamente en un disco o cilindro que gira a un número de revoluciones conocido mientras está inmerso en el fluido. Así, el instrumento mide la torca requerida para girar el cilindro o en su caso el disco a una tasa constante.

Para conocer la dispersión de los tamaños de las esferas hemos tomado una muestra de ellas y hemos utilizado un microscopio Olympus BX-50 y el programa Image-Pro Plus 3.0 para analizar 5 muestras con 2000 partículas cada una. Así hemos encontrado la distribución de tamaños por este método directo y poderlo compararlo con los resultados del método aquí propuesto.

4.2. Observaciones y Resultados

En este capítulo presentamos las observaciones experimentales llevadas a cabo en dos regímenes de concentración. En el primer caso, se usaron concentraciones alrededor del 10 % (régimen medio), en tanto que en el segundo caso se realizaron las observaciones de suspensiones cuya concentración no excedía el 1 % (régimen diluido). Además, se discuten los resultados obtenidos contrastándolos con las predicciones hechas a partir del modelo propuesto.

4.2.1. Régimen medio

Para corroborar la hipótesis hecha en nuestro modelo sobre la relación que existe entre la pendiente de la curva experimental y la viscosidad del fluido, hemos realizado los siguientes experimentos; Hemos hecho diluciones de glicerina a distinto porcentaje de metanol. La densidad de la glicerina utilizada es de 1.25 g/ml y la de el metanol es de 0.79 g/ml . Con esto, hemos querido variar la viscosidad del fluido sin alterar las propiedades dieléctricas de este. Después hemos preparado una suspensión de partículas de hierro al 10 % en estas disoluciones y hemos realizado el monitoreo dieléctrico de la sedimentación a una frecuencia de 10 kHz . En la figura (4.2), se muestran las curvas de sedimentación para cada dilución. En ella se puede observar que al ir aumentando la concentración de metanol, cuya viscosidad es menor que la de la glicerina, la pendiente se vuelve más negativa como se esperaba. También, como se puede observar en la invariancia del valor inicial de las

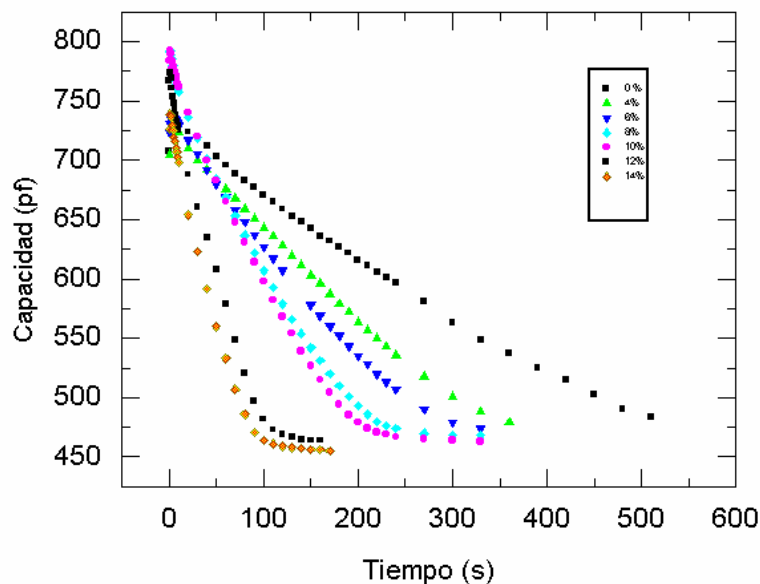


Figura 4.2: Sedimentación de partículas de hierro en mezclas de glicerina y metanol. Se puede observar que para partículas cayendo en glicerina pura (cuadros negros) la duración total del experimento es de alrededor de 500 segundos, mientras que para una dilución al 14% de metanol (rombos), la sedimentación total de las partículas se alcanza a los 100 segundos.

curvas, las propiedades dieléctricas de la suspensión no han cambiado al variar la concentración de metanol como se pretendía. Esto se debe a que la glicerina y el metanol tienen constantes dieléctricas muy parecidas a la frecuencia de trabajo, por lo que la mezcla de ellas tendrá una constante dieléctrica similar.

En la figura (4.3) se muestra el tiempo de caída contra la concentración molar ya que dicho tiempo es proporcional a la viscosidad.

Para el siguiente conjunto de medidas, el único parámetro que cambió fue la temperatura de la suspensión. La concentración de esferas de acero inoxidable fue del 15% sobre volumen, siendo estas de tamaños entre 15 y 65 μm de diámetro y teniendo una densidad de 4.65 g/ml . Todos los datos fueron medidos a una frecuencia de 10 kHz.

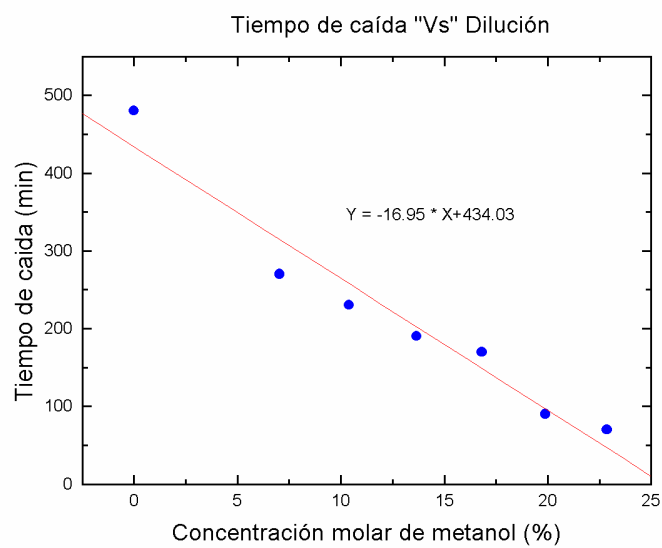


Figura 4.3: Tiempo de residencia contra concentración molar. En la gráfica se ha hecho un ajuste lineal como se propone en el texto.

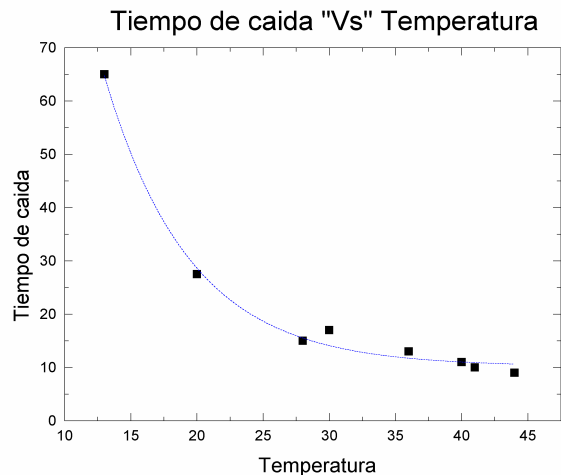


Figura 4.4: Tiempo de caída de partículas de hierro contra temperatura. Los puntos corresponden a los datos experimentales, las líneas al ajuste exponencial.

En la figura (4.4), se puede observar que el tiempo de residencia, para seis distintas temperaturas disminuye al aumentar ésta última, lo que es de esperarse debido a que la viscosidad también decrece, en donde se ha hecho un ajuste exponencial, hallándose en completo acuerdo teórico con la caída exponencial de la viscosidad con la temperatura.

Cabe resaltar que el tiempo de residencia observado a una temperatura de 20°C es menor que el tiempo predicho por la ecuación de Stokes. Además, como en este caso el régimen es no diluido, deberíamos de esperar un tiempo mayor al predicho por Stokes según el modelo propuesto por Batchelor [14]. Quizá esto se debe como lo propone C. Allain [23] a que existen interacciones entre las esferas, además de las hidrodinámica por las cuales las partículas caen formando agregados, estableciendo un flujo convectivo.

4.2.2. Régimen diluido

Para evitar la formación de agregados, así como el flujo de convección, es necesario que la concentración sea inferior al 1% como reportan algunos autores [2] y [23]. Para el régimen diluido hemos utilizado un impedanciómetro HP4262A, el cual tiene una resolución de femtofaradios, a una frecuencia de

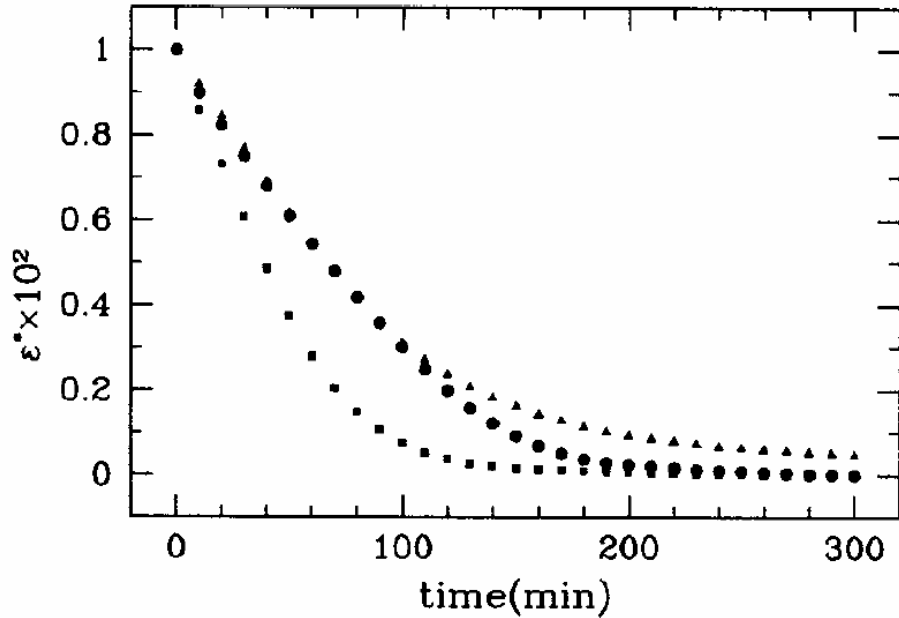


Figura 4.5: Evolución temporal de la constante dieléctrica efectiva para tres distintas distribuciones de tamaños de partícula, en idénticas condiciones de concentración y temperatura.

1Mhz para evitar efecto de polarización en los electrodos (normalmente observada a frecuencias por debajo de los 10 kHz). Los experimentos han sido realizados con tres clases de suspensiones de esferas de acero inoxidable cuya densidad es de 8 g/cm^3 , suspendidas en glicerina, cuya densidad es de 1.25 g/cm^3 . La primera polidispersión, según el fabricante (Duke Sci. Co.), va de un radio de $32 \mu\text{m}$ a $38 \mu\text{m}$, la segunda polidispersión de las 30 a las $62.5 \mu\text{m}$ y la tercera de las 7.5 a las $62.5 \mu\text{m}$. Esta última dispersión fue hecha mezclando dos dispersiones: la usada en la segunda dispersión (de 30 a $62.5 \mu\text{m}$) y otra distinta que va de 7.5 a $32.5 \mu\text{m}$. Después de que se ha obtenido una suspensión homogénea (teniendo cuidado de no tener burbujas de aire ni humedad) se ha introducido ésta en la celda a una temperatura de 295°K ($\pm .05^\circ\text{K}$). La evolución temporal de la constante dieléctrica para estas tres polidispersiones se muestra en la figura (4.5)

Los círculos corresponden a la polidispersión entre las 32 y $38 \mu\text{m}$, los cuadrados a la polidispersión de 30 a $62.5 \mu\text{m}$ y los triángulos a la polidis-

persión de 7.5 a 62.5 μm . Como se puede observar, la curva que corresponde a la última polidispersión (triángulos) posee una menor curvatura que la de los otros dos caso debido a la presencia de partículas más pequeñas. Cabe señalar que no hemos graficado aquí toda esta curva debido a que el tiempo se extiende mas allá de los 4000 minutos. Para saber cuando ha concluido cada experimento hemos calculado el tiempo de residencia que corresponde a la esfera más pequeña de cada dispersión de acuerdo al fabricante.

En la figura (4.6) se muestra la distribución de tamaños para cada dispersión. Esta distribución fue obtenida usando la ecuación (3.32). La línea sólida representa la distribución de tamaños para la primera dispersión (círculos en la figura). Como puede apreciarse esta distribución es la más estrecha en concordancia con las especificaciones del fabricante. La línea a trazos corresponde a la segunda dispersión (cuadrados en la figura 4.5) y la punteada a la tercera dispersión (triángulos en la figura 4.5). Como podemos observar, la segunda dispersión presenta un máximo para radios menores que los presentes en la primera dispersión (tal como se observa en la figura 4.5) además, de que presenta una distribución bimodal. En la tercera dispersión podemos observar lo mismo un máximo para radios menores que los presentes en las dos anteriores y una distribución bimodal.

Para comparar nuestros resultados con otro método, hemos utilizado la técnica de microfotografía para encontrar la distribución de tamaños de la dispersión que va de 30 a 38 μm . Para esto, hemos utilizado un microscopio Olympus BX-50 y el programa Image-Pro Plus 3.0 para analizar 5 muestras con 2000 partículas cada una. Los resultados obtenidos por este método se muestran en esta misma gráfica con triángulos. Esta distribución está razonablemente de acuerdo con la obtenida con nuestro propio método.

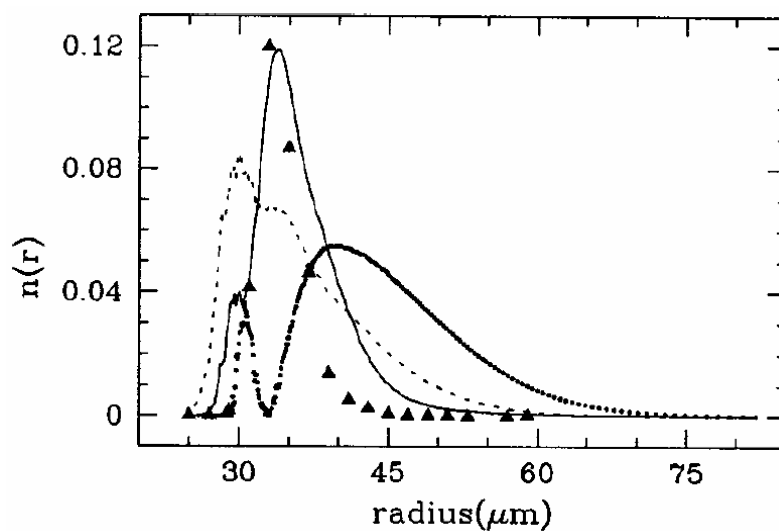


Figura 4.6: Distribuciones de tamaño correspondientes a las curvas de la figura 4.5, obtenidas mediante la fórmula (3.32). La curva continua corresponde a la distribución de partículas de 30 a 38 μm , la punteada a la de 30 a 62.5 μm y la línea a trazos a la distribución de 7.5 a 62.5 μm . Los triángulos representan los resultados obtenidos por técnica la de microfotografía.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se ha desarrollado un nuevo método experimental para determinar la distribución de tamaños de partículas esféricas, basado en el monitoreo dieléctrico de una suspensión durante el proceso de sedimentación.

El modelo teórico propuesto es simple y relaciona el radio de curvatura de las curvas experimentales de la evolución de la constante dieléctrica con la distribución de tamaños de las partículas dispersas en el medio líquido. Esta relación se obtiene a partir del modelo de Maxwell-Garnett, para la constante dieléctrica efectiva de un medio compuesto, y de la ecuación de Stokes para la velocidad terminal de una partícula esférica sedimentando.

La deconvolución de las curvas de la evolución temporal de la constante dieléctrica efectiva se lleva a cabo de manera elegante, debido a las peculiares propiedades que relacionan a las funciones de Heaviside y la delta de Dirac, a través de la derivación.

La novedad de este trabajo reside en que, a diferencia de algunos otros métodos reportados en la literatura, nuestro dispositivo experimental lo constituye una celda abierta y el monitoreo dieléctrico es realizado a una sola frecuencia.

La técnica y el modelo teórico propuesto en este trabajo tiene varias ventajas: es sensible a muy bajas concentraciones, cambiando la viscosidad del líquido y la densidad relativa entre el líquido y las partículas, el tiempo total de residencia dentro de la celda puede ser modificado. Además, a diferencia de los métodos basados en pruebas ópticas, nuestro método no requiere que la suspensión sea ópticamente transparente.

Los experimentos realizados con hierro aunque solo arrojaron información cualitativa, debido a que estas partículas no son esféricas, son de utilidad

para mostrar que el fenómeno observado corresponde al de sedimentación y no a algún otro efecto. Además estos mismos experimentos sirvieron para caracterizar las propiedades dieléctricas de la glicerina y de disoluciones de glicerina y metanol.

Los experimentos realizados con esferas de acero inoxidable en un régimen medio al igual que los hechos con hierro sólo fueron utilizados por nosotros para observar el comportamiento dinámico de una polidispersión y corroborar el modelo de capacitores en paralelo.

Por último, este trabajo fue publicado en la revista *Applied Physics Letters* [24] el cual se anexa a este trabajo.

Bibliografía

- [1] René Dugas, *A History of Mechanics*.(Dover publications 1988).
- [2] G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **52**, 245-268 (1995).
- [3] P. N. Segrè, E. Herbolzheimer, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2574 (1997).
- [4] Dominique M. E. Thies-Weise, Albert P. Philipse and Henk N. W. Lekkerkerker, *Journal of Colloid and Interface Science* . **177**, 427-438 (1996).
- [5] Bjernar Hauknes Pettersen, Tore Skodvin, and J. Sjöblom, *Colloid and Surfaces A.* **143**, 323-330 (1998).
- [6] M. Lino, *Bioelectromagnetics.* **18**, 215-222 (1997).
- [7] Tsuneo Okubo, *J. Phys. Chem.* **98**, 1472-1474 (1994).
- [8] R. H. Davis, *Ann. Rev. Fluid Mech.* **17**, 91-118 (1985).
- [9] L. N. Donselaar, A. P. Philipse, and Jacques Suurmond, *Langmuir.* **13**, 6018-6025 (1997).
- [10] J. Martin, N. Rakotomalala, and D. Salin, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1347 (1995).
- [11] K. Asami, and T. Hanai, *Colloid Polym. Sci.* **270**, 78-84 (1992).
- [12] L. D. Landau and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics, 2nd edition*.(Pergamon Press 1989).
- [13] B. Herzhaft, E. Guazzelli, M. B. Mackaplow, and E. S. G. Shaqfeh, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 290 (1996).

- [14] G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **119**, 379-408 (1982).
- [15] Robert J. Hunter, *Foundations of colloid science. Vol 1.*(Oxford University Press 1995).
- [16] G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.***124**, 495-528 (1982).
- [17] R. H. Davis and K. H. Birdsell, *AIChE Journal.* **34**, 123-129 (1988).
- [18] S.Glasstone, *Tratado de Quimica Fisica* (Ed. Aguilar 1968).
- [19] A. Einstein, *Investigations of the theory of the Brownian movement.*Dover publications (1956)
- [20] X. Ye, P. Tong, and L. J. Fetters, *Macromolecules.* **31**, 6534 (1998).
- [21] P. Tong, X. Ye, and L.J. Fetters, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2363 (1997).
- [22] J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1905).
- [23] C. Allain, M. Cloitre, and M. Wafra, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1478 (1995).
- [24] E. Salazar-Neumann, Y. Nahmad-Molinari, J.C. Ruiz Suarez, P-L Ardison, C.A. Arancibia-Bulnes and R. Rechtman, *Applied Physics Letters*, **79**,406-407, (2001).

Anexo
Consultar en:

SALAZAR-NEUMANN, E, NAHMAD-MOLINARI, Y, y RUIZ-SANCHEZ, J.C. Size distribution of a metallic polydispersion through capacitive measurements in a sedimentation experiment. En: Applied physics letters. Vol. 79, No. 3, (18 jul 2001)