

00582
16

Jij



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**RELACION ENTRE PROPIEDADES REOLOGICAS Y
ESTRUCTURALES DE MATERIALES
ELECTRO-REOLOGICOS**

T E S I S
Que para obtener el Grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)**

p r e s e n t a

LEONARDO REJON GARCIA

257819



México, D. F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que el alumno **MI. LEONARDO REJÓN GARCÍA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Fisicoquímica), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Miguel Costas Basín
Primer Vocal:	Dr. Rogelio Rodríguez Talavera (IF)
Segundo Vocal:	Dr. Roberto Olayo González (UAM I)
Tercer Vocal:	Dr. Angel Manzur Guzmán (UAM I)
Secretario:	Dr. Carlos Amador Bedolla
Primer Suplente:	Dra. Guillermina Burillo Amezcua (ICN)
Segundo Suplente:	Dr. Rosalío Rodríguez Zepeda (IF)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F. a 11 de noviembre de 1997.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p.- Integrantes del Jurado
C.c.p.- Coordinador de Área
C.c.p.- Departamento de Control Escolar
C.c.p.- interesado
*ggm.

***EL LOGRO ES, ante todo, el producto de la constante elevación de
nuestras aspiraciones y expectativas.***

Jack Nicklaus.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por haberme dado la existencia y permitirme lograr una meta más en mi vida.

A MI ESPOSA YUMARA

Por su gran amor y apoyo en todo momento.

A MIS PADRES LEONARDO Y MARIA DEL CARMEN

Porque gracias a su amor y enseñanza he culminado una etapa más de mi vida profesional.

A MIS HERMANOS JORGE Y EMILIA

Por su cariño y apoyo

A MIS SUEGROS GOMER Y ANA

Por su apoyo incondicional

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico para la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a la Facultad de Química por haberme dado la oportunidad de culminar mi formación académica.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas por su apoyo.

Al Dr. Víctor M. Castaño Meneses por su valioso apoyo y dirección.

Al Dr. Octavio Manero Brito por su amistad y valiosa asesoría.

A mi comité tutorial por sus acertadas opiniones para el enriquecimiento de este trabajo, especialmente al Dr. Roberto Olayo González y al Dr. Jesús Gracia Fradique.

Al jurado de examen profesional por sus acertadas sugerencias.

Al Ing. Ricardo Arceo Mijares por las facilidades otorgadas para la finalización de este trabajo.

Al M en C. Marco A. Ponce por sus valiosas sugerencias.

A mis becarios Cándido, José Carlos y Juan Pablo por su ayuda incondicional.

RESUMEN DE TESIS DOCTORAL

RELACION ENTRE PROPIEDADES REOLOGICAS Y ESTRUCTURALES DE MATERIALES ELECTRO-REOLOGICOS.

Los **fluidos electro-reológicos (fer)** son generalmente sustancias compuestas por una fase sólida y una líquida aislante, cuya estructura y propiedades de flujo son dramáticamente alteradas por la presencia de un campo eléctrico. Dependiendo de la intensidad del campo aplicado, un **fer** puede fluir como el agua, como la miel o llegar a solidificar de forma parecida a un gel. Su potencial aplicación es en sistemas de amortiguamiento. Sin embargo, esta prominente tecnología no ha sido comercializada debido principalmente a un pobre entendimiento de la influencia que tiene cada uno de los componentes de un **fer** y los mecanismos responsables de este fenómeno.

En este trabajo de investigación se estudió el efecto que tiene el tamaño y la fracción volumen de sólido (gel de sílice) así como las propiedades dieléctricas y viscosidad de la fase líquida (aceites de silicón y plastificantes) sobre la magnitud de la respuesta electro-reológica y su relación con los mecanismos responsables del efecto a diferentes intensidades de campo eléctrico inducido por una corriente directa.

Los resultados obtenidos muestran que las suspensiones sin y bajo la influencia de un campo eléctrico presentan un comportamiento no-newtoniano. En ausencia de campo el comportamiento se debe a la formación de flóculos los cuales se destruyen al aumentar la velocidad de corte. Cuando la suspensión se somete a la influencia de un campo eléctrico, la naturaleza del comportamiento esta basada en el rompimiento de estructuras fibrilares (observadas formadas por la polarización de las partículas).

La viscosidad de las suspensiones sin campo se puede describir por una ecuación similar a la propuesta por Krieger-Dougherty y Kitano y en presencia de campo eléctrico por el número de Mason. Se estableció una ecuación para describir el comportamiento del esfuerzo de cedencia de las suspensiones en términos de la características del fluido y de su estructura. Finalmente, el comportamiento reológico de las suspensiones se puede modelar por una ecuación constitutiva que involucra características importantes de la fase sólida y líquida de un **fer**.

SUMMARY

RELATION BETWEEN RHEOLOGICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF ELECTRO-RHEOLOGICAL MATERIALS

Electro-rheological Fluids (ERF) are substances composed of a solid phase and insulating liquid, whose structure and rheological properties are dramatically altered by an external electric field. Depending on the strength of the field to which it is subjected, an electro-rheological fluid can run freely like water, like honey or solidify like gelatin.

Electro-rheological Fluids have fascinated scientists not only because of their useful physical properties but also because of their complexity. The particles in an electro-rheological fluid organize themselves into a variety of intricate structures. At one extreme, when the fluids flows freely, the particles move independently of one another. At the other extreme, when the fluid solidifies, the particle link together to form thin chains and thick columns that are visible to the naked eye. The failure to commercialize this promising technology indicates serious deficiencies in our understanding of the materials and mechanism responsible for the electro-rheological effect.

The purpose of this work is to study the effect on the rheological properties of particle size and concentration of solid phase, permittivity and viscosity of the liquid phase, at different electric field induced by direct current (d.c).

The results show that the suspension without electric field has a non-Newtonian behavior. This behavior is related with the breaking of the aggregates formed by van der Waals forces. When the electric field is applied the behaviour is similar, but in this case the origin of the behavior is due to the breaking of the fibrous structure formed by electrostatic forces.

The viscosity of the suspension without electric field can be described by a modified Krieger-Dougherty and Kitano equation. Under the influence of an electric field the behavior of the relative viscosity is well described by a Mason number. Also it was possible to establish an equation to model the rheological behavior of the suspension as a function of the solid and liquid phase properties and the structure. This model is composed by a modified Krieger-Dougherty and Bingham equation. The yield stress has strong dependence of the particle concentration, viscosity and dielectric properties of the liquid phase.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
ANTECEDENTES	i
I. INTRODUCCIÓN	1
REFERENCIAS	3
II. FUNDAMENTO TEÓRICO	5
1. Origen del Fenómeno Electro-reológico	5
1.1. Fuerzas electrostáticas	5
a) Interacciones dipolares	
b) Cálculos exactos	
c) Suspensiones concentradas	
d) Polarización Maxwell-Wagner	
e) Conducción no lineal	
f) Magnitudes relativas de interacciones interpartícula	
2. Estructura de la Suspensión	15
2.1 Estructuración debida a atracciones dipolares	15
a) Suspensiones diluidas	
b) Suspensiones moderadamente concentradas	
2.2. Cambio estructural debido a flujo	19
a) Distorsión de cadenas de partículas	
b) Ruptura y puntos de ruptura	
REFERENCIAS	20

III. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES	21
1. Dispersiones Sólido/Líquido	21
a) Estado de dispersiones sólido/líquido	
b) Comportamiento reológico de suspensiones	
1.2. Modelos reológicos de dispersiones	28
a) Efecto de tamaño y distribución de tamaño de la fase dispersa	
2. Comportamiento Reológico de FER's	31
2.1. Flujo en corte estable	31
a) Suspensiones no Brownianas	
i) Modelo de Bingham	
ii) Modelo de la Zona de Corte	
iii) Modelo de la Gota	
iv) Modelos Estructurado	
2.2. Diseño de un FER	44
3. Mecanismos del Fenómeno Electro-reológico	46
REFERENCIAS	49
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
REFERENCIAS	62
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
REFERENCIAS	127
VI. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS	130
APENDICE 1	133
APENDICE 2	134

ANTECEDENTES

Una de las tendencias modernas en el diseño y fabricación de equipos y dispositivos, es el empleo de materiales y sistemas con capacidad adaptativa de algunas de sus propiedades, dependiendo de las modificaciones de algunas de las condiciones externas específicas. En otras palabras, materiales que son sensitivos al ambiente y a los métodos para el control de sus propiedades físicas y procesos de transformación en ellos. En este contexto, son de interés los campos eléctricos en combinación con fluidos electrosensibles, haciendo posible unir ventajas de una baja energía requerida para el control y una gran potencia hidráulica. En los últimos años la comunidad científica e industrial, se ha interesado en el estudio del comportamiento en flujo de materiales cuando están sujetos a la influencia de un campo eléctrico.

Uno de los sistemas o materiales que han tomado un gran auge en la última década dada su potencial aplicación industrial son los **fluidos electro-reológicos (FER)**, descubiertos en los años 40's por W. Winslow. A la fecha se efectúan grandes esfuerzos en investigación y desarrollo de estos materiales, con la finalidad de mejorar sus propiedades de tal forma que faciliten el diseño de dispositivos con alta velocidad de respuesta, tal es el caso de los sistemas de amortiguamiento.

Actualmente, ésta prominente tecnología no ha sido comercializada debido principalmente a un pobre entendimiento de la influencia que tiene cada uno de los componentes de un FER y de los mecanismos responsables de éste fenómeno.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Los fluidos electro-reológicos (FER), son materiales compuestos de pequeñas partículas dispersadas en líquidos aislantes, cuya estructura y propiedades de flujo son dramáticamente alteradas por la presencia de un campo eléctrico externo [1-4]. Dependiendo de la intensidad del campo aplicado, un FER puede fluir como el agua, como la miel o llegar a solidificar de manera parecida a un gel.

Generalmente, se acepta que el origen del fenómeno electro-reológico se debe a la polarización de las partículas suspendidas en un medio aislante inducida por un campo eléctrico. Sin embargo, se han planteado algunos mecanismos para explicar el fenómeno tales como: doble capa distorsionada, almacenamiento de agua y polarización de partículas. Aunque se han desarrollado varios modelos [5-8] para describir la interacción de un campo eléctrico con las partículas suspendidas en un fluido sometido a corte, a la fecha no hay un acuerdo general sobre el mecanismo del efecto electro-reológico observado. Esto es desafortunado, ya que es necesario el completo entendimiento del mecanismo para el desarrollo de la composición óptima del fluido para una aplicación específica. En la actualidad se están haciendo intentos para validar estos modelos a través de correlaciones con datos experimentales [8-10]. Aunado al entendimiento de los mecanismos, es importante comprender el efecto de variables tales como: campo eléctrico y frecuencia, deformación, temperatura y composición (características de los componentes).

A través de estudios microscópicos [11-14] se ha obtenido evidencia de la formación de estructuras fibrilares cuando una sustancia que contiene partículas suspendidas en un aceite de baja viscosidad se expone a un campo eléctrico. Este concepto fue el expuesto por Winslow [1,2] en sus primeras observaciones para explicar el incremento de la viscosidad de una suspensión expuesta a un campo eléctrico.

Cuando las partículas dieléctricas presentan una permitividad diferente a la del fluido en el que se encuentran suspendidas y sujetas a un campo eléctrico uniforme, estas se polarizan y el campo local se distorsiona. La migración de estas partículas polarizadas a áreas con mayor intensidad de campo da origen al fenómeno de dielectroforesis [15], que a su vez da lugar a la formación de estructuras fibrilares entre electrodos. Anderson [16] y Davis [17] han señalado que para campos inducidos por una corriente directa (c.d.) y una corriente alterna (c.a.) a bajas frecuencias, la polarización y la interacción entre las partículas están controladas por la conductividad de la partícula y del fluido y no por sus permitividades como se mencionó anteriormente. A campos alternos y altas frecuencias la polarización se debe solamente a la permitividad de la partícula y del fluido. Cuando la suspensión se somete a esfuerzos de corte, existe una región en la cual se establece un equilibrio entre la formación y el rompimiento de cadenas [18-20]. Al esfuerzo en la cual ocurre dicho equilibrio se le conoce como esfuerzo de cedencia, definido en el modelo plástico de Bingham. Cuando se anula el campo eléctrico, las partículas toman una distribución al azar, permitiendo que el fluido recupere su fluidez.

La crítica principal al proceso de fibrilación esta relacionada con la pobre correlación entre el tiempo requerido para la migración de una masa de partículas y los milisegundos de tiempo de respuesta observado para el efecto electro-reológico, es decir, el primer cambio en la pendiente de una medición dada (turbidez o viscosidad en muchos casos) contra el tiempo. Esta crítica dio lugar a que Klass y Martinek [21] propusieran la distorsión de una doble capa eléctrica como una explicación al fenómeno ER (mayor información en él capítulo IV). Brooks, y colaboradores [6] reportan que en suspensiones diluidas sujetas a pequeños campos eléctricos, el movimiento de las partículas puede observarse en un tiempo tan largo como 20 segundos. Esta observación no debe confundirse con la fibrilación de partículas que ocurre en suspensiones ER concentradas. En estas suspensiones, las partículas sólo necesitan moverse una distancia equivalente a una fracción de su diámetro, para formar cadenas. En este campo R. Nava y colaboradores [30,31] proponen nuevas técnicas para la medición del tiempo de respuesta de varios sistemas empleando métodos ópticos. Considerando todo lo mencionado, hay hechos que no son del todo claros, tales como: ¿que sucede con las cadenas de partículas cuando se someten a corte?, ¿persisten cadenas de menor tamaño?, ¿con que rapidez se rompen las cadenas?, ¿cómo influye la conductividad del fluido y de la suspensión en el fenómeno ER?

Con respecto al comportamiento de la estructura bajo corte, Klingenberg y Zukoski [18], empleando la técnica de visualización de flujo estudiaron la formación y el rompimiento de fibrilas en un amplio intervalo de velocidades de corte. Ellos observaron que después del rompimiento de las fibrilas éstas tienden a aglomerarse en el electrodo estático con la consecuente separación de fases.

Por otra parte, el conocimiento de los efectos de los componentes de un material ER y parámetros de proceso sobre las propiedades macroscópicas exhibidas por estos materiales, tales como viscosidad, esfuerzo de cedencia, módulo elástico y viscoso, densidad de corriente y estabilidad, deben estar del todo claras para poder desarrollar materiales con alta factibilidad de uso en accesorios prácticos [22-26]. El mayor problema para la comercialización de esta prominente tecnología, no ha sido la disponibilidad de diseños de accesorios, sino la complejidad de estos diseños basados en las propiedades de los FER actualmente disponibles. Aunado a esto, también es un problema el pobre entendimiento de los mecanismos responsables del fenómeno.

De modo general, se está de acuerdo que una alta fracción volumen de partículas y grandes intensidades de campo eléctrico favorece la magnitud del efecto ER. Por el contrario, la velocidad de corte tiene un efecto negativo sobre dicho efecto. Se considera que algunos parámetros de los materiales que forman el FER deben correlacionarse con las propiedades del fluido con la finalidad de optimizar las propiedades finales de éste.

Tomando en cuenta lo presentado en esta reseña, en este trabajo se estudia el efecto que tienen algunas características de los componentes de un FER, tales como: tamaño y concentración de partículas, la relación entre la conductividad y permitividad de las partículas y del fluido, y la viscosidad del fluido sobre la magnitud de la respuesta ER, arreglo espacial de partículas, y como consecuencia, el comportamiento en flujo de las suspensiones en función del campo

eléctrico inducido por una corriente directa (c.d.). De esta forma puede ser posible establecer un modelo que describa el comportamiento de la magnitud (esfuerzo de cedencia) de la respuesta ER en términos de las características de los parámetros aquí analizados.

El fundamento teórico del fenómeno electro-reológico se da en la siguiente sección (capítulo II), mencionando su origen. Seguido en el capítulo III se presenta el comportamiento en flujo de las suspensiones preparadas en ausencia de un campo eléctrico y bajo la influencia de éste, así como los mecanismos propuestos para explicar dicho fenómeno. El capítulo IV describe las características y propiedades de los materiales empleados, así como las técnicas utilizadas para la evaluación del comportamiento reológico y estructural de las suspensiones. Los resultados obtenidos y la discusión de los mismos se dan en el capítulo V. Las conclusiones de éste trabajo de investigación se mencionan en el capítulo VI. En el anexo 1 se mencionan las ecuaciones que rigen el comportamiento de la viscosidad de las suspensiones en ausencia de campo eléctrico como función de la fracción volumen de sólido. El anexo 2 da información obtenida experimentalmente del comportamiento de la permitividad y conductividad de una suspensión como función de la fracción volumen de sólido y de su tamaño.

REFERENCIAS

1. Winslow, W. M. Patent Number: US 2 417 850, (1947).
2. Winslow, W. M. (En: Journal Applied Physics, v.20, 1949) p. 1137.
3. Blackwood, K. M. and H. Block, (En: TRIP, 1(4), April, 1993).
4. Halsey, Thomas. C. and James E. Martin. "Electrorheological Fluids". (En: Scientific American, October, 1993)
5. Gast, A. P. and C. F. Zukoski. "Electrorheological Fluids as Colloidal Suspension". (En: Advances in Colloidal Interface Science, v.30, 1989, pp. 153-202.)
6. Brooks, D., J. [et.al.]. (En: Colloid and Surfaces, v.18, 1986) pp. 293-312
7. Arguelles, J., H. R. Martinand and R. Pick., (En: Journal Mechanical Engineer Science. 16 (4), 1974) pp. 232-238.
8. Chen, Y., A. F. Sprecher and H. Conrad. (En: Journal Applied Physics, 70 (11), 1991) pp. 6676-6803.
9. Eige, J. J. (En: American Society of Mechanical Engineers Publ. 63-MD-1, 1964) pp. 1-5.
10. Haug, Z. and J.H. Spurr., (En: Rheological Acta, 29, 1984) pp. 475-481.
11. Winslow, W. M., (En: Journal Applied. Physics, v.20, 1949) pp. 1137-1140.
12. Stangroom, J. E. (En: Phys. Technol. v.14, 1983,) pp. 290-296.
13. Sprecher, A. F., J. D. Carlson and H. Conrad., (En: Mater. Sci. Eng. v.96, 1987) pp. 187-197.
14. Hill, J. C. and T. H. Van Steenkiste., (En: Journal Applied Physics, 70 (3), 1991) pp. 1207-1211.
15. Pohl, H. A., (En: Journal Applied Physics, 29 (8), 1958) pp. 112-1188.
16. Davis, L. C. " Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids ". (En: Journal Applied Physics, 72 (4), 1992) pp. 1334-1340.

17. Anderson, R. A. "Electrostatic forces in an ideal spherical-particle electrorheological fluid". (En: Langmuir, 10, 1994) pp. 2917-2928.
18. Klingenberg, D. J. and C.F. Zukoski., "Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions (En: Langmuir, v. 6, 1990) pp. 15-24.
19. Deinega, Yu. F. and G. V. Vinogradov., "Electric fields in the rheology of disperse systems" (En: Rheological Acta 23, 1984). pp. 636-651.
20. Shulman, Z.P. [et. al.], (En: Eng. Phys. 27(6) 1974) pp. 1569-1572.
21. Klass, D. L. and T. W. Martinek. "Electroviscous fluids. I. rheological properties (En: Journal Applied Physics, 38(1) 1967) pp. 67-74.
22. Bares, J.E. and J.D. Carlson. (En: Proceedings Conference on ER Fluids. 2nd. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. 1990) pp. 93-114.
23. Stangroom, J. E. (En: Proceedings International Conference on ER Fluids, 2nd. Lancaster, PA : Technomic Publishing Co. 1990) pp.199-206
24. Seed, M., G. S. Hobson and R. C. Tozer. (En: Proceedings International Conference on ER Fluids. 2nd. Lancaster, PA : Technomic Publishing Co. 1990). pp. 214-230.
25. Kraynik, A. M. (En: Proceedings International Conference on ER Fluids 2nd. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. 1990). pp.445-454.
26. Zukoski, C.F. and J.W. Goodwin.(En: IECON, 1986). pp.9-13.
27. Korobko, E.V. (En: Proceedings of the Conference on Recent Advances in Adaptive and Sensory Materials and theirs Applications. Lancaster, PA. : Technomic Publishing Co. 1992). pp. 3-57.
28. Hartsock, D. L., R. F. Novak and G.J. Chaundy (En: Journal Rheology, 35(7). October 1991).
29. Techno Japan, 26(8), August 1993.
30. Nava, R., M. Santos, L. Rejón, [et.al], "Optical Properties of Electrorheological Fluids". (En: Ceramics Transactions, 54, 1995) pp.199-206.
31. Zamudio, V. M., R. Nava, L. Rejón, [et.al.]. "Response time in Electro-rheological Fluids as a Function of Dielectric Constant and Viscosity". (En: Physica A. 227, 1996) pp.55-65.
32. Rejón, L. [et.al.] "Electrorheological Fluids I. Rheological Properties". (En: SLAP/2SIAP/6IMC, 1994., V. 1., Sao Carlos, S.P. Brasil, Septiembre) pp.380-382.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

1. ORIGEN DEL FENÓMENO ELECTRO-REOLÓGICO

En esta sección haremos una reseña de las fuerzas presentes en una suspensión electro-reológica cuando esta sometida a un campo eléctrico.

1.1 Fuerzas electrostáticas.

Para determinar las fuerzas electrostáticas en partículas de suspensiones ER, se requiere resolver el potencial del campo electrostático dentro del sistema. Este problema es complejo por una variedad de razones [1,2]. Los FER's son sistemas heterogéneos, multicomponentes, que consisten de partículas y aceite, frecuentemente acompañado de activadores, estabilizadores e impurezas iónicas. Desde el punto de vista práctico, las partículas no son generalmente esféricas, sino irregulares y frecuentemente porosas. Dentro de este complicado sistema, el potencial electrostático está influenciado por una variedad de fenómenos: múltiples modos de polarización, distribución de carga no uniforme, formación de dobles capas eléctricas, fenómenos dieléctricos no lineales y fenómenos electroquímicos. Se han realizado cálculos de fuerzas electrostáticas basados en modelos físicos simplificados. A continuación mencionaremos algunos cálculos partiendo de sistemas físicos simples.

a) Interacciones dipolares.

Como se mencionó en la introducción, la mejor forma disponible para describir el origen del fenómeno electro-reológico sugiere la polarización de las partículas por la aplicación de un campo eléctrico externo, y la interacción resultante ocasiona que las partículas formen estructuras fibrilares alineadas con el campo eléctrico. La forma más simple de analizar el fenómeno es suponer que las suspensiones electro-reológicas están compuestas de partículas dieléctricas esféricas monodispersas, no cargadas, suspendidas en un fluido dieléctrico no conductor. Considerando una partícula de radio a y permitividad ϵ_p , suspendida en un líquido de permitividad ϵ_L , la ley de Gauss para este sistema libre de cargas se puede escribir en términos de la ecuación de Laplace,

$$\nabla^2 \Psi = 0 \quad (\text{II.1})$$

en donde Ψ es el potencial eléctrico. La ecuación anterior se deduce de la Ley de Maxwell en donde $\nabla E = q$, siendo q la carga del sistema. Además, $E = \nabla\Psi$, y dado que en nuestro sistema no hay carga ($q = 0$), dando como resultado la ecuación de Laplace. Si se aplica un campo eléctrico uniforme en la dirección perpendicular a los electrodos (figura II.1), la solución de la ecuación II.1 es:

$$\Psi = -E * r \cos \theta [1 - \beta a^3 / r^3] \quad (\text{II.2})$$

donde β es el coeficiente dipolar de la partícula dado por:

$$\beta = (\epsilon_p - \epsilon_L) / (\epsilon_p + 2\epsilon_L) \quad (\text{II.3})$$

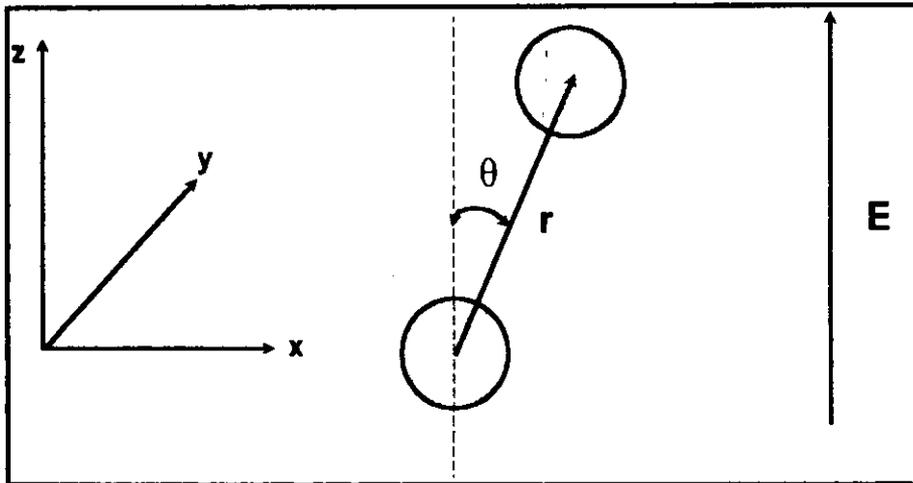


Figura II.1. Sistema coordenado centrado sobre una esfera con campo eléctrico en la dirección z.

β es una medida de la polarizabilidad de la partícula en un campo eléctrico externo. Si $\epsilon_p = \epsilon_L$, no hay acumulación de cargas en la superficie. Si $(\epsilon_p / \epsilon_L) \neq 1$ habría una separación de carga sobre la superficie de la partícula que adquiere un momento dipolar μ , de magnitud $\epsilon_0 \epsilon_L a^3 \beta E$ (ϵ_0 es la permitividad del espacio libre). Frecuentemente, se consideran dos límites importantes:

si $(\epsilon_p / \epsilon_L) \gg 1$, $\beta = 1$, y en caso extremo $(\epsilon_p / \epsilon_L) \ll 1$, $\beta = -1/2$. Ahora, si consideramos dos esferas de radio a con una separación centro-centro r , en presencia de un campo eléctrico uniforme, esperamos que ambas esferas se polaricen, creando dipolos los cuales incrementan las fuerzas de polarización inducidas eléctricamente.

Si θ es el ángulo entre la dirección del campo aplicado y la posición de la segunda esfera para un sistema coordenado esférico centrado sobre la primera esfera, la energía de interacción adimensional entre dos dipolos puntuales, es

$$U(r,\theta) = -(k_b T) \lambda / 2 [(3 \cos^2 \theta - 1) / (r/2a)^3] \quad (II.4)$$

Aquí se introdujo el parámetro adimensional $\lambda = \pi \epsilon_0 \epsilon_L (\beta E)^2 a^3 / k_b T$ caracterizando la importancia relativa de la energía de interacción de polarización a la energía térmica. Esta energía de interacción es anisotrópica, lo que significa físicamente que existe un momento dipolar efectivo. La expresión para las fuerzas que actúan entre dos partículas se obtiene de la solución completa de la ecuación de Laplace:

$$\underline{F} = (3k_b T / 4a) \lambda \underline{f} \quad (II.5a)$$

con

$$\underline{f} = (2a/r)^4 \{ (2 f_{||} \cos^2 \theta - f_{\perp} \sin^2 \theta) \underline{e}_r + f_{\theta} \sin^2 \theta \underline{e}_{\theta} \} \quad (II.5b)$$

$f_{||}$, f_{\perp} y f_{θ} , son los componentes de las fuerzas paralelas, perpendicular y torsional, \underline{e}_r y \underline{e}_{θ} son vectores unitarios en las direcciones r y θ . En el límite de un dipolo puntual, los componentes de las fuerzas son iguales a 1. Estas fuerzas son función de ϵ_p , ϵ_L y a/r .

Se pueden obtener tres resultados importantes de este simple caso. Primero, la fuerza de polarización varía con λ/a . Segundo, las partículas polarizadas tienden a formar cadenas alineadas con el campo eléctrico y son el origen de las estructuras fibriladas reportadas por Winslow. Esto se puede concluir de observar que la fuerza \underline{f} tiene máximos debidos a los senos y cosenos, es decir, que en ciertos lugares habrá concentración de partículas y ausencia de ellas en otros. De hecho, del periodo del seno y coseno sería posible obtener la distancia entre fibrilas. El tercer resultado puede obtenerse de las ecuaciones II-5a,b, en donde la magnitud de la energía de interacción está gobernada por β , es decir, la polarizabilidad de la partícula en el medio, lo que refleja la importancia de la fase sólida en el efecto ER. Para partículas muy espaciadas, la interacción de polarización puede obtenerse desde el momento dipolar de una partícula aislada en un campo eléctrico uniforme. Es importante recordar que la aproximación del momento dipolar en las ecuaciones II-5a,b generalmente no es válida, ya que la verdadera energía de interacción depende en una forma más compleja de ϵ_p , ϵ_L y r .

La aproximación de dipolo puntual puede emplearse para determinar la magnitud de las fuerzas de polarización entre partículas para un número de casos relevantes a suspensiones electro-reológicas en donde no se conocen soluciones exactas más allá del caso de una esfera simple. En una variedad de situaciones el potencial eléctrico alrededor de una sola esfera dieléctrica en un campo uniforme puede escribirse en forma análoga a la ecuación II.2.

$$\psi = -\underline{E} \cdot \underline{r} \cos \theta [1 - (C a^3)/r^3] \quad (\text{II.6})$$

en donde C es un coeficiente dipolar generalizado. De este modo, en la aproximación de dipolo puntual las fuerzas de polarización varían con C^2 . Para dos esferas dieléctricas muy separadas por un medio dieléctrico $C = \beta$.

Para el caso en donde la partícula está cubierta con algún otro material el coeficiente dipolar está dado por,

$$C = \frac{R^3 [(\underline{\epsilon}_p - \underline{\epsilon}_c) (2\underline{\epsilon}_c + 1) + R^3 (\underline{\epsilon}_c - 1) (\underline{\epsilon}_p + 2\underline{\epsilon}_c)]}{2 (\underline{\epsilon}_c - 1) (\underline{\epsilon}_p - \underline{\epsilon}_c) + R^3 (\underline{\epsilon}_c + 2) (\underline{\epsilon}_p + 2\underline{\epsilon}_c)} \quad (\text{II.7})$$

La ecuación anterior considera dos esferas de permitividad ϵ_p y radio a , cubiertas con un material de permitividad ϵ_c , tal que las esferas compuestas tienen un radio Ra y están suspendidas en un medio dieléctrico de constante ϵ_L , en donde $\underline{\epsilon}_p = \epsilon_p / \epsilon_L$ y $\underline{\epsilon}_c = \epsilon_c / \epsilon_L$. Para un recubrimiento donde $\epsilon_c \gg \epsilon_L$ y $\epsilon_c \gg \epsilon_p$, el coeficiente dipolar se reduce a R^3 , indicando que la esfera compuesta aparece como si estuviera constituida enteramente del material de recubrimiento. Este resultado tiene dos importantes implicaciones, primero, hay un límite en la magnitud de la fuerza de polarización. Para la partícula no cubierta, β tiende a la unidad cuando la constante dieléctrica de la partícula crece, mientras que para una esfera compuesta con un recubrimiento delgado ($R \rightarrow 1$), $C \rightarrow 1$ cuando ϵ_c crece. De este modo, en la aproximación de dipolo puntual, las fuerzas de polarización se saturan cuando la polarizabilidad de la partícula se hace mayor respecto a la del solvente.

Una segunda implicación de la ecuación II.7 es que, mientras una partícula no cubierta puede ser no polarizable (por ejemplo $\epsilon_p \rightarrow \epsilon_L$ o $\beta \rightarrow 0$), una partícula compuesta con una película muy delgada de un material con una permitividad muy alta puede mostrar un coeficiente dipolar muy grande. En muchos fluidos electro-reológicos el agua se usa como un activador para realzar la magnitud de la capacidad de transferencia de esfuerzos del fluido a una intensidad de campo dada. Se reporta que las partículas de sílice secas exhiben un efecto electro-reológico pequeño. La sílice tiene una permitividad de 4 y está frecuentemente suspendida en solventes con permitividad de 2 a 8. Bajo estas condiciones β es pequeño y de acuerdo a las ecuaciones

II.5a,b, las fuerzas de polarización entre las partículas sería pequeña. Por otro lado, cuando el agua, con una constante dieléctrica relativa de 80, es absorbida sobre la superficie de una partícula, la partícula resultante tendría un coeficiente dipolar muy grande y consecuentemente una respuesta electro-reológica mayor.

b) Cálculos exactos

Como se mencionó anteriormente, la aproximación de dipolo puntual no funciona cuando dos partículas están cercanas. Aunque no se conoce la distribución de potencial alrededor de dos esferas en un dieléctrico débil para pequeñas separaciones, el problema de dos esferas dieléctricas en un fluido dieléctrico ha sido muy estudiado. Por lo tanto, solo algunos casos límites han tenido soluciones integrando la ecuación II.4 para encontrar las tres fuerzas principales sobre dos partículas entre un campo eléctrico uniforme. Estas incluyen dos esferas conductoras [1-3] y una esfera conductora con una esfera dieléctrica [2]. Estas fuerzas no han sido explícitamente derivadas para dos partículas de constante dieléctrica arbitraria. Esto es una consecuencia de la estructura de las ecuaciones que no permite expresiones analíticas del potencial bajo esas condiciones.

Se han derivado expresiones analíticas para las fuerzas entre dos esferas conductoras a partir de soluciones exactas de Arp y Mason [3] y Davis [4] en el límite de pequeñas y grandes separaciones. Jeffrey [5] desarrolló una expresión muy similar a la de Arp y Mason por una expansión del método de perturbaciones en el límite de pequeñas separaciones para dos esferas cuya línea que une sus centros está paralela al campo eléctrico aplicado. Cuando $\theta = 0$, la fuerza es atractiva pero en este límite, f_p es única cuando r tiende a $2a$. Este es el resultado de un gran aumento en el campo presente en el espacio entre dos conductores, con la posibilidad de llegar al rompimiento dieléctrico del fluido. Si las partículas se tocan, hay un rearrreglo de cargas y la fuerza no es única. De hecho, dependiendo de la razón de tamaños de partícula, esta fuerza puede ser atractiva o repulsiva.

c) Suspensiones concentradas.

Dado que nuestro interés es la evaluación de fluidos electro-reológicos a diferentes concentraciones incluyendo suspensiones concentradas, en esta situación, las partículas no están sujetas a un campo externo uniforme pues tienen un campo local que depende de las posiciones de las otras partículas. Aquí, el dipolo inducido por el campo en una partícula sonda, depende de la configuración de la suspensión la cual a su vez depende de la fuerza del dipolo inducido. El problema de determinar la interacción entre muchas partículas debe ser resuelto consistentemente, para encontrar la estructura de la suspensión y momentos dipolares en las partículas simultáneamente. Una posibilidad es aplicar una aproximación de campo medio para determinar los dipolos. Este modelo supone que todas las partículas tienen idénticos dipolos inducidos [6]. El dipolo dentro de cada partícula es el dipolo total dividido por el número de partículas. Esto nos lleva a un momento dipolar promedio,

$$\mu = \frac{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_L (\beta E) a^3}{1 - \beta\phi - (3 \beta\phi / 2 \pi) \int P_2(\cos \theta) \cdot [g(r) - 1]/r^3 dr} \quad (\text{II.8})$$

el cual depende sobre la distribución de partícula $g(r)$. P_2 es el polinomio de Legendre de grado 2. En esta aproximación de campo medio el coeficiente de dipolo general C es igual a la razón de β dividido por el denominador en la ecuación II.8. Para un β positivo, el denominador es menor que la unidad y el coeficiente dipolo aumenta en magnitud por la presencia de partículas adicionales.

d) Polarización Maxwell-Wagner

Todos los FER poseen algún nivel de conductividad. Anderson [7] y Davis [8,9], han señalado que para campos eléctricos en corriente directa (c.d.) y alternos (c.a.) a bajas frecuencias, la polarización y las interacciones entre partículas estarán controladas no por las permitividades de la partícula y el fluido descritas anteriormente, sino por sus conductividades. La conductividad en la mayor parte de ambas fases resultaría en una acumulación de cargas libres en la interfase partícula/fluido, la migración de cargas libres a la interfase sugiere nombres alternativos como "migración" y polarización "interfacial". En un campo de corriente directa, las cargas móviles que se acumulan en la interfase apantallan el campo dentro de una partícula, y la polarización de la partícula esta determinada por las conductividades. En un campo de corriente alterna de alta frecuencia, las cargas móviles no tienen suficiente tiempo para responder, por lo que la polarización esta solamente dominada por sus permitividades. A frecuencias intermedias, la permitividad y la conductividad juegan un papel importante.

El modelo de Maxwell-Wagner [10], es la descripción más simple de la polarización de una partícula considerando la conductividad de la misma y del fluido, así como sus permitividades. En esta teoría, la permitividad y la conductividad de cada fase se suponen constantes, e independientes de la frecuencia. La constante dieléctrica compleja de la fase dispersa y continua están escritas como $\epsilon_k^* (\omega_e) = \epsilon_k - j (\sigma_k / \epsilon_0 \omega_e)$, donde $k = p, c$, $j = \sqrt{-1}$, los asteriscos representan las cantidades complejas.

Considerando de nuevo una esfera aislada en un campo alterno, el potencial complejo, aún satisface la ecuación de Laplace en las fases [11]. La solución para el potencial complejo para el caso ideal es

$$\psi^{*1} = - E_0 r [3 \epsilon_L^* / (\epsilon_p^* + 2\epsilon_L^*)] \cos \theta e^{j\omega t} \quad (\text{II.9})$$

$$\psi^{*0} = - E_0 r [1 - \beta^* (a/r)^3] \cos \theta e^{j\omega t} \quad (\text{II.10})$$

con $\beta^* = (\epsilon_p^* - \epsilon_L^*) / (\epsilon_p^* + 2\epsilon_L^*)$

El campo externo a la esfera es de nuevo equivalente al de un dipolo con momento

$$P^{eff} = (\pi/2) \epsilon_0 \epsilon_L \sigma^3 \operatorname{Re} [\beta^* e^{j\omega t}] E_0 \mathbf{e}_z \quad (II.11)$$

La fuerza de tiempo promedio en una esfera debido a una segunda a (R, θ) se puede determinar en el límite del punto dipolo como se mencionó anteriormente

$$F_{ij}(R_{ij}, \theta_{ij}) = (3/16) \pi \epsilon_0 \epsilon_L \sigma^2 \beta_{eff}^2(\omega_c) E_{rms}^2 (\sigma / R_{ij})^4 \{ [3\cos^2 \theta_{ij} - 1] \mathbf{e}_r + [\operatorname{sen} 2\theta_{ij}] \mathbf{e}_\theta \} \quad (II.12)$$

donde $E_{rms} = E_0 / \sqrt{2}$, la polarizabilidad relativa efectiva es

$$\beta_{eff}^2(\omega_c) = \frac{\beta_d^2 [(w_c t_{mw})^2 + (\beta_c/\beta_d)]^2 + (w_c t_{mw})^2 [1 - (\beta_c/\beta_d)]^2}{[1 + (w_c t_{mw})^2]^2} \quad (II.13)$$

donde

$$\beta_d = (\epsilon_p - \epsilon_L) / (\epsilon_p + 2\epsilon_L); \beta_c = (\sigma_p - \sigma_L) / (\sigma_p + 2\sigma_L)$$

$$t_{mw} = \epsilon_0 (\epsilon_p + 2\epsilon_L) / (\sigma_p + 2\sigma_L)$$

La fuerza es esencialmente equivalente al caso ideal excepto que la polarizabilidad efectiva es ahora una función de la frecuencia del campo, así como las permitividades y conductividades de ambas fases.

El valor de β_{eff} y el de la fuerza, dependen de la frecuencia relativa a la polarización a un tiempo constante t_{mw} . En el límite de altas frecuencias, las permitividades dominan la respuesta,

$$\lim_{w_c t_{mw} \rightarrow \infty} \beta_{eff}^2(w_c) = \beta_d^2$$

mientras en el límite c.d.,

$$\lim_{w_{e\text{mw}} \rightarrow 0} \beta_{\text{eff}}^2(w_e) = \beta_c^2,$$

y de este modo las conductividades controlan las fuerzas de polarización, a pesar de las permitividades

e) Conducción no lineal

Como se mencionó anteriormente, la distribución de campo y las interacciones en las partículas están dominadas por la conductividad del fluido y de las partículas en campos inducidos por una corriente directa y campos de corriente alterna pero a bajas frecuencias. Cuando la conductividad de la partícula es mucho mayor que la conductividad del fluido, la fuerza del campo en la región entre dos partículas cercanas será mayor que la fuerza de campo nominal. Bajo elevados campos eléctricos, la conductividad del fluido crece con el campo. Felici [12] y Foulc [13] han investigado la importancia de la conducción no lineal en un FER, y desarrollaron expresiones aproximadas para la interacción electrostática entre partículas conductoras cuando la conducción no lineal controla el comportamiento.

f) Magnitudes relativas de interacciones interpartícula.

Las fuerzas importantes en suspensiones en ausencia de campo son las de London-van der Waals, electrostáticas y las estéricas. Por otra parte, un movimiento debido a un gradiente térmico da como resultado interacciones continuas. A continuación explicaremos en que consiste cada una de éstas fuerzas.

Fuerzas de London-van der Waals.- Las fuerzas intermoleculares o de van der Waals que conducen a la atracción entre dos partículas o moléculas se deben a tres acciones: (a) la orientación, (b) la inducción y (c) los efectos de dispersión. También existe una repulsión entre las moléculas cuando éstas se aproximan. El efecto de orientación, presente sólo en las moléculas con dipolos eléctricos permanentes, surge de las atracciones y orientaciones que aquellos dipolos ejercen entre sí. La presencia de dipolos permanentes provoca la polarización de moléculas vecinas (este tipo de polarización se plantea como un posible camino hacia el desarrollo de FER de una sola fase), y por lo tanto dipolos inducidos. La interacción de dipolos inducidos y los permanentes, conduce a una fuerza atractiva entre un par de moléculas. La existencia del efecto de dispersión fue reportado por F. London, quién mostró que debido a las fluctuaciones de las nubes de electrones con respecto a los núcleos de los átomos, en una molécula se forman diminutos dipolos instantáneos con una orientación específica. Estos dipolos inducen otros en átomos vecinos, los que interactúan con los originales produciendo atracciones moleculares. Finalmente, la repulsión entre moléculas nace de la interacción a una distancia estrecha, de los alrededores de electrones y núcleos de los átomos de una molécula con los de otra.

Fuerzas electrostáticas.- Las fuerzas electrostáticas presentes en dispersiones normalmente son de tipo repulsivo. Este tipo de fuerza se basa en la carga de las partículas, obtenida por disociación superficial o por adsorción preferencial de iones de un solo tipo. Por lo tanto, no es una simple repulsión coulombica, puesto que, para conservar la electroneutralidad, la carga de la partícula esta rodeada por una atmósfera iónica difusa, la cual forma una doble capa eléctrica con la carga superficial.

Fuerzas estéricas.- Este tipo de fuerzas al igual que las electrostáticas son de carácter repulsivo. Normalmente están presentes cuando la superficie de una partícula está cubierta (adsorción o reacción química) por moléculas pesadas, usualmente de cadena larga, dando a la superficie una superficie cabelluda. Si estos cabellos son compatibles con el medio, repelen uno con otro y causan una repulsión entre las partículas. La repulsión estérica es importante en la estabilización en medios no polares y no acuosos.

Cuando se aplica un campo eléctrico, las fuerzas de polarización son importantes e indudablemente dominan el comportamiento ER. Una buena respuesta ER, requiere la preparación de una suspensión estable en la ausencia de un campo externo.

La habilidad de un campo para alterar la estructura de una suspensión cuasiestática puede estar gobernada por la magnitud de la energía de polarización relativa a aquellas que controlan la suspensión sin campo. En las Tablas II.1 y II.2 se dan las características de éstas energías.

Tabla II.1

ENERGÍA	ESCALA
Térmica	$K_b T$
London-Van der Waals	$Aa / 24 \delta$
Electrostática	$4 \pi \epsilon_0 \epsilon_L \Psi^2 a$
Polarización	$4 \pi \epsilon_0 \epsilon_L a^3 (\beta E)^2$
Viscosa	$6 \pi \eta_L a^3 \gamma$

Tabla II.2

RELACIÓN DE ENERGÍAS	NUMERO ADIMENSIONAL
London-Van der Waals / Térmica	$Aa / 24 \delta K_b T$
Electrostática / Térmica	$4 \pi \epsilon_0 \epsilon_L \Psi^2 a / K_b T$
Polarización / Térmica	$\lambda = \pi \epsilon_0 \epsilon_L a^3 (\beta E)^2 / K_b T$
Viscosa / Térmica	$Pe = 6 \pi \eta_L a^3 \gamma / K_b T$
Viscosa / Polarización	$Mn = 3 \eta_L \gamma / 2 \epsilon_0 \epsilon_L (\beta E)^2$

El número adimensional que describe la relación entre las fuerzas viscosas y de polarización se denomina número de Mason, siendo las fuerzas viscosas responsables de la ruptura de la estructura fibrilar y las fuerzas de polarización de su formación. Si $(\epsilon_p / \epsilon_L) = 1$, las fuerzas de polarización son despreciables y λ tiende a cero. Bajo estas condiciones regresamos al caso de suspensiones de esferas rígidas donde la estructura esta gobernada por el movimiento térmico y la perturbación de la estructura cuasiestática está dada por el número de Peclet. La relación Pe/λ , se designa número de Mason. Este número adimensional es importante en la determinación de la estructura de la suspensión sometida a esfuerzos de corte y campos eléctricos.

Nomenclatura de parámetros de números adimensionales.

K_b = cte. de Boltzman

T = temperatura absoluta

A = cte. de Hamaker

a = radio de partícula.

δ = espesor capa estabilizadora.

ϵ_0 = permitividad espacio libre

ϵ_L = permitividad del fluido (aceite)

Ψ = potencial eléctrico.

β = coeficiente dipolar de partícula.

E = campo eléctrico.

η_L = viscosidad de la fase líquida.

γ = velocidad de corte.

λ = Fuerza dipolar adimensional.

Mn = Número de Mason.

2. ESTRUCTURA DE LA SUSPENSIÓN

El rearrreglo microestructural en fluidos ER es el origen de su respuesta electro-reológica. En esta sección se discute la estructura formada por suspensiones sujetas a un fuerte campo eléctrico. Se presentan algunos modelos para este cambio estructural con evidencias experimentales. Se consideran los casos de suspensiones diluidas y moderadamente concentradas.

2.1. Estructuración debido a atracciones dipolares

a) Suspensiones diluidas

Una suspensión diluida de partículas dipolares en un campo externo tienden a formar cadenas de longitud L alineadas con el campo [1,14]. La longitud de tales cadenas depende del tamaño de partícula, fuerza dipolar, fracción volumen y la energía térmica de las partículas. La longitud, L , se determina a través de un balance entre fuerzas dipolares y térmicas dadas por λ . Como la interacción dipolar aumenta en magnitud, las cadenas crecen hasta que ocupan el espacio entre los electrodos. En el límite de baja densidad de partículas y fuertes campos, la longitud de cadena, L , se puede aproximar [15] como:

$$\frac{L}{2a} = \frac{1}{\{1 - 2/3 (\phi \lambda^2) \exp 2\lambda\}} \quad (\text{II.14})$$

ϕ es la fracción volumen de las partículas y λ es la fuerza dipolar adimensional. Este caso límite nos permite hacer una útil aproximación a la fuerza dipolar y fracción volumen en donde todas las cadenas cubren el espacio entre dos electrodos. El hecho más notable de este modelo es que existe un punto donde la longitud de la cadena se hace comparable al espacio de los electrodos y pueden esperarse cambios en el comportamiento reológico de la suspensión.

Uno puede entender cualitativamente el comportamiento de la respuesta electro-reológica a través de la ecuación II.14. En un volumen grande, una suspensión activa electro-reológicamente exhibirá una respuesta reológica la cual coincide con el crecimiento de cadenas individuales. Entonces, vemos la relación entre la fracción volumen de la suspensión y el campo eléctrico necesario para inducir una respuesta electro-reológica al graficar la divergencia de la ec. II.14 (ver Figura II.2). De la figura podemos ver que cuando se incrementa el campo eléctrico, se requiere una más baja concentración de partículas para afectar la transición. Obviamente, este modelo de cadena simple solamente es válido para grandes campos eléctricos y fracciones volumen pequeñas pero finitas.

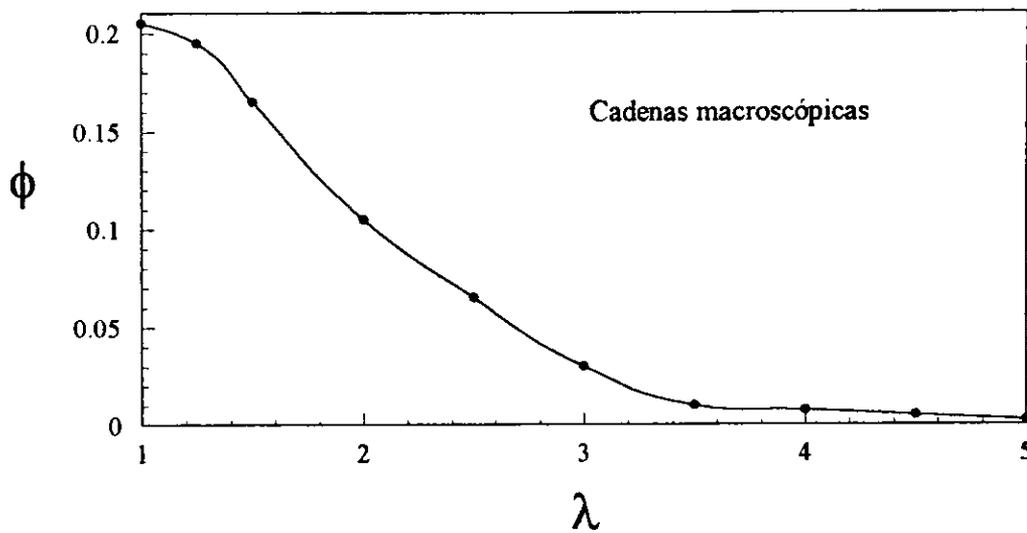


Figura II.2. La región en donde las cadenas alcanzan distancia macroscópicas de la divergencia de la ec. II.14, en términos de la fracción volumétrica ϕ y la fuerza dipolar adimensional λ .

b) Suspensiones moderadamente concentradas

Como la concentración se incrementa, uno observa el crecimiento de grupos de cadenas desde la pared del electrodo. Este fenómeno ha sido observado por muchos autores [15,16], y se llama comúnmente fibrilación o formación de cadena-perla. En suspensiones moderadamente concentradas, la tendencia a formar cadenas delgadas es difícil por el amontonamiento entre las partículas.

Un mayor conocimiento de la estructura de la suspensión en la presencia de fuertes campos eléctricos puede lograrse mediante el análisis de la "función de distribución" de esas partículas. Esta función de distribución representa la probabilidad de encontrar otra partícula en una posición relativa al centro de una partícula de referencia. Hayter y Pinn [17] han analizado sistemas basados en esferas rígidas alineadas por un fuerte campo externo, empleando la aproximación media esférica para partículas en ferrofluidos en campos magnéticos fuertes. En FER, los dipolos actúan agregando las partículas inducidas por el campo eléctrico. Así, el dipolo en promedio está alineado con el campo eléctrico.

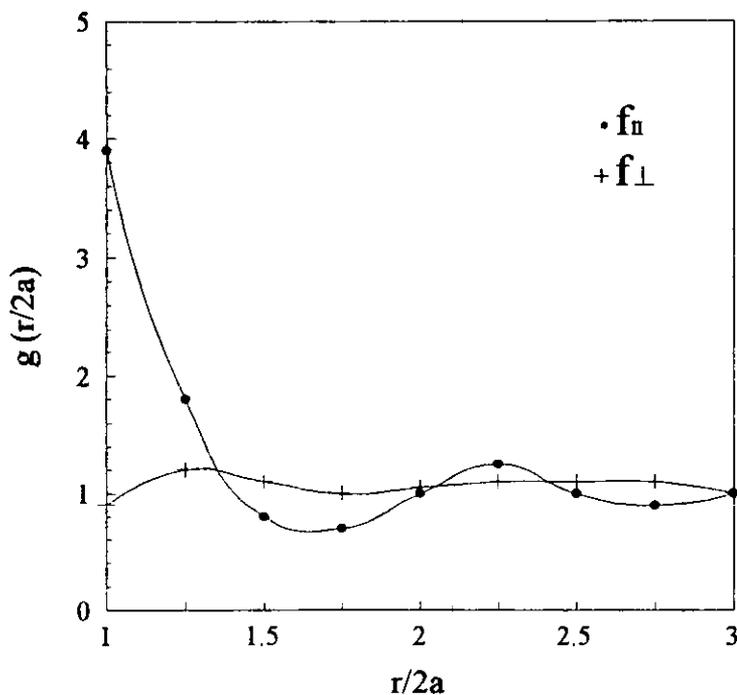
La densidad local de tales suspensiones en un volumen grande y un campo eléctrico uniforme, tiene una simetría elíptica con alineamiento en la dirección del campo. La densidad normalizada se puede escribir como [17];

$$g_{eq}(r, \theta) = \rho(r, \theta) / \rho = g_0(r) + h^2(r) (3 \cos^2 \theta - 1) / 2 \quad (\text{II.15})$$

con una parte esférica simétrica g_0 , y un término involucrando el ángulo θ entre el vector centro-centro y la dirección del campo aplicado. Esta distribución de partículas muestra la tendencia de una suspensión a alinearse con el campo al considerar los componentes paralelo y perpendicular a la dirección del campo aplicado, como se muestra en la figura II.3 [6], para dos fracciones volumen. Note que la estructura central persiste en la función de distribución a fracciones moderadas. Esto ilustra la competencia a fracciones volumen moderada entre el amontonamiento de las partículas y la tendencia a alinearse.

Para arreglos de partículas altamente ordenados, por ejemplo un arreglo cristalino, $g(r)$ tiene una serie de picos como una función de r , mientras que para un arreglo menos regular $g(r)$ es una función oscilante de r . Esto significa que, $g(r/2a)$ es la probabilidad de encontrar partículas a la distancia r . De la figura II.3a, podemos observar que se presenta un máximo en la función $g(r/2a)$ en la dirección paralela al campo, indicándonos la presencia de partículas. En el caso en donde la misma fracción volumen es del orden de 5 (fig. II.3.b), ambas funciones presentan picos aproximadamente a la misma relación $r/2a$, lo que significa que el rearrreglo de las partículas es altamente ordenado, es decir, las distancias entre partículas vecinas son iguales.

La función $g(r)$ es una cantidad que nos da información acerca de la distribución espacial de las partículas en la dispersión. El camino más apropiado para determinar esta cantidad, es a través de experimentos de dispersión de luz.



(a)

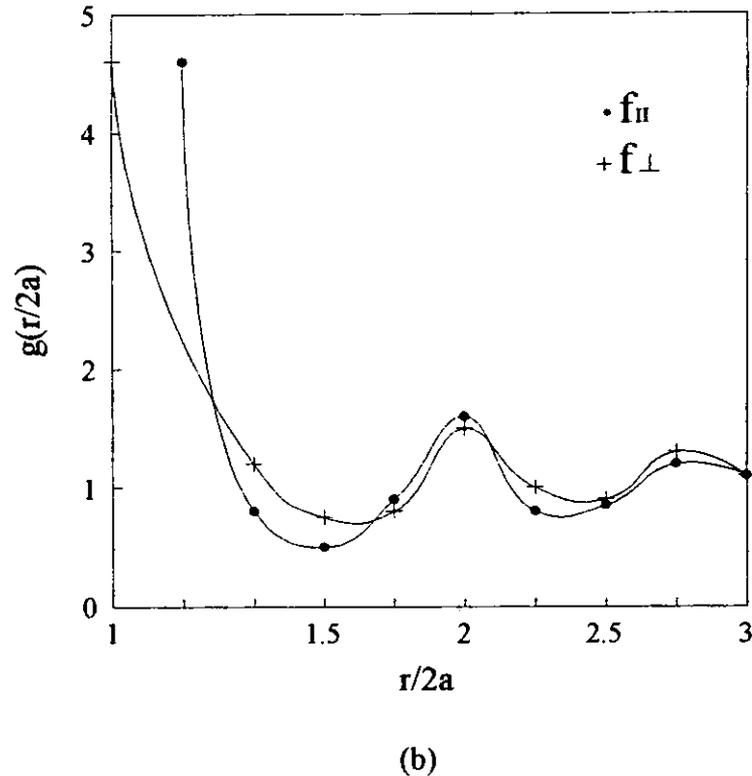


Figura II.3. El componente de la función de distribución paralela (.) y perpendicular (+) al campo eléctrico con $\lambda = 2$ para (a) $\phi = 0.2$ y (b) $\phi = 0.5$.

En suspensiones que contienen numerosas partículas y elevados campos eléctricos, uno esperaría (ec. II.15) la formación de cadenas infinitas. Bajo estas condiciones, la longitud de las cadenas de partículas está limitada por la separación entre electrodos. Observaciones de fluidos electro-reológicos cuasiestáticos, muestran columnas y fibras reticuladas de diferentes tamaños en la presencia del campo eléctrico [16]. A fracciones volumen intermedias, las columnas están frecuentemente más gruesas en regiones cercanas a los electrodos que en el centro, sugiriendo que si la fracción volumen se promedia en planos paralelos a los electrodos, el promedio muestra una dependencia espacial que decrece hacia el centro. Esto puede deberse a la presencia del fenómeno de electroforésis, aglomerando partículas en los electrodos. La estructura columnar observada a fracciones volumen intermedias en muchos sistemas parece ser resultado de interacciones de muchas partículas. No existen estudios de estas estructuras cuasiestáticas y de su formación. Consecuentemente, modelos detallados permanecen inconclusos para la formación de estas estructuras, y su dependencia sobre su fracción volumen, tamaño de partícula, espacio entre electrodos y geometría, en predicciones de la respuesta electro-reológica.

2.2. Cambio estructural debido a flujo

a) Distorsión de las cadenas de partículas.

La imposición de un campo de flujo distorsiona el alineamiento de partículas, frecuentemente resultando en la ruptura de la estructura de partículas. La distorsión o ruptura de las estructuras inducidas por el campo eléctrico libera energía, dando lugar a un incremento notable en la viscosidad de la suspensión y en el módulo elástico. El efecto de primer orden de un campo de flujo superpuesto sobre un campo eléctrico se puede considerar como una perturbación a la función de distribución desde la ecuación II.15 [6,17]

$$g(r, \theta) = g_{eq}(r, \theta, \phi, \lambda) [1 + Mn f(r, \theta) + \dots] \quad (\text{II.16})$$

en donde la magnitud de la perturbación está medida por el número de Mason. La contribución más allá del equilibrio de la función de distribución puede calcularse para el campo de flujo y el campo externo seleccionado. Para un flujo simple cortante en una dirección perpendicular al campo eléctrico, la distribución elíptica de partículas debida al campo eléctrico estaría distorsionada, teniendo a una distribución elíptica alineada a lo largo de un eje de 45° respecto al campo eléctrico [17,18]. Esta distorsión de la función de distribución de equilibrio disipa energía causando un incremento en la viscosidad y el módulo elástico [6].

b). Ruptura y puntos de ruptura

En condiciones donde los ramales de partículas ocupan el espacio entre electrodos (para λ muy grande), el movimiento de un electrodo paralelo al segundo produce una deformación causando la cedencia de la estructura. Como observó Sprecher [16] y Klingenberg y Zukoski [19], a pequeñas deformaciones la estructura parece deformarse como un sólido elástico. Cuando la suspensión se deforma continuamente, la ruptura y reformación de las fibras ocurre en una manera continua. A velocidades de corte muy grandes, las zonas que contienen estructuras fibrosas parecidas a un sólido se observan en equilibrio con zonas más fluidas. La mayoría de las fibras sólidas permanecen unidas al electrodo inferior mientras unos cuantos ramales se mueven con el plato superior. Reportes de estructuras de fluido electro-reológicos en flujos de Couette [16,19] muestran que las estructuras fibrosas permanecen unidas al menos en un electrodo, es decir, existe una condición límite de no deslizamiento en ese electrodo. Se observa que el sólido unido se inclina en la dirección del flujo a un ángulo que es insensible a la velocidad de corte [19], pudiéndose considerar como una deformación elástica ya que al retirar el esfuerzo, este recuperaría su forma original. Bajo estas condiciones, las regiones más fluidas sufren una deformación continua. La localización de ruptura en los ramales y el rearreglo de las estructuras bajo deformación continua, parece ser una función complicada del espacio entre

electrodos, de la fracción volumen y las propiedades físicas de las partículas tales como: densidad, permitividad y carga superficial.

Klingenberg y Zukoski [19] consideran la existencia de una zona fluida y otra sólida en el desarrollo de un modelo explicando por qué el modelo de Bingham es una buena aproximación para las propiedades de flujo de muchas suspensiones electro-reológicas. Es claro, que es necesario una mejor descripción de las estructuras estáticas y deformadas considerando grandes λ y de moderadas a altas ϕ , antes de establecer la importancia de la ruptura de la cadena sobre el comportamiento electro-reológico de la suspensión.

REFERENCIAS

1. Gast, A. P. and C. F. Zukoski. "Electrorheological fluids as colloidal suspensions" (En: Advances in Colloidal Interface Science, v.30, 1989) pp. 153-202.
2. Jordan, T. C. and M. T. Shaw. "Electrorheology" (En: IEEE Trans. Elec. Insul., v.24 1995) pp. 849-878.
3. Arp, P. A. and S.G. Mason., (En: Colloid and Polymer Sci. v.255 , 1977) pp.566-1165.
4. Davis, M. H., (En: Journal Mech. Appl. Math., v.17 , 1964) pp. 499-511.
5. Jeffrey, D. J., (En: Journal Inst. Math. Applics., v.22 , 1978) pp. 337-351.
6. Adriani, P. M. and A. P. Gast. (En: The Physics of Fluids, v.31 , 1988) pp. 2757-2768.
7. Anderson, R. A. in R. Tao (ed) "Effects of Finite Conductivity in Electrorheological Fluids" (En: Electrorheological Fluids, Mechanism, Properties, Structure, Technology and Applications Proc. of the Int. Conf. on Electrorheological Fluids, Carbondalle, Illinois, USA, 15-16 October, 1991) World Scientific, Singapore, 1992. p. 81.
8. Davis, L. C. (En: Appl. Phys. Lett., v.60, 1992) p. 319.
9. Davis, L. C. J. (En: Appl. Phys., v.72 , 1992) p. 1334.
10. Van Beek, L. K. H., (En: Progress in Dielectric, 1967) p. 69.
11. Dukhin, S. S., J. (En: Surf. Coll. Sci., v.3 , 1970) p. 83.
12. Felici, N., [et.al.] in R. Tao and G. D. Roy (eds), "A Conduction Model of Electrorheological Effect" (En: Electrorheological Fluids, Mechanism, Properties, Structure, Technology and Applications Proc. of the Int. Conf. on Electrorheological Fluids, Feldkirch, Austria, July 20-23, 1993) World Scientific, Singapore. 1994. p. 139.
13. Foulc, J. N., P. Atten and N. Felici. (En: Journal Electrostat., v.33, 1994) p. 103.
14. Chen, Y., A.F. Sprecher and H. Conrad, "Electrostatic Particle-Particle Pnteractions in Electrorheological Fluids" (En: Journal Applied Phys 70(11), 1991) pp. 6796-6803.
15. De Gennes, P. G. and P. A. Pincus., (En: Phys. Kondes, Materie., v.11, 1970) pp. 189-198.
16. Sprecher, A. F., J. D. Carlson and H. Conrad., (En: Mat. Sci. Eng. v.95 , 1987) pp. 187-197.
17. Hayter, J. B. and R. Pynn., (En: Phys. Rev. Lett., v. 49, 1982) pp. 1103-1106.
18. Russel, W. B. and A. P. Gast., (En: J. Chem. Phys., v.84, 1986) pp. 1215-1826.
19. Klingenberg, D. J. and C. F. Zukoski., "Studies on the Steady-Shear Behavior of Electrorheological Suspensions", (En: Langmuir , v.6, 1990) pp. 15-24.

CAPITULO III

COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES

1. DISPERSIONES SÓLIDO/LÍQUIDO.

En esta sección mencionaremos algunos aspectos importantes relacionados con las dispersiones sólido/líquido en ausencia de campo eléctrico. Aunque nuestro objetivo en este proyecto es analizar la influencia del campo eléctrico y características de los componentes de la suspensión, esta revisión será de gran utilidad para un mejor entendimiento del fenómeno que observamos. Las dispersiones sólido/líquido normalmente se conocen como suspensiones, siendo acuosas y no acuosas. Ejemplos de ellas son: pinturas, pigmentos, tintas para impresos, recubrimientos para papel, adhesivos, detergentes, etc. Existen varios métodos para su preparación, produciendo partículas de varias dimensiones, dependiendo de la aplicación. En este caso es necesario definir el límite inferior y superior del tamaño de partícula. Esto puede hacerse por medios no exactos, y solamente puede seleccionarse un intervalo arbitrario de dimensiones dependiendo el cambio en las propiedades del sistema con cambio de dimensiones. Dispersiones sólido/líquido con tamaños de partícula entre 1nm - $1\mu\text{m}$ normalmente se le conocen como suspensiones coloidales. Por otra parte, sistemas con tamaños de partícula $> 1\mu\text{m}$ son simplemente llamadas suspensiones. Normalmente las suspensiones de tipo práctico presentan tamaños de partícula del orden de $10\mu\text{m}$.

Una vez definido el tamaño límite de la suspensión es importante conocer cuando se trata de una suspensión concentrada, ya que éste estado marca la frontera entre la interacción y no interacción entre partículas, las que a su vez modifican sustancialmente todas las propiedades del sistema.

La concentración del número de partículas y la fracción volumen (f) arriba por el cual la suspensión puede considerarse concentrada puede definirse en términos del balance entre el movimiento traslacional y las interacciones interpartícula. En caso extremo, una suspensión puede ser considerada diluida si el movimiento térmico de las partículas predomina sobre las fuerzas interpartículas impuestas. En este caso el movimiento traslacional es grande y el contacto entre partículas es ocasional. Las interacciones entre las partículas pueden representarse por la colisión entre dos cuerpos. Tales sistemas diluidos no muestran separación de fases cuando el tamaño de la partícula es coloidal. Además, las propiedades de la suspensión son independientes del tiempo y por lo tanto, alguna propiedad promediada de tiempo tal como la viscosidad y la dispersión de la luz pueden ser extrapoladas a la dilución infinita para obtener el tamaño de partícula.

Cuando la concentración de partículas crece en una suspensión, el volumen ocupado por las partículas incrementa relativo al volumen total y una proporción del espacio es excluido en términos de su ocupación por una sola partícula. Por otra parte, la probabilidad de que halla interacción partícula-partícula aumenta y las fuerzas de interacción entre ellas juegan un papel importante en las propiedades del sistema. Si la concentración continúa incrementando, se logra un estado en el cual el contacto interactivo de las partículas produce un orden entre ellas, pudiéndose obtener una estructura altamente ordenada. Las partículas sólo son capaces de vibrar dentro de una distancia más pequeña relativo a su radio. La amplitud vibracional es esencialmente independiente del tiempo, y de aquí que las propiedades de la suspensión tal como su módulo elástico es también independiente del tiempo.

Considerando que el objetivo de este proyecto de investigación es el de establecer una posible relación entre el arreglo espacial (estructura) de la fase dispersa de la suspensión y el comportamiento reológico del sistema, a continuación mencionaremos brevemente el estado de dispersión que se presentan en suspensiones sólido/líquido y del comportamiento reológico de dichas dispersiones.

a) Estado de dispersiones sólido/líquido

Se pueden obtener varios estados (arreglo estructural) de dispersión en suspensiones sólido/líquido (ver figura III.1). Los estados del (a) - (c) muestran el caso de suspensiones coloidalmente estables. El estado (a), corresponde a una dispersión coloidal en la cual el tamaño de partícula es demasiado pequeño, que la energía térmica balancea a la fuerza gravitacional de tal forma que se produce una dispersión uniforme. El caso (b), muestra el comportamiento de una suspensión cuasiestable ($>1 \mu\text{m}$) en la cual la densidad de las partículas es mayor que la del medio. Las partículas sedimentan bajo el efecto de la gravedad en el fondo del recipiente. Como un resultado de las fuerzas repulsivas entre las partículas, éstas rotan y forman un sedimento empacado, el cual es técnicamente descrito como "arcilla o pastel". Tales sedimentos son dilatantes en naturaleza, la viscosidad crece con la velocidad de corte. El caso (c) es idéntico a (b) solo que la distribución de tamaño de partícula no es uniforme. Los estados del (d) al (f) representan el caso donde la fuerza neta es atractiva y de magnitud considerable. Este es el caso donde la agregación mínima primaria ocurre, usualmente llamado coagulación. El estado (d), representa agregados de cadena, mientras que el estado (e) representa racimos compactos. En el estado (f) las fuerzas atractivas son demasiado grandes que las partículas forman una malla que cubre completamente el recipiente. El estado (g), representa el caso donde la fuerza neta es atractiva pero pequeña en magnitud. El estado (h), es una representación del fenómeno de floculación puenteada. Esto ocurre en macromoléculas bajo condiciones de alcance incompleto de la cadena de polímero. El estado (i), es un caso interesante en donde la floculación se produce por la adición de un polímero libre (no absorbido).

Una vez descrito los posibles estados de dispersión de suspensiones sólido/líquido, ahora hablaremos sobre su comportamiento reológico.

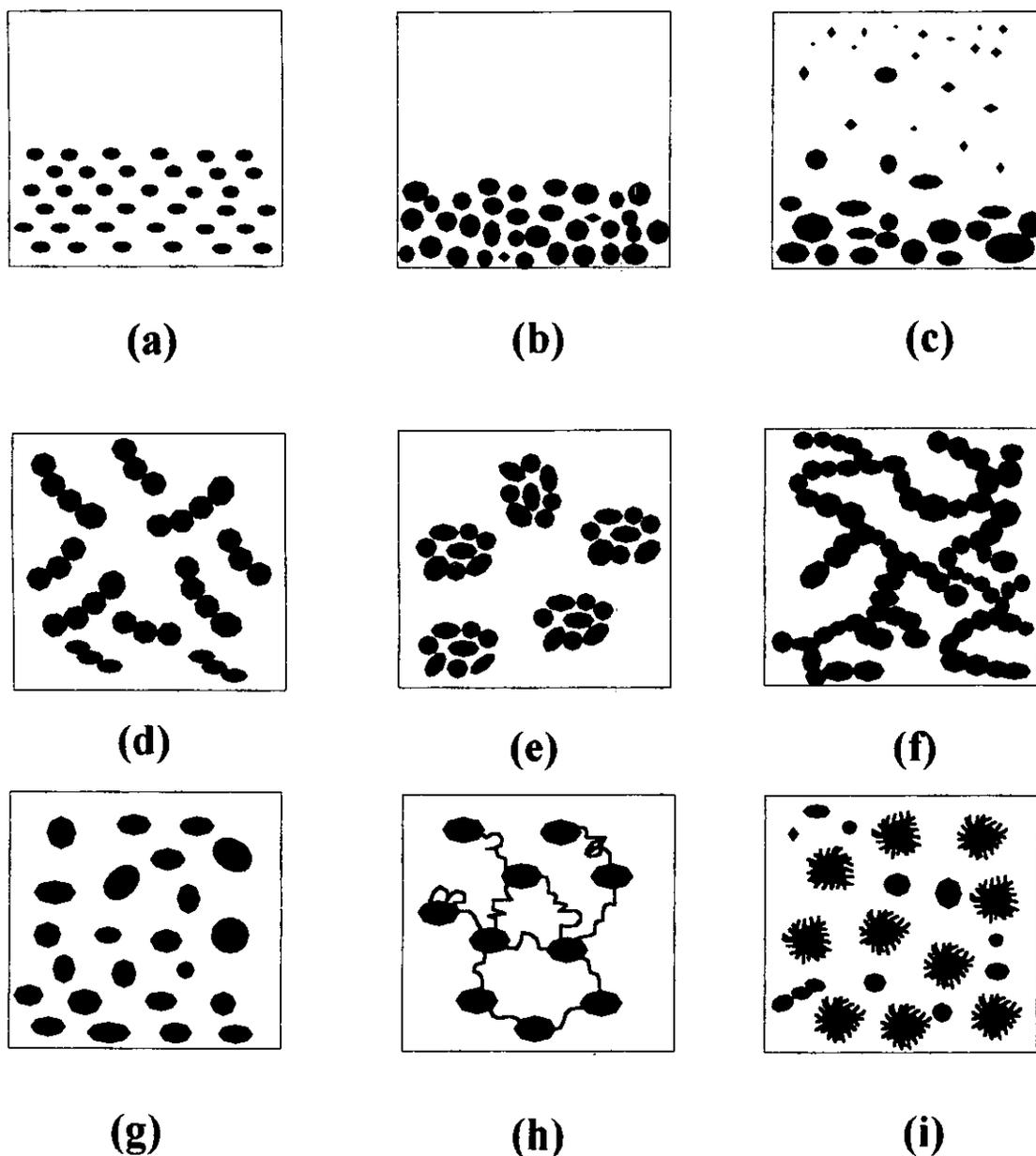


Figura III.1.- Representación esquemática del estado de dispersión: (a) suspensión coloidalmente estable sin sedimentación; (b) suspensión arcillada coloidalmente estable (tamaño de partícula uniforme); (c) suspensión arcillada coloidalmente estable (polidispersa); (d) suspensión coagulada con agregados de cadena; (e) suspensión coagulada con racimos compactos; (f) suspensión coagulada a alta fracción volumen; (g) suspensión débilmente flocculada; (h) suspensión flocculada por puente de polímero; (i) suspensión débilmente flocculada por polímero libre.

b) Comportamiento reológico de suspensiones

Frecuentemente, en las dispersiones se requiere de una baja viscosidad para que puedan ser bombeadas o separadas fácilmente. Normalmente este no es el caso en situaciones industrialmente importantes en donde se demanda un comportamiento más complicado. Los problemas crecen cuando hay mayores cambios en las formulaciones, las cuales alteran la interacción entre partículas. El estudio de las interacciones caen dentro del campo de la reología, en donde ésta estudia la respuesta de un cuerpo cuando se somete a una deformación. Si el cuerpo se recupera al retirar la fuerza, la deformación es elástica, y si la respuesta es lineal o Hookeana entonces la constante de proporcionalidad es el módulo elástico. Por otro lado, si la deformación es permanente, entonces se presenta el flujo viscoso y la relación entre el esfuerzo y la velocidad de deformación da el coeficiente de viscosidad.

Las características de flujo de suspensiones son usualmente determinadas por la fracción volumen (ϕ) de la fase dispersa, la magnitud de las fuerzas de interacción entre partículas y la estructura de los agregados formados. Generalmente hablando, las suspensiones concentradas se comportan como sistemas no-newtonianos, aunque las partículas estén suspendidas en fluidos Newtonianos o no-newtonianos. Muchas de las suspensiones concentradas y encontradas en la práctica, muestran un comportamiento reológico complejo, mostrando varias respuestas desde un simple líquido viscoso, plástico o elástico hasta uno viscoelástico. Además, arriba de un valor crítico de ϕ muchos sistemas muestran un engrosamiento en corte o región dilatante, el cual se hace más pronunciado a mayores velocidades de corte y mayores ϕ de la suspensión.

Muchos de los trabajos experimentales reportados sobre suspensiones están basados sobre la medición del esfuerzo de corte (τ_{12}), como función de la velocidad de deformación o velocidad de corte ($\dot{\gamma}$). Algunos comportamientos típicos se muestran en la figura III.2.

La curva 1 representa el comportamiento plástico del tipo Bingham, en donde es necesario un esfuerzo τ_0 para iniciar el flujo de la suspensión. La curva 2, representa el comportamiento de una dispersión de tipo pseudoplástico. La 3, representa el comportamiento de un fluido dilatante y por último la curva 4 a uno del tipo newtoniano, en donde la viscosidad es independiente de la velocidad de corte. Dependiendo de la concentración de la fase sólida, las suspensiones presentan una dependencia de la velocidad de corte, es decir la tixotropía de la dispersión. En este caso la curva de flujo cuando la velocidad de corte crece es mayor a la curva de flujo cuando la velocidad de corte va de mayor a menor. El área entre dicho par de curvas esta relacionada con la energía requerida para el rompimiento de la estructura formada.

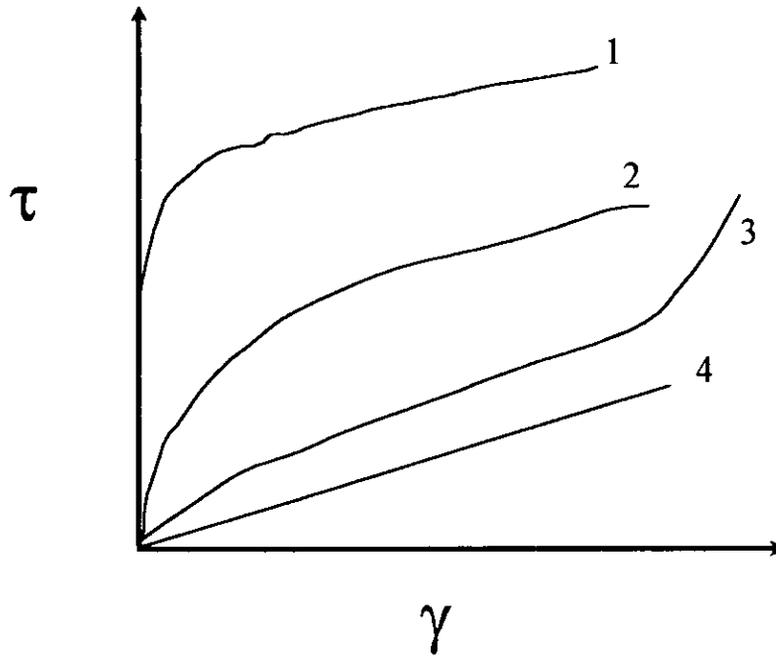


Figura III.2. Comportamiento reológico de suspensiones

Durante un proceso de corte continuo, los materiales viscoelásticos producen esfuerzos normales, siendo estos, τ_{11} , τ_{22} , y τ_{33} , y aunque la medición de las fuerzas normales (primera diferencia de esfuerzos normales $\tau_{11} - \tau_{22}$), se ha estudiado frecuentemente en la reología de polímeros, no ha sido suficientemente analizada dispersiones coloidales. Las dispersiones viscoelásticas se han caracterizado a través de mediciones oscilatorias, obteniéndose el módulo complejo:

$$G^* = G' + iG'' \quad (III.1)$$

G' es el módulo elástico y G'' el módulo viscoso. La dependencia con la frecuencia nos da información sobre el proceso de relajación que esta ocurriendo. La figura III.3 ilustra una gráfica adimensional del módulo viscoso y elástico como función de la frecuencia. G_α es el límite superior de G' y t_m es el tiempo de relajación de Maxwell.

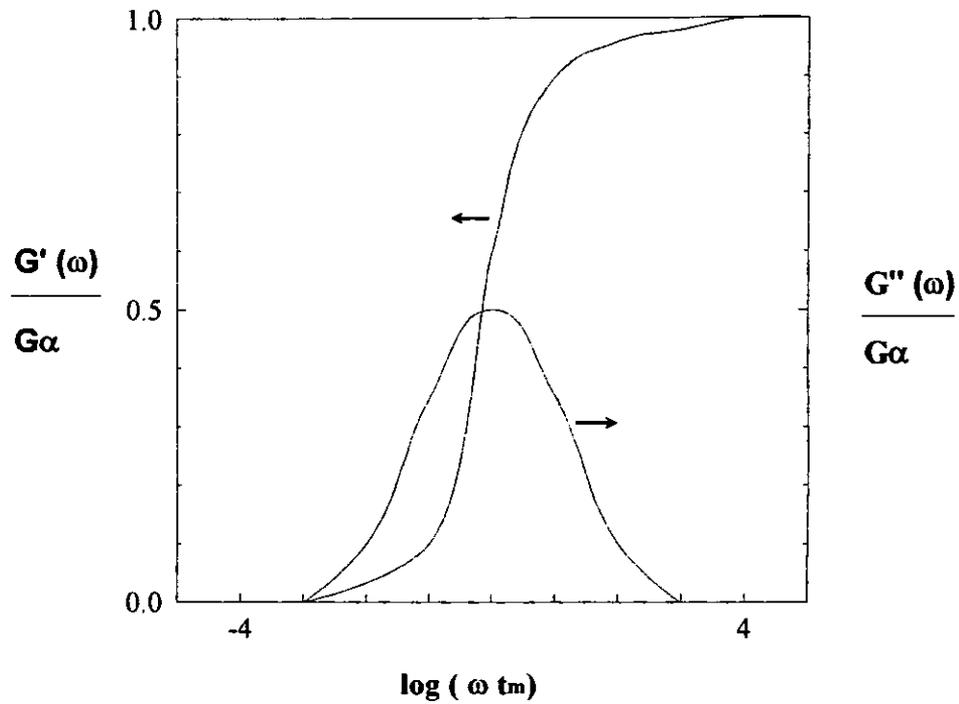


Figura III.3. Comportamiento dinámico de dispersiones.

Una propiedad relacionada con el comportamiento reológico de la dispersión es su arreglo espacial o estructura, además de la modificación de ésta estructura debido a la fuerza entre las partículas.

Las curvas típicas para partículas estabilizadas a través de cargas, se muestran en la figura III.4, para el potencial, V_T , y las fuerzas entre dos partículas F_T , como función de la separación entre superficies, h .

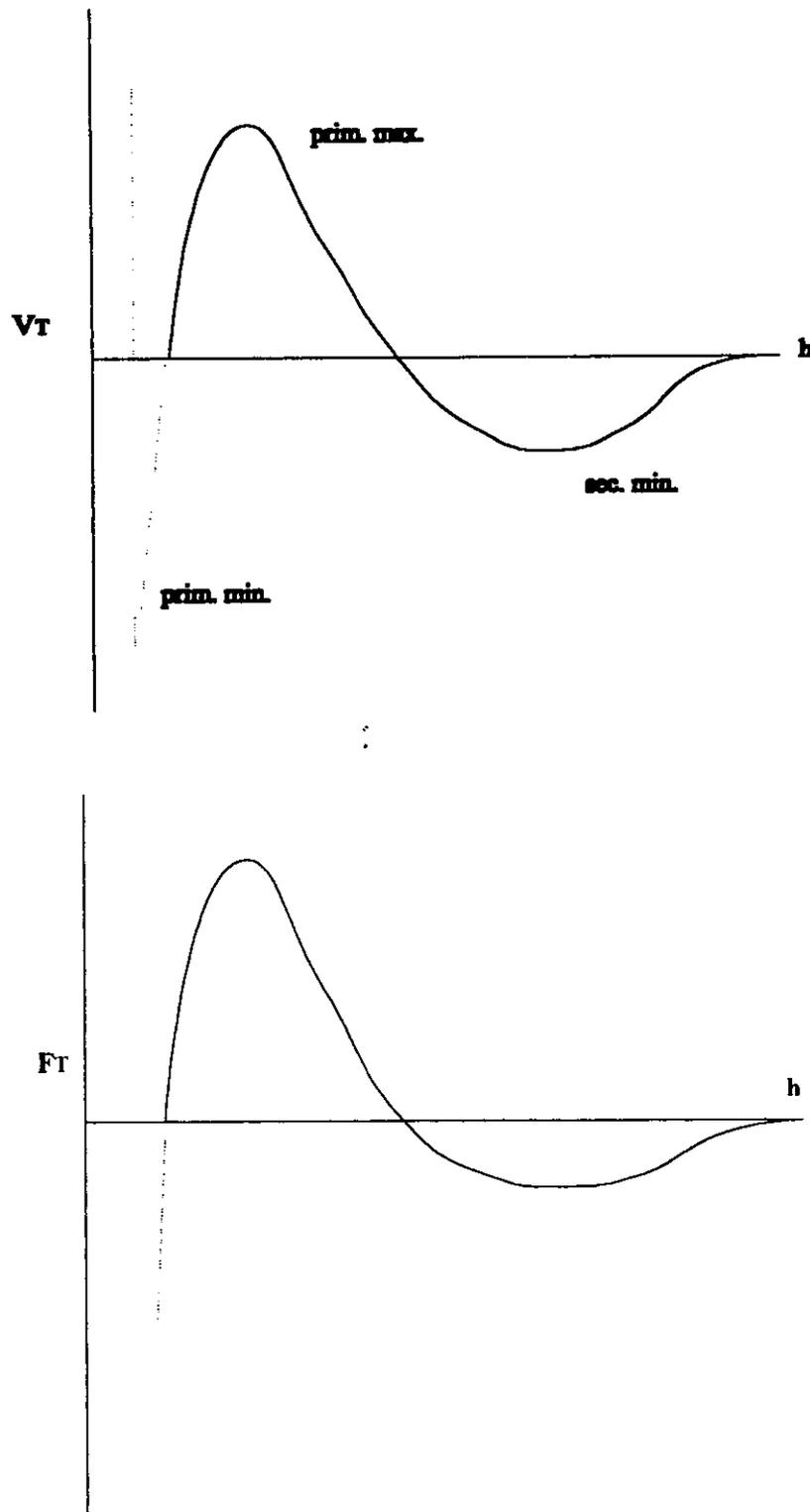


Figura III.4. Energía potencial V_T y fuerza F_T como una función de la separación entre partículas estabilizadas electrostáticamente.

1.2. Modelos reológicos de dispersiones.

Cuando un fluido que contie partículas distintas a las del fluido mismo está sujeto a corte, hay disipación extra de energía en proporción a la velocidad de corte y a la fracción volumen de las partículas suspendidas o disueltas. Normalmente, en las dispersiones deseamos conocer cómo las fuerzas hidrodinámicas que se presentan durante el flujo se modifican por la presencia de dichas partículas. La forma y carga de la partícula, el tamaño de la agregación, y la presencia de una capa estabilizadora, tienen un efecto sobre el esfuerzo. Las mediciones del esfuerzo bajo condiciones de velocidades de flujo pueden emplearse para caracterizar partículas en dispersiones. Einstein [1] derivó la relación entre la viscosidad de una suspensión (η), la fracción volumen de la fase sólida (ϕ), y la viscosidad de la fase continua (η_0) como:

$$\eta / \eta_0 = 1 + 2.5 \phi \quad (\text{III.2})$$

Las suposiciones hechas para el desarrollo de esta ecuación son: (a) las partículas suspendidas son demasiado grandes comparadas con las moléculas del solvente; (b) las partículas son esféricas, no deformables y están mojadas por el solvente; (c) la suspensión es sumamente diluida tal que las partículas no causan una perturbación en el flujo de solvente que pasa a otra partícula; (d) los efectos de gravitación, inercia y turbulencia del solvente son despreciados. Esta ecuación puede ser usada con un error despreciable para $\phi < 0.01$ en suspensiones de partículas las cuales pueden ser aproximadas como esferas rígidas, es decir, un intervalo electrostático o interacciones estéricas no muy grandes y no hay agregación de las partículas.

Interacciones de Partícula.- En una dispersión coloidal estática, las partículas se están moviendo continuamente en una forma al azar con movimiento Browniano. Usando la relación Einstein - Smoluchowski, para una escala de tiempo del movimiento, con la ecuación Stokes - Einstein, para el coeficiente de difusión, el tiempo que emplea una partícula en difundir una distancia igual a su radio es igual a $6 \pi \eta_0 a^3 / k T$. Esto caracteriza el tiempo que lleva la restauración del equilibrio de la microestructura después de una perturbación, causado por ejemplo por un movimiento convectivo, esto es, el tiempo de relajación de la microestructura. La escala de tiempo de flujo en corte esta dado por el recíproco de la velocidad de corte. El grupo adimensional formado por el cociente de estos dos tiempos,

$$6 \pi \eta_0 a^3 \dot{\gamma} / k T \quad (\text{III.3})$$

da la importancia relativa de difusión y convección a la microestructura. Por ejemplo, si $6 \pi \eta_0 a^3 \dot{\gamma} / k T \ll 1$ la distribución de partículas ligeramente se altera debido al flujo. Este caso ha sido estudiado extensamente por Batchelor [2-4] quien derivó la siguiente ecuación para suspensiones de esferas rígidas:

$$\eta_s / \eta_0 = 1 + 2.5 \phi + 6.2 \phi^2 + 0 (\phi^3) \quad (\text{III.4a})$$

donde, η_s es la viscosidad límite a bajas velocidades de corte cuando el movimiento Browniano es dominante. Para flujo extensional se derivó una ecuación similar:

$$\eta_s / \eta_0 = 1 + 2.5 \phi + 7.6 \phi^2 + 0 (\phi^3) \quad (\text{III.4b})$$

Cuando la dispersión se somete a altas velocidades de corte, esto es, cuando la velocidad de corte adimensional $6 \pi \eta_0 a^3 \gamma / k T \gg 1$, el equilibrio de la microestructura se altera significativamente por el flujo, dando como resultado un comportamiento de adelgazamiento en corte que ha sido observado experimentalmente [1,5] con látex de Poliestireno y PVC. La de estos datos experimentales se muestran en la figura III.5. La ecuación (III.4a) muestra los datos de Krieger para $\phi < 0.15$ [6]. Debe observarse que el cubo del radio de la partícula aparece en el numerador de la expresión adimensional de la velocidad de corte y las velocidades de corte observadas sobre las cuales la viscosidad decrece tenderían a valores menores cuando el radio de la partícula se incrementa. De aquí que hay un comportamiento no newtoniano y una dependencia de la viscosidad con el tamaño de partícula de dispersiones de esferas rígidas debido a las interacciones de partículas y la microestructura en las dispersiones, aunque esto resultaría en una pequeña variación en el valor de viscosidad a $\phi < 0.1$ cuando la contribución del término de $0 (\phi)^2$ a la viscosidad es menor que un 5%.

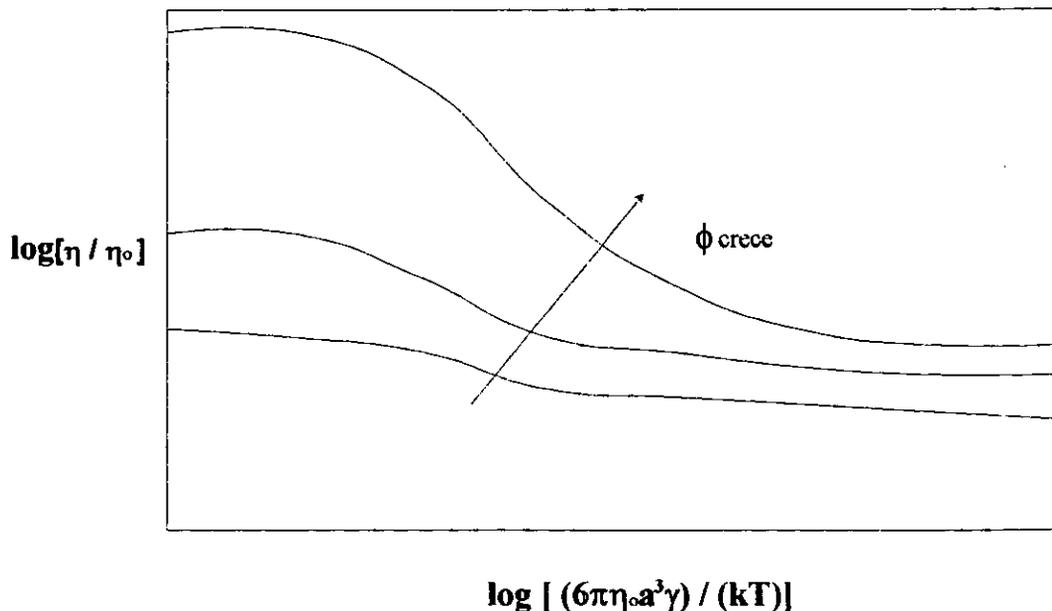


Figura III.5. Viscosidad relativa de dispersiones como función de la velocidad de corte reducida.

Cuando la fracción volumen se incrementa por arriba de 0.15, no existe una teoría rigurosa hidrodinámica que pueda describir el comportamiento de la suspensión cuando las interacciones entre las partículas se hacen importantes. El problema debe tratarse de una forma empírica y para ello existen varias ecuaciones. Una de las ecuaciones generalmente empleadas es la de Mooney, en la cual, para su desarrollo toma en cuenta el crecimiento de las partículas en suspensiones concentradas [7]. La ecuación resultante es:

$$\eta / \eta_0 = \exp [2.5\phi / (1-\phi / \phi_{\text{máx}})] \quad (\text{III.5})$$

$\phi_{\text{máx}}$, representa la máxima fracción de empaquetamiento de las partículas dispersadas. Para esferas monodispersas $\phi_{\text{máx}} = 0.74$.

Otro modelo de gran importancia desarrollado para suspensiones de esferas rígidas Brownianas (tamaño de partícula $< 1 \mu\text{m}$) es el Krieger-Dougerty [8], dado por la ecuación,

$$\eta / \eta_0 = [1 - \phi / \phi_{\text{máx}}]^{(-2.5\phi_{\text{máx}})} \quad (\text{III.6})$$

a) Efecto de tamaño y distribución de tamaño de la fase dispersa.

Se ha estudiado en algunos casos [9] el efecto del tamaño de la partícula sobre la viscosidad relativa de la suspensión, siendo más notorio a altas velocidades de corte. Este fenómeno ocurre principalmente en suspensiones monodispersas. De manera general, las fuerzas hidrodinámicas son dominantes cuando el tamaño de las partículas es $>10 \mu\text{m}$. En sistemas en donde el movimiento Browniano es significativo (tamaño de partícula $< 1 \mu\text{m}$), la viscosidad decrece con un incremento en el tamaño de la partícula. Esto implica, que para partículas de tamaño $> 1\mu\text{m}$ el efecto Browniano es despreciable.

Se han realizado estudios [9,10] sobre el efecto de la distribución del tamaño de partícula sobre la viscosidad de suspensiones y emulsiones. Muchos de esos estudios indican que el efecto de la distribución de tamaño de partícula es de enorme magnitud a altos valores de concentración de la fase dispersa. A bajas concentraciones por lo tanto el efecto es pequeño. La viscosidad decrece sustancialmente con un aumento en la polidispersidad de las partículas. Por otra parte, el efecto de la distribución decrece con una disminución en la concentración del sólido.

2. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE FER

En 1974 W. M. Winslow [11] observó que cuando se aplicaba un campo eléctrico a suspensiones formadas por partículas suspendidas en un aceite mineral, la suspensión presentaba un incremento en su viscosidad. A este fenómeno se le conoce como Efecto Electro-Reológico (EER), el cual algunos investigadores denominan Efecto Winslow en honor a su descubridor. A dicha suspensión se le conoce como "**Fluido Electro - Reológico**".

Los FER's generalmente son suspensiones formadas por partículas polarizables suspendidas en un fluido dieléctrico, las partículas tienen la característica de ser hidrofílicas y el fluido es hidrofóbico [12]. Winslow atribuyó el incremento de la viscosidad en la suspensión a la formación de estructuras fibrilares a través del espacio entre los electrodos (posteriormente se mencionarán los mecanismos existentes para explicar la formación de dicha estructura). Los incrementos en la viscosidad de los FER van de 2 hasta 100 veces en magnitud [13,14], dependiendo de la capacidad de polarizabilidad de las partículas y la intensidad del campo eléctrico aplicado.

Los cambios reológicos observados son sorprendentes, ya que la suspensión puede comportarse como un fluido viscoso o llegar a solidificarse cuando se aplican grandes campos eléctricos, recuperando la fluidez cuando se somete a grandes esfuerzos. Generalmente, los FER's bajo la influencia de un campo eléctrico reológicamente se comportan como un Plástico de Bingham [15-17], y se desvían de este comportamiento a muy altas velocidades de corte [18]. A continuación, hablaremos del comportamiento dinámico y de los modelos reológicos desarrollados para describir la reología de los FER.

2.1. Flujo en corte estable.

a) Suspensiones no Brownianas.

Establecer el comportamiento reológico de un FER a través de un modelo nos es tarea fácil pero sí importante ya que nos permite conocer el comportamiento de dichos materiales bajo condiciones de flujo que en forma experimental no podemos evaluar. Además, nos ayuda a determinar los intervalos de operación en donde el FER puede ser más eficiente para una aplicación específica. En esta sección describiremos los modelos reológicos más importantes hasta ahora desarrollados.

i) Modelo de Bingham

Para modelos que incluyen contribuciones hidrodinámicas y electrostáticas al esfuerzo de corte, se ha observado un comportamiento similar al de un Plástico de Bingham. Los fluidos que tienen un comportamiento reológico similar al Bingham, se caracterizan por presentar:

- ◆ Un esfuerzo de cedencia (τ_0) que es el esfuerzo que tiene que ser excedido para que el material empiece a fluir.
- ◆ Una viscosidad plástica (μ_p) que es la pendiente de la recta A de la figura III.6.

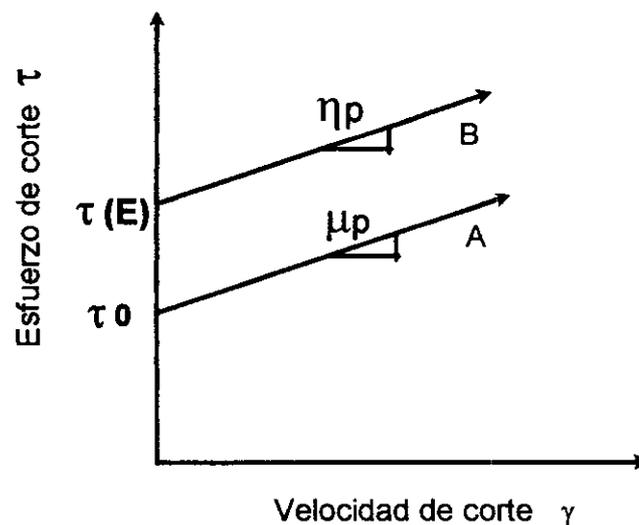


Figura III.6. Modelo plástico de Bingham y el comportamiento reológico de un FER.

El modelo Plástico de Bingham requiere de un esfuerzo inicial (τ_0) para que el material comience a fluir, posteriormente habrá una relación lineal entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte. La ecuación de un Plástico de Bingham esta dada por [19]:

$$\tau_y = \tau_0 + \mu_p \cdot \gamma \quad (\text{III.7})$$

donde

- τ_y = Esfuerzo de Corte.
- τ_0 = Esfuerzo de Cedencia.
- μ_p = Viscosidad plástica.
- γ = Velocidad de corte.

Se ha observado que un FER bajo la influencia de un campo eléctrico y un esfuerzo cortante se comporta como un Plástico de Bingham, [15-17]. Para este caso la ecuación III.7 se transforma en:

$$\tau_y = \tau(E) + \eta_p(E) \cdot \gamma \quad (\text{III.8})$$

donde

- τ_y = Esfuerzo de corte.
- $\tau(E)$ = Esfuerzo de cedencia en función del campo eléctrico.
- $\eta_p(E)$ = Viscosidad aparente de la suspensión bajo campo.

El éxito de los modelos semejantes al Bingham en describir la respuesta en corte estable de suspensiones ER, es el hecho que muestra que los dramáticos efectos reológicos inducidos por el campo se manifiestan a pequeñas velocidades de corte. Muchos modelos han puesto su atención en el comportamiento a pequeñas velocidades de corte, en particular examinando varios esfuerzos de cedencia y su dependencia con la magnitud del campo, propiedades del material y otros parámetros.

Aunque el concepto de esfuerzo de cedencia ha sido debatido [20,21], es claro que puede ser útil. Se pueden definir varios esfuerzos de cedencia [22,23] tales como el **esfuerzo de cedencia dinámico** (τ_{yd}) comúnmente conocido como el esfuerzo de cedencia $\tau(E)$ (ver figura III.6). El cual se define como el esfuerzo en el límite cuando la velocidad de corte tiende a cero. El esfuerzo de cedencia estático ($\tau_{y,s}$) el cual se define como el esfuerzo requerido para iniciar el flujo. Finalmente el esfuerzo correspondiente al límite elástico. Para lo anterior no es necesario suponer que el material se comporte como un fluido Bingham. Es importante señalar que un FER presenta la viscosidad plástica en el régimen de la post-cedencia. El esfuerzo de cedencia estático se observa a muy bajas velocidades de corte y el modelo de flujo de esta curva no es lineal [16, 22,23].

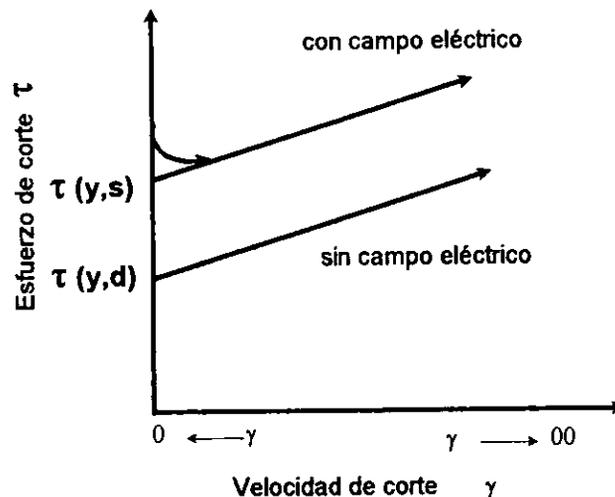


Figura III.7. Esfuerzo vs velocidad de corte para un FER comercial Lord ERF/6533-30B

Los científicos han reportado que el valor de cedencia estático es mayor que el dinámico [16, 22,23]. A este fenómeno se le conoce como "Desfasamiento" y no está completamente entendido. Se sabe que el esfuerzo de cedencia estático es una anomalía estructural o mecánica el cual es altamente dependiente del tamaño y la forma de la partícula, de la historia del flujo y del campo eléctrico.

ii) Modelo de la Zona de Corte

Antes de entrar en el detalle de este modelo planteado por Klingenberg y Zukoski [24], describiremos las observaciones realizadas por ellos correspondiente a los cambios estructurales de la suspensión sujeta a un campo eléctrico y uno de flujo. Dichos investigadores observaron que al aplicar un campo eléctrico a la suspensión se formaban estructuras fibrilares seguidas de un ligero rearrreglo de éstas en un tiempo del orden de minutos. El mismo comportamiento fue observado en columnas individuales en un amplio intervalo de fracciones volumen, siendo dichas columnas menos definidas a altas fracciones. Cuando la deformación aplicada es mayor a la crítica, las fibrilas se rompen en un corto intervalo de deformaciones. A bajas velocidades de deformación, la fibrila rota se mueve con el plato superior (electrodo en movimiento) y es capturada posteriormente por la fibrila adherida al plato inferior (electrodo estático), de esta forma se observa un restructuramiento continuo de las fibrilas que cubren el espacio entre electrodos.

A velocidades de corte moderadas, la estructura sufre cambios significativos en el rearreglo. Una masa fibrilar permanece unida al electrodo inferior durante el corte, pero las fibrilas son menos uniformes y definidas. Una capa más delgada de partículas se adhiere al electrodo superior de tal manera que se observa una región rica en fluido (aceite) entre los electrodos. El corte presente en esta zona crea una velocidad de corte no uniforme a través de la abertura entre electrodos, mientras que el campo eléctrico origina el rompimiento de la estructura cerca del electrodo base (estático), sugiriendo que un mecanismo del tipo electroforético provoca el rompimiento.

En este mismo trabajo, Klingenberg y Zukoski observaron que, a velocidades grandes y con un flujo en dirección opuesta al comúnmente aplicado, se produce una masa de partículas estacionarias, en donde las estructuras fibrilares dentro de esta región se deforman en dirección al flujo. Este comportamiento les sugirió que la estructura era capaz de soportar un esfuerzo y de esta forma su comportamiento era semejante al de un sólido elástico. En la medida en que la velocidad de corte se incrementaba la región sólida disminuía. Cuando la suspensión esta sujeta a la influencia de un campo eléctrico y una deformación continua, sus experimentos indicaban la presencia de un arreglo sustancial en la región sólida a bajas fracciones volumen, resultando en una compactación de las partículas dentro de estructuras más densas que en la suspensión cuasiestática. Como resultado de esta compactación la región fluida (que soporta la deformación) contiene pocas partículas.

Fenómeno de cedencia.

Para describir la respuesta ER en flujo estable empleando el modelo de Bingham es necesario predecir el esfuerzo de cedencia τ_0 . El modelo de Bingham reproduce esencialmente la respuesta en corte estable de muchos sistemas ER, dejando la pregunta ¿Cómo se estima τ_0 en base a las propiedades físicas y químicas de la suspensión?

Tratando de responder a la pregunta anterior, Klingenberg y Zukoski plantean el análisis de una suspensión ER considerando el sistema monodisperso, libre de cargas, en donde la polarización domina a las fuerzas coloidales y térmicas. Como resultado las únicas fuerzas presentes entre las partículas son las hidrodinámicas y las electrostáticas. En una primera aproximación las hidrodinámicas son despreciables. En acuerdo con la aproximación del punto dipolo, la fuerza sobre una esfera centrada en el origen de un sistema coordenado esférico, debida a la presencia de otra ubicada a una posición (R, θ) , esta dado por (ver capítulo II):

$$F = 12 \pi \epsilon_0 \epsilon_L a^2 \beta^2 E_0^2 f \quad (\text{III.9})$$

Para obtener una expresión para el fenómeno de cedencia es importante tener información acerca del arreglo espacial de las partículas. La estructura estática de la suspensión se modela como un arreglo en dos dimensiones de una partícula simple con ramales ocupando el espacio entre los electrodos. A una deformación crítica, determinada por una fuerza de restauración, los ramales rompen en el centro e inmediatamente se regresan y se reforman con la mitad del ramal del electrodo opuesto. Suponiendo que las fuerzas son aditivas, despreciando efectos de pared, Klingenberg y Zukoski obtienen una expresión para el esfuerzo de cedencia τ_0 dada por,

$$\tau_0 = 18 \phi \epsilon_0 \epsilon_L \beta^2 E_0^2 f_m \left\{ 1 - [(\pi/6)^{1/2}] / (L/a) \tan \theta_m \phi^{1/2} \right\} \quad (\text{III.10})$$

f_m y θ_m son la máxima fuerza de restauración y ángulo máximo respectivamente.

Flujo en régimen estable

Cómo se mencionó con anterioridad el modelo de Bingham provee una correlación exitosa y predice la respuesta en corte estable de las suspensiones ER. Sin embargo tiene dos limitaciones [24]:

1. Es incapaz de describir la persistencia de estructuras a velocidades de corte finitas.
2. La ecuación de Bingham es una relación constitutiva en estado estable incapaz de predecir una respuesta dinámica de FER.

Como un primer intento para cubrir estas limitaciones Klingenberg y Zukoski desarrollan este modelo para el comportamiento en corte estable de suspensiones ER basándose en las observaciones de la estructura de la suspensión. En particular el modelo se basa en la existencia de dos regiones en la suspensión, una líquida y otra sólida, así como la degradación de la región sólida debido al flujo.

A continuación se hará un breve resumen del modelo de la Zona de Corte propuesto por Klingenberg y Zukoski en 1989 [24]. Suponen que la fuerza eléctrica dominará en la región sólida y la fuerza hidrodinámica a la región líquida. El tamaño relativo de estas regiones se obtiene al realizar el balance de fuerzas sobre las partículas cerca de la interfase (ver figura III.8). En el espacio que comprende la región líquida con un espesor Δ , la velocidad de corte será mayor que la velocidad de corte aparente por un factor de (L/Δ) . La posición de la interfase sólido/líquido se determina por un balance del esfuerzo de corte en esta interfase en donde las fuerzas de polarización mantienen a las partículas en esta región.

La fuerza eléctrica sobre las partículas está dada por:

$$F_E = 12 \pi \epsilon_0 \epsilon_L a^2 \beta^2 E_0^2 \quad (\text{III.11})$$

donde

F_E = es la fuerza eléctrica sobre las partículas.

ϵ_0 = permitividad del espacio libre.

ϵ_L = constante dieléctrica de la fase líquida.

a = radio de la partícula.

β = polarización relativa de las partículas.

E_0 = magnitud del campo eléctrico aplicado.

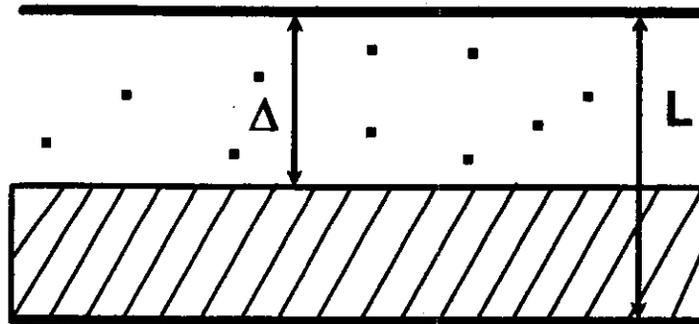


Figura III.8. Representación esquemática de las regiones sólida (rayada) y líquida (puntos) de la suspensión cuando se encuentra entre electrodos.

y la fuerza viscosa sobre la partícula cerca de la interfase por:

$$F_H = 6 \pi \eta_\infty a^2 \gamma (L/\Delta) \quad (\text{III.12})$$

donde

F_H = fuerza viscosa sobre las partículas.

η_{∞} = viscosidad de la suspensión cuando la velocidad de corte tiende a infinito en ausencia de un campo eléctrico.

L = separación entre electrodos.

Δ = distancia o espesor de la fase líquida.

γ = velocidad de corte.

Klingenberg y Zukoski definieron un número adimensional M ,

$$M = \frac{\eta_{\infty} \gamma (L/\Delta)}{2 \epsilon_0 \epsilon_c \beta^2 E_0^2} \quad (\text{III.13})$$

para caracterizar la importancia relativa de las fuerzas hidrodinámicas y eléctricas. Cuando las regiones sólida y líquida coexistan, las fuerzas eléctricas e hidrodinámicas se deben balancear y M es igual a 1. Cuando el potencial del campo es constante, un incremento en la velocidad de corte implica que (L/Δ) debe disminuir, para mantener a M constante. Es decir, la región líquida crecerá y la sólida disminuirá con incrementos en la velocidad de corte. Cuando (L/Δ) se aproxime a 1, la región sólida está totalmente degradada. En este límite, suponiendo que no hay efectos eléctricos en la región líquida, la suspensión podría ser newtoniana. En el límite cuando (L/Δ) se aproxima a (L/a) , la velocidad de corte aparente tiende a cero y la estructura sólida comienza a ocupar enteramente la apertura del electrodo. Bajo estas condiciones, el modelo podría desecharse dado que se habían supuesto dos regiones distintas. Sin embargo, el modelo es capaz de predecir el esfuerzo de cedencia dinámico. De acuerdo a este modelo (Zona de Corte), el esfuerzo de cedencia en la región sólida estaría dado por [24]:

$$\tau_0 = (4/3) a E_0^b \phi_0^r \quad (\text{III.14})$$

donde

b = Constante independiente del campo eléctrico (E) y de la fracción volumen (ϕ).

r = Constante independiente del campo eléctrico (E) y la fracción volumen (ϕ).

ϕ = Fracción volumen en el centro de la apertura del electrodo.

Antes de dar el modelo de Zona de Corte, definiremos el número de Mason, dado que los autores lo toman en consideración [24 - 26]:

$$Mn = \frac{\eta_L \gamma}{2 \epsilon_0 \epsilon_c \beta^2 E_0^2} \quad (III.15)$$

donde

Mn = Número de Mason.

η_L = Viscosidad de la fase líquida.

El número de Mason es una medida de la importancia relativa de las fuerzas de corte viscosas y las de polarización que actúan sobre las partículas de la suspensión.

El modelo Zona de Corte se puede expresar en términos de la viscosidad relativa (η_0/η_∞), como una función implícita del número de Mason (Mn) [24].

$$\eta_0 / \eta_\infty = 2 * (1 / B [(\eta_0 / \eta_\infty) (Mn / g(\phi, E_0))]^{(1/3)} - 1)^{(-1/n)} \quad (III.16)$$

donde

η = Viscosidad aparente de la suspensión con campo eléctrico.

B = Constante de la suspensión.

n = Constante de la suspensión.

ϕ = Fracción volumen de la suspensión.

$g(\phi, E_0)$ = Factor función de la fracción volumen de la suspensión y del campo eléctrico aplicado.

Klingenberg y Zukoski encontraron que $g(\phi, E_0)$ varía como,

$$g(\phi, E_0) = \phi^{(1.5 \pm 0.5)} \quad (III.17)$$

Finalmente, el modelo de la zona de corte predice las propiedades de flujo observadas, pero muestra una débil sensibilidad a los detalles de la estructura cuando la concentración aumenta y la estructura sólida se degrada.

iii) Modelo de la Gota

Este modelo fue propuesto por Halsey y colaboradores en 1992 [14,26]. Los agregados de partículas los consideran como una gota esferoidal, en donde un flujo cortante tenderá a rotarla en una región, y consecuentemente ajustar su tamaño para minimizar la energía electrostática (ver figura III.9). Por un balance del torque hidrodinámico y eléctrico se obtendrá un ángulo característico entre el eje a lo largo de la gota y el campo eléctrico sin importar el tamaño de la gota.

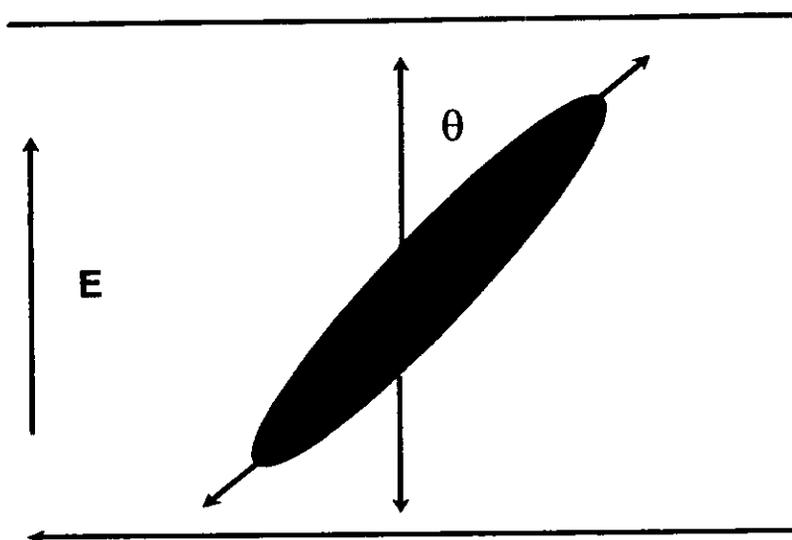


Figura III.9. Representación esquemática del modelo de la gota.

Este ángulo característico se incrementa con el tamaño de la gota ya que será más difícil para ésta permanecer paralela con respecto al campo cuando se incrementa la velocidad de corte. Si la gota se orienta a un ángulo demasiado grande con respecto al campo, le resultará desventajoso formarse debido a que su energía de polarización no es lo suficientemente grande.

Existe un tamaño característico de la gota que minimiza la energía de polarización. Las gotas en un flujo cortante son constantemente deformadas una con respecto a otra; en el proceso las gotas chocan y se aglomeran de manera continua. Se puede considerar que la colisión de dos gotas, ambas más pequeñas que un volumen característico, tenderán a formar gotas de mayor tamaño, mientras que gotas mayores al tamaño característico tenderán a romperse en otras menores. Este proceso tipo nucleación y crecimiento, posiblemente se origine por la competencia entre la energía electrostática y viscosa, presentes en el fenómeno ER.

En el modelo de la gota, el número de Mason, determina el ángulo típico de éstas con respecto al campo, así como su tamaño característico. El ángulo con respecto al campo estará dado por [14]:

$$\theta = Mn^{1/3} \quad (III.18)$$

donde

θ = ángulo con respecto al campo.

La longitud de la gota está dada por:

$$l / r_d = Mn^{-1} \quad (III.19)$$

donde

l = Longitud de la gota.

r_d = Radio de las partículas.

La viscosidad de la suspensión como una función de Mn y la viscosidad del solvente está dada por la ecuación:

$$\eta = \phi_p \eta_L Mn^{-2/3} \quad (III.20)$$

donde

ϕ_p = Fracción volumen de las partículas.

η_L = Viscosidad de la fase líquida.

iv) Modelo Estructurado.

Recientemente H. See y T. Saito [27] desarrollaron un modelo teórico para explicar el comportamiento reológico de suspensiones ER concentradas, tomando en cuenta los efectos de conductividad. Se plantea que el incremento en la viscosidad de la suspensión bajo campo eléctrico se debe a una estructura en forma de capas que se forma entre los electrodos, producto de los remanentes de las cadenas de partículas adheridas a los electrodos por fuerzas electrostáticas y por una capa de líquido que fluye libremente, donde se concentra todo el flujo de corte.

El modelo asume que las partículas son esferas sólidas de radio a , con una permitividad ϵ_p y conductividad σ_p . Las partículas están dispersas en un fluido de permitividad ϵ_L , conductividad σ_L y una viscosidad η . Dado que el tamaño de partícula es de varias micras, se desprecia efecto Browniano y de gravedad. La suspensión se coloca entre electrodos paralelos con una separación h_0 . Se analiza el caso de un campo inducido por una corriente directa. Como en otros estudios se utiliza aproximación de dipolo puntual. Bajo este planteamiento la fuerza entre dos partículas es dada por:

$$F_E = 3/8 \epsilon_L \beta^2 a^2 E_0^2 \quad (\text{III.21})$$

la polarizabilidad de la partícula esta dada en función de la conductividad de ambas fases ($\beta = [(\sigma_p - \sigma_L) / (\sigma_p + 2\sigma_L)]$).

Después de que el sistema ha alcanzado un estado estable, se supone que el líquido fluye en la parte central del electrodo y se desprecia flujo de líquido en la cercanía de los electrodos. Dado que las partículas estructuradas en forma de red sólo se encuentran en las paredes de los electrodos, See y Saito mencionan que la restricción al flujo en la región central es la razón para que la viscosidad de un FER bajo campo se incremente. Considerando una partícula de referencia en la interfase de las regiones sólido-líquido, solo actúan dos fuerzas sobre dicha partícula:

- La fuerza electrostática, la cual actúa sobre la partícula manteniéndola unida a la interfase, induciendo al crecimiento de la capa sólida. Esta fuerza esta dada por la ec. III.21.
- La fuerza hidrodinámica debida al flujo de corte, la cual aleja a la partícula de la interfase y la arrastra en dirección al flujo. La fuerza la define como F_F .

Para calcular el valor de F_F , se ignoran las interacciones hidrodinámicas y se asume que la única fuerza presente es la dada por la ec. de Stokes:

$$F_F = 6 \pi \eta a \Delta v \quad (\text{III.22})$$

Δv es la diferencia entre la velocidad del solvente en el centro de la partícula y la correspondiente en ausencia de partícula. Para el caso de una partícula sonda cerca de la interfase sólido líquido, $\Delta v = 2 a \gamma_{liq}$, en donde el último término corresponde a la velocidad de corte en la región líquida. Entonces $\gamma_{liq} = \gamma (h_0/h_{eq})$. Finalmente se obtiene que

$$F_F = 12 \pi \eta a \gamma (h_0/h_{eq}) \quad (\text{III.23})$$

en donde

$$h_{eq} = [(\eta \gamma) / (\epsilon_L \beta^2 E_0^2)] h_0 \quad (\text{III.24})$$

En la ec. III.24 podemos ver que si γ crece bajo campo eléctrico constante la región sólida se degrada y el espesor de la líquida crece, tal como observaron Klingenberg y Zukoski [24] en sus experimentos.

La etapa final de este modelo es calcular el valor de la viscosidad del FER. Se asume que el flujo esta concentrado en la región líquida, el esfuerzo de corte medido externamente es igual al esfuerzo en la capa líquida bajo flujo de corte γ_{liq} , es decir $\tau_m = \eta_{liq} \gamma_{liq}$. Acoplando las últimas ecuaciones se tiene:

$$\tau_m = \epsilon_L \beta^2 E_0^2 (\eta_0/\eta) \quad (III.25)$$

dado que en la expresión anterior no aparece el termino γ el esfuerzo se puede interpretar como el esfuerzo de cedencia incluido en la ecuación de Bingham.

2.2 Diseño de un FER

Los FER necesitan presentar un mínimo de características para que sean factibles de comercialización y cumplan con los requisitos para un determinado dispositivo donde se pretende usar. A continuación se mencionan algunas características importantes.

Características mínimas de la fase sólida.

Los límites del tamaño de partícula no están definidos con claridad, ya que si se tienen partículas muy pequeñas surge el movimiento Browniano, que compite con las fuerzas eléctricas. Si se tienen partículas grandes responderán lentamente al campo eléctrico y tenderán a sedimentarse ya sea por los campos centrífugos o gravitacionales siendo necesario el empleo de fluidos (fase líquida) con altas viscosidades.

Algunas de las características mínimas importantes para la fase sólida son [12, 41]:

- ◆ Debe ser hidrofílica.
- ◆ Porosa.
- ◆ Tamaño de partícula de 0.04 a 50 μm .
- ◆ Densidad relativa de aproximadamente 1.4.

Características de la fase líquida.

La teoría de la actividad electro-reológica está basada en un sistema bifásico en donde existe una diferencia sustancial en términos de permitividades y conductividades entre la fase sólida y la líquida. En la práctica, la fase líquida es casi siempre el componente de menor permitividad y conductividad, y generalmente es un aceite aislante. La baja conductividad de la fase líquida es deseable para bajar el consumo de energía.

Las características importantes de la fase líquida son [28,25]:

- ◆ Aislante
- ◆ Conductividad y permitividad baja.
- ◆ Densidad alta o igual a la fase sólida.
- ◆ Punto de ebullición alto.
- ◆ Punto de congelación bajo.
- ◆ Viscosidad baja.

Características de un fluido electro-reológico.

Los requerimientos mínimos deseables en los FER se muestran en la tabla 4.1. Los FER deben garantizar la seguridad de su empleo teniendo un mínimo de toxicidad, deben ser estables,

durables y dar mayor confiabilidad al dispositivo en el cual se emplee. El FER no debe ser abrasivo, no corrosivo y compatible con materiales de sellado estándar. Por otra parte, debe tener propiedades estables con poca variación debido al uso y almacenamiento [29].

Tabla III.1
Requerimientos óptimos para un FER [29-33]

REQUISITOS	COMENTARIO
Reproducibilidad de propiedades	Características constantes con poca tendencia a cambiar con el uso o almacenamiento.
Demanda de baja potencia eléctrica bajo condiciones de trabajo.	Densidad de corriente menor a $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $1 \text{ kV}/\text{mm}$ y una disipación eléctrica de $1 \text{ W}/\text{cm}^3$.
Tiempo de respuesta rápido	Del orden de mili segundos
Temperatura de operación.	Según la aplicación de -40 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$
Viscosidad baja a cero campo eléctrico.	Depende tipo accesorio del orden de $25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Rompimiento dieléctrico alto.	Requiere que soporte varios kV/mm
Ausencia de electroforésis.	Si se presenta destruiría la estructura de la dispersión bajo campo.
Nula sedimentación o coagulación	Se necesita similar densidad entre fases, estabilidad estérica, la agitación del fluido puede ser necesaria mientras el aparato este activo.
No abrasivo	Ocasiona desgaste de partes.
Estabilidad	Almacenaje por varios años, necesita evitar la sedimentación o al menos poder redispersarlo con agitación.
Ecológico	No tóxico, degradable, no flamable.
Bajo costo	Para competir con otras tecnologías.
Esfuerzo de cedencia alto	Del orden de un 1 kPa a $1 \text{ kV}/\text{mm}$.

3. MECANISMOS DEL FENÓMENO ELECTRO - REOLÓGICO

Se han propuesto varios fenómenos como el origen de la respuesta ER, aunque el mecanismo de polarización electrostática parece explicar muchas observaciones experimentales. En esta sección haremos una ligera revisión describiendo la física de estos mecanismos.

El mecanismo de polarización electrostática, propuesto por Winslow [12], atribuye el origen del efecto ER a la polarización de las partículas (fase dispersa) relativa a la fase continua inducida por un campo eléctrico. En este modelo general, la polarización puede aumentar debido a un gran número de mecanismos de transporte, incluyendo polarización electrónica, atómica, dipolar, nomádica e interfacial. La distribución de carga en la partícula se puede describir como un dipolo alineado con el campo eléctrico aplicado. Las partículas dipolares de los alrededores se atraen unas con otras cuando se alinean en dirección del campo y se repelen cuando están perpendiculares al campo.

Las partículas llevan alguna carga neta y así la electroforesis hacia el electrodo de carga opuesta contribuiría a su movimiento. En muchas suspensiones diluidas y para campos con c.d., las partículas rápidamente se mueven de un lado a otro entre los electrodos; otros mecanismos del efecto ER se basan en este movimiento [34,35]. Dicho movimiento se atribuye a la habilidad de la partícula a cambiar de signo o carga una vez que arriba al electrodo; por migración de iones fuera de la partícula, o por reacción electroquímica. Como este proceso se repite en forma continua, se genera un flujo secundario, lo que crea una disipación extra de energía, dando como resultado un incremento en la viscosidad. Este movimiento desaparece cuando la concentración se incrementa o cuando se aplica un campo eléctrico alterno de mayor frecuencia. Como la respuesta ER todavía se observa bajo estas condiciones, es improbable que este mecanismo produzca la respuesta ER. Por lo tanto, es claro que la electroforesis está presente en suspensiones ER; sorpresivamente este fenómeno no se ha tomado en cuenta en modelos microscópicos.

Otro mecanismo propuesto es el traslape de una doble capa eléctrica reportado por D. L. Klass y T. W. Martinek [36,37] en 1967. Cada partícula está rodeada por una nube contra iónica difusa que balancea sus cargas (una doble capa eléctrica). Bajo el campo aplicado, esta nube se distorsiona y se traslapa con la nube del vecino, como se muestra en la figura III.10. Esto realza la repulsión electrostática entre las partículas la cual deberá ser sobrepasada para que las partículas fluyan. El mecanismo de la doble capa es diferente al de las interacciones coulombicas típicas entre dipolos. En este caso, la distorsión de la doble capa en presencia de un campo eléctrico nos lleva a una distribución de cargas en desequilibrio dentro de ésta, resultando en repulsiones y atracciones electrostáticas. Este mecanismo ha sido criticado debido a que las dobles capas en fluidos ER serían muy grandes incluso antes de una distorsión [31]. No se ha desarrollado cuantitativamente una teoría basada en este mecanismo, pero como la deformación de la doble capa es un fenómeno de polarización, este mecanismo simplemente es un caso especial del mecanismo de polarización electrostática descrito anteriormente y observado por Block y Kelly [32].

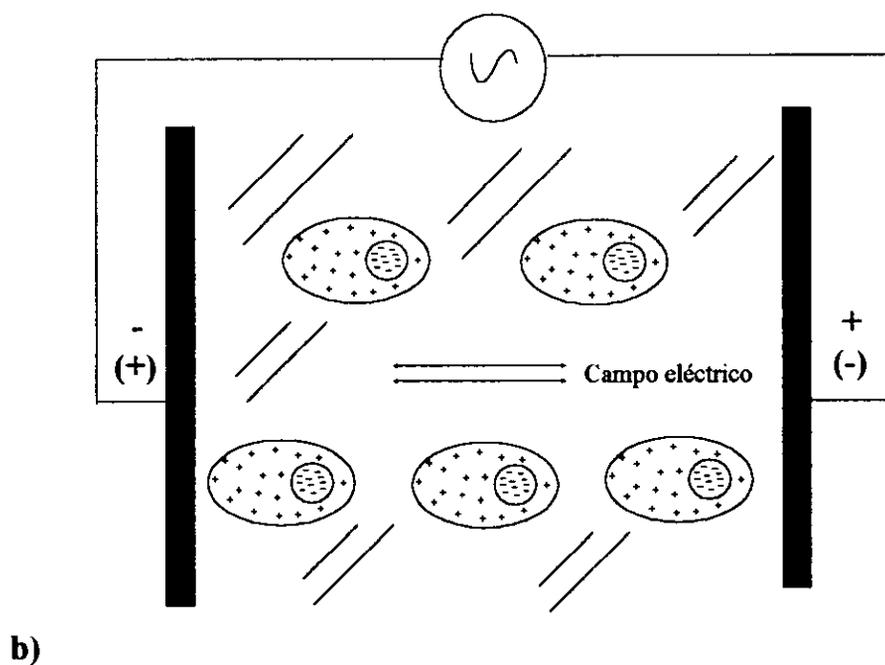
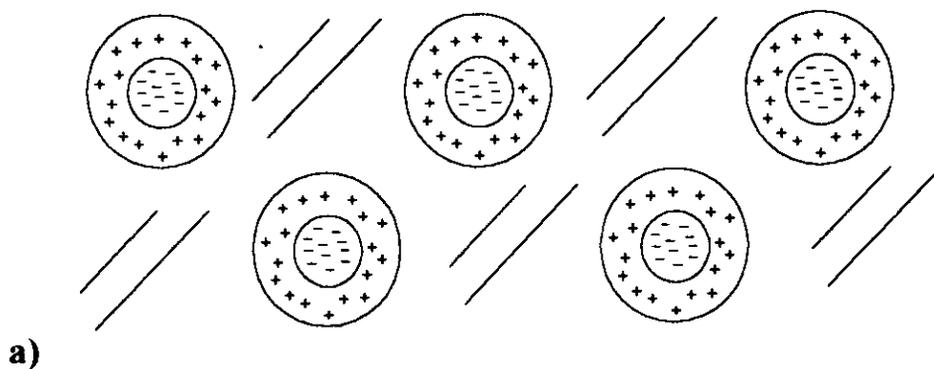


Figura III.10 Teoría de la doble capa propuesta por Klass y Martinek [36,37].
 (a) sin campo, (b) con campo.

Stangroom [28] atribuyó el incremento de la viscosidad en una suspensión a la formación de puentes de agua entre partículas, los cuales deben romperse (se debe vencer la tensión interfacial) para que la suspensión fluya. La dependencia con el campo eléctrico fue asociada con la migración de iones a través de los poros de las partículas. Cuando se aplica el campo, los iones salen de los poros, llevando agua a la superficie y permiten la formación de puentes entre partículas. Cuando se elimina el campo la tensión superficial cae y el agua regresa a los poros de la partícula. See [38] y Tamura [39], modificaron ligeramente esta teoría. Supusieron que el agua migra al espacio entre partículas para minimizar la energía total; como el agua tiene una permitividad (d.c.) muy grande, la energía electrostática se minimiza si el agua se mantiene en el espacio que separa a las partículas en donde el campo eléctrico es mucho mayor que el nominal. Los mecanismos basados en puentes de agua han recibido algún mérito debido a que muchos sistemas muestran un decremento en la respuesta ER con una disminución en el contenido de agua [34,40-43]. Aunque es posible que el mecanismo esté activo en sistemas que contienen agua, el desarrollo de materiales electro-reológicos basados en partículas semiconductoras y sustancias anhídras [25,43,44], ha eliminado la posibilidad de que la presencia de agua sea un requisito para observar el efecto ER [30]. Como el agua tiene una permitividad muy alta y puede generar iones móviles (por solvatación o auto disociación), no debe ignorarse su influencia sobre la polarización de la partícula y su habilidad para alterar la respuesta a través de los mecanismos de polarización electrostática.

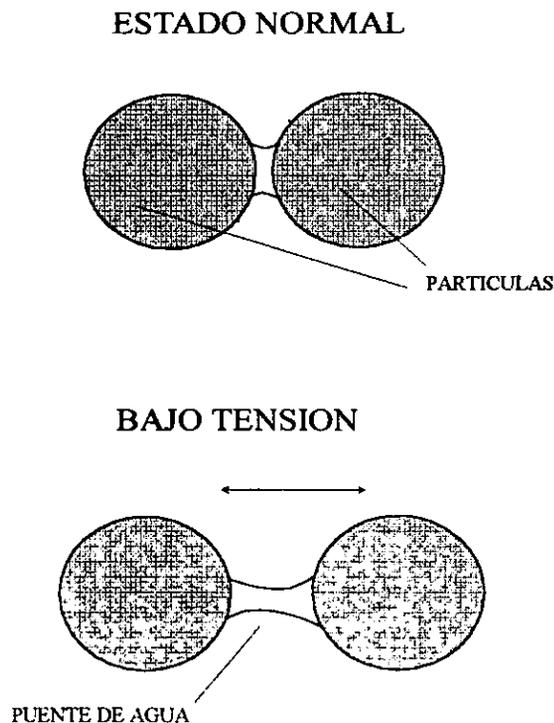


Figura III.11. Teoría de almacenamiento de agua propuesta por Stangroom [28,41].

REFERENCIAS

1. Einstein, A. Investigation on the Theory of the Brownian Movement, Dover, N.Y. 1959.
2. Batchelor, G. K., (En: Journal Fluid. Mech. v.41 , 1970) p. 545.
3. Batchelor, G. K., (En: Ann. Rev. Fluid. Mech., v. 6 , 1974) p.227.
4. Batchelor, G. K.,(En: Journal Fluid. Mech., v.83 , 1977) p. 97.
5. Willey, S. J. and C. W. Makosko.,(En: Journal Rheological v.22 , 1978) p. 525.
6. Russel, W. B., v.24 , 1980. p. 287.
7. Mooney, M., (En: Journal Colloid Science, v.6, 1951) p. 162.
8. Krieger, I. M. "Rheology of monodisperse latices".(En: Advan. in Colloid and Interface Science, v.3 , 1972) pp.111-136.
9. Oal, R. [et.al.], "Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry". (En: Rheology of Emulsions. Cap. 4, Edited by Laurier L. Schramm, 1992) pp. 132-170. (Advances in Chemistry Series 231)
10. Chong, J. S., [et.al.] (En: Journal Applied Polymer Science, v.15 , 1971) p.2007.
11. Winslow, W. M. US Patent 2 417 850, (1947).
12. Winslow, W. M. (En: Journal Applied Physics, v.20, 1949) p.1137
13. K. M. Blackwood and H. Block, (En: TRIP, 1(4), April , 1993).
14. Thomas C. Halsey and James E. Martin, (En: Scientific American , October , 1993).
15. Gast, A.P. and C.F. Zukoski. (En: Advances in Colloid and Interface Science, v.30, 1989) pp.153-202.
16. Brooks, D.[et.al]. (En: Colloids and Surfaces, v.18, 1986) pp.293-312.
17. Arguelles, J., H. R. Martin and R. Pick., (En: Journal Mech. Eng. Sci. 16(4), 1974) pp.232-238.
18. Chen, Y., A. F. Sprecher and H. Conrad. (En: J. Appl. Phys., 70(11), 1991) pp. 6796-6803,.
19. Haug, Z. and J.H. Spurrk. (En: Rheological Acta, 29, 1990) pp. 475-481
20. Barnes, H. A. And K. Walters., (En: Rheological Acta, 24, 1985) p. 323.
21. Kraynik, A. M.,[et. al.] in R. Tao (ed.) (En: Electrorheological fluids, Mechanics, Properties, Structure, Technology and Application, Proc. of the Int. Conf. on Electrorheological Fluids, Carbondale, IL, USA, October 15-16, 1991) World Scientific, Singanpore, 1992, p. 59.
22. Eige, J.J.(En: Am. Soc. of Mech. Eng., Publicaction 63-MD-1:1-5. 1964).
23. Winslow, W.M. (En: J. Appl. Phys., v.20, 1949) pp.1137-1140.
24. Klingenberg, D.J. and C.F. Zukoski. (En: Langmuir, v.6, 1990) pp.15-24.

25. Jordan Therese C. and Shaw Montgomery., "Electrorheology", (En: IEEE Transaction on Electrical Insulation, 24(5) octubre, 1989) pp. 849-878.
26. Halsey, Thomas C., "Electrorheological Fluids" (En: Science, v.258, 30 de octubre, 1992) pp. 161-766.
27. See, H. and T. Saito., "Layered Model of Electrorheological Fluid Under Flow"., (En: Rheological Acta. v.35, 1996) pp.233-241.
28. Stangroom, J.E., (En: Phys. Technol., v.14, 1983) pp.290-296.
29. D.L. Hartsock, R.F. Novak, and G.J. Chaundy.,(En: Journal Rheology, 35(7), October 1991).
30. Blackwood, K. M. [Y] Block H., "Semi-conducting Polymers in Electrorheology: A Modern Approach to Smart Fluids", (En: TRIP, 1(4), abril, 1993) pp. 98-105.
31. Weiss Keith. D. [Y] Carlson David J., "Material Aspects of Electrorheological Systems", (En: Journal of Intelligent Material Systems and Structures, v.4, enero, 1993) pp. 13-34.
32. Block H. [Y] Kelly J. P., "Electro-rheology", (En: Journal of Physics D: Applied Physics, v.21, 1988) pp. 1661-1677.
33. Webb Nigel, "Electrorheological Fluids", (En: Chemistry in Britain, abril, 1990) pp. 338-340.
34. Deinega and G. V. Vinagrov., (En: Rheological Acta, v.23 ,1984) p. 636.
35. Shilok, U. V. and I. F. Dinaga., (En: Coll. Zhurn, v.31 , 1969) p.908
36. Klass, D. L. and T. W. Martinek.,(En: Journal Applied Physics, v. 38, 1967) p. 67.
37. Klass, D. L. and T. W. Martinek., (En: Journal Applied Physics, v. 38, 1967) p. 75.
38. See, H, H. Tamura and M. Doi., (En: Journal Physics D: Appl. Phys., v.26 , 1993) p. 746.
39. Tamura, H., H. See and M. Doi., (En: Journal Physics D: Appl. Phys., v.26 , 1993) p. 1181.
40. Uejima, H., Jpn.(En: Journal Applied Physics, v. 11 , 1972) p. 319.
41. Stangroom. J. E., (En: Journal Stat. Phys. v.64 , 1991) p. 1059.
42. Kordonsky, V. I., E. V. Korobko and T. G. Lazareva.,(En: Journal Rheology, v.35, 1991) p. 1427.
43. Gow, C. J. and C. F. Zukoski., (En: Journal Coll. Interf. Sci., v.136 , 1990) p. 175.
44. Filisko, F. E. and L. H. Radzilowski., (En: Journal Rheology, v.34 , 1990) p. 539.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. INTRODUCCION

Este trabajo de investigación tiene como objetivo principal, estudiar el efecto que tienen algunas características de los componentes principales de los fluidos electro-reológicos (FER) sobre la magnitud de la respuesta electro-reológica y su relación con los mecanismos responsables del efecto electro-reológico de la suspensión a diferentes intensidades de campo eléctrico. Tomando en cuenta la problemática en la comercialización de esta prominente tecnología, a continuación, se mencionan las variables seleccionadas para este trabajo, las cuales se consideran tener una significativa contribución en dicha problemática.

TABLA IV.1

<i>VARIABLES DE ENTRADA</i>	<i>VARIABLES DE RESPUESTA</i>
A = Tamaño de partícula	Incremento en viscosidad
B = Fracción volumen de partícula.	Esfuerzo de cedencia
C = Permitividad y conductividad del fluido	Cambio estructural
D = Viscosidad del fluido.	
E = Intensidad del campo eléctrico.	

En esta sección se mencionan los materiales empleados y sus características, preparación de las suspensiones, así como las técnicas empleadas para realizar la evaluación reológica (viscosidad, esfuerzo y velocidad de corte), estructural (arreglo espacial de la fase sólida) de cada formulación y tiempo de respuesta, a diferentes intensidades de campo eléctrico.

La evaluación del comportamiento reológico de los FER es de gran importancia dado que nos permite conocer los cambios que sufre la viscosidad de la suspensión como función del campo eléctrico y de la velocidad de deformación. Asimismo, determinar desde el punto de vista

práctico la fluidez de la suspensión y su capacidad de amortiguamiento (relacionada al esfuerzo de cedencia de la suspensión).

El saber cómo se modifica la estructura de la suspensión al variar alguna(s) de las características de los componentes del FER bajo la acción de un campo eléctrico, nos ayuda a establecer una relación directa con el comportamiento reológico, ya que la formación de estructuras fibrilares o de otro tipo debido a la polarización de las partículas, es la causa principal del efecto electro-reológico. Además, podríamos tener un mejor entendimiento de los posibles mecanismos involucrados en dicho efecto.

1.1 Materiales y preparación de los FER

Los FER están compuestos principalmente por una fase líquida y una sólida, en donde la fase líquida tiene como principal función ser el aislante de la sólida. En este trabajo se emplearon diversos tipos de fluidos (fase líquida) para preparar las suspensiones, principalmente variando su permitividad y viscosidad. En la tabla IV.2 y tabla IV.3 se muestran algunas de las características de los fluidos empleados para determinar el efecto de la permitividad y de la viscosidad de la fase líquida respectivamente, en el comportamiento reológico de los FER.

TABLA IV.2

Propiedades físicas de la fase líquida seleccionada para determinar el efecto de la permitividad.

Fase Líquida.	Permitividad, ϵ_L	Viscosidad 30°C(Pa.s)	Densidad 25°C (gr/cm ³)	Humedad (%)
A.SILICON 100	2.41	0.094	0.965	0.1
A.SILICON 200	2.42	0.186	0.964	0.1
DOP	4.63	0.044	0.979	0.1
DTDP	3.56	0.147	0.947	0.1
TOTM	4.32	0.218	0.982	0.1
TCF	6.09	0.049	1.159	0.1

DOP (Dioctil aftalato)

DTDP (Di-isotredecil aftalato)

DRAPEX (Aceite epoxidado de soya)

TOTM (Triocetil trimelitato)

TCF (Fosfato de Tricresilo)

TABLA IV.3

Propiedades físicas de la fase líquida con viscosidad diferente.

Fase líquida.	Permitividad. ϵ_L	Viscosidad.30°C (Pa.s)	Densidad. (25°C) (gr/cm ³)	Humedad (%)
Aceite silicón 100	2.41	0.094	0.965	0.1
Aceite silicón* 200	2.49	0.186	0.964	0.1
Aceite silicón* 350	2.41	0.305	0.965	0.1
Aceite silicón 500	2.48	0.455	0.970	0.1
Aceite silicón 1000	2.53	0.905	0.970	0.1

Los aceites de silicón que se utilizaron fueron de la compañía Spectrum y Dow Corning*, el DOP, DTDP, TOTM de LUGATOM (Distribuido por GRUPO PRIMEX), DRAPEX de ARGUS QUIMICA MEXICANA y el TCF(Lindol) de AKZO CHEMIE.

Se emplearon como fase sólida partículas de Gel de Sílice de la compañía Sigma y Merck. En la tabla IV.4 se muestran sus características principales.

TABLA IV.4

Propiedades físicas de la fase sólida.

Fase sólida	Tamaño promedio de partícula (μm)*	Densidad (g/cm ³)	Permitividad ϵ_p	Contenido de agua (% peso)
Gel de Sílice Sigma 0.5 - 10	2.2 ± 0.36	2.74 ± 0.05	8.24 ± 0.2	0.5
Gel de Sílice Merck 60 + 15-40	22.1 ± 3.9	1.92 ± 0.07	10.9 ± 1.04	4.63 ± 0.5
Gel de Sílice Merck 60 + < 63	25.6 ± 5.5	1.99 ± 0.06	10.8 ± 1.0	5.9 ± 0.5
Gel de Sílice Merck 60 + 40 - 63	40.9 ± 9	1.98 ± 0.04	14 ± 1.46	6.1 ± 0.5
Gel de Sílice Merck 60 +63-100	70.0 ± 11.8	2.14 ± 0.06	15.5 ± 0.3	5.6 ± 0.6
Gel de Sílice Merck 60 +63-200	97 ± 26	2.12 ± 0.09	15.5 ± 0.3	5.1 ± 0.3

+ especificado (μm) por MERCK, * evaluación por microscopía electrónica (conteo de partículas). La polidispersidad se definió como el cociente entre la desviación estándar y el tamaño de partícula promedio. El pH de las partículas en todos los casos fue de 7.0 ± 0.5 especificado por MERCK y SIGMA.

a) Evaluación dieléctrica de materiales

Para determinar la permitividad de la partícula sólida fue necesario evaluar la permitividad de la suspensión para cada tamaño de partícula a una fracción volumen conocida. Se empleó la metodología reportada por L. Rejón, [3] y mediante un análisis dieléctrico empleando el Analizador Dieléctrico (DEA) de Dupont (ver apéndice 1). Una vez determinada la permitividad de cada suspensión, se aplicó el procedimiento empleado por Marshall, [11] y Hill [12] para calcular la permitividad de la fase sólida, dado por la siguiente ecuación:

$$\epsilon_p = [\epsilon_s - (1 - \phi) \epsilon_L] / \phi \quad (\text{IV.1})$$

ϵ_s y ϕ son la permitividad y la fracción volumen de sólido en la suspensión, ϵ_p la permitividad de la partícula y ϵ_L del aceite de silicón. La ecuación anterior considera la capacitancia de la suspensión como la suma de dos capacitancias en paralelo, una relacionada con la gel de sílice y la otra con el aceite de silicón. Los valores obtenidos se muestran en la tabla IV.4. Las condiciones de prueba fueron: temperatura $30^\circ\text{C} \pm 2$, 1 volt y 60 Hz.

b) Determinación del contenido de agua en las gel de sílice.

La cantidad de agua presente en las diferentes partículas se determinó mediante un Análisis Termogravimétrico (TGA) [2]. La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta 1000°C . La figura IV.1, muestra las curvas de TGA para cada una de las partículas de gel de sílice. La pérdida de peso en los gels de sílice se atribuye a la desorción de agua. Un comportamiento similar encontró Otsubo [14] en su sistema. La pérdida de peso cerca de 120°C es endotérmica, esto es el resultado de la desorción de agua absorbida físicamente. De acuerdo a Otsubo la pérdida de peso en el intervalo de $250-1000^\circ\text{C}$ se debe principalmente a la condensación de grupos silanoles.

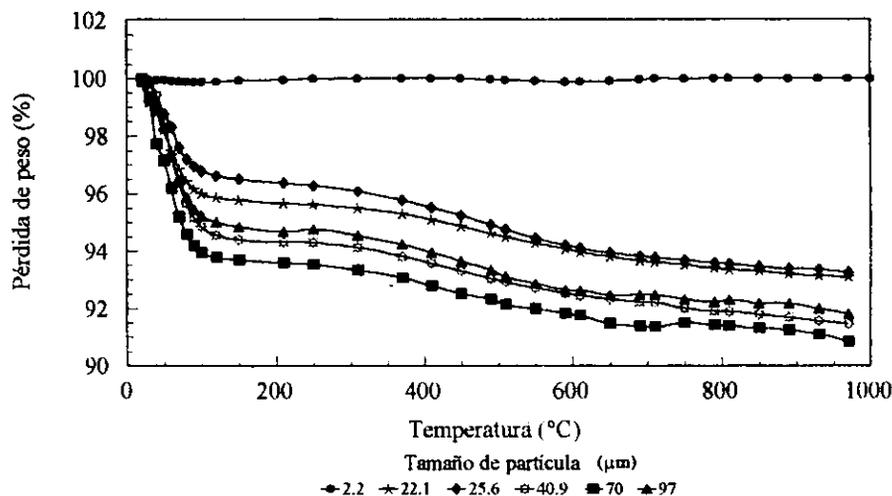


Figura IV.1.- Análisis termogravimétrico a diferentes gel de sílice.

c) Caracterización estructural.

A través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se determinó el tamaño y la forma de los geles de sílice empleadas en este estudio. Las figuras IV.2 y IV.3 muestran la forma irregular de las partículas. Es importante mencionar que la mayoría de los trabajos de investigación hasta hoy realizados han empleado partículas con forma esférica.

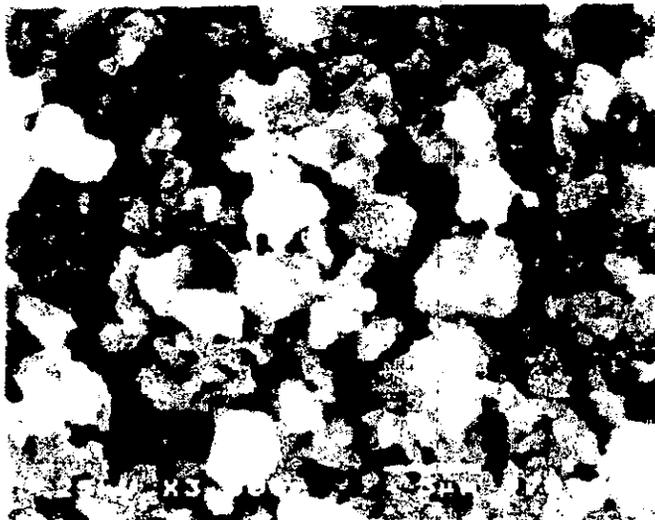


Figura IV.2.- Representación esquemática de partículas de gel sílice (Sigma), tamaño promedio 2.2 μm .

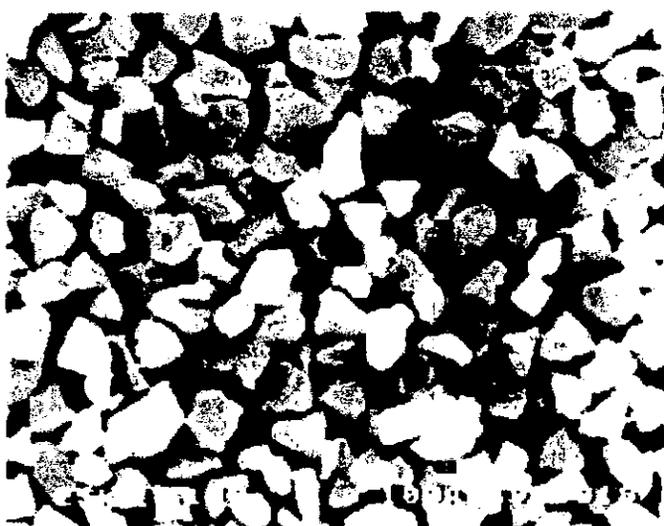


Figura IV.3.- Representación esquemática de partículas de gel sílice 60 (Merck), tamaño promedio 70 μm .

d) Preparación de los FER's.

Con la finalidad de fundamentar los métodos empleados en la preparación de nuestras suspensiones, mencionaremos brevemente aspectos generales de como se pueden preparar dispersiones sólido/ líquido.

La preparación de una dispersión puede iniciarse desde una solución homogénea, seguido por una nucleación controlada y finalmente el tamaño de partícula deseado. Alternativamente, partículas mayores o agregados pueden ser mezclados con surfactantes para tener un intervalo de tamaños de partículas controlados, a través de un proceso dispersivo. Las dispersiones pueden ser clasificadas de acuerdo al medio en donde son preparadas y el modo de estabilización coloidal empleado. En medios acuosos la investigación ha sido encaminada hacia la estabilización electrostática de dispersiones. Recientemente, se ha investigado y empleado la estabilización estérica mediante la adsorción de polímeros. En medios no acuosos en donde la estabilización electrostática no es efectiva, se ha involucrado la estabilización estérica.

Los mecanismos de dispersión involucran el rompimiento de los aglomerados y su estabilización contra floculación o reagregación. Existen cuatro procesos básicos para la dispersión de partículas: (1) impacto, (2) corte, (3) cavitación y (4) extensión.

La naturaleza del proceso de dispersión depende de la viscosidad y densidad de la mezcla. A baja viscosidad y contenido de sólidos, el flujo es turbulento y el proceso de impacto es importante, mientras que para viscosidad y contenido de sólidos mayores, el flujo sería laminar y el proceso sería principalmente de dispersión en corte.

Las suspensiones para nuestro estudio se están preparando a través del empleo de un dispersor tipo Cowles, el cual consiste de una propela circular montada sobre un eje vertical rotante, como se muestra en la figura IV.4. Las condiciones empleadas son: 4000 RPM durante 15 minutos. En la sección de resultados mencionaremos en detalle como se seleccionó el tiempo de mezclado. Para tener un control de la buena dispersión de la suspensión, estamos caracterizando la viscosidad del sistema.

En este trabajo, las suspensiones no serán estabilizadas para facilitar el entendimiento de las variables consideradas.

Las suspensiones fueron preparadas en un intervalo de concentración de 2.5 a 30% en peso (0.006 a 0.22 en fracción volumen) de sílice. Previo a la determinación de la viscosidad, la suspensión se agitó bajo las condiciones antes mencionadas, esto con la finalidad de evitar la posible sedimentación de las partículas. Posteriormente se desgasificó para extraer el aire ocluido, de tal forma que las mediciones fueran lo más precisas posibles.

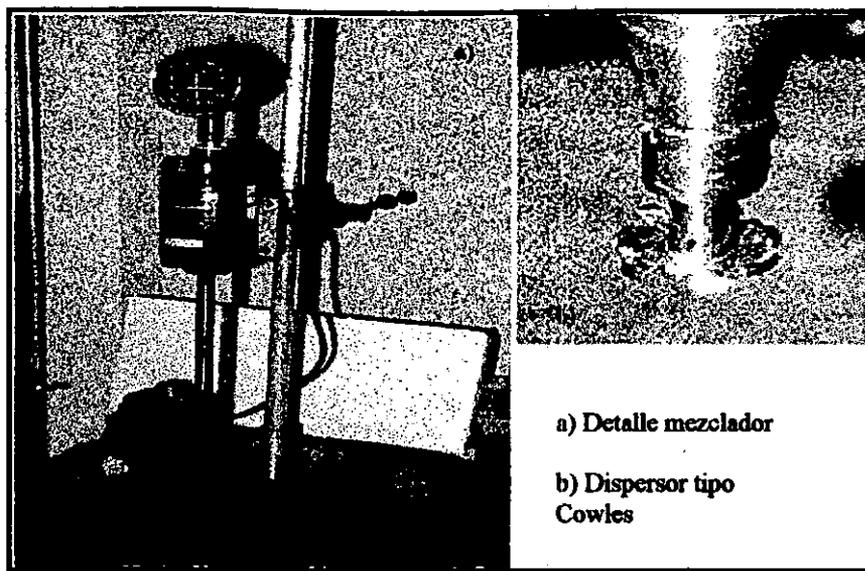


Figura IV.4.- Mezclador con dispersor tipo Cowles.

1.2. Métodos reológicos para la caracterización de los FER

Existen diversas geometrías para medir la viscosidad en suspensiones, las más comunes son:

- ◆ Cono y Plato.
- ◆ Cilindros concéntricos.
- ◆ Platos paralelos.

En nuestro caso se utilizó la geometría de platos paralelos, ya que fue la única que se dispuso

a) Geometría de platos paralelos.

En la geometría de platos paralelos, la muestra ocupa el espacio entre dos superficies paralelas, la del plato superior (movible) y el plato base (estático).

La geometría de platos paralelos tiene varias ventajas:

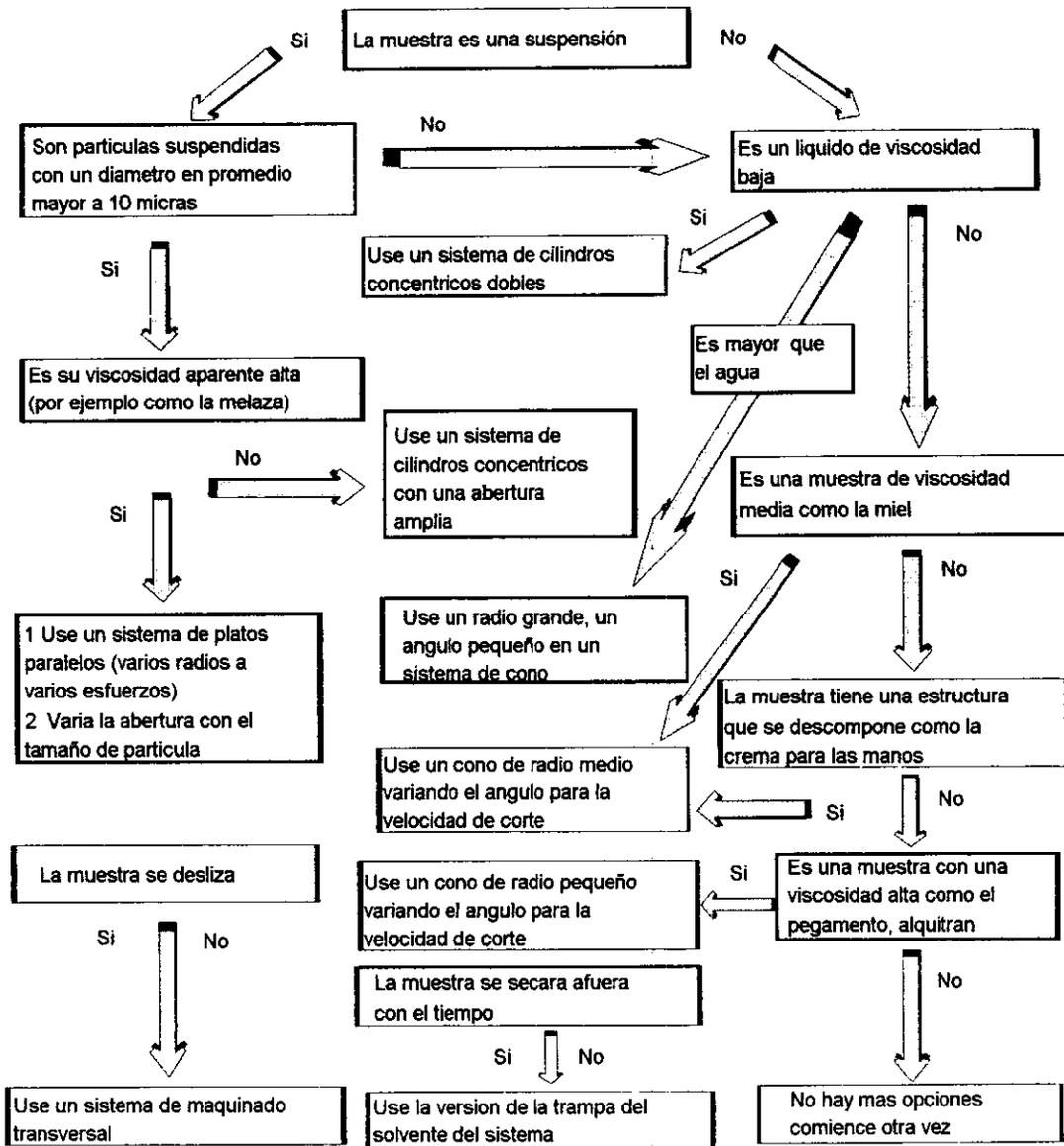
- ◆ Dado que la separación entre platos puede variarse, el plato paralelo está mejor adaptado para evaluar materiales con partículas (considerando una amplia separación).
- ◆ Se pueden evaluar líquidos altamente viscosos.

Las desventajas de la geometría de los platos paralelos son:

- ◆ La velocidad de corte a través del espacio no es uniforme.
- ◆ Existe la posibilidad de fractura en algunos materiales bajo condiciones de velocidades de corte altas.

TA Instruments propone un diagrama de flujo [13] para seleccionar una geometría inicial para realizar la evaluación de nuevos materiales, aunque menciona que el diagrama no es absoluto, puede servir como una buena guía. El diagrama se muestra en la figura IV.5.

FIGURA IV.5.- Diagrama de flujo para selección de la geometría de un viscosímetro



Para el cálculo de las propiedades reológicas se utilizó el software del Reómetro Carri Med CLS 500 el cual se basa en las ecuaciones desarrolladas por Byron Bird [4] para una geometría de placas paralelas. La ecuación para la velocidad de corte promedio es:

$$\gamma = (2 \pi R N) / 60 H \quad (IV.2)$$

La ecuación del esfuerzo es:

$$\tau = M / 2\pi R^3 \quad (IV.3)$$

R = radio del plato, N = r.p.m, H = separación entre platos y M = torque.

1.3. Sistema empleado para la evaluación reológica de los FER.

Como se mencionó anteriormente, la geometría empleada para la evaluación reológica de nuestras suspensiones fue la de platos paralelos, con un diámetro de plato de 4 cm y una separación entre ellos de 750 μm , manteniendo la abertura al menos 10 veces mayor al tamaño de la partícula, esto para evitar efectos de tamaño [5]. El equipo empleado fue un Reómetro marca Carri Med modelo CLS 500 de esfuerzo controlado (ver figura IV.6). Para poder aplicar voltaje a las suspensiones fue necesario aislar los platos y el vástago (TA Instruments) en el cual se sujeta el plato superior (aislado). El voltaje se hace pasar al plato superior a través de mercurio el cual se encuentra en una cápsula ubicada en la parte superior del vástago. El Reómetro es propiedad del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM (IIMUNAM). El voltaje se aplicó a través de una fuente de poder HV DC Power Supply Bertan, Modelo 205B-10R.

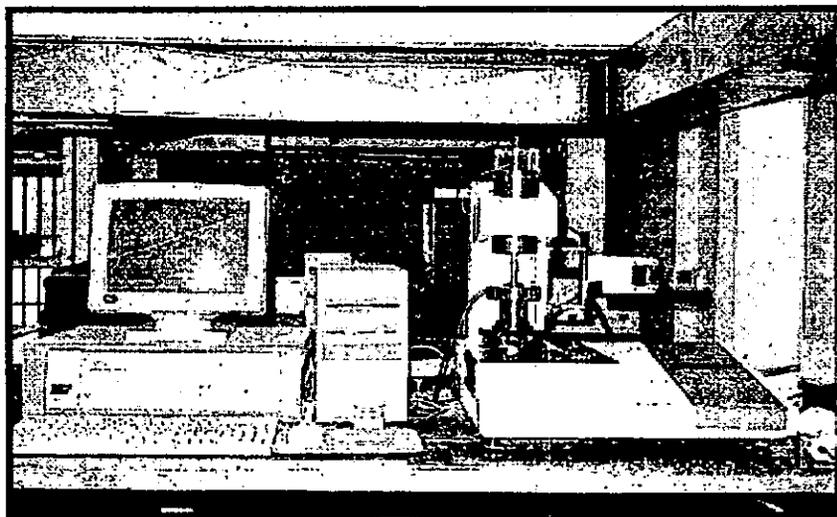


Figura IV.6.- Arreglo para la evaluación reológica.

1.4. Técnicas de caracterización estructural de FER.

En los FER se involucran las propiedades reológicas, eléctricas, químicas, estructurales y ópticas por lo que éstas propiedades son de interés con el fin de explicar el fenómeno electro-reológico. En esta sección mencionamos como se determinó el efecto de las características de los componentes de los FER sobre el arreglo espacial de las partículas cuando se someten a diferentes intensidades de campo eléctrico. Se ha observado que se forman diversas estructuras de acuerdo al tipo de campo eléctrico aplicado, ya sea de corriente directa (c.d) o corriente alterna (c.a) [1,7-10].

En esta parte del trabajo se estudia el tipo de estructura que favorece la fase líquida del FER cuando se le aplica a éste un campo eléctrico (c.d), esperando que las estructuras microscópicas que se formen sirvan de apoyo para la comprensión del comportamiento electro-reológico (incremento en viscosidad).

Con este objetivo se utilizó un arreglo óptico similar al ya utilizado exitosamente para determinar el Tiempo de Respuesta (T_r)[10]. En este sistema se emplea un microscopio, una cámara de video, un monitor, un sistema capaz de registrar imágenes a alta velocidad, una videograbadora y una fuente de poder, de tal forma que al aplicar un campo eléctrico a la suspensión se observen los cambios que ocurren y posteriormente analizar el T_r del FER. En nuestro caso se utilizó un sistema parecido para poder videograbar y fotografiar las estructuras mostradas por los diferentes FER. A continuación se detalla la metodología.

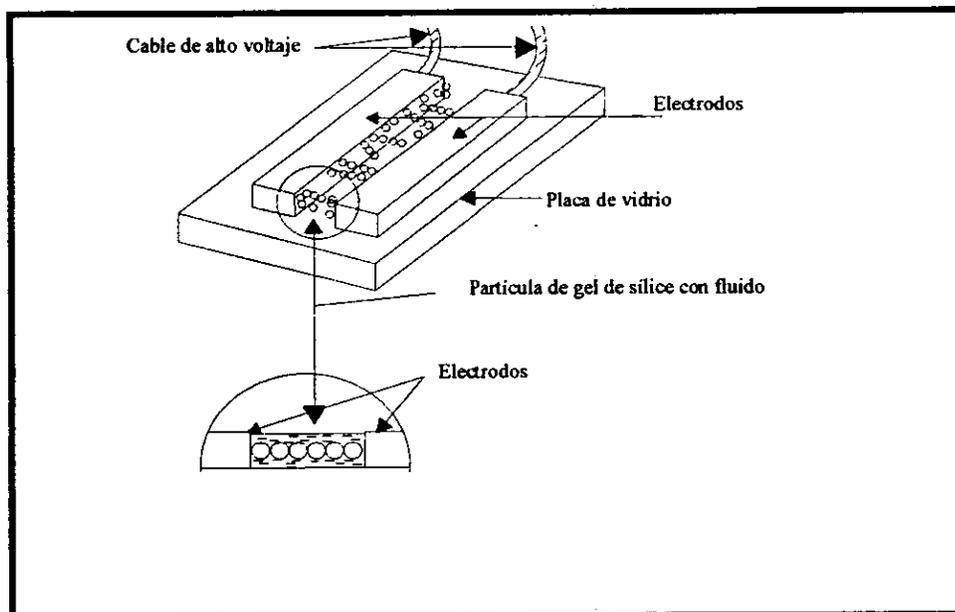
a) Arreglo utilizado para la caracterización estructural de los FER

Para analizar la estructura generada por el campo eléctrico aplicado a los FER se diseñó el siguiente sistema:

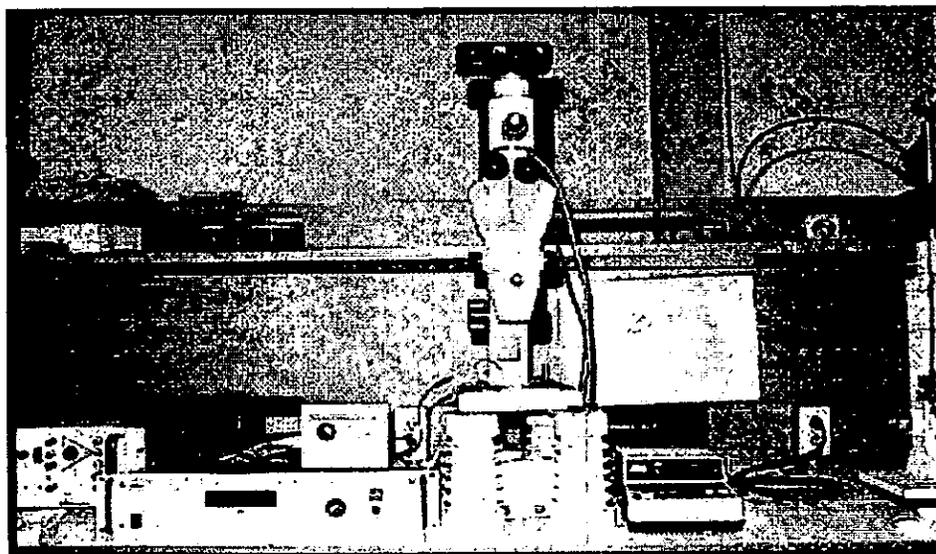
Se prepararon láminas de cobre de un espesor de entre 0.15 a 0.45 mm y de 25 por 7 mm las cuales se utilizaron como electrodos. Estos fueron unidos a una base de vidrio con una separación de aproximadamente 1 mm. Los electrodos se conectaron a una fuente de poder HV DC Power Supply Bertan, Modelo 205B-10R, con la cual se aplicó el voltaje requerido. La cantidad de suspensión colocada a lo largo de la abertura fue aproximadamente 500 μ l.

El equipo completo para la caracterización de estructuras se muestra en la figura IV.7b y se describe a continuación:

La celda se colocó en un microscopio Nikon. Por éste se observaban las suspensiones con aumentos de 50 a 60 veces, adaptando un sistema de transmisión de luz. El microscopio Nikon tiene una cámara de vídeo que a su vez está conectado a un monitor, en el cual podemos observar los cambios presentados en la estructura del FER (ver figura IV.7a). También se pudo adaptar una cámara fotográfica (ver figura IV.7b) La concentración de las suspensiones preparadas fue diluida ya que no fue posible observar cambios sustanciales en suspensiones semiconcentradas. Se analizó el efecto de la permitividad y viscosidad de la fase líquida, aplicando 0.5, 1.0 y 2 kV/mm.



(a)



(b)

Figura IV.7.- Arreglos experimentales para la caracterización estructural de los FER: a) celda porta muestra, b) equipo completo.

REFERENCIAS

1. Gast, A.P. and C.F. Zukoski. "Electrorheological fluids as colloidal suspensions", (En: Advances in Colloid and Interface Science, V. 30, 1989) pp.153-202.
2. DuPont Company, Instruction Manual 951 Thermogravimetric Analyzer (TGA), noviembre, 1977.
3. Rejón, L. [et.al.] "Electrorheological Fluids. I. Rheological Properties ", (En: 4°SLAP/2°SIAP/6° IMC, 1994., V. 1., Sao Carlos, S.P. Brasil, Septiembre) pp.380-382.
4. Byron Bird R., Armstrong Robert C. and Hassager Ole, (En: Dynamics of Polymeric Liquids Fluid Mechanics Vol. I. 1977., John Wiley & Sons, USA) pp 176-177.
5. Yan, Yuhua, Rajinder Pal and Jacob Masliyah, "Rheology of Oil-in-Water Emulsions with Added Solids".(En: Chemical Engineering Science, 46(4), 1991) pp 985-994.
6. Nava, R., M. Santos, L. Rejón, [et.al.] "Optical Properties of Electrorheological Fluids".(En: Symposium Science, Technology and Applications of Colloidal Suspensions. Abril 1994.)
7. Halsey, Thomas C. and James E. Martin, "Electrorheological fluids", (En: Scientific American, October 1993).
8. Brooks, D., J. Goodwin, C. Hjelm, L. Marshall and C. Zukoski., "Viscoelastic Studies on an Electrorheological Fluids",(En: Colloids and Surfaces, V.18, 1986) pp.293-312.
9. Hill J.C. and T.H. van Steenkiste. (En: J. Appl. Phys., 70(3) 1990) pp.1207-1211.
10. Klingenberg, D.J. and C.F. Zukoski., "Studies on the Steady-Shear Behavior of Electrorheological Suspensions"., (En: Langmuir, V.6, 1990) pp.15-24.
11. Marshall, L., C.F. Zukoski and J. W. Goodwin, "Effect of Electric Fields on the Rheology of Non-Aqueous Concentrated Suspensions ", (En: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 85(9), 1989) pp. 2785-2795.
12. Hil, Davide A., "Thermodynamic Considerations on the Electrorheology of Noncolloidal Suspensions ", (En: J. Rheology, 40(3), 1996) pp. 449-458.
13. TA Instruments (Rheometros), Inc., Inglaterra, 1993.
14. Otsubo, Yasufumi, Masahiro Sekine and Shingo Katayama, "Electrorheological properties of silica suspensions ".(En: J. Rheology, 36(3), 1992) pp. 479-496.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

1. OPTIMIZACION DEL TIEMPO DE MEZCLADO DE SUSPENSIONES.

Para determinar el tiempo óptimo de mezclado, se realizaron pruebas del comportamiento en flujo de suspensiones preparadas a 10, 15, 20 y 25 minutos de mezclado y 4000 r.p.m. Se realizaron pruebas de flujo (barrido de esfuerzos) y de "creep" (deformación lenta). El equipo empleado para estas pruebas fue un Reómetro Carri-Med. 500 CSL. Este reómetro tiene la característica principal de poder controlar el esfuerzo aplicado al material y con ello tener evaluaciones a bajas velocidades de corte. La geometría empleada fue la de platos paralelos.

Un problema comúnmente presente en las suspensiones con respuesta electro-reológica es la sedimentación, siendo necesario el uso de aditivos como lo son los surfactantes. Estos aditivos mantienen dispersas las partículas principalmente a través de fuerzas electrostáticas. Otra forma de estabilización de suspensiones es mediante el empleo de recubrimientos poliméricos (estabilización estérica) en la superficie de las partículas haciéndolas compatibles con el medio. La presencia de surfactantes y/o polimeros en la superficie de las partículas modifican la polarizabilidad de la misma y con ello la capacidad de respuesta electro-reológica y conductividad de la suspensión. Por esta razón en este trabajo no se incluyeron estabilizadores. Sin embargo, fue necesario realizar un estudio reológico de las suspensiones a diferentes tiempos de mezclado de tal forma que se obtuvo un tiempo en el cual las suspensiones son menos susceptibles de sedimentación.

En pruebas experimentales preliminares se pudo observar que nuestras dispersiones presentaban una variación en su viscosidad con el tiempo en el cual se realiza la prueba, lo que nos llevó a pensar en una inestabilidad de dichas dispersiones. Este fenómeno se observó con mayor intensidad con una disminución en la viscosidad de la fase líquida. Tomando en cuenta este hecho, las evaluaciones reológicas se realizaron inmediatamente después de la preparación de las dispersiones. En primer lugar se establecieron las condiciones de preparación de las dispersiones, considerando que los factores que tienen mayor efecto en la preparación son la velocidad y tiempo de dispersión. En base a la experiencia con otros sistemas semejantes, se decidió fijar la velocidad de dispersión en 4000 r.p.m. y solamente analizar la influencia del tiempo. Para lograr este objetivo se trabajó con una suspensión basada en aceite de silicón de mayor viscosidad (0.905 Pa.s) y una concentración de partículas de gel de sílice del 30% peso (0.16 fracción volumen aproximadamente), la cual se puede considerar concentrada. El tamaño promedio de las partículas fue de 25.6 micras. Como se dijo anteriormente, los tiempos de mezclado evaluados fueron de: 10, 15, 20 y 25 minutos. El primer análisis se basa en los resultados obtenidos en la evaluación del comportamiento en flujo estable (flujo rotacional). Se hizo un barrido de esfuerzos desde 0.7 - 800 Pa. La figura V.1.1 (curva ascendente y descendente) muestra la dependencia de la viscosidad de la suspensión con la velocidad de

corte a diferentes tiempos de mezclado. Es importante señalar que la viscosidad en la región de bajas velocidades de corte se determinó con los valores obtenidos en la prueba de creep. De la figura V.1.1(a) podemos observar que el comportamiento de las dispersiones es del tipo no-newtoniano pseudoplástico o adelgazamiento en corte, es decir, la viscosidad decrece con un aumento en la velocidad de corte. El adelgazamiento en corte se puede explicar por el hecho de que el esfuerzo aplicado induce el rompimiento de la estructura presente en la dispersión. Sin embargo, al aumentar la velocidad de corte se presenta un comportamiento newtoniano. Si hacemos una observación más detallada de la familia de curvas podemos ver que la correspondiente a un tiempo de mezclado de 15 minutos las curvas ascendente y descendente se traslapan siendo un indicativo de menor tixotropía, además, muestra mayores niveles de viscosidad. Esto puede observarse con mayor claridad en la figura V.1.1(b). El comportamiento newtoniano observado a altas velocidades de corte es un indicativo de la alineación de las partículas con la dirección del flujo, disminuyendo la interacción partícula-partícula y como resultado una reducción en la viscosidad. Hasta este momento todo parece indicar que un tiempo de 15 minutos es el adecuado. Sin embargo, con la finalidad de poder tener mayor información para determinar el tiempo de mezclado óptimo, las dispersiones fueron evaluadas de esfuerzos mayores a menores. La figura 2 muestra los resultados obtenidos. De ellas podemos observar que las dispersiones con 10 y 15 minutos de mezclado presentan mayor recuperación de la estructura cuando el esfuerzo de corte disminuye, dando una indicación que el sistema debe ser menos susceptible a la sedimentación de la partícula. Esto probablemente se deba a la presencia de una estructura mas fuerte en la suspensión "tipo red" la cual retarda la sedimentación de la partícula.

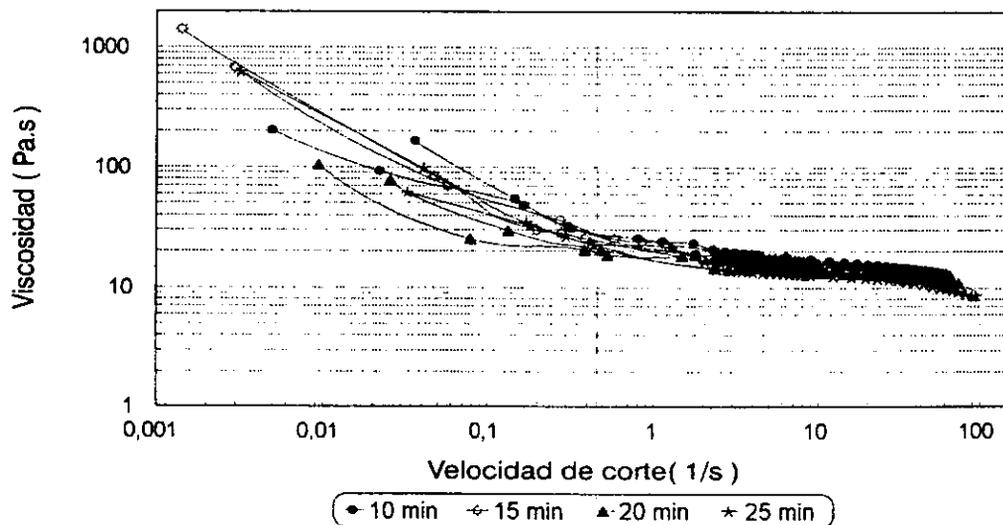


Figura V.1.1 (a).- Viscosidad como función de la velocidad de corte para diferentes tiempos de mezclado para una dispersión de aceite silicón 1000 con 30 % peso de gel de sílice de 25.6 μm . Curvas ascendente descendente.

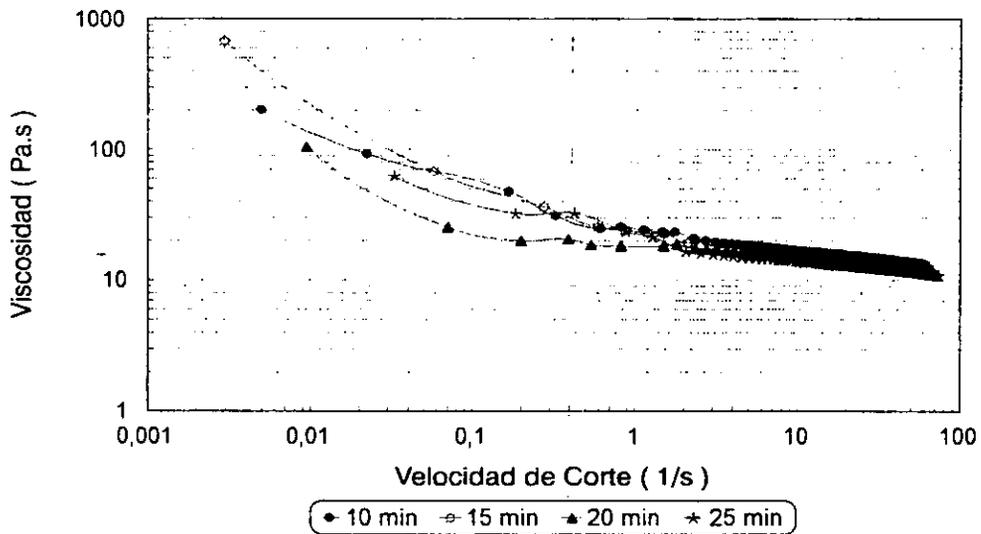


Figura V.1.1(b).- Viscosidad vs. velocidad de corte, curva (ascendente) de esfuerzos menores a mayores.

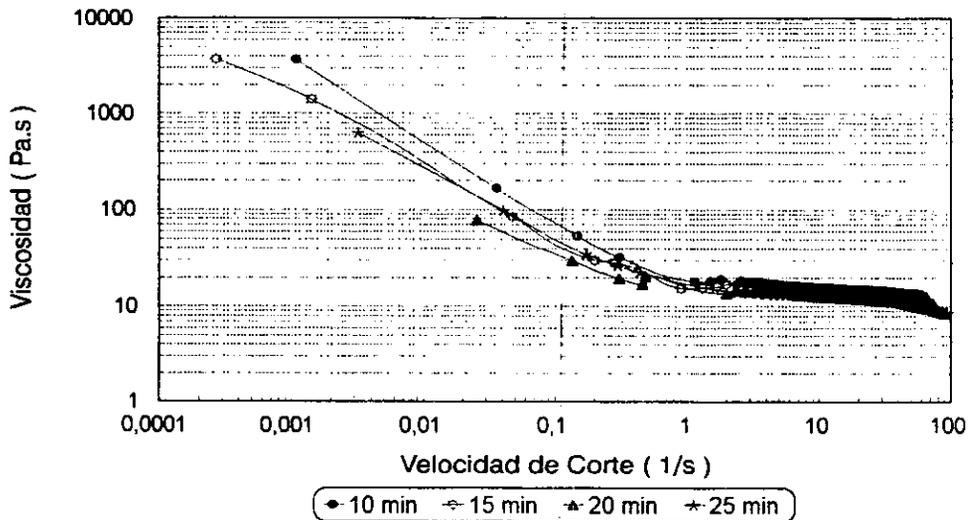


Figura V.1.1(c).- Viscosidad vs. velocidad de corte, curva (descendente) de esfuerzos mayores a menores.

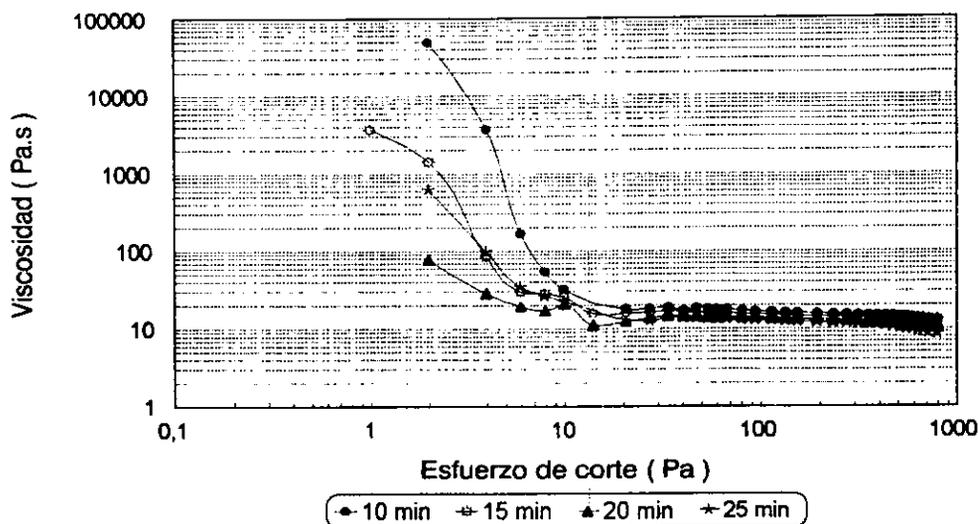


Figura V.1.2.- Viscosidad vs. esfuerzo de corte, curva descendente (esfuerzo aplicado de mayor a menor).

Aunque las curvas de flujo nos muestran el rompimiento de la estructura en las suspensiones, a través del adelgazamiento en corte, las hipótesis planteadas pueden ser reforzadas con la información que nos proporciona una prueba de creep (medida de la deformación lenta bajo esfuerzo constante). La prueba de creep nos da un mejor entendimiento de cómo se deforma la estructura (flóculos tipo red) y de las fuerzas entre partículas. Las figuras V.1.3(a,b) muestran las curvas de creep y recuperación a esfuerzos de 2 y 4 Pa para diferentes tiempos de mezclado. La curva de deformación comprende tres regiones: instantánea, retardación y velocidad constante. A tiempos largos, la deformación incrementa linealmente con el tiempo. La velocidad constante se debe a flujo viscoso. La deformación instantánea sobre la aplicación o liberación del esfuerzo es una manifestación de elasticidad. Nuestros resultados muestran que la dispersión con 15 minutos de mezclado a un esfuerzo de 2 Pa, presenta la más baja deformación (menor flujo) y mayor elasticidad indicando una estructura más fuerte la cual retarda la sedimentación, lo que indica una mejor dispersión bajo este criterio. Asimismo, al aumentar el esfuerzo, la deformación de las suspensiones presenta una dependencia lineal con el tiempo y no se presenta una recuperación instantánea. Es decir, las suspensiones son fluidos puramente viscosos sin elasticidad. En un estudio reciente Y. Otsubo [1] menciona que los flóculos formados por puentes entre partículas poliméricas en suspensiones de polímeros solubles se comportan como sólidos con módulos grandes, dando como resultado una respuesta viscoelástica, pero disminuye la elasticidad en presencia de surfactantes y el resultado es un comportamiento similar a un líquido viscoso. Sin embargo, en sistemas sin surfactantes,

las estructuras formadas pueden deberse a la acción de fuerzas que actúan sobre la partícula suspendidas. Considerando el tamaño (menor a $1 \mu\text{m}$) y las características de las suspensiones en estudio las únicas fuerzas presentes son: las de tipo de van der Waals y las hidrodinámicas. En el punto V.3 se ampliará la discusión de las fuerzas dominantes en nuestro sistema de estudio. Estas últimas son proporcional a la diferencia entre la velocidad local de la partícula y del fluido a su alrededor. Las fuerzas de van der Waals pueden ser las causantes de la formación de estructuras en nuestro sistema. Se ha observado [2], que las suspensiones formadas por partículas de sílice, generalmente dan estructuras del tipo "cordón", siendo nuestro caso en estudio. En base a que nuestro criterio para selección del tiempo fue menor deformación bajo esfuerzo, el tiempo de mezclado óptimo fue de 15 minutos.

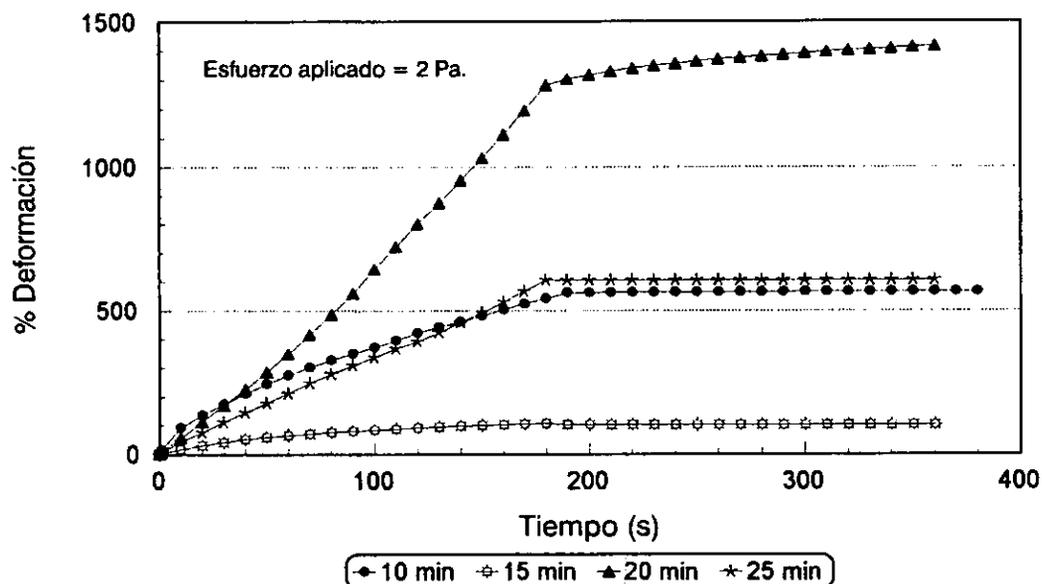


Figura V.1.3a

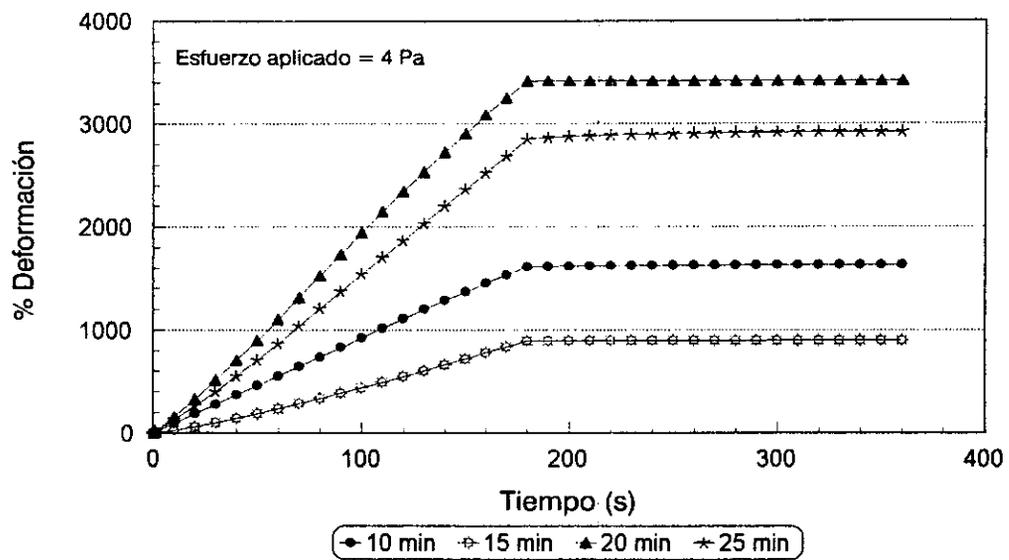


Figura 3b

Figura 3.- Deformación vs tiempo a diferentes tiempos de mezclado para suspensiones de gel de sílice-aceite de silicón a esfuerzo constante: a) 2 Pa y b) 4 Pa.

2. EFECTO DE LA FRACCIÓN VOLUMEN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES SÓLIDO-LÍQUIDO SIN CAMPO ELÉCTRICO.

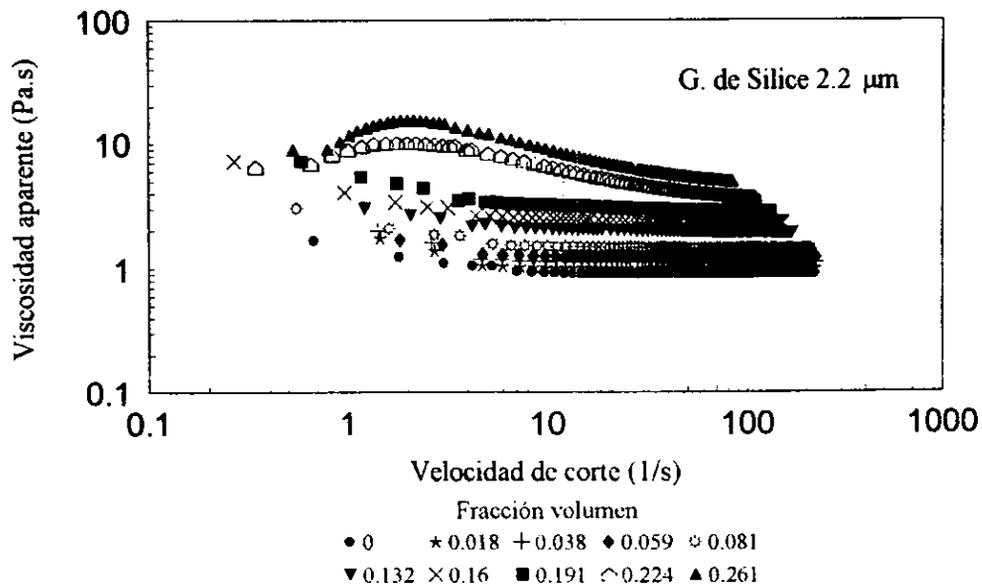
En esta sección se describe la influencia de la fracción volumen y tamaño de partícula en el comportamiento en flujo de suspensiones de gel de sílice - aceite de silicón. La figura V.2.1a-e, muestra la variación de la viscosidad de diferentes suspensiones en función de la velocidad de corte para diferentes fracción volumen y tamaños de partícula. Se observa que la adición del sólido incrementa la viscosidad en el sistema. Esto se debe principalmente a la distorsión de las líneas de flujo del fluido por la presencia de partículas sólidas aisladas provocando una mayor disipación de energía, reflejándose en un incremento en la viscosidad de la suspensión. A mayores concentraciones la resistencia crece ya que las partículas se mueven una respecto a la otra en la misma forma, aumentando la interacción entre ellas. Cuando se introducen partículas de forma irregular siendo nuestro caso en estudio, existe una contribución extra para el aumento en la viscosidad, debido a que la frecuencia de contacto entre dichas partículas se incrementa.

También podemos observar que el comportamiento de las suspensiones independientemente del tamaño de la partícula es del tipo pseudoplástico o adelgazamiento en corte. El adelgazamiento en corte lo podemos atribuir al rompimiento de los agregados o estructuras tipo cadena que forman las suspensiones basadas en gel de sílice [2], provocado por el esfuerzo de corte aplicado. Cuando la velocidad de corte aumenta en la mayoría de los casos se logra el comportamiento newtoniano, es decir, la viscosidad se hace independiente de la velocidad de corte. En este momento se reduce substancialmente la interacción partícula-partícula, dado que estas se alinean en la dirección del flujo, formando capas las cuales están separadas por el medio continuo. La existencia de capas de partículas se ha confirmado por difracción de luz [2]. Sin embargo, cuando la concentración es tal que permanece la interacción entre partículas (suspensión concentrada), se observa una tendencia hacia el comportamiento dilatante o engrosamiento en corte. Este comportamiento se hace más notable cuando el tamaño de partícula aumenta.

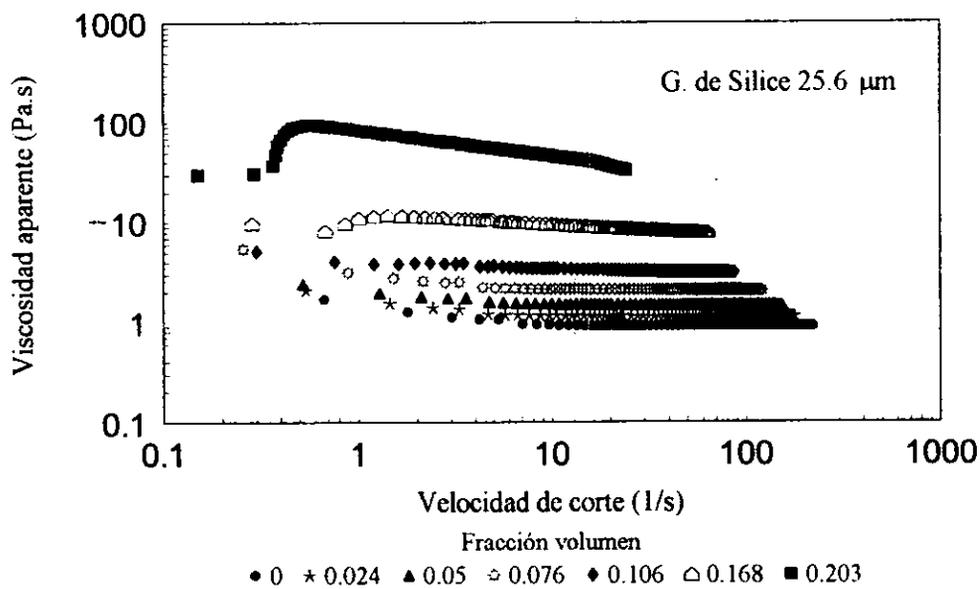
El engrosamiento en corte depende principalmente de la concentración, distribución de tamaño y forma de la fase dispersa, así como de la viscosidad de la fase líquida. Actualmente se acepta que una transición desde una estructura ordenada a una desordenada es la causa principal para la existencia del engrosamiento en corte en muchas dispersiones [3]. A velocidades de corte menores a la transición de engrosamiento en corte, fuerzas de tipo repulsivo mantienen a las partículas separadas y capas de estas producen una estructura ordenada con relativamente baja viscosidad. Cuando esto sucede, Barnes [3] muestra que existe una velocidad de corte crítica γ_c a la cual la viscosidad empieza a decrecer, obteniéndose un comportamiento que puede ser descrito por una relación del tipo ley de potencia entre la viscosidad y la velocidad de corte ($\eta = K \gamma^{n-1}$). Cuando la velocidad de corte aumenta las fuerzas hidrodinámicas incrementan y empiezan a dominar a las repulsivas destruyendo el orden de la suspensión y con ello la generación de agregados, dando como resultado un incremento en la viscosidad [4]. En este

caso existe una velocidad de corte γ_m , en la cual la viscosidad alcanza un máximo (observada en nuestras curvas). Tanto γ_c como γ_m tienen una alta dependencia de la fracción volumen y del tamaño de la partícula respectivamente. La figura V.2.2, muestra el comportamiento de γ_m como función del tamaño de partícula de sílice gel. Podemos observar que γ_m decrece con un aumento en el tamaño de partícula con tendencia a estabilizarse cuando el tamaño aumenta. Esto nos indica que un aumento en el tamaño de partícula favorece la transición en el cambio de la estructura y el fenómeno de engrosamiento en corte se presenta a velocidades de corte menores. Finalmente el engrosamiento en corte, se ha observado recientemente en suspensiones densas de partículas uniformes estando asociado con la formación de clusters, los cuales efectivamente aumentan la fracción volumen de la suspensión y algunas veces a una medición errática del esfuerzo [4,5]. La mayoría de los trabajos realizados en esta dirección se basan principalmente en sistemas coloidales, es decir, partículas con tamaño menor a $1\mu\text{m}$ [6,7], en donde el movimiento Browniano es importante.

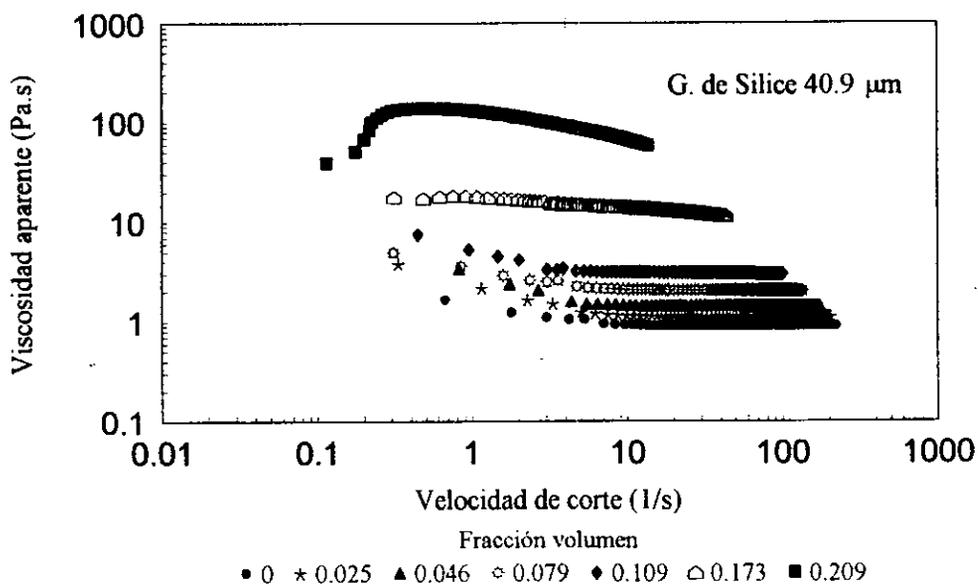
La formación de agregados en nuestras suspensiones probablemente se deban a las fuerzas de atracción del tipo van der Waals, ya que la relación entre dichas fuerzas y la correspondiente al movimiento Browniano es mucho mayor que la unidad. La figura V.2.3, muestra el comportamiento de la viscosidad como función del esfuerzo de corte aplicado. De ella podemos observar que para el tamaño de partícula más pequeño se aprecia una tendencia hacia el comportamiento newtoniano a altas velocidades de corte. Para tamaños de partículas $\geq 25.6\mu\text{m}$, el comportamiento es del tipo no-newtoniano, indicándonos que las suspensiones son más susceptibles a la formación de agregados



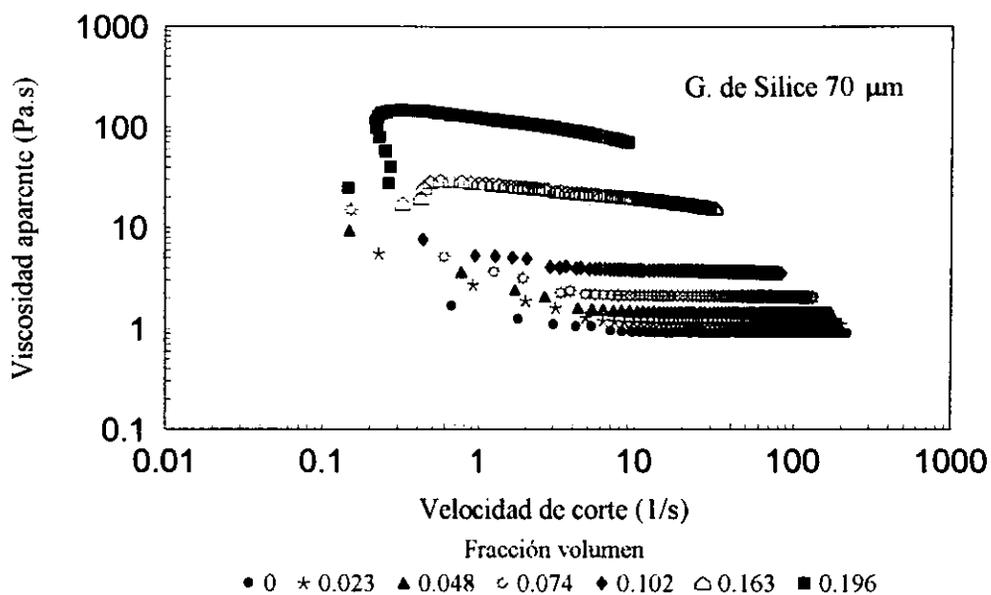
(a)



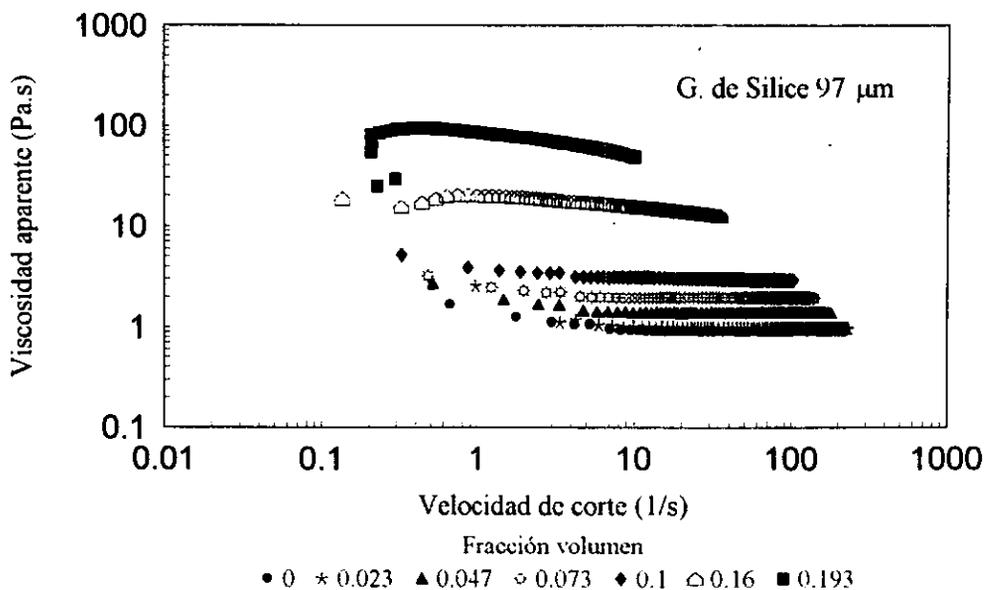
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura V.2.1. Curvas de flujo de suspensiones con gel de sílice de diferentes tamaños: (a) 2.2, (b) 25.6, (c) 40.9, (d) 70 y (e) 97 μm .

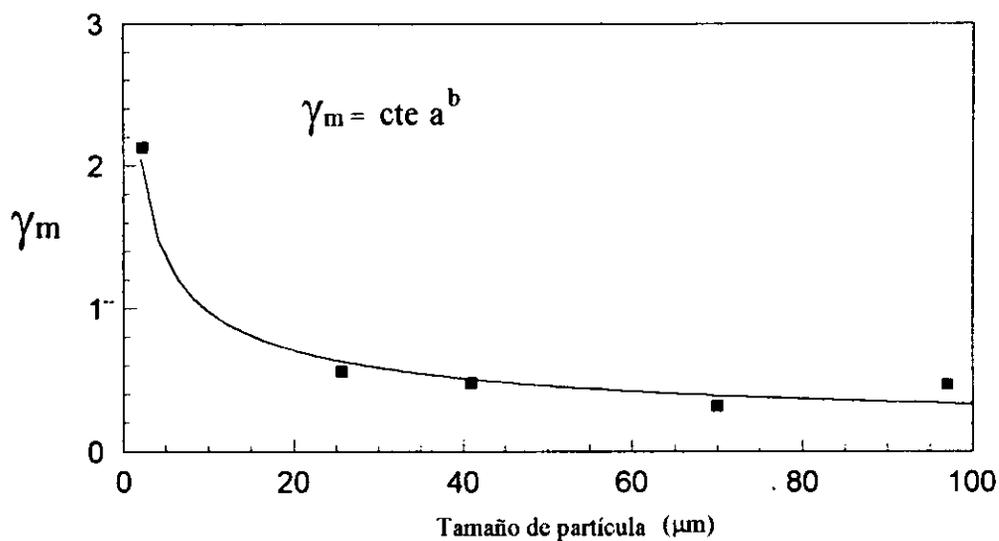


Figura V.2.2. Velocidad de corte máxima dilatante como función del tamaño de partícula de gel de sílice.

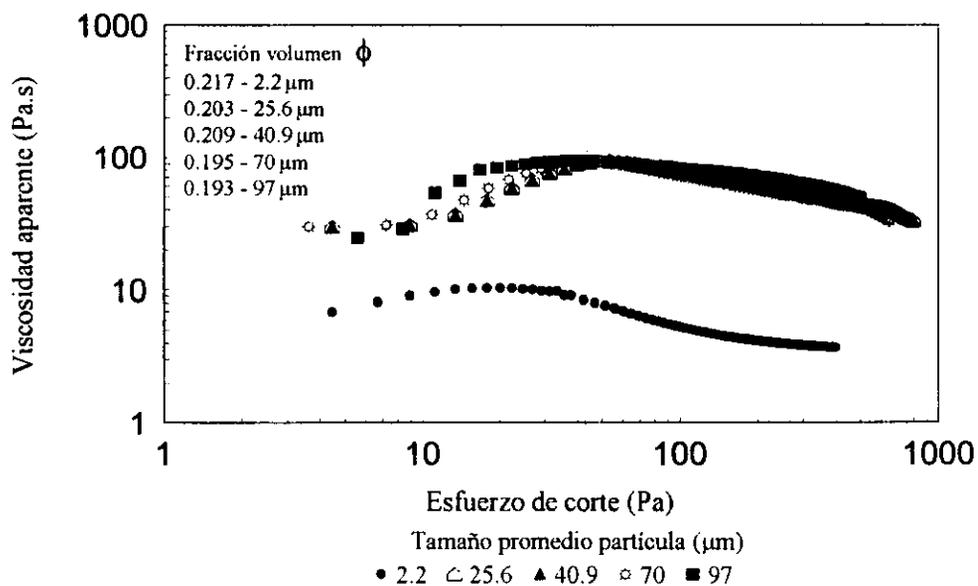
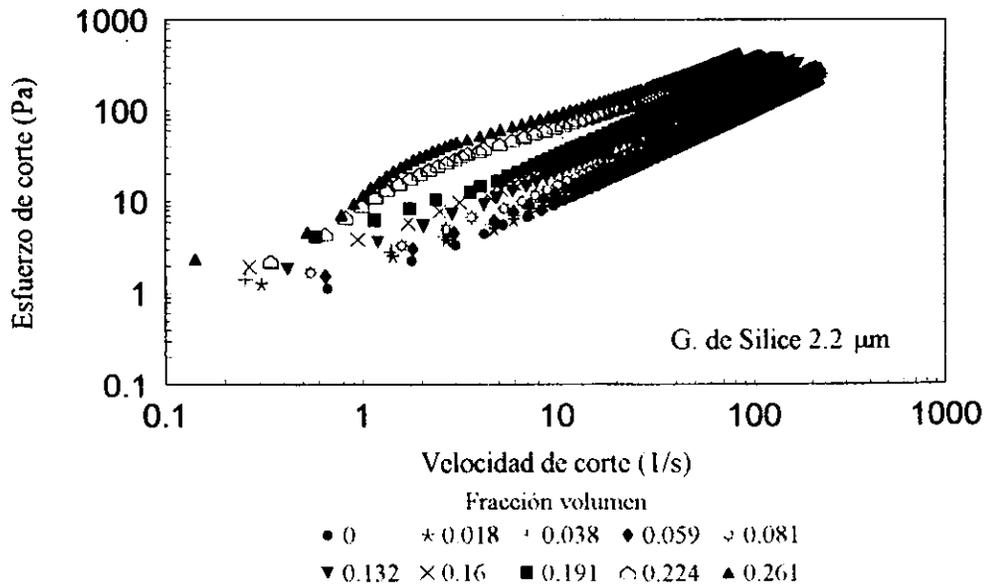
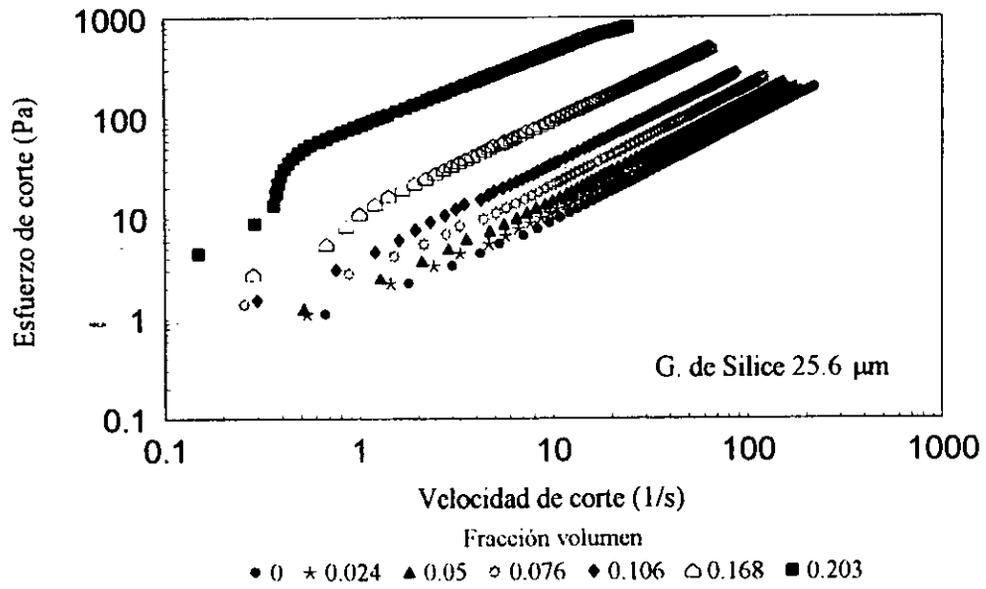


Figura V.2.3. Viscosidad de suspensiones vs esfuerzo de corte a diferentes tamaños de partícula y fracción volumen constante.

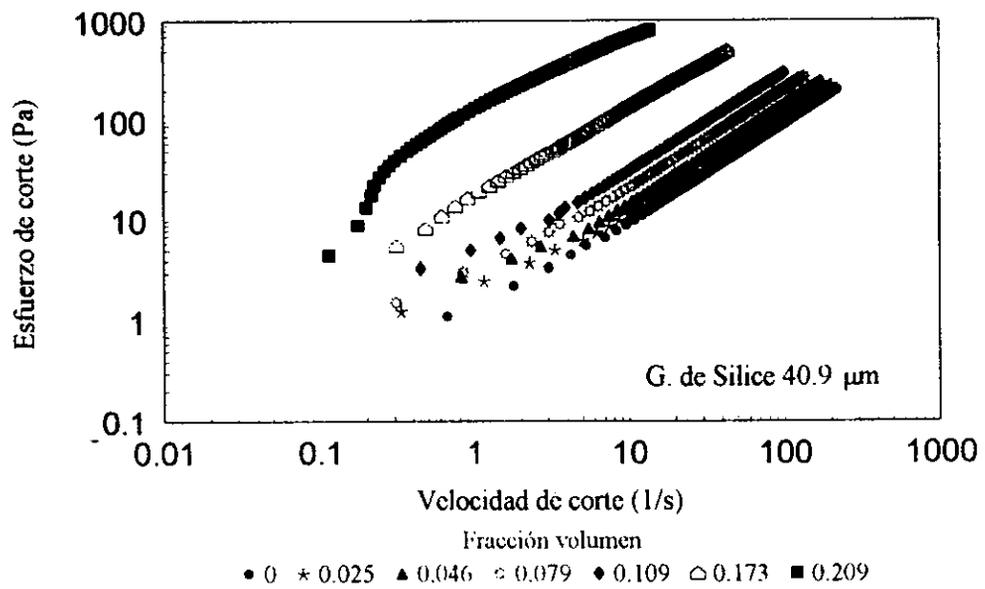
La adición de sólidos también da origen al esfuerzo de cedencia como se muestra en la figura V.2.4.a-e, en donde se grafica el esfuerzo de corte como función de la velocidad de corte para diferentes suspensiones variando la fracción volumen y tamaño de partícula. Es claro que al aumentar la fracción volumen de las partículas se incrementa el esfuerzo de cedencia. Este esfuerzo de cedencia es una medida del esfuerzo necesario que hay que aplicar para que la suspensión empiece a fluir, es decir, el esfuerzo al cual se presenta el rompimiento de los agregados de la suspensión. Sin embargo, cuando se incrementa el tamaño de partícula los niveles del esfuerzo de cedencia también aumentan. A concentraciones mayores se encontró un incremento abrupto en el esfuerzo a una velocidad de corte del orden de 0.3 seg^{-1} para partículas \geq a $25.6 \mu\text{m}$ y para el caso de partículas $2.2 \mu\text{m}$ el incremento fue gradual indicándonos una estructura más débil. Posterior a dichas velocidades, se observa una meseta la cual corresponde al esfuerzo de cedencia, finalmente el esfuerzo crece con la velocidad de corte en una forma lineal. Un comportamiento similar se observó en suspensiones de sílice en soluciones acuosas derivadas de celulosa [8] y suspensiones acuosas de sílice [9]. En estos casos el comportamiento a bajas velocidades de corte esta relacionado con la cinética de agregación de las partículas de sílice, es decir, un rompimiento y generación de clusters bajo flujo en corte. A velocidades de corte mayores, ocurre el rompimiento de clusters. La formación de clusters en el primer caso se debe a la gelación de sílice en agua y en el segundo a un aumento en la densidad de fluctuaciones originando que las capas de partículas sean inestables.



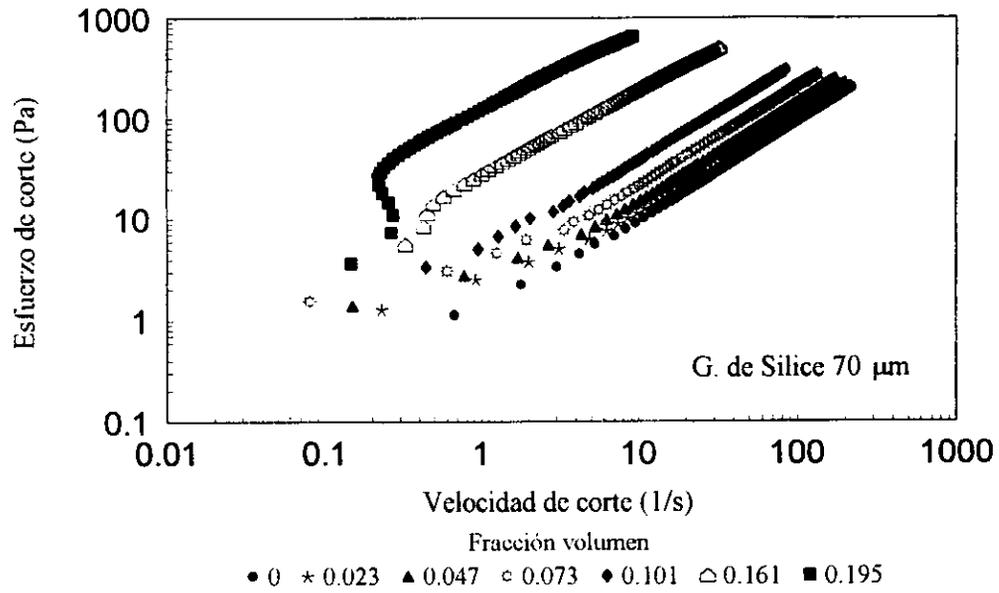
(a)



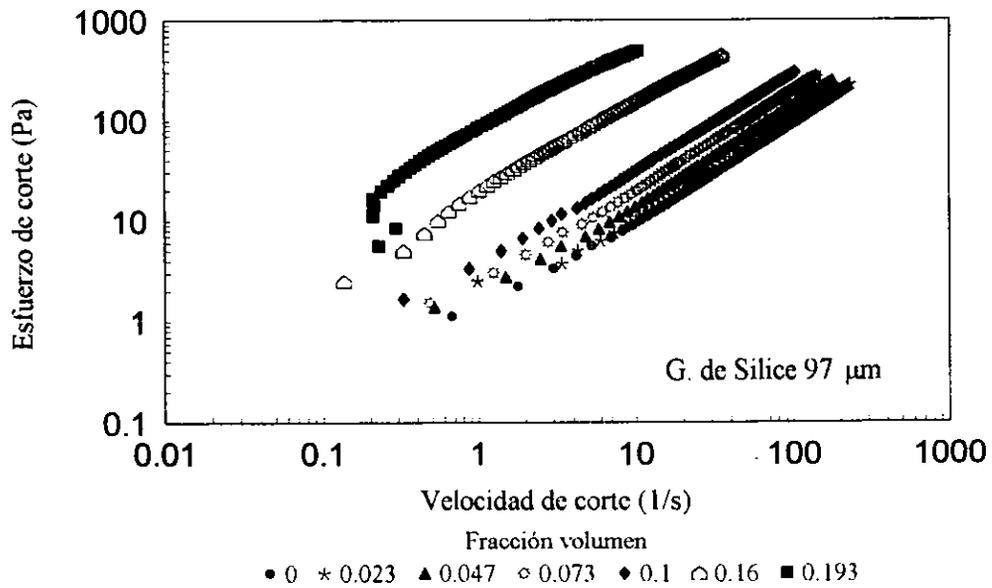
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura V.2.4. Curvas esfuerzo vs velocidad de corte para suspensiones con gel de sílice de diferentes tamaños: (a) 2.2 μm , (b) 25.6 μm , (c) 40.9 μm , (d) 70 μm y (e) 97 μm .

a) Viscosidad relativa como función de la fracción volumen de sólido.

En este punto se discuten algunos modelos existentes bajo los cuales nuestros resultados puedan ser modelados. Existe una gran cantidad de trabajos con la finalidad de predecir el comportamiento de la viscosidad de suspensiones. La mayoría de ellos esencialmente están basados en los trabajos realizado por Einstein [10] en el cual se estudian sistemas diluidos (≤ 10 % fracción volumen de sólido). Básicamente el trabajo se basa en el análisis de partículas con forma esférica, no deformable, de tamaño coloidal y monodispersas. Einstein mostró que una partícula aislada incrementa la viscosidad de un líquido a través de una función simple de la fracción volumen de la fase dispersa, de acuerdo a la formula

$$\eta = \eta_L (1 + 2.5 \phi) \quad (\text{V.2.1})$$

donde η es la viscosidad de la suspensión y η_L la viscosidad del medio. Se puede observar que la ecuación anterior no considera el efecto del tamaño, distribución, ni posición de partícula, ya que la teoría desprecia la presencia de otras partículas. Cuando esto sucede la situación se hace compleja. Para este caso Batchelor [11], propone la siguiente ecuación

$$\eta = \eta_L (1 + 2.5 \phi + 6.2 \phi^2) \quad (\text{V.2.2})$$

en donde el término ϕ^2 considera la posición relativa de partículas es decir, la interacción entre ellas.

Cuando la concentración de la fase sólida se hace importante se espera tener términos en ϕ de mayor orden, siendo aún más difícil de analizar desde el punto de vista teórico. Ball y Richmond [12], desarrollaron una ecuación la cual parte de la suposición de que el efecto de todas las partículas es la suma de los efectos de las partículas adicionadas secuencialmente, de tal forma que la ecuación de Einstein puede escribirse en una forma diferencial, obteniéndose:

$$d\eta = (5\eta/2.5) d\phi \quad (\text{V.2.3})$$

La ecuación final se obtiene integrando la ecuación V.2.3 desde 0 a ϕ para la cual la viscosidad es η y η_S respectivamente. Obteniendo

$$\eta = \eta_L \exp(5\phi / 2) \quad (\text{V.2.4})$$

En este caso la ecuación omite la correlación entre esferas debido a su tamaño finito. Esto significa que cuando se adiciona una partícula a una suspensión relativamente concentrada, requiere más espacio que su volumen $d\phi$. Por lo tanto, $d\phi$ tiene que ser reemplazado por $d\phi / (1-K\phi)$, en donde K es el factor que considera el efecto de agrupamiento. La integración da

$$\eta = \eta_L (1 - K\phi)^{(-5/2 K)} \quad (V.2.5)$$

Cuando $\phi = 1/K$ la viscosidad tiende a infinito. Podemos identificar $1/K$ como la máxima fracción de empaquetamiento (ϕ_m) es decir, cuando la suspensión se comporta como un sólido. Esta expresión es idéntica a la desarrollada por Krieger [13]. Establecen que el valor de $5/2$ podría remplazarse por la viscosidad intrínseca $[\eta]$. El valor de $5/2$ corresponde a la $[\eta]$ de una suspensión ideal. La ecuación de Krieger es

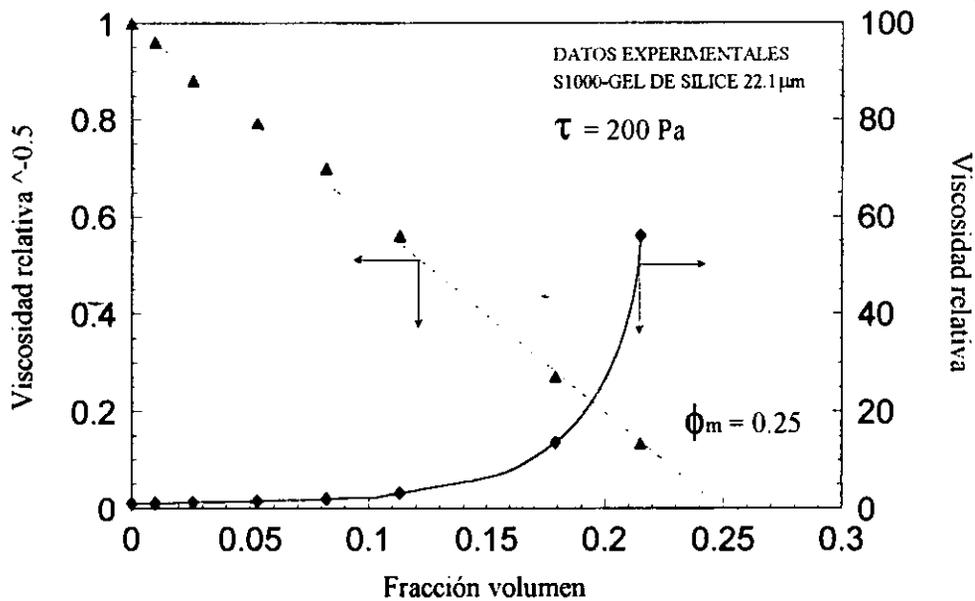
$$\eta = \eta_L (1 - \phi/\phi_m)^{-(2.5 \phi_m)} \quad (V.2.6)$$

Se ha observado que los valores de ϕ_m dependen fuertemente del tamaño y distribución de tamaño de partícula.

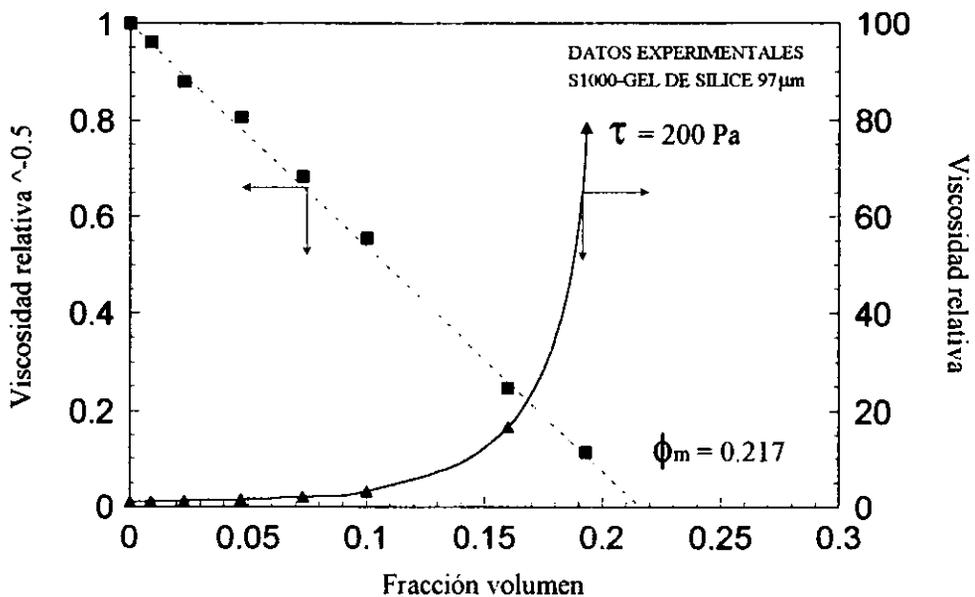
Es importante mencionar el desarrollo de modelos recientes como los de van de Brule [14] y Phan-Thien [15]. Sin embargo, la ecuación de Krieger es una buena opción para describir el comportamiento de la viscosidad de suspensiones como función de la fracción volumen, la viscosidad del medio y el empaquetamiento de partículas debido a un aumento en su concentración.

En ausencia de fuerzas estéricas y electroviscosas (siendo nuestro caso en estudio), la interacción dominante partícula-partícula se debe a fuerzas hidrodinámicas, normalmente llamada interacción de esferas rígidas en donde la fase dispersa no sufre deformación con el esfuerzo aplicado [16-17]. Una buena primera aproximación del modelo de esferas rígidas es aplicar el análisis desarrollado por Krieger [13] dado por la ecuación V.2.6. De acuerdo a Tadros [16-17] el factor de empaquetamiento ϕ_m se puede calcular de los datos experimentales graficando la viscosidad relativa $\eta_r^{-0.5}$ vs ϕ . La gráfica nos da aproximadamente una línea recta la cual se extrapola a $\eta_r^{-0.5} = 0$, (es decir $\eta_r = \infty$) para obtener ϕ_m ; en otras palabras cuando $\phi \rightarrow \phi_m$; $\eta_r^{-0.5} \rightarrow 0$. Las figuras V.2.5a y b, muestran los datos para suspensiones con dos diferentes tamaños de gel de sílice a un esfuerzo de 200 Pa. Es importante mencionar que a esta magnitud de esfuerzo la mayoría de las suspensiones (antes de alcanzar el comportamiento dilatante) presentan comportamiento newtoniano, por lo tanto η_r corresponde a la relación entre η_{SN}/η_L , es decir, la razón entre la viscosidad de la suspensión en la región newtoniana y la correspondiente al medio continuo. Un análisis por medio de mínimos cuadrados da un valor de $\phi_m = 0.25$ y de 0.217 para sílices con un tamaño de 22.1 y $97 \mu\text{m}$ respectivamente (figuras V.2.5a y b, la curva de datos experimentales no es ajuste). De ellas podemos ver el cálculo de ϕ_m a través del procedimiento sugerido por Tadros [16-17] tiene una buena aproximación si comparamos con los valores de ϕ_m obtenidos de los datos experimentales. Para nuestro análisis consideramos los valores obtenidos por el método de Tadros. Una vez determinado el valor de ϕ_m para las otras partículas considerando dos esfuerzos diferentes 10 y 200 Pa (esto con el propósito de determinar la influencia del esfuerzo sobre la viscosidad relativa η_r de las suspensiones, ver figuras V.2.6.a y b), se procedió a determinar los valores correspondientes a la viscosidad intrínseca, de acuerdo a Krieger [13].

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



(a)



(b)

Figura V.2.5.- Representación esquemática del cálculo de ϕ_m para:
 a) 22.1 y b) 97 μm .

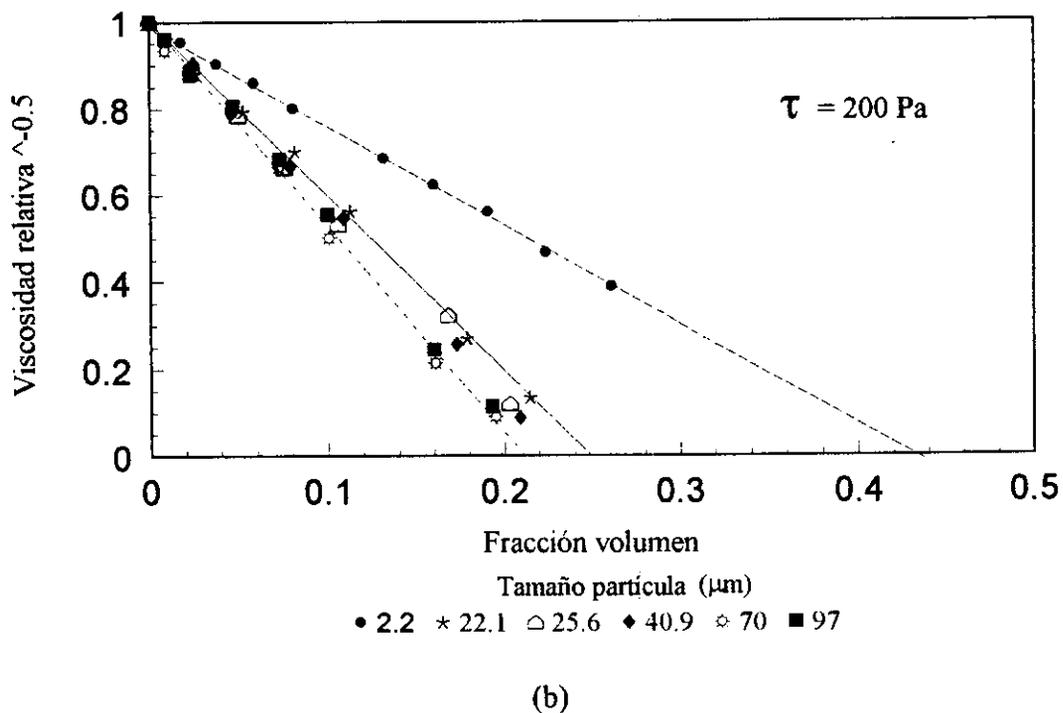
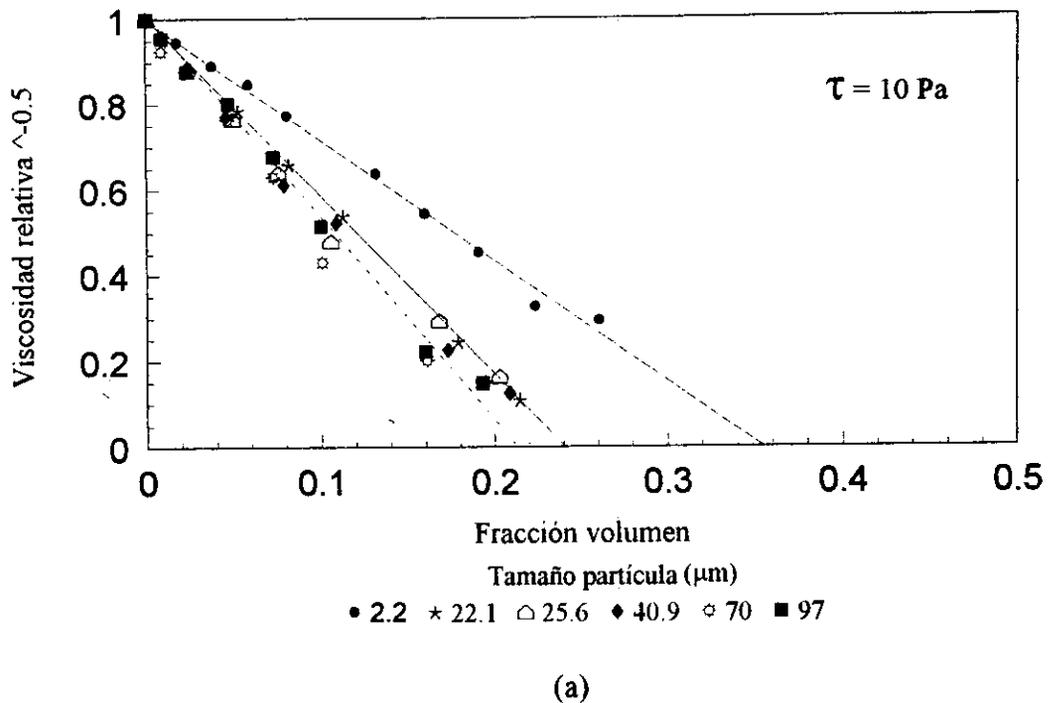


Figura V.2.6.- Representación esquemática del cálculo de ϕ_m de acuerdo al método sugerido por Tadros [16-17], para diferentes sílices: (a) 10 Pa y (b) 200 Pa.

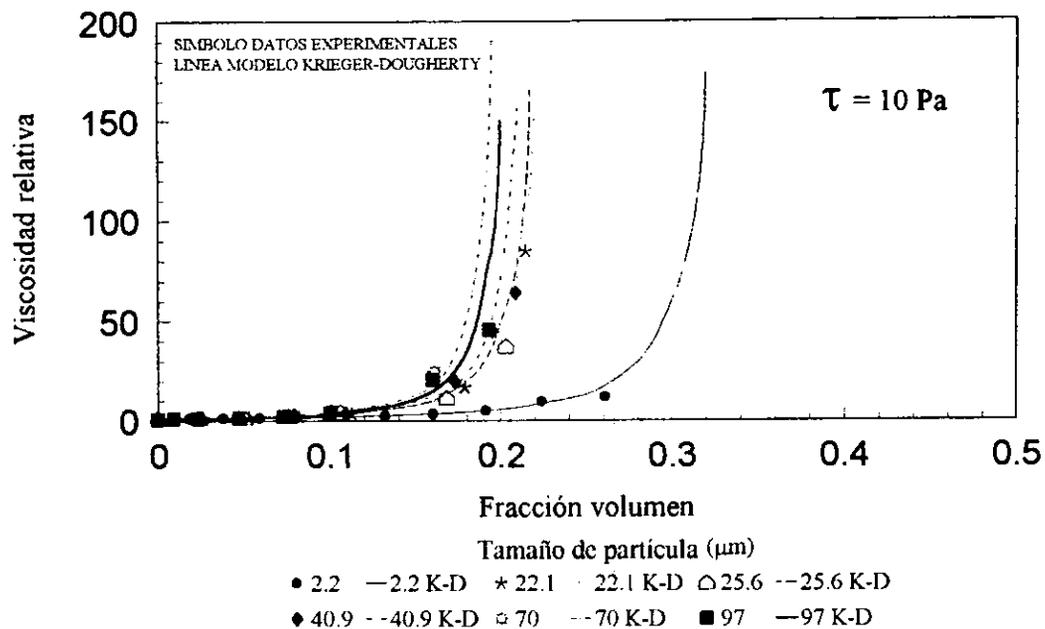
La viscosidad intrínseca definida como $[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\eta_r - 1)/\phi$, para cada suspensión se obtuvo del calculo del valor de la pendiente que se forma al graficar η_r vs ϕ . En la tabla V.2.1, se muestran los valores obtenidos de $[\eta]$ y ϕ_m para 10 y 200 Pa, así como el producto de ellos.

Tabla V.2.1

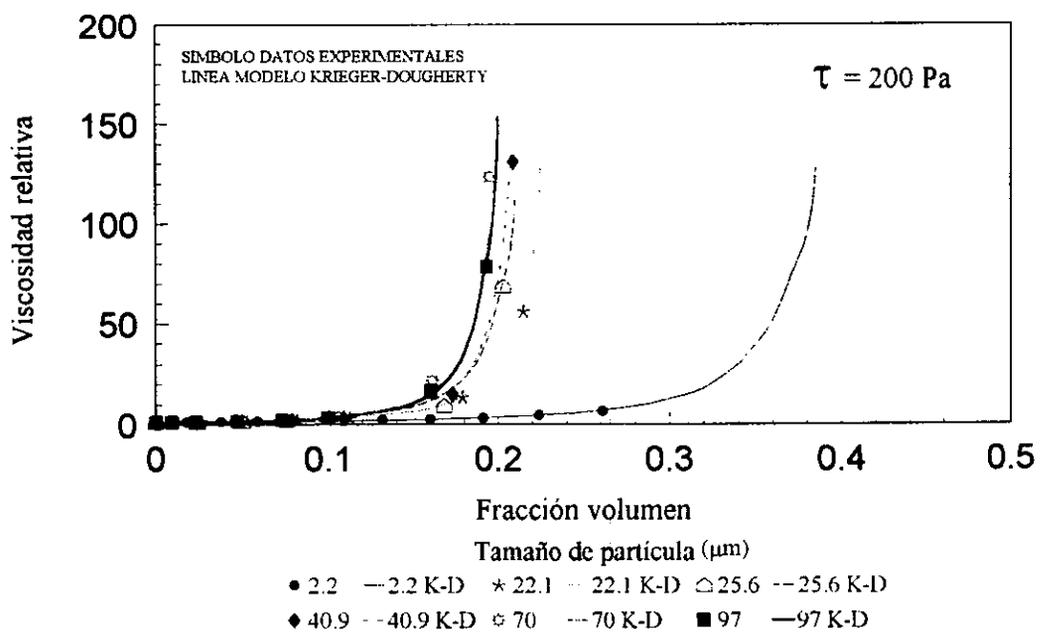
SISTEMA	ϕ_m	$[\eta]$	$[\eta]\phi_m$
	10 - 200 Pa	10 - 200 Pa	10 - 200 Pa
S1000-G. de Sílice 2.20 μm	0.35 - 0.43	5.5	1.925 - 2.365
S1000-G. de Sílice 22.1 μm	0.24 - 0.25	8.5	2.04 - 2.125
S1000-G. de Sílice 25.6 μm	0.23 - 0.24	9.5	2.185 - 2.375
S1000-G. de Sílice 40.9 μm	0.23 - 0.23	9.5	2.185 - 2.185
S1000-G. de Sílice 70.0 μm	0.21 - 0.21	9.5	1.995 - 1.995
S1000-G. de Sílice 97.0 μm	0.22 - 0-22	9.5	2.09 - 2.09

De la tabla anterior podemos observar que de un tamaño de 2.2 a 22.1 μm , existe una diferencia entre $[\eta]$ y ϕ_m debido al esfuerzo. Sin embargo, a mayores tamaños de partícula no existe prácticamente esa diferencia. Por otra parte el producto de los dos términos tiene poca variación. Aunque se ha dicho [2] que ambos términos son dependientes del esfuerzo (se observa solo en ϕ_m para el tamaño de partícula pequeño) e independientes del tamaño de partícula (no observable en nuestro caso), este hecho probablemente se deba a que las partículas estudiadas corresponden a tamaños no coloidales y de forma irregular. Para el caso de partículas coloidales, las fuerzas Brownianas (térmicas) se hacen importantes a bajos esfuerzos de corte llegando a dominar a alguna interacción hidrodinámica, pero en nuestro caso tales fuerzas son despreciables. Para un sistema similar al nuestro (tamaño partícula $> 1\mu\text{m}$), Marshall [21] encontró que el valor de la relación entre las fuerzas de van der Waals y las térmicas fue $\gg 1$, concluyendo que estas últimas son despreciables.

Las figuras V.2.7a y b, muestran la relación entre la viscosidad relativa y la fracción volumen de sólido, mostrando los datos obtenidos experimentalmente y la correlación de ellos con el modelo de esferas rígidas de Krieger [13]. De ellas podemos observar que para un esfuerzo de 10 Pa existe una pequeña desviación del modelo para fracciones volumen cercanas al valor de ϕ_m , en donde el comportamiento dilatante se manifiesta, dando un comportamiento totalmente no lineal ente la viscosidad de la suspensión y la fracción de sólido. Esta desviación del modelo puede ser causada por la forma irregular de las partículas ya que a muy bajos esfuerzos un factor dominante es la frecuencia de contacto (mayor en partículas irregulares) y la estructura formada por dichas partículas. Básicamente el modelo de esferas rígidas de Krieger se basa en considerar el movimiento de partículas vecinas como una doble rotación cerca de su mutuo centro de masas. Cuando las partículas son de tamaño coloidal y esféricas el movimiento Browniano y el esfuerzo inducido son capaces de destruir las estructuras formadas, lo cual no sucede en partículas no coloidales, en donde además se tiene la influencia del esfuerzo aplicado.



(a)



(b)

Figura V.2.7.- Viscosidad relativa vs fracción volumen de sólido:
 (a) 10 Pa y b) 200 Pa.

Finalmente las figuras V.2.8 y V.2.9 muestran el comportamiento de la viscosidad relativa de una de nuestras suspensiones aplicando diferentes modelos (ver apéndice 2) y la dependencia del ϕ_m con el tamaño de partícula respectivamente. En forma general podemos decir que el modelo de Krieger y de Kitano [18], describen bien el comportamiento de nuestras dispersiones en la región de esfuerzos evaluados y fracciones de sólido menores a la de empaquetamiento. Ambos modelos tienen la misma forma, la diferencia radica en que Kitano sugiere un valor de 2 para el exponente, a diferencia con la ecuación de Krieger que dicho exponente depende de los valores de ϕ_m y $[\eta]$. Sin embargo, si observamos el producto de estos dos factores en la tabla V.2.1, podemos decir que un valor entre 2-2.5 en el exponente (al cual denominaremos R) puede ser aceptable para fijar nuestros resultados. La ecuación resultante que describe el comportamiento de la viscosidad de nuestras suspensiones en el intervalo de tamaños y fracción volumen de la fase sólida evaluadas es de la forma a la planteada por Krieger y esta dada por:

$$\eta_s = \eta_L (1 - \phi/\phi_m)^{-R} \quad (V.2.7)$$

Por otra parte, el término importante y dependiente del tamaño, forma y esfuerzo aplicado a la suspensión es el factor de empaquetamiento.

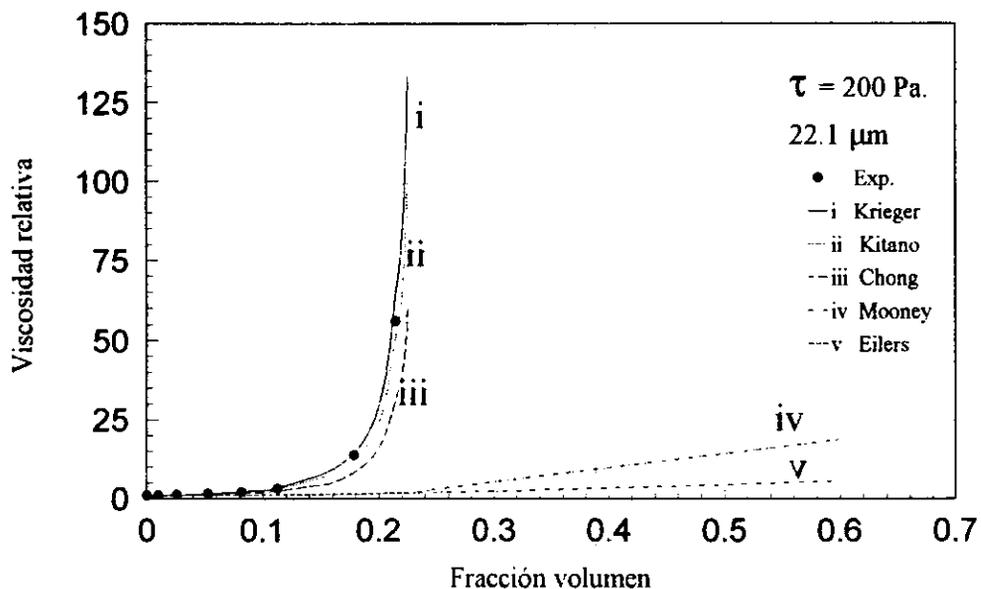


Figura V.2.8.- Viscosidad relativa vs fracción volumen de sólido comparando diferentes modelos.

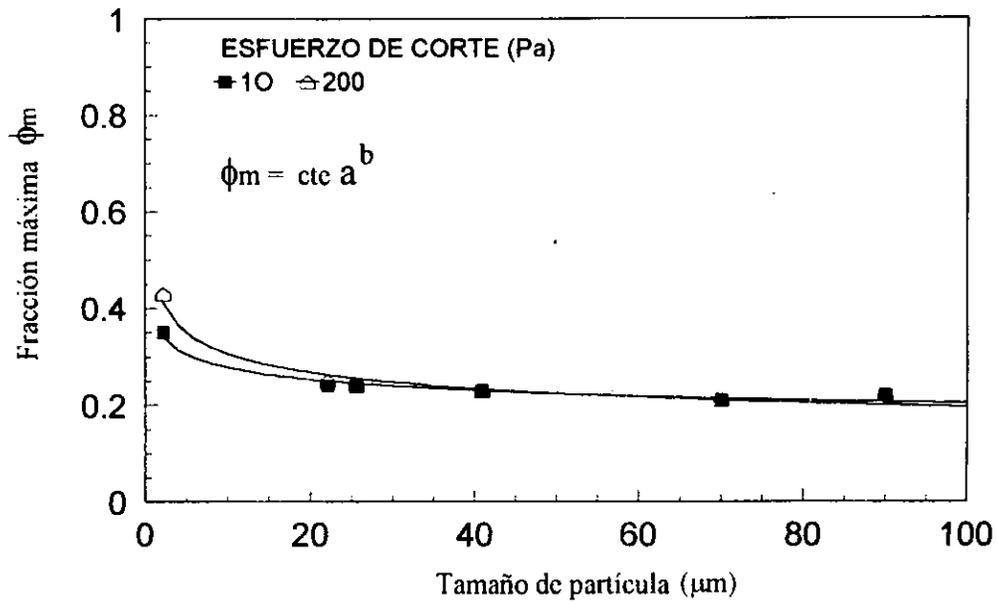


Figura V.2.9.- Factor de enpaquetamiento como función del tamaño de partícula para dos diferentes esfuerzos.

3. EFECTO DE LA FRACCIÓN VOLUMEN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES SÓLIDO-LÍQUIDO A DIFERENTES INTENSIDADES DE CAMPO ELÉCTRICO.

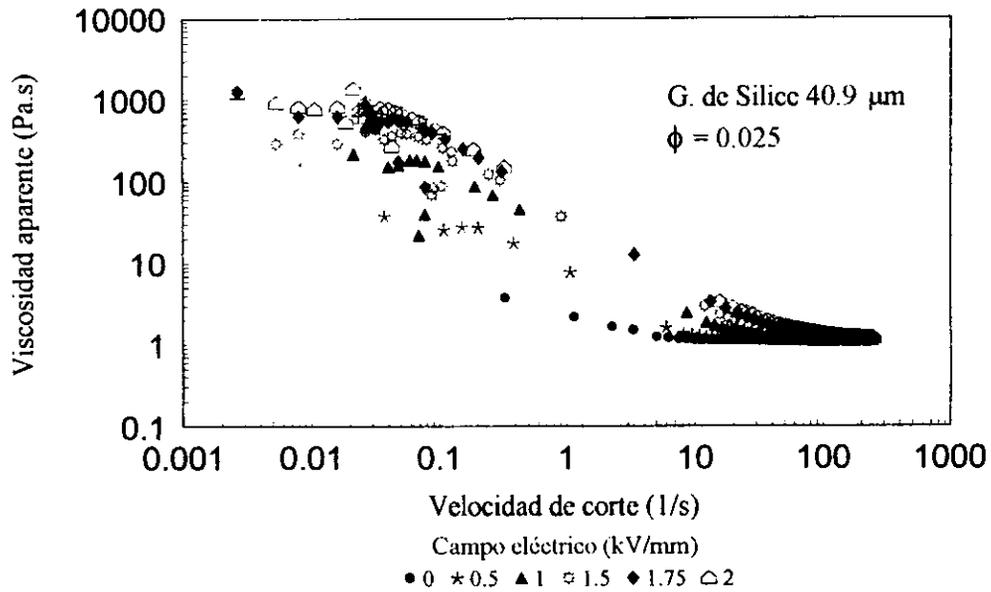
En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la evaluación reológica realizada a suspensiones compuestas por partículas de gel de sílice-aceite de silicón a diferentes tamaños y fracciones volumen de partícula, variando la intensidad del campo eléctrico. Los sistemas que aquí se analizan están basados en aceite de silicón 1000 (0.905 Pa.s) y gel de sílice de 40.9, 70 y 97 μm de tamaño promedio. El análisis lo realizaremos comparando las sílices anteriores ya que de acuerdo a la tabla IV.4 presentan una permitividad ϵ_p aproximadamente similares. Para iniciar nuestro análisis haremos dos divisiones de acuerdo al contenido de la fase sólida en la suspensión: suspensiones diluidas y suspensiones semiconcentradas

3.1. Comportamiento reológico de suspensiones diluidas.

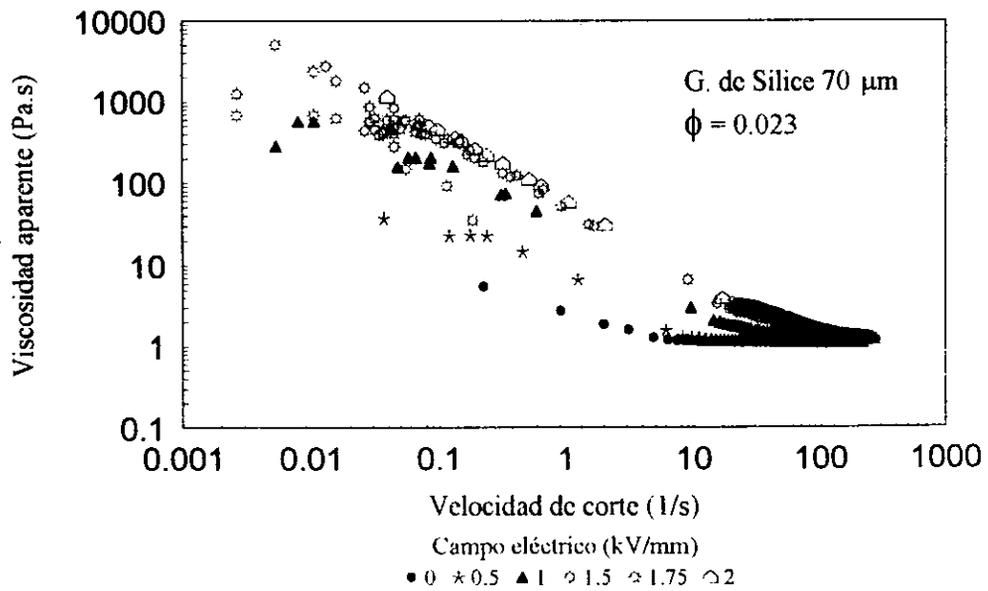
Las figuras V.3.1(a-c) muestran el comportamiento de la viscosidad aparente de las suspensiones como función de la velocidad de corte, a diferentes intensidades de campo eléctrico y tamaños de partícula. Hay varios hechos importantes que se observan en las figuras anteriores los cuales son comunes en todos los tamaños de partículas estudiados. En primer lugar, las suspensiones muestran un comportamiento del tipo adelgazamiento en corte, presentando una mayor dependencia de la velocidad de corte con un incremento en la magnitud del campo eléctrico aplicado. Este comportamiento ha sido reportado por varios investigadores [19-22] y atribuido al rompimiento de las fibrilas o columnas formadas por la polarización de las partículas. Segundo, el efecto del campo aplicado es más pronunciado a bajas velocidades de corte independientemente del tamaño de partícula, siendo de 2 ordenes de magnitud mayor que cero campo y una velocidad de corte de aproximadamente de 0.2 seg^{-1} . Sin embargo, en un intervalo de velocidad de corte de 0.8 - 10 seg^{-1} , se observa un decremento abrupto en la viscosidad siendo más evidente a mayor campo eléctrico. Tercero, a velocidades de corte mayores, el efecto del campo eléctrico sobre la viscosidad de la suspensión se abate. En esta situación las fuerzas viscosas dominan sobre las eléctricas responsables de la polarización de las partículas y como consecuencia del efecto electro-reológico.

El origen de estas tendencias se hace más aparente cuando los datos representan al esfuerzo de corte como función de la velocidad de corte. Las figuras V.3.2(a-c) muestran dicho comportamiento. En ausencia de campo eléctrico, el comportamiento a bajas velocidades de corte es ligeramente pseudoplástico y newtoniano por arriba de 50 seg^{-1} . La aplicación de un campo eléctrico da lugar a un incremento en el esfuerzo, haciendo que el flujo sea no newtoniano en un intervalo mayor de velocidades de corte. Cuando el campo eléctrico alcanza un valor de 1.5 kV/mm, la curva de flujo muestra una meseta a bajas velocidades de corte. Un comportamiento similar fue observado por Otsubo [13], Marshall [20] y Klingenberg [21,22], La altura de la meseta la cual corresponde al esfuerzo de cedencia aumenta con el voltaje aplicado, sin embargo, tiende a una saturación por arriba de 1.75 kV/mm. Un hecho importante es el cambio sustancial en la pendiente de la curva esfuerzo vs velocidad de corte, el cual se

relaciona con el decaimiento abrupto en la viscosidad. Por otra parte, en las gráficas de viscosidad y esfuerzo como función de la velocidad de corte, se observa un decaimiento y un incremento repentino de la viscosidad y del esfuerzo. El fenómeno se aprecia en la región cercana a la cedencia.



(a)



(b)

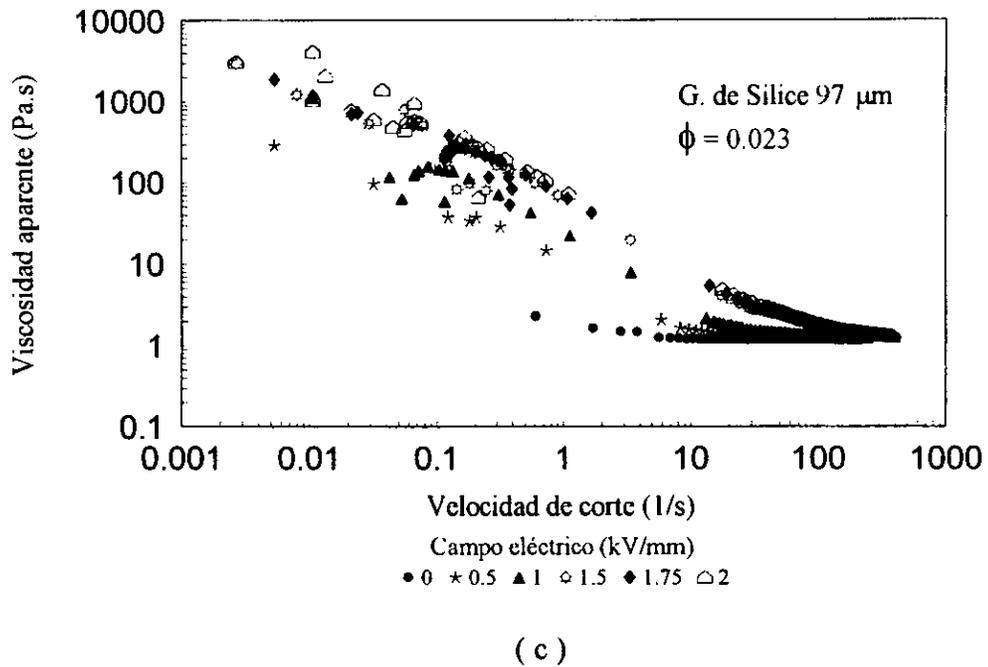
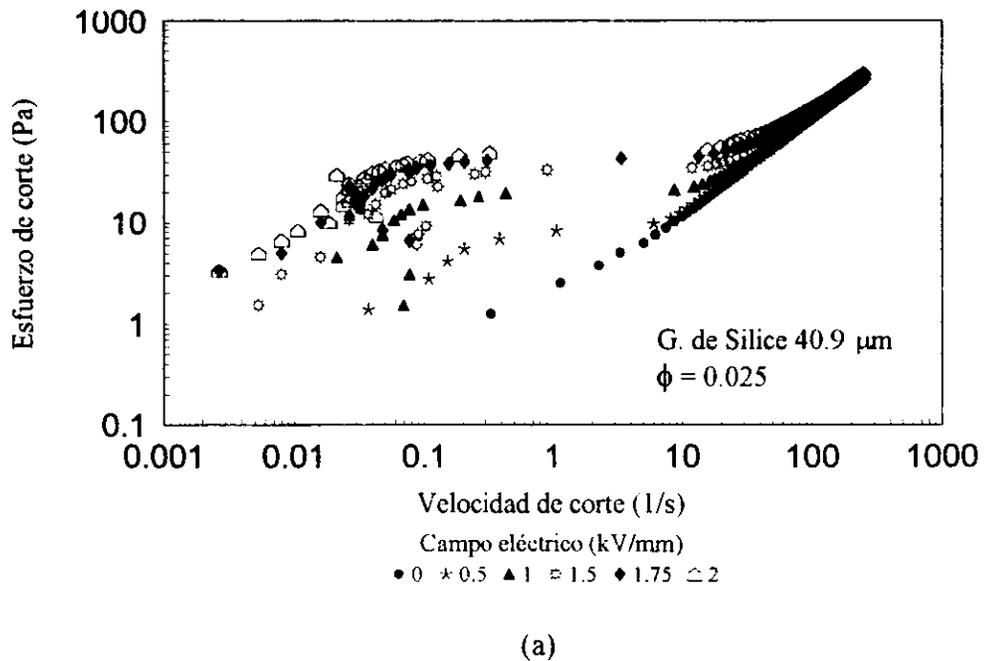


Figura V.3.1. Viscosidad aparente vs velocidad de corte para suspensiones diluidas conteniendo partículas de diferente tamaño: a) 40.9, b) 70 y c) 97 μm



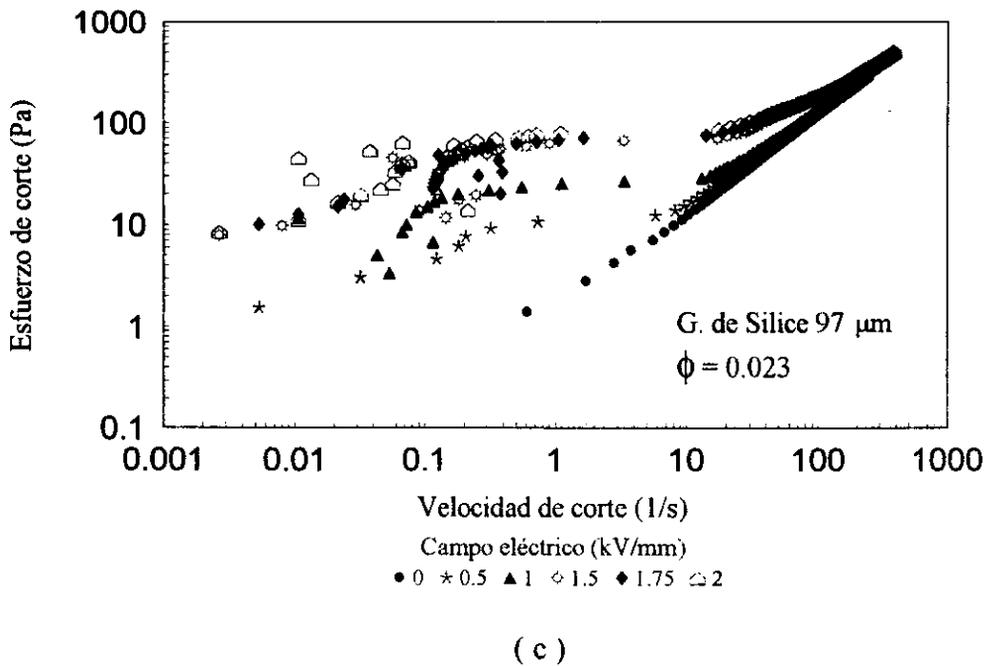
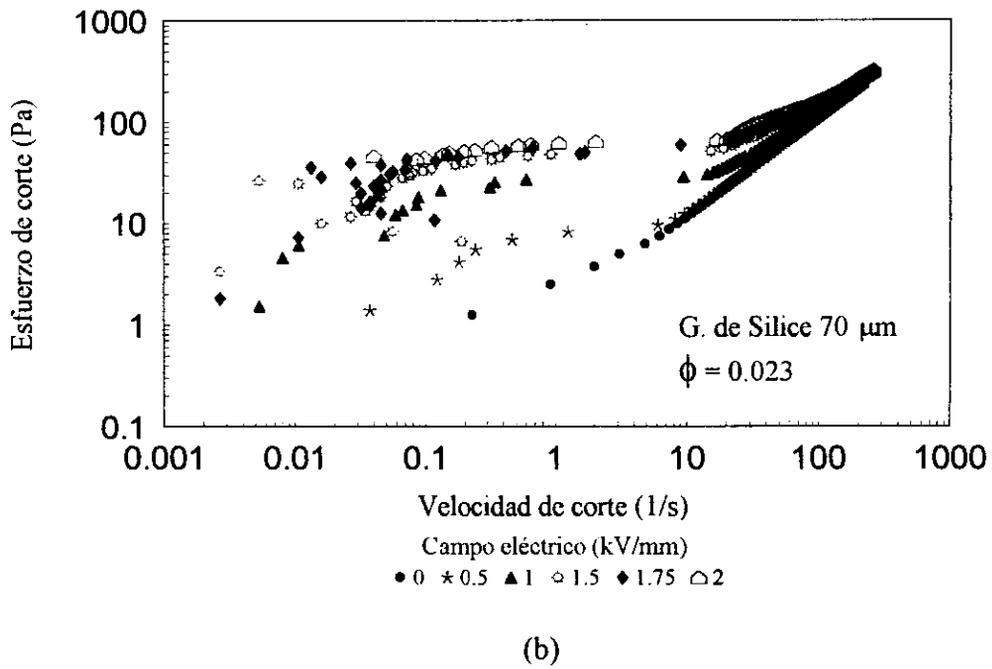
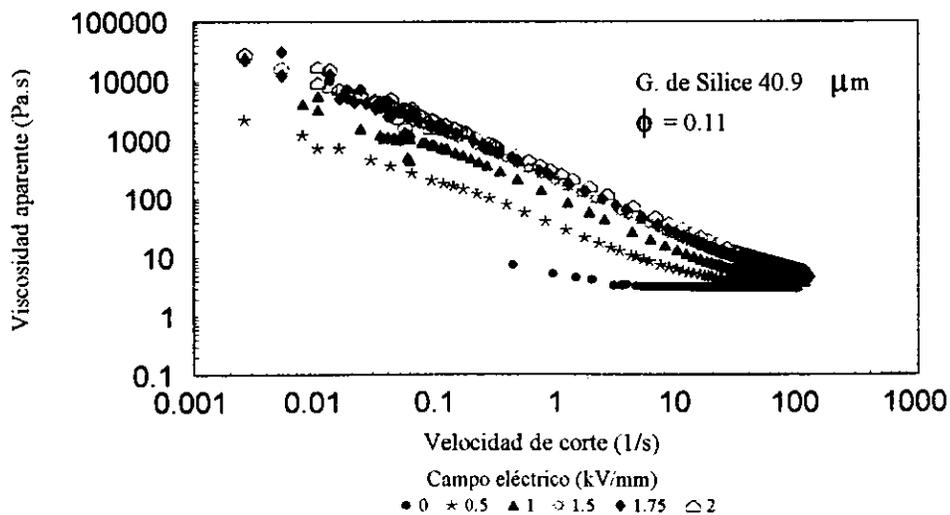


Figura V.3.2. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte para suspensiones diluidas conteniendo partículas de diferente tamaño: a) 40.9, b) 70 y c) 97 μm .

3.2. Comportamiento reológico de suspensiones concentradas.

Las curvas V.3.3 (a-c) muestran el comportamiento de la viscosidad como función de la velocidad de corte a diferentes intensidades de campo eléctrico y tamaños de partícula. Podemos observar que en todo el intervalo de velocidades de corte el comportamiento es del tipo adelgazamiento en corte. Como se mencionó con anterioridad, el adelgazamiento en corte se debe al rompimiento de las estructuras fibrilares (formadas por la polarización de las partículas) por efecto del esfuerzo aplicado. A campos eléctricos por debajo a 1 kV/mm hay una ligera tendencia hacia el comportamiento newtoniano. Esto nos indica que es necesario aplicar un esfuerzo mayor para poder romper las estructuras formadas por la polarización de las partículas, es decir, las fuerzas de polarización dominan sobre las viscosas. Un hecho importante respecto de las suspensiones concentradas es que no se observa el rompimiento abrupto de las cadenas sino que éste es gradual. Este fenómeno probablemente este asociado a la frecuencia de contacto entre fibrilas durante el proceso de rompimiento y reconstrucción, siendo mayor en suspensiones concentradas de tal forma que no se detecta.

En la curvas V.3.4. (a-c) se muestra el comportamiento del esfuerzo para las suspensiones anteriores. Los niveles de esfuerzo son mayores que para suspensiones diluidas, dando como resultado un incremento en el esfuerzo de cedencia. No se observa un cambio abrupto del esfuerzo con la velocidad de corte. Las curvas inician con un incremento lineal, seguido de una transición y finalmente una ligera segunda región lineal (esto ha sido observado por Yen [23]). En la primera región el comportamiento de la suspensión es elástico. Cuando la velocidad de corte aumenta, la respuesta del esfuerzo no es lineal pero desarrolla una meseta. Esto último corresponde a la región de transición en donde ocurre la cedencia. Finalmente, la segunda región lineal corresponde al comportamiento viscoso de la suspensión en donde la estructura fibrilar se ha degradado, es decir, las fuerzas viscosas debido al esfuerzo aplicado dominan a las de polarización.



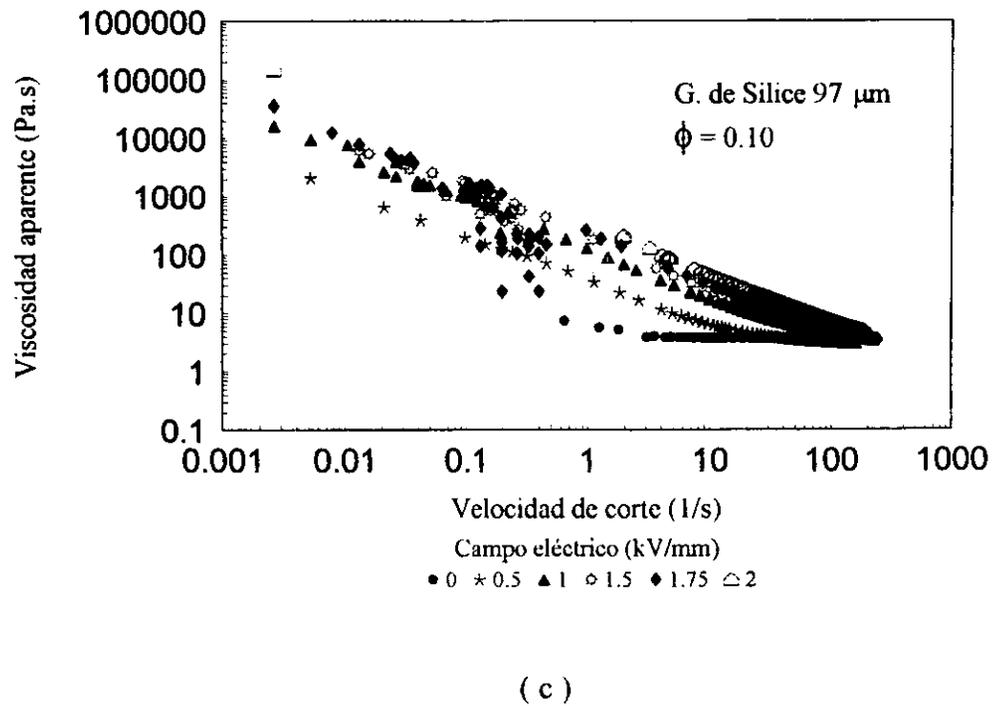
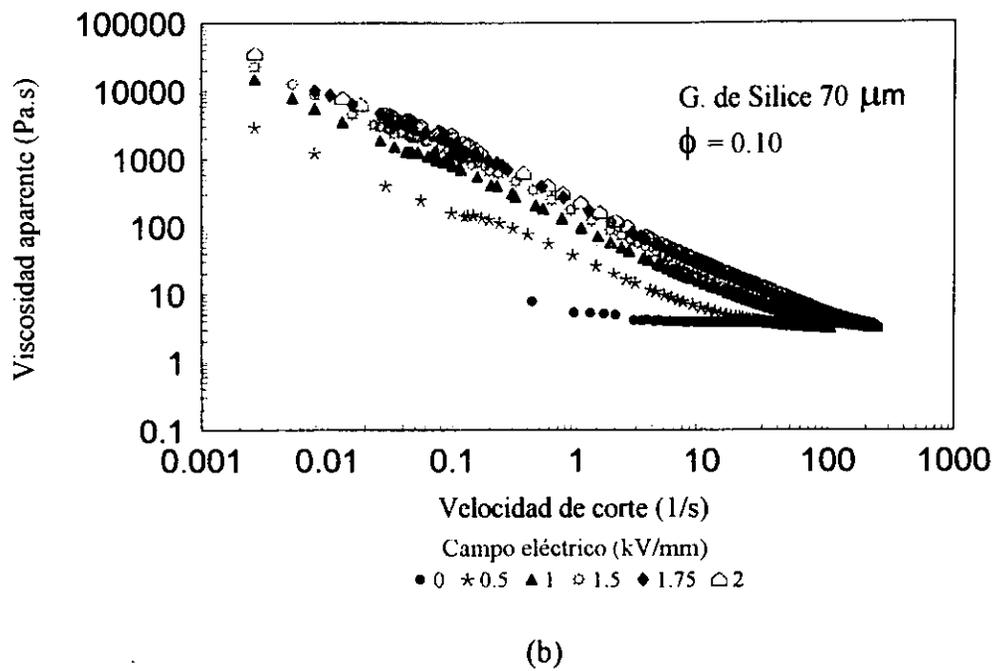
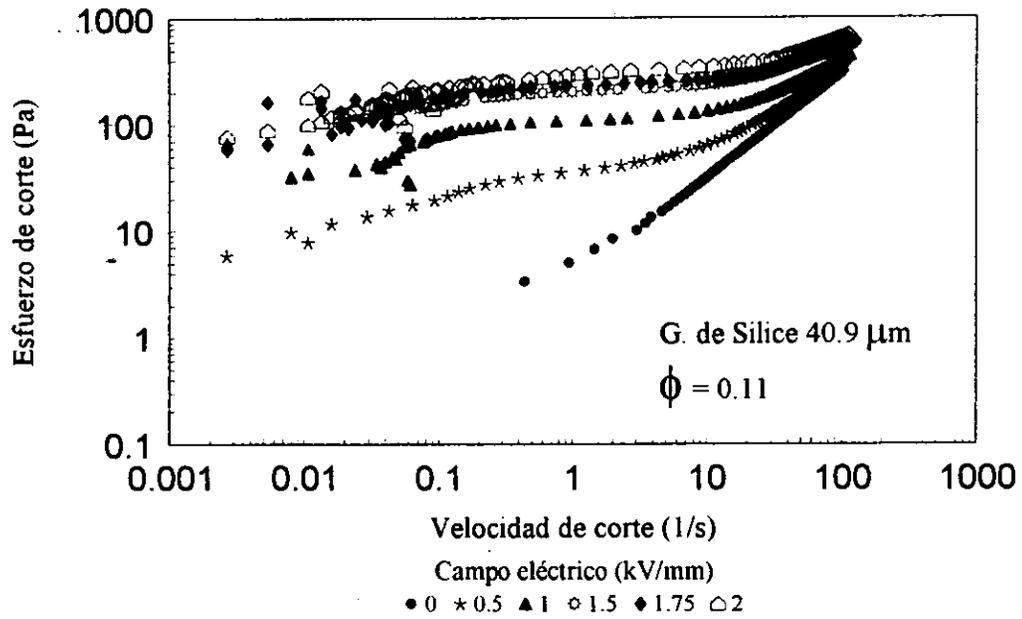
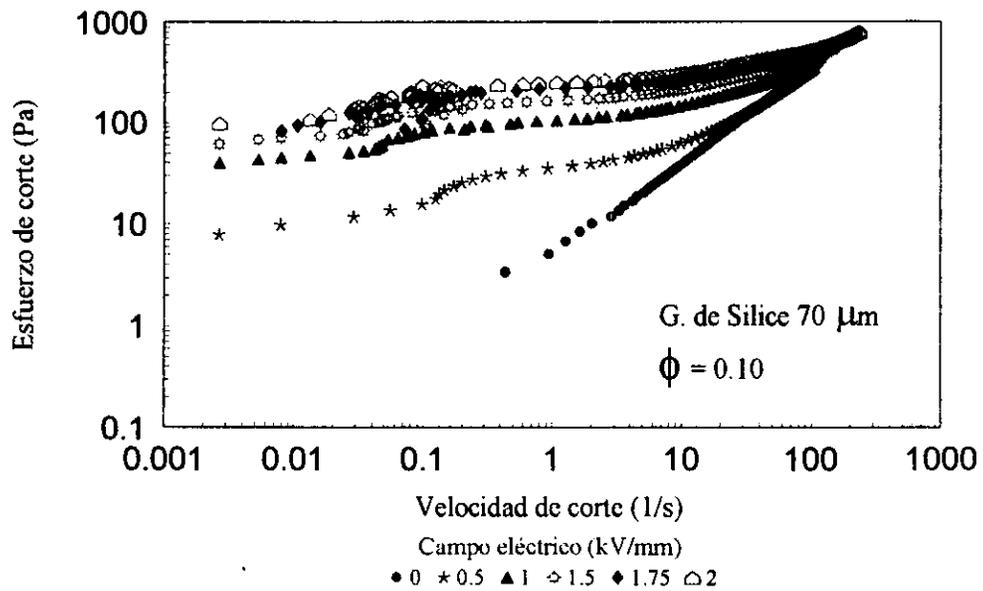


Figura V.3.3. Viscosidad aparente vs velocidad de corte para suspensiones concentradas conteniendo partículas de diferente tamaño: a) 40.9, b) 70 y c) 97 μm .



(a)



(b)

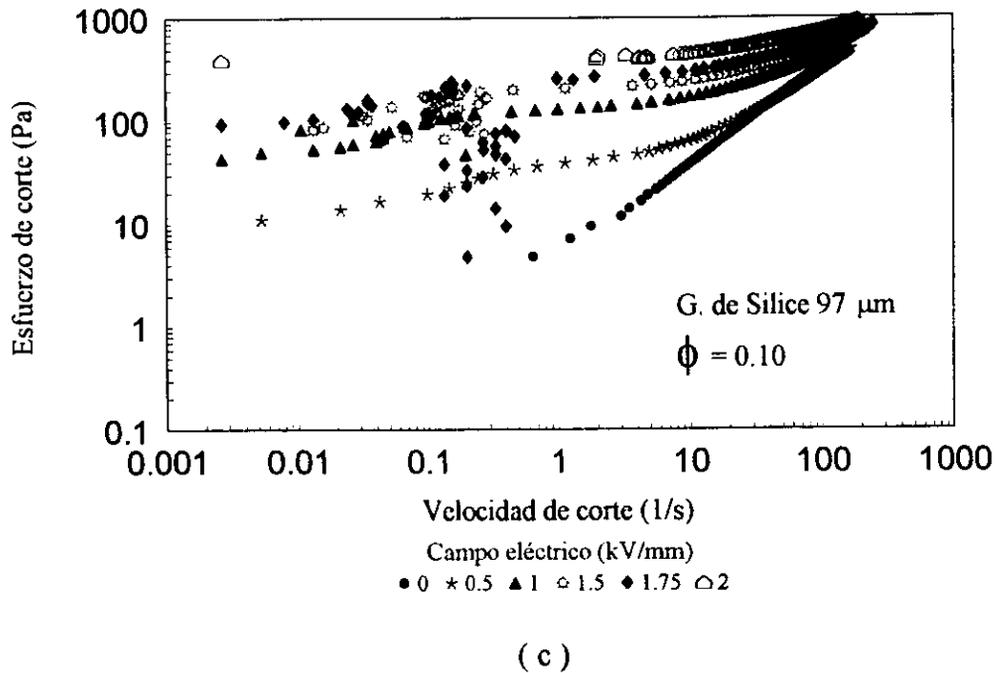


Figura V.3.4. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte para suspensiones concentradas conteniendo partículas de diferente tamaño: a) 40.9, b) 70 y c) 97 μm .

Ahora trataremos de discutir lo observado en términos de los mecanismos del efecto electro-reológico.

Discusión.- El cambio en la viscosidad de suspensiones en ausencia de campo eléctrico se pueden entender en términos de las fuerzas que controlan la estructura de la suspensión [5-15], caso que se discutió en la sección V.2. Considerando el tamaño de las partículas en estudio, las fuerzas dominantes en el sistema en reposo son atractivas del tipo van der Waals, sugiriéndonos que las suspensiones flocculan en reposo. Cuando las suspensiones se someten a la fuerza de un campo de corte, las fuerzas viscosas actúan sobre las partículas. Cuando dichas fuerzas son mayores a las fuerzas de atracción, observamos un comportamiento newtoniano en las curvas de flujo.

Los resultados anteriores nos indican que las suspensiones electro-reológicas están compuestas de partículas débilmente flocculadas.

En la presencia de un campo eléctrico debemos considerar una fuerza adicional. Esta fuerza se debe a la polarización de las partículas en respuesta a un campo eléctrico aplicado, dando suspensiones electroactivas con propiedades únicas. Cuando partículas neutras de permitividad

ϵ_p se colocan en un fluido eléctrico no conductor, en presencia de un campo eléctrico externo, las partículas polarizan. La interacción entre dos partículas polarizadas se puede escribir como

$$F = 12\pi \epsilon_0 \epsilon_f (a\beta E)^2 (a/r)^4 [(2 f_{\parallel} \cos^2 \theta - f_{\perp} \sin^2 \theta) \mathbf{e}_r + f_{\perp} \sin 2\theta \mathbf{e}_{\theta}] \quad (\text{V.3.1})$$

en donde, r es la separación entre partículas, E la magnitud del campo eléctrico, θ el ángulo entre la línea de centro de las partículas y la dirección del campo, y el término $\beta = (\epsilon_p - \epsilon_f / \epsilon_p + 2\epsilon_f)$ que es la polarizabilidad de la partícula en el medio de suspensión, \mathbf{e}_r y \mathbf{e}_{θ} son los vectores unitarios a lo largo y perpendicular a la líneas de centro. La fuerza de un par de partículas está descrita en esta forma para enfatizar que la fuerza de polarización varía con $12\pi \epsilon_0 \epsilon_f (a\beta E)^2$. f_i son funciones adimensionales de ϵ_p / ϵ_f y r/a . Cuando $r \rightarrow \infty$ estas funciones tienden a uno, es decir, la suspensión es diluida. Para valores de ϵ_p / ϵ_f entre 1 y 2, $f_{\parallel} = 1$ e independiente de la separación, siendo una excelente aproximación. [21].

Cuando la línea de centro se encuentra paralela al campo aplicado, hay una fuerza atractiva entre las partículas. Cuando las partículas están alineadas perpendicular al campo aplicado, la interacción es repulsiva. De acuerdo a Halsey [25], existe un ángulo máximo con un valor de 55° entre la línea del campo eléctrico y la de centro entre partículas en el cual hay una fuerza atractiva. Todas estas fuerzas causan una redistribución de partículas cuando se aplica un campo eléctrico a una suspensión con una distribución de partículas al azar. El resultado es una estructura fibrilar en donde los ramales de partículas se observan generalmente alineadas con el campo, como se muestra en la figura V.3.5. Con esta discusión prácticamente estamos justificando la existencia de la formación de estructuras fibrilares las cuales son la causa del incremento en la viscosidad de las suspensiones aquí analizadas.

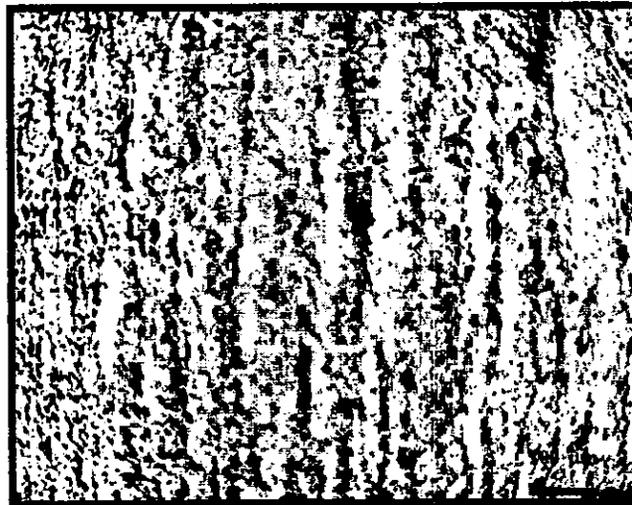


Figura V.3.5. Suspensión aceite silicón 1000-Gel de Sílice de $22.1 \mu\text{m}$.
Para $\phi = 0.026$ y un campo eléctrico de 2 kV/mm de c. d.

3.3. Transición en suspensiones diluidas.

Como se pudo observar anteriormente en las figuras V.3.1, a bajas velocidades de corte y suspensiones diluidas, la viscosidad presenta un decremento y aumento repentino. Este comportamiento lo analizaremos considerando los modelos propuestos por Klingenberg, Zukoski [21,27], y Halsey, Martin, Adolf [28] para explicar como las cadenas de partículas pueden inhibir el flujo en fluidos electro-reológicos, tal como se muestra en la figura V.3.6.

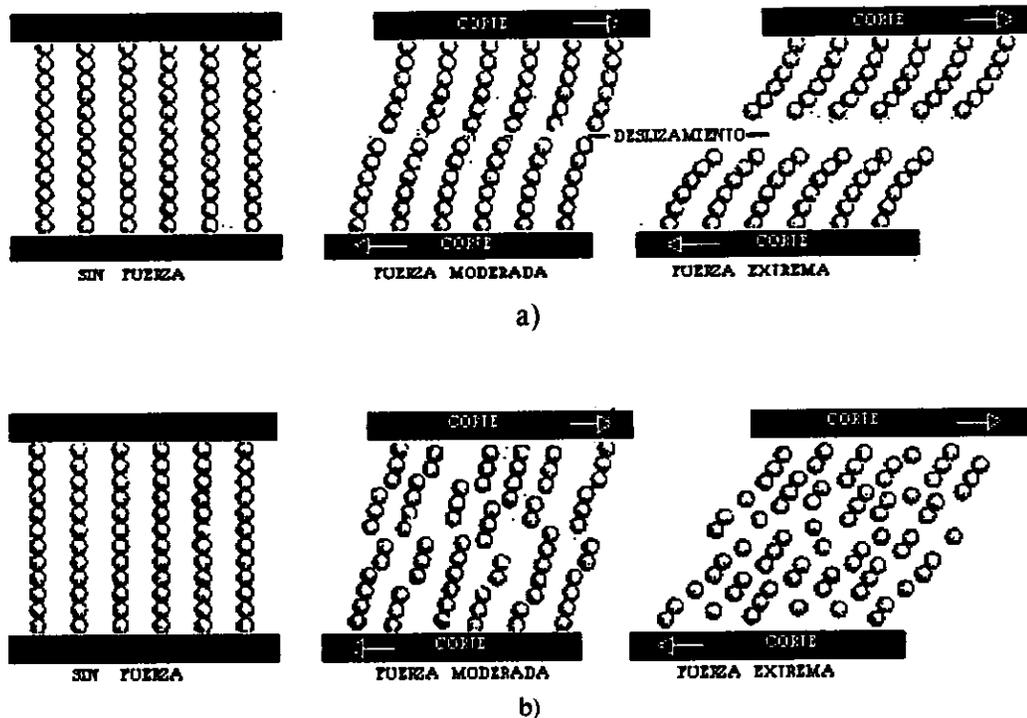


Figura V.3.6. Teorías que describen los cambios en el arreglo espacial de las partículas de una suspensión ER sometida a un campo eléctrico y de corte. a) Klingenberg y Zukoski [27], b) Halsey, Martin y Adolf [28].

En el modelo de Klingenberg y Zukoski las cadenas se doblan y estiran con sus extremos sujetos a los electrodos los cuales transfieren el esfuerzo de corte aplicado. Las cadenas finalmente se rompen en el centro del fluido y la zona denominada de deslizamiento crece cuando la fuerza cortante incrementa. En la teoría de Halsey, Martin y Adolf, las cadenas flotan a través del fluido. Si las columnas están libres de tal forma que pueden girar, las fuerzas atractivas entre partículas tienden a alinear a las columnas perpendicularmente a los electrodos. Con el aumento en la fuerza de corte las cadenas se inclinan y se fragmentan.

En nuestro caso, posiblemente, el comportamiento de las suspensiones sea el propuesto por Halsey. Cuando se aplica el campo eléctrico ocurre la formación de fibrilas. Al incrementar el esfuerzo de corte, las fibrilas se inclinan y rompen, sin embargo, cuando el esfuerzo es ligeramente menor al de cedencia, cabe la posibilidad de que las columnas fragmentadas se junten con su vecina y así sucesivamente (proceso de reconstrucción). Cuando la suspensión es diluida la distancia entre columnas es tan grande que el proceso de reconstrucción es lento y puede observarse en las curvas de flujo como una disminución y aumento repentino en la viscosidad y en el esfuerzo. Si observamos las figuras correspondientes a suspensiones concentradas, podemos ver que la transición previa a la cedencia en las suspensiones diluidas desaparece. Es decir, la separación entre columnas es tan pequeña que el proceso de reconstrucción de fibrilas es demasiado rápido y no puede ser percibido en las curvas de flujo. Solo se observa el rompimiento gradual de las estructuras. Es importante señalar que cuando la suspensión es diluida, su comportamiento es similar al de un plástico de Bingham ya que el rompimiento de las estructuras formadas por las fuerzas de polarización ocurre en forma repentina. Sin embargo, cuando la concentración de las partículas crece, el rompimiento es gradual y prácticamente la forma de la curva esfuerzo-velocidad de corte corresponde a la de un material pseudoplástico. En este último caso el modelo Bingham es incapaz de predecir el comportamiento de la suspensión en la región de precedencia.

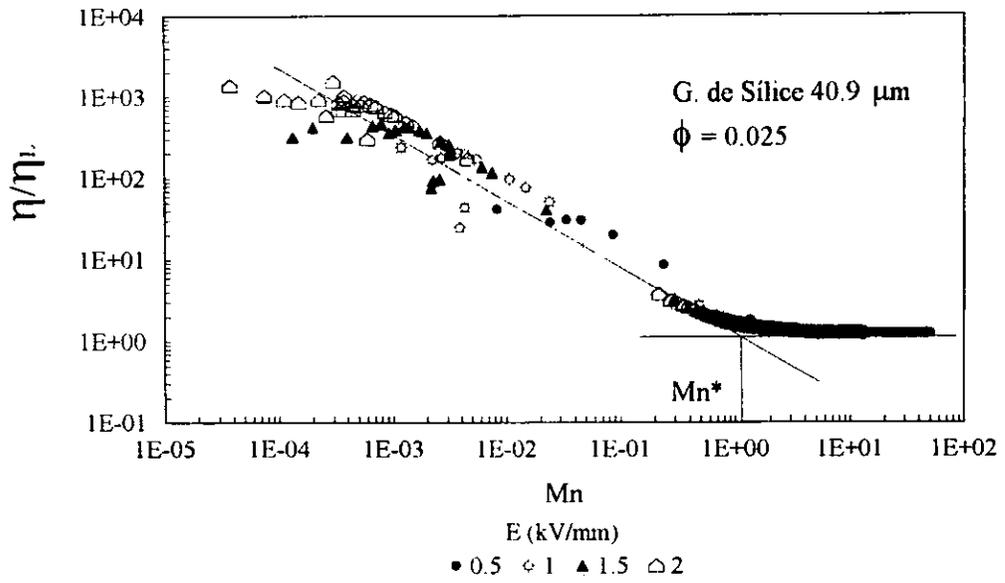
3.4. Efecto de tamaño y concentración de partículas.

Tomando en cuenta la teoría de polarización volumétrica la cual ignora efectos de superficie, las fuerzas de polarización eléctrica tienen su base en las permitividades de la partícula y el líquido. La teoría predice que la viscosidad relativa de una suspensión bajo campo eléctrico es solo una función del número de Mason (M_n), definido como la relación entre la magnitud de las fuerzas viscosas y de polarización, las cuales controlan la microestructura y reología en las suspensiones [25,26]. Dicho número está dado por la siguiente ecuación.

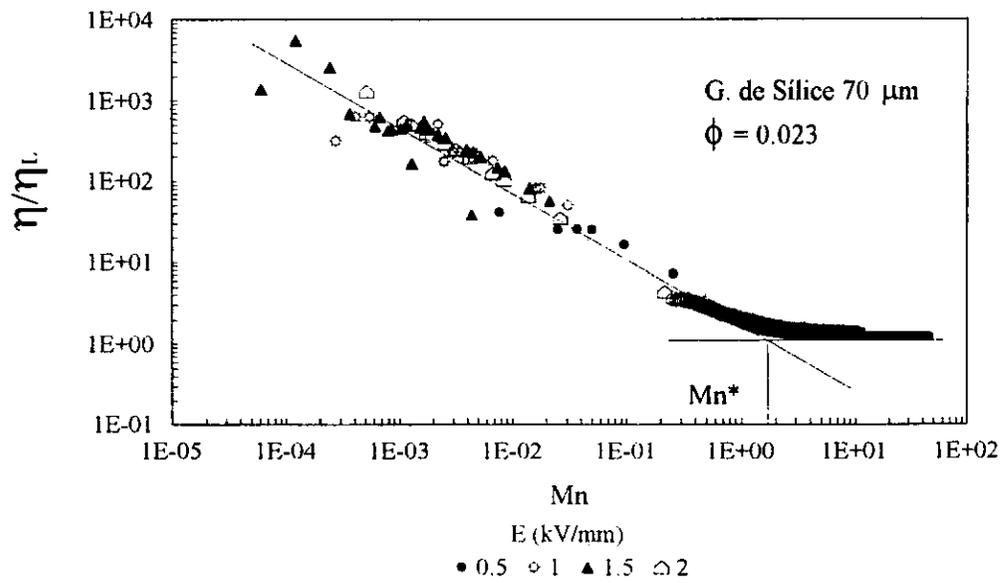
$$M_n = \eta_L \gamma / 2 \epsilon_0 \epsilon_L \beta^2 E^2 \quad (V.3.2)$$

Aquí, η_L es la viscosidad del líquido, γ la velocidad de corte, ϵ_0 la permitividad del espacio libre, ϵ_L la permitividad del líquido y β la polarizabilidad relativa de la partícula, definido como $(\epsilon_P - \epsilon_L)/(\epsilon_P + 2 \epsilon_L)$, finalmente, E es el campo eléctrico.

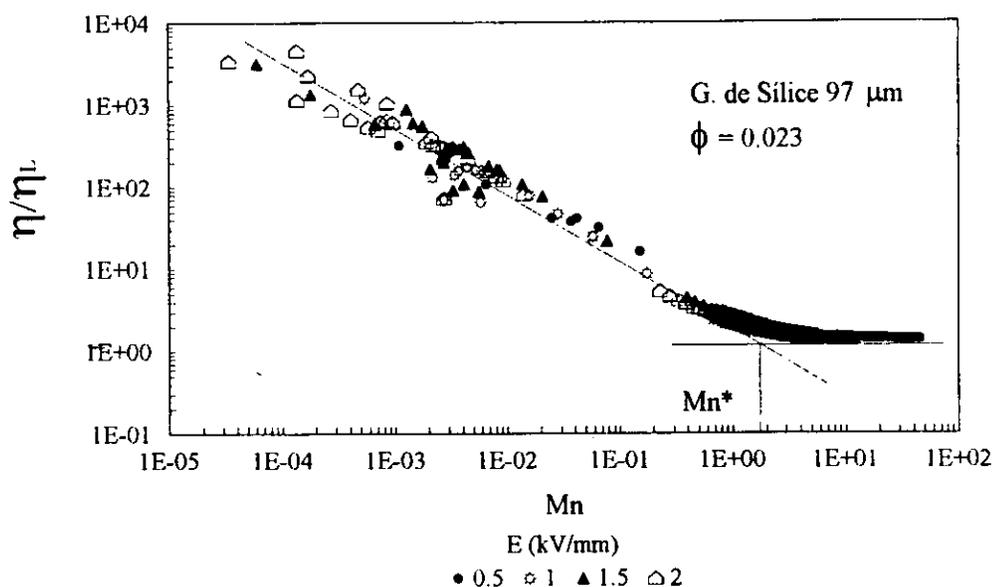
Las figuras V.3.7 a-c, muestran el comportamiento de la viscosidad relativa de las suspensiones a diferentes intensidades de campo eléctrico y tres tamaños de partículas de gel de sílice, como función del número de Mason. En este caso las suspensiones se consideran diluidas con una fracción volumen de 2.5 %.



(a)



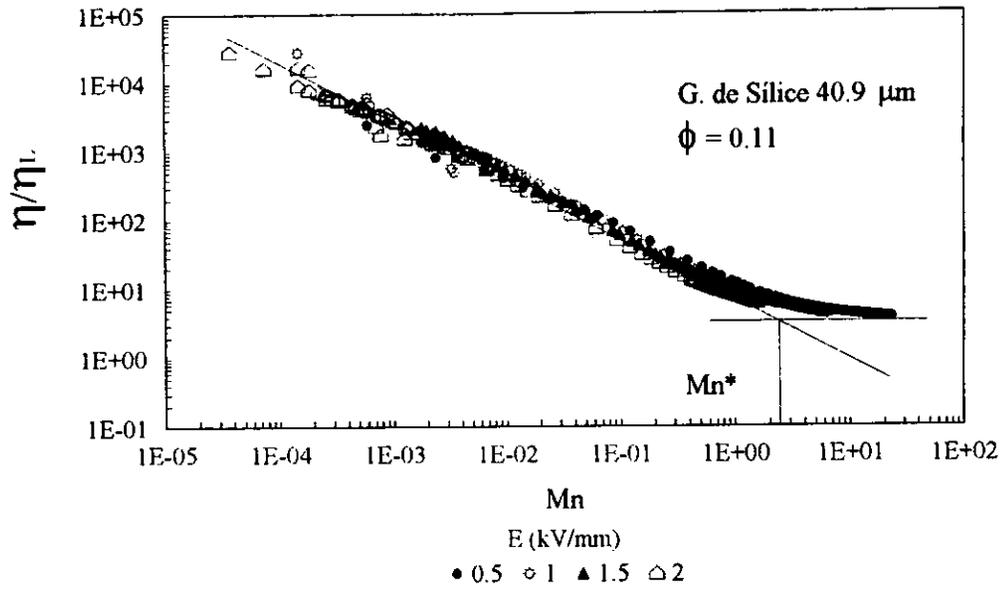
(b)



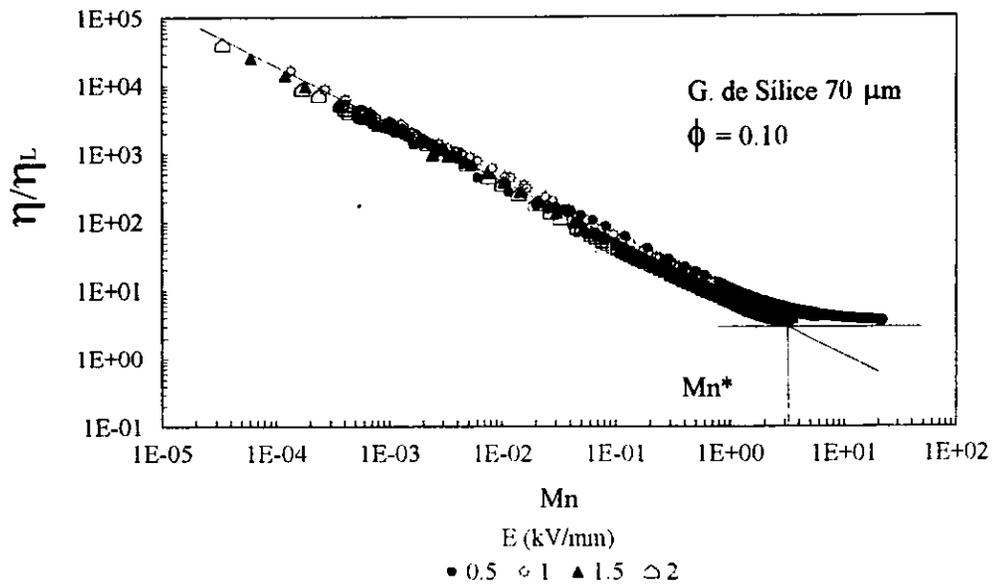
(c)

Figura V.3.7. Viscosidad relativa como función de Mn , mostrando el número de Mason crítico (Mn^*) a diferentes intensidades de campo eléctrico y $\phi = 0.024$ (aprox.): a) 40.9, b) 70 y c) 97 μm .

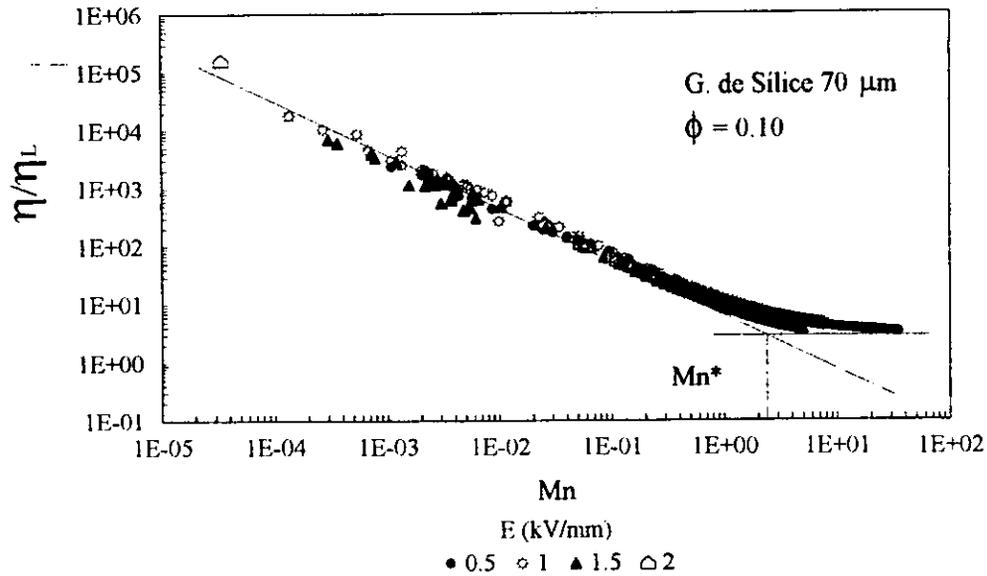
De las gráficas anteriores podemos observar que la viscosidad relativa de las suspensiones diluidas se pueden describir como una simple función del número de Mason, aunque muestran cierta variación. A bajas velocidades de corte las fuerzas de polarización controlan la estructura de la suspensión pero cuando la velocidad de corte se incrementa las fuerzas viscosas se hacen dominantes. A velocidades de corte donde $Mn \gg 1$, la viscosidad de la suspensión se hace independiente del campo aplicado. Basado en este análisis, esperamos que la viscosidad relativa de la suspensión dependa de dos grupos adimensionales, ϕ y Mn . Esta suposición se puede verificar si observamos las gráficas de la figura V.3.8 a-c, en donde nuevamente representamos a la viscosidad relativa de la suspensión como una función de Mn . De ella podemos observar que los datos para una mayor fracción volumen se reducen a una simple curva. Todos los datos muestran una forma similar; con un régimen lineal, una pendiente de -1 , y una curvatura a altos valores de Mn , tendiendo a un valor constante en la viscosidad relativa. Este comportamiento sugiere que, a una fracción volumen dada, la dependencia de las suspensiones ER del corte y del campo eléctrico se puede expresar como una simple función de Mn . Por otra parte, podemos definir un número crítico de Mason (Mn^*) como la intersección de la línea recta con pendiente de -1 y la línea horizontal representando la viscosidad a muy altas velocidades de corte. El valor de Mn^* esta asociado con el rompimiento de la estructura en la suspensión, relacionado de una manera indirecta con el esfuerzo de cedencia de la suspensión. No se observa variación sustancial de Mn^* con el tamaño de partícula, pero sí con la concentración.



(a)



(b)



(c)

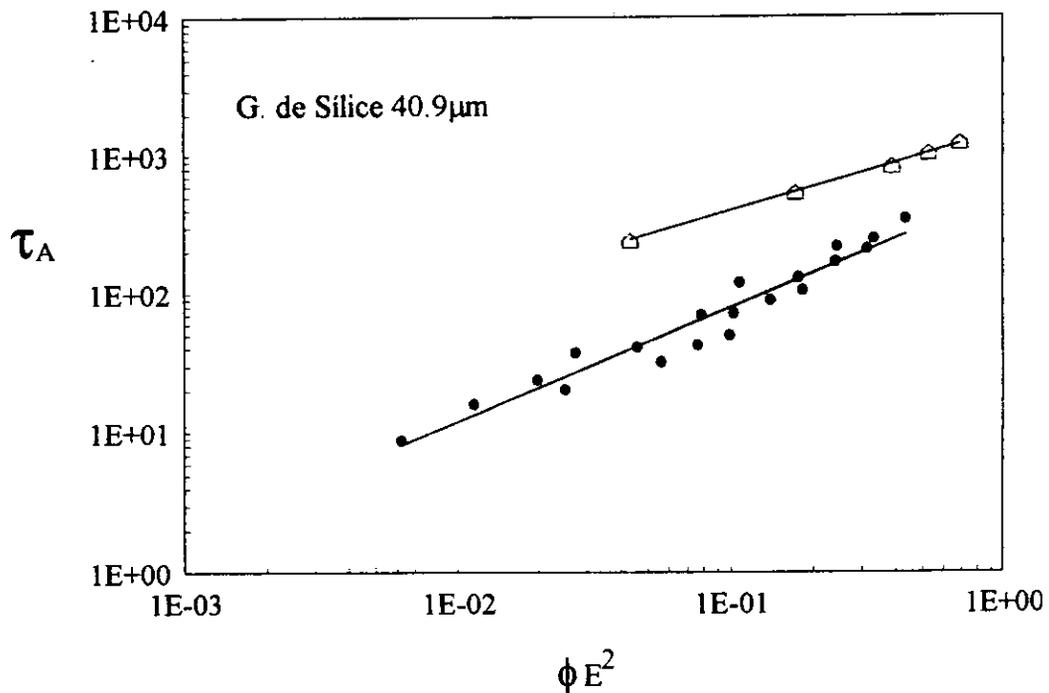
Figura V.3.8. Viscosidad relativa como función de Mn, mostrando el número de Mason crítico (Mn^*) a diferentes intensidades de campo eléctrico y $\phi = 0.1$ (aprox.): a) 40.9, b) 70 y c) 97 μm .

El comportamiento anterior se ha observado en FER basados en polímeros semiconductores[29], inducidos por una corriente alterna, sin embargo, cuando la conductividad de la partícula es muy grande el número de Mason no da una completa descripción de la respuesta electro-reológica del sistema.

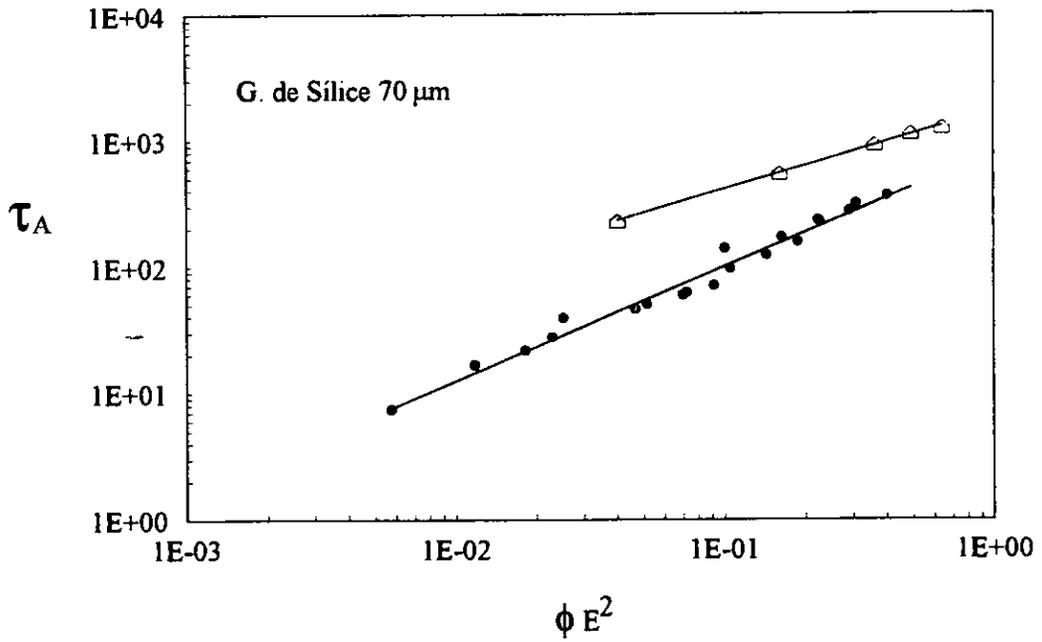
Esfuerzo de cedencia.

Una de las propiedades importantes en los fluidos ER que determinan su aplicación en sistemas de amortiguamiento es el esfuerzo de cedencia. Generalmente, el esfuerzo de cedencia está asociado con el esfuerzo necesario que hay que aplicar a la suspensión bajo campo eléctrico para degradar la estructura fibrilar formada por fuerzas electrostáticas. Varios autores experimentalmente han analizado la relación entre el esfuerzo de corte y el campo eléctrico en corte estable. Klass y Martinek [20], encontraron una relación cuadrática, y Sprecher [31] observó un efecto lineal del campo eléctrico. Es difícil expresar la relación por

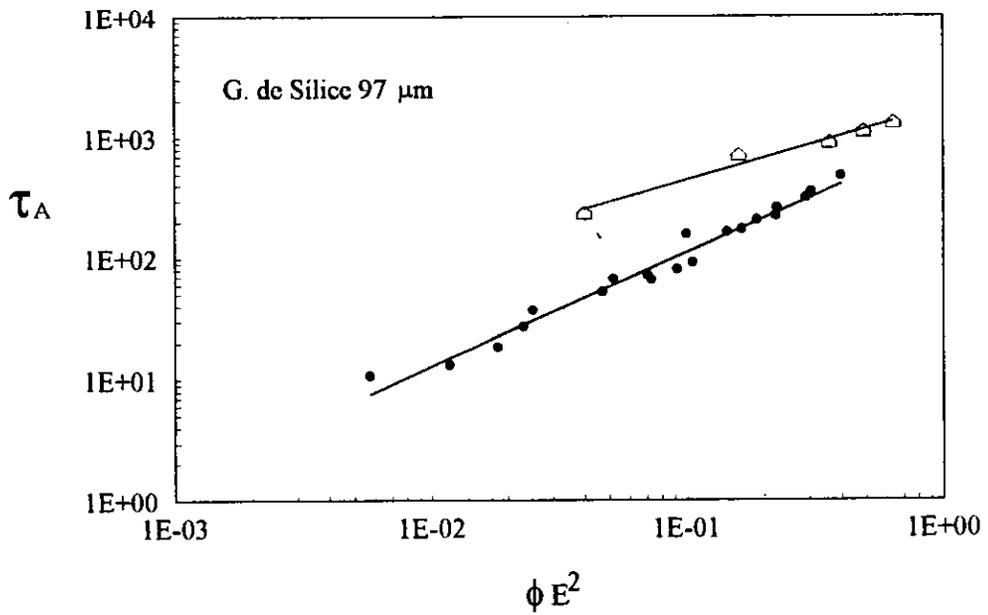
una simple ecuación, especialmente en suspensiones en la cual la estructura de las partículas dispersas está determinada en gran medida por las fuerzas coloidales. Las teorías de Marshall [21] y Klingenberg [28] sobre la estructuración de cadenas debido a fuerzas de polarización volumétrica, predicen que el esfuerzo es proporcional al producto de la fracción volumen de partículas (ϕ) y al cuadrado del campo eléctrico (E^2). Lo anterior significa que el modelo supone cadenas lineales de partículas simples. En un trabajo reciente Otsubo [32], encontró que para suspensiones basadas en sílice ($0.45 \mu\text{m}$) y aceite de silicón, el esfuerzo de cedencia es proporcional a ϕE^2 , para fracciones volumen menor que 0.3. Cuando la concentración es mayor a 0.3, el esfuerzo de cedencia varía con $(\phi E^2)^{2.4}$. La figura V.3.9a-c, muestra el esfuerzo de cedencia dinámico (τ_A) como función de ϕE^2 , para nuestras suspensiones, variando la fracción volumen (0.025- 0.16), y el tamaño de partícula.



(a)



(b)



(c)

Figura V.3.9. Esfuerzo de cedencia dinámico vs. ϕE^2 para una fracción volumen ≤ 0.1 (puntos inferiores) y 0.16 (puntos superiores).

Los esfuerzos de cedencia fueron tomados de las curvas de esfuerzo cuando la velocidad de corte tiende a cero. Todos los puntos para fracciones menores o iguales que 0.1 caen muy cercanamente en una línea recta con una pendiente de 0.9. Los resultados soportan la suposición de que el número de cadenas incrementan linealmente con la fracción volumen. En este caso la ecuación que describe dicho comportamiento esta dado por la ecuación V.3.3.

$$\tau_{\Lambda} = k_1 (\phi E^2)^{0.9} \quad (V.3.3)$$

Cuando la fracción volumen es mayor que 0.1 los valores obtenidos se ajustan bien a una ecuación similar a la anterior solo que el valor de la constante k es mayor y el de la pendiente disminuye. El comportamiento se representa por la ecuación V.3.4

$$\tau_{\Lambda} = k_2 (\phi E^2)^{0.6} \quad (V.3.4)$$

En la ecuación V.3.3. el valor de k_1 es dependiente del tamaño de partícula, siendo de 518 para un tamaño de 40.9 μm , de 788 para 70 μm y de 972 para un tamaño de 97 μm . En la ecuación V.3.4. el valor de k_2 es de 1465 para 40.9 μm , de 1702.7 para 70 μm y finalmente para 97 μm un valor de 1772. Como se mencionó anteriormente, las cadenas cubren el espacio entre electrodos, se rompen en el centro y se reconstruyen con la cadena vecina del electrodo opuesto. Por lo tanto, es imposible que en suspensiones concentradas todas las partículas se alineen en cadenas de igual longitud y espesor.

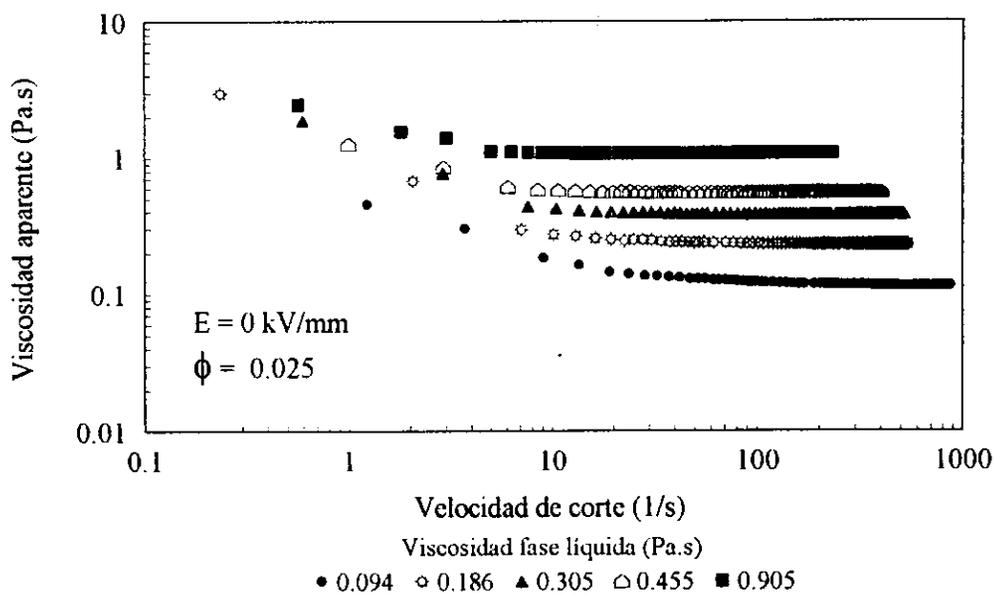
El aumento en el valor de la constante k con el tamaño de partícula y la fracción volumen puede ser atribuido a la interacción de muchas partículas o de muchas cadenas. Es importante señalar que Otsubo [32], encontró que para suspensiones concentradas el comportamiento del esfuerzo de cedencia varia con $(\phi E)^{2.4}$. El incremento en el valor del exponente se lo atribuye a la posible formación de estructuras reticuladas (tipo red), debido a la presencia de segmentos de cadena aislados que pueden interactuar con cadenas totalmente formadas. En gran medida esto puede ser valido si consideramos que Halsey [25] menciona que existe una fuerza atractiva entre partículas pero de menor magnitud a un ángulo de 35° entre la dirección del campo y la posición de la partícula. La posible discrepancia entre los resultados de Otsubo [32] y los presentados aquí, probablemente se deban a la diferencia de tamaño y forma de partícula empleadas.

4. EFECTO DE LA VISCOSIDAD DE LA FASE LIQUIDA

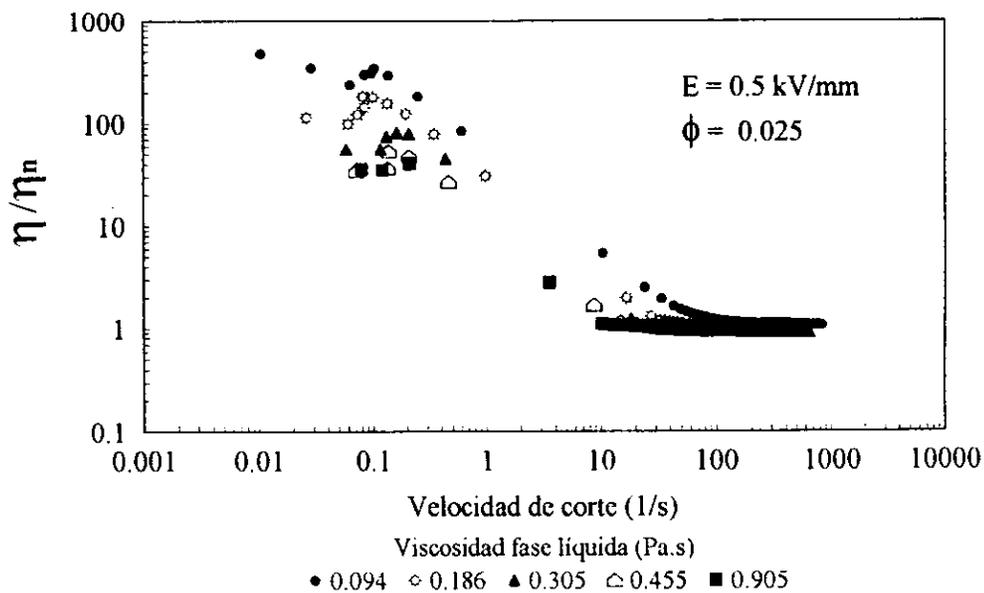
Uno de los factores importantes en la funcionalidad de los FER es la viscosidad de la suspensión, ya que de ello depende su fluidez. En la literatura [33], se menciona que el efecto de la viscosidad de la fase líquida en un FER sobre la magnitud de la respuesta electro-reológica es mínimo. Esto no implica que el esfuerzo total del sistema sea independiente de la viscosidad de la fase líquida. Sin embargo, es un factor determinante en el tiempo de respuesta del FER [33,35].

Considerando lo anterior en esta sección se analiza el efecto de la viscosidad de la fase líquida sobre el comportamiento reológico de suspensiones bajo diferentes intensidades de campo eléctrico. En este contexto, recientemente Filisko [36], menciona que la viscosidad del fluido determina la magnitud de la pendiente en una curva esfuerzo-deformación y que el flujo se debe al deslizamiento del fluido activado en las paredes y/o a lo larga de planos internos. Por lo tanto, el esfuerzo de cedencia se puede incrementar con el simple uso de un fluido de mayor viscosidad, pero esto llevaría a un FER menos efectivo. Esto indica que la viscosidad del fluido base afecta la dificultad con la que los planos internos de fluido se deslizan uno sobre otro. Esto sugiere que la viscosidad de la fase líquida debe ser pequeña par obtener mayor viscosidad en la suspensión a grandes campos eléctricos. Este último trabajo realza la importancia de este estudio.

Las figuras V.4.1 a-c, muestran el comportamiento de la viscosidad relativa como función de la velocidad de corte para suspensiones diluidas con diferente viscosidad en la fase líquida. La figura V.4.1a, representa el caso cuando las suspensiones no tienen la influencia del campo eléctrico. En forma general el comportamiento es del tipo adelgazamiento en corte en todos los casos, indicando la posible presencia de aglomerados, los cuales se rompen al incrementar la velocidad de corte. A velocidades de corte mayores prácticamente la diferencia en la viscosidad se debe a la diferencia en la viscosidad del aceite de silicón. Cuando las suspensiones se someten a la influencia de un campo eléctrico, la viscosidad relativa de las suspensiones decrece con la velocidad de corte. En este caso, dicho comportamiento se debe a la ruptura de las estructuras fibrilares formadas por las fuerzas de polarización. El comportamiento es similar en todo el intervalo de campos eléctricos evaluados. Un hecho importante es que la viscosidad relativa es inversamente proporcional a la viscosidad del aceite de silicón. Si tomamos en cuenta el planteamiento realizado por Filisko[36], la suspensión formada con un aceite de mayor viscosidad presenta un menor incremento en la magnitud de la respuesta electro-reológica. En este caso el fenómeno está asociado con la rapidez con la que se desplazan las partículas para formar una estructura estable. Esto se confirma observando la forma de la curva correspondiente al silicón de menor viscosidad, en donde la curva es continua, lo que implica un rompimiento gradual de la estructura. En los otros casos el rompimiento de la estructura es repentino ya que las curvas muestran una discontinuidad en un intervalo de velocidades de corte $1-10 \text{ seg}^{-1}$.



(a)



(b)

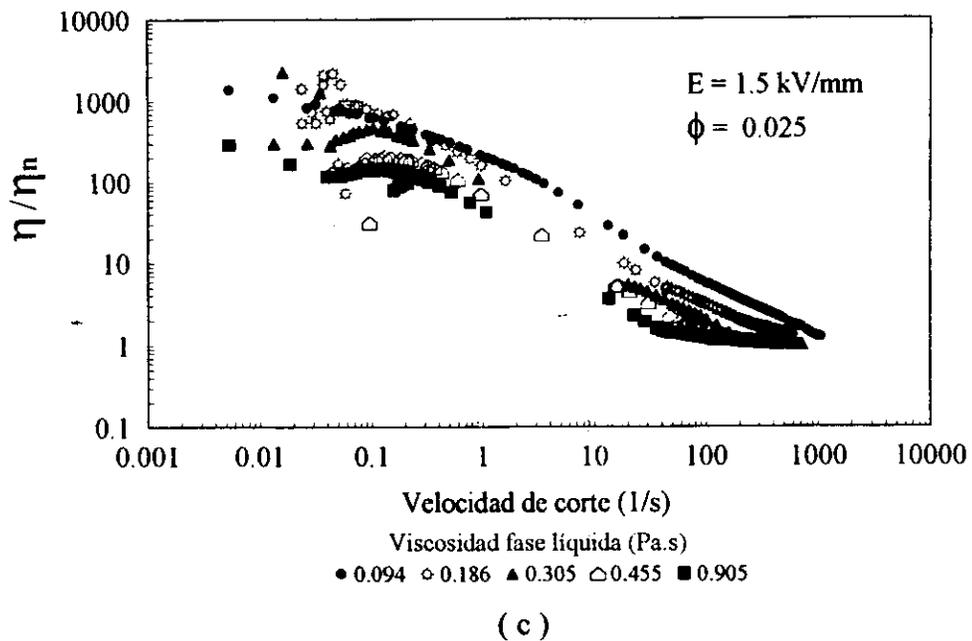
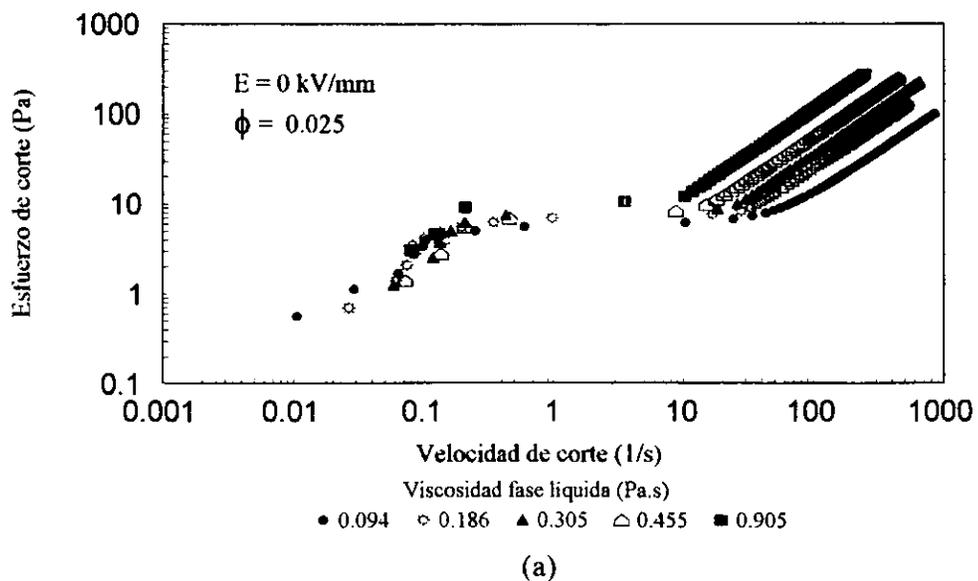
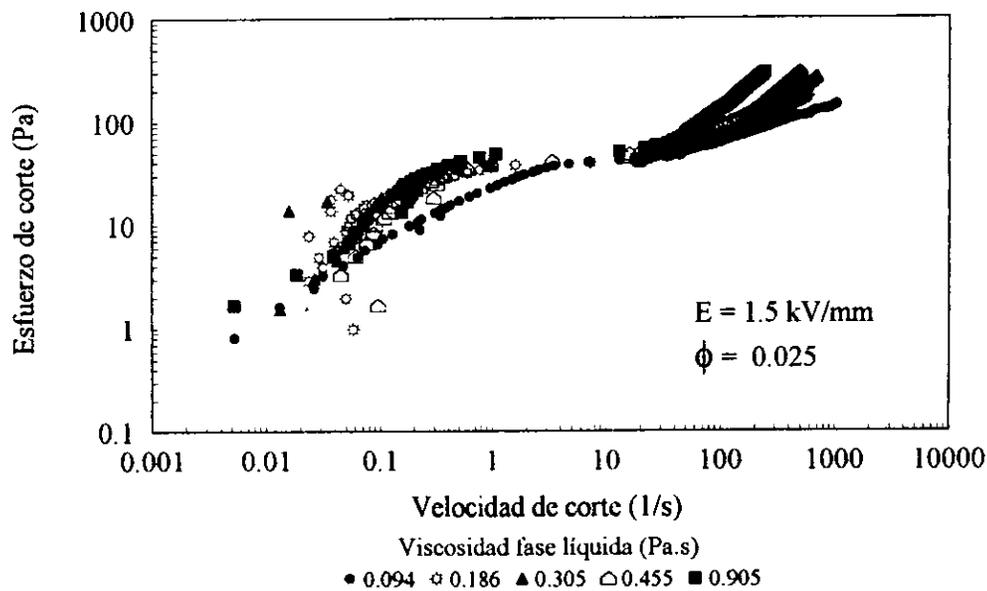


Figura V.4.1. Viscosidad relativa vs velocidad de corte, para suspensiones diluidas y diferente viscosidad en la fase líquida.

El incremento en el esfuerzo con la viscosidad de la fase líquida se muestra en las gráficas representadas por las figuras V.4.2.a-b. De ellas podemos confirmar la hipótesis planteada por Filisko [36], que un incremento en la viscosidad de la fase líquida de una suspensión, da como resultado un mayor esfuerzo de cedencia.

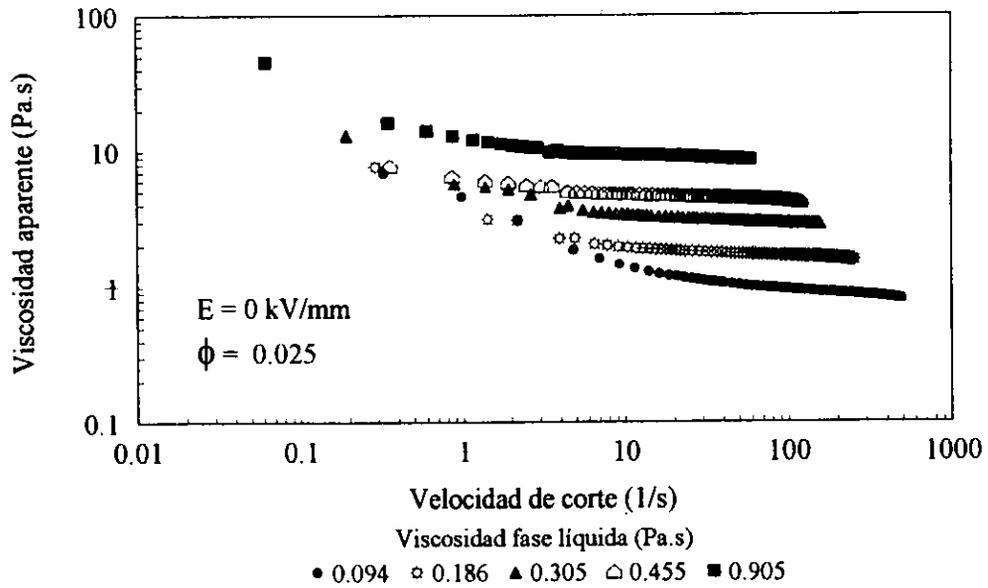




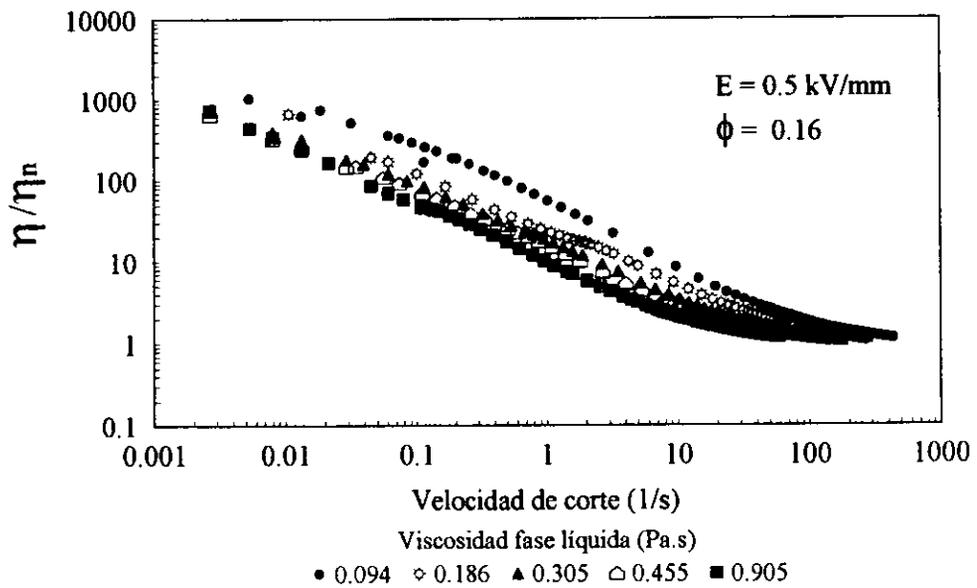
(b)

Figura V.4.2. Esfuerzo de corte vs. velocidad de corte para suspensiones diluidas, con diferente viscosidad en la fase líquida.

Las figuras V.4.3.a-c muestra el comportamiento de la viscosidad relativa cuando las suspensiones se consideran concentradas. Prácticamente el comportamiento es del tipo pseudoplástico en todos los casos, sin embargo, en ausencia de campo eléctrico (figura V.4.3. a), la suspensión compuesta por un aceite de silicón de menor viscosidad muestra un comportamiento de adelgazamiento en corte más pronunciado. Esto probablemente se deba a la formación de agregados en forma reticular que necesitan un mayor esfuerzo para romperlos. Cuando se aplica un campo eléctrico de menor magnitud (figura V.4.3.b) podemos observar que el comportamiento newtoniano prevalece a menores velocidades de corte en aquellas suspensiones compuestas por un aceite de silicón de baja viscosidad. Al aumentar la magnitud del campo eléctrico en ningún caso se observa el comportamiento newtoniano en el intervalo de velocidades de corte evaluadas. En suspensiones diluidas (probablemente en concentradas pase lo mismo) la fuerza de interacción entre partículas debida a la fuerzas de polarización son mayores que las fuerza hidrodinámicas causantes de la ruptura de las estructuras. Lo anterior se vería reflejado en los valores del número de Mason. Es decir, Mn es directamente proporcional a la viscosidad de la fase líquida de un FER. Para confirmar esta hipótesis las figuras V.4.4. a-b, muestran el comportamiento de la viscosidad relativa como una función del número de Mason Mn , para suspensiones diluidas (fig. V.4.4.a) y suspensiones concentradas (fig. V.4.4.b).



(a)



(b)

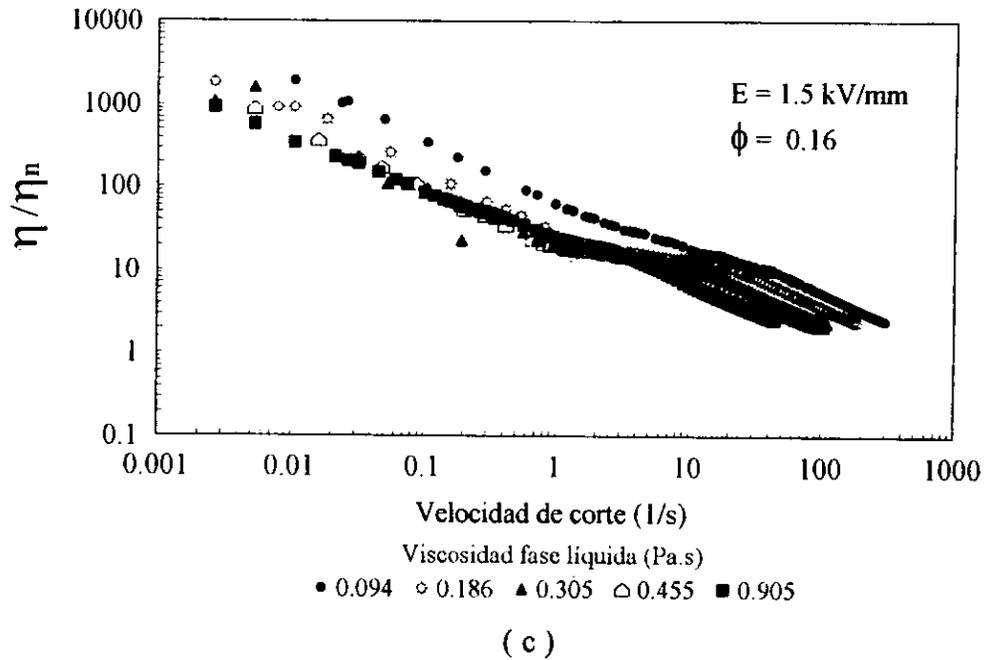
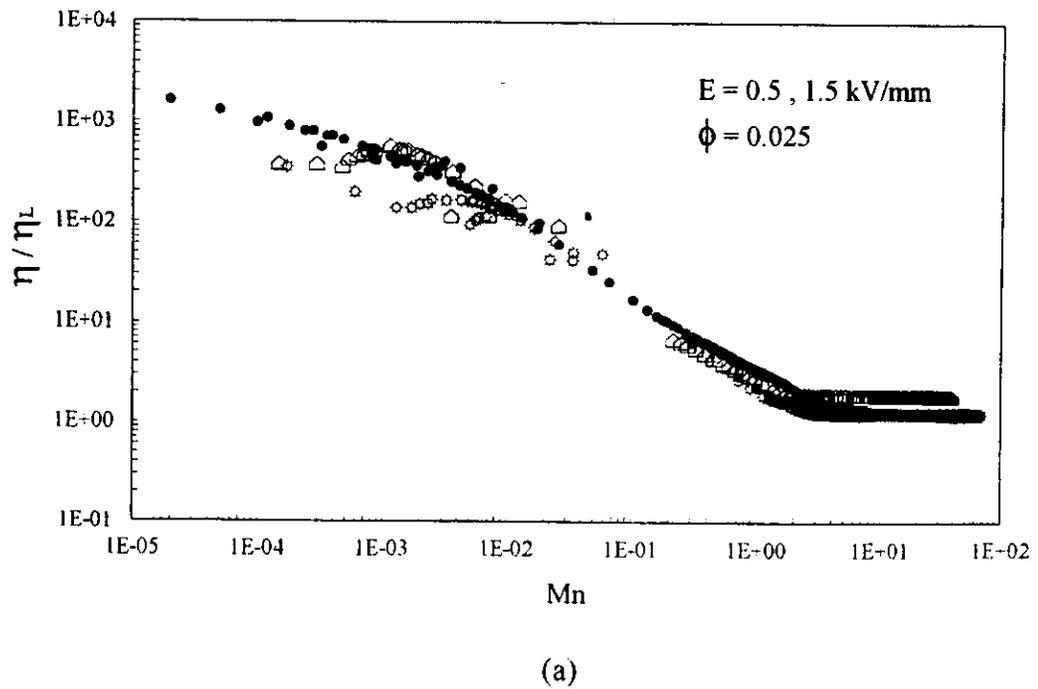
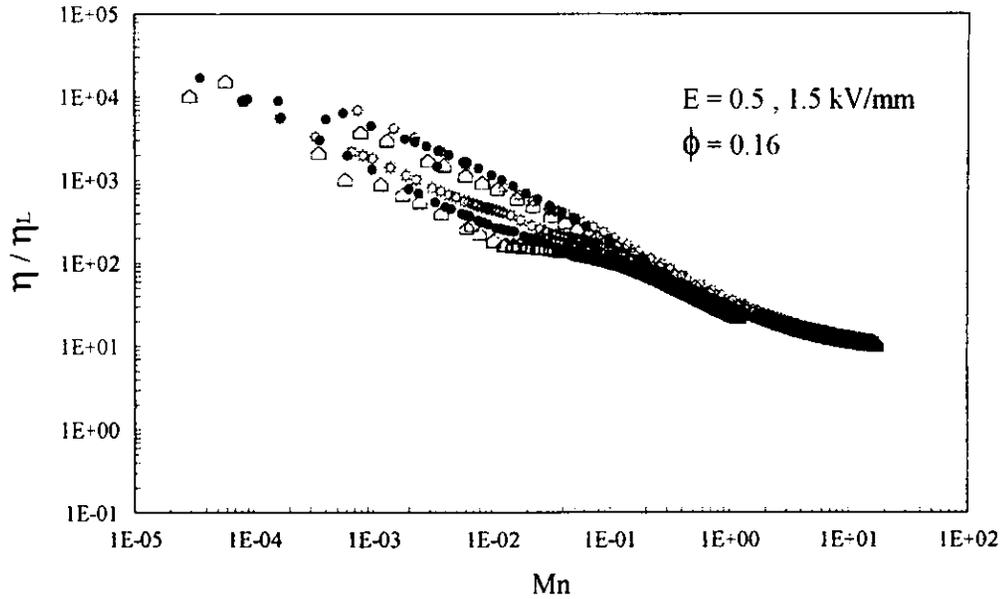


Figura V.4.3. Viscosidad relativa vs. velocidad de corte para suspensiones concentradas, compuestas por aceites de silicón de diferente viscosidad.





(b)

Figura V.4.4. Viscosidad relativa vs Mn para suspensiones: a) diluidas y b) concentradas con diferente viscosidad en la fase líquida.

El esfuerzo de cedencia como función del producto ϕE^2 , para suspensiones con una fracción volumen de 0.025 y diferente viscosidad en la fase líquida, se muestra en la figura V.4.5. El esfuerzo de cedencia se incrementa linealmente con ϕE^2 . Sin embargo, cuando la suspensión tiene mayor viscosidad en su fase líquida, se observa un ligero aumento en el esfuerzo de cedencia. Esto, no significa que la contribución al esfuerzo sea completamente debido a una mejor arreglo estructural de las partículas en la suspensión bajo campo eléctrico. La ecuación general que describe el comportamiento es de la forma expresada en la ecuación V.4.1.

$$\tau_A = k (\phi E^2)^\alpha \quad (\text{V.4.1})$$

El valor de k y α dependen de la viscosidad de la fase líquida. Los resultados muestran que α tiende a decrecer con un aumento en la viscosidad del fluido. Si tomamos en cuenta la hipótesis de Otsubo [32], (en la cual un valor de $\alpha > 1$, lo atribuye a la formación de una estructura del tipo red y cuando tiene un valor igual a la unidad las partículas forman cadenas simples), podríamos decir que para un valor de $\alpha < 1$, probablemente se tengan cadenas incompletas y altamente sensibles al esfuerzo aplicado. En nuestro caso el valor de α varía de 0.9-0.8. Esto significa que un valor mayor en la viscosidad del fluido base no favorece la formación de

cadenas completas a bajas fracciones volumen de partículas, razón por la cual la magnitud de la respuesta ER se afecta negativamente.

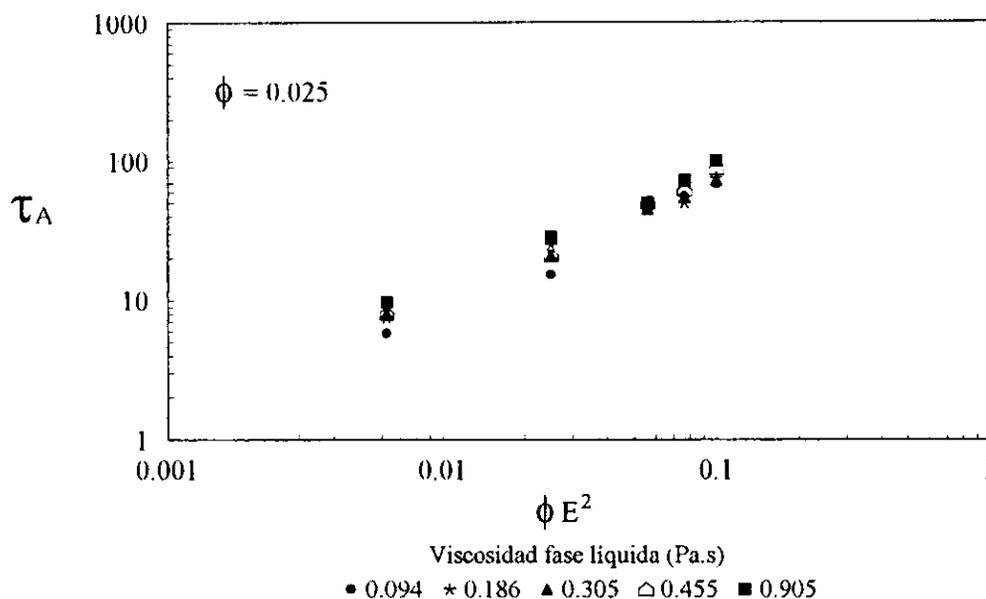


Figura V.4.5. Esfuerzo de cedencia como función de ϕE^2 , para suspensiones diluidas con diferente viscosidad en la fase líquida.

La figura V.4.5. describe el comportamiento del esfuerzo de cedencia dinámico como función del producto de la fracción volumen por el cuadrado del campo eléctrico. Podemos observar que el esfuerzo incrementa con la fracción volumen, la viscosidad de la fase líquida y la magnitud del campo aplicado. En este caso la ecuación que describe dicho comportamiento es similar a la V.4.1., pero el valor de la constante k incrementa con la viscosidad desde 658 hasta 1053, respectivamente. Del comportamiento observado podemos decir que la constante k es fuertemente dependiente de la viscosidad de la fase líquida y el valor del exponente está relacionado con el arreglo espacial de las partículas. En suspensiones diluidas el valor de α varía entre 0.9-0.8. Para suspensiones en donde la interacción entre partículas es importante α no se ve afectada y tiene un valor de 0.7 en todos los casos. Este último hecho nos indica que en suspensiones concentradas, el arreglo espacial de las partículas es independiente de la viscosidad de la fase líquida y de la intensidad del campo aplicado. Nuestros resultados muestran la importancia de la viscosidad de la fase líquida de un FER sobre la magnitud de la respuesta de éste. Sin embargo, no se le ha dado la suficiente importancia a este aspecto.

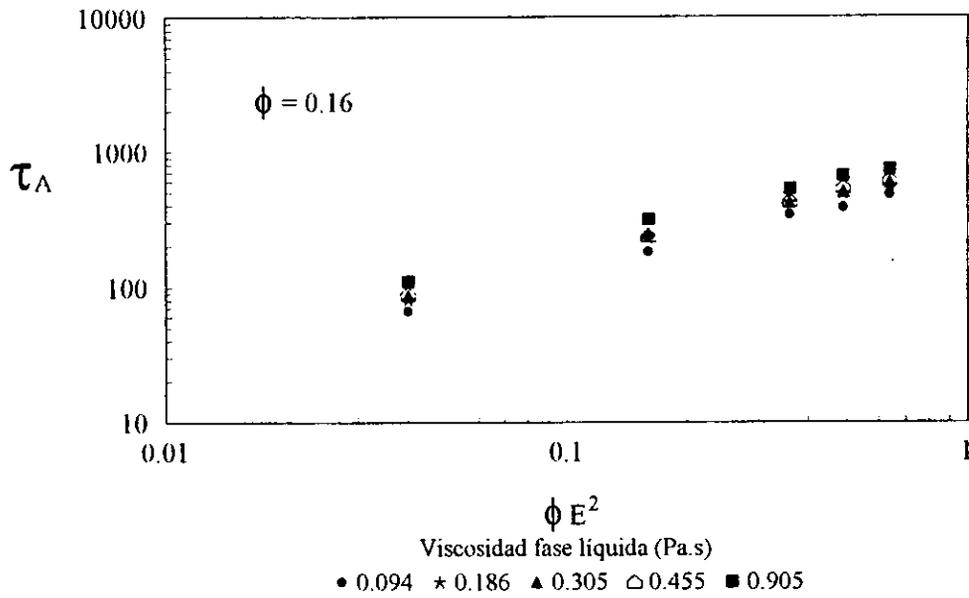


Figura V.4.5. Esfuerzo de cedencia como función de ϕE^2 , para suspensiones concentradas con diferente viscosidad en la fase líquida.

5. Efecto de las propiedades dieléctricas de la fase líquida.

El efecto electro-reológico se presenta debido a una estructuración de las suspensiones en racimos de fibras inducida eléctricamente, formados por la agregación de partículas. Generalmente hay una competencia entre la tendencia a formar fibrilas y su rompimiento debido a fuerzas hidrodinámicas cuando el fluido esta sujeto a corte [22]. No hay duda que las fuerzas electrostáticas son las responsables de la atracción entre partículas sólidas. Los mecanismos físico-químicos, no están del todo claros. La agregación de las partículas se ha adscrito a su polarización causada por una diferencia entre las permitividad de la fase líquida y de las partículas sólidas. Cuando la permitividad de la partícula ϵ_p es mayor que la permitividad del líquido ϵ_L , las partículas se atraen y tienden a formar cadenas alineadas en dirección a las líneas de campo eléctrico [23,37]. Sin embargo, esta explicación no ha sido satisfactoria para el caso de campos eléctricos inducidos por una corriente directa (c.d) o a bajas frecuencias, en donde la distribución de campo esta controlada por las propiedades de conducción de ambas fases [38-42]. Ahora parece ser que el efecto ER se debe a la diferencia en la conductividad de ambas fases para c.d. y bajas frecuencias, y por la diferencia en la permitividad a campos con altas frecuencias. En el caso de c.d. no es necesario que la partícula tenga una conductividad volumétrica, sino una conductividad superficial. Cuando existe una diferencia de conductividad en ambas fases, el resultado es una acumulación de cargas libres en la interfase, dando lugar a una polarización interfacial o efecto Maxwell-Wagner [22].

Considerando las diferentes opiniones de la comunidad científica con respecto a este fenómeno, en esta sección se examina el comportamiento de las suspensiones variando la relación entre la conductividad y permitividad de la fase sólida y líquida, aplicando campos eléctricos inducidos por una c.d. Consideraciones cualitativas [41], sugieren que para que exista un efecto ER, es necesario que tanto la permitividad como la conductividad de la partícula sea mayor que la del líquido. Nosotros esperamos que exista un valor óptimo en la relación ϵ_p/ϵ_L y en σ_p/σ_L para el cual el efecto ER sea máximo. Tomando en cuenta lo difícil de encontrar fluidos los cuales tengan igual viscosidad pero diferente conductividad y permitividad seleccionamos un grupo que nos permita estudiar las variables antes mencionadas. El comportamiento en flujo lo describiremos como la variación en la viscosidad relativa, es decir, la viscosidad de la suspensión bajo campo entre la de la suspensión sin campo), como una función de la velocidad de corte. En la tabla V.6.1 se resumen las características de los materiales aquí evaluados.

Las figuras V.5.1. a-d muestra el comportamiento de la viscosidad relativa de suspensiones diluidas como función de la velocidad de corte, variando la relación entre la permitividad y conductividad de la fase sólida y líquida. Podemos observar que en todo el intervalo de velocidades de corte evaluadas el comportamiento reológico es del tipo adelgazamiento en corte. Como en los otros casos, dicho comportamiento se debe a la ruptura de las estructuras formadas por la polarización de las partículas en el medio.

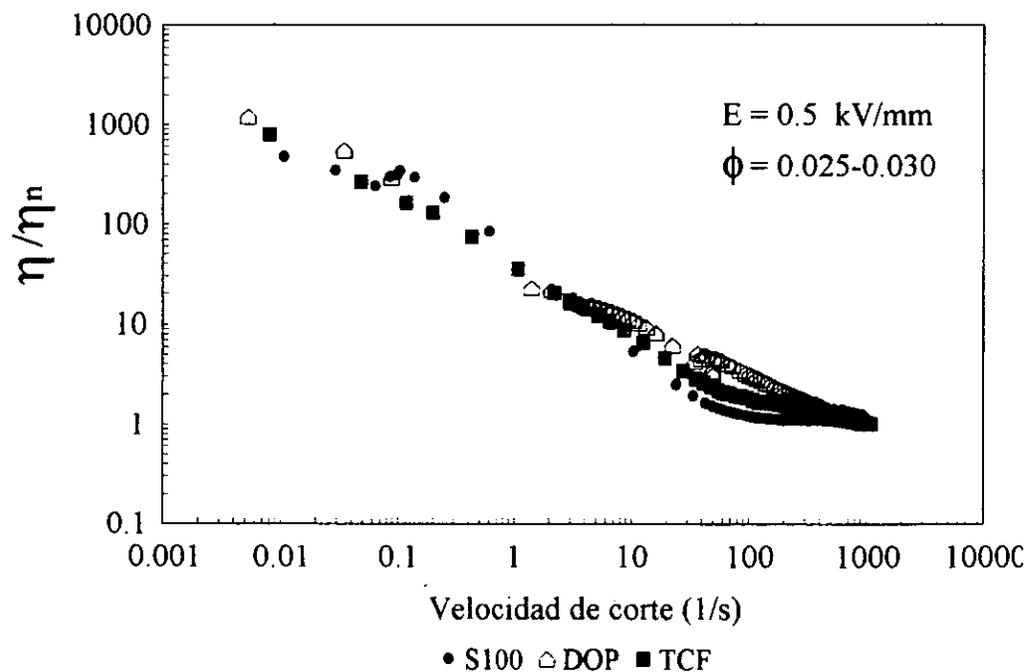
Tabla V.5.1

Características de la fase líquida

PROPIEDAD	S100	DOP	TCF
ϵ_L	2.4	4.63	6.09
σ_L (S/cm)	5.07E-15	15.9E-12	9.7E-10
ϵ_P/ϵ_L	4.54	2.35	1.8
σ_P/σ_L	6232.7	1.987	0.033

$$\epsilon_P = 10.9$$

$$\sigma_P = 3.16 \text{ E } -11 \text{ S/cm.}$$



(a)

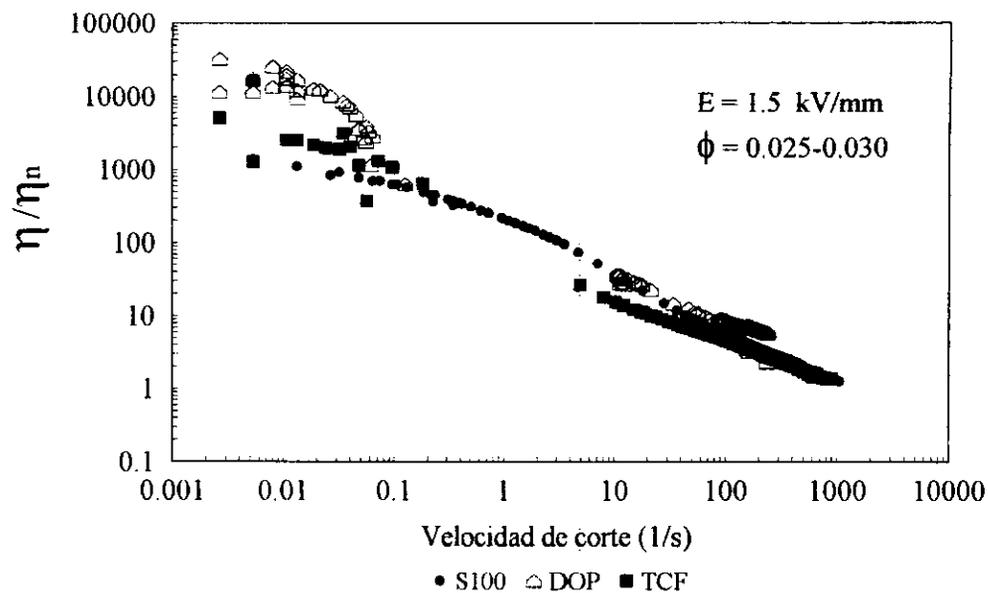
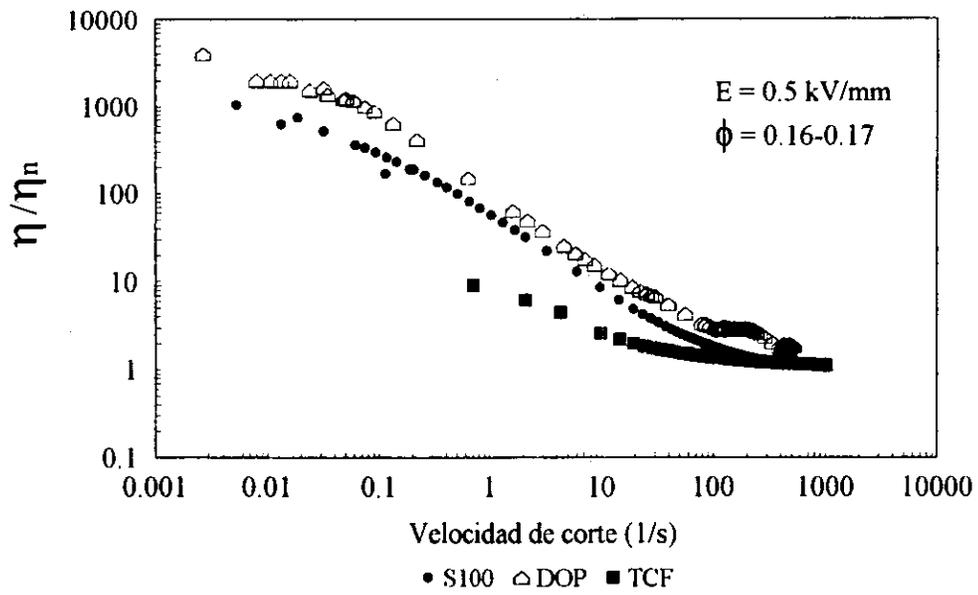


Figura V.5.1. Viscosidad relativa vs velocidad de corte, para suspensiones diluidas con diferentes propiedades eléctricas en la fase líquida.

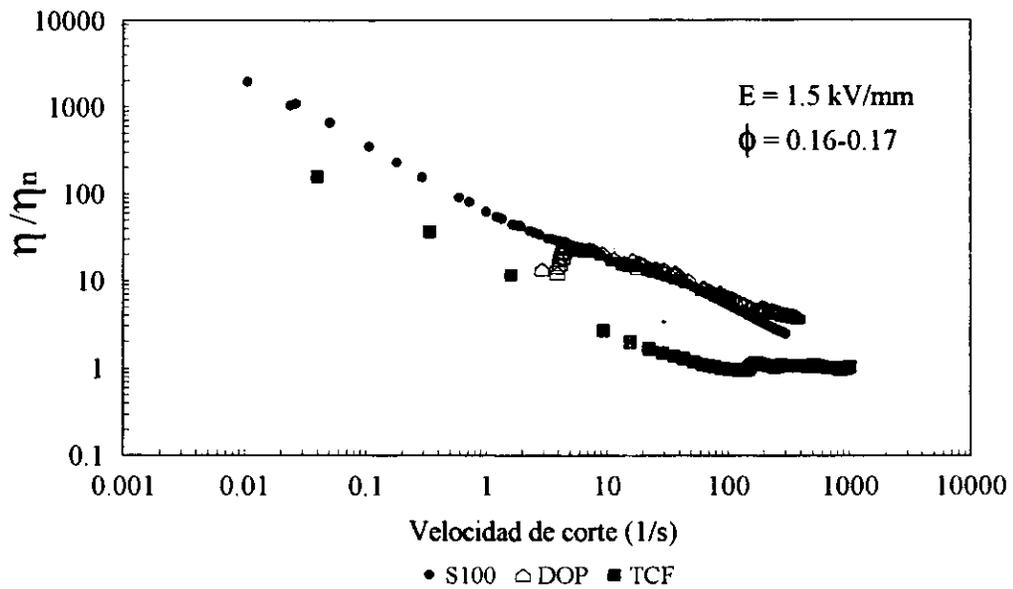
Cuando incrementamos la magnitud del campo eléctrico, la suspensión basada en el fluido de mayor permitividad y conductividad presenta una menor respuesta electro-reológica. Si observamos la tabla V.5.1., la relación entre la permitividad de la partícula y la del fluido TCF ligeramente es mayor que la unidad. Esto significa que en esa suspensión la respuesta ER debe ser pequeña. Por otra parte, si observamos los valores cuando comparamos las propiedades conductoras de la suspensión se espera que la compuesta por el TCF presente un efecto ER negativo ya que el valor de dicha relación es mucho menor que la unidad. Mas adelante presentaremos las curvas de flujo para los sistemas.

Al aumentar la concentración de partículas, ver figura V.5.2. a-b, observamos un incremento en la respuesta electro-reológica de las suspensiones. Sin embargo, de nuevo la suspensión basada en el fluido TCF presenta valores menores en la viscosidad relativa. Este efecto es significativo cuando se incrementa la magnitud del campo eléctrico.

La figura V.5.3. a-c. representa el comportamiento de la viscosidad aparente de cada una de las suspensiones a diferentes intensidades de campo eléctrico.

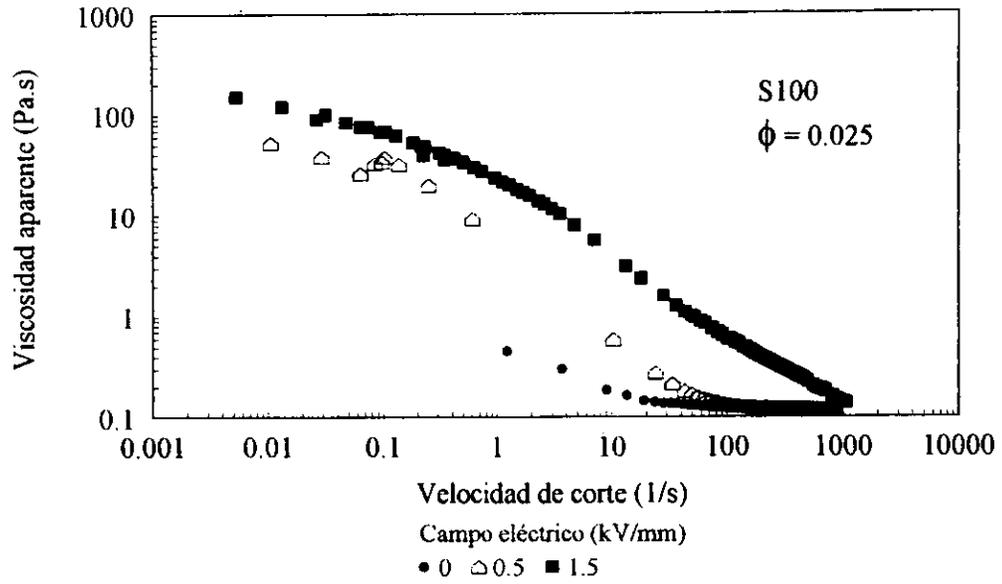


(a)

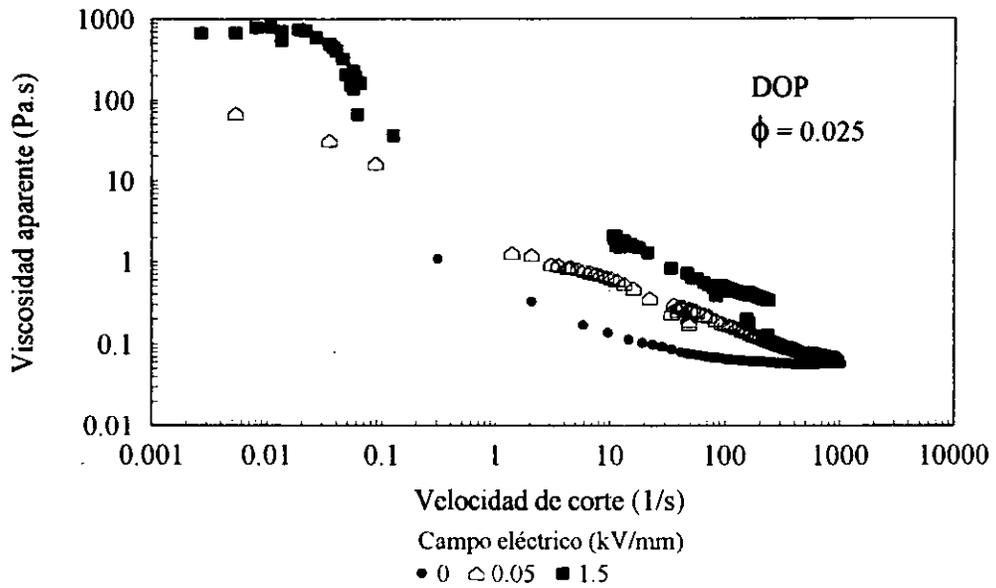


(b)

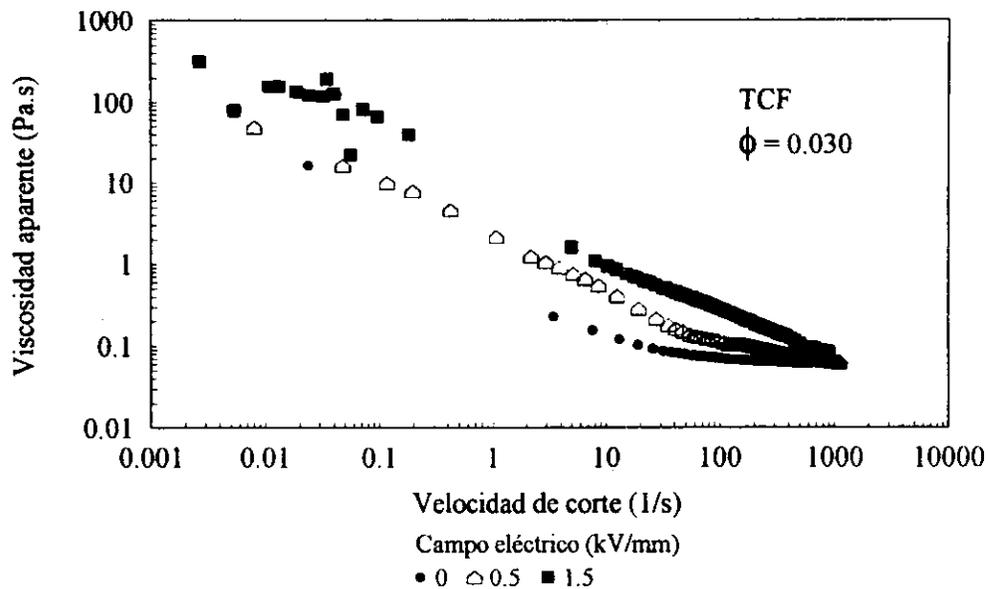
Figura V.5.2. Viscosidad relativa vs velocidad de corte, para suspensiones concentradas con diferentes propiedades eléctricas en la fase líquida.



(a)



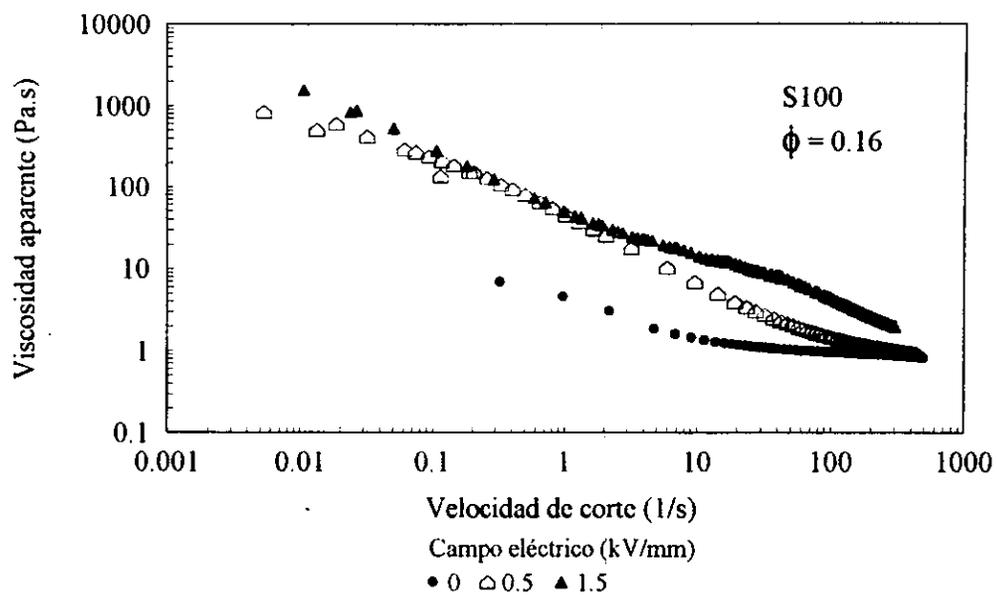
(b)



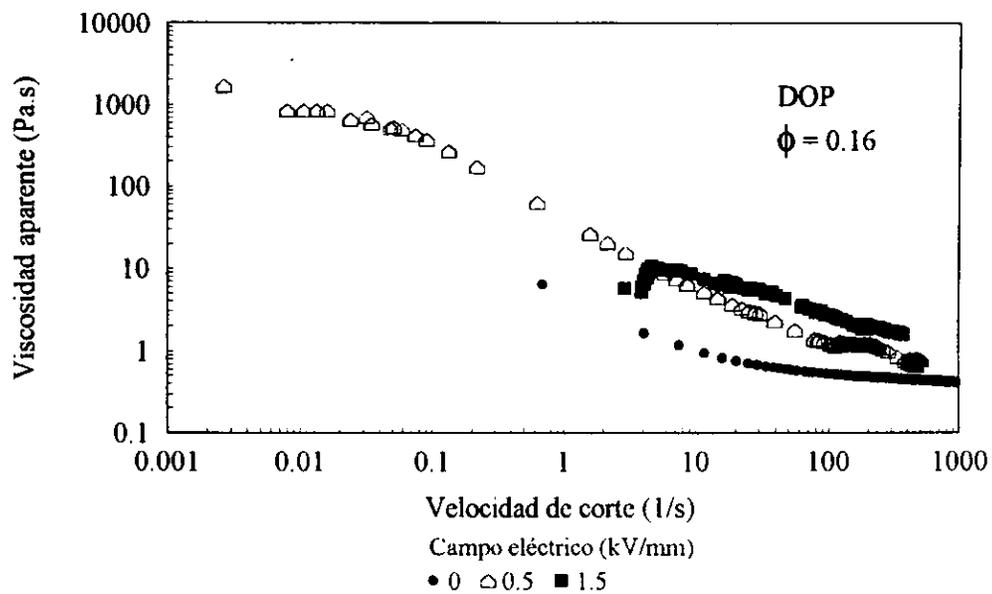
(c)

Figura V.5.3. Viscosidad aparente vs. velocidad de corte para suspensiones con diferente característica eléctrica en su fase líquida.

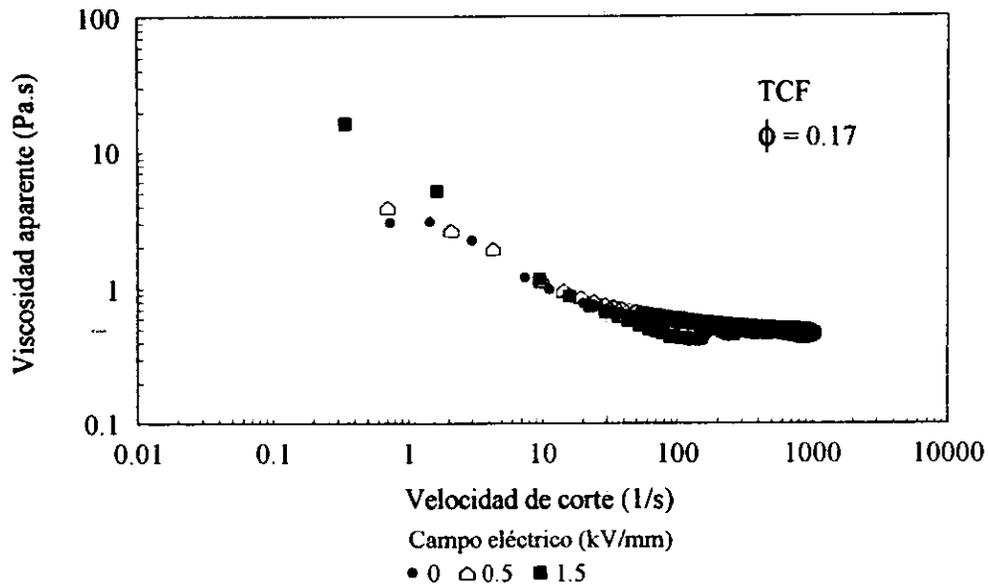
De la figura anterior, podemos visualizar que en todos los casos la viscosidad aparente de las suspensiones diluidas se incrementa con el campo eléctrico. Por otra parte, cuando la permitividad del fluido base crece, la estructura se ve afectada con la velocidad de corte, dado que la curva de viscosidad presenta una discontinuidad repentina en un intervalo amplio de velocidades de corte. Los resultados nos indican que el efecto ER bajo las condiciones aquí evaluadas, se debe a la polarización de las partículas originada por la diferencia en permitividades de ambas fases, aun cuando el campo eléctrico es inducido por una corriente directa. Para confirmar nuestra hipótesis en la figura V.5.4. se muestra la viscosidad aparente para las suspensiones anteriores pero a una mayor concentración tal que se puede considerar que las interacciones entre partículas son importantes. Las figuras confirman la hipótesis anterior dentro del intervalo de velocidades de corte y campo eléctricos evaluados. Sin embargo, la suspensión basada en TCF a altas concentraciones y campos no muestra una respuesta ER importante, lo cual se esperaba considerando sus características eléctricas. Para este caso en particular, durante las evaluaciones reológicas se presentaron problemas debido a alta conductividad de la suspensión. También se pudo visualizar el viaje de partículas hacia el electrodo estático, originado por la presencia de un proceso electroforético. Dicho fenómeno no ha podido ser considerado en los modelos hasta hoy planteados.



(a)



(b)



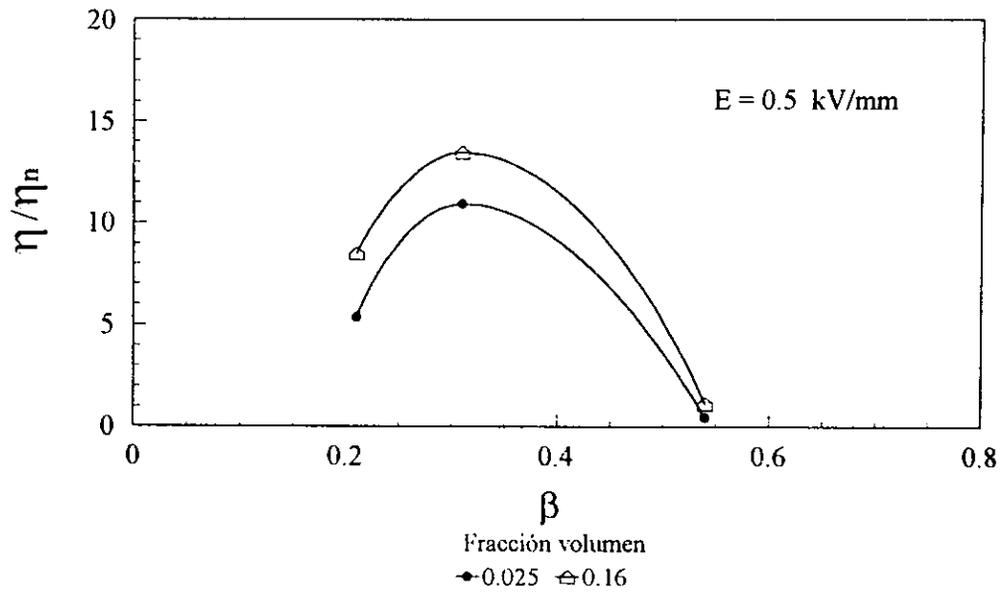
(c)

Figura V.5.4. Viscosidad aparente vs velocidad de corte para suspensiones concentradas, con diferentes propiedades eléctricas en la fase líquida.

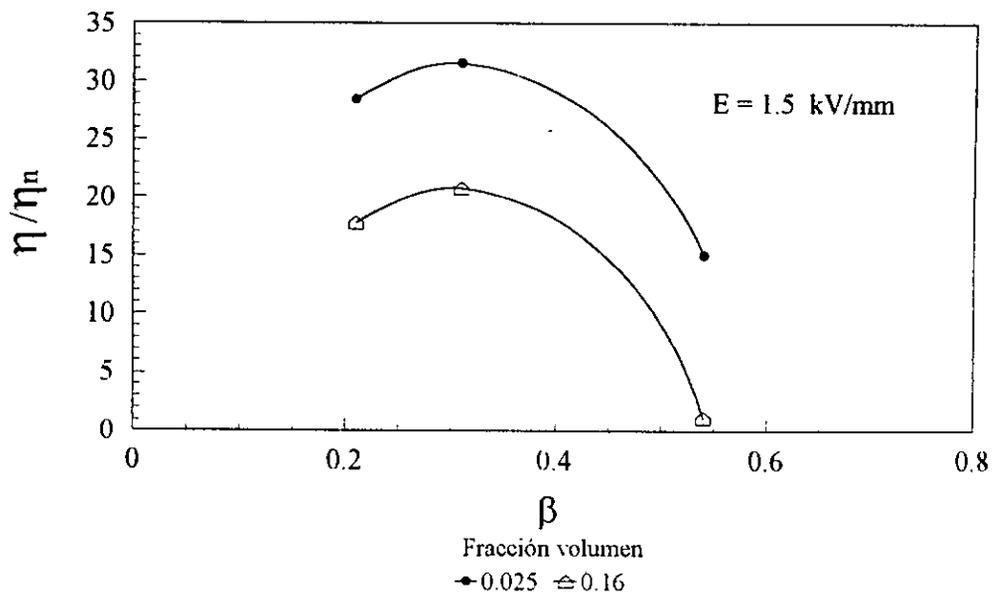
Finalmente, la figura V.5.5 representa el comportamiento de la magnitud de la respuesta ER como función del coeficiente de polarización β definido como [22,37].

$$\beta = (\epsilon_P - \epsilon_L) / (\epsilon_P + 2 \epsilon_L) \quad (V.5.1)$$

El coeficiente β es una medida de la polarizabilidad de la partícula en el medio de suspensión en la presencia de un campo eléctrico. La diferencia en la permitividad de ambas fases favorecería la separación de cargas en la partícula, la cual da lugar a un momento dipolar μ , proporcional al producto de $\epsilon_0 \epsilon_L \beta$. La figura V.5.5. a-b, muestra el argumento anterior. También se observa un máximo en la viscosidad relativa en todos los fluidos estudiados, para un valor de β alrededor de 0.3. Comportamiento similar se reportó previamente [40]. Por otra parte, a altas concentraciones y campos, la conductividad de las suspensiones se hace importante en la magnitud de la respuesta ER (figura V.5.5.b).



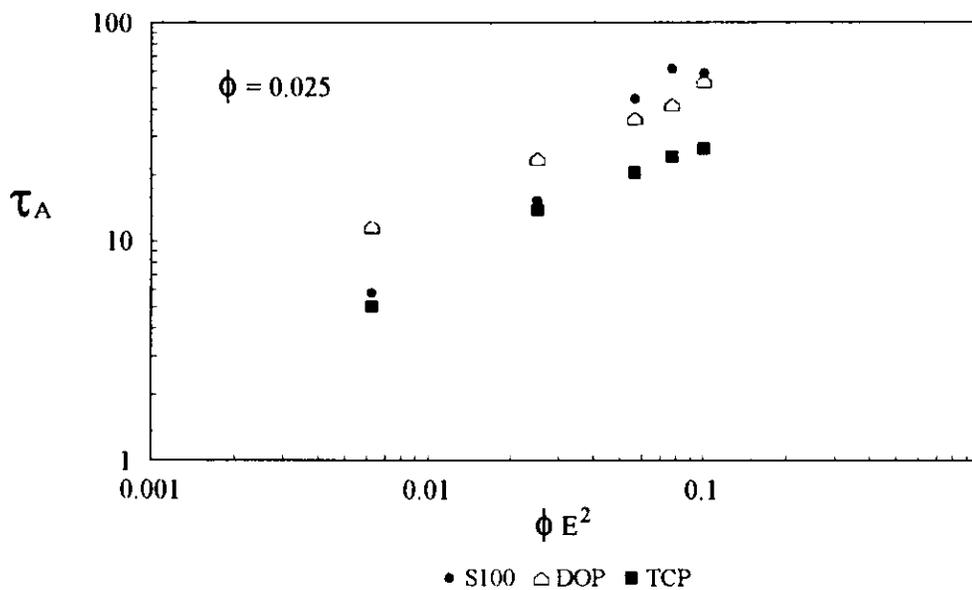
(a)



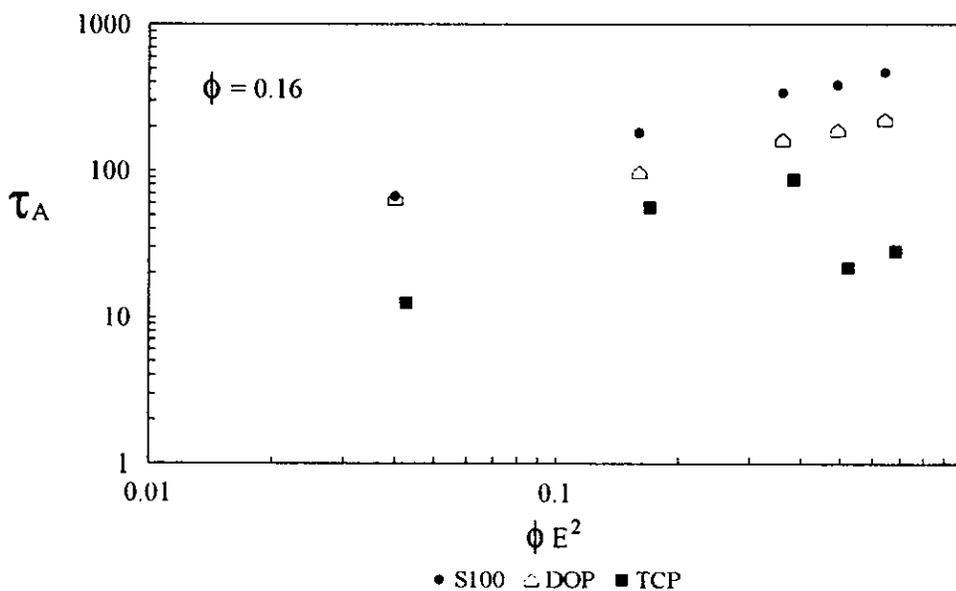
(b)

Figura V.5.5. Viscosidad relativa vs. coeficiente de polarización β , para suspensiones diluidas y concentradas variando la permitividad de la fase líquida.

Otro factor importante que se ve afectado por la permitividad del fluido es el esfuerzo de cedencia de la suspensión. Para determinar su efecto, la figura V.5.6. a-b muestra el esfuerzo de cedencia en función del termino ϕE^2 , para suspensiones diluidas y concentradas.



(a)



(b)

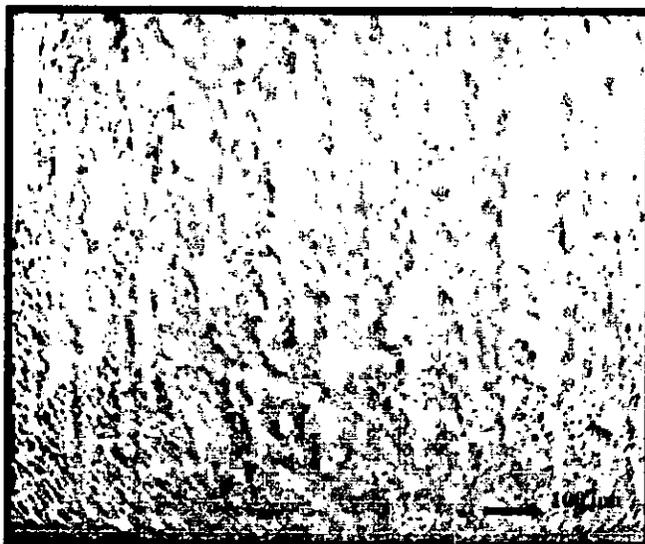
Figura V.5.7. Esfuerzo de cedencia como función de ϕE^2 , para suspensiones con diferente permitividad en su fase líquida.

La permitividad de la fase líquida afecta sustancialmente al esfuerzo de cedencia de una suspensión ER. Su comportamiento se puede describir por una ecuación del tipo potencial de la forma descrita en por la ecuación V.5.2.

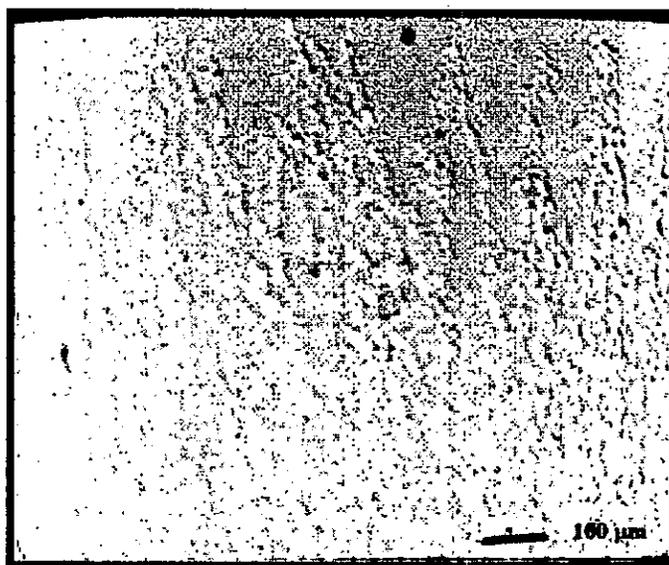
$$\tau_A = k (\phi E^2)^\alpha \quad (\text{V.5.2})$$

En los sistemas evaluados, el valor de α se ve afectado significativamente por la permitividad de la fase líquida del FER, disminuyendo desde 0.9 a 0.6 en suspensiones diluidas y para concentradas de 0.7 a 0.3. Por lo tanto, la estructura o arreglo espacial de las partículas que componen un FER es altamente dependiente de la permitividad de la partícula. A valores muy pequeños de α la estructura no sería fibrilar, posiblemente esto nos indique la posible migración de las partículas hacia el electrodo estático. El fenómeno anterior puede ser del tipo electroforético.

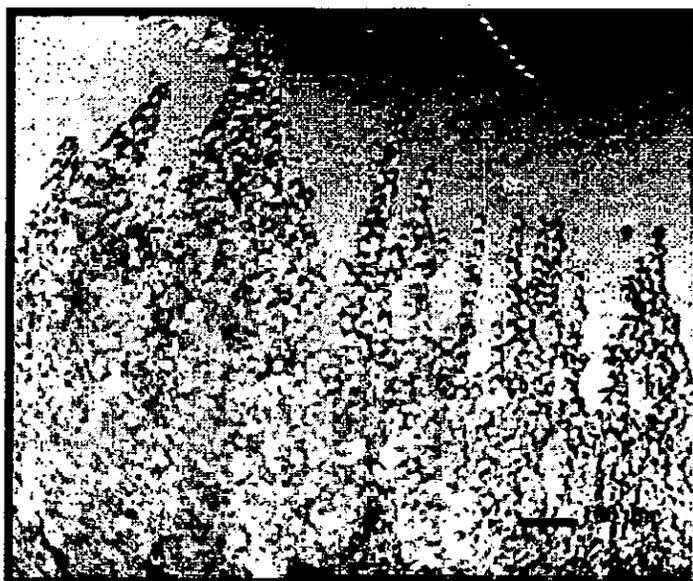
Con la finalidad de poder validar la hipótesis anterior, se obtuvieron fotografías de las suspensiones anteriores en estado diluido. Los resultados se muestran en la figura V.5.8. a.c. La intensidad de campo aplicado inducido por una corriente directa fue 0.5 kV/mm



(a) S100



(b) DOP



(c) TCF

Figura V.5.8. Arreglo espacial de partículas en función de la permitividad de la fase líquida de un FER bajo c.d.

Las fotografías anteriores confirman la hipótesis de que la permitividad de la fase líquida de un FER modifica sustancialmente el arreglo espacial de las partículas cuando están sometidas a un campo eléctrico inducido por una corriente directa. A determinados campos un arreglo espacial como en el caso b, favorece la magnitud de la respuesta ER, sin embargo, la estructura presentada por una suspensión de baja permitividad (figura a) es más estable bajo esfuerzo de corte. Como consecuencia el esfuerzo de cedencia también se ve afectado por un incremento en la permitividad del líquido. Este trabajo fue previamente reportado.

6. Modelo planteado para FER's.

La mayoría de los modelos hasta hoy desarrollados [22] presentan ciertas deficiencias para describir completamente el comportamiento reológico de FER's, Algunos solo describen a ciertas fracciones volumen [28], otros consideran tamaños de partícula en el régimen Browniano [29,41], y otros toman en cuenta sólo las características dieléctricas de los sistemas [38,39]. Para el desarrollo de nuestro modelo consideramos que el comportamiento se puede describir como un modelo plástico de Bingham y por otro lado que la suspensión después de la cedencia se comporta en forma similar a una en ausencia de campo eléctrico. Esta hipótesis nos lleva a la correlación entre dos ecuaciones. Una es la ecuación general de Bingham (ec. V.6.1) y la otra (ec. V.6.2) desarrollada para nuestros sistemas en ausencia de campo eléctrico, la cual es parecida a la de Krieger-Dougherty.

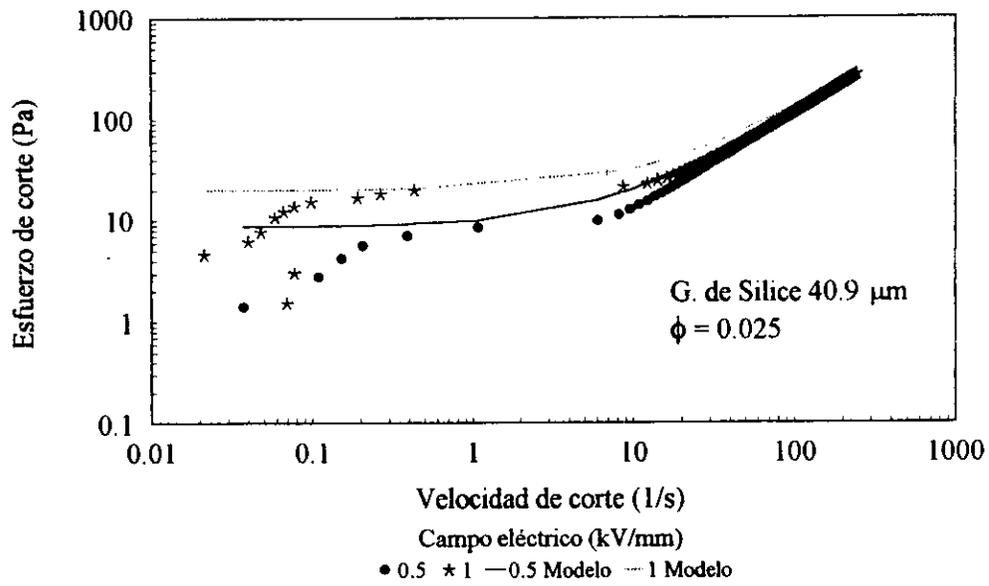
$$\tau = \tau_A + \eta_n \gamma \quad (\text{V.6.1})$$

$$\eta_n / \eta_o = (1 - \phi / \phi_{\text{máx}})^{-R} \quad (\text{V.6.2})$$

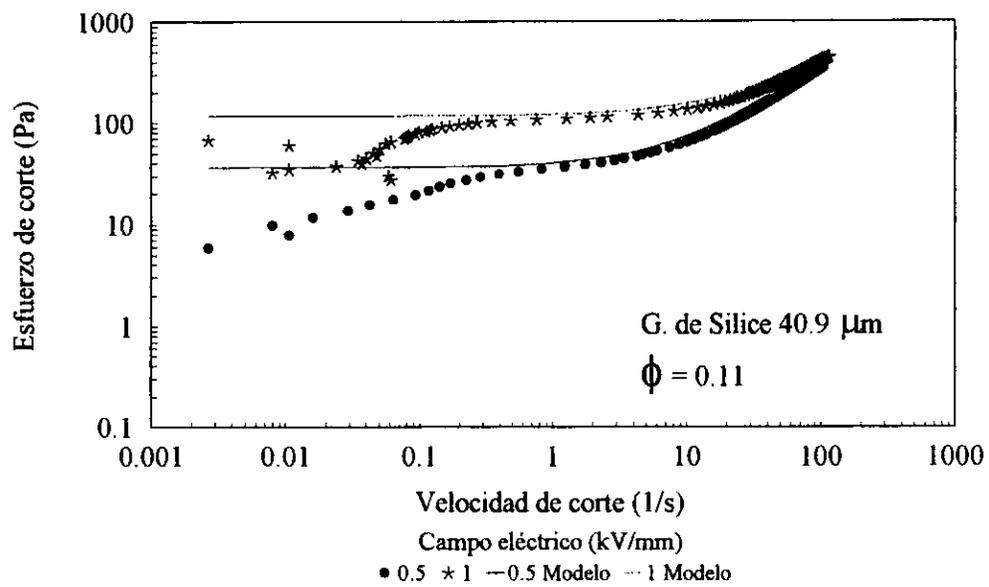
Despejando η_n de la ecuación V.6.1, y sustituyendo en la V.-6.2, obtenemos una ecuación constitutiva para nuestras suspensiones ER.

$$\tau = \eta_n \gamma (1 - \phi / \phi_{\text{máx}})^{-R} + \tau_A \quad (\text{V.6.3})$$

La figura V.6.1. a-b, muestra el comportamiento del esfuerzo en función de la velocidad de corte para suspensiones diluidas y concentradas, variando el campo aplicado. Podemos observar que en gran medida el modelo planteado describe el comportamiento de nuestras suspensiones, sin embargo, en la región de muy bajas velocidades de corte en donde se manifiesta la cinética de restructuración de las partículas, hay una ligera desviación. Esto se debe a que el esfuerzo de cedencia fue calculado considerando un comportamiento similar al Bingham, y este no considera el rompimiento gradual de estructuras sino el instantáneo. Sin embargo, el modelo propuesto considera el efecto de tamaño, forma y concentración de la partícula y los efectos debido a fuerzas de polarización están incluidos en el esfuerzo de cedencia τ_A



(a)



(b)

Figura V.6.1. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte para suspensiones ER. Se comparan datos experimentales (símbolo) con modelo planteado ec. V.6.3

REFERENCIAS.

1. Otsubo, Y., " Rheology control of suspensions by soluble polymers ", (En: Langmuir, V.11, 1995) pp. 1893-1898.
2. Barnes H.A., J. F. Hutton and K Walters " An introduction to rheology ", Vol. 3, Capitulo 7 Rheology of suspensions, pag. 117, (1989).
3. Barnes H.A., " Shear-thickening (Dilatancy) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in newtonian liquids ", (En: J. of Rheology, 33(2), 1989)pp. 329-366.
4. Boersma, W.H., P.J.M. Baets, J. Laven and H.N. Stein, " Time dependent behavior and wall slip in concentrated shear thickening dispersions ", (En: J. of Rheology, V.35, 1991) p. 1093.
5. D'Haene, P., J. Mewis, and G.G. Fuller, " Scattering dichroism measurements of flow induced structure of shear thickening suspensions ", (En: J. Colloid, Interface Sci. V.156, 1993) pp. 350-358.
6. Chow, M.K. and C.F. Zukoski " Gap size and shear history dependencies in shear thickening of a suspension ordered at rest ", (En: J. of Rheology, 39(1), 1995) pp. 15-32.
7. Chow, M.K. and C.F. Zukoski " Nonequilibrium behavior of dense suspensions of uniform particle: Volume fraction and size dependence of rheology and microstructure", (En: J. of Rheology, 39(1), 1995) pp. 33-59.
8. Ryo, Yoshitaka, Yasuhiro, Nakai and Masami, Kawaguchi, " Viscoelastic measurements of silica suspension in aqueous cellulose derivative solutions ", (En: Langmuir V.8, 1992)pp. 2413-2416.
9. Fagan, M.E. and C.F. Zukoski " The rheology of charge stabilized silica suspensions", (En: J. of Rheology, 41(2), 1997) pp. 373-397.
10. Einstein, A. (En: Ann. Phys., 34, 1911) p. 591.
11. Batchelor, G. K. and J. T. Green , (En: Fluid. Mech. 56, 1972)pp. 401-427.
12. Ball, R and P. Richmond, " Dynamics of colloidal dispersions ",(En: J. Phys. Chem. Liquids, V.9, 1980)pp. 99-116.
13. Krieger, I. M. " Rheology of monodisperse latices ",(En: Advan. Colloid Interface Sci., V.3, 1972)pp. 111-136.
14. van den Brule, B.H.A.A. and R.J. Jongschaap, "Modeling of concentrated suspension ", (En: Journal of Statistical Physics, V. 62, Nos. 5/6, 1991) pp.1225-1237.
15. Phan-Tien Nan, " Constitutive equation for concentrated suspensions in Newtonian liquids ",(En: J. of Rheology, 39(4)1995)pp. 679-695.
16. Tadros, Th. F. Seminar on Colloids, Part II, (7), 3-15, Edmonton, (1989),
17. Tadros, Th. F., " Use of viscoelastic measurements in studying interactions in concentrated dispersions ",(En: Langmuir, 6, 1990)pp. 28-35.
18. Chang, Chingyi and Robert L. Powell, " Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions ", (En: J. of Rheology, 38(1), 1994) pp. 85-98.
19. Klass, D. L. and T. W. Martinek., " Electroviscous fluids. II. Electrical Properties ",(En: J. of Appl. Phys. 38, No. 1, 1967)pp. 75-80.

20. Klass, D. L. and T. W. Martinek., " Electroviscous fluids. II. Rheological properties ",(En: J. of Appl. Phys. 38, No. 1, 1967)pp. 67-74.
21. Marshall, L., C. F. Zukoski IV, and J. W. Goodwin., " Effects of electric field on thje rheology of non-aqueous concentrated suspensions ",(En: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 85(9), 1989) pp. 2785-2795.
22. Klingenberg, D. J., Diane Dierking and Charles F. Zukoski., " Stress-transfer mechanisms in electrorheological suspensions ",(En: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87(3), 1991) pp. 425-430.
23. Parthasarathy, M. and D.J. Klingerberg, " Electrorheology: Mechanisms and Models " , (En: Materials Science & Engineering Reports: A Review Journal, Vol. R17 No.2, 1996) pp. 57-100.
24. Yen, W.S. and P. J. Achorn, " A study dynamic behavior of an electrorheological fluid " , (En: J. Rheology, V. 35, No.7, 1991) pp. 1375-1374.
25. Halsey, T. C. and J. E. Martin, " Electrorheological fluids ",(En: Scientific American, october, 1993) pp. , 42-49.
26. Allan, R. S. and S. G. Mason, Proc. R. Soc. London, Ser A, 45, 267, (1962).
27. Chaffey, C. E. and S. G. Mason, J. Colloid. Sci. 20, 330, (1964).
28. Klingenberg, D. J. and C. F. Zukoski, " Studies on the Steady-Shear Behavior of Electrorheological Suspensions", (En: Langmuir, V.6, 1990)pp. 15-24.
29. Halsey, T. C., J. E. Martin and D. Adolf, "Rheology of Electrorheological Fluids", (En: Phys. Rev. Lett. V. 68, No. 10, 1992) pp. 1519-1522.
30. Goodwin, James W. [et.al], "Studies on Model Electrorheological Fluids", (En J. Phys. Chem. B, V. 101, 1997) pp. 1961-1967.
31. Sprecher, A. F., J. D. Carlson and H. Conrad., (En: Mater. Sci. Eng. v.96, 1987) pp. 187-197.
32. Otsubo, Y. , Masahiro, Sekine and Shingo, Katayama, "Electrorheological Properties of Silica Suspensions",. (En: J. Rheology, V. 36, No.3, 1992) pp. 479-498.
33. Brooks, D. "Applicability of simplified expresions for design with electro-rheological fluids", (En Proceedings of the Conference on Recent Advances in Adaptive and Sensory materials and theirs Applications, April 27.29,1992) pp. 524-535.
34. Zamudio, V. M., [et.al], "Response time in electro-rheological fluids as a function of dielectric constant and viscosity", (En Physica A 227, 1996) pp. 55-65.
35. Nava, R. [et.al], "Response time and viscosity of electrorheological fluids", (En Smart. Mat. Struct. V. 6, 1997) pp. 1-9.
36. Filisko, F. E. [et.al], "Mechanism controlling yield and flow in ER materials", (En 69TH Annual Meeting of the Society of Rheology, Columbus, Ohio, October 19-23, 1997) presentación SP2.
37. Jordan, T.C. and Montgomery, T. Shaw, " Electrorheology", (En: IEEE Transactions on Electrical Insulation, V. 24, No.5, 1989) pp. 849-878.
38. Davis, L. C. " Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids ". (En: Journal Applied Physics, 72 (4), 1992) pp. 1334-1340.
39. Anderson, R. A. "Electrostatic forces in an ideal spherical-particle electrorheological fluid". (En: Langmuir, 10, 1994) pp. 2917-2928.

40. Boissy, C., P. Atten and J. N. Foulc, "On a Negative Electrorheological Effect". (En: J. of Electrostatics, 35, 1995) pp. 13-20.
41. Boissy, C., P. Atten and J. N. Foulc, "On the Role of Conductivities and Frequency in the Electrorheological Effect". (En: J. of Int. Mat. Syst. and Struct. V. 7, 1996) pp. 599-603.
42. Kim, Y. D. And D. J. Klingenberg, "An interfacial Polarization Model for Activated Electrorheological Suspensions", (En: Korean J. of Chem. Eng., V. 14, No. 1, 1997) pp. 30-36.
43. L. Rejon., [et al.], "Effect of Dielectric Constant of the Liquid Phase of Electrorheological Fluids", (En: J. Int. Mat. Syst. and Struct., V. 6, No. 6, 1995) pp. 840-845.
44. L. Rejon., [et.al], "Pattern Formation in Electrorheological Fluids: The Effect of Permittivity", (En: J. of Mat. Sci.: Mat. in Electronics, V. 7, 1996) pp. 433-436.
45. See, H. and T. Saito., "Layered Model of Electrorheological Fluid Under Flow"., (En: Rheological Acta, V. 35, 1996) pp. 233-241.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo se estudió el comportamiento en corte estable de suspensiones ER compuestas por gel de sílice, aceite de silicón y diferentes plastificantes, sin y bajo la influencia de un campo eléctrico inducido por una corriente directa.

Nuestros resultados muestran que las suspensiones en ausencia de campo eléctrico presentan un comportamiento no newtoniano, del tipo adelgazamiento en corte, siendo más evidente con un incremento en la concentración de la fase sólida. Dicho comportamiento se atribuye a la formación de agregados los cuales se destruyen cuando la velocidad de corte aumenta. Cuando la suspensión se somete a la influencia de un campo eléctrico, el comportamiento es similar, sin embargo, su naturaleza esta basada en el rompimiento de la estructura fibrilar formada principalmente por la polarización de las partículas de gel de sílice. En ambos casos a velocidades de corte altas, se observa un comportamiento newtoniano, es decir, las estructuras formadas por fuerzas de atracción del tipo van der Waals y electrostáticas son destruidas. Considerando que el origen del comportamiento no newtoniano de suspensiones sin y bajo la influencia de un campo eléctrico son diferentes, se modelaron por separado.

La viscosidad de las suspensiones evaluadas en ausencia de campo eléctrico, se puede describir con una ecuación similar a la propuesta en los modelos de Krieger-Dougherty y Kitano, ambos con un parámetro que considera los efectos de forma y tamaño de partícula. Dicho parámetro se conoce como máxima fracción de empaquetamiento ϕ_m . Los valores encontrados experimentalmente para dicho parámetro son menores a los reportados. Este hecho se debe principalmente a una combinación de dos factores: tamaño de partícula no coloidal y la forma irregular de las mismas.

La aplicación de un campo eléctrico externo induce una fuerza de polarización en las partículas dando como resultado la formación de estructuras fibrilares las cuales pueden alcanzar un tamaño igual a la separación entre electrodos, siendo la formación de dichas estructuras la causa principal del fenómeno electro-reológico. Los resultados obtenidos por medios ópticos permitieron establecer que efectivamente las estructuras formadas a bajas concentraciones son del tipo fibrilar simple, sin embargo, al incrementar la concentración de sólido no fue posible observar una estructura específica.

La viscosidad relativa de las suspensiones bajo campo eléctrico depende de la fracción volumen de las partículas y del balance entre las fuerzas viscosas y de polarización. La magnitud relativa de dichas fuerzas se describen bien por el número de Mason (Mn), tal como sugirió Marshall para su sistema. Para velocidades de corte y campos en donde $Mn \ll 1$, la viscosidad de la suspensión varía con $1/Mn$. A velocidades de corte y campos en donde $Mn \gg 1$, la viscosidad relativa se hace independiente de la magnitud del campo.

Las curvas de flujo obtenidas presentan una meseta a bajas velocidades de corte, la altura de dicha meseta corresponde al esfuerzo de cedencia de la suspensión. Los resultados experimentales muestran que el esfuerzo de cedencia dinámico τ_A (cuando $\dot{\gamma}$ tiende a cero) de las suspensiones ER, varía con una relación del tipo $(\phi E^2)^\alpha$. Se observó que el exponente α tiene una fuerte dependencia con la viscosidad del aceite de silicón, concentración de la fase sólida y la relación entre la permitividad de la fase sólida y líquida de un FER. Algunos investigadores han encontrado que cuando $\alpha = 1$, la estructura formada por las partículas es lineal y para $\alpha > 1$, la estructura es del tipo red. Sin embargo, a través de la comparación de nuestras observaciones ópticas y reológicas, se detectó que un valor de $\alpha \ll 1$ es indicativo de la ausencia de estructuras fibrilares completas y el efecto electro-reológico se ve afectado negativamente, siendo las propiedades dieléctricas de ambas fases de la suspensión las responsables de este comportamiento. Es decir, cuando la permitividad y/o conductividad del fluido es mayor a la de la partícula el efecto ER es negativo. Lo anterior indica que α es el parámetro que determina que tipo de estructura está presente en un fluido ER.

Finalmente, el comportamiento reológico de las suspensiones sujetas a la influencia de un campo eléctrico inducido por una corriente directa, se puede modelar por una ecuación que se obtiene al establecer que el esfuerzo en la suspensión se puede describir por el modelo de Bingham, y la viscosidad de la suspensión después de la cedencia, por una relación similar a la de Krieger-Dougherty, dando como resultado una ecuación constitutiva para nuestros sistemas evaluados.

$$\tau = \eta_L * \dot{\gamma} (1 - \phi / \phi_{\text{máx}})^{-R} + \tau_A(E)$$

El efecto del campo eléctrico está relacionado con el esfuerzo de cedencia $\tau_A(E)$ y la contribución viscosa con el primer término de la ecuación. El modelo propuesto describe bien el comportamiento de suspensiones ER después de la cedencia, ya que toma en cuenta características importantes de ambas fases de la suspensión, que modelos hasta hoy desarrollados no consideran. Esto permitirá conocer propiedades importantes desde el punto de vista práctico de un FER con el mínimo de pruebas experimentales.

Se sugiere explorar con mayor detalle el efecto de la conductividad de los componentes de un FER, ya que nuestros resultados mostraron que dicha propiedad es importante cuando el voltaje crece y además es responsable del tipo de estructura que se forme. Asimismo, modelar el comportamiento reológico de las suspensiones en la región de precedencia.

Se considera importante evaluar el comportamiento dieléctrico de suspensiones ER a diferentes frecuencias e intensidades de campo eléctrico, bajo la influencia de un esfuerzo y de esta forma tener un mejor entendimiento de los mecanismos responsables del efecto ER.

APENDICE 1

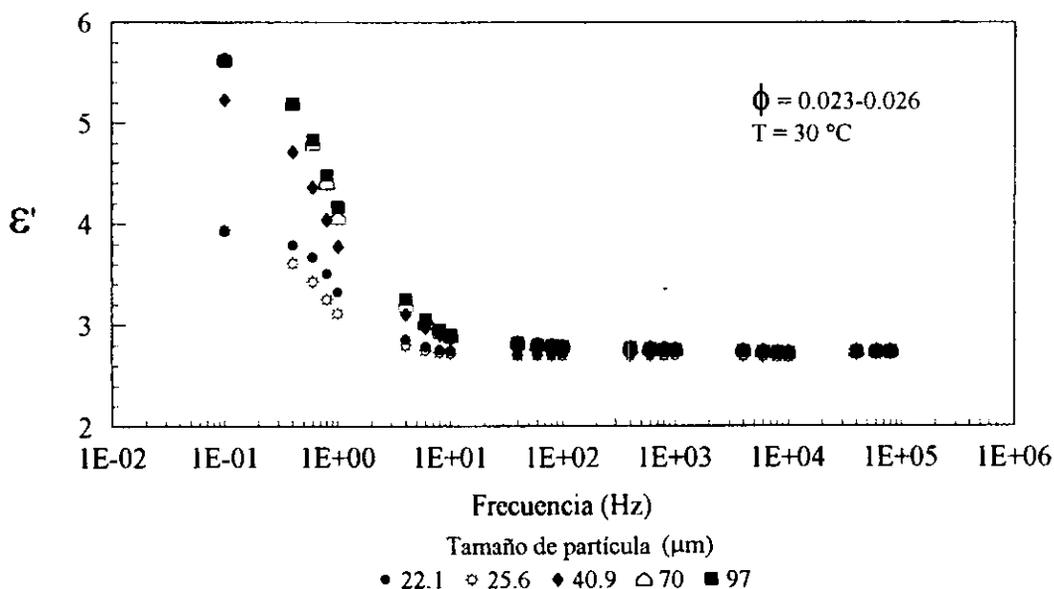


Figura 1. Comportamiento de la permitividad como función de la frecuencia, para suspensiones conteniendo partículas de diferente tamaño en régimen diluido.

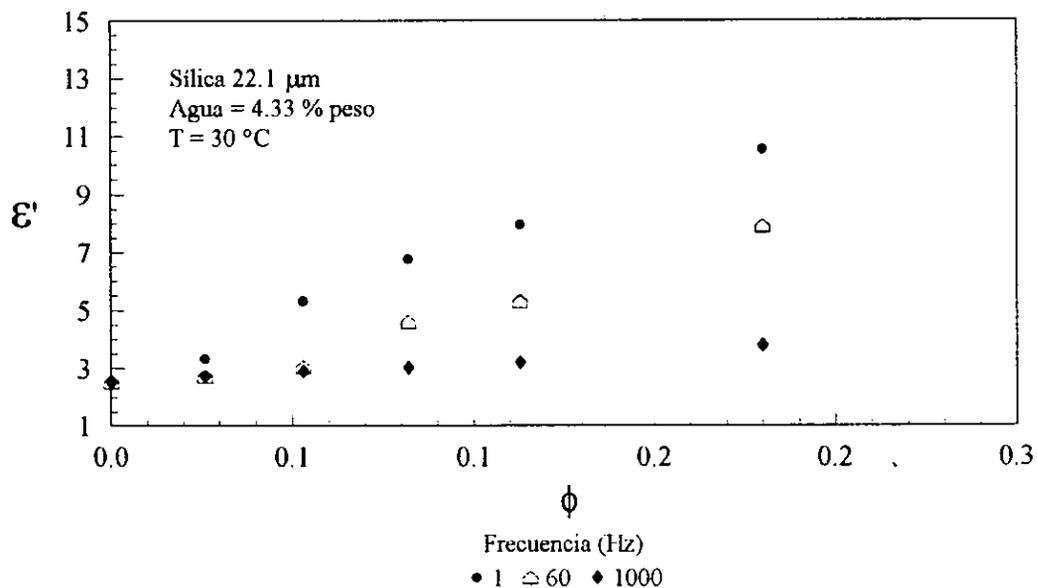


Figura 2. Permitividad vs fracción volumen de partícula a diferentes frecuencias.

APENDICE 2

Ecuación de Krieger-Dougherty:

$$\eta = \eta_L (1 - \phi / \phi_{\text{máx}})^{-[\eta]\phi_{\text{máx}}}$$

Ecuación Mooney:

$$\eta = \eta_L \exp[2.5\phi / (1 - \phi / \phi_{\text{máx}})]$$

Ecuación Eilers:

$$\eta = \eta_L [(1 + 2.5\phi) / 2(1 - \phi)]^2$$

Ecuación Chong:

$$\eta = \eta_L [1 + 0.75(\phi / \phi_{\text{máx}}) / (1 - \phi / \phi_{\text{máx}})]^2$$

Ecuación de Kitano:

$$\eta = \eta_L (1 - \phi / \phi_{\text{máx}})^{-2}$$