



ESCUELA UNIVERSITARIA DE
INGENIERIA TÉCNICA
INDUSTRIAL DE ZARAGOZA



PROYECTO FINAL DE CARRERA

“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE SUSPENSIONES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi- 2212) EN ETANOL”

ALUMNO: JOSÉ MANUEL HERNÁNDEZ TRAIID
ESPECIALIDAD: QUÍMICA
DIRECTORES: HIPPOLYTE AMAVEDA
MARIO MORA ALFONSO
CONVOCATORIA: SEPTIEMBRE 2010



Mi más sincero agradecimiento a Hippolyte Amaveda y Mario Mora por guiarme y ayudarme en la elaboración de este proyecto, y a mi familia por apoyarme hasta el final.



ÍNDICE

PROYECTO FINAL DE CARRERA	1
1. OBJETIVO DEL PROYECTO	6
2. SUPERCONDUCTIVIDAD	8
2.1. INTRODUCCIÓN	8
2.2. BREVE HISTORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD	9
2.3. PROPIEDADES DE LOS SUPERCONDUCTORES	11
2.4. SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA	12
2.4.1. CLASIFICACIÓN DE HTS	13
2.4.2. OTRAS CARACTERÍSTICAS	14
2.5. APLICACIONES DE LOS SUPERCONDUCTORES.....	16
2.6. SUPERCONDUCTOR $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	20
3. ESTUDIOS DE SEDIMENTACIÓN	23
4. MEDIDA DE POTENCIAL ZETA	27
4.1. DEFINICIÓN.....	27
5. ANÁLISIS REOLÓGICOS	30
5. ANÁLISIS REOLÓGICOS	31
5.1. REOLOGÍA	31
5.1.1. DEFINICIÓN.....	31
5.1.2. APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA REOLOGÍA.....	31
5.2. LA VISCOSIDAD	32
5.2.1. DEFINICIÓN.....	32
5.2.2. TIPOS DE VISCOSIDAD.....	33
5.3. FLUIDOS.....	34
5.3.1. INTRODUCCIÓN	34
5.3.2. TIPOS DE FLUIDOS	34
5.4. TIPOS DE VISCOSÍMETROS	39
5.4.1. VISCOSÍMETROS CAPILARES DE VIDRIO.....	41
5.4.2. COPAS DE VERTIDO.....	41
5.4.3. VISCOSÍMETROS ESPECIALES	42
5.4.4. VISCOSÍMETROS ROTACIONALES.....	42
5.4.4.1 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES RELATIVOS	43
5.4.4.2 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES ABSOLUTOS	43
5.4.5. REÓMETROS	44
5.4.5.1 SISTEMAS DE MEDICIÓN	45
5.5. ELECCIÓN DE UN VISCOSÍMETRO DADA UNA MUESTRA.....	47
6. PARTE EXPERIMENTAL	49
6.1. MOLIENDA	49
6.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE Bi-2212: EFECTO DE LOS DISPERSANTES.....	52
6.2.1. SEDIMENTACIÓN.....	52
6.2.1.1 EFECTO DEL DISPERSANTE Y CONTENIDO ÓPTIMO	53
6.2.2. POTENCIAL ZETA	66
6.2.2.1 PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES SIN NINGÚN TIPO DE DISPERSANTE.....	66
6.2.2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y EL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE BI-2212 EN ETANOL.	66



6.2.2.3	MEDIDA DE POTENCIAL ZETA DE Bi-2212 CON DISTINTOS DISPERSANTES.....	70
6.2.2.4	EFEECTO DE LA ADICIÓN DE NH_4Cl A UNA SUSPENSIÓN	74
6.2.3.	REOLOGÍA	76
6.2.3.1	OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO DE DISPERSANTE	77
7.	CONCLUSIONES	83
8.	ANEXO	85
9.	BIBLIOGRAFÍA	87



1. OBJETIVO DEL PROYECTO



1. OBJETIVO DEL PROYECTO

El objetivo de este proyecto es obtener una suspensión estable y homogénea a partir de polvos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) en un medio no acuoso y con aditivos orgánicos.

Para alcanzar este objetivo, se han realizado experimentos de sedimentación, medidas de potencial zeta y análisis reológicos para estudiar el efecto de varios dispersantes (Beycostat C213, Glicerol Trioleato, Sorbitan Trioleato) en la estabilidad de las suspensiones formuladas de Bi-2212 en etanol (disolvente).

La función del dispersante es mantener las partículas de polvo bien separadas en la suspensión, con lo que se disminuye su viscosidad, pudiéndose alcanzar mayores contenidos en sólidos y un mejor empaquetamiento de las partículas en piezas obtenidas por colaje en cinta a partir de las suspensiones.



2. SUPERCONDUCTIVIDAD



2. SUPERCONDUCTIVIDAD

2.1. INTRODUCCIÓN

La superconductividad es una propiedad de los materiales por la cual estos no oponen ninguna resistencia a la corriente eléctrica, siempre y cuando se encuentren en unas condiciones de temperatura, campo magnético y densidad de corriente determinadas.

Hay cuatro grupos de materiales en función de la resistencia al flujo de corriente eléctrica, los materiales conductores, que tienen muy poca resistencia, los aislantes que oponen mucha resistencia al flujo, los semiconductores que presentan algo de resistencia y por último los superconductores.

Los materiales superconductores son materiales que no oponen resistencia alguna al paso de corriente ya que los electrones se desplazan sin colisiones y en zigzag a través de los cristales del átomo, es decir, materiales con resistencia nula con los cuales se puede ahorrar la energía que se disipa en forma de calor en los otros conductores. Además tienen otra característica muy importante que consiste en que expulsan de su interior los campos magnéticos mientras estos no sobrepasen un valor límite.

La temperatura por debajo de la cual la resistencia eléctrica de un material se aproxima al cero absoluto se denomina temperatura crítica (T_c). Por encima de esta temperatura, al material se le conoce como normal y por debajo de la T_c se dice que es un superconductor. Además de la temperatura, el estado superconductor también depende de otras variables, como es el campo magnético (B) y la densidad de corriente (J). De este modo, para que el material sea superconductor, la temperatura crítica del material, su campo magnético y su densidad de corriente no deben superar unos valores



específicos para cada caso, ya que para cada material superconductor existe una superficie crítica en el espacio de T, B, J.

La superconductividad también depende del campo magnético puesto que si un campo magnético suficientemente fuerte se aplica a un superconductor a cualquier temperatura que éste por debajo de su T_c , el superconductor retorna a su estado normal. El campo magnético aplicado necesario para restablecer la conductividad eléctrica normal en el superconductor se denomina campo crítico (H_c).

2.2. BREVE HISTORIA DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

La superconductividad fue descubierta en 1911 por el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes. Había estado trabajando en el comportamiento de la materia a baja temperatura cuando observó que el mercurio transmitía la electricidad sin pérdidas por debajo de 4,22 K (-269 °C).

En 1933 Walther Meissner y R. Ochsenfeld descubrieron que un campo magnético aplicado a un superconductor es expulsado completamente del interior de este por debajo de su temperatura de transición superconductoras.

Algunos científicos que trabajaban con superconductores similares a los empleados por Onnes, intentaron subir ligeramente la temperatura crítica mezclando compuestos para formar aleaciones superconductoras. Hacia 1933 la T_c fue duplicada a 10 K (aún muy baja).

No fue hasta 1969 cuando la temperatura crítica volvió a duplicarse nuevamente alcanzando los 20 K. Este avance fue muy importante, puesto que el hidrógeno se licua a 20 K. Por primera vez podía utilizarse otro agente refrigerador.

En 1986, Alex Müller y Georg Bednorz, investigadores del IBM Research Laboratory, descubrieron un nuevo compuesto cerámico superconductor, un



óxido de bario, lantano y cobre ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}$) con la más alta temperatura registrada hasta entonces (30 K). De inmediato se encontró que si se reemplazaba el bario por estroncio se lograban mejores superconductores. Se descubrió también que, en este compuesto ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}$), por encima de su temperatura crítica se exhibía una forma particular de magnetismo. Pero por debajo de la temperatura de transición, se modificaba la estructura cristalina, destruyéndose el magnetismo y el material volvía a ser superconductor. Este descubrimiento fue notable, ya que generalmente las cerámicas son aislantes y no conducen corriente eléctrica. Fue así como una nueva época en la historia de los superconductores nació dando paso a los superconductores de alta temperatura.

Unos meses después, la temperatura crítica fue aumentada a 39 K. En febrero de 1986 Ching – Wu (Paul), Chu y su equipo de investigación de la Universidad de Houston, anunciaron haber desarrollado un superconductor con una temperatura de 98 K mezcla de óxido de cobre, bario e itrio (YBaCuO). Este descubrimiento causó un gran impacto en la comunidad científica mundial, pues la barrera impuesta por la necesidad de utilizar helio líquido había sido traspasada. El nitrógeno se licua a 77 K, una temperatura bastante inferior a la T_c alcanzada. El nitrógeno líquido es fácil de transportar en termos aislados, es muy barato, abundante y fácil de enfriar a diferencia del proceso con helio líquido que es costoso.

En 1988 el óxido de cobre, calcio, bario y talio (TlBaCaCuO) alcanzó una T_c de 125 K. Las investigaciones efectuadas en el laboratorio de la Escuela Superior de Física y Química Industrial de París en mayo de 1993, trabajando con películas de óxido mixto de cobre, calcio, bario y mercurio (HgBaCaCuO) lograron una T_c de 133 K. Este mismo equipo logró en diciembre de 1993 una T_c de 250 K a partir de un compuesto de bismuto, estroncio, calcio y óxido de cobre (BiSrCaCuO).



2.3. PROPIEDADES DE LOS SUPERCONDUCTORES

Los compuestos superconductores poseen tres importantes propiedades:

- Conducen la electricidad sin pérdida de energía, y por tanto, podrían utilizarse en lugar de los conductores para ahorrar energía.
- No tienen resistencia, y por consiguiente no generan calor cuando se hace pasar corriente eléctrica por ellos. En un conductor ordinario, la pérdida de energía debida a su resistencia se disipa en forma de calor.
- Tienen capacidad para crear campos magnéticos intensos. Estos campos pueden ser generados por imanes superconductores relativamente pequeños.

Si un superconductor se enfría por debajo de su T_c en el seno de un campo magnético, el campo rodea al superconductor, pero no penetra en él. Sin embargo, si el campo magnético es demasiado intenso, el superconductor vuelve a su estado normal incluso estando a una temperatura inferior a su T_c .

De la misma forma, el paso de una corriente intensa a través de un superconductor también puede hacer que éste pierda sus propiedades. La cantidad de corriente que un superconductor puede soportar manteniendo nula su resistencia se denomina densidad de corriente, la cual se mide en amperios por unidad de área.

Otra característica particular que tienen los materiales superconductores es la siguiente. Si en una unión formada por una delgada barrera de óxido colocada entre dos superconductores que se unen entre sí y se mide la corriente que pasa a través de la unión, cuando la unión se expone a campos magnéticos o radiación, se produce un flujo de corriente debido a que algunos electrones atraviesan la barrera de óxido (efecto túnel).



2.4. SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA

En 1986 se descubrieron unos materiales superconductores cerámicos que presentaban una temperatura de transición superior a cualquiera de los materiales existentes en esas fechas, 135 K, bastante más alta que la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. El descubrimiento de este nuevo tipo de superconductores fue realizado por J. C. Bednorz y K. A. Müller en un laboratorio de investigación de la compañía IBM en Zurich, Suiza.

Estos superconductores estaban basados en Cobre, y pertenecen a la familia de las perovskitas, es decir, están formados por cristales constituidos por el apilamiento en todas las direcciones del espacio, de octaedros que contienen en su centro un átomo metálico, el cobre, con átomos de oxígeno en los vértices y otro átomo metálico ocupando los espacios entre los octaedros. Esta estructura cristalina, conduce a la formación de planos CuO_2 , responsables de las propiedades electrónicas de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS). Los demás átomos contribuyen al balance de carga y a la estabilidad de la estructura. Los estados electrónicos, cerca de la energía de Fermi están formados por orbitales Cu-3d y O-2p, los cuales dan lugar a bandas híbridas con un carácter marcadamente casi bidimensional. El carácter bidimensional de los electrones de conducción se refleja en parte en la extrema anisotropía de las propiedades físicas. La resistividad en la dirección $c(r)$ por ejemplo, llega a ser $\sim 10^5$ veces mayor que la correspondiente en el plano $ab(r)$.

A cada HTS le corresponde un sistema de referencia, que aunque difiere levemente en composición, se diferencia sustancialmente en sus propiedades físicas.

Los HTS son metálicos y paramagnéticos, y para temperaturas menores a su T_c , son superconductores. Los sistemas de referencia se comportan como semiconductores y, antiferromagnéticos, pero a una temperatura se vuelven completamente aislantes. Un ejemplo de este comportamiento puede



observarse en el compuesto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. El La_2CuO_4 con un valor de $x = 0$, es un aislante antiferromagnético; por el contrario el $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ es un superconductor paramagnético con una T_c aproximadamente de 40 K.

Otra de las propiedades más destacables de los superconductores basados en óxidos de cobre es, que tanto sus propiedades en el estado normal como en el superconductor, muestra una gran anisotropía. Los datos experimentales reflejan que la conductividad eléctrica es mucho mayor en la dirección de los planos de Cu-O (dirección ab) que en la perpendicular a los planos (dirección c). Existe una resistividad ab y una c. El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es un elemento moderadamente anisotrópico mientras que el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ tiene una gran anisotropía.

2.4.1. CLASIFICACIÓN DE HTS

Los superconductores de alta T_c (HTS) conocidos hoy en día como T_c 35 K, han sido clasificados de la siguiente manera:

- Primera clase, pertenecen a los compuestos del tipo $(\text{La-Sr})_2\text{CuO}_4$ (214), caracterizados por un único plano CuO_2 y T_c de 30 K.
- Segunda clase, es el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123), descubierto por Chu y colaboradores en 1987, con una T_c de 95 K y dos planos de CuO_2 .
- Tercera clase, son los compuestos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$), es decir, compuestos del tipo Bi2201, Bi2212 y Bi2223 con T_c de 20 K, 85 K y 110 K, respectivamente, descubiertos por Maeda en 1988. También se incluyen en esta clase, los compuestos estructuralmente casi idénticos de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{1+n}\text{O}_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$) con T_c de 125 K (Tl 2223) descubiertos por Hermann y colaboradores en 1988; y los compuestos de la serie homóloga del Mercurio, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+d}$, ($n = 1-4$), descubiertos en 1993 por Schilling-Ott, con el récord de temperatura crítica de 136 K (1223).



2.4.2. OTRAS CARACTERÍSTICAS

Los superconductores basados en planos de cobre tienen una estructura más simple que la de otros HTS como el YBCO, cuya base contiene seis capas atómicas; o el HgBaCaCuO , con una base compuesta por ocho planos atómicos.

El incremento en el número de planos de cobre hace que aumente la T_c . Este comportamiento, válido hasta $n = 3$, llevó a la conclusión siguiente: "más planos adyacentes de CuO_2 producen mayor T_c ", pero la idea de fabricar compuestos superconductores con más planos de cobre resultó sorprendentemente difícil, ya que las estructuras se volvían inestables.

Especialmente existen dos dificultades inherentes a los nuevos superconductores cerámicos: la existencia de uniones débiles entre granos y el movimiento de vórtices; las cuales limitan en alto grado el flujo de corriente transportada y por lo tanto sus aplicaciones.

Los nuevos materiales superconductores son ante todo cerámicos, es decir, la fragilidad es una de sus características, lo que hace especialmente difícil su utilización en la fabricación de alambres y circuitos eléctricos. Adicionalmente, ellos son de naturaleza granular, lo que da lugar al fenómeno denominado de uniones débiles entre granos superconductores que dificulta el paso de corriente de un grano a otro por no estar éstos siempre acoplados de manera apropiada; es así como cualquier defecto de alineación, aún de unos pocos grados, inhibe el flujo de corriente sin resistencia reduciendo la cantidad de corriente transportada en dos o más órdenes de magnitud.

Hay que destacar, que los problemas debidos a la existencia de uniones débiles y movimiento de vórtices, son bastante apreciables en las aplicaciones de las cerámicas superconductoras en bloque, sin embargo, estas dificultades son menos dramáticas en las aplicaciones de los nuevos materiales en forma de películas delgadas. Películas delgadas fabricadas con Itrio (YBCO), por ejemplo, pueden conducir corrientes entre 10^6 y 10^7 A/cm²; esto es posible



porque en películas delgadas las uniones débiles no son un serio impedimento ya que los granos pueden alinearse con el sustrato sobre el que crece la película.

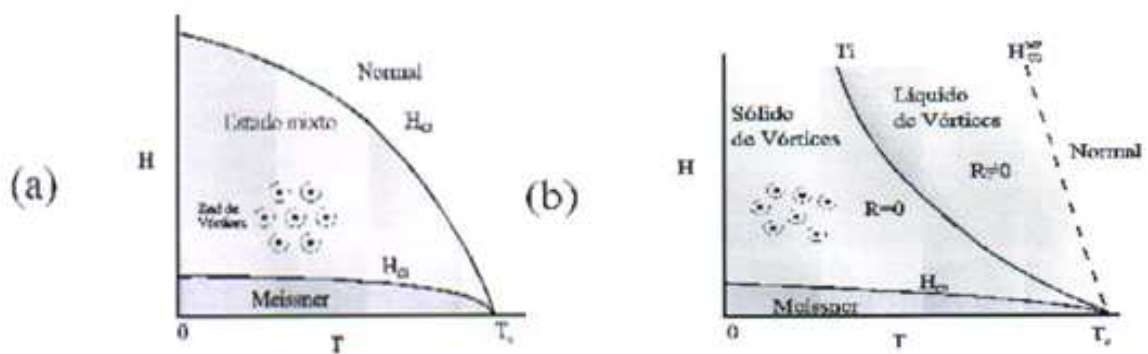
Se ha encontrado que las películas superconductoras con alto grado de textura y epitaxiales, reducen o anulan completamente la influencia de las uniones débiles, lo que permite un mejor aprovechamiento de la capacidad intrínseca de transporte de corriente de los granos superconductores.

Más difícil todavía es resolver el problema del movimiento de los vórtices producidos por la aplicación de un campo magnético suficientemente intenso, que puede penetrar en el superconductor en forma de haces discretos de líneas de flujo magnético denominados vórtices. Ahora bien, los HTS desafortunadamente no se comportan según el modelo de Abrikosov. Sometidos a campos magnéticos de unos 10 T, la resistencia de algunos de estos nuevos materiales sólo disminuye hasta que su temperatura desciende al 20 o 30% de la T_c . En ciertos casos la resistencia en presencia de un campo magnético, en algunos materiales, se mantiene 100 veces mayor que la del cobre. La razón parece ser que las líneas de vórtice se comportan de manera inusual y no siempre se organizan en una red triangular rígida. Se encontró que la red de vórtices se "funde" como consecuencia de las fluctuaciones térmicas de las líneas de vórtice, creándose un estado adicional parecido al líquido: el líquido de vórtices (el fenómeno es similar al de la fusión del hielo a causa de las vibraciones térmicas de las moléculas de agua). Un estado tal, permite el movimiento de los vórtices por todo el material impidiendo el flujo de corriente.

Hay que tener en cuenta, que quien trabaja con superconductores convencionales introducen en éstos defectos de manera controlada, pues cuanto más "sucio" sea un superconductor más corriente puede transportar. Tales impurezas "anclan" los vórtices e impiden que se muevan. En consecuencia, existe la posibilidad de introducir anclajes del flujo magnético (ya sea añadiendo impurezas atómicas o por bombardeo con iones energéticos), teniendo en cuenta que los mejores son aquellos que se ajustan al tamaño de

la longitud de coherencia. El líquido de vórtices de un cristal desordenado se condensa en un estado de vidrio de vórtices, caracterizado por una distribución irregular y desordenada de vórtices, en vez de hacerlo en una red regular de vórtices; en consecuencia, la resistencia y las corrientes en el material disminuyen regularmente hasta cero, a medida que la temperatura se va acercando a la temperatura de congelación del líquido. En cristales limpios, por el contrario, la transición de fase es brusca y presenta histéresis.

En la siguiente figura se puede observar: (a) superconductores convencionales, (b) superconductores de alta temperatura.



(a) Superconductores convencionales (b) superconductores de alta temperatura.

2.5. APLICACIONES DE LOS SUPERCONDUCTORES

Al principio, la aplicación ideal del descubrimiento de la superconductividad era la de hacer motores y generadores eléctricos de rendimiento elevado, pues gran parte de las pérdidas energéticas en las máquinas electromagnéticas se deben al calor generado por el paso de la corriente a causa de la resistencia de los bobinados. De poderse eliminar la resistencia haciendo los bobinados con hilos de material superconductor se evitarían esas pérdidas. Pero al descubrir que la superconductividad desaparece en presencia de fuertes campos magnéticos esta idea se vino



abajo, ya que los motores y generadores necesitan campos de gran intensidad para funcionar. Pero con la aparición posterior de los superconductores que continúan siendo superconductores en presencia de campos magnéticos muy elevados, se vuelve a considerar tal idea como más viable en el futuro. El empleo de hilos superconductores podría evitar el 15% de pérdida de energía, debida a la resistencia de los hilos eléctricos corrientes.

Por otro lado, la forma más evidente de crear un campo magnético es mediante una bobina que al ser atravesada por una corriente eléctrica crea un campo directamente proporcional a la intensidad de la misma. Con conductores normales, el campo máximo que se puede generar no es muy grande, ya que al incrementar la corriente los cables comienzan a calentarse debido a la resistencia eléctrica. Con los superconductores no pasa esto: su resistencia es cero con lo que pueden producir campos magnéticos altísimos.

La idea es tan atractiva, que en ciertos casos vale la pena invertir en instalar refrigeración por helio líquido para mantener fría la bobina superconductora. La energía que se ahorra al hacer desaparecer la resistencia de la bobina compensa con creces el costo de la refrigeración. Entre ellas se cuentan los bobinados de campo para los equipos de resonancia magnética nuclear empleados en medicina para la exploración del cuerpo, los espectrómetros de microondas utilizados en química y los grandes aceleradores de partículas

Un electroimán de construcción normal posee la cualidad poco envidiable de tener un rendimiento nulo, pues toda la energía de la corriente excitadora se disipa en la resistencia del hilo de la bobina. Si se redujera a cero esta resistencia mediante el uso de hilo superconductor podrían conectarse juntos los extremos del bobinado, y la corriente excitadora podría circular eternamente sin ayuda externa. Entonces podrían utilizarse grandes bobinas superconductoras (electroimanes) como fuente de almacenamiento de energía. Estas bobinas superconductoras podrían acumular importantes cantidades de energía en su campo magnético. La corriente circularía indefinidamente en



ellas, sin pérdidas, siendo posible extraerla por simple apertura del anillo de corrientes. Este sistema se ha propuesto, por ejemplo, para el almacenamiento de energía en vehículos eléctricos.

No es una tarea fácil fabricar un electroimán superconductor ni aun teniendo los materiales adecuados. Si alguna pequeña región del arrollamiento extingue su superconductividad por superar la densidad de corriente eléctrica, esa zona se comportaría como una conexión de alta resistencia y se vería sometido a un fuerte calentamiento resistivo.

Hay que tener en cuenta que los superconductores deben poseer unas propiedades para que se comercialicen:

- Deben poseer la mayor temperatura crítica posible
- El mayor campo magnético crítico posible
- La mayor densidad de corriente crítica posible
- La mayor estabilidad posible
- Facilidad de fabricación
- Costo mínimo

Así pues, algunas de las aplicaciones más importantes de los materiales superconductores son las siguientes:

- Electroimanes superconductores que son utilizados para diferentes fines: aplicaciones biológicas, químicas, médicas, para levitación, generación de energía, separación magnética, limpieza de aguas contaminadas, blindaje y modelaje de campos magnéticos o aceleradores de mucha energía.
- Circuitos integrados, que gracias a las conexiones hechas de hilos superconductores se pueden conseguir microprocesadores más rápidos, siempre y cuando el circuito pueda funcionar a la temperatura de refrigeración.



- La computadora criogénica. Este tipo de computadora se vale del hecho de que la superconductividad puede ser destruida por un campo magnético, que al contrario que en las aplicaciones de potencia, no es un inconveniente sino una ventaja, pues permite modificar la resistencia de un circuito desde cero hasta un valor pequeño pero finito, que es lo que constituye la base de un circuito de compuertas lógicas. Si pueden hacerse puertas de esta clase, entonces será posible también hacer circuitos de computación.
- Reducción del ruido de los amplificadores incorporando superconductores en las primeras etapas de los receptores. Para las comunicaciones por satélite y espaciales sería muy interesante.
- Reducción del tamaño de las antenas de radio, que generalmente se hacen de dimensiones que guardan relación con la longitud de onda.
- Aparatos de formación de imágenes por resonancia magnética, más conocidos como RMN. Con esta técnica se coloca una sustancia en un campo magnético intenso que modifica el spin de los núcleos de determinados iones. Después, se somete a la muestra a una onda de radio que reorienta los núcleos. Al desaparecer la excitación se libera un pulso de energía que proporciona información sobre la estructura molecular de la sustancia, y que puede transformarse en una imagen mediante técnicas informáticas.
- Investigación espacial. En el espacio, protegidos de la luz solar, es fácil conseguir temperaturas dentro del rango funcional de los superconductores de alta temperatura con lo que ya hay estudios en marcha sobre sensores y elementos de actuación electromecánicos con vistas a su utilización en naves espaciales.

2.6. SUPERCONDUCTOR $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

El $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) es un material cerámico, anisótropo, con la siguiente estructura cristalina:

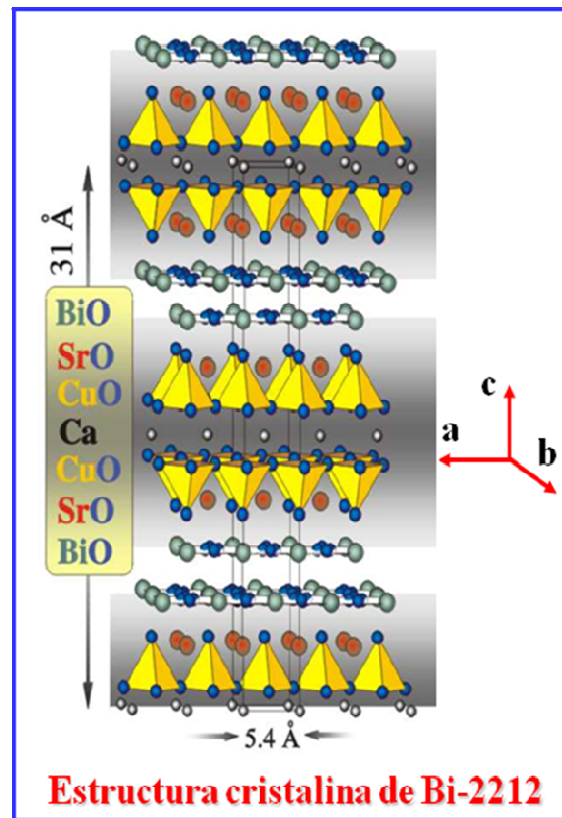


Fig 2: Estructura cristalina de Bi-2212

Pertenece al grupo de los superconductores de alta temperatura (SAT). Su temperatura crítica se sitúa alrededor de 90 K.

En los experimentos, el superconductor utilizado es un polvo que presenta las siguientes características:

- Su composición real es: $\text{Bi}_{1.99} \text{Sr}_{2.03} \text{Ca}_{0.98} \text{Cu}_{1.99} \text{O}_x$, siendo x como mínimo 8.
- Posee unas impurezas aunque mínimas:
 - Fe: 35 ppm
 - Al: <20 ppm
 - Zn: <20 ppm



-
- C: 50 ppm
 - Su densidad es: $1.4 \text{ g/cm}^3 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$
 - Los diferentes tamaños de partículas del polvo superconductor son:
 - d_{10} : $0.10 \text{ }\mu\text{m}$
 - d_{50} : $1.29 \text{ }\mu\text{m}$
 - d_{90} : $3.16 \text{ }\mu\text{m}$



3. ESTUDIOS DE SEDIMENTACIÓN



3. ESTUDIOS DE SEDIMENTACIÓN

Los estudios de sedimentación son una referencia de los demás análisis realizados, asegurando así la elección del dispersante y de su cantidad óptima. De esta forma se aprovecha para analizar el comportamiento de un abanico mayor de combinaciones de dispersante.

El fundamento del ensayo de sedimentación es la medida de la velocidad de sedimentación de las partículas cuando únicamente actúa la gravedad sobre ellas. Estos ensayos se pueden realizar atendiendo a dos parámetros diferentes según sea la suspensión diluida o concentrada.

En el caso de suspensiones diluidas se elige una cantidad de polvo cuyo volumen en la suspensión sea lo suficientemente bajo como para que el sistema se considere diluido, se mantiene fija la proporción de polvo y disolvente utilizado y se realiza un conjunto de suspensiones en las cuales se varía la cantidad de dispersante. Preparadas todas ellas en las mismas condiciones, se obtiene un conjunto de suspensiones en las que las partículas tenderán a sedimentar con el tiempo según la densidad del polvo usado y de la acción del dispersante. Como todas las suspensiones tienen la misma cantidad de polvo, las que tengan una cantidad mayor o menor que la cantidad óptima sedimentan antes.

En estas suspensiones diluidas se pueden realizar ensayos de sedimentación en los cuales se mide el tiempo necesario para que las partículas se desplacen desde su posición en una suspensión hasta un colector bajo la acción de la gravedad. Se registra la evolución temporal de la altura de la sedimentación para conocer la estabilidad de la suspensión.

El método más sencillo de observación consiste en la medida visual (grabando las imágenes con cámara fotográfica) de la variación de la altura de la zona con partículas suspendidas con el tiempo en dispersiones en reposo en



tubos de precipitados. Es de esperar, que la suspensión que más tiempo tarde en sedimentar será la más estable y por lo tanto la que tendrá la cantidad más adecuada de dispersante. Esto se debe a que el dispersante es eficaz dispersando las partículas y no se forman aglomerados que sedimenten fácilmente.

En el caso de suspensiones concentradas el procedimiento es similar, solo que la cantidad de polvo ahora es muy superior ya que la suspensión tiene que estar concentrada. Ahora lo que importa registrar no es la evolución de la altura con el tiempo sino la altura final del sedimento una vez que se observa que su altura ya no evoluciona, ya que al estar muy concentrada la sedimentación de las partículas va a ser muy rápida.. Este dato proporciona una idea de la compactación que puede alcanzarse en función del contenido de dispersante. El mejor resultado pues, será el que menor altura de sedimento tenga, es decir, el que tenga un sedimento más compacto. Esto significa que el dispersante ha separado las partículas lo suficiente como para que a la hora de sedimentar lo hagan de una forma más ordenada ocupando menos espacio.

De igual forma que para las suspensiones diluidas se realiza un seguimiento fotográfico a lo largo del tiempo de todas las suspensiones, registrando la variación de la altura que alcanza la zona del sedimento, región oscura de la suspensión localizada en la parte inferior del superpatán (zona clara o turbia).

En alguna ocasión puede ocurrir que las paredes del tubo interaccionen con la suspensión, quedando en algunos casos restos de polvo adherido a la superficie de los tubos. Sin embargo este fenómeno dificulta la observación del proceso de sedimentación, por lo que se debe considerar tomar fotos con una mejor óptica.

Existen otras técnicas o métodos para efectuar un estudio de la sedimentación y estabilidad de las dispersiones. Las más modernas emplean



un análisis de la dispersión y transmisión de la luz a través de la suspensión a estudiar en reposo, tanto para suspensiones diluidas como concentradas.

Gracias a estos ensayos de sedimentación es posible proporcionar una información cualitativa de la acción de cada dispersante o disolvente y el análisis de sus resultados puede servir para discriminar entre dos disolventes o dispersantes.



4. MEDIDA DE POTENCIAL ZETA

4. MEDIDA DE POTENCIAL ZETA

4.1. DEFINICIÓN

El potencial zeta describe la intensidad del campo eléctrico estático de la capa doble entre el límite entre el grano y el fluido (plano de corte). Una expresión del mismo obtenida por ajuste de datos por Pride y Morgan para concentraciones de sales menores a 0.5 mol/litro es:

$$\zeta = 0.008 + 0.026 \log_{10}(C)$$

Siendo C la concentración de sales del electrolito en mol/litro y ζ el potencial zeta en voltios.

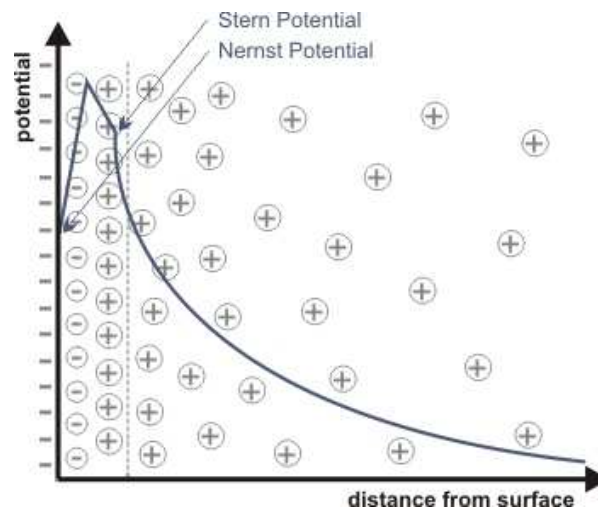


Fig.3: Definición del Potencial Zeta.

La mayoría de los líquidos contienen iones; éstos pueden estar cargados positivamente o negativamente, llamados Cationes y Aniones respectivamente. Cuando una partícula cargada está suspendida en un líquido, los iones de carga opuesta serán atraídos hacia la superficie de la partícula suspendida.

Una muestra cargada negativamente atrae iones positivos y consecuentemente, una partícula cargada positivamente atrae iones negativos desde el líquido.

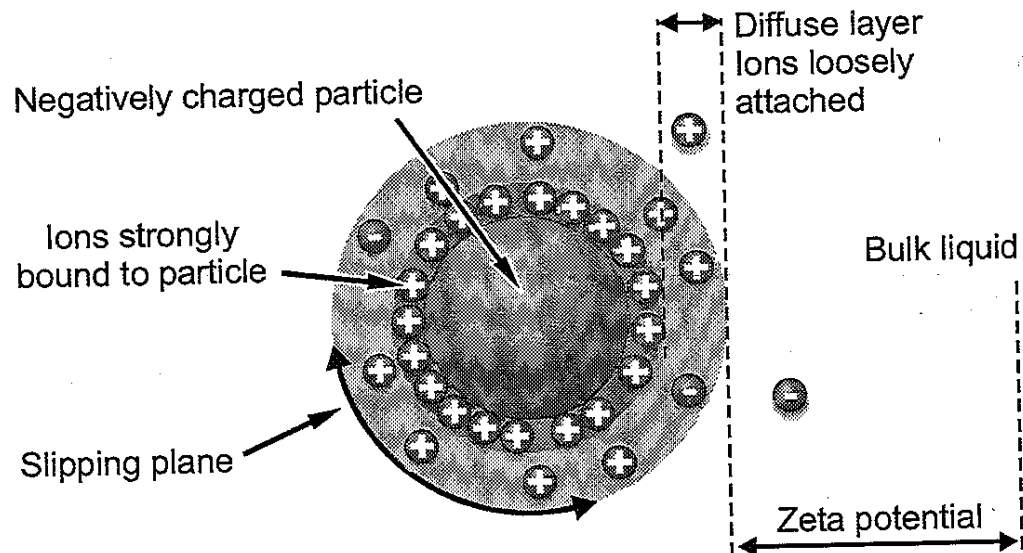


Fig.4: Potencial Zeta y Electroforesis

Los iones cercanos a la superficie de la partícula estarán fuertemente unidos mientras que los iones que están más lejos estarán unidos más débilmente, lo que se conoce como **Doble capa difusa**. Dentro de la Doble capa difusa hay un límite teórico y cualquier ión dentro de este límite se moverá con la partícula cuando ésta se mueva en el líquido; pero los iones fuera de éste límite permanecerán donde están – a este límite se le llama el **Plano de deslizamiento**.

Existe un potencial entre la superficie de la partícula y el líquido dispersante que varía dependiendo de la distancia desde la superficie de la partícula. Este potencial en el plano de deslizamiento se le llama **Potencial Zeta**.

El Potencial Zeta se mide usando una combinación de técnicas de medida:



-Electroforesis.

-Velocímetro Láser Doppler.

A esta técnica a veces se le llama **Electroforesis Láser Doppler**. Este método mide la rapidez con la que una partícula se mueve en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico.

Una vez sabemos la velocidad de la partícula y el campo eléctrico aplicado, usando otras dos constantes de la muestra conocidas (viscosidad y constante dieléctrica) podemos hallar el Potencial Zeta.

En este trabajo, la medida de Potencial Zeta se ha llevado a cabo utilizando un software comercial **Zetasizer nano** de **MALVERN INSTRUMENTS**.



5. ANÁLISIS REOLÓGICOS



5. ANÁLISIS REOLÓGICOS

Finalmente y siempre que se necesite obtener una dispersión de calidad, ha de realizarse una caracterización reológica de las suspensiones. La optimización mediante ensayos de reología es un procedimiento más fiable que la sedimentación.

5.1. REOLOGÍA

5.1.1. DEFINICIÓN

La reología es la ciencia del flujo que estudia la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Se refiere, especialmente, al comportamiento del material que no puede describirse por los modelos lineales simples de la hidrodinámica y elasticidad. Algunas de estas desviaciones son debidas a la presencia de partículas coloidales o a la influencia de superficies. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de plásticos, pinturas, alimentación, tintas de impresión, detergentes o aceites lubricantes, por ejemplo.

La reometría es la determinación experimental de las propiedades reológicas.

5.1.2. APLICACIONES DEL ESTUDIO DE LA REOLOGÍA

- Control de calidad de los alimentos: este control se realiza en la propia línea de producción. Es determinante para la aceptación de productos como patatas fritas, cereales, quesos, aperitivos, yogures, dulces, chocolates, cremas, etc.
- Estudio de la textura y consistencia de productos alimenticios: dichas propiedades son muy importantes a la hora de que un producto sea del agrado del consumidor.



- Producción de pinturas: una pintura debe ser esparcida de forma fácil pero sin que escurra.
- Producción de productos cosméticos y de higiene corporal: la duración de una laca sobre el pelo, la distribución de la pasta de dientes por toda la boca, la forma de cómo se esparce una crema, etc. Todas estas características se estudian con la reología para obtener la mayor eficacia del producto.
- Producción de medicamentos: se estudia su estabilidad química, su tiempo de caducidad y su facilidad de extrusión, entre otras.
- Caracterización de elastómeros y de polímeros tipo PVC.
- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
- Caracterización de gasolinas y otros tipos de hidrocarburos.
- Caracterización de metales (en situaciones de elevada temperatura), y de cristales líquidos.
- Control de sustancias que sean transportadas a lo largo de un recipiente cilíndrico (para evitar la reopexia).
- Estudio del magma en vulcanología: cuanto más fluido sea el magma más tendencia va a tener el volcán a que provoque una erupción.

5.2. LA VISCOSIDAD

5.2.1. DEFINICIÓN

La viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia a la deformación del fluido. Es el débil rozamiento entre capas adyacentes que se produce en los líquidos y fluidos. Es lo que les confiere sus propiedades diferentes a las de los gases o sólidos y se mide en Pa·s. Dicho concepto se introdujo anteriormente en la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

$$\tau = D \cdot \eta \quad (\text{Ecuación 1) donde:}$$



τ : esfuerzo cortante [mPa].

η : viscosidad [mPa·s]

D: velocidad de deformación [s^{-1}]

Las unidades de viscosidad más utilizadas son los milipascales por segundo [mPa·s].

Además, el sistema cegesimal aún se sigue usando, siendo la unidad de medida el centiPoise [cp].

5.2.2. TIPOS DE VISCOSIDAD

Existen tres tipos de viscosidad: la viscosidad dinámica “ μ ”, la viscosidad cinemática y la viscosidad aparente.

La viscosidad dinámica o absoluta, se ha visto anteriormente en la ecuación 1. Si se representa la curva de fluidez (esfuerzo cortante frente a velocidad de deformación) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva.

En cambio, la viscosidad aparente “ η ” se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Este término es el que se utiliza al hablar de viscosidad para fluidos no newtonianos.

Por último existe otro término de viscosidad “ ν ”, denominado viscosidad cinemática, que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado. Las unidades más utilizadas de esta viscosidad son los centistokes [cst].

$$1 \text{ stoke} = 100 \text{ centistokes} = \text{cm}^2/\text{s}$$

Su ecuación es la siguiente:

$$\boxed{\nu = \frac{\mu}{\rho}} \quad (\text{Ecuación 2}) \text{ Siendo:}$$



ν : viscosidad cinemática.

μ : viscosidad dinámica.

ρ : densidad del fluido.

5.3. FLUIDOS

5.3.1. INTRODUCCIÓN

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).

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 deforma en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante " τ_{xy} ", mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación "D".

5.3.2. TIPOS DE FLUIDOS

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 relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad viene dada por la ecuación:

(Ley de viscosidad de Newton)

$$\tau_{xy} = \mu \cdot \frac{du}{dt}$$

(Ecuación 3) siendo:

τ_{xy} = esfuerzo cortante (mPa)

μ = viscosidad dinámica del fluido (mPa·s)

du/dy = velocidad de deformación del fluido (s⁻¹) = D

- FLUIDOS NEWTONIANOS

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 μ (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.

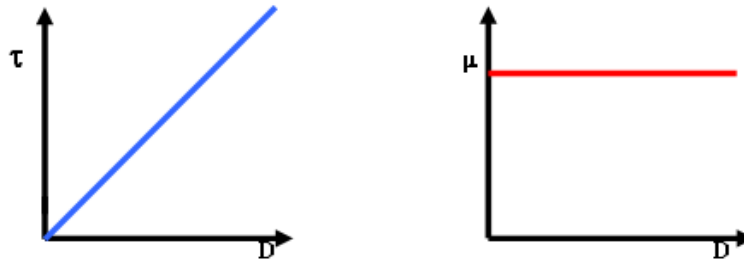


Fig 5: Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.

Como se puede observar en la curva de fluidez, el valor de la viscosidad μ 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.

La ecuación que modela un fluido newtoniano es la vista anteriormente. Ejemplos de este tipo de fluidos son el agua, el aceite, etc.

- 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 se caracterizan porque su viscosidad no permanece constante cuando la temperatura y la composición permanecen invariables, sino que depende del esfuerzo cortante o gradiente de velocidad y, a veces, del tiempo de aplicación del esfuerzo. Ello es debido a que la constitución física varía al someter el producto a los efectos de rozamiento a lo largo del tiempo. Dado que en este tipo de fluidos la viscosidad no permanece constante, se emplean valores de viscosidad aparente para describir su comportamiento.

Los fluidos independientes del tiempo se clasifican en tres grupos: plásticos, pseudoplásticos y dilatantes, y se caracterizan por que la viscosidad aparente sólo depende de la temperatura, de la composición del fluido y del



esfuerzo cortante o gradiente de velocidad aplicado, pero nunca del tiempo de aplicación de éste último.

- Pseudoplásticos:

Se caracterizan porque su viscosidad aparente decrece cuando aumenta el gradiente de velocidad de deformación. Cuando se realiza una curva de fluidez de líquidos con viscosidad pseudoplástica, las curvas ascendentes y descendentes son idénticas, es decir, una curva transcurre sobre la otra.

- Plásticos:

Son aquellos que no fluyen hasta que no son sometidos a un esfuerzo cortante límite determinado, llamado esfuerzo de deformación plástica o límite de fluidez. Se consideran fluidos plásticos tanto los sólidos como los líquidos. La curva de fluidez de estos no empieza en el cero, sino que transcurre un tramo sobre la ordenada para separarse en límite de fluidez de está.

- Dilatantes:

Tienen la característica de que al aumentar el gradiente de velocidad aumenta la viscosidad aparente. La dilatación en líquidos es rara. Como este comportamiento en general complica el proceso, es aconsejable reducir la dilatación mediante las variaciones adecuadas en la formulación de las sustancias.

Los fluidos dependientes del tiempo son aquellos en los que la viscosidad aparente depende, además de la velocidad de deformación, del tiempo de actuación de dicha velocidad. Los fluidos no newtonianos con propiedades dependientes del tiempo se subdividen en fluidos tixotrópicos y reopéticos.



- Tixotrópicos:

Son todos aquellos que al aplicarles una velocidad de deformación constante, muestran una disminución del esfuerzo cortante y de la viscosidad aparente con el tiempo. Esto es debido al cambio continuo de la estructura del material, que puede ser en cualquier caso reversible o irreversible. La tixotropía indica una continua ruptura o reorganización de la estructura dando como resultado una disminución de la resistencia al flujo.

La tixotropía se presenta en líquidos no newtonianos que al finalizar el cizallamiento solo recuperan su viscosidad inicial tras un periodo de tiempo. Estos líquidos presentan también en su mayoría un límite de fluidez.

- Reopécticos:

Tienen un comportamiento al flujo contrario a los tixotrópicos, es decir, la viscosidad aparente aumenta con el tiempo en que la muestra es sometida a un determinado gradiente de velocidad y la viscosidad original solo puede recuperarse transcurrido un periodo de tiempo después de finalizado el cizallamiento.

• 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:

$$\tau + \lambda \cdot \dot{\tau} = \mu \cdot D \quad (\text{Ecuación 4) donde,}$$

τ = esfuerzo cortante aplicado

λ = tiempo de relajación



$\dot{\tau}$ = *gradiente de esfuerzos cortantes (μ/G)*

μ : = *viscosidad aparente*

D = *velocidad de deformación*

Ejemplos de fluidos viscoelásticos son la nata, la gelatina, los helados, etc.

5.4. TIPOS DE VISCOSÍMETROS

Las condiciones necesarias para realizar mediciones de viscosidad son: flujo laminar, corriente estacionaria, adherencia a las paredes, homogeneidad y no se presentar elasticidad.

El cizallamiento debe provocar sólo un flujo laminar de las capas. La corriente turbulenta consume de forma notable más energía que una corriente laminar y por ello se obtienen errores de un 50 % o más cuando se varían las condiciones del ensayo de manera que se superponen remolinos y turbulencias a una corriente inicialmente laminar.

Cuando las placas externas del fluido no se adhieren a la placa superior o inferior, es decir, que la placa en movimiento se desliza sobre una capa de fluido en reposo, eventualmente se podrían deducir conclusiones sobre el roce deslizante entre la placa y el fluido, pero estas condiciones de ensayo no tienen ninguna utilidad en mediciones de la viscosidad de fluidos.

Si la muestra es una mezcla de dos componentes de diferente densidad, el componente pesado puede sedimentar en el fondo quedando la mezcla restante diluida,

A consecuencia de la variación en la composición de la mezcla se puede producir un descenso de la viscosidad.

Cuando la componente elástica de la muestra se hace muy elevada, los resultados ya no pueden ser interpretados sólo como viscosidad.



Teniendo en cuenta estas condiciones para tomar medidas de viscosidad, se podría hacer una clasificación de los equipos que pueden suministrar información reológica

Existen dos clases de equipos, viscosímetros y reómetros. Un reómetro es un equipo capaz de medir los valores absolutos de las magnitudes reológicas asociadas con los fluidos viscosos. En cambio, un viscosímetro genera una única velocidad de cizalla constante, y mide el esfuerzo cortante. Los viscosímetros solo sirven para fluidos considerados cuasi-newtonianos.

En general la base de funcionamiento de todos estos sistemas es provocar una deformación sobre el fluido aplicando un esfuerzo cortante externo y medir esta deformación y el flujo de material que se produce. A partir del esfuerzo y del ritmo de deformación medido se pueden definir varias propiedades reológicas. Las más importantes son la viscosidad aparente (η), los coeficientes de esfuerzo normal (N_1 y N_2), la viscosidad compleja y el módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas.

A continuación se describen brevemente las características de cada uno de ellos:

- Viscosímetros capilares de vidrio
- Copas de vertido
- Viscosímetros especiales
- Viscosímetros rotacionales relativos
- Viscosímetros rotacionales absolutos
- Reómetros

5.4.1. VISCOSÍMETROS CAPILARES DE VIDRIO

Este tipo de viscosímetros son reómetros conducidos con presión y pese a que sólo pueden medir funciones de cizalla estacionaria, son los de uso más extendido en multitud de aplicaciones. Esto es debido a que su construcción es muy simple y son fáciles de manejar. Por otra parte, el flujo encerrado en un tubo no tiene superficies libres, lo que supone una limitación en otras técnicas como la geometría cono-placa. Frente a reómetros rotacionales, además de la anterior, presentan otra ventaja y es que permiten eliminar la evaporación de disolventes. Finalmente, el reómetro capilar presenta importantes similitudes con diversos procesos, como el flujo a través de boquillas y conductos, la extrusión, etc., por lo que la medida en capilares da una idea de la procesabilidad. Geometría adecuada, buena relación L/D

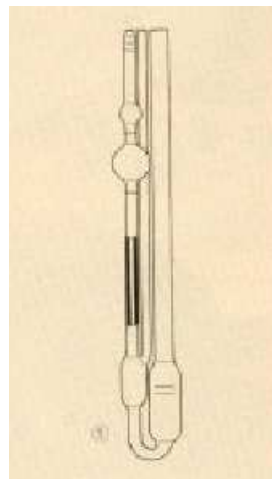


Fig 6:Viscosímetro capilar de vidrio

5.4.2. COPAS DE VERTIDO

Las copas de vertido son similares a los viscosímetros capilares en los que la gravedad es la fuerza conductora que impulsa al líquido, lo que permite caracterizar fluidos newtonianos. EN este tipo de instrumento el capilar es muy corto o, incluso, no existe, reduciéndose a un simple orificio situado en la base del depósito.

La longitud del capilar es importante de cara a minimizar los efectos negativos del flujo turbulento que tiene lugar en la entrada al capilar. Sin embargo, en las copas de vertido solo se mide el efecto de entrada, cuya relación con la viscosidad real de la muestra no es controlable. Por lo tanto, desde el punto de vista reológico, las copas de vertido no son adecuadas ya que no permiten obtener correlaciones razonables.

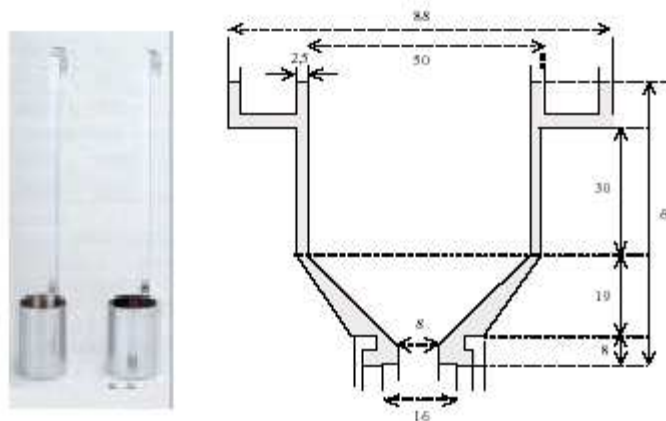


Fig 7: Copas de vertido

5.4.3. VISCOSÍMETROS ESPECIALES

Características de este tipo de viscosímetros:

- Geometría “a medida”
- Específicos
- Solo para mediciones comparativas
- Precio variable
- Ej: Laray, Bostwick, Placas de vidrio

5.4.4. VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

Los viscosímetros rotacionales constituyen una amplia familia de equipos en los que se emplean diversas geometrías en el sistema de medida, cuya característica común es que la muestra se coloca entre dos partes del sistema de medida, una de las cuales (el rotor) rota con respecto a otra fija (el



vaso de medición). Existe una amplia gama de instrumentos en el mercado que ofrecen un amplio abanico de posibilidades de medida en función de la tecnología de medida, de los sistemas de medida y su geometría y, por supuesto, del precio del aparato.

5.4.4.1 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES RELATIVOS

Características de este tipo de viscosímetros:

- Geometría no adecuada
- Solo para líquidos newtonianos (hay spindels absolutos en casos especiales)
- Precio razonable
- Normalizado. Se ha convertido en un método estándar
- Atemperación difícil



Fig 8:Viscosímetro rotacional relativo

5.4.4.2 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES ABSOLUTOS

Características de este tipo de viscosímetros:

- Geometría absoluta
 - Cilindros
 - Cono-placa

- Placa-placa
- Posibilidad de medir curvas de fluidez
- Para todo tipo de líquidos y pastas



Fig 9: Viscosímetro rotacional absoluto

5.4.5. REÓMETROS

En este caso, se aplica un esfuerzo y se determina la deformación resultante y, si llega a alcanzarse el flujo estacionario, la velocidad de cizalla. Estas dos concepciones de medida se conocen como reómetros de velocidad controlada y de esfuerzo controlado o, abreviadamente reómetros CR (controlled rate) y CS (controlled stress). Existen diversos equipos comerciales que pueden medir tanto en modo CR como en modo CS (Haake, Bohlin, TA, etc). Los reómetros que operan en modo CS poseen mayor sensibilidad para diferenciar el comportamiento reológico a muy bajas velocidades de cizalla, por el contrario el CR trabaja con altas velocidades de cizalla. Siempre es mejor utilizar un reómetro CS para evaluar procesos controlados por stress y utilizar un reómetro CR para evaluar procesos controlados por la velocidad de cizalla.

Características de los reómetros:

- Caracterización reológica completa
- Medición de la elasticidad
- Medición de límite de fluidez

- Habitualmente con cojinete de aire: sin rozamiento interno

5.4.5.1 SISTEMAS DE MEDICIÓN

Los reómetros usan diferentes tipos de sensores dependiendo de los rangos de velocidades de deformación y de la geometría del flujo.

Existe una amplia gama de geometrías de sensores de medida para adecuar el instrumento a las propiedades de la muestra. La fiabilidad de los resultados depende de diversos criterios que deben ser tomados en consideración: 1) la relación de radios, 2) efecto de las caras terminales, relacionado con las superficies superior e inferior del rotor.

- Sensores cilíndricos

- - líquidos de baja viscosidad (gran superficie del rotor)
- - sistemas con cargas (ranura amplia)
- - el flujo es estacionario, isoterma y laminar

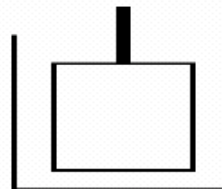


Fig 10: Sensor cilíndrico

- Placa-Placa

- - mediciones dinámicas (oscilación)
- - materiales no homogéneos (partículas, fibras)



Fig 11: Sensor placa – placa

El flujo entre placas paralelas no es homogéneo. Este tipo consta de un disco estacionario y otro que gira con una velocidad angular y se debe asumir que no hay un deslizamiento en las paredes ni fuerzas inerciales.

- Cono – Placa

- - sustancias de viscosidad media
- - fácil de limpiar
- - sin partículas
- - altas velocidades de cizalla



Fig 12: Sensor cono – placa

Los sistemas cono–placa se usan para muestras de mayor viscosidad. Una de las mayores limitaciones de la geometría cono – placa es que la ranura de separación entre el rotor y el vaso de medición aumenta continuamente desde la punta hasta el radio exterior.

- Doble cono

Los fabricantes de reómetros han diseñado una gran variedad de herramientas tratando de atender las necesidades de usuarios con intereses muy dispares y muestras de muy distinta naturaleza. Un sensor interesante, aunque menos conocido que los anteriores, es el constituido por una cavidad cilíndrica estacionaria y un rotor en forma de doble cono. La pieza inferior, es un cilindro de pequeña altura, que se puede asimilar al empleado en el sensor de cilindros concéntricos, ya que hay paredes laterales que impiden la migración de la muestra a alta cizalla.



5.5. ELECCIÓN DE UN VISCOSÍMETRO DADA UNA MUESTRA

Los criterios para seleccionar el viscosímetro adecuado son:

- El conocimiento de la sustancia.
- El conocimiento de los gradientes de velocidad que se presentan,
- Determinación de la versatilidad y del grado de automatismo que debe poseer el viscosímetro.
- Especificación de datos técnicos adicionales como los alcances de temperatura y la temperatura máxima.

En el presente proyecto se utilizan los reómetros con el sistema de medición doble cono y se realizan mediciones en el modo CR y CS.



6. PARTE EXPERIMENTAL



6. PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo fundamental de este proyecto es encontrar las condiciones óptimas para que la suspensión de Bi-2212 en etanol fuera lo más dispersa y estable posible.

Las suspensiones están formuladas con el polvo de Bi-2212, el etanol como disolvente y un dispersante que puede ser Beycostat C213, Glicerol Trioleato (GTO) o Sorbitan Trioleato.

En investigaciones anteriores, (Proyecto de Fin de Carrera de Celia Cardiel Gil, ARTICULO CIENTIFICO DE MARIO MORA Y OTROS), resultó que el etanol es el mejor disolvente orgánico para dispersar partículas de Bi-2212 con tamaño medio alrededor de $0.68\mu\text{m}$.

Dado que el polvo de Bi-2212 de que se dispone en el presente estudio tiene tamaño medio de $1,29\mu\text{m}$ (casi el doble del polvo anterior) es preciso reducir el tamaño de las partículas del polvo actual para poder estar en condiciones de comparar los dos estudios. Además, dado que algunos experimentos con los dispersantes surfactantes GTO y STO no se repetirán aquí y estos se habían realizado con el polvo de menor de menor tamaño de partículas, es imprescindible llevar a cabo la molienda del polvo nuevo de Bi-2212.

6.1. MOLIENDA

Para disminuir el tamaño de las partículas del polvo nuevo de Bi-2212 desde $1,29\mu\text{m}$ hasta $(0,5- 0,7)\mu\text{m}$, se ha llevado a cabo una molienda en etanol como medio líquido. Es el mismo etanol que se utiliza en la preparación de las distintas suspensiones de este estudio.

Se tomaron 120 gramos de Bi-2212 y 18 gramos de etanol, que se echaron sobre un crisol, sobre el cual, una vez introducidos el etanol y el Bi-2212 se echaron unas 100 bolas de Ágata (aproximadamente pesan 142,8 gramos).

Este crisol tiene un peso cuando está vacío de 3442 gramos y cuando está lleno, en cuanto se han echado todos los componentes necesarios para la molienda tiene un peso aproximado de 3722,8 gramos.

Estos datos son necesarios saberlos debido a que cuando se mete el crisol en el molino planetario, para ajustarlo y que no se mueva de su ajuste es necesario saber su peso exacto.

Este crisol tiene un volumen de 250 ml y solo son útiles entre 25 y 120 ml. De este volumen $\frac{1}{3}$ va a ser ocupado por la suspensión, otro tercio va a ser ocupado por las bolas de Ágata y el otro tercio va a estar vacío para favorecer la mezcla.

Estas bolas de Ágata tienen un diámetro aproximado de 10 mm y la carga recomendada para estas cantidades es de 50 unidades, pero hemos usado 100 unidades.

A continuación en la Fig.12 aparecen unas imágenes sobre el crisol que se usó, sobre el molino planetario y sobre las bolas de Ágata.



Fig 13. Molino planetario, crisol y bolas de Ágata

Una vez asegurado el crisol dentro del molino planetario se pone en marcha el mismo a una velocidad de 350 rpm con 3 minutos de trabajo y 1 minuto de pausa, todo ello durante 2 horas y media.

Cada media hora se parará el molino planetario para coger una pequeña muestra de aproximadamente 15 gramos, y se aprovecha para echar una pequeña cantidad de etanol para evitar que se forme una pasta muy densa que imposibilite coger otras muestras durante el resto del tiempo de molienda.

Cada vez que se tome una muestra deberá verterse dentro de un vaso de precipitados pequeño y poner encima del parafilm para evitar que se contamine con otros productos químicos y hacer unos pequeños agujeros sobre él para que se evapore el alcohol.

Una vez evaporado el alcohol, se obtienen aglomerados de polvo, por lo que se procede a molerlos manualmente para disgregar las partículas.

Los polvos originales y molidos de Bi-2212 se han caracterizado con la ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido ó **SEM (Scanning Electron Microscopy)**. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

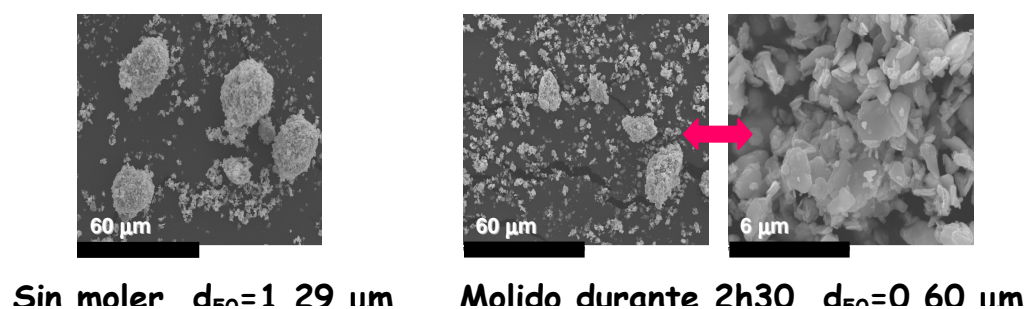


Fig. 14: Caracterización del polvo de Bi-2212 por Microscopía Electrónica de Barrido.

Como se puede observar, la molienda ha permitido reducir, no sólo el número de aglomerados, sino también el tamaño de partículas d_{50} desde 1,29 μm hasta 0,60 μm . Estas partículas están en forma de plaquetas.



6.2. ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES DE BI-2212: EFECTO DE LOS DISPERSANTES.

Los estudios de estabilidad se llevaron a cabo a través de experimentos de sedimentación, medida de potencial zeta et análisis reológicos.

6.2.1. SEDIMENTACIÓN

Se han realizado una serie de ensayos de sedimentación, variando el tamaño de partículas y el contenido de dispersante.

El disolvente empleado, etanol, tiene las propiedades que se muestran en la siguiente:

Tabla 1. Propiedades de los disolventes utilizados.

Propiedades	Etanol
Estructura	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
Peso Molecular	46,07
Temperatura de ebullición (°C)	78,4
Presión de vapor (mm Hg)	43,9
Densidad a 20°C (g/cm^3)	0,7892
Constante dieléctrica ϵ	24,55
Momento dipolar (D)	1,68
Índice de polaridad	
Viscosidad (mPas 20 °C)	1,20
Tensión superficial	22,32



(dyn/cm	
Acidez	Ácido
pKa	15,9
Tendencia a enlace de H	F
δ_d (MPa)^{1/2}	15.8
δ_p (MPa)^{1/2}	8.8
δ_h (MPa)^{1/2}	19.4
δ_T (MPa)^{1/2}	26,5

F: Fuerte, M: Moderado, P: Pobre

6.2.1.1 EFEECTO DEL DISPERSANTE Y CONTENIDO ÓPTIMO

Para continuar con la preparación de suspensiones estables, hay que hacer ensayos ahora con diferentes dispersantes. Como posibles candidatos para esta función se han elegido tres:

- a) Sorbitán trioleato
- b) Glicerol trioleato
- c) Beycostat C213

Se utilizarán el Sorbitán Trioleato, el Glicerol Trioleato y el Beycostat C213 para la medición de Potencial Zeta, mientras que solamente se usará el Beycostat C213 para los ensayos de Potencial Zeta, de sedimentación y de reología.

Los datos sobre sedimentación con Sorbitan Trioleato y Glicerol Trioleato, me los han proporcionado mis directores de proyecto.

Para conseguir una dispersión, el disolvente y el dispersante han de disolverse perfectamente mientras que el polvo utilizado debe ser insoluble en ellos.

El glicerol trioleato es un surfactante cuya estructura es la siguiente:

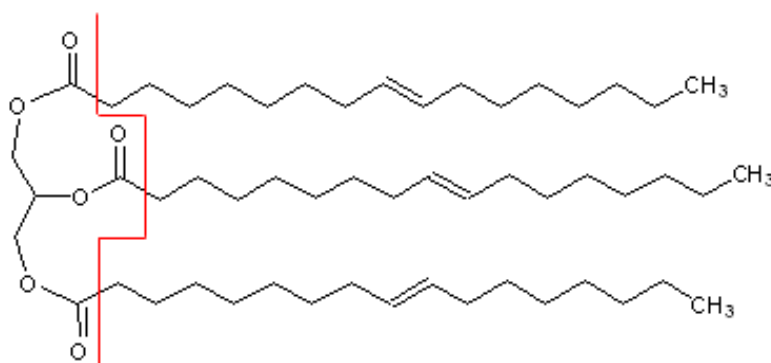


Fig 15: Estructura del glicerol trioleato.

En este tipo de moléculas es importante definir el balance hidrófilo-lipófilo HLB, que es una medida del grado de hidrofilia o lipofilia de una molécula, teniendo en cuenta sus diferentes regiones. Un valor de HLB de 0 significa una molécula completamente hidrófoba, mientras que un valor de 20 se corresponde a una molécula completamente hidrófila. El glicerol trioleato presenta un valor de $\text{HLB}=3$. El valor pequeño de HLB indica, por tanto, que la molécula es muy hidrófoba.

En suspensiones basadas en disolventes orgánicos, la parte hidrófila de esta molécula se dirige hacia la superficie de las partículas coloidales, mientras que las cadenas hidrófobas se extienden hacia el medio orgánico

Tabla 2. Propiedades de los dispersantes utilizados.

Propiedades	Sorbitan trioleato	Glicerol trioleato	Beycostat C213
Densidad (g/ml)	0.952	0.914	1.05
Fórmula química	$\text{C}_{60}\text{H}_{108}\text{O}_8$	$\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$	
Peso Molecular	957,51	885,44	-
Temperatura de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	>100	235 – 240	-

Se realiza un estudio conjunto basándonos en la velocidad de sedimentación sin utilizar dispersante y con distintos porcentajes de dispersante. El dispersante usado para el estudio de sedimentación será en Beycostat C213.



Se prepararon 6 tubos de ensayo de una concentración dada en sólido, y otras 4 con 0,25%, 0,5%, 0,75% y 1% de Beycostat C213.

- Preparación de las suspensiones
 - Bi-2212 en etanol con Beycostat C213

Primero se pesa el polvo de Bi-2212, se pesan 4,08 g, por lo tanto el contenido en volumen es de 0,03%. A continuación se detallarán todos los cálculos necesarios:

$$\% vol_{polvo} = \frac{V_{polvo}}{V_{polvo} + V_{disolvente}} = \frac{\left[\frac{m}{\rho}\right]_{polvo}}{V_{disolvente} + \left[\frac{m}{\rho}\right]_{polvo}} = \frac{m_{polvo}}{m_{polvo} + V_{disolvente} \cdot \rho_{polvo}}$$

$$\% vol(m_{polvo} + V_{disolvente} \cdot \rho_{polvo}) = m_{polvo} \Rightarrow \% vol \cdot m_{polvo} + \% vol \cdot \rho_{polvo} \cdot V_{disolvente} = m_{polvo}$$

$$\% vol \cdot m_{polvo} - m_{polvo} = -\% vol \cdot \rho_{polvo} \cdot V_{disolvente} \Rightarrow m_{polvo} (1 - \% vol) = \% vol \cdot \rho_{polvo} \cdot V_{disolvente}$$

$$m_{polvo} = \frac{\% vol \cdot \rho_{polvo} \cdot V_{disolvente}}{1 - \% vol}$$

Siendo:

$$\% vol = 3\% = 0,03$$

$$\rho_{polvo} = 6,6 \text{ g} / \text{cm}^3 = 6,6 \text{ g} / \text{ml}$$

$$V_{disolvente} = 20 \text{ ml}$$

Sustituyendo los valores en la fórmula da el valor antes indicado 4,08 g de Bi-2212 para cada suspensión.



Para los 6 tubos de ensayo sin dispersante que se deben preparar, prepararemos 6 vasos en los que pesar 4,08 gramos de Bi-2212 y echaremos los 20 ml de etanol y lo agitaremos.

Al tener que añadir ahora dispersante, es necesario calcular la cantidad de volumen de etanol que hay que añadir para cada suspensión. A continuación se muestran los cálculos:

Hay que tener en cuenta que la densidad del etanol es de 0.789 g/ml.

Para el caso de añadir un 0,25% de Beycostat C213, hallamos la cantidad que tenemos que añadir del producto puro:

$$m_{C213} = \frac{0,75 \cdot 4,08}{100} = 0,0306g$$

Como es muy difícil conseguir pesar esa cantidad cogemos el dispersante de una disolución ya preparada y que está diluida a 1/100.

Cogeremos 3,06 g Beycostat C213

Si añadiéramos los 20 ml de antes de etanol estaríamos añadiendo un exceso de disolvente por lo tanto tenemos que restar:

$$Exceso = 3,06 - 0.0306 = 3.0294g$$

Estos son los gramos de exceso que dividiéndolos por su densidad y restando 20 ml a este valor, conseguiremos saber los ml etanol reales que tenemos que añadir.

$$ml_{etanol} = 20 - \frac{3.0294g}{0.789g/ml} = 16,16ml$$

Para más exactitud transformaremos estos ml en gramos para usar la balanza que es más exacta su medición.



$$g_{\text{etanol}} = 16.16 \text{ ml} \cdot 0.789 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 12.75 \text{ g}$$

En resumen, para la suspensión con 0,25% Beycostat hay que añadir:

4,08 g Bi-2212

12,75 g etanol

3,06 g Beycostat C213

De la misma forma se hacen los cálculos para el resto de suspensiones recorriéndose los datos en la siguiente tabla:

Tabla 3. Cantidad de Bi-2212, Beycostat C213 y etanol.

Contenido (%)	g Bi-2212	ml C213 1/100	ml Etanol
0	4,08	0	20
0.25	4,08	0.97	18.72
0.5	4,08	1.94	17.44
0.75	4,08	2.91	16.16
1	4,08	3.89	14.88

A continuación voy a enumerar algunas características principales en cuanto al Beycostat C213 que hay que tener en cuenta cuando se utiliza:

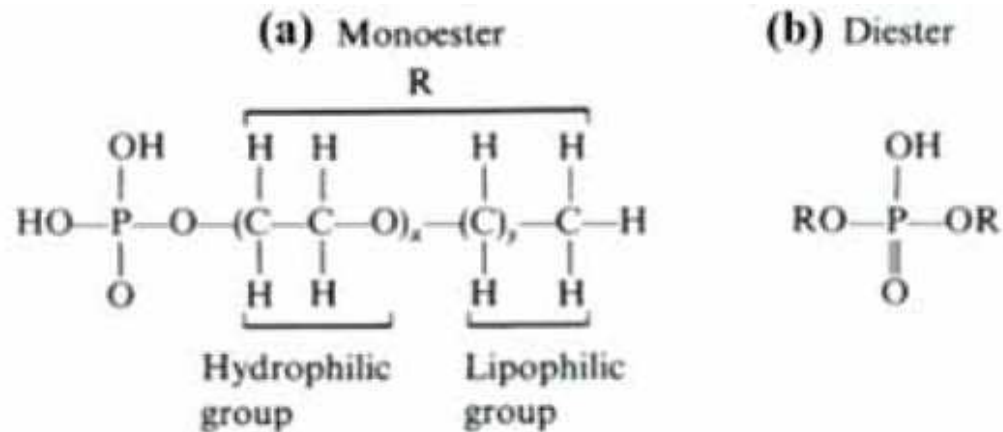


Fig 16: Estructura de Beycostat C213

-Consta de una parte hidrófila y otra parte hidrofóbica.

-Es irritante a los ojos y a la piel.

-En caso de contacto con los ojos, lavarse inmediatamente con abundante agua y consultar al especialista.

-Después del contacto con la piel, lavarse inmediatamente con abundante agua.

-Usar guantes apropiados y un dispositivo de protección de ojos y cuerpo.

- Preparación de las suspensiones

A continuación se van a describir todos los pasos que hay que seguir para preparar las distintas suspensiones.

En primer lugar, hay que pesar el polvo. Como los ensayos de sedimentación se hacen todos a la vez para ver la evolución en el tiempo, se pesan 10 vasitos de plástico con 4,08 g de polvo cada uno. Esto se hace en una balanza de precisión, tarando el peso a 0 una vez puesto el vasito en la balanza. Después de pesar un vasito, este se tapa con parafilm con el fin de

evitar que entre polvo contaminando la muestra. El siguiente paso es medir el volumen de cada disolvente.

Hacen falta 10 vasos de precipitados pequeños, uno para cada suspensión.

Para coger el disolvente se echa en un vaso de precipitados y con una pipeta se van cogiendo y echando en cada vaso de precipitados mientras se está pesando a la vez. Hay que tener en cuenta que el etanol es un disolvente volátil, por lo que hay que echar una pequeña cantidad más para evitar que haya pérdidas importantes en el camino.

Una vez que se halla vertido la cantidad necesaria de etanol se tapan los vasos de precipitados con parafilm para evitar que se evapore y se pone a agitar unos minutos mientras se terminan de preparar los siguientes, Para ello se ha tenido que añadir un imán y ponerlo en una placa base como la que se muestra en la Fig.17:



Fig.17 Placa agitadora magnética

Para el caso en el que hay que añadir el dispersante ponemos la balanza de precisión a 0 y echamos con otra pipeta (para no contaminar) o con un cuentagotas directamente del bote del dispersante (que debe haber estado agitándose previamente ya que se podrían haber sedimentado las partículas de

dispersante) o echar una cantidad en un vaso de precipitados y a partir de ahí coger la cantidad necesaria y echarla al vaso de precipitados correspondiente.

Posteriormente se ponen todas a agitar durante unos 3 minutos y después se pasan unos 2 minutos por el ultrasonidos por si se han formado conglomerados y se pone de nuevo a agitar durante unos minutos. El ultrasonidos usado es el que aparece en la Fig.18:



Fig 18. Sonicador ultrasónico

A los 10 minutos de agitación, se quita el imán y se trasvasa la suspensión a un tubo de vidrio con tapa roscada. Hay que tratar de echarlo rápido, ya que, si tiene tendencia a sedimentar rápido, se puede quedar todo el sólido en el fondo del vaso.

Mientras se terminan de preparar el resto de las suspensiones, las que ya estén hechas se ponen en el baño de ultrasonidos en una gradilla, y se agitan manualmente de vez en cuando. Esto se hace para que las suspensiones no sedimenten mientras se terminan de preparar el resto.

Una vez estén todas listas, se agitan todas lo más a la vez posible y se colocan al mismo tiempo en una gradilla que esté en un lugar donde no se vaya a mover. En este instante se toma la primera fotografía para hacer el seguimiento.

Las fotografías se toman siempre desde el mismo punto. Con ellas se pretende registrar la variación en la altura tanto del sedimento como de la superpatán.

Una vez estén todas preparadas, se agitan bien y se colocan en la gradilla al mismo tiempo. En ese instante se toma la primera fotografía.

- **Resultados y análisis**

- Bi-2212 en etanol con Beycostat C213

El ensayo de sedimentación empleando este dispersante funcionó de manera que nos llevó a las mismas conclusiones que habíamos llegado cuando analizamos el tamaño del polvo en la máquina Malvern. Tiene la misma tendencia.

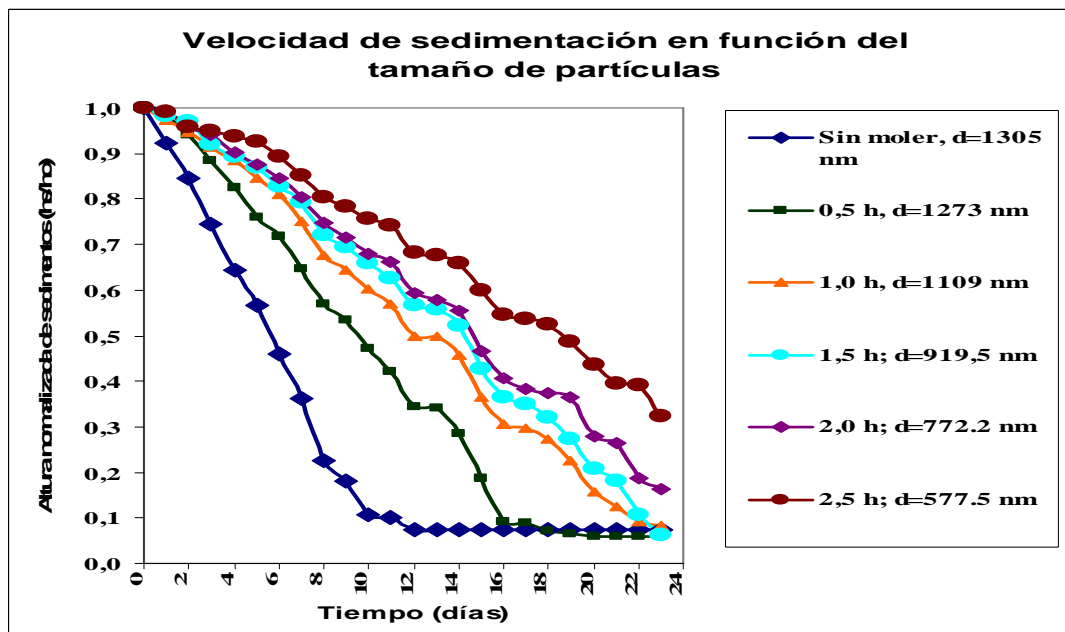
Conforme pasa el tiempo de molienda, debe disminuir el tamaño de partícula, algo que se demuestra en este ensayo de sedimentación

A continuación en la Fig 19 aparecen las fotos, la primera foto, una foto intermedia (12 días después) y otra en el último día en el que se siguió (23 días después de la primera foto).



Fig 19. Primer día, 8º día y 19º día.

Con el programa informático Photoshop CS3, se han podido tomar los datos de altura tanto de sedimento como de superpatán, para después poder representarlo en diferentes gráficas y sacar conclusiones. A continuación se muestran los datos más representativos en las siguientes gráficas:

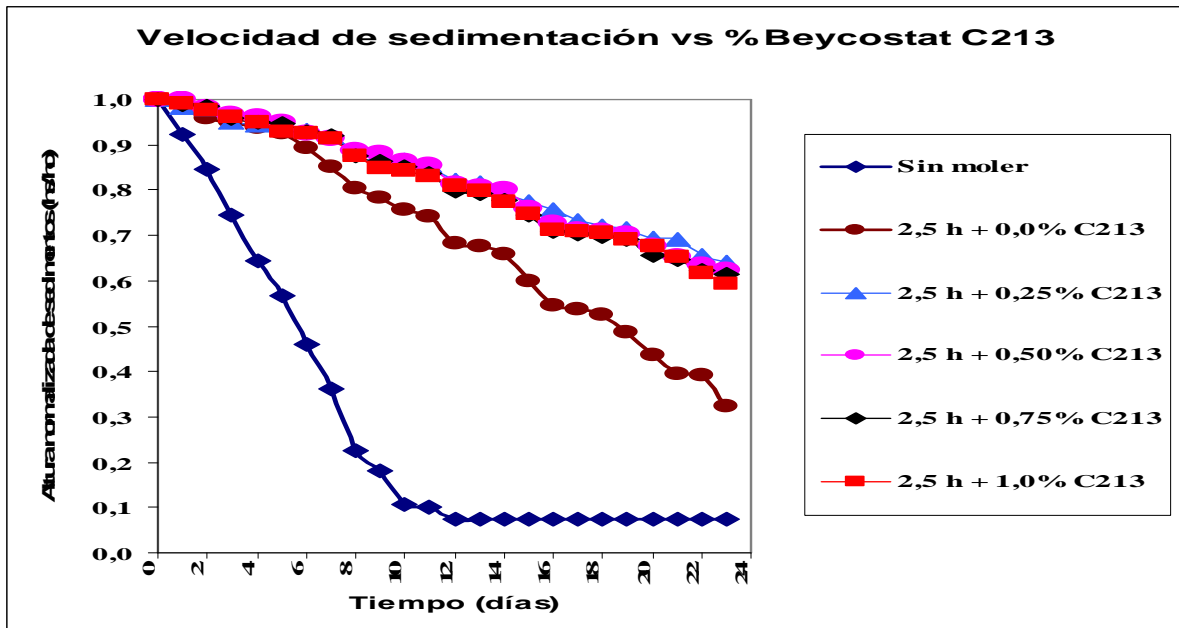


En esta gráfica respresentamos la altura normalizada del sedimento frente al tiempo de sedimentación de las suspensiones sin ningún tipo de dispersante, pero con distinto tiempo de molienda desde 0 h hasta 2.5 h con sus respectivos tamaños de partículas.

Este estudio permite analizar el efecto del tamaño de partícula en la sedimentación. De los resultados de la gráfica anterior, se aprecia que la velocidad de sedimentación, es decir la pendiente de las curvas de sedimentación, disminuye a medida que disminuye el tamaño de partículas. Dicho de otra forma, las partículas de menor tamaño tardan mucho más en sedimentarse. Se deduce entonces **un menor tamaño de partícula mejora la estabilidad**

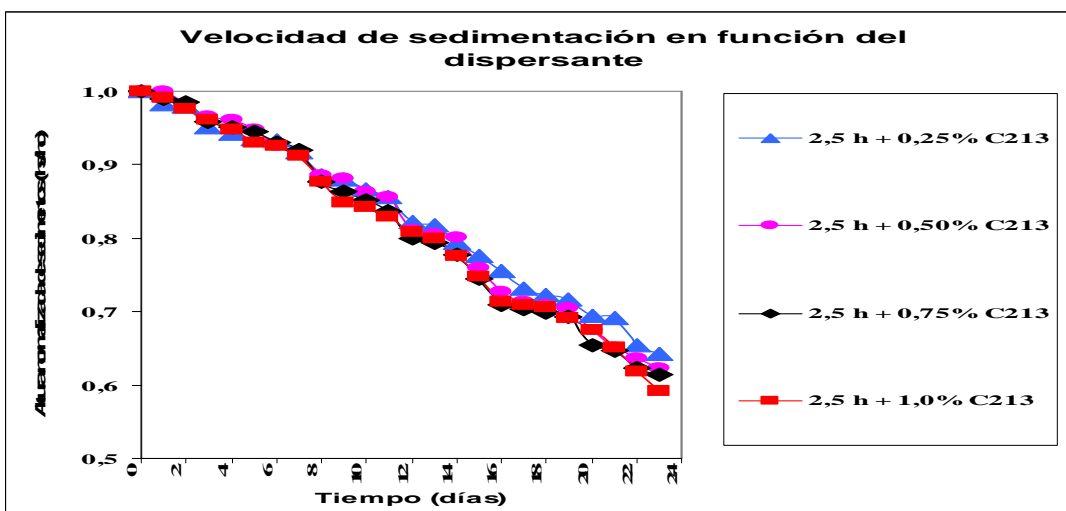
Después de analizar el efecto de tamaño de partículas, se procede a estudiar la influencia del dispersante Beycostat C213.

Los resultados de este nuevo estudio se presentan a continuación.



En esta gráfica representamos la altura normalizada del sedimento frente al tiempo de sedimentación con distintos porcentajes de dispersante y se ve la gran diferencia con y sin dispersante y del polvo sin moler.

A continuación se verá la misma gráfica pero sin introducir los datos de altura sin dispersante y sin el polvo sin moler para poder verlo más claro.



La adición del defloculante Beycostat C213, que es un éster fosfórico, mejora la estabilidad de la suspensión

De la misma forma, se han realizado estudios de sedimentación con otros defloculantes, Sorbitan Trioleato (STO) y Glicerol Trioleato (GTO). Estos dispersantes son surfactantes.

- Sedimentación del Bi-2212 con Sorbitan Trioleato y con Glicerol Trioleato

Estos datos, como he dicho antes me los han proporcionado mis directores de proyecto.

Los resultados de la sedimentación de las suspensiones del polvo cerámico superconductor Bi-2212 dispersadas con el STO y el GTO son las que se representan en las siguientes gráficas.

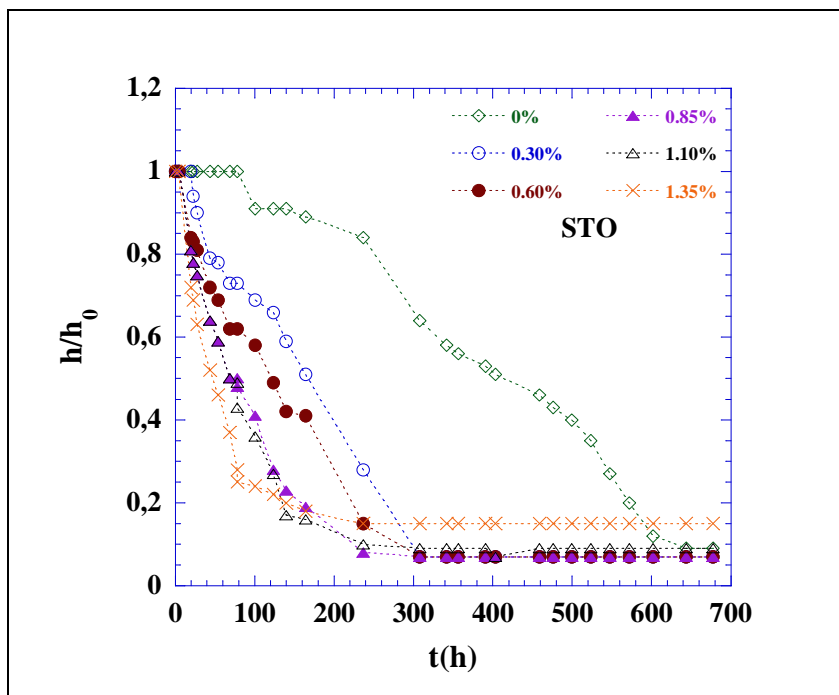


Fig. 20: Sedimentación de suspensiones de Bi-2212 dispersadas con STO.

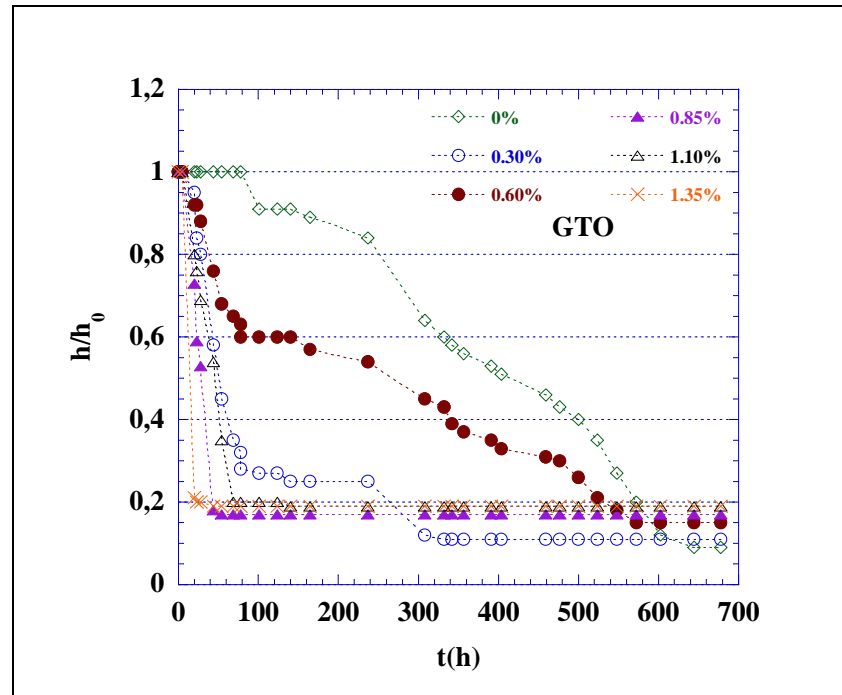


Fig. 21: Sedimentación de suspensiones de Bi-2212 dispersadas con GTO.

De estas gráficas, se concluye que los tensoactivos surfactantes STO y GTO aumentan la velocidad de sedimentación. **Las suspensiones sin tensoactivo son las más estables.**

Los resultados de sedimentación en función del contenido de STO y GTO se contrastarán con los experimentos de reología y las medidas de Potencial Zeta.



6.2.2. POTENCIAL ZETA

6.2.2.1 PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES SIN NINGÚN TIPO DE DISPERSANTE

Preparamos 4 suspensiones con distinta concentración 0.1, 0.25, 0,5 y 1 g/l. Las cantidades necesarias a utilizar serán indicadas en la siguiente tabla:

Concentración(g/L)	Bi-2212 (mg)	Etanol (ml)
0.1	5	50
0.25	12.5	50
0.5	25	50
1	50	50

A continuación, una vez preparadas se dejarán agitando durante 10 minutos y pasarlo 3 o 4 minutos por el sonificador ultrasónico para que no se formen conglomerados y luego dejarlo agitando durante 2 horas mínimo antes de realizar la primera medida de potencial Zeta.

Con estas medidas veremos cual es la concentración adecuada, con eso, me refiero a cual es más estable y mejor, para a partir de ello, seguir con los distintos ensayos.

6.2.2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y EL TIEMPO DE AGITACIÓN EN LA ESTABILIDAD DE BI-2212 EN ETANOL.

Con las suspensiones antes señaladas hemos ido realizando medidas introduciendo mediante una pequeña jeringuilla sobre una cubeta de vidrio que a continuación mostraré, alrededor de 1 y 1.5 cm que es la cantidad necesaria que indica la máquina para poder realizar medidas.

La cubeta de vidrio es la siguiente:



Fig 22: Cubeta de vidrio

Esta cubeta de vidrio se tapaná con su correspondiente tape y se introducirá en su respectivo sitio con la pirámide invertida que aparece en la parte superior de la cubeta mirando hacia la persona que la introduzca. A continuación, Fig 23, mostraré una imagen del sitio donde debe depositarse esta cubeta:



Fig 23. Deposito de cubeta

En esta imagen vemos claramente la cantidad necesaria (entre 1 y 1.5 cm) de suspensión que hay que introducir y el agujero donde hay que introducir la cubeta.

Las medidas se realizarán en cuanto se cierre esa tapa y se de a inicio en el programa. Cada vez que se realice una medida hay que limpiar bien la cubeta para evitar que intoxique las siguientes medidas.



Una vez hechas las medidas de las suspensiones anteriormente preparadas y con distintos tiempos de agitación se obtienen los siguientes resultados:

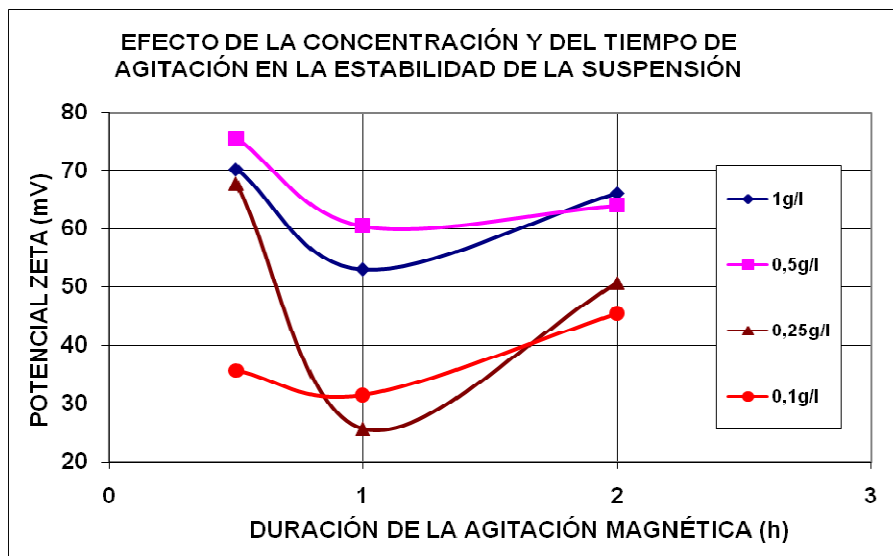


Fig. 24: Efecto de la concentración y del tiempo de agitación en la estabilidad de las suspensiones de Bi-2212 durante las dos primeras horas de agitación magnética.



Estos valores nos indica que aproximadamente el tiempo adecuado de agitación, que da la suficiente estabilidad es de 2 horas aproximadamente.

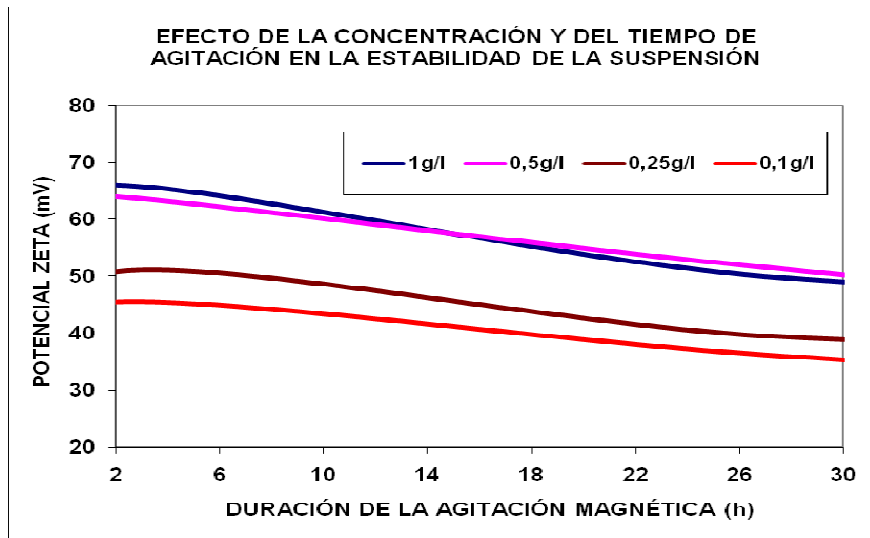


Fig. 25: Efecto de la concentración y del tiempo de agitación magnética en la estabilidad de las suspensiones de Bi-2212 durante más de un día de agitación.

En esta gráfica vemos que los valores de potencial zeta para cocnentraciones 0.5-1 g/L no varía demasiado, entonces podemos usar cualquier concentración de las 2.

De las graficas anteriores se concluye que para suspensiones de (0.5–1) g/l el potencial Zeta no varía prácticamente.

- Conclusiones

Nosotros utilizamos concentraciones de 1 g/L y durante una agitación de 2 horas aproximadamente en los estudios siguientes que presentaremos a continuación.



6.2.2.3 MEDIDA DE POTENCIAL ZETA DE BI-2212 CON DISTINTOS DISPERSANTES

Se van a preparar distintas suspensiones con distintas concentraciones con 3 dispersantes distintos. Estos dispersantes son:

-Beycostat C213

-Glicerol Trioleato

-Sorbitan Trioleato.

Se prepararon suspensiones de distintas concentraciones:

-Para el Beycostat C213:

0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1% de Beycostat respecto a la cantidad de sólido.

-Para el Glicerol Trioleato:

0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1% de Glicerol Trioleato respecto a la cantidad de sólido.

-Para el Sorbitan Trioleato:

0, 0.3, 0.6, 0.85 y 1,1% de Sorbitan Trioleato respecto a la cantidad de sólido.

Se usaron los polvos de Bi-2212 separados durante la molienda correspondientes a los de 2 horas y 30 minutos.



Concentración(%)	Bi-2212(mg)	Etanol(ml)	Beycostat C213(mg)
0	40	40	0
0.25	40	40	0.1
0.5	40	40	0.2
0.75	40	40	0.3
1	40	40	0.4

Concentración(%)	Bi-2212(mg)	Etanol(ml)	Glicerol Trioleato(g)
0	40	40	0
0.25	40	39.99	0.01
0.5	40	39.98	0.02
0.75	40	39.96	0.03
1	40	39.95	0.04



Concentración(%)	Bi-2212(mg)	Etanol(ml)	Sorbitan trioleato(g)
0	40	40	0
0.3	40	39.98	0.012
0.6	40	39.97	0.024
0.85	40	39.96	0.034
1.1	40	39.95	0.044

Se prepararon de la misma forma que está indicada en los cálculos sobre la sedimentación,.Nosotros utilizamos concentraciones de 1 g/L y durante una agitación de 2 horas aproximadamente.

En este caso utilizaremos una cubeta distinta. La cubeta es la siguiente:



Fig 26: Celda capilar (plástico)

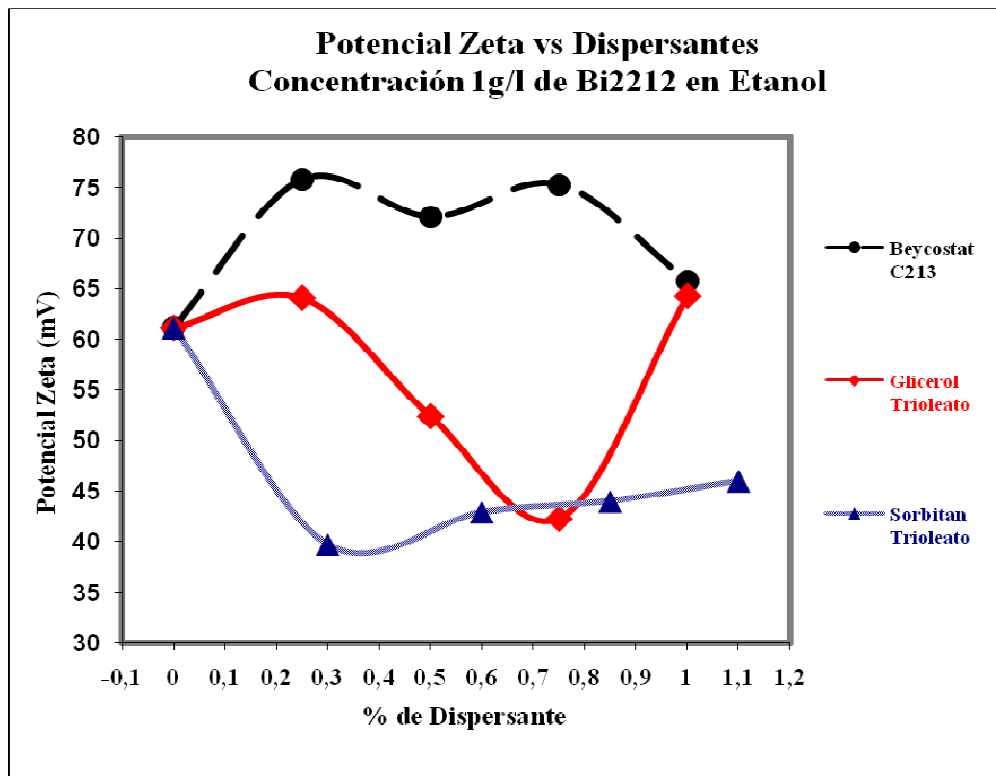


Para rellenar esta celda, debemos ponerla boca abajo y por uno de los agujeros meter la jeringuilla con la suspensión, e ir vertiendo dentro de la cubeta la suspensión hasta la mitad, en el momento que se llega a la mitad de la cubeta hay que darle la vuelta a la misma y seguir vertiendo la suspensión hasta llenarla y ponerle los tapones correspondientes a la cubeta.

Importante: Hay que evitar todo lo posible que en la jeringuilla no haya ninguna burbuja de aire, ya que puede falsear las medidas.

Una vez puestos los tapones hay que introducir la cubeta en la máquina de forma que la parte de la cubeta que en su parte superior se ve como está pegada este mirando hacia la persona.

Una vez realizadas las medidas por el programa usado salen los siguientes resultados:





De esta gráfica podemos sacar las conclusiones de que en el caso del Glicerol Trioleato y el Sorbitan Trioleato, la adición de tensoactivos no mejora la estabilidad de la suspensión (corroborando los resultados de sedimentación). En cuanto al Beycostat C213, como en el caso de la sedimentación, podemos comprobar que su adición en una concentración de 0,25% de Beycostat C213 sobre el sólido refuerza el mecanismo electrostático de dispersión.

En resumen, las medidas de potencial zeta indican que no es necesario la adición de tensoactivos (STO, GTO) en suspensiones de Bi-2212 en etanol. Sin embargo, se comprueba que la adición del éster fosfórico (Beycostat Bi-2212) mejora la estabilidad de la suspensión de Bi-2212 en etanol.

6.2.2.4 EFEECTO DE LA ADICIÓN DE NH_4Cl A UNA SUSPENSIÓN

Vamos a ver cual es el efecto de adición de una sal de NH_4Cl sobre una suspensión de 1g/L de Bi-2212 en etanol.

Queremos calcular la sale necesaria a añadir a la suspensión para una concentración dada:

$$x = \frac{z \cdot t}{k - t}$$

Siendo:

z= volumen de la suspensión.

k= molaridad inicial

t= molaridad final



x = volumen que hay que añadir

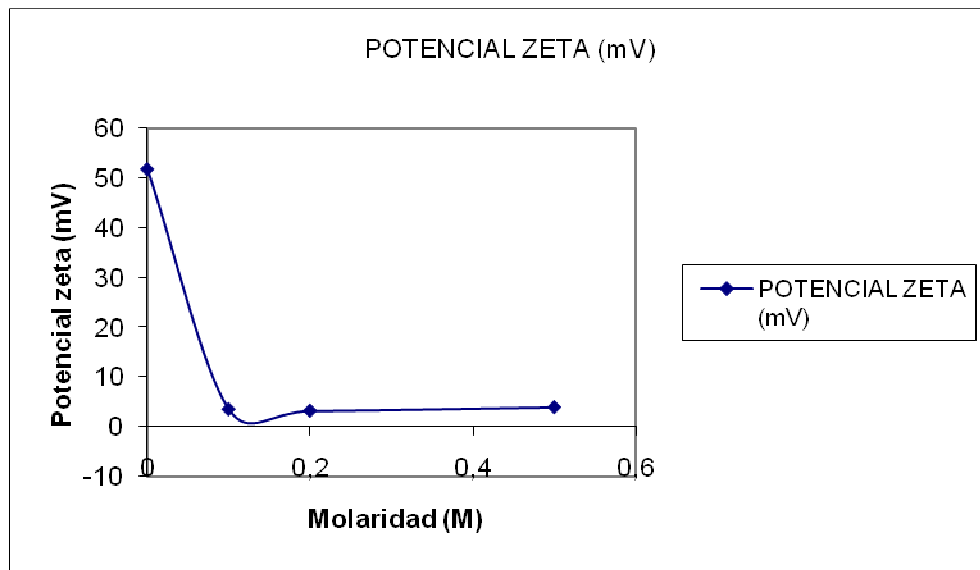
Si $z=10$ ml, $k= 1\text{M}$, y $t= 0,1\text{M}$

$x= 1,11$ ml.

Lo realizamos con distintas concentraciones. En la siguiente tabla se mostrará la concentración que se quiere obtener y los mililitros de sal que hay que añadir (estos mililitros se cogen de una disolución preparada de NH_4Cl 1M):

Concentración(moles/L)	Volumen NH_4Cl a añadir(ml)
0,1	1,1
0,2	2,5
0,5	8

A continuación se verán los resultados de este ensayo en la siguiente gráfica:

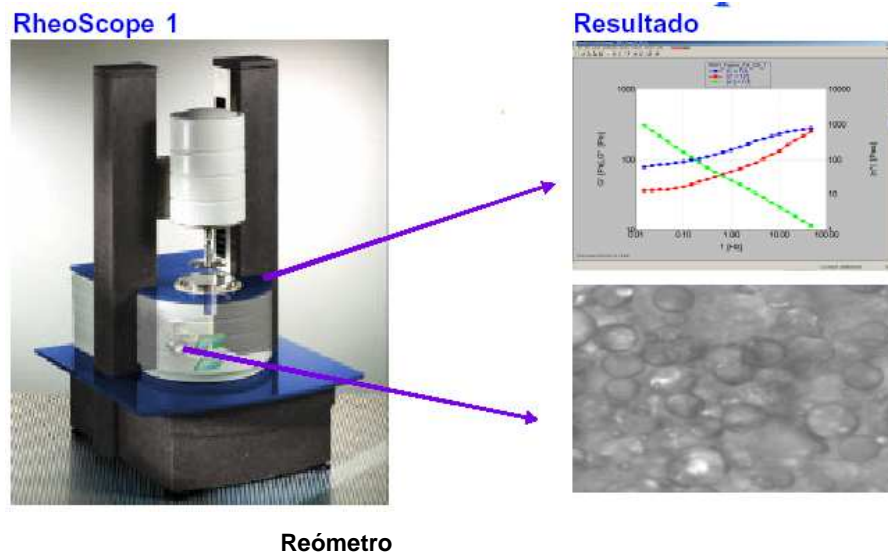


Vemos a partir de esta gráfica que la estabilidad de la suspensión cae estrepitosamente, y que no es adecuado ni recomendable la adición de una sal a la suspensión.

6.2.3. REOLOGÍA

Los estudios de reología se hacen para determinar el contenido óptimo de dispersante necesario para obtener una suspensión estable y dispersa.

Los análisis se hacen con un reómetro rotacional Haake RheoStress 1, empleando un sensor de doble cono de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo siendo el modo CR el empleado para ello.



Para hacer el análisis de cada suspensión, se introducen en el reómetro las cucharillas de la dicha suspensión necesarias para cubrir el fondo. Tras obtener la medida, se limpian bien los accesorios y material empleado y se vuelve a tomar otra medida con la misma suspensión. Con esto garantizamos que la medida obtenida sea correcta.

6.2.3.1 OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO DE DISPERSANTE

A partir de los análisis reológicos que se han hecho a las suspensiones con un contenido de dispersante diferente, se va a elegir el contenido óptimo.

PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Para preparar las suspensiones, todas proceden de la misma forma. Se añaden los componentes de la suspensión en un vaso de precipitados y mientras está en agitación se añade el polvo. Durante 3 minutos se le somete a ultrasonidos y posteriormente, se continúa como se explica a continuación para cada una de las suspensiones:

- **Bi-2212 en etanol con Beycostat C213**

Las suspensiones van a ser de 30 g, para poder repetir la medición, siendo el 60% de ellas el polvo de Bi-2212.



A continuación se indicarán los cálculos realizados para preparar las suspensiones destinadas a la reología.

Suspensión con 0% de Beycostat C213:

Se parten de que van a ser 30 gramos de suspensión, y que un 60% será Bi-2212, por lo que serán 18 gramos de Bi-2212 y 12 gramos de etanol.

Suspensión con 0,25% de Beycostat C213:

Se parte del mismo punto de que van a ser 30 gramos de suspensión y que un 60% será Beycostat y un 40% será etanol, salvo una diferencia, se añadirá un 0,25% de Beycostat. Para hallar las cantidades se realizaron los siguientes cálculos:

$$gC213 = \frac{0,25 \cdot 18}{100} = 0,045g$$
$$mlC213 = \frac{0,045}{1,05} = 0,0428ml$$

Estos ml son puros, pero como es muy difícil obtenerlos, utilizaremos una disolución diluida al 1/100 en la que tendremos que coger 4,28 ml de Beycostat.

Aquí hay un exceso y se calcula:

$$mlExceso = 4,28 - 0,0428 = 4,242ml$$
$$gExceso = 4,242ml \cdot 0,789 \frac{g}{ml} = 3,35g$$
$$g_{etanol} = 12 - 3,35 = 8,65g$$

Los gramos que hay que añadir de Beycostat C213 son:

$$gC213 = 0,045 + 3,35 = 3,39g$$



En resumen:

Para la suspensión con un 0,25% de Beycostat C213 hay que añadir:

18 gramos de Bi-2212

3,39 gramos de Beyocstat C213

8,65 gramos de etanol

Se realiza de la misma manera los cálculos para las otras suspensiones excepto para la de 1% que en vez de usar una disolución preparada diluida 1/100, se usa una diluida 1/10.

- **Preparación de las suspensiones:**

Se vierte sobre un vaso de precipitados que está en una balanza de precisión, de la misma manera que se ha hecho para la sedimentación, primero los gramos de etanol, después los de Beycostat C213 y se pone a agitar con un imán en las placas de agitación, y se vierte la mitad del Bi-2212 y se pasa por ultrasonidos un par de minutos para evitar formar conglomerados, se pone de nuevo sobre la placa agitadora y se termina de echar el Bi-2212 y se vuelve a pasar por el ultrasonidos para evitar los conglomerados y se deja agitar durante 4 horas.

Se utiliza la misma metodología para las 5 suspensiones.

Siguiendo el procedimiento habitual para hacer reología, se han dejado las suspensiones durante 4 horas en agitación antes de proceder a los análisis reológicos.



Este procedimiento se ha realizado para las suspensiones que contienen 0, 0.25, 0.5, 0.75% de Beycostat C213(1/100) y para la de 1% de Beycostat C213(1/10).

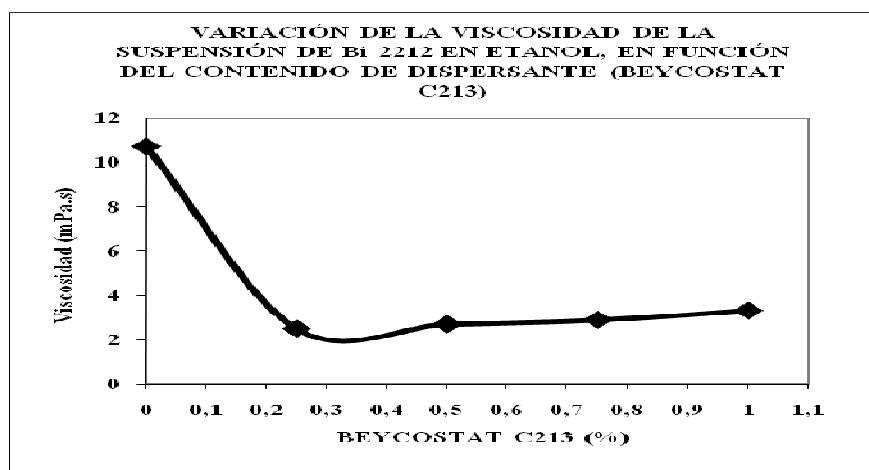
Las cantidades necesarias para preparar las suspensiones son:

Tabla 4. Cantidad de Bi-2212, Beycostat C213 y etanol para las suspensiones de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1%.

Contenido (%)	g Bi 2212	g Beycostat C213 (1/100)	g etanol
0	18	0	12
0.25	18	3.39	8.65
0.5	18	6.78	5.3
0.75	18	10.18	1.96
1	18	1.39(1/10)	10.78

Una vez preparadas las suspensiones como se ha explicado ya anteriormente, y tras 4 horas de agitación, se comienza con los análisis.

- Resultados y análisis



Los resultados de los ensayos de reología nos indican de nuevo, como también con los ensayos de sedimentación y de medida de potencial zeta, que el contenido óptimo del dispersante Beycostat C213 para obtener una suspensión dispersa y estable es 0.25% con respecto al contenido de sólido (Bi-2212).

REOLOGIA CON SORBITAN TRIOLEATO Y GLICEROL TRIOLEATO

Se han realizado los mismos estudios de reología con suspensiones dispersadas con STO y GTO. Los resultados obtenidos se resumen en las siguientes gráficas:

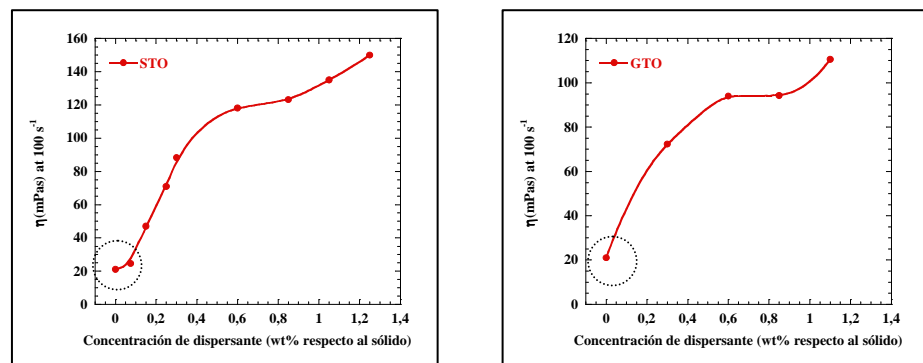


Fig. 27: Viscosidad a 100 s^{-1} en función del contenido de STO y GTO

La suspensión sin tensoactivo es la menos viscosa. Con esto, se puede afirmar que los estudios de de sedimentación, reología y potencial zeta indican que no es necesario la adición de tensoactivos (STO, GTO) en suspensiones de Bi-2212 en etanol.



7. CONCLUSIONES



7. CONCLUSIONES

A través de este proyecto se ha estudiado la estabilidad de suspensiones de Bi-2212 en etanol. En resumen los resultados obtenidos son los siguientes:

- Los resultados de sedimentación, reología y Potencial Zeta demuestran que es posible estabilizar suspensiones de Bi-2212 en etanol sin necesidad de tensoactivos.
- La adición de un dispersante aniónico como un éster fosfórico (Beycostat C213), aumenta la estabilidad de las suspensiones de Bi-2212 en etanol.
- Estos resultados indican la eficacia del mecanismo electrostático en la dispersión de las partículas de Bi-2212 en un solvente polar orgánico como el etanol, en donde se conjuga la naturaleza ácida del solvente con los sitios básicos en la superficie de las partículas para un intercambio eficaz de protones.



8. ANEXO



8. ANEXO

Anexo 1. Productos utilizados y suministrador.

Constituyente	Nombre	Suministrador
Disolventes	Etanol absoluto	Panreac química S.A., España
Dispersantes	Beycostat C213	Tape Casting Warehouse, USA
	Glicerol trioleato	Sigma Aldrich, Bélgica
	Sorbitan Trioleato	Panreac química S.A.U, España
Polvos	Bi-2212	Panreac química S.A.U, España



9. BIBLIOGRAFÍA



9. BIBLIOGRAFÍA

ARTÍCULOS

- [1] X.Xu et al. / Journal of Colloid and Interface Science 259 (2003) 391-397
- [2] K. Iida, N. Hari Babu, Y. Shi and D. A. Cardwell / Superconductor Science and Technology 18 (2005) 1421-1427
- [3] Rongcan Zhou, Yuanzi Chen, Yong Liang, Feng Zheng and Jialin Li / Ceramics International 28 (2002) 705-709
- [4] Zhang Jingxian et al / Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1471-1475
- [5] Y.D. Yan, S.M. Glover, G.J. Jameson, S. Biggs / Int J. Miner. Process 73 (2004) 161-175
- [6] Wenjea J. Tseng, Chun-Liang Lin / Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 232-238
- [7] Xin Xu, Marta I.L.L. Oliveira, Renli Fu, Jose M.F. Ferreira / Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1525-1530
- [8] Xin Xu, Renli Fu, Jose M.F. Ferreira / Ceramics International 30 (2004) 745-749

LIBROS

- [9] Rodrigo Moreno Botella, Reología de suspensiones cerámicas, Consejo superior de investigaciones científicas.
ZetaSizer Nano Series User Manual (Malvern Instruments)

INTERNET

<http://www.analytyka.com.mx/spanish/espec/S/156157.htm>

http://es.wikipedia.org/wiki/Potencial_zeta