



**Escuela de  
Igeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza**

## **PROYECTO FIN DE CARRERA**

# **“INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE EN LA ESTABILIDAD Y DESESTABILIDAD DE SUSPENSIONES DE SÍLICE MICROMÉTRICA”**



**Autor:** Laura Pelayo Abascal  
**Especialidad:** Química Industrial  
**Directores:** María Tomás, Mario Mora  
**Convocatoria:** Febrero 2013



## **AGRADECIMIENTOS**

*Mi más sincero agradecimiento a mis directores Mario Mora, y muy especialmente a María Tomás, por compartir sus conocimientos conmigo, estar ahí siempre que la he necesitado y hacer posible la realización de este proyecto.*

*Del mismo modo agradecer el apoyo de mi familia y amigos, por poder contar con ellos en todo momento.*

*A todos ellos, muchas gracias.*



# **ÍNDICE**

1. RESUMEN .....	7
2. INTRODUCCIÓN .....	8
3. PROCESO SOL – GEL .....	11
3.1. INTRODUCCIÓN .....	11
3.2. VENTAJAS E INCONVENIENTES .....	12
3.3. ESTABILIZACIÓN - DEESTABILIZACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN COLOIDAL .....	13
4. MATERIALES EMPLEADOS .....	18
4.1. SÍLICE .....	18
4.2. SILICASOL .....	19
4.3. AMONIACO .....	20
4.4. CLORURO DE AMONIO .....	21
5. TÉCNICAS UTILIZADAS .....	23
5.1. MOLINO PLANETARIO DE BOLAS .....	23
5.1.1. VENTAJAS Y CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL MOLINO PLANETARIO .....	23
5.1.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO .....	24
5.2. REOLOGÍA .....	25
5.2.1. CONCEPTOS .....	25
5.2.1.1. Esfuerzo y deformación .....	25
5.2.1.2. Elasticidad .....	26
5.2.1.3. Viscosidad .....	27
5.2.1.4. Variables que influyen en la viscosidad .....	29
5.2.1.4.1. La velocidad de cizalla .....	29
5.2.1.4.2. La temperatura .....	30
5.2.1.4.3. La presión .....	31
5.2.2. TIPOS DE FLUIDOS .....	32
5.2.3. REÓMETRO .....	40
5.3. POTENCIAL ZETA .....	41
5.3.1. EQUIPO ZETASIZER NANO .....	42
5.3.2. POTENCIAL ZETA COMO FUNCIÓN DEL pH .....	42
5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	43
5.4.1. INTRODUCCIÓN .....	43
5.4.2. FUNCIONAMIENTO .....	44
5.4.3. UTILIZACIÓN .....	46
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL: .....	47
6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA .....	47
6.1.1. SÍLICE .....	47

6.1.2. SILICASOL .....	49
6.2. PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES .....	49
6.3. FABRICACIÓN DE PASTILLAS DE SÍLICE .....	52
6.4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD.....	53
6.4.1. POTENCIAL ZETA.....	53
6.4.2. REOLOGÍA .....	56
6.5. ESTUDIO DE DESESTABILIZACIÓN.....	60
6.5.1. TIEMPO DE GELIFICACIÓN.....	61
6.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS GELIFICADAS.....	63
6.6.1. GEOMETRÍA DE LAS PIEZAS DE SÍLICE .....	64
6.6.2. DENSIDAD DE LAS MUESTRAS.....	69
6.6.3. MICROESTRUCTURA (SEM) .....	71
6.6.4. NATURALEZA DE LOS GELES FORMADOS. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO .....	73
7. CONCLUSIONES .....	77
8. BIBLIOGRAFÍA .....	79

## 1. RESUMEN

El procesamiento cerámico es el conjunto de operaciones que permiten la obtención de piezas cerámicas con una forma y estructura determinada. Una de las vías de conformación de cerámicas es por ruta coloidal. Este proceso consiste en la preparación y estabilización de una suspensión que contiene los polvos cerámicos de partida, y posteriormente se provoca su desestabilización para el conformado de las piezas cerámicas en verde. Finalmente, se llevan a cabo tratamientos térmicos y de mecanizado para la obtención de piezas cerámicas con las propiedades requeridas para la aplicación deseada.

En este proyecto se ha estudiado la influencia del contenido de nanopartículas de sílice en la estabilización y desestabilización de suspensiones de sílice micrométrica. Como medio dispersante se ha utilizado silicasol, que es un coloide acuoso de nanopartículas de sílice, porque es un buen medio dispersante que permite la obtención de suspensiones concentradas y un excelente aglomerante.

En primer lugar, se ha analizado el efecto de la concentración de nanopartículas (0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30%wt) sobre la estabilidad de las suspensiones mediante medidas de potencia zeta y reología, con el objetivo de conocer su estabilidad en función del pH así como sus propiedades reológicas. En segundo lugar, se ha evaluado el proceso de desestabilización en función del contenido de nanopartículas, en cuanto al tiempo de gelificación. Además, se ha analizado la fortaleza de los geles que se forman durante la transición sol-gel, en función de las propiedades del medio dispersante seleccionado y se ha relacionado con la densidad y microestructura de las muestras.

La utilización de silicasol con un mayor contenido de nanopartículas (30 wt.%) permite la obtención de una suspensión estable y concentrada, hasta el 41 vol.% de  $\text{SiO}_2$  con un comportamiento casi newtoniano y de baja viscosidad a pH 9,5. Además, conforme aumenta el contenido de nanopartículas se obtienen geles fuertes e irreversibles, de naturaleza química, que proporcionan piezas con mayor densidad en verde. Además, este proyecto pone de manifiesto la necesidad de controlar el tiempo de gelificación para que las piezas cerámicas tengan una microestructura homogénea.

## 2. INTRODUCCIÓN

El procesamiento cerámico es el conjunto de operaciones por las que, a partir de uno o varios polvos de partida, se llega a obtener una pieza de la forma y estructura deseadas. La fabricación de un producto, pues, requiere el establecimiento de una sistemática que permita ejercer un adecuado control en cada una de las etapas del proceso, ya que las propiedades del sistema en cada etapa determinan todas las restantes. La secuencia típica de fabricación de un producto cerámico se muestra en la Figura 1 [1].

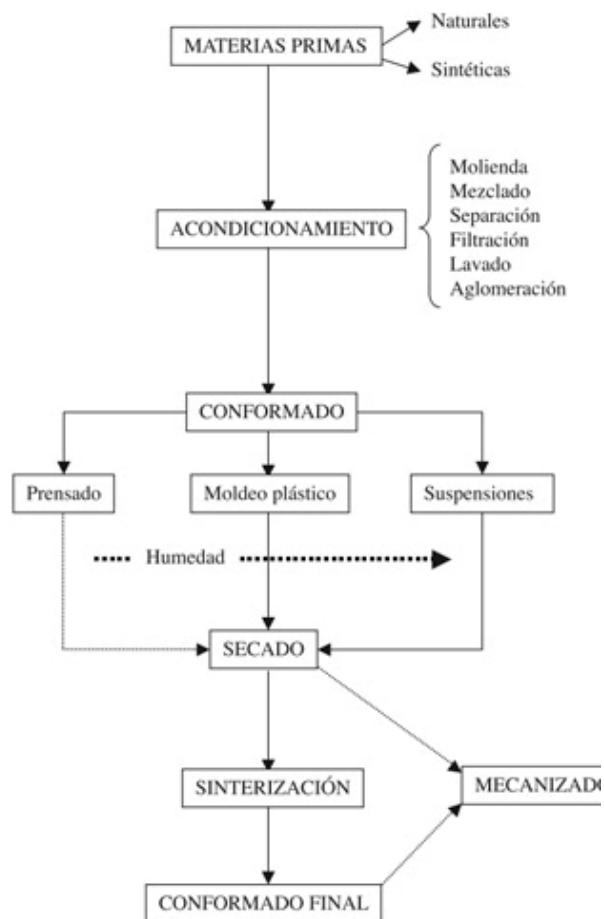


Figura 1: Esquema de las etapas típicas del procesamiento cerámico.

Muchos procesos de conformado utilizados en otras áreas, como son los métodos de deformación o de fusión comúnmente utilizados en metalurgia, no

son aceptables en cerámica. En el procesamiento cerámico se parte de polvos, naturales o sintéticos, que normalmente precisan de una serie de tratamientos de adecuación o beneficio, para su consolidación. Los tratamientos a los que se somete el polvo dependen de la forma y tamaño de la pieza a obtener y de la uniformidad microestructural deseada. Tras la consolidación, la pieza en verde se somete a un ciclo térmico, tras el cual adquiere sus propiedades finales. Durante cada una de estas etapas se pueden introducir defectos o heterogeneidades que persistirán o darán lugar a nuevas inhomogeneidades durante la etapa de densificación y desarrollo microestructural.

El objetivo básico del procesamiento cerámico es profundizar en el control de los parámetros físico-químicos involucrados en cada una de las etapas del proceso con el fin de reducir en lo posible la presencia de defectos.

El control de los defectos para la obtención de un buen material ha obligado a profundizar en dos líneas de actuación: los polvos de partida y el procesamiento de dichos polvos. En la década de los 80 empezó a admitirse la importancia del procesamiento de polvos en las propiedades finales del producto. Actualmente, el desarrollo de nuevas rutas de obtención de polvos de mayor pureza y homogeneidad y menor tamaño constituye una de las líneas de investigación prioritarias en el área de los materiales cerámicos. Evidentemente, un mal procesado de estos polvos introducirá nuevos defectos y, por tanto, menores prestaciones en el producto final. De esta forma, se ha hecho necesario el desarrollo de una metodología capaz de optimizar el procesado de esos polvos sin introducir nuevos defectos. Para ello es imprescindible conocer el estado superficial de las partículas y controlarlo con el fin de evitar los fenómenos de aglomeración, que darán lugar a heterogeneidades y peores prestaciones en la pieza final.

Por otra parte, en las modernas tecnologías se utilizan componentes de diversos materiales. Así, un componente cerámico no es un ente aislado, sino que debe cubrir unas expectativas en servicio, por lo que su selección debe venir definida por el uso y destino que se le va a dar en función de sus

propiedades, así como de la geometría adecuada para su correcto funcionamiento.

Todo ello ha contribuido a impulsar la búsqueda de técnicas de conformado que permitan obtener materiales de mayor vida media y mejores prestaciones, así como una mayor reproducibilidad en su obtención.

La selección de un método de conformado para la fabricación de un producto cerámico depende de diversos factores, como son la geometría de la pieza, la cantidad de piezas a producir y la homogeneidad y reproducibilidad de las piezas conformadas. Su implantación en planta exigirá, además, que sea rentable y no contaminante. La rentabilidad a su vez, depende de las inversiones necesarias en costos de producción, instalaciones y equipamiento, precio y cantidad de aditivos de procesamiento, etc. Pero la etapa más costosa en la fabricación de componentes cerámicos es, posiblemente, la de mecanizado del material sinterizado para proporcionar la forma definitiva en su aplicación. El desarrollo de nuevos materiales se ha centrado en mejorar sus propiedades, pero no se ha dedicado un esfuerzo paralelo para facilitar el mecanizado. Dada la extrema dureza e inherente fragilidad de los materiales cerámicos, su mecanizado es complejo, haciéndose necesario el uso de diamante sinterizado.

Otras técnicas de mecanizado más recientes están adquiriendo un papel relevante en la práctica industrial, como es el caso de las técnicas láser y ultrasónicas. Por lo tanto, uno de los objetivos fundamentales de la ciencia del procesamiento actual es encontrar métodos que reúnan todas las ventajas anteriores y permitan la obtención de piezas de forma definitiva (en inglés, *near-net shaping*).

Desgraciadamente, ningún método es adecuado para todas las necesidades, por lo que la selección del método dependerá de todos los parámetros anteriores.

### 3. PROCESO SOL – GEL

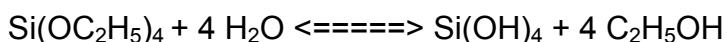
#### 3.1. INTRODUCCIÓN

El proceso sol-gel es un método químico que permite la obtención de recubrimientos vítreos y cerámicos de alta densidad a temperaturas relativamente bajas y por medio de un proceso relativamente sencillo. También permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. A su vez el proceso posibilita la obtención de una nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánicos que presentan propiedades singulares

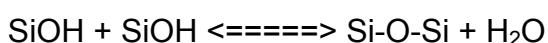
Habitualmente el sol es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos. En el caso de la preparación de soles de sílice, el precursor más comúnmente empleado es el tetraetilortoxisilano (TEOS), cuyas reacciones de hidrólisis y condensación son las siguientes:

Pepe, Galliano y Boeri

a) Hidrólisis



b) Condensación

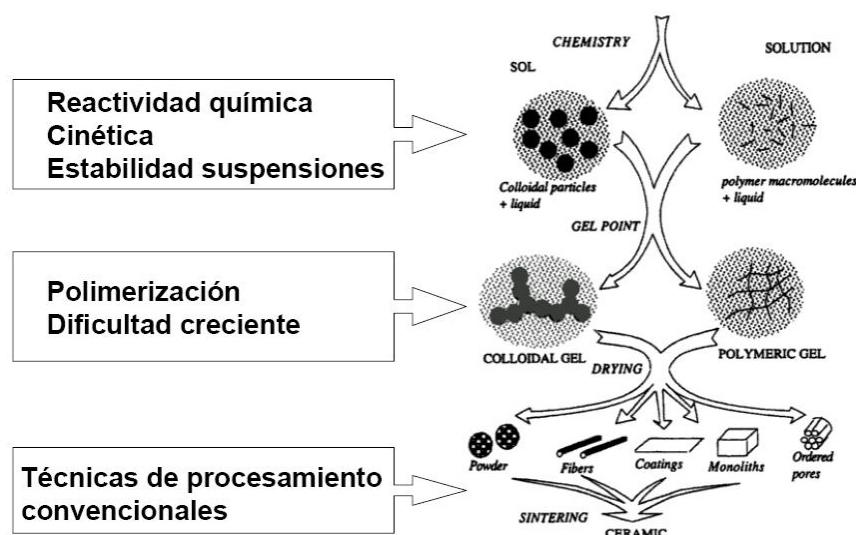


El progreso de la reacción de condensación da lugar finalmente a la formación de un gel, que consiste en este caso en una red de enlaces Si-O-Si interconectada en tres dimensiones. En esta etapa pueden obtenerse recubrimientos sobre distintos sustratos, siendo el proceso de inmersión-extracción (dip-coating) uno de los más utilizados. Este proceso consiste en la inmersión del sustrato a recubrir en el sol, y su posterior extracción del mismo a una velocidad controlada. La rápida evaporación del solvente durante la

extracción del sustrato da lugar a la formación de un delgado recubrimiento (< 1 micron) de un gel de sílice.

El secado y posterior densificación del gel a temperaturas entre 400 y 600 °C da lugar a la formación de un recubrimiento de sílice vítreo [3]. Estos recubrimientos han sido aplicados a diversos sustratos metálicos tales como aceros y plata, reportándose que los mismos le otorgan al metal una notable mejora en su resistencia a la oxidación y corrosión gaseosa.

El proceso Sol – Gel se esquematiza en la siguiente figura:



**Figura 2: Proceso Sol – Gel**

### 3.2. VENTAJAS E INCONVENIENTES

En general, las ventajas del uso de este proceso de síntesis son:

- La posibilidad de proporcionar polvos finos de gran área superficial, alta energía intrínseca y como consecuencia, un alto grado de sinterización.
- Ofrecer gran homogeneidad en el sistema de trabajo, alta pureza en el producto terminado y sencillez en la preparación de las fases.

- Aportar gran rendimiento y ahorro en los tiempos y/o en las temperaturas de calcinación.
- Facilidad de impregnación de las fibras con el sol.
- La ductilidad y moldeabilidad del gel permiten diseñar piezas con la forma deseada, adaptándose a la geometría del molde.
- Facilitar la formación de fases en condiciones de no equilibrio.

Las desventajas que proporciona son:

- Elevado costo de materias primas (para el caso de síntesis vía alcóxidos).
- Lentitud en el proceso de gelación.
- Formación de grietas en recubrimientos por el desprendimiento de material volátil en el formado de piezas [4].

### **3.3. ESTABILIZACIÓN - DESESTABILIZACIÓN DE UNA SUSPENSIÓN COLOIDAL**

Una dispersión coloidal es un sistema físico-químico de dos o más fases, una de ellas continua y fluida y la otra sólida que se encuentra dispersa.

Los esfuerzos realizados en las últimas décadas en la ciencia del procesado de cerámicas por ruta coloidal, han permitido que se establezca un soporte teórico para comprender la naturaleza de las fuerzas de interacción entre partículas en suspensión, así como las técnicas adecuadas para medirlas y controlarlas con el fin de obtener piezas con el menor número posible de defectos [5].

#### **Partes de una dispersión coloidal**

Un sistema coloidal está compuesto de dos partes: la fase dispersa o discontinua, que está formada por partículas, y la fase dispersante que está constituida por una sustancia continua y fluida en la que se han dispersado las partículas coloidales.

## **Tipos de sistemas coloidales**

Por su estado físico existen ocho tipos de dispersiones coloidales debido a que la fase dispersa, así como la dispersante, puede ser un gas, un líquido o un sólido. Las dos fases no pueden ser gaseosas, puesto que en este caso se trataría de una solución gaseosa.

La siguiente tabla 1 resume los distintos tipos de dispersión coloidal.

**Tabla 1: Resumen de los distintos tipos de dispersión coloidal.**

Partícula coloidal	Medio de suspensión	Nombre del coloide	Ejemplos
<b>Sólido</b>	Sólido	Sol sólido	Carbón en hierro fundido
	Líquido	sol	Dispersión de oro en agua
	Gas	Aerosol sólido o humo	Cristales de hilo en una nube fría
<b>Líquido</b>	Sólido	Gel	Aceite de ballena
	Líquido	Emulsión	Mayonesa, crema de manos
	Gas	Aerosol líquido	Nubes de lluvia
<b>Gas</b>	Sólido	Espuma sólida	Piedra pómex
	Líquido	Espuma	Crema batida
	Gas	No existe	Los gases son perfectamente miscibles entre sí

## **Estabilidad de los sistemas coloidales:**

La estabilidad de una suspensión coloidal es la propiedad inherente de las partículas coloidales a permanecer en dispersión durante mucho tiempo. En los sistemas de coloides hidrófilos, se admite que el mantenimiento de la estabilidad se debe al fenómeno de hidratación, es decir las moléculas de agua

atraídas hacia la superficie de las partículas forman una barrera que impide el contacto entre estas.

La estabilidad de las partículas hidrófobas se debe en gran parte al fenómeno de la doble capa eléctrica, esta teoría postula que dichas partículas suspendidas en el agua, tienen en su superficie, carga eléctrica (generalmente negativa) que atrae iones de carga opuesta de entre los que se encuentran en el agua. Se forma entonces a su alrededor una capa de iones de carga contraria (denominados contraiones) que se mantienen cerca de la partícula por efecto de las fuerzas electrostáticas. De esta forma pueden distinguirse varias capas bien definidas, la superficie de la partícula aparece como un plano que contiene cargas negativas, los cationes de la solución son atraídos hacia esta superficie y a medida que aumenta la distancia desde la partícula las fuerzas de atracción disminuyen rápidamente dando lugar a una capa difusa de iones que escapan hacia la solución.

Como se indica en la figura 3, el potencial electrostático disminuye exponencialmente desde la superficie de la partícula, hasta llegar a cero cuando las concentraciones de los cationes y aniones presentes son iguales. Es de señalar que el espesor de la capa doble es extremadamente pequeño en comparación con el diámetro de la partícula (del orden de 10 - 8 m).

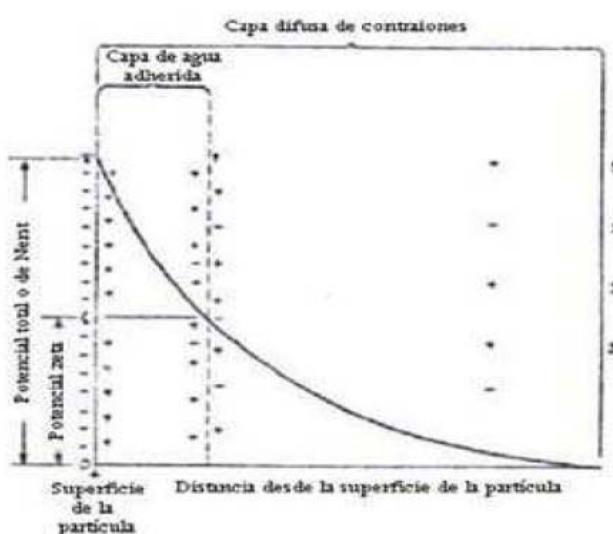


Figura 3: Estructura de la capa doble.

A cierta distancia de la partícula, dentro de la capa difusa, se establece el llamado “plano de cizalla”, que representa la porción de agua y de iones que permanecen ligados a la partícula en todos sus desplazamientos. Por tanto, esta capa adherida puede considerarse parte integral de la partícula cargada, impidiendo de esta forma una estrecha aproximación con otras partículas de conformación análoga; en consecuencia, estas capas dobles le comunican estabilidad a la suspensión. Por tanto, ya no es posible considerar a las partículas coloidales en el agua como porciones discretas de materia suspendida, sino más bien como entidades complejas constituidas por varios componentes. Tanto el espesor de la capa doble como la densidad de la carga superficial son sensibles a la concentración y a las valencias de los iones que se encuentran en la solución y por tanto, la estabilidad de la suspensión puede alterarse de modo notable añadiendo los iones adecuados a dicha solución.

El potencial en la superficie de la partícula (potencial total), conocido con el nombre de potencial de Nerst, es imposible de determinar en muchos casos, pero el segundo (el potencial  $Z$ ), que existe en el límite entre la parte adherida a la partícula y aquella otra que puede desplazarse con respecto a ésta es posible de ser medido con un zetámetro.

Mientras que los fenómenos anteriormente descritos contribuyen a la estabilidad de las partículas, existen fuerzas que trabajan en sentido opuesto, determinando que estas se desestabilicen o floculen. Los factores que influyen en la inestabilidad de los coloides son fundamentalmente dos:

**· El movimiento browniano:**

Es una evidencia experimental el que partículas con diámetros del orden de 10 - 6 m o menores, en el seno del agua, se encuentran en un constante movimiento rápido, desordenado y al azar. La obtención de la energía para dicho movimiento se da por las colisiones de las partículas con las moléculas de agua y por la temperatura del medio, todo este movimiento contribuye a la estabilidad, pero supone una probabilidad de contacto entre las partículas cuyo aglutinamiento en agregados mayores dependerá de la desestabilización electrostática. Así es posible fomentar las colisiones entre partículas

estableciendo gradientes hidráulicos, es decir, recurriendo a la mezcla o creando zonas de turbulencia, no obstante al aumentar el tamaño de la partícula, el movimiento browniano llega a ser despreciable.

· **Las fuerzas de London - Van der Waals:**

Pueden describirse como una fuerza atómica cohesiva que existe entre todos los átomos, atrayendo cada uno a todos los demás. Aunque, generalmente, se considera que el radio de acción de esta fuerza es de un orden reducido, en el caso de las partículas coloidales, por efecto de agregación, este radio se amplía hasta dimensiones comparables con las de la de la partícula coloidal. Si las fuerzas eléctricas de repulsión entre las partículas se reducen en grado suficiente como para permitir que estas establezcan contactos entre sí (favorecidas por el movimiento browniano), las fuerzas de London - Van der Waals permitirán que las partículas se adhieran unas a otras, lo que se traduce en una aglomeración progresiva de las mismas (floculación) [4].

La desestabilización del coloide se produce por la eliminación de las dobles capas eléctricas que rodean a todas las partículas coloidales, con la formación de núcleos microscópicos. Los coagulantes cancelan las cargas eléctricas sobre la superficie del coloide permitiendo la aglomeración y la formación de flóculos. Estos flóculos inicialmente son pequeños, pero se juntan y forman aglomerados mayores capaces de sedimentar. Para favorecer la formación de aglomerados de mayor tamaño se adicionan un grupo de productos denominados floculantes.

Cuando se aproximan dos partículas semejantes, sus capas difusas interactúan y generan una fuerza de repulsión, cuyo potencial de repulsión está en función de la distancia que los separa y cae rápidamente con el incremento de iones de carga opuesta al de las partículas. Esto se consigue sólo con los iones del coagulante.

## 4. MATERIALES EMPLEADOS

### 4.1. SÍLICE

El óxido de silicio o dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Es uno de los componentes de la arena. En la naturaleza se da de forma natural como cuarzo.

Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado de amorfo constituye el ópalo y suele incluir un porcentaje elevado de agua [9].

El óxido de silicio (IV) se usa, entre otras cosas, para hacer vidrios, cerámicas y cemento. Además, el gel de sílice es un desecante que se utiliza para quitar la humedad. También se puede encontrar en aparatos ópticos, electrónicos, etc.

En la tabla 2 se muestran las propiedades de la sílice.

**Tabla 2: Propiedades físicas y químicas de la Sílice**

<b>Propiedades físicas</b>	
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Transparente
Densidad	2634 kg/m <sup>3</sup>
Masa	60,0843 g/mol
Punto de fusión	1713 °C (1986 K)
Punto de ebullición	2230 °C (2503 K)
Estructura cristalina	Cuarzo, cristobalita o tridimita
<b>Propiedades químicas</b>	
Solubilidad en agua	0,012 g en 100 g de agua
KPS	n/d

La estructura de la sílice se basa a partir de la estructura cúbica de diamante (CD). La estructura formada está enlazando cuatro tetraedros de silicato

dentro de la celda unitaria, produciendo una estructura más abierta, en consecuencia la densidad de la sílice en función de las estructuras presentadas serán menores en comparación a los compuestos metálicos y iónicos. Las tres estructuras fundamentales de la sílice en función de la temperatura son:

\* Cuarzo (cuarzo alfa  $T < 573^{\circ}\text{C}$  y cuarzo beta  $573^{\circ}\text{C} < T < 867^{\circ}\text{C}$ )

\* Tridimita ( $867^{\circ}\text{C} < T < 1470^{\circ}\text{C}$ )

\* Cristobalita ( $1470^{\circ}\text{C} < T < 1710^{\circ}\text{C}$ )



Cuarzo



Tridimita



Cristobalita

**Figura 4: Las tres estructuras fundamentales de la sílice [10].**

## 4.2. SILICASOL

El silicasol, también conocido por hidrosol de sílice, es una solución coloidal de alta hidratación molecular de partículas de sílice dispersas en agua.

Es inodoro, insípido y no tóxico. Su fórmula química molecular es  $m\text{SiO}_2 \text{ nH}_2\text{O}$ .

Gracias a la medida de sus partículas que oscila entre los 10 y 20 nanómetros, el área específica de superficie es muy elevada. Al ser las partículas de silicasol transparente no afectan al color de los objetos.

Ofrece una excelente dispersión y penetración cuando se mezcla con otros materiales, esto es debido a su baja viscosidad. Cuando la humedad contenida en el hidrosol se evapora, las partículas coloidales quedan adheridas

firmemente a la superficie y concavidades por lo que produce un excelente adhesivo.

### 4.3. AMONIACO

El amoníaco es un compuesto químico cuya molécula está compuesta por un átomo de nitrógeno (N) y tres átomos de hidrógeno (H) y cuya fórmula química es  $\text{NH}_3$  [11].

**Tabla 3: Propiedades físicas y químicas de Amoniaco.**

<b>Amoniaco – <math>\text{NH}_3</math></b>	
<p>Estructura química</p>	
<b>Propiedades físicas</b>	
Estado de agregación	Gas
Apariencia	Incoloro Olor penetrante y desagradable
Densidad	0,73 kg/m <sup>3</sup>
Masa molar	17,03 g/mol
Punto de fusión	-78 °C (195,42 K)
Punto de ebullición	-33 °C (239,81 K)
Punto de descomposición	500 °C (773 K)
Temperatura crítica	132 °C (405,5 K)
Presión crítica	111,52 atm
Índice de refracción	1,355
<b>Propiedades químicas</b>	
Acidez	9,24 pK <sub>a</sub>
Solubilidad en agua	89,9 g/100 ml (0 °C)
Momento bipolar	1,42 D

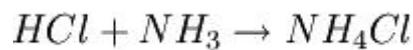
#### 4.4. CLORURO DE AMONIO

El cloruro de amonio, también llamado sal amoníaco o cloruro amoníaco, como indica su nombre una sal de amonio, y su fórmula química es  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [12].

**Tabla 4: Propiedades físicas de cloruro de amonio.**

Cloruro de amonio – $\text{NH}_4\text{Cl}$	
Propiedades físicas	
Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Blanco
Densidad	1,527 kg/m <sup>3</sup>
Masa molar	53,49 g/mol
Punto de fusión	338 °C (611 K)

Esta sal se obtiene a partir de la reacción de ácido clorhídrico y amoníaco.



Habitualmente lo encontramos en forma de polvo blanco o incoloro. Es inodoro e higroscópico (esto significa que tiene afinidad por la humedad ambiental).

Es soluble en agua, disociándose parcialmente, formando un ácido débil.

Esta sustancia puede reaccionar con violencia en contacto con nitrato de amonio y clorato de potasio, causando explosiones y peligro de incendio. Se debe conservar en lugar seco y fresco, alejado de las sustancias con las que pueda reaccionar.

El cloruro de amonio tiene distintas y variadas aplicaciones, se usa en la fabricación de pilas secas, en los procesos de galvanizado y estañado de zinc, como fundente en soldaduras, como removedor de óxido en metales, también es utilizado en la industria textil, en alfarería, entre otros.

## 5. TÉCNICAS UTILIZADAS

### 5.1. MOLINO PLANETARIO DE BOLAS

Los molinos planetarios de bolas pueden usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías finísimas. Además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla, estos molinos cumplen técnicamente con todos los requisitos para la molienda coloidal y cuentan con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas. La fuerza centrífuga extremadamente alta de estos molinos planetarios de bolas hace que se genere una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda, en comparación con otros tipos de molienda.



Figura 5: Molino planetario de bolas, recipientes de molienda y bolas [13].

#### 5.1.1. VENTAJAS Y CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL MOLINO PLANETARIO.

<b>VENTAJAS</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Velocidades muy altas para granulometrías en el rango submicrónico.</li></ul>
	<ul style="list-style-type: none"><li>• Uso universal gracias a la amplia gama de accesorios, recipientes de 12-500 ml en 6 materiales diferentes.</li></ul>
	<ul style="list-style-type: none"><li>• Para ensayos de larga duración y operación prolongada.</li></ul>
	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ventilación automática de la cámara de molienda para evitar sobrecalentamientos.</li></ul>

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulometría inicial: &lt; 10 mm.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulometría final: &lt;1 micra, para molienda coloidal &lt; 0,1 micras.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicación: pulverización, mezcla, homogeneización, molienda coloidal, aleación mecánica.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Principio de molienda: impacto, fricción.</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tipo de material: blando, duro, frágil, fibroso - seco o húmedo.</li> </ul>

### **5.1.2. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO**

Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:-2. El movimiento de las bolas dentro de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis debido al movimiento giratorio diferente de éstos con respecto a la rueda principal.

La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica. La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de trituración de los molinos de bolas planetarios.

En este proyecto se ha utilizado el molino PM 100, Retch, que tiene un solo puesto de molienda y necesita un contrapeso que balancee al recipiente de molienda. En el molino de bolas PM 100 dicho contrapeso puede deslizarse radialmente hacia fuera sobre un riel de guía inclinado. Esto permite balancear el centro de gravedad de recipientes de molienda a diferente tamaño y no se producen bamboleos fuertes en la máquina.

Las pocas vibraciones que se producen en el PM 100 son compensadas por las patas de libre movimiento lateral (Free-Force Compensation Sockets). Esta tecnología FFCS innovadora se basa en el principio de D'Alembert y permite movimientos circulares mínimos en la carcasa del aparato, con lo que la masa

es compensada automáticamente. De esta forma, la mesa del laboratorio sólo debe absorber las fuerzas de fricción mínimas que se producen en las patas.

Así el PM 100 puede garantizar, incluso con fuerzas máximas de trituración dentro de los recipientes de molienda, una operación silenciosa y segura con una compensación máxima de las vibraciones.

## **5.2. REOLOGÍA**

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir (también fluyen los sólidos), definiendo como flujo la deformación continua generada por la aplicación de un esfuerzo cortante. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, por ejemplo.

La homogeneización, dispersión y estabilización de las partículas cerámicas en un líquido son de gran importancia en el procesado coloidal de cerámicas porque la microestructura de las piezas en verde está muy afectada por las propiedades reológicas de la suspensión.

### **5.2.1. CONCEPTOS**

#### **5.2.1.1. *Esfuerzo y deformación***

El comportamiento reológico de una sustancia viene dado por la respuesta que ofrece a un esfuerzo externo o a una deformación. Por lo tanto, es necesario entender estos dos conceptos.

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante “ $\tau$ ”, mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación “ $D$ ” [15, 16].

El esfuerzo o tensión,  $\tau$ , es una fuerza por unidad de superficie:

$$\tau = (F/A) \quad [N/m^2 = Pa]$$

Si el esfuerzo es producido por una fuerza tangencial o de cizalla, se denomina esfuerzo de cizalla,  $\sigma$ . Es la fuerza por unidad de área que se requiere para el movimiento de un fluido. Según Newton la tensión de cizalla es proporcional al gradiente de velocidad ( $du/dy$ ), o también denominado como  $D$ . Si se duplica la fuerza, se duplica el gradiente de velocidad:

$$\tau = \mu \cdot (du/dy) = \mu \cdot D$$

### 5.2.1.2. *Elasticidad*

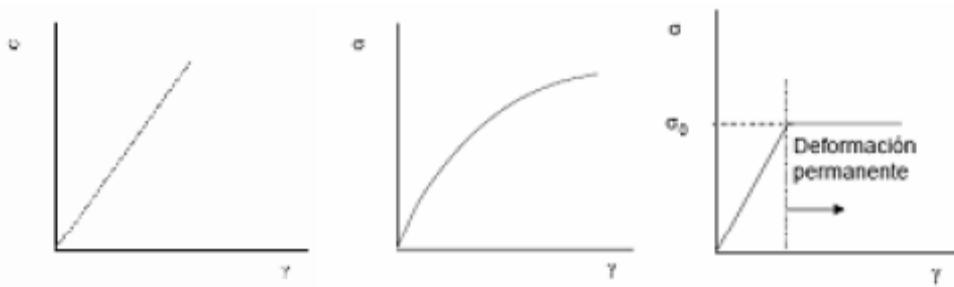
Al aplicar un esfuerzo a un sólido se produce una deformación instantánea proporcional al esfuerzo aplicado, de acuerdo con la teoría de elasticidad de Hooke. Cuando desaparece el esfuerzo, el sólido recupera instantáneamente su posición inicial.

Cuando se aplica una fuerza tangencial  $F$  a un material uniforme de superficie  $A$ , la tensión o esfuerzo de cizalla ( $\sigma$ ) es  $F/A$  y está relacionada con la deformación ( $\gamma$ ) mediante la ley de Hooke:

$$\sigma = G \cdot \gamma$$

Donde  $G$  es el módulo de Young o módulo de elasticidad (Pa),  $\sigma$  es el esfuerzo cortante (Pa) y  $\gamma$  es la deformación (%).

Un material elástico recupera su forma inicial cuando se elimina la deformación. Sin embargo, un sólido elástico puede no seguir un comportamiento lineal. Así, se pueden distinguir tres casos generales, según la forma de la curva esfuerzo/deformación:



**Figura 6: Curvas de esfuerzo deformación de materiales elástico lineal (a), elástico no lineal (b) y elastoplástico (c).**

Un material con elasticidad lineal (Hooke) se representa como una línea recta que parte del origen (fig. a). En un material elástico no lineal (fig.b) la variación del esfuerzo con la deformación no es lineal. Pero hay un tercer caso (fig.c) en el que la deformación depende de la cizalla aplicada, que da origen al llamado comportamiento elastoplástico.

En él, el material sigue un comportamiento lineal hookeniano hasta un cierto valor de esfuerzo, que define el esfuerzo umbral o punto de flujo, pero fluye por encima de ese valor, produciendo una deformación permanente. Por otra parte, si se supera un cierto límite de esfuerzo, el sólido puede romperse. Si esto ocurre a valores de esfuerzo bajos, se dice que el sólido es frágil.

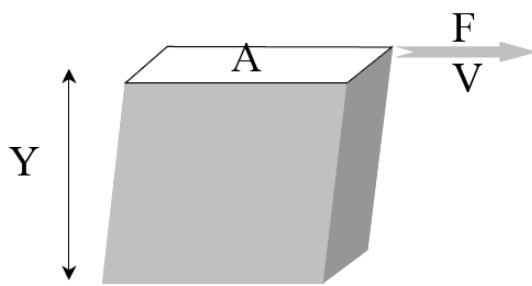
### 5.2.1.3. Viscosidad

La viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia de la deformación del fluido. Dicho concepto se introdujo anteriormente en la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

$$\tau = \mu \cdot D$$

La unidad de viscosidad en el SI es el Pascal segundo (Pa·s).

La viscosidad de un fluido Newtoniano se suele representar con la letra griega  $\mu$ , pero para fluidos no Newtonianos la viscosidad aparente se suele representar entonces con la letra griega  $\eta$ .



**Figura 7: Experimento hipotético basado en las afirmaciones de Newton.**

Por fluido newtoniano se entiende aquel fluido cuyo valor de viscosidad, a una presión y temperatura dadas, es único para cualquier velocidad de cizalla, siendo independiente del tiempo de aplicación de la cizalla.

Las desviaciones posibles de este comportamiento se pueden agrupar:

- 1) Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla
- 2) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla

Para líquidos Newtonianos, la viscosidad también se denomina coeficiente de viscosidad. Este coeficiente, en determinados fluidos deja de ser constante para convertirse en una función de la velocidad de deformación del fluido, apareciendo el término de viscosidad aparente o a veces viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla.

La unidad de medida de viscosidad en el sistema internacional es el Pa s, aunque el Poise, la unidad de medida del sistema cgs, está más ampliamente difundida. La relación entre ambas es:

$$1 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 1 \text{ cP}$$

La viscosidad real de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque de todos ellos, la velocidad de cizalla es el factor más interesante desde el punto de vista reológico.

## 5.2.1.4. *Variables que influyen en la viscosidad*

### 5.2.1.4.1. *La velocidad de cizalla*

La viscosidad de la mayor parte de las sustancias puede verse afectada sensiblemente por variables como la naturaleza de la sustancia, la temperatura, la presión, la velocidad de cizalla, el tiempo de cizalla, e incluso la presencia de campos eléctricos y magnéticos. De todas estas variables la más importante desde el punto de vista reológico, es la velocidad de cizalla.

El modelo de Newton asume que existe una proporcionalidad directa entre el esfuerzo aplicado y el gradiente de velocidad producido. La representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se denomina curva de flujo. En un líquido newtoniano, la curva de flujo es una línea recta que comienza en el origen y cuya pendiente vienen dada por el ángulo  $\alpha$ . En esa línea, cada valor de viscosidad ( $\eta$ ) es el resultado de dividir pares de valores de  $\sigma$  y  $\dot{\gamma}$ , por lo que se puede definir como la tangente del ángulo  $\alpha$ .

Otra forma de representar el comportamiento al flujo es mediante las llamadas curvas de viscosidad, en donde se representa la viscosidad en función de la velocidad de cizalla. Para un líquido newtoniano la curva de viscosidad será una recta paralela al eje de abscisas.

El comportamiento newtoniano presenta las siguientes características:

1. La única componente del esfuerzo es la de cizalla, siendo nulas las dos diferencias entre esfuerzos normales.
2. La viscosidad no varía con la velocidad de cizalla.
3. La viscosidad es constante durante el tiempo de cizalla y el esfuerzo cae instantáneamente a cero al interrumpir la cizalla.

Las viscosidades medidas en distintas condiciones de deformación son proporcionales.

Así, por ejemplo, la viscosidad medida en flujo extensional es siempre tres veces la medida en condiciones de flujo por cizalla.

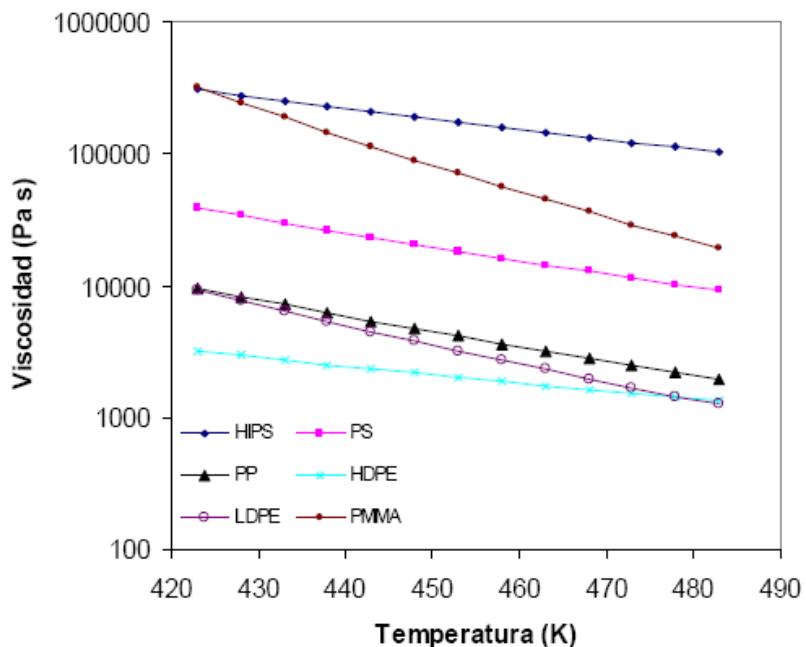
Una sustancia que se desvíe de cualquiera de estas características se dice que es no newtoniana. Dado que la mayor parte de los materiales no son newtonianos, y  $\eta$  no es un coeficiente sino una función de la velocidad de cizalla, desde el punto de vista reológico es preferible usar el término viscosidad. Así, se puede definir la función  $\eta$  ( $\dot{\gamma}$ ) como viscosidad de cizalla o viscosidad aparente.

#### 5.2.1.4.2. La temperatura

La viscosidad de líquidos newtonianos disminuye al aumentar la temperatura siguiendo, aproximadamente, la ley de Arrehenius,

$$\eta = A \cdot e^{-B/T}$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta y  $A$  y  $B$  son constantes del líquido. En general, cuanto mayor es la viscosidad, mayor tiende a ser su dependencia con la temperatura.



**Figura 8: Dependencia de la viscosidad a bajas cizallas de distintos polímeros con la temperatura.**

#### **5.2.1.4.3. La presión**

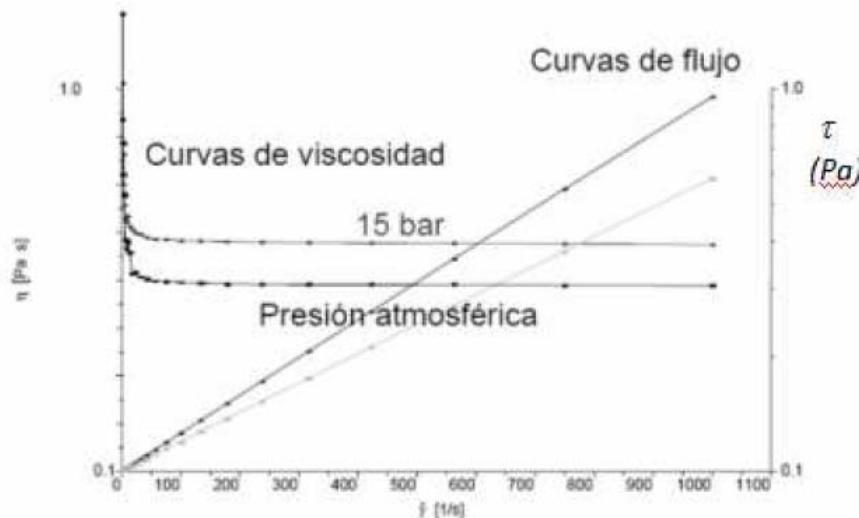
La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión. El agua por debajo de 30°C es la única excepción, en la que disminuye en un primer momento, a continuación del cual el comportamiento es normal. Para presiones que difieren poco de la atmosférica, del orden de un bar, los cambios son bastante pequeños. Por esta razón en los usos de la mayoría de los fluidos este factor apenas se toma en consideración; pero hay casos, como en la industria de lubricantes, donde las medidas de viscosidad han de tomarse a elevadas presiones. Las presiones soportadas por lubricantes en engranajes son del orden de 1GPa, mientras que en las perforadoras que operan a profundidad han de soportar presiones de aproximadamente 20 MPa.

En el caso de los polímeros, la viscosidad del fundido se ve también afectada por la presión. La compresión de un fundido reduce el volumen libre y por tanto aumenta la viscosidad. Por ejemplo, la viscosidad de un polietileno de baja densidad aumenta del orden de 10 veces cuando se pasa de 34-170 MPa.

De forma general se puede expresar la viscosidad como una función de la presión y la temperatura:

$$\eta(P,T) = f(T) e^{\Gamma P}$$

Donde  $\Gamma$  tiene valores típicos entre  $2 \cdot 10^{-8}$  y  $6 \cdot 10^{-8}$  Pa<sup>-1</sup>.



**Figura 9: Efecto de la presión en las curvas de flujo ( $\tau$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) de un aceite [17].**

### 5.2.2. TIPOS DE FLUIDOS

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes.

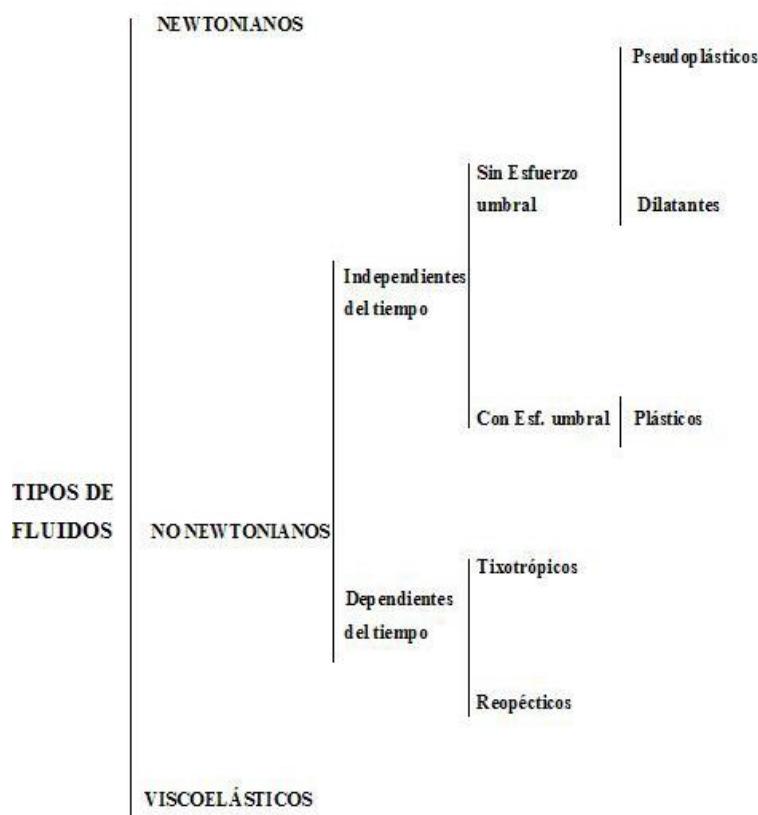
Las características reológicas de un fluido son uno de los criterios esenciales en el desarrollo de productos en el ámbito industrial. Frecuentemente, éstas determinan las propiedades funcionales de algunas sustancias e intervienen durante el control de calidad, los tratamientos (comportamiento mecánico), el diseño de operaciones básicas como bombeo, mezclado y envasado, almacenamiento y estabilidad física, e incluso en el momento del consumo (textura).

Existen 3 tipos de fluidos:

- Newtonianos (proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación).

- No Newtonianos (no hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación)
- Viscoelásticos (se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos).

La figura 10 muestra un esquema conciso de los tipos de fluidos existentes en Reología [18]:



**Figura 10: Esquema de los tipos de fluidos en reología.**

A continuación se va a describir detalladamente cada uno de ellos:

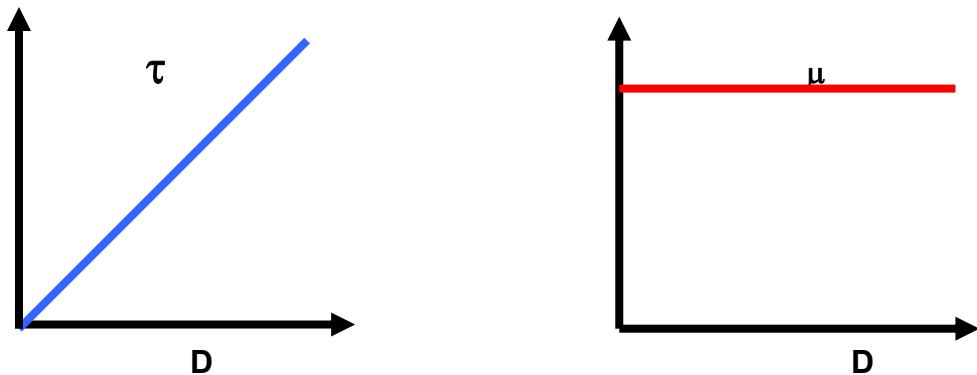
### **1.- FLUIDOS NEWTONIANO**

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación (ecuación anterior). Si por ejemplo se triplica el esfuerzo cortante,

la velocidad de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que el término  $\mu$  (viscosidad) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre.

Para una mejor comprensión de este tipo de fluido se representan dos tipos de gráficas, la “Curva de Fluidez” y la “Curva de Viscosidad”. En la Curva de Fluidez se grafica el esfuerzo cortante frente a la velocidad de deformación ( $\tau$  vs  $D$ ), mientras que en la Curva de Viscosidad se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación ( $\mu$  vs  $D$ ). Para un fluido newtoniano se obtienen las siguientes curvas (Figura 11):



**Figura 11: Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.**

Como se puede observar en la curva de fluidez, el valor de la viscosidad  $\mu$  es la tangente del ángulo que forman el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, la cual es constante para cualquier valor aplicado. Además se observa en la curva de viscosidad que la viscosidad es constante para cualquier velocidad de deformación aplicada.

## **2.- FLUIDOS NO NEWTONIANOS:**

Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en dependientes e independientes del tiempo.

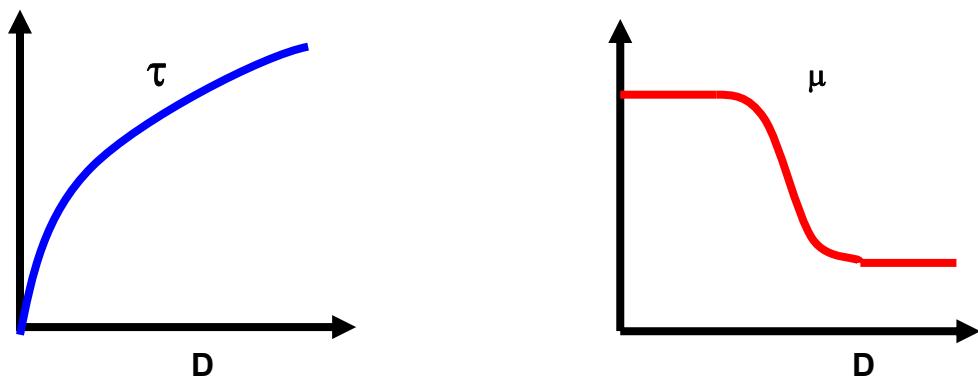
## **2.1.- FLUIDOS INDEPENDIENTES DEL TIEMPO DE APLICACIÓN:**

Estos fluidos se pueden clasificar dependiendo de si tienen o no esfuerzo umbral, es decir, si necesitan un mínimo valor de esfuerzo cortante para que el fluido se ponga en movimiento.

### **\* Fluidos sin esfuerzo umbral**

#### **►FLUIDOS PSEUDOPLÁSTICOS: (SHEAR-THINNING)**

Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Su comportamiento se puede observar en las siguientes curvas (Figura 12):



**Figura 12: Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido pseudoplástico.**

#### **►FLUIDOS DILATANTES: (SHEAR-THICKENING)**

Los fluidos dilatantes son suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad. La figura 13 representa las curvas de fluidez y viscosidad para este tipo de fluidos:

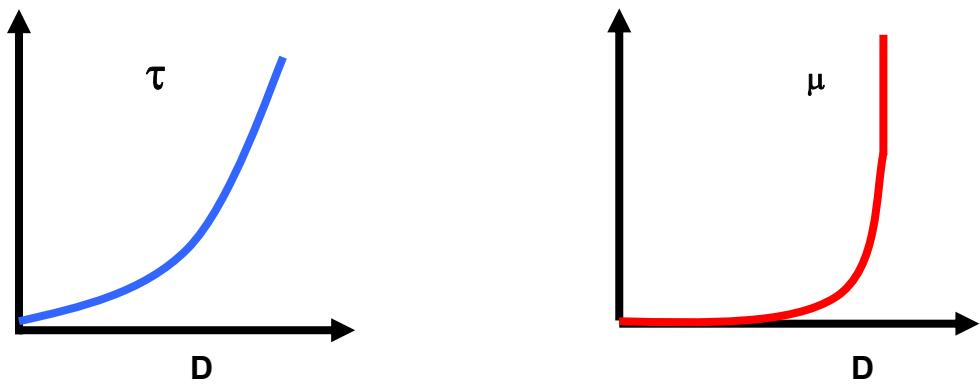


Figura 13: Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido dilatante.

\* Fluidos con esfuerzo umbral, llamados también plásticos (VISCOPLASTICO)

Este tipo de fluido se comporta como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido. Las curvas de fluidez y viscosidad se representan en la figura 14:

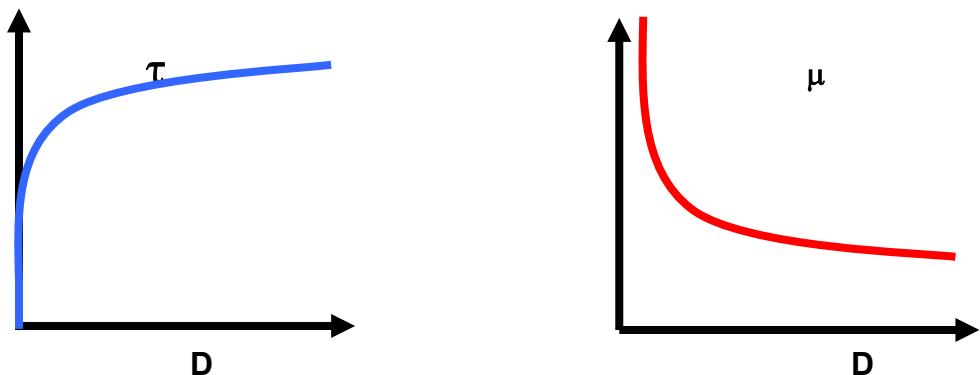


Figura 14: Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido plástico.

## 2.2.- FLUIDOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO DE APLICACIÓN:

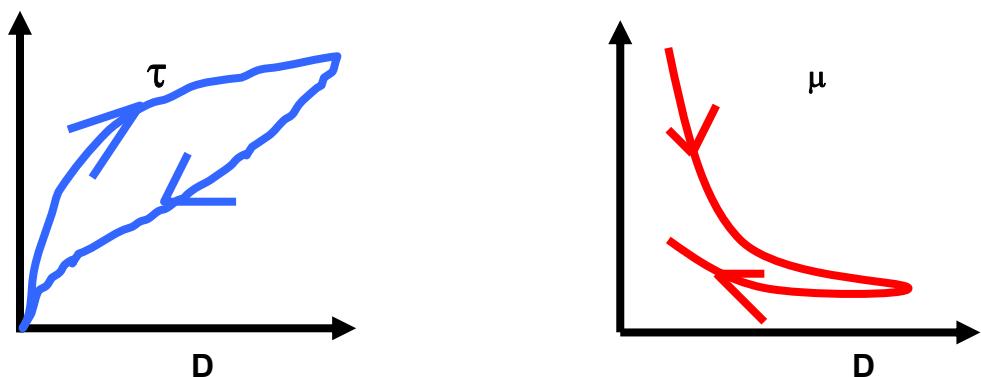
Este tipo de fluidos se clasifican en dos tipos: los fluidos tixotrópicos, en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado, y los fluidos reopécticos, en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de

aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

### ► FLUIDOS TIXOTRÓPICOS

Los fluidos tixotrópicos se caracterizan por un cambio de su estructura interna al aplicar un esfuerzo. Esto produce la rotura de las largas cadenas que forman sus moléculas.

Dichos fluidos, una vez aplicado un estado de cizallamiento (esfuerzo cortante), sólo pueden recuperar su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo. La viscosidad va disminuyendo al aplicar una fuerza y acto seguido vuelve a aumentar al cesar dicha fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que se produce para adaptarse al cambio. Aparece un fenómeno de Histéresis (Figura 15).

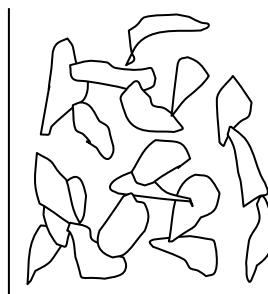


**Figura 15: Curvas de fluidez y de viscosidad de un fluido tixotropía (hay histéresis).**

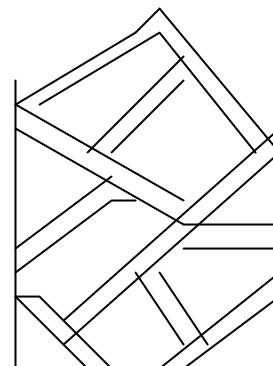
Las razones de este comportamiento son diversas. Si se considera al fluido como un sistema disperso, se debe tener en cuenta que las partículas que hay en él poseen diferentes potenciales eléctricos y tienden a formar tres estructuras variadas dependiendo de cómo sea la fase dispersa.

Si la fase dispersa está formada por una serie de capas se denomina “Castillo de cartas, Card House” (Figura 16), si en cambio se compone de una serie de varillas se denomina “Armadura” (Figura 17), y si la fase dispersa está

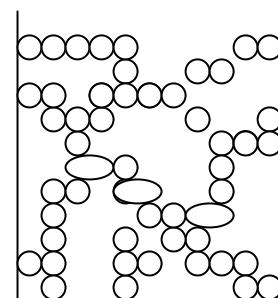
compuesta por formas esféricas se denomina “Estructura de perlas encadenadas” (Figura 18). Las fuerzas que actúan en estas estructuras son de tipo electrostático y se originan por el intercambio de iones dentro del fluido, el cual provoca atracciones y repulsiones entre ellos que dan lugar a cambios estructurales.



**Figura 16: Fase dispersa tipo Card House o “Castillo de cartas”.**



**Figura 17: Fase dispersa denominada de “Armadura”.**



**Figura 18: “Estructura tipo perlas encadenadas”.**

Estos cambios estructurales hacen disminuir la viscosidad con el aumento de la velocidad de deformación y que ésta esté muy influenciada por el tiempo. La estructura puede volver a recuperar su forma inicial dejándola un tiempo en reposo.

Para diferenciar de forma sencilla un fluido tixotrópico, se aumenta la velocidad de deformación hasta un determinado valor y luego se disminuye hasta el reposo, observando entonces un fenómeno de histéresis, que ayuda a comprender la variación de la viscosidad.

### ►FLUIDOS REOPÉCTICOS

Los fluidos reopécticos, en cambio, se caracterizan por tener un comportamiento contrario a los tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada y presentan una histéresis inversa a estos últimos.

Esto es debido a que si se aplica una fuerza se produce una formación de enlaces intermoleculares conllevando un aumento de la viscosidad, mientras que si cesa ésta se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad.

Las curvas de fluidez y de viscosidad de los fluidos reopécticos se representan en la figura 19:

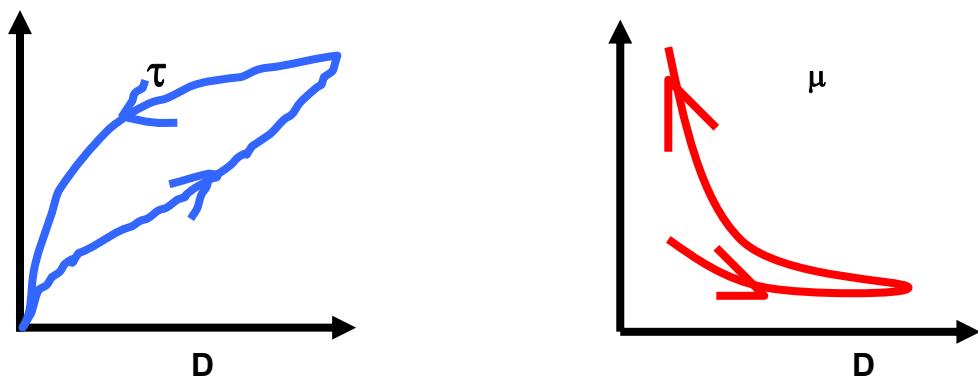


Figura 19: Curvas de comportamiento reopéctico (hay histéresis)

### **3.- FLUIDOS VISCOELÁSTICOS:**

Los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos.

La ecuación que describe el comportamiento viscoelástico está basada en el modelo de Maxwell:

$$\tau + \lambda \cdot \dot{\tau} = \mu \cdot D$$

donde,

$\tau$ : esfuerzo cortante aplicado.

$\lambda$ : tiempo de relajación.

$\dot{\tau}$ : gradiente de esfuerzos cortantes ( $\mu/\text{G}$ ).

$\mu$ : viscosidad aparente.

D: velocidad de deformación.

#### ***5.2.3. REÓMETRO***

En este proyecto se ha trabajado con un reómetro HAAKE RheoStress 1, se trata de un reómetro universal para laboratorio. Estas excelentes posibilidades de utilización se consiguen gracias al uso de un cojinete de aire de 4<sup>a</sup> generación y a la tecnología “Digital Signal Processor” (DSP). Además, el rápido sistema de control digital utilizado en el HAAKE RheoStress 1 permite todo tipo de medidas en modos CS (control de esfuerzo), CR (control de velocidad) y CD (control de deformación) tanto en ensayos rotacionales como oscilatorios. Gracias a estos sistemas se puede medir y analizar la estructura reológica de los materiales con gran precisión. Además, al tratarse de un reómetro absoluto los valores de viscosidad obtenidos son totalmente independientes del sistema de medición utilizado [14].



Figura 20: Reómetro Haake RheoStress 1.

### 5.3. POTENCIAL ZETA

El potencial zeta es uno de los parámetros fundamentales que controla la interacción de las partículas en suspensión.

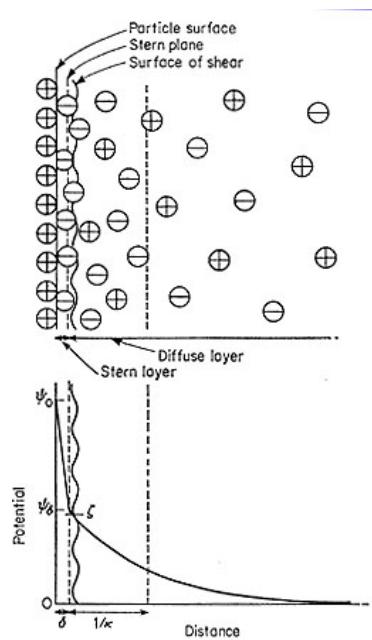


Figura 21: Evolución del potencial con la distancia de la partícula coloidal.

Cuando las partículas con carga se aproximan entre ellas, el que se repelan depende del equilibrio entre las fuerzas de atracción experimentadas en todos

los cuerpos, y de las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento. Este es el potencial a una corta distancia de la superficie en donde las moléculas del dispersante se mueven con respecto a las moléculas en el límite de la superficie.

### **5.3.1. EQUIPO ZETASIZER NANO**

El equipo con el que se han realizado todas las medidas del potencial zeta de las suspensiones diluidas es el ZS Nano (Malvern Instruments). Éste sólo permite introducir en él muestras de suspensiones muy diluidas, para poder realizar las medidas de forma adecuada y además, se debe evitar que se produzca la coagulación de partículas en el interior de sus conductos porque pueden dañarse gravemente. Por esta razón se utiliza como medio dispersante Silica sol diluido que permite trabajar de forma más segura [19].



**Figura 22: Equipo Zetasizer Nano y recipientes.**

### **5.3.2. POTENCIAL ZETA COMO FUNCIÓN DEL PH**

El potencial zeta es determinado por la naturaleza de la superficie de la partícula y el medio de dispersión. El pH es a menudo un parámetro importante, y esta grafica muestra una acción típica del efecto del pH.

En la figura 23 la curva pasa a través del potencial zeta en cero, en el eje de las X, y a este punto se le llama punto isoeléctrico. Esto significa que las partículas no experimentan repulsión, por lo que la aglomeración puede ser un efecto a esperarse.

De hecho puede existir cierta atracción cerca de este valor también, y como regla si queremos asegurarnos que exista repulsión entre las partículas debemos asegurarnos de que el potencial zeta es mayor a +30 mV y -30 mV. Esta gráfica nos muestra la región de inestabilidad en cuanto al pH, en este caso entre pH 4 hasta pH 7,5.

También se muestran las regiones de estabilidad, pH menor a 4 y mayor a 7,5

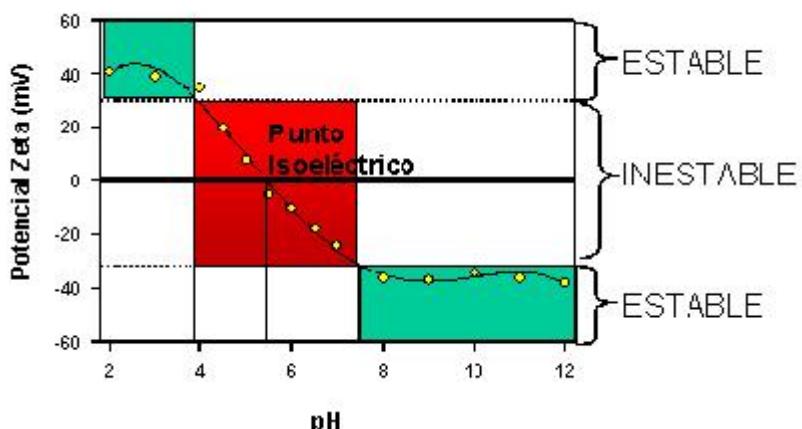


Figura 23: Representación de las regiones de estabilidad.

## 5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

### 5.4.1. INTRODUCCIÓN

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales en cuanto a su morfología y composición. La interacción de un haz de electrones con la muestra produce distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar sus características.

Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón.

Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie [20].

#### **5.4.2. FUNCIONAMIENTO**

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1.000 a 30.000 voltios.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional ó muestras muy aislantes.

Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución.

Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución).

Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar.

Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc.

El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Podemos también adquirir la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

La figura 24 ilustra esquemáticamente el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido y las partes que lo componen [21].

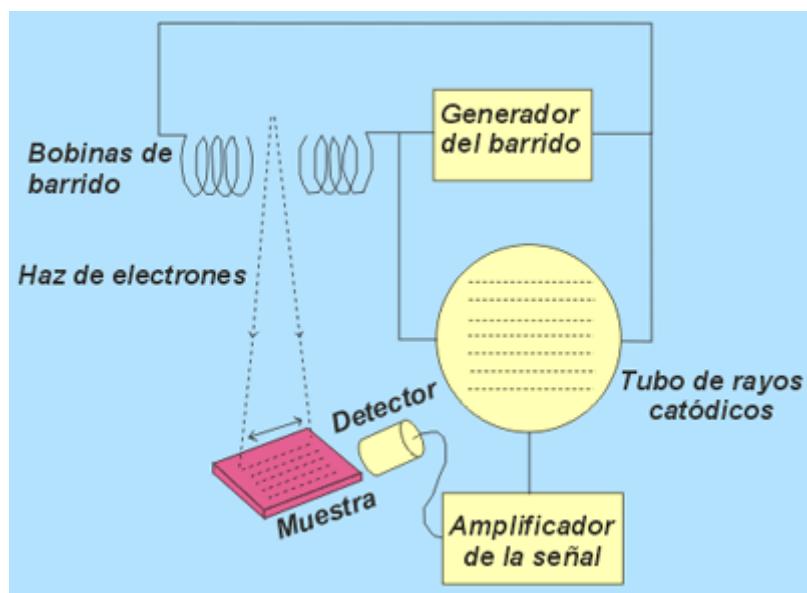


Figura 24: Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

### **5.4.3. UTILIZACIÓN**

Los microscopios de electrónicos de barrido son ampliamente utilizados en la biología celular. Aunque permite una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, éste permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido pulverizados metálicamente antes de su observación. Por esta razón sólamente pueden ser observados organismos muertos, y no se puede ir más allá de la textura externa que se quiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

### 6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Para la obtención de una suspensión estable y homogénea en primer lugar hay que realizar una caracterización de los materiales de partida. En este proyecto se ha trabajado con sílice amorfa como polvo cerámico y como medio dispersante se ha utilizado silicasol.

#### 6.1.1. SÍLICE

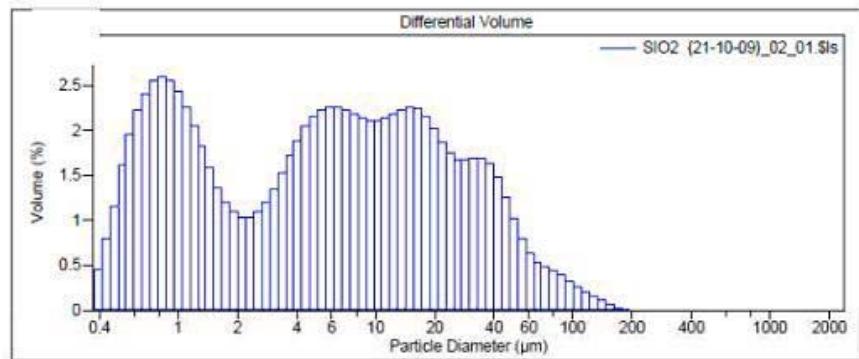
En la preparación de las suspensiones cerámicas estudiadas en este proyecto, se parte de polvo cerámico comercial de sílice amorfa con una pureza >99,9% (Lianyungar Ristar, China). Se ha realizado una caracterización del mismo en cuanto a su tamaño de partícula y morfología, densidad, superficie específica y cristalinidad.

El tamaño de partícula se ha determinado mediante Difracción Láser (LS 13 320, Beckman Coulterque). Es una técnica basada en que las partículas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad, que es dependiente del tamaño de partícula. Los parámetros que caracterizan la distribución de tamaño de partícula son fundamentalmente el  $d_{50}$  y el  $d_{90}$ , que determinan el porcentaje de partículas que tienen un tamaño inferior a dicho valor.

En la tabla 5 y figura 25 se muestran los resultados obtenidos de la distribución del tamaño de partícula.

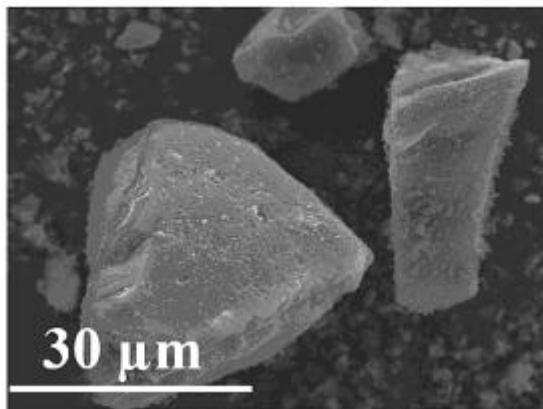
**Tabla 5: Tamaño de partícula  $\text{SiO}_2$  suministrado ( $\mu\text{m}$ ).**

$d_{10}$	$d_{25}$	$d_{50}$	$d_{75}$	$d_{90}$
0,705	1,259	5,760	16,71	35,87



**Figura 25: Distribución de tamaño de partícula de  $\text{SiO}_2$  suministrado.**

El tamaño de la partícula del polvo de sílice inicial es micrométrico siendo el tamaño medio de las partículas,  $d_{50}$ , en torno a 6  $\mu\text{m}$ , y el  $d_{90}$ , 36  $\mu\text{m}$  para el polvo de sílice suministrado. En la figura 31 se muestra la imagen SEM de las partículas de 30  $\mu\text{m}$  de polvo de sílice suministrado.

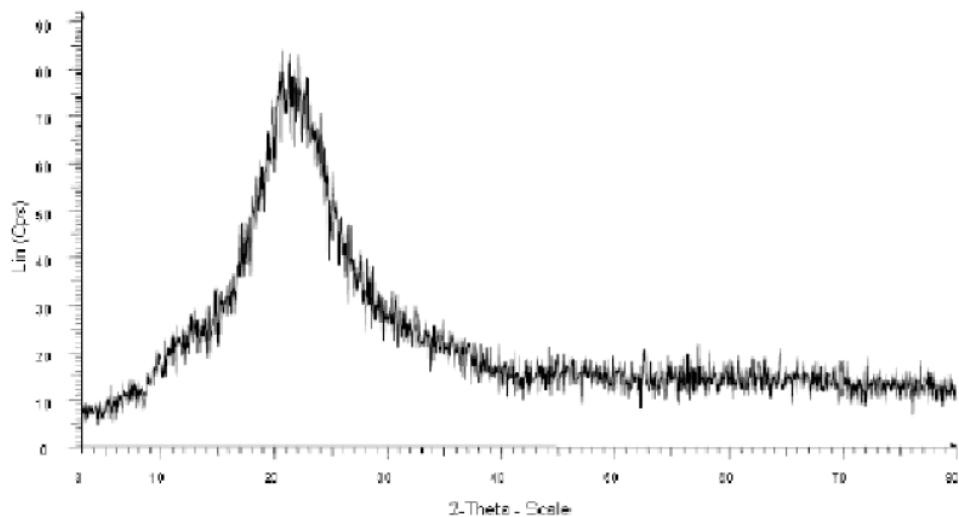


**Figura 26: Imagen SEM de las partículas de polvo de  $\text{SiO}_2$  suministrado.**

En la figura 26 se pueden observar partículas de tamaño superior a 30  $\mu\text{m}$  con distintas formas poliédricas.

Por otro lado, se ha determinado la densidad específica del polvo de sílice utilizado mediante picnómetropía de Helio (AccuPyc II 1340, Micromeritics) que permite determinar la densidad específica de materiales sólidos midiendo la cantidad de helio desplazado por la muestra. La densidad específica media del polvo de sílice utilizado es de 2,28  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

El área superficial se ha determinado mediante porosimetría de mercurio (Pore Master, Quantachrome). La medición del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión debajo de una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión. El área específica superficial es de  $6,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para el polvo sin moler y además, se ha comprobado mediante Difracción de Rayos X (Bruker D8, Advance Series 2) que la sílice de partida suministrada no es cristalina como se puede observar en la figura 27.



**Figura 27: Difractograma de XRD del polvo de sílice.**

### **6.1.2. SILICASOL**

En la preparación de suspensiones se utiliza como medio dispersante silicasol, que es una solución coloidal de alta hidratación molecular de nanopartículas de sílice dispersas en agua. Tiene un contenido en  $\text{SiO}_2$  del 30% en peso y está estabilizado a pH 9,2. El tamaño medio de las partículas de sílice contenidas en él es de 22,85 nm por lo que el área específica de superficie es muy elevada, de  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , lo cual indica que es un polvo muy reactivo. Su viscosidad media es de 5 mPa·s.

## **6.2. PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES**

En este proyecto se ha analizado el efecto de la proporción de nanopartículas en las propiedades de las suspensiones de sílice. La preparación de dichas

suspensiones se ha realizado de acuerdo con los resultados obtenidos en trabajos previos [7]. Para la obtención de suspensiones con diferentes contenidos de nanopartículas se ha diluido el silicasol de partida y se ha añadido la cantidad de polvo micrométrico de sílice hasta mantener un volumen total de sílice constante.

De acuerdo con la definición del contenido en sólido en volumen, se determina la masa de sílice que debe contener la suspensión,  $m_{sílice}$ , en función de volumen del medio dispersante,  $V_L$ :

$$Vol = \frac{V_{sólido}}{V_{sólido} + V_{líquido}} = \left( \frac{\frac{m_{sílice}}{\rho_{sílice}}}{\frac{m_{sílice}}{\rho_{sílice}} + V_{líquido}} \right)$$

$$m_{sílice} = \left( \frac{\rho_{sílice} \cdot Vol}{1 - Vol} \right) \cdot V_{líquido}$$

siendo  $\rho_{sílice}$  la densidad de la sílice ( $2,28 \text{ g/cm}^3$ ) y  $Vol$ . el volumen total de sílice que contiene suspensión expresado como tanto por uno. En este proyecto se han preparado suspensiones con un contenido de sílice total del 41% en volumen, considerando tanto las nanopartículas como las micropartículas. Por tanto, en función de la cantidad de nanopartículas que contiene el silicasol tras su dilución, se han adicionado diferentes cantidades de micropartículas.

La primera etapa que hay que realizar es la dilución del silicasol de partida para obtener un medio dispersante con la cantidad de nanopartículas deseadas. El silicasol se diluye en agua destilada hasta obtener las concentraciones de nanopartículas indicadas en la tabla 6. El wt.% silicasol hace referencia al % en peso de nanopartículas que contiene cada uno de los medios dispersantes estudiados.

**Tabla 6: Diluciones de silicasol en agua destilada para obtener las concentraciones deseadas de nanopartículas.**

% wt Silicasol	V silicasol (ml)	Masa silicasol (g)	Masa nano partículas (g)	V agua (ml)	Masa agua (g)
0	0	0	0	100	100
5	16,7	20	6	83,3	83,3
10	33,3	40	12	66,7	66,7
15	50	60	18	50	50
20	66,7	80	24	33,3	33,3
25	83,3	100	30	16,7	16,7
30	100	120	36	0	0

El silicasol de partida contiene un 30% en peso de nanopartículas de sílice y en todos los casos se han preparado suspensiones donde  $V_L$  es 100 ml, que equivalen a 120 g de silicasol (densidad = 1,2 g/cm<sup>3</sup>). Por tanto, para la preparación de cada uno de los medios dispersantes se diluye la cantidad necesaria de silicasol comercial en agua destilada hasta un volumen total de 100 ml.

Posteriormente, se adiciona la cantidad necesaria de polvo de sílice micrométrico hasta conseguir un contenido total de sílice, considerando las nano y micropartículas, del 41 vol.%, y se mantiene la suspensión en agitación. La mezcla se homogeneiza con una alta energía de ultrasonidos (UP200S Dr. Hielscher, Alemania) durante 3 min para promover la desaglomeración de la partícula.

A continuación, para reducir el tamaño de partícula del polvo de sílice suministrado, la suspensión se somete a un proceso de molienda en un molino de bolas planetario durante 2 horas y 30 min a 300 rpm. Se ha trabajado con 50 bolas de óxido de zirconio de 1 cm de diámetro para un contenido de aproximadamente 150 ml y se ha aplicado un ciclo de cambio de giro 3 minutos en cada sentido y 1 minuto de pausa.

Finalmente, el pH se ajusta entre 9 y 9,5 con amoniaco. La suspensión preparada, se mantiene en agitación hasta su utilización.

El proceso de molienda supone una variación de la distribución de tamaño de partícula y un ligero aumento del área superficial. La distribución del tamaño de partícula final del polvo utilizado se caracteriza por los parámetros  $d_{10} = 0,2 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 3,7 \mu\text{m}$  y  $d_{90} = 8,8 \mu\text{m}$ . Y la superficie específica de polvo molido es de  $8,32 \text{ m}^2 / \text{g}$ .

En la tabla 7 se muestran las cantidades de sílice micro y nanométrica utilizadas en cada una de las suspensiones estudiadas. En todas ellas se ha mantenido constante el volumen (100 ml) de medio dispersante (agua + silicasol) y el contenido total de sílice se ha fijado en 41% en volumen.

**Tabla 7: Cantidades de sílice micro y nanométricas estudiadas.**

% wt Silica sol	$\mu\text{SiO}_2$ (g)	$\text{nSiO}_2$ (g)	Vol. $\mu\text{SiO}_2$	Vol. $\text{nSiO}_2$
0	158,8	0	0,41	0,00
5	152,8	6	0,39	0,02
10	146,8	12	0,38	0,03
15	140,8	18	0,36	0,05
20	134,8	24	0,35	0,06
25	128,8	30	0,33	0,08
30	122,8	36	0,32	0,09

### **6.3. FABRICACIÓN DE PASTILLAS DE SÍLICE**

Para la evaluación de las propiedades de las muestras de sílice obtenidas a partir de las suspensiones estudiadas, se han fabricado pastillas de sílice mediante la desestabilización de la suspensión a través de la gelificación con cloruro de amonio.

A las suspensiones se les añade una determinada concentración de cloruro de amonio. La sal se disuelve previamente en agua para que al añadirla sobre la suspensión se obtenga una mezcla homogénea, de tal forma que la acción desestabilizadora de la sal tenga el mismo efecto en todo el volumen de suspensión. La suspensión se mantiene en agitación durante 30 segundos y

finalmente, se vierte sobre moldes de silicona de geometría cilíndrica. La consolidación de las piezas tiene lugar a temperatura controlada, a 40°C durante 20 horas y a 60°C durante 4 horas.

## **6.4. ESTUDIO DE ESTABILIDAD**

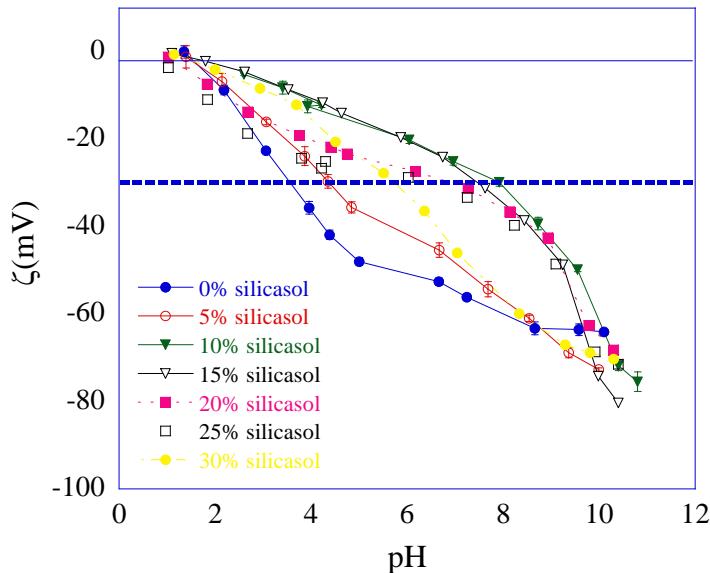
La estabilidad de las suspensiones de sílice en diferentes medios dispersantes de silicasol se ha realizado mediante medidas de potencial zeta y caracterización reológica.

### **6.4.1. POTENCIAL ZETA**

En primer lugar se ha realizado un estudio de la estabilidad de las suspensiones en función del pH para los diferentes medios dispersantes, mediante medidas de potencial zeta. El equipo utilizado es un ZS Nano (Malvern Instruments) al que se conecta un dispositivo Autotitrador que permite adicionar a la muestra que está siendo analizada pequeñas cantidades de HCl (1M) realizando barridos de pH desde básico hasta ácido de forma automática. Para la realización de estas medidas es necesario diluir las muestras hasta una concentración de 1 g/L en agua destilada.

El potencial zeta es indicativo de la estabilidad de la suspensión porque expresa la energía potencial en la doble capa eléctrica que rodea las superficies de los coloides de la suspensión. Para que una suspensión sea estable, la energía de repulsión electrostática debe superar a la energía de agitación térmica de la suspensión, de forma que el número de colisiones entre las partículas sea reducido, evitándose de esta forma la actuación de las fuerzas de atracción de Van der Waals que inducen a la formación de aglomerados que sedimentarían. De forma práctica, se establece que una suspensión es estable si el potencial zeta tiene un valor de 30mV en valor absoluto.

En la figura 28 se muestran las curvas de potencial zeta en función del pH de la dispersión de partículas de sílice en los diferentes medios dispersantes analizados.



**Figura 28: Evolución del potencial zeta frente a pH para todo el rango de composiciones de silicasol.**

Los resultados de las medidas de potencial zeta en función del pH mostrados en la figura 28 indican que el punto isoeléctrico (IEP), que se define como el pH para el cual el  $\xi = 0$  mV está a pH~1,7 para todas las suspensiones estudiadas. En el IEP las partículas no tienen cargas o el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas y por tanto no existe movimiento en un campo eléctrico. A ese pH las partículas no experimentan repulsión electrostática y se produce la aglomeración de las mismas proporcionando una suspensión inestable, por tanto experimentalmente se trabaja lo más lejos posible del IEP. De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 28, el potencial zeta de la sílice es negativo desde el IEP hasta la región alcalina para todas las muestras estudiadas. Esto es indicativo de la presencia de grupos  $\equiv\text{SiO}^-$  en la superficie de las partículas procedentes de la disociación de los grupos silanol. Además, se puede observar de forma general que el potencial zeta, en valor absoluto, aumenta conforme aumenta el pH, lo cual indica la presencia de mayor cantidad de grupos  $\equiv\text{SiO}^-$ .

Por otro lado, la tabla 8 presenta los valores de pH, extraídos de las curvas de potencial zeta, para las cuales las suspensiones comienzan a ser estables y el valor de potencial zeta de cada una de ellas a pH 9,5. Se puede observar que las curvas del potencial zeta en función del pH tienen una tendencia diferente en función del contenido de nanopartículas de cada dilución. La adición de un 5 wt.% indica un comportamiento similar al que experimenta la sílice micrométrica en agua. Sin embargo, conforme se adicionan contenidos mayores de nanopartículas se observa una gran variación en el rango de estabilidad de las muestras. Las diluciones entre el 10 y el 25 wt.% son inestables hasta un pH cercano a 7. Y finalmente, la dilución con mayor contenido de nanopartículas presenta una mayor estabilidad frente a las anteriores. Además, cabe destacar que a pH 9,5 todas las suspensiones son estables y por eso se ha decidido trabajar en esa región.

**Tabla 8: Valores de pH y potencial zeta para las diferentes composiciones de silicasol.**

% wt silicasol	pH de ZP >  30 mV	ZP (mV) a pH 9,5
0	3,6	-63,3
5	4,4	-70,7
10	7,9	-49,8
15	7,4	-61,5
20	6,9	-52,4
25	6,4	-58,5
30	5,8	-67,9

En conclusión, la presencia de nanopartículas de sílice reduce el rango de estabilidad en comparación con la dispersión de sílice micrométrica en agua o con baja concentración de nanopartículas. Sin embargo, a pH básico la presencia de nanopartículas, con una elevada área superficial, supone un aumento de la disociación de los grupos silanol y por tanto de las cargas presentes en el seno de la suspensión lo que se traduce en un aumento de la repulsión electrostática entre las partículas de sílice. Este fenómeno es mayor cuanto mayor es el contenido de nanopartículas por lo que la utilización del

silicasol al 30 wt.% hace que estas suspensiones sean más estables en comparación con las del 10 al 25 wt.%. Por tanto el silicasol y sus diluciones pueden ser utilizados como medio dispersante para la dispersión de micropartículas de sílice a pH básico.

#### **6.4.2. REOLOGÍA**

En segundo lugar, se ha evaluado la estabilidad de las suspensiones mediante reología. Se ha realizado una caracterización reológica de las suspensiones estudiadas que junto con las medidas de potencial zeta permite conocer la estabilidad de las suspensiones. A diferencia de las medidas de potencial zeta, esta técnica permite conocer las propiedades de suspensiones concentradas.

La reología es la ciencia que estudia el flujo y deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. En este trabajo se ha utilizado un reómetro Haake RheoStress 1 (Thermo Scientific), acoplado a un controlador de temperatura, para realizar medidas de viscosidad y de las propiedades viscoelásticas de suspensiones con diferentes contenidos de nanopartículas.

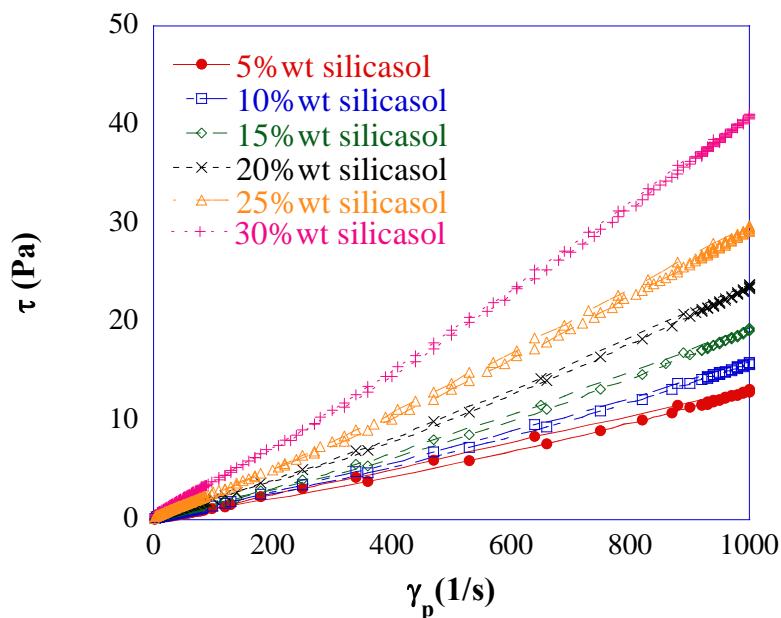
En primer lugar se han evaluado las curvas de flujo, en las que se representa el esfuerzo o tensión de cizalla ( $\tau$ ) que experimenta la suspensión al ir variando el gradiente de velocidad o velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ). La relación entre ambos parámetros define la viscosidad ( $\eta$ ). Por otro lado, la representación gráfica de la viscosidad en función la velocidad de cizalla se conoce como curva de viscosidad [8].

El método utilizado, en modo CR, consiste en variar la velocidad de cizalla desde 0 hasta  $1000 \text{ s}^{-1}$  (curva de subida) durante 300 s, después se mantiene constante la velocidad de cizalla a  $1000 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s y finalmente, se disminuye la velocidad desde 1000 hasta 0  $\text{s}^{-1}$  en 300 s (curva de bajada). La temperatura se mantiene constante a 25 °C. Este ensayo permite obtener tanto las curvas de flujo como las de viscosidad.

En la caracterización reológica de suspensiones de sílice en agua no ha sido posible realizar medidas reológicas debido a que las suspensiones sedimentan inmediatamente. Por ello, no se tienen datos de viscosidad que permitan

comparar con las diferentes diluciones en silicasol. Sin embargo, este fenómeno observado es muy útil desde el punto de vista práctico, porque revela que la utilización de nanopartículas permite estabilizar las suspensiones de micropartículas de sílice.

En la figura 29 se muestra la tensión ( $\tau$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma_p$ ), es decir, las curvas de flujo, para todas las diluciones estudiadas. En todas ellas, se ha mantenido constante el contenido en sólido en 41 vol.% y se ha variado la proporción de nanopartículas, preparándose diferentes medios dispersantes.

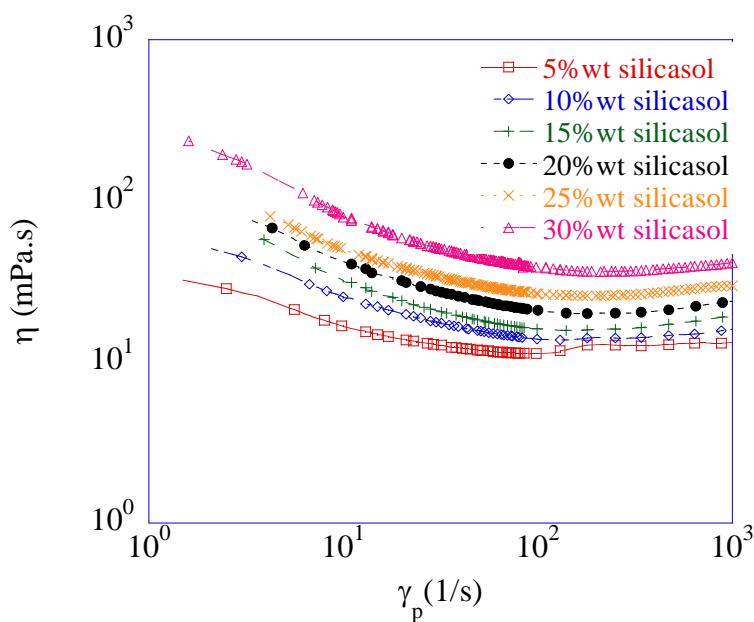


**Figura 29: Representación de las curvas de flujo para todas las diluciones estudiadas.**

En las curvas de flujo mostradas en la figura 29 se puede observar que al aumentar el contenido de nanopartículas de sílice, la viscosidad de las suspensiones aumenta progresivamente. Por otro lado, las curvas de flujo permiten evaluar la tixotropía de las muestras, es decir, al área encerrada entre la curva de subida y la de bajada. Este fenómeno significa que si durante el proceso de agitación dejamos de aplicar un esfuerzo de cizalla a la suspensión le cuesta un cierto tiempo recuperar su estructura y viscosidad inicial. Cuando se trabaja con suspensiones cerámicas el fenómeno de la tixotropía se considera desfavorable. En la tabla 15 se muestran los valores de tixotropía

para todas las muestras estudiadas y se puede observar que son todos del mismo orden de magnitud. Además, dichos valores son relativamente bajos, por lo que todas estas suspensiones son adecuadas para el procesamiento cerámico.

En la figura 30 se muestran las curvas de viscosidad en función del contenido de nanopartículas de sílice. En dicha gráfica se puede observar que el valor de la viscosidad es menor cuanto menor cantidad de nanopartículas contiene el medio dispersante, para cualquier valor de cizalla.



**Figura 30: Representación de la viscosidad para todas las diluciones estudiadas.**

Por otro lado, en las curvas de viscosidad se puede deducir el comportamiento de las suspensiones, es decir, se puede evaluar cómo varía la viscosidad de las suspensiones en función de la velocidad de cizalla.

En la figura 30 se puede observar que las suspensiones estudiadas presentan una disminución de viscosidad hasta  $100 \text{ s}^{-1}$  y que a partir de dicho valor la viscosidad se mantiene prácticamente constante. Este tipo de comportamiento se conoce como fluidificante y es el preferido en el procesamiento cerámico. Esto es debido a que en reposo, la viscosidad es relativamente alta y dificulta la tendencia de las partículas a sedimentar, mientras que en condiciones de flujo la viscosidad disminuye y se facilita el flujo. En suspensiones concentradas se

forma una estructura particulada en condiciones de reposo que se rompe al cizallar la muestra. Además, en suspensiones con partículas no esféricas, como es el caso de las estudiadas en este proyecto, es frecuente la formación de una estructura desordenada en la que se generan contactos entre las partículas. Sin embargo, al cizallar las partículas tienden a orientarse en la dirección del flujo y su viscosidad disminuye. La forma general de las curvas de flujo de suspensiones fluidificantes es la que presentan estas suspensiones, donde aparecen dos regiones bien diferenciadas, en la primera la viscosidad disminuyen al aumentar la velocidad de cizalla y una segunda región donde se observa un comportamiento newtoniano en el cual la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla aplicada. La tabla 9 muestra los valores de viscosidad obtenidos en función de la velocidad de cizalla.

Las suspensiones con 5 y 10 wt.% silicasol experimentan el fenómeno de la dilatancia, contrario al comportamiento fluidificante, es decir, a partir de  $100\text{ s}^{-1}$  experimenta un ligero aumento de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla, lo que condiciona una menor estabilidad de estas suspensiones con bajos contenidos de nanopartículas.

**Tabla 9: Valores de Tixotropía y Viscosidad para las diferentes composiciones de silicasol.**

% wt silica sol	Tixotropía ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\eta$ (mPa·s) a $100\text{ s}^{-1}$
5	592	11,3
10	329	13,9
15	477	16,2
20	404	21,0
25	546	27,0
30	440	38,7

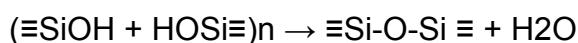
Los resultados de viscosidad a  $100\text{ s}^{-1}$  indican que la viscosidad aumenta conforme aumenta la concentración de nanopartículas. Esto quiere decir, que cuanto menor sea la viscosidad mayor contenido en sólido pueden admitir las

suspensiones de sílice. De hecho, debería existir un contenido máximo para cada una de ellas que proporcionase la mayor densidad de las mismas.

## **6.5. ESTUDIO DE DESESTABILIZACIÓN**

Una vez determinadas las condiciones de estabilidad de las suspensiones de sílice con diferentes contenidos de nanopartículas, se ha estudiado el proceso de desestabilización de las mismas para la obtención de piezas cerámicas de sílice. El proceso seleccionado para provocar la desestabilización de las suspensiones es la gelificación con una sal inorgánica monovalente, cloruro de amonio.

La gelificación ocurre porque la presencia de la sal inorgánica en la suspensión reduce el espesor de la doble capa y la repulsión electrostática y rompe puentes de hidrógeno. Además, el catión  $\text{NH}_4^+$  tiene propiedades ácidas y al adicionarlo sobre la suspensión de sílice provoca un ligero descenso del pH que hace que la suspensión sea ligeramente menos estable. La utilización de silicasol como medio dispersante supone la presencia de nanopartículas de sílice con una alta hidratación presentes en forma de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ). La acción desestabilizadora de la sal favorece que estos grupos entren en contacto directo y reaccionen entre ellos según la siguiente reacción de polimerización por condensación, formándose estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ) y provocando la gelificación de la suspensión.



Por tanto, es de esperar que la cantidad de nanopartículas presentes en la suspensión juegue un papel importante tanto en las condiciones de desestabilización como en las propiedades de las piezas cerámicas obtenidas por esta vía.

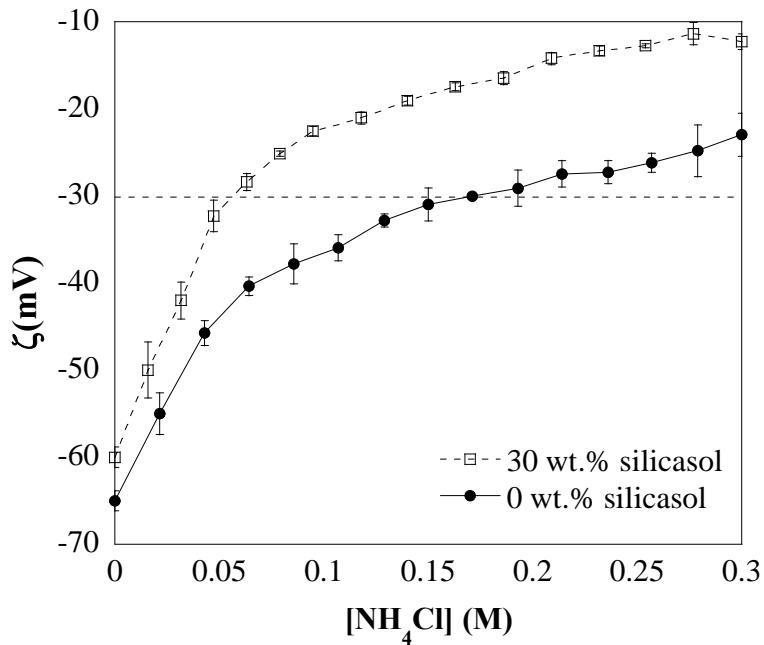
A continuación se van a detallar los resultados obtenidos en cuanto al tiempo de gelificación y propiedades viscoelásticas de las suspensiones, así como la geometría, microestructura y densidad de las piezas de sílice procesadas.

### **6.5.1. TIEMPO DE GELIFICACIÓN**

En primer lugar, se ha realizado un estudio del tiempo de gelificación en función de la cantidad de cloruro de amonio adicionada, para los diferentes contenidos de nanopartículas estudiados. El tiempo de gelificación se ha determinado de forma visual, el método seguido consiste en verter la suspensión con la concentración de cloruro de amonio en tubos de ensayos cerrados y cada cierto tiempo se le aplica un movimiento suave de vaivén para comprobar cuando la suspensión cerámica deja de ser un fluido y se convierte en un gel viscoso. Se considera que la suspensión ha gelificado al aplicar el movimiento de vaivén sobre el tuvo no se aprecia movimiento de la suspensión.

El tiempo de gelificación puede ser determinado mediante medidas reológicas, sin embargo, requiere de tiempos elevados de ensayo y sólo se pueden hacer las medidas de una en una. En cambio, mediante el método visual, se pueden realizar varias medidas simultáneamente lo que supone una gran ventaja desde el punto de vista experimental.

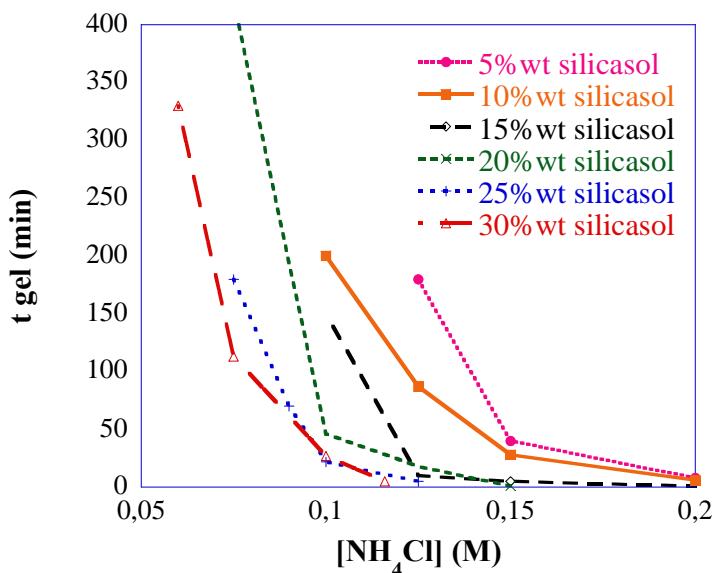
El tiempo de gelificación es un parámetro importante que se debe conocer y controlar para obtener piezas con una microestructura y propiedades homogéneas. Para la selección de las concentraciones de cloruro de amonio adecuadas para este estudio, se han realizado medidas de potencial en función de la concentración de sal con el objetivo de establecer un intervalo de concentraciones a estudiar. En la figura 31 se representa el potencial zeta en función de la concentración de cloruro de amonio para la suspensiones de sílice en agua y de sílice en el medio dispersante más concentrado, al 30 wt.% de silicasol en ambos casos diluidas hasta 1 g/L de sílice y a pH 9,5.



**Figura 31: Representación del potencial zeta en función de la concentración de cloruro de amonio para las suspensiones de sílice en agua y silicasol a pH 9.5.**

La representación gráfica mostrada en la figura 31 indica que en presencia de las nanopartículas de sílice se requiere una concentración de cloruro de amonio menor, para obtener valores de potencial zeta menores de  $|30\text{ mV}|$ . Es decir, para provocar la desestabilización de las muestras dispersas en silicasol se requieren concentraciones inferiores de cloruro de amonio. Esto se debe a que el área superficial de las nanopartículas es mucho mayor que el de las micropartículas y por tanto la cantidad de grupos reactivos que interacciona hasta obtener una estructura rígida, es mucho mayor y el proceso ocurre con menores alteraciones de las condiciones de estabilidad. En concreto, el potencial zeta revela que para obtener un mismo valor de  $|30\text{ mV}|$  en ausencia de nanopartículas es necesario adicionar en torno a  $0,175\text{ M}$ , mientras que cuando se utiliza silicasol al 30 wt.% se consigue ese mismo valor con  $0,05\text{ M}$ .

Una vez determinados los intervalos de concentraciones de sal que se deben a adicionar se ha realizado un estudio del tiempo de gelificación de suspensiones al 41 vol.% de sílice en función de la concentración de agente gelificante. En la figura 32 se muestra el tiempo de gelificación en función de la concentración de cloruro de amonio adicionada para los diferentes contenidos de nanopartículas.



**Figura 32: Representación del tiempo de gelificación para cada una de las suspensiones en función de la concentración de NH<sub>4</sub>Cl.**

En la figura 32 se puede observar que para una misma concentración de sal el tiempo de gelificación disminuye conforme aumenta el contenido de nanopartículas. Además, pone de manifiesto que para una misma concentración de nanopartículas al aumentar la cantidad de sal el tiempo de gelificación disminuye. Por otro lado, cabe destacar la existencia de una concentración crítica de sal que hace que la suspensión gelifique de forma inmediata. Por ejemplo, para las suspensiones al 5 y 10 wt.% es 0,2 M, y para la del 30 wt.% se encuentra en torno a 0,125 M, lo que corrobora nuevamente el gran efecto que ejercen las nanopartículas sobre el sistema estudiado.

## 6.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS GELIFICADAS

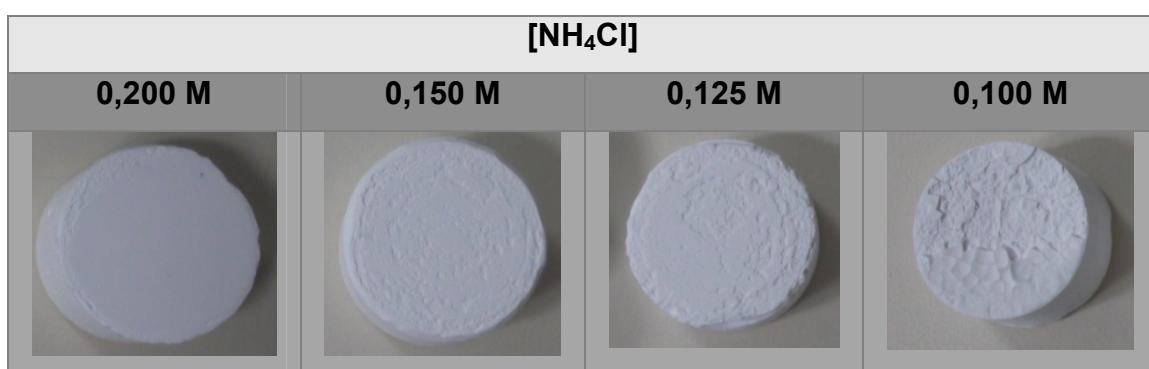
Las suspensiones con las diferentes concentraciones de sal estudiadas en el apartado anterior, se han vertido sobre moldes cilíndricos de silicona con el objetivo de caracterizar las piezas cerámicas en cuanto a su geometría, densidad y microestructura.

### 6.6.1. GEOMETRÍA DE LAS PIEZAS DE SÍLICE

Se ha realizado un estudio de la geometría, desde el punto de vista macroscópico, de todas las piezas de sílice obtenidas mediante el proceso de gelificación descrito en el apartado anterior, con el objetivo de correlacionar las propiedades de éstas con el tiempo de gelificación y la concentración de sal utilizada. A continuación se detallan los resultados obtenidos para cada uno de los diferentes medios dispersantes estudiados.

- **Gelificación de suspensiones con 5 wt.% silicasol**

La figura 33 muestra las pastillas de sílice obtenidas a partir de una suspensión del 41 vol.% de sílice total preparada con el medio dispersante del 5 wt.% silicasol.



**Figura 33: Pastillas de sílice de 41% vol. sílice y 5 wt.% silicasol.**

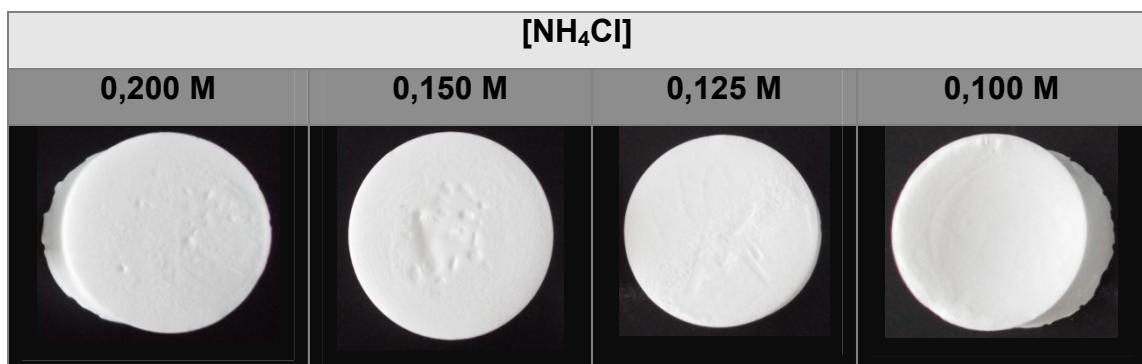
Como se puede observar, la geometría y apariencia macroscópica de las piezas de sílice gelificadas depende de la concentración de sal utilizada. La adición de 0,125M y 0,100 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  conlleva a la obtención de piezas de sílice que no mantienen la geometría del molde y presentan defectos en la superficie que se pueden observar a simple vista. Sin embargo, la adición de 0,200 M y 0,150 M, proporciona piezas que mantienen la forma cilíndrica y están libres de defectos y grietas a simple vista. El efecto de la concentración de sal sobre la geometría de las muestras está relacionado con el tiempo de gelificación de las muestras, ya que al adicionar el cloruro de amonio sobre las suspensiones se provoca su desestabilización y por tanto las suspensiones se

vuelven inestables con el tiempo. Si el tiempo de gelificación es elevado las muestras cada vez son más inestables y por tanto prevalecen otros fenómenos sobre la gelificación como puede ser el de sedimentación.

En la muestra gelificada con 0,100 M de NH<sub>4</sub>Cl durante su gelificación en el tubo de ensayo se observó la aparición de sedimento en el fondo, en el cual el volumen del sedimento iba aumentando con el tiempo. Además, como se ha comentado con anterioridad, la pastilla sacada del horno es imperfecta, y su superficie está agrietada, e incluso se podría decir que se deshace. Por tanto, se puede concluir que en la muestra gelificada con 0,1 M prevalece el fenómeno de sedimentación sobre el de gelificación.

- **Gelificación de suspensiones con 10 wt.% silicasol**

La figura 34 muestra las pastillas de sílice obtenidas a partir de una suspensión del 41 vol% de sílice total con el medio dispersante del 10 wt.% silicasol para las diferentes adiciones de NH<sub>4</sub>Cl.

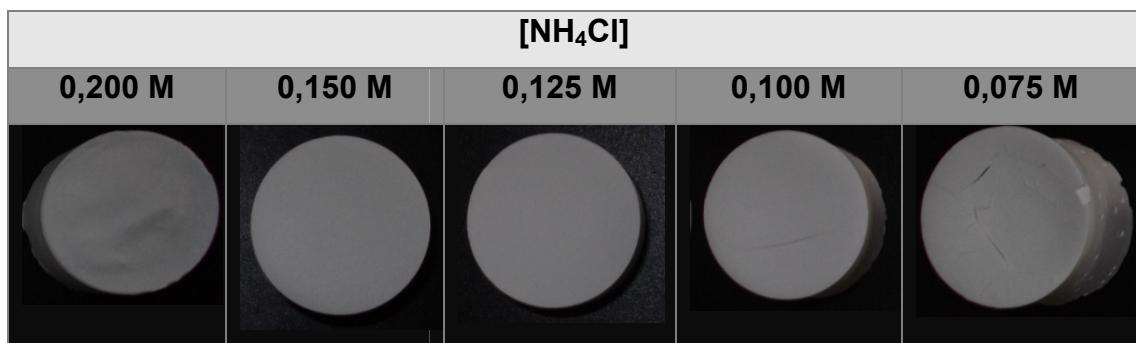


**Figura 34: Pastillas de sílice de 41% vol. Sílice y 10 wt.% silicasol.**

En la figura 34, se puede observar que al aumentar la cantidad de sal se consigue una pieza que mantiene la geometría del molde cilíndrico. Se podría decir desde el punto de vista macroscópico que la adición de 0,125 M de NH<sub>4</sub>Cl para un 10 wt.% de nanopartículas permite la obtención de piezas con una geometría adecuada.

- **Gelificación de suspensiones con 15 wt.% silicasol**

La figura 35 muestra las pastillas de sílice obtenidas a partir de una suspensión del 41 vol% de sílice total con el medio dispersante del 15 wt.% silicasol para las diferentes adiciones de NH<sub>4</sub>Cl.

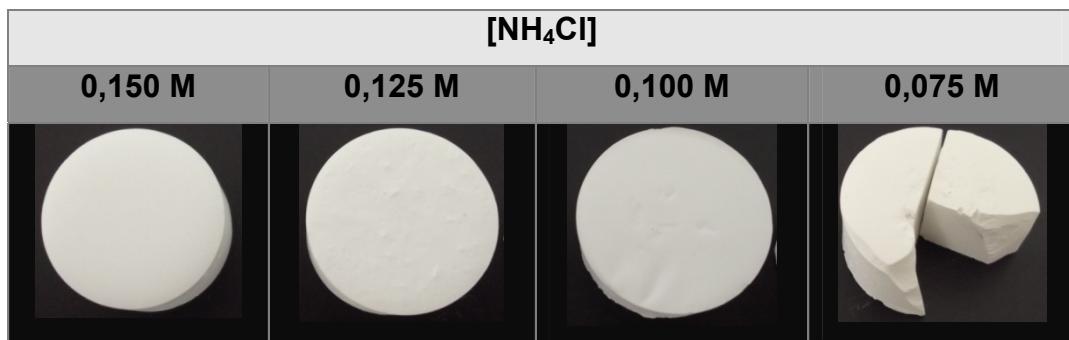


**Figura 35: Pastillas de sílice de 41% vol. Sílice y 15 wt.% silicasol.**

Para el caso de las pastillas gelificadas con un 15 wt.% de silicasol, se ha observado que con un 0,075 M de NH<sub>4</sub>Cl se obtienen pastillas con forma irregular. Esto es debido a que la concentración de sal adicionada no es suficiente para gelificar la suspensión y desestabilizarla de forma homogénea. En el caso de adicionar 0,1 M la muestra mantiene la geometría cilíndrica pero presenta grietas en su superficie. Además, se puede observar que la pastilla gelificada con 0,2 M de sal no es cilíndrica. Esto se debe a que la concentración de sal es muy elevada y la muestra gelifica inmediatamente y es imposible verterla sobre el molde de silicona. Finalmente, para una concentración del 15 wt.% de silicasol se podría determinar que la adición de 0,125 M de NH<sub>4</sub>Cl es suficiente para obtener pastillas con una geometría adecuada.

- **Gelificación de suspensiones con 20 wt.% silicasol**

La figura 36 muestra las pastillas de sílice obtenidas a partir de una suspensión del 41 vol% de sílice total con el medio dispersante del 20 wt.% silicasol para las diferentes adiciones de NH<sub>4</sub>Cl.

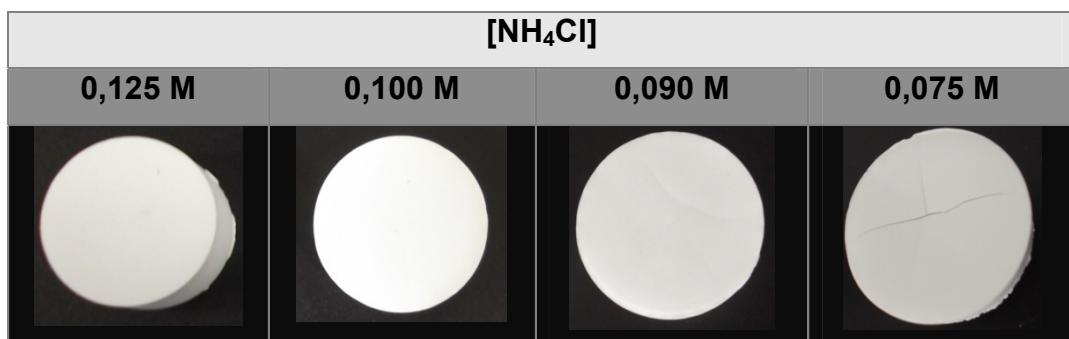


**Figura 36: Pastillas de Sílice de 41% vol. sílice y 20 wt.% silicasol.**

En este caso, la pastilla con la concentración más baja de sal tarda mucho tiempo en gelificar, entorno a 7 horas. Sin embargo, a pesar de su elevado tiempo de gelificación no se observa sedimento en el fondo del tubo de ensayo, aunque la muestra que se obtiene se rompe al sacarla del molde. La pastilla obtenida tras la adición de 0,1 M de sal tiene una buena apariencia. Por lo que se puede concluir que la adición de 0,1 M de NH<sub>4</sub>Cl proporciona cerámicas macroscópicamente adecuadas.

- **Gelificación de suspensiones con 25 wt.% silicasol**

La figura 37 muestra las pastillas de sílice obtenidas a partir de una suspensión del 41 vol% de sílice total con el medio dispersante del 25 wt.% silicasol para las diferentes adiciones de NH<sub>4</sub>Cl.

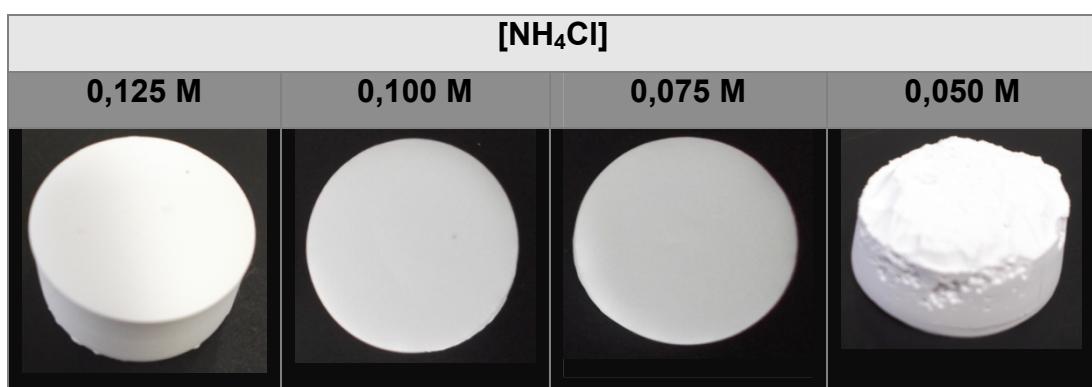


**Figura 37: Pastillas de sílice de 41% vol. Sílice y 25 wt.% silicasol.**

La obtención de piezas cerámicas a partir de suspensiones con un 25 wt.% de silicasol tienen una buena geometría y apariencia macroscópica, excepto para un 0,09 M de sal, donde pueden observarse grietas en la superficie.

- **Gelificación de suspensiones con 30 wt.% silicasol**

Finalmente, la figura 38 muestra las pastillas de sílice obtenidas a partir de una suspensión del 41 vol% de sílice total con el medio dispersante del 30 wt.% silicasol para las diferentes adiciones de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Figura 38: Pastillas de Sílice de 41% vol. sílice y 30 wt.% silicasol.**

En este caso, la adición de un 0,05 M de sal proporciona que la pieza tenga un aspecto irregular, presente muchas grietas en su superficie y se deshaga al sacarla del molde. Sin embargo a partir de una concentración de 0,075 M las piezas tienen un buen aspecto.

Los resultados que se acaban de comentar en este apartado ponen de manifiesto la necesidad de adicionar la concentración adecuada de cloruro de amonio para obtener piezas con una geometría adecuada. Además, se puede concluir que cuanto mayor es la cantidad de nanopartículas, menor es la cantidad de sal necesaria para que las piezas cerámicas mantengan la geometría del molde cilíndrico. Esto se debe a que si la concentración de sal es baja, el tiempo de gelificación es elevado y ocurre el fenómeno de sedimentación de las partículas antes que su gelificación. El gradiente de concentración que se genera durante el proceso de sedimentación conlleva a la

obtención de piezas con una geometría inhomogénea y a la aparición de grietas.

### **6.6.2. DENSIDAD DE LAS MUESTRAS**

La densidad permite conocer el empaquetamiento de las partículas y da una idea de la porosidad de las muestras. En este proyecto la densidad de las piezas cerámicas procesadas se ha obtenido mediante la determinación directa de la masa y el volumen de las pastillas obtenidas. Para ello las suspensiones con distintas concentraciones de cloruro de amonio y de nanopartículas se vierten sobre moldes cilíndricos de silicona y se gelifican a 40 °C durante 20 horas. Posteriormente, para eliminar todo el agua procedente de la suspensión, se retiran del molde y se secan a 60 °C durante 4 horas.

Para la determinación de la densidad se ha utilizado una balanza analítica y el volumen se ha obtenido a partir del promedio de 3 medidas del diámetro y 3 de la altura de una misma pastilla. Por tanto, los resultados de densidad que se muestran a continuación se expresan como el valor promedio de dicha determinación y la desviación estándar correspondiente a las diferencias entre el radio y la altura de una misma muestra.

La tabla 10 muestra las densidades obtenidas en función del contenido de nanopartículas y de la cantidad de cloruro de amonio adicionada para provocar la gelificación de las mismas. El objetivo de este estudio es analizar la influencia del tiempo de gelificación sobre la compactación de las muestras finales.

**Tabla 10: Valores de densidad para cada suspensión.**

[NH <sub>4</sub> Cl] (M)	5%	10%	15%	20%	25%
0,075			50,0 ± 1,3	50,7 ± 1,5	52,7 ± 0,5
0,09					55,2 ± 0,3
0,1	50,0 ± 1,2	50,4 ± 1,0	52,9 ± 1,1	53,9 ± 0,2	55,6 ± 0,3
0,125	51,7 ± 0,4	52,6 ± 0,4	54,6 ± 0,5	51,6 ± 1,0	56,8 ± 0,2
0,15	52,7 ± 0,6	53,3 ± 0,4	54,2 ± 0,3	55,3 ± 0,6	
0,2		54,0 ± 0,5	52,7 ± 0,3		

Los resultados mostrados en la tabla 10 indican que para un mismo contenido de nanopartículas, la densidad de las muestras gelificadas aumenta al aumentar la concentración de cloruro de amonio adicionada. Estos resultados se pueden relacionar con el tiempo de gelificación de las muestras ya que si el tiempo de gelificación es elevado, puede ocurrir la sedimentación de las partículas de sílice. De esta forma, por gravedad, sedimentan en primer lugar las partículas más grandes y se obtiene un menor empaquetamiento. Además, es de esperar que la microestructura de las muestras sea inhomogénea.

Para las muestras fabricadas a partir de un 30 wt.% de silicasol se ha logrado, a partir de una concentración mayor o igual a 0,075 M de sal, densidades próximas al 58 % lo que indica que el mayor contenido de nanopartículas estudiado proporciona un mayor empaquetamiento independientemente de la concentración de sal añadida.

Por otro lado, los resultados indican que al aumentar el contenido de nanopartículas se obtienen mayores valores de densidad. Este efecto está relacionando nuevamente con el empaquetamiento de las partículas, ya que a igual contenido de sílice total, las nanopartículas pueden acomodarse entre los huecos que dejan las micropartículas reduciendo el volumen de las muestras y su densidad final. Por tanto, cuanto mayor sea la diferencia entre la distribución de tamaño de partícula el empaquetamiento que se puede obtener será mayor.

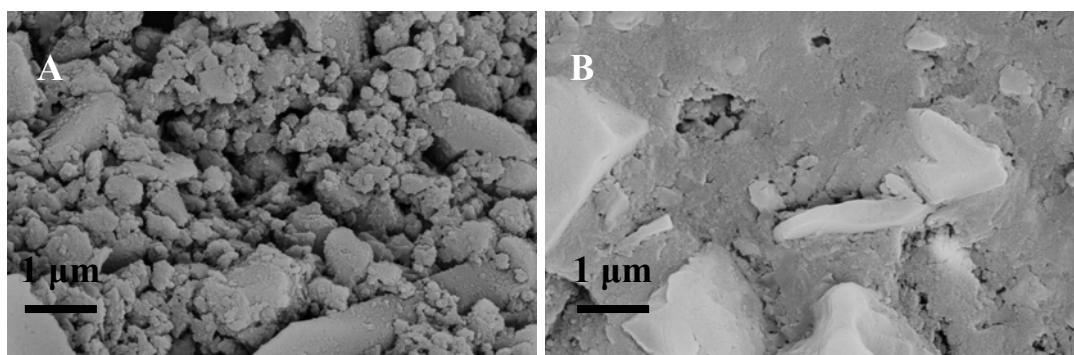
Si comparamos estos resultados con el tiempo de gelificación y la geometría de las piezas de sílice, se puede observar como las muestras gelificadas de menor

densidad son las que han tenido un tiempo de gelificación elevado y su geometría macroscópicamente ha sido imperfecta, apareciendo incluso grietas en su superficie. Esto ocurre por ejemplo en las muestras con un 15 y 20 wt.% silicasol y una concentración en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  baja en las que su densidad está entorno al 50%. Sin embargo, las pastillas con una densidad mayor tienen una geometría perfecta macroscópicamente.

### **6.6.3. MICROESTRUCTURA (SEM)**

Se ha realizado un estudio de la microestructura de las muestras gelificadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se ha analizado la sección transversal de las piezas gelificadas con el objetivo de determinar si la distribución de tamaño de partícula es homogénea en las cerámicas procesadas y analizar la importancia del tiempo de gelificación sobre la microestructura de estas cerámicas.

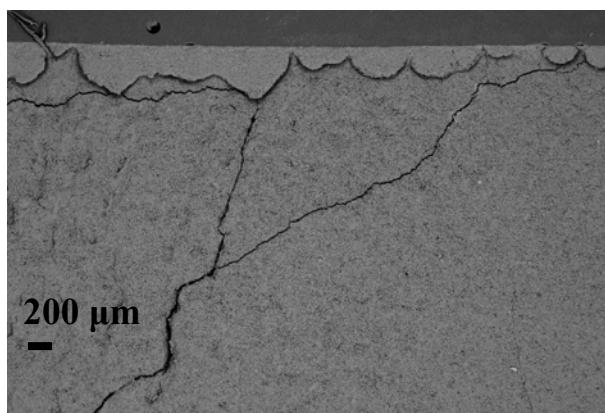
En primer lugar se va a comparar la microestructura de piezas cerámicas con diferentes contenidos de nanopartículas con el objetivo de analizar cómo se distribuyen las nanopartículas en las pastillas de sílice. La figura 39 muestra las imágenes SEM de la sección transversal de piezas de sílice con 5 wt.% silicasol con una concentración de sal de 0,15 M y con 25 wt.% silicasol con 0,10 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Figura 39: Imágenes SEM de la sección transversal de piezas de sílice con (A) 5 wt.% silicasol con una concentración de sal de 0,15 M y con (B) 25 wt.% silicasol con 0,10 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

En la figura 39 se puede observar la presencia de nanopartículas y micropartículas de sílice en ambas muestras. En la figura 39.B se observa una mayor aglomeración de nanopartículas alrededor de las micropartículas que en la figura 39.A. Esta observación está de acuerdo con la composición inicial de las suspensiones utilizadas. Además, también puede observarse que la mayor cantidad de nanopartículas hace las partículas de sílice estén más unidas lo que corrobora en aumento en la densidad observado con anterioridad.

En segundo lugar, mediante SEM se ha comprobado el efecto que tiene la concentración de cloruro de amonio adicionada en muestras con igual concentración de nanopartículas de sílice. En la figura 40 se muestra las imágenes SEM de la sección transversal de una pieza con un contenido del 10 wt.% y 0,1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Figura 40: Imagen SEM de la sección transversal de piezas de sílice con 10 wt.% silicasol con una concentración de sal de 0,1 M.**

En la figura 40 se observan grietas de gran profundidad que se han generado en la pieza cerámica durante el proceso de gelificación y secado. Estas grietas no han sido observadas en piezas gelificadas con una concentración adecuada de cloruro de amonio lo que indica que si los tiempos de gelificación son elevados las muestras que se obtienen presentan defectos y grietas como consecuencia del posible proceso de sedimentación.

#### **6.6.4. NATURALEZA DE LOS GELES FORMADOS.**

##### **ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO**

##### **VISCOELÁSTICO**

Por otro lado, la reología permite realizar un estudio de la transición sol-gel que tiene lugar al adicionar cloruro de amonio sobre las suspensiones de sílice. Para ello se ha analizado un estudio del comportamiento viscoelástico de las suspensiones durante esta transición. Como se ha comentado anteriormente, la desestabilización de las suspensiones con cloruro de amonio provoca la gelificación de las mismas, durante este proceso tiene lugar un aumento de la viscosidad debido a que las suspensiones estudiadas son fluidos de baja viscosidad y en función del tiempo se convierte en geles de elevada viscosidad. La realización de medidas reológicas en modo oscilatorio permite determinar los parámetros fundamentales que caracterizan las propiedades viscoelásticas de las muestras. En este proyecto, se ha evaluado la variación del módulo elástico y viscoso de las suspensiones de sílice en función del tiempo para algunas de estas diluciones del silicasol estudiadas con el objetivo de justificar la presencia de nanopartículas en el tipo de transición observada durante la gelificación de las suspensiones.

Durante el análisis del tiempo de gelificación mediante el método de vaivén se han observado comportamientos diferentes de las muestras en función de la concentración de sal y de nanopartículas y está relacionado con la naturaleza de los geles. La presencia de nanopartículas hace que los geles que se formen sean de naturaleza química, es decir, los enlaces que se generan son fuertes y se forman geles irreversibles. Sin embargo, cuando se gelifican suspensiones de sílice dispersa en agua, se forman geles de tipo físico a través de interacciones débiles entre partículas y por tanto son geles reversibles [6]. Este comportamiento se debe a que el proceso de gelificación tiene lugar a través de una reacción de condensación en cadena, y en el caso del silicasol, la elevada superficie específica de las partículas hace que una vez que el proceso ha comenzado sea mucho más rápido que cuando no hay nanopartículas. Por eso, en función de la cantidad de nanopartículas y de sal, que actúa como

medio iniciador y activador del proceso, se hayan observado geles de diferente naturaleza. Además, cabe destacar que en algunos casos, se ha observado que la gelificación tiene lugar en dos etapas, la formación inicial de un gel físico y reversible y que tras un cierto tiempo se convierte en un gel químico e irreversible.

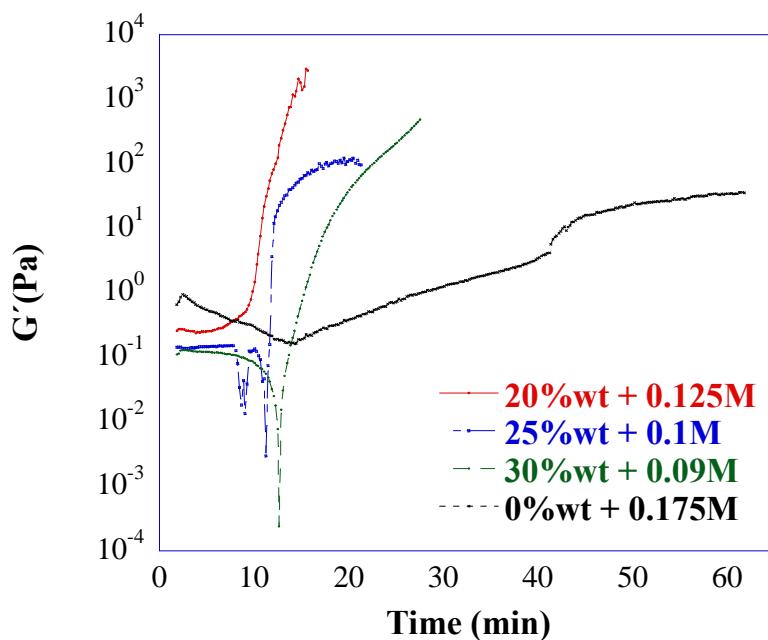
La naturaleza de los geles formados se ha determinado de forma visual en tubos de ensayos cerrados para garantizar que no hay pérdidas de agua. Transcurrido el tiempo de gelificación se agita del tubo de ensayo y se observa si hay movimiento de la suspensión. De esta forma, si el gel se transforma en una suspensión fluida, se forma un gel físico. Sin embargo, si el gel formado no vuelve a un estado fluido, la gelificación es irreversible y tiene lugar a través de la formación de un gel químico.

Por ejemplo, para la suspensión 15 wt.% silicasol con la adición de 0,150 M NH<sub>4</sub>Cl se ha observado que durante los primeros 60 minutos había floculación. Sin embargo, al cabo de cierto tiempo, deja de haber floculación y se observa la gelificación porque la suspensión ya no vuelve al estado sol. Es decir, parece que esta transición tiene lugar en dos etapas, la primera de floculación y la segunda de gelificación. Sin embargo, las suspensiones con elevado contenido de nanopartículas y con una elevada concentración de NH<sub>4</sub>Cl, como 20 wt.% con la adición de 0,150 M NH<sub>4</sub>Cl, gelifican en tiempos cortos y forman geles irreversibles.

La realización de medidas reológicas, en modo oscilatorio, permite correlacionar las observaciones visuales que se acaban de comentar a través del análisis de la evolución del módulo elástico y viscoso de las suspensiones. El módulo elástico o de almacenamiento (G') indica la energía suministrada por el esfuerzo temporalmente almacenado durante el ensayo puede ser recuperada. El módulo viscoso o de pérdida (G'') está asociado a la energía utilizada para iniciar el flujo y se pierde de forma irreversible.

Las medidas viscoelásticas se han realizado a un esfuerzo constante de 0,072 Pa y una frecuencia de 1,5 Hz. Para analizar la fortaleza de los geles se ha estudiado la variación de G' en función del tiempo, ya que G' está relacionado

con la componente sólida de las suspensiones, de tal forma que conforme la suspensión comience a gelificar es esperable que el valor de  $G'$  aumente. Por otro lado,  $G''$  representa el módulo viscoso y también es esperable un aumento del mismo ya que en la transición sol-gel se parte de una suspensión fluida que se convierte en un gel cada vez más viscoso. En la figura 41 se muestra la variación de  $G'$  en función del tiempo para algunas diluciones de silicasol. La cantidad de sal adicionada es la que provoca la gelificación de las muestras en un tiempo similar.



**Figura 41: Representación de la variación de  $G'$  en función del tiempo para algunas diluciones preparadas con silicasol y cloruro de amonio**

En la figura 41 se puede observar que en el caso de suspensiones preparadas con silicasol sin diluir aparece una disminución brusca de  $G'$  seguida de un aumento rápido. En cambio si se utiliza agua como medio dispersante, las suspensiones floculan y el aumento y disminución de  $G'$  asociado a esta transición es mucho más suave. Lo que indica que la naturaleza observada de los geles está relacionada con el tipo de transición, es decir, con la variación de  $G'$ .

Además, el análisis de diluciones intermedias del 20 y 25 wt.% silicasol muestran un comportamiento diferente que podría considerarse intermedio. En

el caso del 20 wt.% no hay disminución aparente de  $G'$  y tras un cierto tiempo comienza a aumentar. Para el caso de la suspensión del 25 wt.% aparecen dos disminuciones bruscas que podrían estar asociadas a las dos etapas que visualmente se han observado.

## 7. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha estudiado la influencia del contenido de nanopartículas de sílice en la estabilización y desestabilización de suspensiones de sílice micrométrica.

La estabilidad de las suspensiones de sílice en diferentes medios dispersantes de silicasol se ha realizado mediante medidas de potencial zeta y caracterización reológica.

- Las medidas de potencial zeta en función del pH indican que las suspensiones de sílice son estables a pH básico. Además, se ha observado que cuanto mayor es la concentración de nanopartículas las suspensiones de sílice a pH 9,5 son más estables. Por tanto el silicasol es un buen medio dispersante para la sílice a pH básico.
- La viscosidad de las suspensiones de sílice aumenta progresivamente conforme aumenta el contenido de nanopartículas. A pesar de ello, se obtienen suspensiones concentradas de baja viscosidad lo que indica que el silicasol es un buen medio dispersante porque permite concentrar micropartículas de sílice.

El proceso de desestabilización de las suspensiones se ha realizado mediante la gelificación con cloruro de amonio y se ha observado que las nanopartículas de sílice juegan un papel importante en el tiempo de gelificación, en la transición sol-gel, en la geometría y densidad de las muestras.

- Para una misma concentración de sal, al aumentar la cantidad de nanopartículas disminuye el tiempo de gelificación.
- Para una misma concentración de nanopartículas, el tiempo de gelificación disminuye conforme aumenta la concentración de cloruro de amonio, hasta una determinada concentración crítica.
- La geometría de las muestras cerámicas está relacionada con el tiempo de gelificación. Se ha encontrado una concentración mínima de sal que permite obtener piezas con una geometría adecuada, siendo esta concentración menor conforme aumenta la cantidad de nanopartículas presentes en el medio dispersante.
- El tiempo de gelificación influye en la densidad de las piezas de sílice.

- La combinación de dos tamaños de partícula favorece el empaquetamiento de las partículas y permite la obtención de piezas con mayor densidad.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. R. Moreno. *Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas*. Boletín de la sociedad española cerámica y vidrio 39, 601-608 (2000).
2. A. Pepe, P.G. Galliano y R. Boeri). *Obtención y caracterización preliminar de recubrimientos de sílice por sol-gel sobre fundiciones*, 2000.
3. C.J. Brincker, N.K. Raman, M.N. Logan, R. Sehgal, R.A. Assink, D.W. Hua y T.L. Ward, J. *Sol-Gel. Sci. Techn*, 4, 117-133, 1995.
4. E. García. *Estudio del proceso de estabilización y desestabilización de suspensiones de sílice y alúmina*. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Zaragoza. (2011)
5. J.A. Lewis. *Colloidal Processing of Ceramics*. Journal of American Ceramic (2005)
6. M. Tomas, H. Amaveda, L.A. Angurel y M. Mora. (2012) *Effect of silica sol on the dispersion–gelation process of concentrated silica suspensions for fibre-reinforced ceramic composites*. Journal of European Ceramic Society (2013).
7. M. Tomás. *Estudio del proceso de gelificación de suspensiones de sílice con adición de sales*. Trabajo Fin de Máster, Universidad de Zaragoza (2011).
8. R. Moreno. *Conformado coloidal de materiales cerámicos: Métodos avanzados para materiales tradicionales*.
9. <http://es.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADlice>

10. <http://depa.fquim.unam.mx/silicatos/Silicatos3D.html>
11. <http://es.wikipedia.org/wiki/Amon%C3%ADaco>
12. [http://es.wikipedia.org/wiki/Cloruro\\_de\\_amonio](http://es.wikipedia.org/wiki/Cloruro_de_amonio)
13. <http://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-planetarios-de-bolas/pm-100/>
14. <http://www.ifi.es/Productos/Thermo%20Scientific/Viscosimetros%20y%20reometros/RS1.html>
15. M. Mores y J. Silva. *Implementación de una metodología para la medición de propiedades reológicas*. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Zaragoza (2010).
16. C. T. Bernad, *Estudio de la estabilización-desestabilización de suspensiones de SiO<sub>2</sub> para la obtención de un material apto para encimeras de inducción por el método de Colaje con Coagulación Directa*. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Zaragoza (2010).
17. R. Moreno. *Reología de Suspensiones Cerámicas*.
18. [www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r53208.DOC](http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r53208.DOC)
19. Manual del usuario del equipo Zeta Sizer Nano series. *Malvern Instruments*.
20. [http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_electr%C3%B3nico\\_de\\_barrido](http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido)
21. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>