



**Universidad**  
Zaragoza

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE  
GELIFICACIÓN DE SUSPENSIONES  
DE SÍLICE CON ADICIÓN DE  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .”**

**Autor:** María Pilar Lambea Antón

**Especialidad:** Química Industrial

**Directores:** Mario Mora, María Tomás

**Convocatoria:** Junio 2011

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
2. RESUMEN.....	6
3. COLOIDEQUÍMICA DE SUSPENSIONES.....	7
3.1 Introducción.....	7
3.2 Tipos de dispersión coloidal.....	7
3.3 Fuerzas de interacción intermolecular e interparticular. ....	8
3.4 Estabilización polimérica .....	17
4. TÉCNICAS EMPLEADAS. ....	19
4.1 Reología.....	19
4.2 Microscopia electrónica de barrido (sem) .....	31
4.3 Molino planetario de bolas.....	35
4.4 Potencial Z .....	37
4.5 Difracción láser.....	40
5. MATERIALES EMPLEADOS .....	42
5.1 Sílice .....	42
5.2 Silicasol .....	44
5.3 Duramax d3005.....	45
5.4 Cloruro de amonio, (NH <sub>4</sub> Cl) .....	45
5.5 Amoníaco, NH <sub>3</sub> .....	46
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL: ESTUDIO DEL PROCESO GELIFICACIÓN DE SUSPENSIONES DE SÍLICE. ....	47
6.1 Caracterización de los materiales de partida .....	47

6.2 Preparación de las suspensiones .....	48
6.3 Caracterización reológica de las suspensiones .....	50
6.4 Estudio de tiempos de gelificación empleando como aditivo $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	52
6.5 Análisis muestras gelificadas $\text{NH}_4\text{Cl}$ sin moler.....	54
6.6 Análisis de muestras gelificadas con $\text{NH}_4\text{Cl}$ a partir de $\text{SiO}_2$ molido en silicasol.....	59
7. CONCLUSIONES .....	68
8. BIBLIOGRAFÍA.....	70

# 1. 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].

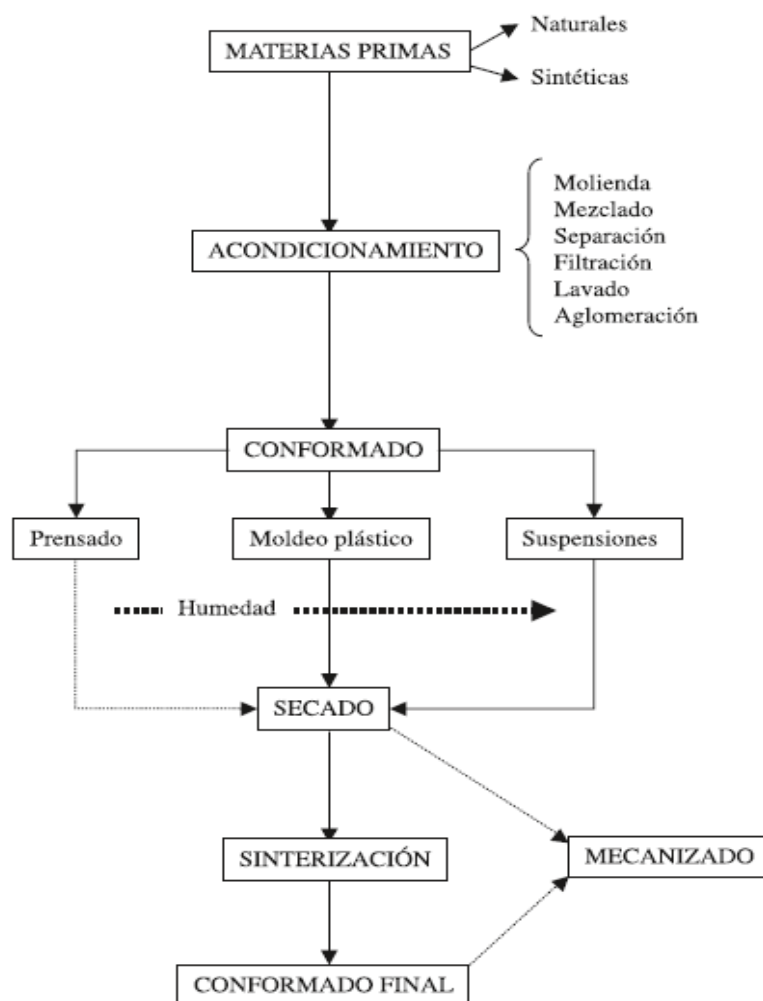


FIGURA 1: Esquema de las etapas típicas del procesamiento cerámico [1].

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 fisicoquímicos 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 hace que haya que profundizar en los polvos de partida y el procesamiento de dichos polvos.

Este proyecto se basa en la obtención de muestras con polvos de mayor pureza y homogeneidad y menor tamaño. 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.

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.

## 2. RESUMEN

Una de las formas de conformar materiales cerámicos es a partir de suspensiones coloidales. Este proceso consiste en la preparación y estabilización de una suspensión que contenga los polvos cerámicos de partida, y posteriormente se provoca su desestabilización. Después, se lleva a cabo un tratamiento térmico y el mecanizado de las piezas deseado y finalmente, se esmaltan las piezas cerámicas obtenidas.

Este proyecto se ha desarrollado en dos partes. En primer lugar, se ha estudiado el proceso de desestabilización de suspensiones de sílice mediante un proceso de gelificación con adición de una sal inorgánica ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Y en segundo lugar, se ha estudiado la influencia del proceso de molienda tanto en la estabilidad de las suspensiones de partida como en el procesado final de las piezas.

El primer paso ha sido el control del proceso de gelificación mediante el estudio del tiempo de gelificación. Para ello se partió de suspensiones estables de polvo de sílice y se provocó su gelificación mediante la adición de una sal inorgánica. El control de el tiempo, pH, la cantidad de sólido y concentración de agente gelificante ha sido el principal objetivo de este proyecto, ya que influyen en la homogeneidad y geometría de las piezas al final del procesado. Por otro lado, se ha evaluado la influencia del proceso de molienda del polvo de sílice de partida, tanto en la estabilidad de las suspensiones como en el procesado del material cerámico. Para ello, se ha reducido el tamaño de partícula y se ha estudiado su estabilidad mediante medidas de potencial zeta y reología. También se ha evaluado la densidad y se ha caracterizado la microestructura de las piezas finales mediante SEM.

En conclusión, la obtención de piezas de sílice homogéneas con una densidad del 67 % respecto a la teórica se basa en la preparación de una suspensión con un 35 % en vol. de sílice en polvo dispersa en silicasol y tras su estabilización mediante un proceso de molienda de 5h, la adición de 0.116 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  provoca su gelificación en 20' y permite conseguir piezas homogéneas y con una microestructura adecuada. Finalmente, se someten a un tratamiento térmico de sinterización a 900°C para compactarlas y aumentar su densidad.

## **3. COLOIDEQUÍMICA DE SUSPENSIONES**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

El procesamiento cerámico define 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.

El procesamiento hace uso de polvos, naturales o sintéticos, que se someten a una serie de tratamientos de adecuación o beneficiado para su consolidación. Una vez consolidada, 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 que persistirán o darán lugar a nuevos defectos durante la etapa de densificación y desarrollo microestructural [2].

Con el fin de reducir en lo posible la presencia de defectos, es necesario profundizar en el control de los parámetros fisicoquímicos involucrados en cada una de las etapas del proceso.

Todo ello ha impulsado el desarrollo de métodos coloidales para el conformado. En estos métodos se parte de un denominador común: una suspensión estable y homogénea, cuya preparación exige el conocimiento previo de las distintas fuerzas de interacción que se pueden originar en el seno de la misma. Además de las posibles interacciones entre partículas, existen también interacciones partícula-disolvente y disolvente-disolvente.

En los apartados siguientes se introducirán algunos conceptos básicos de coloidequímica y su importancia en el procesamiento cerámico.

### **3.2 TIPOS DE DISPERSIÓN COLOIDAL**

Una dispersión coloidal es un sistema fisicoquímico que se caracteriza por una fase dispersa en forma de partículas que se distribuye en otra sustancia llamada fase dispersante o continua también denominada medio dispersante.

Los factores que determinan las propiedades de una dispersión coloidal son el tamaño y la forma de las partículas, sus propiedades superficiales y las distintas fuerzas de interacción en juego.

Una característica fundamental de un sistema coloidal es que existe una superficie de separación perfectamente definida entre la fase dispersa y el medio de dispersión. Esta interfaz juega un papel decisivo en las propiedades superficiales, tales como las características de adsorción, la carga superficial y el desarrollo de una doble capa eléctrica.

La siguiente tabla resume los distintos tipos de dispersión coloidal.

**TABLA 1: Tipos de dispersión coloidal**

Tipo de coloide	Fase dispersa	Fase dispersante	Ejemplos
Sol sólido	Sólido	Sólido	Vidrios, algunas aleaciones
Emulsión sólida, gel	Líquido	Sólido	Gelatina, mantequilla, piezas en verde húmedas
Espuma sólida	Gas	Sólido	Poliestireno expandido
Suspensión, sol	Sólido	Líquido	Pinturas, suspensiones
Emulsión	Líquido	Líquido	Leche, látex
Espuma	Gas	Líquido	Espuma de baño, crema batida
Aerosol sólido	Sólido	Gas	Humo, polvo
Aerosol líquido	Líquido	Gas	Niebla, spray líquido

En el procesamiento cerámico los sistemas bifásicos (polvo/líquido) y trifásicos (polvo/líquido/gas) son los más abundantes. Sin embargo, las dispersiones más empleadas en cerámica son las de sólidos en líquidos, es decir, las suspensiones.

### **3.3 FUERZAS DE INTERACCIÓN INTERMOLECULAR E INTERPARTICULAR.**

Una suspensión se considera estable cuando las partículas no sedimentan ni coagulan durante largos períodos de tiempo.



La estabilidad de una suspensión viene definida por la energía neta de interacción, la cual está constituida por dos términos opuestos. Por una parte, existe una energía potencial de atracción, debida a la tendencia de las partículas a unirse por fuerzas del tipo van der Waals. Por otro lado, el término que define la resistencia a la unión de las partículas, que puede estar determinado por dos componentes, la repulsión electrostática entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas, y las de repulsión debido al mecanismo estérico cuando se utilizan polímeros orgánicos absorbidos sobre las superficies de las mismas. La estabilidad de una suspensión se alcanza cuando el término de repulsión predomina sobre el atractivo, lo cual se consigue añadiendo defloculantes (sales inorgánicas) y/o modificando el pH.

Las características de las distintas fuerzas de interacción entre partículas se describen en los siguientes apartados.

### **3.3.1 Fuerzas atractivas de London-Van der Waals**

Las fuerzas de van der Waals tienen su origen en: la interacción entre dipolos permanentes (interacción de Keesom), la interacción entre un dipolo permanente y un átomo polarizable (interacción de Debye) y la interacción entre dipolos instantáneos (fuerzas de dispersión de London).

Para partículas esféricas y distancias de separación,  $h$ , muy superiores al radio de las partículas,  $a$ , el potencial de van der Waals se puede calcular según el modelo molecular de Hamaker, cuya ecuación simplificada es:

$$V_A = -A \frac{a}{12h} \quad (3.1)$$

siendo  $A$  la constante de Hamaker, cuyos valores se puede encontrar en la literatura para diferentes materiales y distintos medios de dispersión. En la tabla 2, a modo comparativo, se muestran los valores de la constante de Hamaker para tres sustancias diferentes en medio acuoso. Es notable el bajo valor de esta constante para la sílice, lo cual indica que suspensiones preparadas con este material sean factibles de estabilizar con relativa sencillez. Sin embargo, su coagulación se dificulta porque el potencial de atracción suele ser débil.

**TABLA 2: Constante de Hamaker para tres sustancias diferentes.**

Sustancia	A (x 10 <sup>-20</sup> J)
Ag	26,6 – 28,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12 - 4,17
SiO <sub>2</sub>	0.849

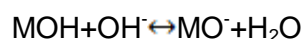
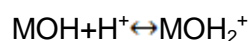
Para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión se emplea el modelo de la doble capa que visualiza la atmósfera iónica en la proximidad de un coloide cargado.

### 3.3.2 Fuerzas de repulsión electrostática

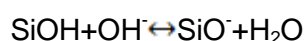
#### 3.3.2.1 La doble capa eléctrica

Cuando un sistema particulado se dispersa en un líquido polar, se desarrolla una doble capa alrededor de cada partícula. La separación de cargas que ocurre en la interfaz se denomina doble capa eléctrica, debido a que idealmente consiste en dos regiones de carga contraria.

Las expresiones relacionadas con el potencial de repulsión pueden ser modeladas a partir de las siguientes reacciones ácido-base [3],

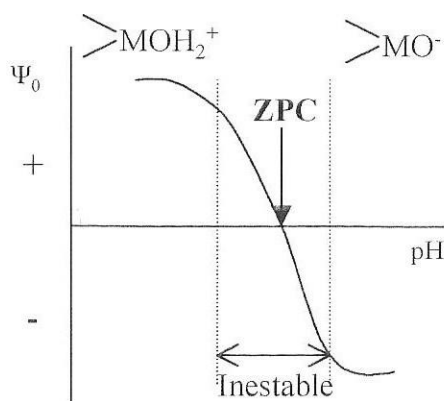


Como la suspensión en el estudio de este proyecto es básica, tiene lugar la siguiente reacción, por la cual las partículas adquieren una carga superficial negativa:



La densidad de carga superficial ( $\sigma_0$ ) puede expresarse como la diferencia entre las densidades de adsorción entre especies  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  adsorbidas sobre la superficie por la constante de Faraday F (96485C).

La carga superficial es negativa a altos valores de pH y entonces los protones son atraídos. Así, existe una concentración en la cual el número de sitios en la superficie cargados negativamente pueden ser contrarrestados por los cargados positivamente. Esta concentración define el punto de carga cero. En consecuencia, una suspensión debe prepararse a valores de pH suficientemente alejados del PZC con el fin de asegurar la estabilidad de las partículas.

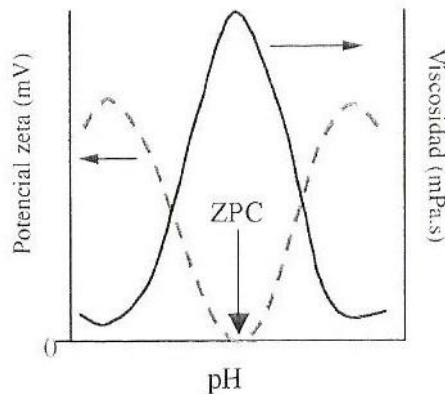


**FIGURA 2: Variación del potencial superficial con el pH. [2]**

Además, el PZC aumenta con el grado de hidratación y también depende de las impurezas y de posibles defectos estructurales y de la no estequiometría. Así pues, un cambio de pH produce un cambio de carga en los bordes que tiene consecuencias en la morfología del sistema.

La reología de suspensiones está directamente relacionada con su estabilidad coloidal. Así, puesto que en el PZC la carga neta es nula, las partículas tienden a unirse entre sí por medio de fuerzas de van der Waals y coagulan, lo cual conduce a un aumento de la viscosidad.

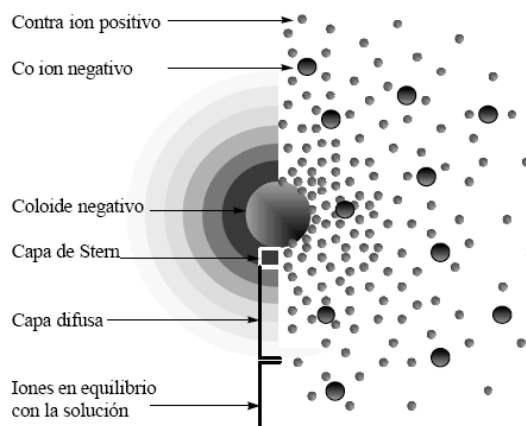
Se considera que una suspensión cerámica es estable cuando el potencial zeta es del orden de +30mV. En la siguiente figura se ilustra la variación típica de las curvas de viscosidad y de potencial zeta en función del pH.



**FIGURA 3: Variación típica de la viscosidad y del potencial zeta con el pH.[2]**

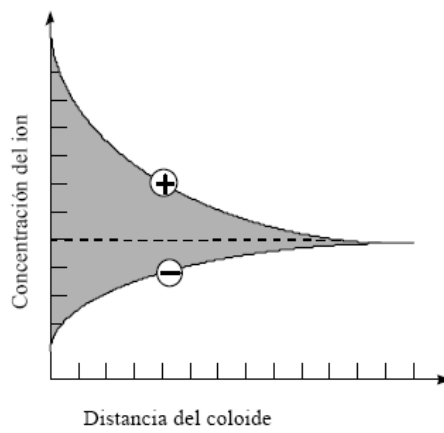
La presencia de iones contrarios en la cercanía de la superficie permite el establecimiento de una atmósfera de estos iones, formando una estructura de capas paralelas cargadas eléctricamente; esta estructura forma la doble capa eléctrica.

En la parte izquierda de la Figura 4 se muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide y en la derecha, la distribución de los iones positivos y negativos. Esta doble capa está formada por dos regiones con propiedades claramente diferenciadas: una primera región donde los contra-iones están adsorbidos en la superficie de las partículas, firmemente ligados a ellas mediante fuerzas de Van der Waals y de relativamente poco espesor, denominada capa de Stern o capa rígida (Stern, 1924); la segunda capa, llamada capa difusa, donde se da la coexistencia de los contra-iones y co-iones (Gouy, 1910; Chapman, 1913). Ambos están sujetos a agitación térmica, la cual imposibilita su anclaje y su posición cerca de la superficie se asemeja a una nube de iones.

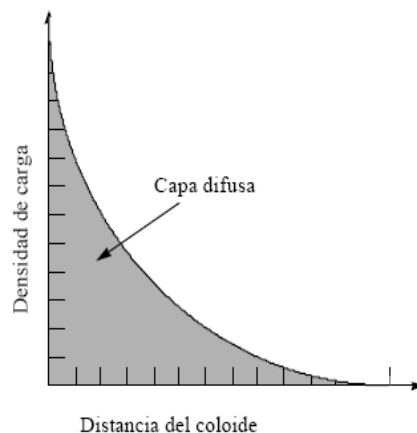


**FIGURA 4: Doble capa eléctrica. [7]**

En esta capa difusa, los contra-iones son todavía atraídos por el coloide negativo pero son rechazados por la capa de Stern. Por ello, se da una alta concentración de contra-iones cerca de la superficie que disminuye gradualmente con la distancia hasta que se logra un equilibrio con la concentración de contra-iones en el seno de la disolución. También hay un déficit de co-iones, al tener la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzarse el equilibrio. Esta variación de la concentración de iones en la capa difusa con la distancia a la superficie de una partícula (negativa) se muestra en la Figura 5.



**FIGURA 5: Variación de la concentración de iones de ambos signos con la distancia. [2]**



**FIGURA 6: Variación de la concentración de iones de ambos signos con la distancia. [2]**

De acuerdo con esto, la caída de los potenciales mucho más suave y la concentración de coiones aumenta desde la superficie hacia el seno del líquido. La concentración de

cada ión en esta región y considerando el exceso de densidad de carga a la distancia  $x$  puede obtenerse mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \left( \frac{ze\rho_0}{\epsilon\epsilon_0} \right) * \exp \left( \frac{-ze\psi}{\kappa T} \right) \quad (3.2)$$

Así, para una densidad de carga superficial  $\sigma$  para cada superficie, tenemos,

$$\sigma = \epsilon\epsilon_0 E \quad (3.3)$$

Cuando coexisten diferentes tipos de iones en solución (es decir, cuando se añade un electrolito) la carga superficial viene dada por la ecuación de Grahame (1947):

$$\sigma^2 = 2 \epsilon\epsilon_0 \kappa T \left[ \sum_i \rho_{\infty i} \exp \left( \frac{-ze\psi}{\kappa T} \right) - \sum_i \rho_{\infty i} \right] \quad (3.4)$$

Donde  $\rho_{\infty i}$  es la concentración iónica de los iones  $i$  en el seno de electrolito. Sin embargo, para potenciales bajos, la ecuación de Grahame se reduce a:

$$\sigma = \epsilon\epsilon_0 E \kappa \psi_0 \quad (3.5)$$

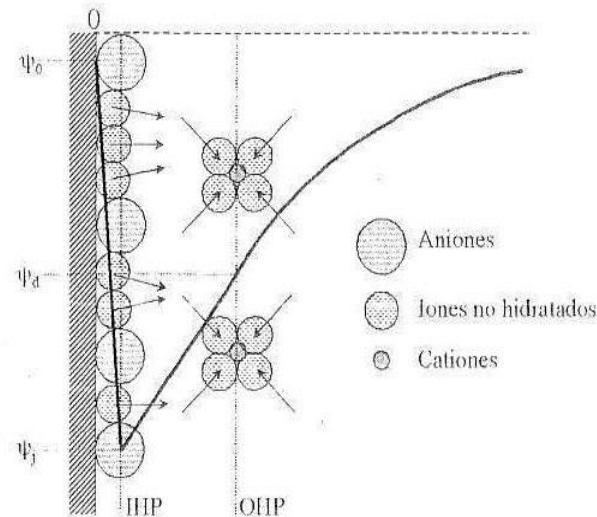
Donde

$$\kappa = \left( \frac{\sum_i \rho_{\infty i} e^2 z_i^2}{\epsilon\epsilon_0 \kappa T} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

El potencial eléctrico en la superficie de separación de la capa de Stern y la capa difusa,  $\psi_0$ , viene determinado por las características de los iones adsorbidos en la capa de Stern y puede cambiar con la naturaleza del medio.

A lo largo de la capa difusa, al igual que la densidad de carga, el potencial eléctrico disminuye aproximadamente de modo exponencial con la distancia,  $r$ :

$$\psi_r = \psi_0 \exp (-\kappa r) \quad (3.7)$$



**FIGURA 7: Representación esquemática del modelo de doble capa eléctrica de Stern.**  
[2]

La carga superficial es función del pH, de la concentración de otras especies iónicas específicamente adsorbidas y de la fuerza iónica de la suspensión. La fuerza iónica ( $I$ ) viene definida por la expresión,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i)^2 \quad (3.8)$$

Siendo  $C_i$  la concentración de iones y  $Z_i$  su carga. La función de la fuerza iónica es: tamponar el medio contra cambios en la composición iónica y determinar la extensión de la doble capa.

En principio, la estabilidad de una suspensión cerámica depende de las condiciones de pH y de la concentración de electrolito (sales presentes, incluyendo las impurezas solubles y los iones del defloculante añadido). En la práctica, los polvos cerámicos se someten a otras etapas de transformación previas como el proceso de molienda realizado en este proyecto. Estas etapas se suelen realizar en húmedo, favoreciendo fenómenos de intercambio iónico, solubilidad, etc, que alteran el estado superficial.

### 3.3.2.2 Teoría DLVO

Derjaguin-Landau (1941) y Verwey-Overbeek (1943) propusieron independientemente que, en ausencia de efectos estéricos, el potencial total de interacción ( $V_T$ ) entre partículas inmersas en un líquido polar o electrolito puede describirse como la suma de

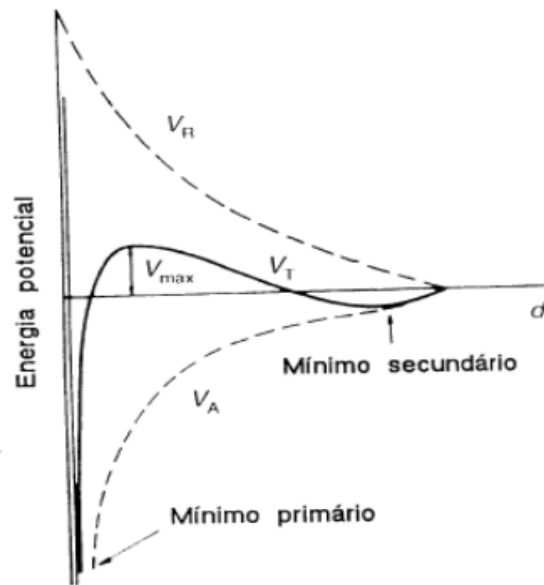
la repulsión electrostática  $V_R$  debida al solapamiento de dobles capas y la energía de atracción  $V_A$  de van der Waals [4], es decir,

$$V_T = V_R + V_A \quad (3.9)$$

$$V_{Total} = -\frac{Aa}{12D} + 2\pi\epsilon\epsilon_0 a\psi^2 \exp(-kD) \quad (3.10)$$

En la figura 8 se muestran los potenciales de interacción resultantes, en función de la distancia, observándose tres características principales:

1. Una barrera de energía que dificulta la aproximación entre las partículas,
2. Un mínimo primario en el que las partículas están en contacto directo, produciendo coagulación, y
3. Un mínimo secundario en el que las partículas están próximas pero no se tocan directamente sino, por ejemplo, a través de una fina capa de líquido.



**FIGURA 8: Evolución de la energía potencial total de interacción con la distancia entre partículas. [2]**

Mediante este tipo de curvas se pueden aclarar fácilmente los conceptos de coagulación y floculación. La coagulación tiene lugar en la posición del mínimo primario, la floculación ocurre a distancias mucho mayores.



Por otra parte, el efecto de la adición de electrolito es la siguiente: al aumentar la concentración de electrolito se promueve la formación de un mínimo secundario que se presenta más allá de la barrera de energía. Para superficies de bajo potencial, la energía de barrera disminuye considerablemente dando lugar a la floculación.

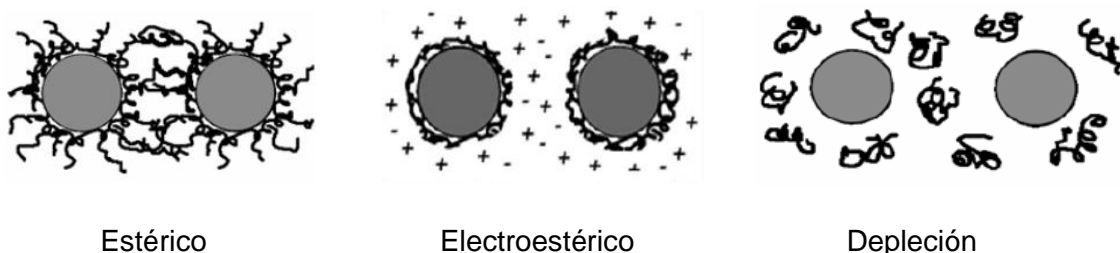
Además, existe una concentración crítica de electrolito, llamada concentración crítica de coagulación (ccc), en la que la barrera de energía tiene su máximo a  $V=0$ , lo que da lugar a una rápida tendencia de coagulación de las partículas [5].

Si la concentración de electrolito es mayor a la ccc, disminuyendo el potencial superficial, la curva total se aproxima a la de potencial de atracción y las partículas se atraen fuertemente a cualquier distancia.

### 3.4 ESTABILIZACIÓN POLIMÉRICA

Los polímeros pueden impartir estabilidad coloidal según dos mecanismos generales: el mecanismo de estabilización estérica, resultante de la adsorción de los polímeros sobre la superficie de las partículas, y el mecanismo de depleción, en el que las macromoléculas permanecen libres en disolución.

Además, la estabilización estérica puede conseguirse con polímeros sin carga o con polímeros cargados (polielectrolitos), en cuyo caso se combinan los mecanismos estérico y electrostático dando lugar al denominado mecanismo electrostérico [2].



**FIGURA 9: Esquema de los tres mecanismos básicos de estabilización polimérica. [2]**

La estabilización estérica ofrece algunas ventajas importantes con respecto a la electrostática: el mecanismo estérico es efectivo tanto en medio acuoso como en medio no acuoso, mientras que el electrostático es válido principalmente en agua.

Además, las suspensiones estabilizadas estéricamente en agua son prácticamente insensibles a la presencia de electrolitos, dado que la longitud de las cadenas apenas

varía con la concentración de electrolito; el mecanismo estérico es efectivo para concentraciones en volumen de partículas altas o bajas, mientras que el electrostático deja de ser efectivo a altas concentraciones; las suspensiones con estabilización estérica pueden flocular reversiblemente, mientras que en las dispersadas electrostáticamente la coagulación suele ser irreversible; las dispersiones estabilizadas estéricamente exhiben, por lo general, un buen comportamiento frente a la congelación.

## 4. TÉCNICAS EMPLEADAS.

### 4.1 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.

Este es el reómetro empleado para realizar las medidas de reología de este proyecto. Es un reómetro universal de laboratorio que permite realizar medidas de propiedades de viscosas y viscoelásticas en todo tipo de 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 [6].



FIGURA 10: Reómetro Haake RheoStress 1. [7]

El reómetro está conectado a un baño de refrigeración para controlar la temperatura que consta de un termostato HAAKE DC30, con rango de temperaturas de -30° a 80°C para un baño de agua destilada y 0° a 150°C para un baño de agua destilada y agua.

Por otra parte, con el software de este equipo, Haake Rheowin Data Manager, se puede realizar un tratamiento y evaluación de los datos muy exhaustivo.

En este proyecto se empleo para realizar la caracterización reológica de las suspensiones, la cual aparece explicada en un apartado de la parte experimental.

A continuación se van a explicar brevemente los conceptos reológicos principales para la comprensión de este proyecto.

### **4.1.1 Conceptos**

#### **4.1.1.1 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 [6, 7].

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”.

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

$$\tau = \frac{F}{A} \left[ \frac{N}{m^2} = Pa \right] \quad (4.1)$$

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:

$$\tau = \mu * \frac{du}{dy} = \mu * D \quad (4.2)$$

#### 4.1.1.2 Elasticidad

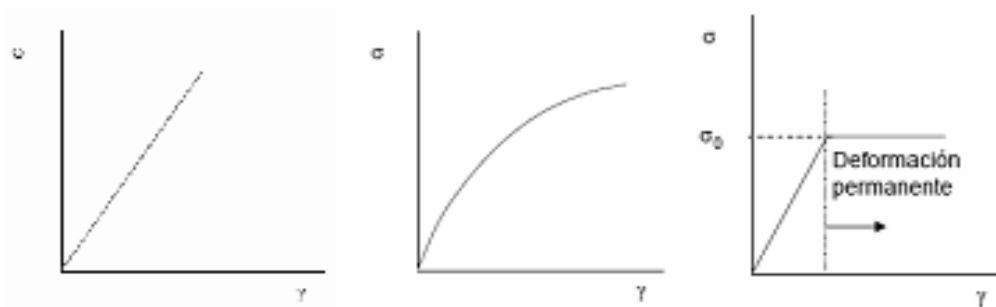
Al aplicar un esfuerzo a un sólido se produce una deformación instantánea proporcional al esfuerzo aplicado, de acuerdo con la teoría de elasticidad de Hooke. Cuando desaparece el esfuerzo, el sólido recupera instantáneamente su posición inicial.

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:

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (4.3)$$

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

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.

#### 4.1.1.3 Viscosidad

La viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia a 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).

$$\tau = \mu \cdot D \quad (4.4)$$

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

##### 4.1.1.3.1 Tipos de viscosidad

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

La **viscosidad dinámica** o absoluta, denominada “ $\mu$ ” se ha visto anteriormente. 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** “ $\eta$ ” 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 (figura 12).

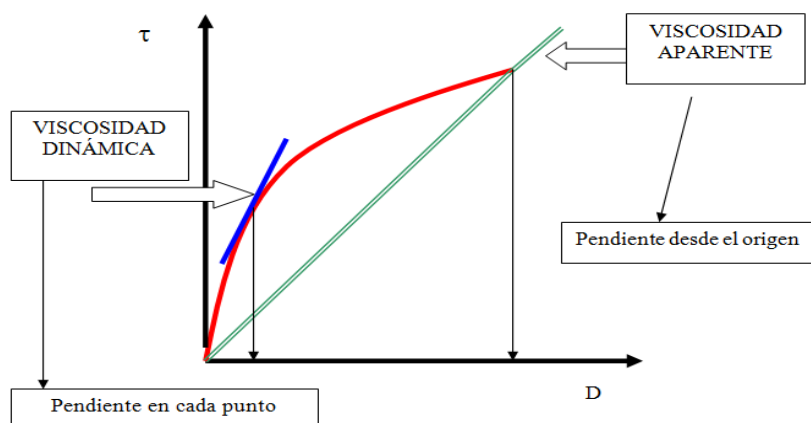


FIGURA 12: Curva de fluidez para representar la viscosidad dinámica y aparente. [7]

Por último existe otro término de viscosidad “ $\nu$ ” 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].

#### 4.1.1.3.2 Variables que influyen en la viscosidad

La viscosidad está afectada por varias variables: 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, las más importantes en reología son la velocidad de cizalla y la temperatura [6, 7].

En relación a la velocidad de cizalla, el modelo de Newton asume que el esfuerzo aplicado es directamente proporcional al gradiente de velocidad producido. Aquellos fluidos que cumplen la ley de Newton se denominan Newtonianos y los que no, no Newtonianos. En estos últimos, la viscosidad no es un coeficiente sino que es función de la velocidad de cizalla. En el apartado siguiente se explicarán ambos tipos de fluidos.

La segunda variable que influye es la temperatura. En los líquidos la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura. Existen varias fórmulas que permiten evaluar la variación de la viscosidad de un líquido al cambiar la temperatura. La más empleada es la ley de Arrhenius:

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad (4.5)$$

Donde T es la temperatura en °C y A y B son dos constantes que dependen del líquido.

La viscosidad disminuye al aumentar la temperatura porque cuando se aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética, dando lugar a una disminución de la viscosidad.

Dada la gran dependencia de la viscosidad con la temperatura, todas las medidas reológicas deben realizarse con un riguroso control. El reómetro empleado en este proyecto incorpora un termostato que permite mantener la temperatura dentro de unos márgenes muy precisos.

En cambio, si el fluido es un gas, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la agitación y los choques de las moléculas, oponiéndose al movimiento (mayor fricción) y produciendo un aumento de la viscosidad del gas.

#### 4.1.2 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 [8]:

##### 1. Newtonianos.

##### 2. No newtonianos.

###### 2.A Independientes del tiempo.

- ❖ Sin esfuerzo umbral.
  - Pseudoplástico.
  - Dilatantes.
- ❖ Con esfuerzo umbral
  - Plásticos.
  - Plásticos de Bingham

###### 2.B Dependientes del tiempo

- ❖ Tixotrópicos.
- ❖ Reopécticos.

##### 3. Viscoelásticos.

A continuación se explican detalladamente cada uno de los fluidos.

1. **Newtonianos:** son aquellos que cumplen la ley de Newton, es decir, la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación es lineal.

El término  $\mu$  (viscosidad) es constante para cualquier velocidad de deformación aplicada. En estos fluidos la curva de flujo ( $\tau$  vs  $\dot{\gamma}$ ) (Fig.13.a) es una recta que pasa por el origen de coordenadas y de pendiente  $\alpha$ , en la que el valor de viscosidad es la



tangente del ángulo  $\alpha$  y la curva de viscosidad ( $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$ ) (Fig.13.b) es una recta de pendiente nula. Ejemplos de fluidos newtonianos son el agua, el aceite y la gasolina.

**2. 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 clasifican en dependientes e independientes del tiempo.

En la siguiente figura se pueden observar las curvas de flujo y viscosidad de los fluidos newtonianos y no newtonianos.

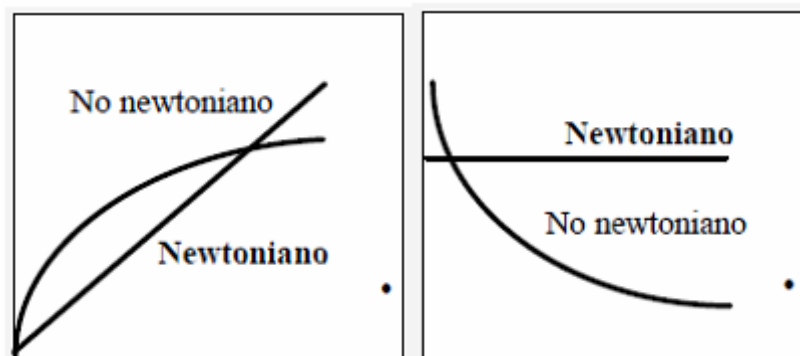


FIGURA 13: Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) de un líquido newtoniano. [6]

### 2.A Independientes del tiempo:

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.

#### ❖ Sin esfuerzo umbral:

- **Pseudoplástico:** se caracterizan por una disminución de su viscosidad y de su esfuerzo cortante con la velocidad de deformación.
- **Dilatantes:** se caracterizan por producir un aumento de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación.

#### ❖ Con esfuerzo umbral:

- **Plásticos:** se comportan como un sólido hasta que sobrepasa un esfuerzo cortante mínimo (esfuerzo umbral) y a partir de dicho valor se comporta como un líquido.

➤ **Plásticos de Bingham:** son un tipo de fluidos plásticos cuyo flujo está definido por la ecuación de Bingham, en la que  $\sigma_0$  es el punto de flujo y  $\eta_p$  es la viscosidad plástica:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad (4.6)$$

En la siguiente figura se pueden observar las curvas de flujo y de viscosidad de todos los tipos de comportamientos reológicos comentados anteriormente.

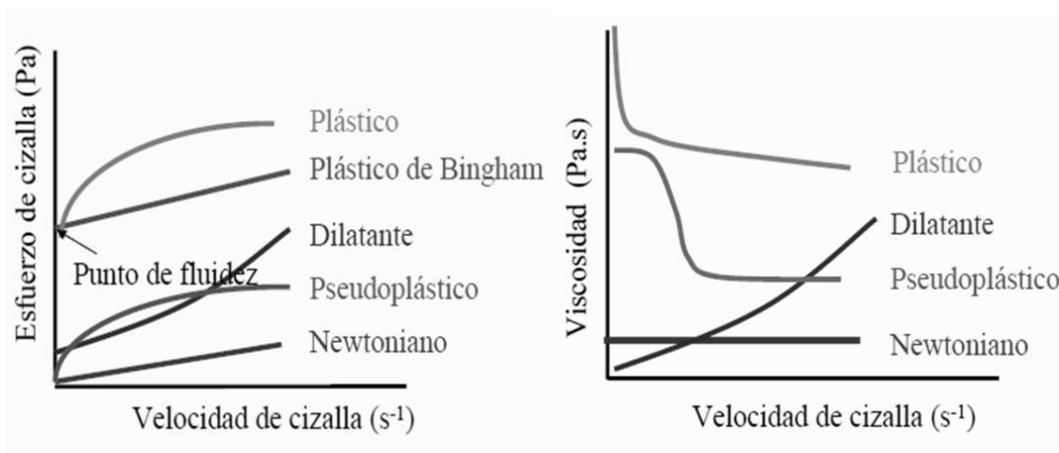


FIGURA 14: Curvas de flujo (a) y curvas de viscosidad (b) de los distintos tipos de comportamiento reológico. [7]

## 2.B. Dependientes del tiempo:

Este tipo de fluidos muestran un cambio en el esfuerzo de cizalla con el tiempo aunque se mantenga constante la velocidad de cizalla, es decir, su viscosidad es una función que depende del tiempo. Hay dos tipos de comportamientos del flujo:

❖ **Tixotrópicos:** se produce una disminución de la viscosidad al aplicar un esfuerzo cortante y recupera su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo.

En la figura siguiente se presentan las curvas de flujo y de viscosidad de una sustancia tixotrópica, se puede observar que al aumentar la velocidad de cizalla disminuye la viscosidad (curva de subida), a medida que la velocidad de cizalla disminuye el esfuerzo registrado es menor que el registrado en la curva de subida [7].

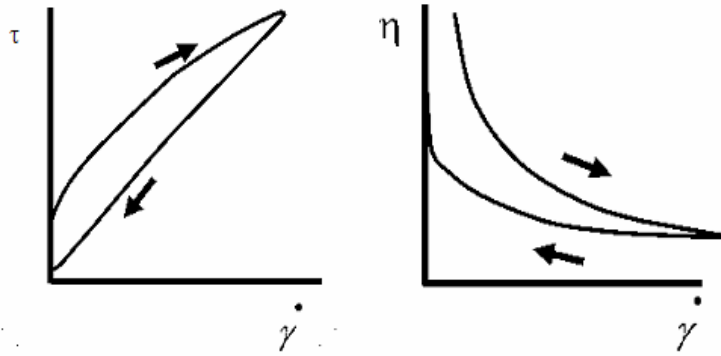


FIGURA 15: Curvas de flujo y viscosidad de una sustancia tixotrópica. [6]

El hecho de que el fenómeno de la tixotropía sea ventajoso o perjudicial depende en gran medida de las propiedades requeridas en el material final, así como de las condiciones a las que se somete la suspensión en las diversas etapas del proceso. En general, en cerámicas avanzadas es preferible evitar la tixotropía, de forma que se puedan alcanzar mejores niveles de empaquetamiento de las partículas durante el conformado. Es conocido que mientras mayor sea la viscosidad de la suspensión menor será la tendencia de las partículas a sedimentar y, por tanto, menor será el nivel de heterogeneidad que se produzca en la pieza final conformada. Por esta razón, si la suspensión muestra una gran tixotropía, mayor será el tiempo en que la suspensión en estado sol (después de cizallada) recupere su estructura y su viscosidad alta inicial cuando esté en reposo. Esto conduce al aumento de la velocidad de sedimentación de las partículas y por este motivo, la tixotropía debe minimizarse.

❖ **Reopécticos:** se produce un aumento de la viscosidad al aplicar un esfuerzo cortante y recupera su viscosidad inicial tras un tiempo de reposo.

En la siguiente figura se pueden observar cómo las curvas de flujo de un fluido tixotrópico y otro reopéctico van en direcciones opuestas.

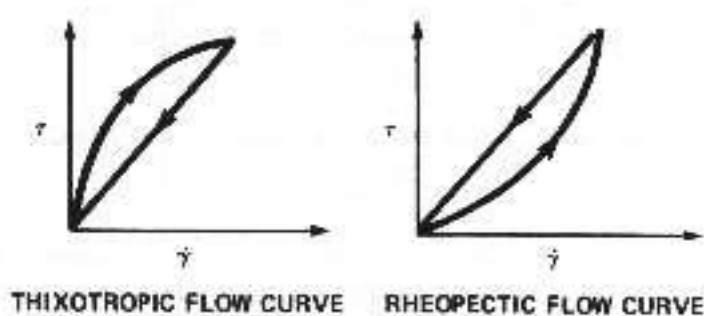


FIGURA 16: Curva de flujo de una sustancia tixotrópica y una reopéctica. [6]

Este tipo de comportamiento no es común ya que la lógica hace pensar que al aplicar una cizalla constante la estructura se destruya. Un ejemplo de comportamiento reopéctico sería el proceso de gelificación en el que al mantener una cizalla constante se va desarrollando la estructura, esto hace creer que la reopexia se produce por propiedades inherentes al sistema (cinética en el proceso de gelificación, puentes de hidrógeno, uniones electrostáticas, entrecruzamiento de polímeros...); también cabe señalar el llamado factor de forma que afecta a sustancias con alta concentración de sólidos, debido a este factor de forma al aumentar la velocidad de cizalla se produce un comportamiento espesante, se desordenan los sólidos, hay fricción e interacciones electrostáticas, por lo que aumenta la viscosidad pero al mantener la velocidad de cizalla durante un tiempo la viscosidad disminuye: se produce un espesamiento tixotrópico.

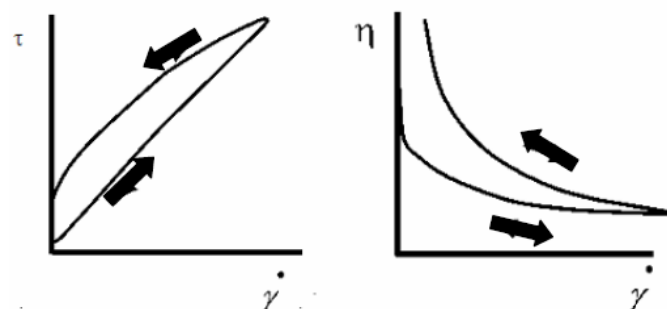


FIGURA 17: Curvas de flujo y viscosidad de una sustancia reopéctica. [6]

**3. Viscoelásticos:** se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos, y con propiedades tanto viscosas como elásticas.

### 4.1.3 Test oscilatorios

Los test oscilatorios se emplean para examinar todo tipo de materiales viscoelásticos, desde líquidos de baja viscosidad, soluciones poliméricas, geles e incluso sólidos rígidos. Este modo de análisis se denomina también “análisis mecánico- dinámico”.

#### 4.1.3.1 Principios básicos

Este tipo de ensayos consiste en la aplicación de un esfuerzo o una deformación sinusoidales y se registran la deformación o el esfuerzo resultante, respectivamente. El movimiento sinusoidal se repite continuamente, transcurriendo un cierto tiempo para cada ciclo, que es inversamente proporcional a la frecuencia. La función de velocidad de cizalla dependiente del tiempo es periódica, al ser ésta una función coseno.

Al someter a una muestra a una pequeña deformación, el esfuerzo generado también será sinusoidal y tendrá la misma frecuencia que la deformación. Sin embargo, en muchos casos, el esfuerzo no está en fase con la deformación, sino desplazado un cierto ángulo de fase  $\delta$ . Las ecuaciones que describen las funciones sinusoidales de deformación y esfuerzo son:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4.7)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (4.8)$$

Donde  $\gamma_0$  es la deformación máxima (amplitud),  $\sigma_0$  es el esfuerzo máximo,  $\omega$  es la velocidad angular (dada por  $\omega = 2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia) y  $t$  es el tiempo. En la Figura 18 se representan las distintas funciones, mostrándose las dos ondas sinusoidales del esfuerzo.

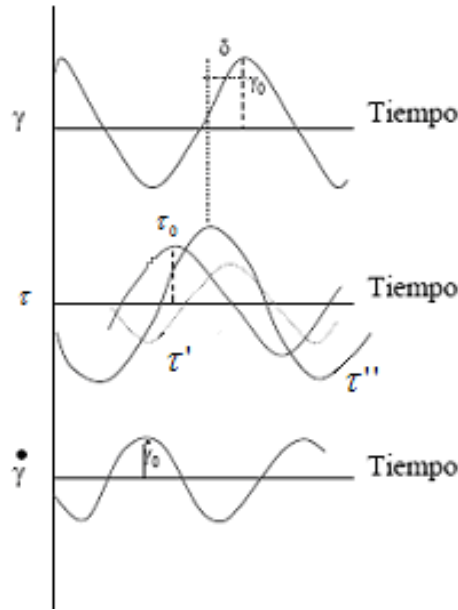


FIGURA 18: Funciones sinusoidales resultantes del flujo oscilatorio. [6]

Haciendo uso de la trigonometría, se puede establecer que:

$$\tan \delta = \frac{\tau''_0}{\tau'_0} \quad (4.9)$$

Donde  $\tan \delta$  se denomina tangente de pérdida. Esta descomposición sugiere dos módulos dinámicos, relacionados con el ángulo de fase. Así, tenemos  $G'$  y  $G''$ , que son un módulo en fase y un módulo fuera de fase respectivamente.

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad (4.10)$$

A partir de ambos módulos, se define un módulo complejo  $G^*$ , que está constituido por una parte real,  $G'$  y una parte imaginaria,  $G''$ , es decir,

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.11)$$

$G'$  es el módulo elástico o módulo de almacenamiento. Es una medida de la energía suministrada por el esfuerzo que es temporalmente almacenada durante el ensayo pero que puede ser recuperada una vez liberado el esfuerzo, es decir, hay recuperación elástica.

El módulo  $G''$  se denomina módulo de pérdida y es una medida de la energía de deformación que ha sido utilizada para cambiar la estructura del material, es decir, para iniciar el flujo parcial o totalmente. La energía se consume debido a las fuerzas de fricción que se establecen entre las partículas del material cuando se mueven al fluir. Parte de esta energía se consume calentando el fluido y otra se disipa al ambiente. Esta pérdida de energía demuestra el comportamiento de deformación irreversible al someter al material al ensayo oscilatorio. Por ello,  $G''$  representa el comportamiento viscoso del material.

#### 4.1.3.2 Aplicación

Los test oscilatorios son muy útiles para determinar el comportamiento viscoelástico de las suspensiones. Si una sustancia es elástica pura y se somete a oscilación, el ángulo de fase es igual a  $0^\circ$ , y por consiguiente,  $G' = G^*$  y  $G'' = 0$ . En cambio, si se hace oscilar una sustancia puramente viscosa, el ángulo de fase es igual a  $90^\circ$ , y por tanto  $G' = 0$  y  $G'' = G^*$ . Uno y otro caso hacen referencia a los modelos mecánicos de sólido elástico de Hooke y líquido newtoniano, respectivamente. Por su parte, los fluidos viscoelásticos tendrán los dos módulos distintos de cero y sus ángulos de fase,  $\delta$ , comprendidos entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ . En la Tabla 3 se muestran los diferentes valores de  $G'$ ,  $G''$  y  $\delta$  según el tipo de materia.

**TABLA 3: Valores de  $\delta$  y de los módulos  $G'$  y  $G''$  según el tipo de material.**

Flujo viscoso ideal	Líquido viscoelástico	Punto de gelificación	Gel viscoelástico o sólido	Deformación elástica ideal
$\delta = 90^\circ$	$45^\circ < \delta < 90^\circ$	$\delta = 45^\circ$	$0^\circ < \delta < 45^\circ$	$\delta = 0^\circ$
$\tan \delta \rightarrow 1$	$\tan \delta > 1$	$\tan \delta = 1$	$\tan \delta < 1$	$\tan \delta \rightarrow 0$
$G' \rightarrow 0$	$G'' > G'$	$G'' = G'$	$G' > G''$	$G'' \rightarrow 0$

## 4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado [9].

Tiene mayor resolución y mayor profundidad de campo que un microscopio óptico, por lo que se utiliza para observaciones a bajos aumentos de muestras con rugosidad notable, como por ejemplo, en el estudio de superficies de fractura. Además, es posible realizar análisis químicos elementales in situ, ya que la muestra se bombardea por el haz de electrones del microscopio y emite rayos X característicos de cada uno de los elementos químicos que la componen. Esta técnica permite obtener la composición química de cada una de las fases presentes en la muestra. El único inconveniente frente a la MO es la complejidad en la preparación de muestra y que la muestra debe colocarse en una cámara de vacío para evitar que las moléculas de aire desvíen los electrones.

### **Elementos de un SEM**

En un microscopio electrónico de barrido se pueden distinguir tres partes fundamentales: la cámara de vacío que contiene la muestra, el haz de electrones que barre la superficie de la muestra y el detector de señales para formar la imagen. La imagen se construye a partir de la cantidad de electrones que emite cada punto de la superficie de la muestra cuando es bombardeada por un haz de electrones. Para ello, el microscopio dispone de una fuente de electrones monocromáticos con energía normalmente entre 0.5 y 40 KeV que se focalizan mediante una lente electromagnética sobre la muestra. Las lentes deflectoras permiten que el haz de electrones se mantenga fijo sobre un punto concreto de la muestra o bien que realice un barrido sobre toda la superficie. Además, el sistema cuenta con un detector que registra los electrones que producen en cada punto de la muestra irradiada y la imagen se construye digitalmente asociando cada punto de la superficie que barre el haz de electrones un valor de brillo directamente proporcional al número de electrones que se producen en dicho punto.

La Figura 19 ilustra esquemáticamente su funcionamiento y las partes que lo componen [10].



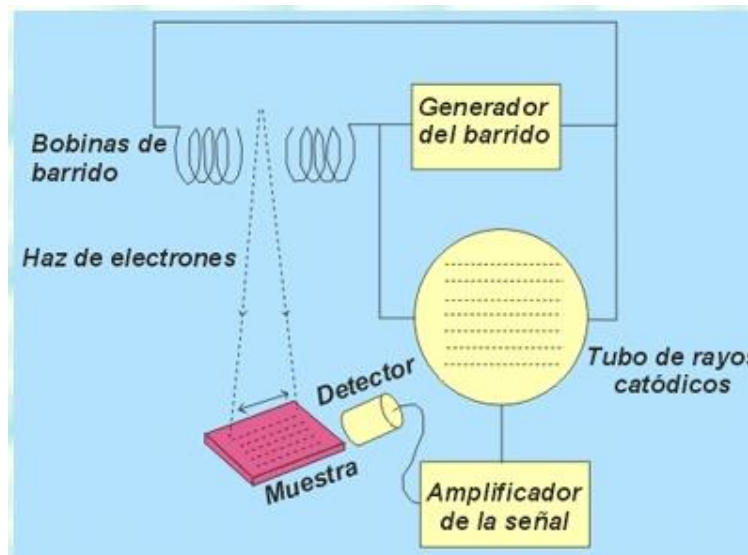


FIGURA 19: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.  
[10]

### Modos de funcionamiento de un SEM

La utilización de distintos detectores permite obtener distintos tipo de información. Las formas más habituales de trabajar son mediante electrones secundarios o retrodispersados. En Tecnología de Materiales los modos de funcionamiento más habituales son mediante electrones secundarios y los electrones retrodispersados [9]. Los **electrones secundarios** son electrones de baja energía (decenas de eV) que se producen al colisionar el haz incidente con los electrones atómicos de la muestra. El detector de electrones secundarios suele ser de tipo centelleo, suele disponer de un colector consistente en una rejilla metálica colocada a un cierto potencial electrostático, de forma que atraiga a los electrones de baja energía. Los **electrones retrodispersados** son producidos por colisiones a  $180^\circ$  por lo que viajan en la misma dirección pero sentido contrario a los incidentes. El detector suele ser de estado sólido y está colocado rodeando la boca de salida del haz que realiza el barrido. Se aplica a muestras pulidas para asegurarse de que la superficie de la misma sea plana y se haya eliminado cualquier influencia de la rugosidad de la muestra sobre la imagen. El número de electrones retrodispersados que se originan en cada punto de la muestra es mayor cuanto mayor es la densidad electrónica de dicho punto. Cada fase de la muestra tendrá una determinada densidad electrónica, que depende del número atómico promedio de sus átomos, con lo que el número de fases presentes coincide con el número de niveles de grises observados. En concreto, las fases más ligeras aparecerán más oscuras y las fases más pesadas, más claras.

### **Microanálisis por rayos X característicos (EDS)**

El microanálisis por rayos X característicos nos permite conocer in situ durante la realización de las observaciones la composición química de las distintas fases o granos que observamos en las imágenes. Aunque su precisión (~1% atómico), no es tan alta como la de otros sistemas de análisis químico, la posibilidad de realizar análisis con resolución espacial le convierten en un instrumentos único para el estudio de muestras multifásicas [9].

Al incidir el haz de electrones sobre el material se producen colisiones electrón-electrón que provocan que una parte de los electrones atómicos sean arrancados del material, quedando huecos en los niveles electrónicos de los átomos excitados. Los electrones que ocupan niveles menos ligados tienen la posibilidad de ocupar el hueco, liberando la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles atómicos inicial y final, que es característica de cada átomo. La determinación de esta energía permite identificar el tipo de átomo. Los átomos se desexcitan principalmente mediante dos procesos que da lugar a dos tipos de espectroscopias: Auger y por Rayos X

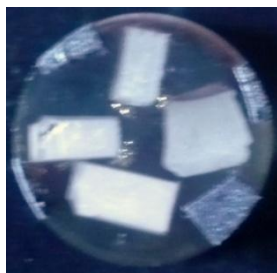
La forma habitual de trabajar con EDS es en primer lugar obtener una imagen mediante **electrones retrodispersados** que nos indique cuantas fases tenemos y posteriormente se detiene el barrido de electrones y dejarlo fijo sobre cada una de las fases que se desea analizar registrando los espectros de rayos X característicos que emiten cada fase. La proporción se obtiene comparando la intensidad relativa de los picos frente a la de un compuesto patrón.

La resolución de la mayoría de instrumentos SEM es de aproximadamente 1 y 3 nm, con un amplio intervalo de amplificación (entre 15 a 100000x).

### **Preparación de muestras:**

Las muestras no necesitan a priori ninguna condición especial para su observación al SEM, tan solo deben ser estables en las condiciones de vacío y bombardeo con electrones. Si las muestras no son conductoras se recubren con un conductor eléctrico. Si el recubrimiento es de un metal de elevado Z (oro) se produce un aumento de la señal de electrones secundarios que mejora la calidad de la imagen. Cuando se quiere hacer un microanálisis de una muestra no conductora deben recubrirse con C porque es muy ligero. Además es importante que la muestra no se recubra por un material que forme parte de ella.

La Figura 20 es una imagen de una de las muestras preparadas para su visualización en SEM.



**FIGURA 20:** Muestra preparada para SEM

### 4.3 MOLINO PLANETARIO DE BOLAS

El molino planetario de bolas puede usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías finísimas. Además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla, este molino cumple técnicamente con todos los requisitos para la molienda coloidal y cuenta con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas. La fuerza centrífuga extremadamente alta de este molino planetario de bolas hace que se genere una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda.

En la siguiente tabla se muestran las ventajas y las características principales de este tipo de molino [11].

**TABLA 4:** Molino planetario de bolas: ventajas y características.

<b>Ventajas</b>	Velocidades muy altas para granulometrías en el rango submicrónico.
	Uso universal gracias a la amplia gama de accesorios, recipientes de 12-500 mL en 6 materiales diferentes.
	Para ensayos de larga duración y operación prolongada.
	Ventilación automática de la cámara de molienda para evitar sobrecalentamientos.
<b>Características</b>	Granulometría inicial: <10mm
	Granulometría final: <1 micra, para molienda coloidal <0,1 micras
	Aplicación: pulverización, mezcla, homogeneización, molienda coloidal, aleación mecánica
	Principio de molienda: impacto, fricción.
	Tipo de material: blando, duro, frágil, fibrosos, seco o húmedo.

Este tipo de molino se utiliza principalmente en agronomía, materiales de construcción, biología y biotecnología, química, medicina, medioambiente y mineralogía.

En este proyecto se ha empleado para disminuir el tamaño de partícula de la sílice contenida en la suspensión y observar cómo influía en el proceso de gelificación.



**FIGURA 21: Molino planetario de bolas [12]**

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.

Estos molinos necesitan un contrapeso que balancee al recipiente de molienda. En el molino de bolas dicho contrapeso puede deslizarse radialmente hacia fuera sobre un riel de guía inclinado. Esto permite balancear el centro de gravedad de recipientes de molienda de diferente tamaño y no se producen bamboleos fuertes en la máquina.

Las pocas vibraciones que se producen en el 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.

## 4.4 POTENCIAL Z

La mayoría de los líquidos contienen iones; éstos pueden tener carga positiva (cationes) o carga negativa (aniones). Cuando una partícula cargada se suspende en un líquido con iones de carga opuesta, éstos serán atraídos hacia la superficie de la partícula suspendida [13].

En la Figura 22 se observa cómo los iones cercanos a la superficie de la partícula son fuertemente atraídos mientras que los iones más alejados forman una capa difusa. Dentro de la capa difusa, hay un límite teórico y cualquier ion dentro de este límite se moverá con la partícula cuando se mueva en el líquido; pero cualquier ion fuera del límite permanecerá donde está. Este límite se llama plano de deslizamiento.

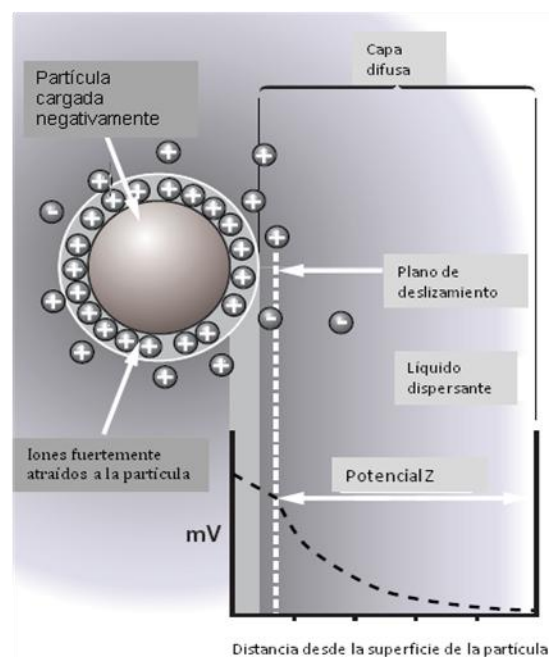


FIGURA 22: Evolución del potencial con la distancia de la partícula coloidal. [7]

El potencial Z es el potencial existente entre la superficie de la partícula y el líquido dispersante, el cual varía dependiendo de la distancia con la superficie de la partícula.

Este potencial se mide mediante Doppler electroforesis. Éste método mide cómo de rápido se mueve una partícula en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico, es decir, su velocidad.

Una vez conocida la velocidad de la partícula y el campo eléctrico aplicado se puede, mediante el uso de dos constantes conocidas de la muestra: viscosidad y constante dieléctrica, calcular el potencial zeta.

Para realizar medidas de potencial zeta en función del pH, el sistema posee una bomba que permite variar el pH de la muestra y otra que transfiere un determinado volumen de muestra a la celda de análisis. En ella se encuentran dos electrodos entre los cuales se aplica un voltaje controlado, generando un campo eléctrico que hace que las partículas se muevan hacia el electrodo de carga opuesta a su carga superficial. Las fuerzas viscosas actúan sobre las partículas y tienden a oponerse al movimiento. Cuando se alcanza el equilibrio entre estas fuerzas opuestas, las partículas se mueven a velocidad constante; es esta velocidad medida con la que se determina la movilidad electroforética, que es directamente proporcional al potencial zeta, según la ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon Z f(K_a)}{3\eta} \quad (4.12)$$

Donde Z es el potencial zeta,  $U_E$  la movilidad electroforética,  $\varepsilon$  la constante dieléctrica,  $\eta$  la viscosidad y  $f(K_a)$  la función de Henry (generalmente, se usan dos valores como aproximación de este parámetro: 1,5 ó 1,0).

El potencial zeta que se mide es una descripción de la carga alrededor de una partícula suspendida en un líquido y no una propiedad intrínseca de la partícula. Por lo tanto, tanto los iones presentes en la estructura de la superficie como los iones adsorbidos del líquido van a tener un efecto en la medición, y esto se puede observar a través del efecto del pH.

Por lo general, un pH menor de siete indica que hay más aniones de hidrógeno que iones de grupo hidroxilo. Estos protones tienden a ser adsorbidos en una superficie cargada negativamente, lo que resulta en una interface entre líquido y superficie más neutra (menos negativa).

Cuando el valor de pH es lo suficientemente bajo, la alta concentración de protones puede causar un exceso de carga positiva en la interface entre la superficie y el líquido, lo que resulta en un potencial zeta netamente positivo. De la misma manera, si el valor del pH es lo suficientemente alto (alta concentración de cargas negativas), resulta en un potencial zeta netamente negativo.

El equipo con el que se han realizado todas las medidas del potencial zeta de las suspensiones diluidas es el ZS Nano. 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 Silicasol diluido que permite trabajar de forma más segura.

El equipo Zetasizer Nano (Figura 23) permite medir tres parámetros fundamentales de las partículas o moléculas dispersas en un medio líquido: el tamaño de partícula, potencial zeta y el peso molecular [13].



**FIGURA 23: Equipo Zetasizer Nano.**

Además permite una posición de medición programable para controlar la temperatura, necesaria para obtener medidas precisas, repetibles y reproducibles. También realiza mediciones de otros parámetros claves como el pH y la concentración.

A continuación se describen los principios básicos en los que se basa el equipo para medir los dos parámetros que se han medido con él en este proyecto: el tamaño de partícula y el potencial zeta.

## 4.5 DIFRACCIÓN LÁSER

La técnica empleada para medir el tamaño de partícula de la sílice es la difracción láser [14].

Esta técnica se basa en el principio de que las partículas pasan a través de un rayo láser que dispersa la luz en un ángulo que está directamente relacionado con su tamaño. A medida que disminuye el tamaño de partícula, el ángulo de dispersión observado aumenta logarítmicamente. La intensidad de la dispersión observada también depende de los tamaños de partícula y disminuye con el área transversal de la partícula.

Por lo tanto, las partículas grandes dispersan la luz en ángulos estrechos con una intensidad alta, mientras que la dispersión de pequeñas partículas es en ángulos más amplios, pero con baja intensidad.

La medida principal que se lleva a cabo dentro de un sistema de difracción láser es la captura de los datos de dispersión de luz de las partículas en estudio. Un sistema típico consiste en:

- Un **láser**, para proporcionar una fuente de luz intensa con una longitud de onda fija.
- Un **sistema de presentación de la muestra** para asegurar que el material bajo prueba pasa a través del rayo láser como una corriente homogénea de partículas.
- Una **serie de detectores** que se utilizan para medir el patrón de luz producida en un amplio rango de ángulos.

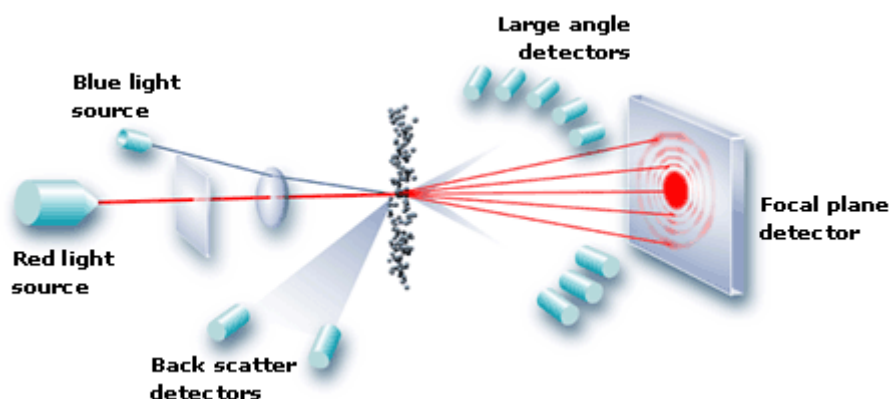


FIGURA 24: Sistema de difracción láser. [14]



El rango de tamaño de acceso durante la medición está directamente relacionado con el rango angular de la medida de dispersión. Los instrumentos modernos realizan mediciones de alrededor de 0.02 grados hasta 135 grados. La sensibilidad óptima se obtiene cuando en el detector de secuencia logarítmica los ángulos son pequeños y anchos.

Por último, el detector de secuencia suele configurar volúmenes iguales de modo que las partículas de diferentes tamaños produzcan una señal de medida similar. Esto requiere que el tamaño de los detectores aumente a medida que aumenta el ángulo medido la dispersión.

El equipo empleado en este proyecto para hallar el tamaño de partícula mediante difracción láser es el Mastersizer (Figura 25).

Este equipo permite la obtención rápida de datos de manera robusta, precisa y reproducible. Además, permite medir el tamaño de partículas de muestras húmedas y secas lo que hace que este equipo sea muy versátil.



**FIGURA 25: Mastersizer. [14]**

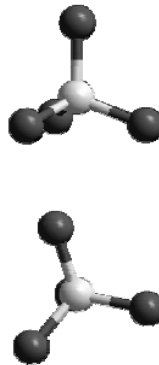
## 5. MATERIALES EMPLEADOS

### 5.1 SÍLICE

El óxido de silicio (IV) o dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Tiene una gran dureza y un alto punto de fusión, próximo a  $1700^\circ\text{C}$ .

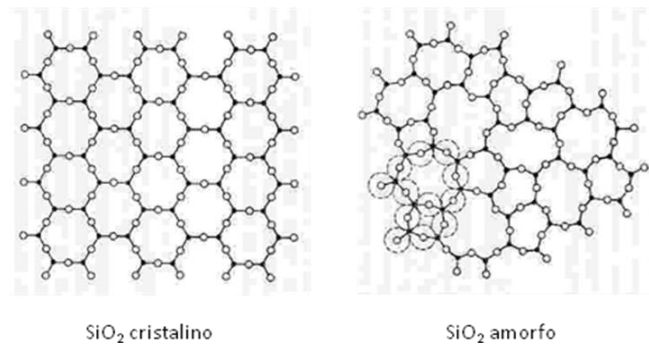
El  $\text{SiO}_2$  se usa, entre otras cosas, para hacer vidrio, cerámicas, fibra óptica, aislamiento de cables, y cemento. También es un desecante, es decir que quita la humedad.

Como se puede observar en la Figura 26, su unidad fundamental es un tetraedro regular en el que un átomo de silicio, situado en el centro, está unido mediante enlaces covalentes a cuatro átomos de oxígeno que se localizan en los vértices [15].



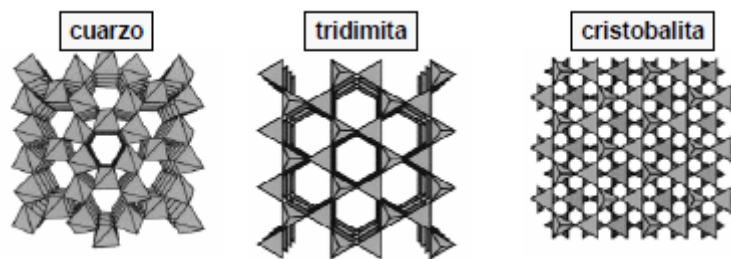
**FIGURA 26: Unidad estructural del  $\text{SiO}_2$ . [13]**

La sílice consiste en una red tridimensional en la que todos los átomos de oxígeno están compartidos, y por tanto, la carga está neutralizada. Según la disposición estructural de los átomos de Si y O se distinguen dos tipos de sílice. En el caso en que la distancia de separación entre estos átomos es homogénea y las unidades tetraédricas se repiten con regularidad, se tiene una estructura ordenada, es decir, es sílice cristalina. En cambio, cuando la estructura no es homogénea y el compuesto está desordenado se trata de sílice amorfa. En la Figura 27 se muestra la estructura de ambas.



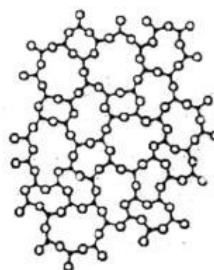
**FIGURA 27: Redes tridimensionales del SiO<sub>2</sub> cristalino y amorfo. [13]**

Las formas cristalinas principales que existen en la naturaleza, cada una con diferente organización de los tetraedros, son las siguientes: el cuarzo, la tridimita y la cristobalita (Figura 28). Su estructura es función de las condiciones físicas, principalmente presión y temperatura, en las que se han formado.



**FIGURA 28: Estructuras cristalinas de la sílice. [13]**

En este proyecto se ha empleado sílice fundida; ésta se diferencia de la sílice cristalina en que es amorfa, los tetraedros forman una red continua y aleatoria como se indica en la Figura 29.



**FIGURA 29: Estructura de la sílice fundida. [13]**

Este tipo de sílice se produce por electrofusión de arena de cuarzo seleccionada y sus propiedades son [16]:

- Excelente resistencia al choque térmico.
- Coeficiente de expansión térmica muy bajo ( $0.54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).
- Baja conductividad térmica (1,38 W/mK).
- Alta dureza (600 Kg/mm<sup>2</sup>).
- Experimenta pocas variaciones con la temperatura.

## 5.2 SILICASOL

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  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Gracias a la medida de sus partículas que oscila entre las 10 y 20 nanómetros, el área específica de superficie es muy amplia, en concreto 200 m<sup>2</sup>/g [17].

El silicasol se usa para la elaboración de materiales de abrigo en paredes exteriores, como agente de apresto en la industria textil, para moldes de precisión en fundición, como componente de tratamiento en la producción de placas de silicio y como agente de vínculo para materiales refractarios por su resistencia a altas temperaturas (1.500 a 1600°C).

En la siguiente tabla se muestran las propiedades del silicasol usado en este proyecto.

**TABLA 5: Propiedades del Silicasol comercial empleado.**

PROPIEDAD	SILICASOL
Contenido en SiO <sub>2</sub> (% w)	30,0-31,0 (%)
Contenido en Na <sub>2</sub> O (% w)	0,3
pH	8,5-10
Viscosidad (25°C)	7 mPa.s
Densidad (25°C)	1,19-1,21g/cm <sup>3</sup>
Tamaño de partícula	10-20 nm
Superficie específica	200 m <sup>2</sup> /g

Presenta una gran dispersión y penetración cuando se mezcla con otros materiales debido a su baja viscosidad y ha sido seleccionado como medio dispersante en las suspensiones coloidales de este proyecto.

### 5.3 DURAMAX D3005

El defloculante D3005 es un dispersante de cerámica formado por una sal de amonio de un polielectrolito y es usado para la dispersión de una variedad de polvos cerámicos en agua [18].

Su bajo peso molecular no sólo lo hace efectivo en bajos niveles de uso, sino que también elimina el cambio de viscosidad de deslizamiento debido a la adsorción del dispersante.

Su forma estructural y sus propiedades se muestran en la Figura 30 y en la Tabla 6.

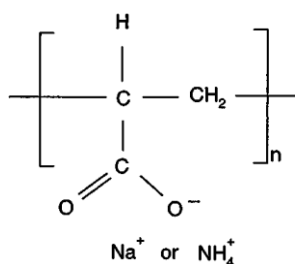


FIGURA 30: Fórmula estructural del Duramax D3005.

TABLA 6: Propiedades del dispersante Duramax D3005.

PROPIEDAD	D3005
Apariencia	Líquido amarillo claro
Contenido total en sólido	35%
Peso molecular	2400 g/mol
Densidad a 23°C	1,16g/MI
Viscosidad	<100 cP
Forma iónica	Sal de amonio

### 5.4 CLORURO DE AMONIO, (NH<sub>4</sub>Cl)

El cloruro de amonio es una sal inorgánica sólida, de color blanco y soluble en agua.

La adición de esta sal produce un incremento de la fuerza iónica de la suspensión que causa la compresión de las dobles capas eléctricas y por tanto, la disminución de la repulsión entre ellas, lo que origina el colapso de las partículas en el mínimo primario de potencial.

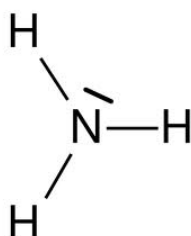
En la siguiente tabla se muestran las propiedades físicas del  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**TABLA 7: Propiedades físicas de las sales inorgánicas empleadas.**

PROPIEDAD	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Densidad	0,001527 (g/cm <sup>3</sup> )
Peso molecular	53, 49 (g/mol)
Temperatura de fusión	340°C
Temperatura de ebullición	520°C

## 5.5 AMONÍACO, $\text{NH}_3$ .

El amoníaco es un compuesto de nitrógeno e hidrógeno. Es un gas tóxico, corrosivo, incoloro y más ligero que el aire.



**FIGURA 31: Molécula de amoníaco**

Es soluble en disolventes orgánicos y sobre todo en agua. El amoníaco se envasa como gas licuado en cilindros de alta presión y también en estado líquido en tanques adecuados para ello.

Tiene su uso principalmente en la producción de abonos; se utiliza también directamente en la producción de urea, ácido nítrico, sales amónicas y como fluido refrigerante [19].

En este proyecto se ha usado para ajustar el pH de las suspensiones.

## 6. DESARROLLO EXPERIMENTAL: ESTUDIO DEL PROCESO GELIFICACIÓN DE SUSPENSIONES DE SÍLICE.

### 6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

#### 6.1.1 Sílice

Como compuesto cerámico se ha empleado polvo de sílice,  $\text{SiO}_2$ , fundida. En la Figura 32 se muestra la distribución del tamaño de partícula de la sílice utilizada, donde se observa que esta distribución es muy amplia. Además, en la Tabla 8, se indica el tamaño medio de las partículas,  $d_{50}$ , en torno a 6  $\mu\text{m}$ , y el  $d_{90}$ , 36  $\mu\text{m}$ .

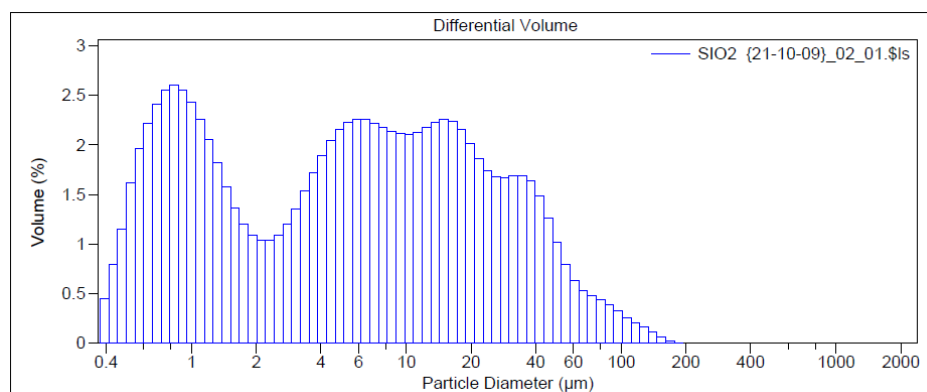


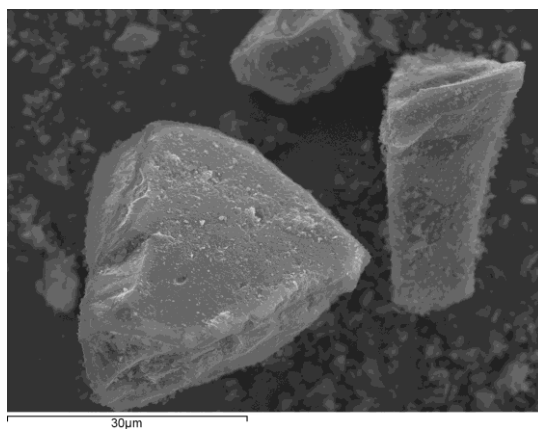
FIGURA 32: Distribución del tamaño de partícula de la sílice.

TABLA 8: Tamaño de las partículas

d10	d50	d90
0,705 $\mu\text{m}$	5,760 $\mu\text{m}$	35,87 $\mu\text{m}$

La densidad específica media del polvo de sílice es de 2,2788 g/cm<sup>3</sup>. El área específica superficial es de 3,2412 m<sup>2</sup>/g.

En la Figura 33 se muestra una imagen SEM del polvo de sílice inicial, donde se observan varias partículas de tamaño superior a 30  $\mu\text{m}$  con distintas formas poliédricas.



**FIGURA 33:** Imagen SEM de las partículas de polvo de  $\text{SiO}_2$  tomadas en modo secundario.

### **6.1.2 Silicasol**

El Silicasol 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 un pH comprendido entre 8,5 y 10. Presenta una gran dispersión y penetración cuando se mezcla con otros materiales debido a su baja viscosidad y ha sido seleccionado como medio dispersante en las suspensiones coloidales de este proyecto. El tamaño medio de las partículas de sílice contenidas en él es de 22,85 nm. La viscosidad media es de 5 mPa s.

## **6.2 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES**

Para este estudio las suspensiones se prepararon siguiendo los resultados obtenidos en trabajos previos [7] sobre la estabilización de partículas micrométricas de sílice vítrea dispersas en un coloide acuoso de nanopartículas de sílice, denominado silicasol. El procedimiento adoptado es el siguiente:

1. A partir de la definición del contenido en sólido en volumen,



$$vol = \frac{V_{Solido}}{V_{Solido} + V_L} = \left( \frac{m_{SiO_2} / \rho_{SiO_2}}{m_{SiO_2} / \rho_{SiO_2} + V_L} \right) \quad (6.1)$$

se determina la masa de sílice a añadir,  $m_{SiO_2}$ , en función de volumen del medio dispersante,  $V_L$ , mediante la expresión,

$$m_{SiO_2} = \left( \frac{\rho_{SiO_2} * vol}{1 - vol} \right) * V_L \quad (6.2)$$

siendo  $\rho_{SiO_2}$  la densidad de la sílice (2,28 g/cm<sup>3</sup>) y vol. el volumen de sólido micrométrico contenido en la suspensión.

2. Una vez conocida la masa de sílice en función del volumen de líquido, se determina la cantidad de defloculante, Duramax D3005 (sal de amonio de un poliacrílico), a añadir a la suspensión. Esta cantidad corresponde al 0,5% en peso respecto a la cantidad total de sílice en la muestra, es decir la masa de sílice añadida más la contenida en el propio silicasol (18% vol.).

3. A continuación se adiciona el D3005 al volumen establecido de silicasol, se fija el pH entorno a 9 con NH<sub>3</sub> y se adiciona la sílice poco a poco, mientras se mantiene la suspensión en agitación. Finalmente, la suspensión se somete a ultrasonidos (potencia 300 W, ciclos 0,5s) para romper los aglomerados y se ajusta el pH, si es necesario, añadiendo gota a gota NH<sub>3</sub>. La suspensión se deja en agitación durante un tiempo mínimo de al menos 4 horas.

En la siguiente tabla se recogen los contenidos de sílice y de D3005 para una suspensión fabricada con 100 ml de silicasol y diferentes volúmenes en sólido (sólo de la sílice micrométrica)

TABLA 9: Contenido de sílice y D3005 para diferentes volúmenes en sólido.

% SiO <sub>2</sub> vol.	m SiO <sub>2</sub> (g)	m D3005 (g)
25	76,0	0,56
30	97,7	0,67
35	122,8	0,79

## 6.3 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS SUSPENSIONES

En la siguiente figura se han representado las curvas de flujo para suspensiones con contenido de sílice añadida de 20, 30, 35 y 45% vol. Como medio dispersante se ha utilizado silicasol. Las suspensiones han sido estabilizadas a pH9 y con adición de 0.5% de D3005 en relación al peso total de sílice.

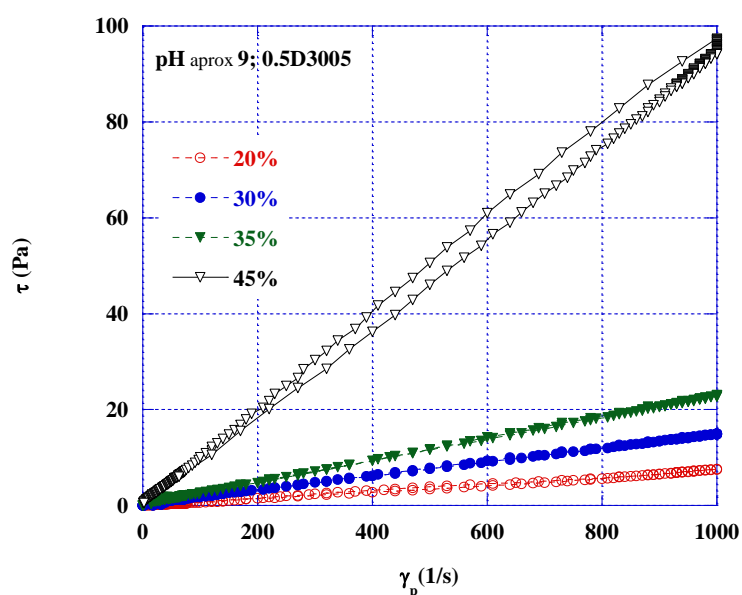


FIGURA 34: Curvas de flujo para distintos contenidos en sílice,  $\tau$  vs  $\gamma_p$

Las curvas de flujo se ajustan al modelo de Birmingham ( $\tau = \tau_0 + \eta \gamma_p$ ). Como es de esperar a medida que aumenta el contenido en sólido la viscosidad de la suspensión

aumenta, de tal manera que, la viscosidad de la muestra del 45% vol. es 5 veces mayor que la del 35% vol. Se puede observar, además, que las suspensiones con contenido inferior al 45% vol., no son tixotrópicas, dado que el área encerrada por las curva de histéresis es muy pequeña en todos los casos. Esto significa que si durante el proceso de agitación dejamos de aplicar el esfuerzo de cizalla (o la velocidad de cizalla) la suspensión recuperará casi instantáneamente su estructura y viscosidad inicial. Sin embargo, como se observa en la gráfica anterior, la suspensión con un 45% vol. de sólido sí manifiesta un comportamiento tixotrópico. Puesto que no interesa que la suspensión sea tixotrópica, se ha decidido trabajar con suspensión que contenga un máximo del 35 % vol de SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, las curvas de viscosidad presentan un comportamiento fluidificante y se ajustan muy bien al modelo de Cross, como se puede observar en la siguiente gráfica.

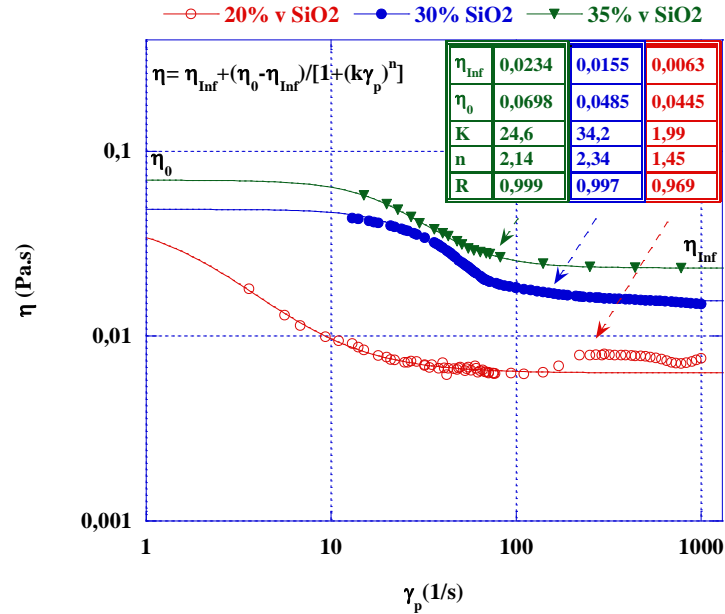


FIGURA 35: Curva de viscosidad para distintas concentraciones de sílice, η vs γp

Tomando como aproximación la ley de Stokes para la velocidad de sedimentación de las partículas en una suspensión tenemos que:

$$v_{Sedimentación} = \frac{2 R^2 g (\rho_{partículas} - \rho_{fluido})}{9\eta} \quad (6.3)$$

Donde  $R$  es el radio medio de las partículas,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $\rho$  la densidad correspondiente a las partículas o al fluido y  $\eta$  su viscosidad.

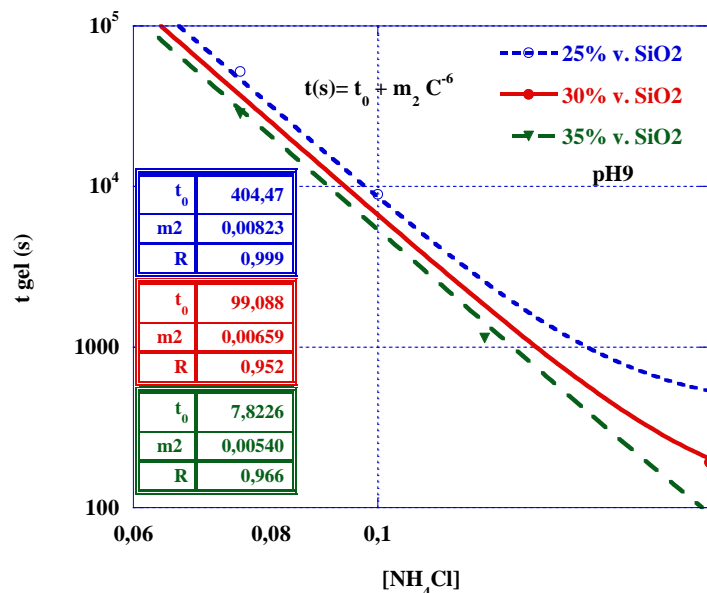
De esta aproximación se deduce que para minimizar los efectos del proceso de sedimentación en el conformado de las piezas gelificadas, se requiere que la viscosidad de la suspensión,  $\eta$ , sea lo más alta posible y que el tamaño de partícula,  $R$ , sea pequeño, para que la velocidad de sedimentación sea baja. Si tenemos en cuenta que las suspensiones estudiadas no son tixotrópicas, una vez que cese la agitación, la viscosidad de las mismas aumentará, aproximándose al valor límite,  $\eta_0$ , correspondiente a una velocidad de cizalla nula.

A partir del ajuste de las curvas de viscosidad con el modelo de Cross se puede obtener la relación entre las viscosidades límites,  $\eta_{inf}/\eta_0$ , y estimar la reducción de la velocidad de sedimentación para suspensiones no tixotrópicas respecto de una que lo es, con el resto de las propiedades reológicas idénticas. En nuestro caso, esta reducción se sitúa alrededor de un 35% para las suspensiones más concentradas. Esto nos brinda un cierto margen de tiempo para provocar la gelificación de la suspensión antes de que el proceso de sedimentación se convierta en un fenómeno adverso y conduzca a una distribución no homogénea de las partículas. Por otro lado, es evidente que convendría aumentar el contenido en sólido de tal manera que  $\eta_0$  sea lo mayor posible sin que la suspensión se convierta en tixotrópica.

## **6.4 ESTUDIO DE TIEMPOS DE GELIFICACIÓN EMPLEANDO COMO ADITIVO $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

Para estudiar el tiempo de gelificación se ha seguido el método del movimiento de vaivén aplicado a la suspensión [20] [21]. Para ello, se toma 20 ml de la suspensión en un vaso de precipitados y se añade la cantidad de cloruro de amonio necesaria para que esté en la concentración deseada. Para acelerar el proceso de gelificación y garantizar que el cloruro de amonio se distribuya de forma homogénea a través de la suspensión, éste se disuelve previamente en 2 ml de agua destilada. Una vez añadida esta disolución, se agita durante aproximadamente 20" (para asegurar que sea homogénea) y se transfiere a un tubo de ensayo. Cada cierto tiempo, se le aplica al tubo un movimiento suave de vaivén para ver si la suspensión ha gelificado. El tiempo de gelificación es aquel, para el cual la superficie de la suspensión en el tubo deja de moverse.

En la siguiente gráfica se han representado los tiempos de gelificación en función del contenido de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para las suspensiones a pH 9 y con los tres contenidos en sólido estudiados, 25, 30 y 35% vol.



**FIGURA 36:** Tiempo de gelificación vs contenido de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para las suspensiones con distinto contenido en sílice.

Los datos experimentales obtenidos se ajustan a la siguiente expresión,

$$t_{\text{Gelificación}} = t_0 + m_2 C^{-6} \quad (6.4)$$

siendo  $C$  la concentración de cloruro de amonio y  $t_0$  y  $m_2$  los parámetros de ajuste.

En la gráfica se observa que el tiempo de gelificación disminuye con el aumento del contenido en sílice. Además, a medida que aumenta la concentración del cloruro de amonio el tiempo de gelificación disminuye. Los datos experimentales indican que la concentración crítica de gelificación se sitúa ligeramente por encima de 0,2M, a partir del cual la suspensión gelifica instantáneamente.

Para comprobar si el método empleado fue el correcto, a una de las muestras se le determinó el tiempo de gelificación mediante medidas reológicas empleando el reómetro en modo oscilatorio. La suspensión seleccionada fue la de 35% vol.  $\text{SiO}_2$  a pH=9 con 0.5% de D3005 y 0,125M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Para evitar la perturbación de la estructura de la suspensión se trabajó en modo CS oscilatorio aplicando una tensión de cizalla de 0,07Pa. Se registraron los valores del módulo elástico,  $G'$ , del módulo

de pérdida,  $G''$  y la  $\tan \delta = G'/G''$  en función del tiempo y a las frecuencias de 1, 1,5 y 2 Hz. Representando esta última magnitud para las tres frecuencias en función del tiempo, el punto donde se cruzan las curvas determina el tiempo de gelificación (Figura 37). En este punto la  $\tan \delta$  es independiente de la frecuencia.

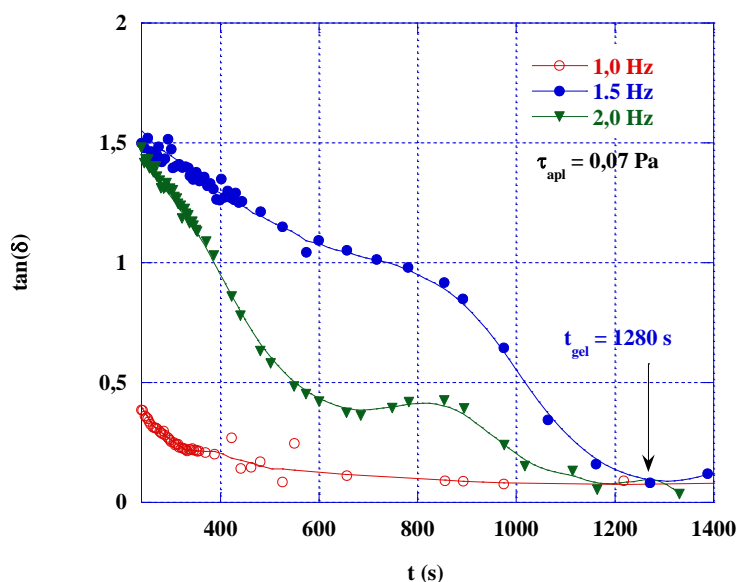


FIGURA 37: Determinación del tiempo de gelificación,  $\tan \delta$  vs tiempo (s)

En la figura anterior se observa que el punto donde la  $\tan \delta$  coinciden para las tres frecuencias corresponde a un tiempo de 1280 s (~ 21 min), idéntico al determinado por el movimiento suave de vaivén aplicado al tubo con la suspensión.

## 6.5 ANÁLISIS MUESTRAS GELIFICADAS $\text{NH}_4\text{Cl}$ SIN MOLER

Con el objetivo de determinar la influencia del tiempo de gelificación en la forma u homogeneidad y microestructura de las muestras gelificadas, las suspensiones con adición de cloruro de amonio también se vertieron sobre moldes plásticos cilíndricos y se dejaron gelificar a temperatura ambiente durante 12 horas. Seguidamente se secaron en una estufa a 45 °C durante 24 h.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para diferentes contenidos de sílice y concentración de cloruro de amonio todas ellas a pH 9.

### 6.5.1 Muestras gelificadas a partir de una suspensión con un 25% vol. SiO<sub>2</sub> a pH=9

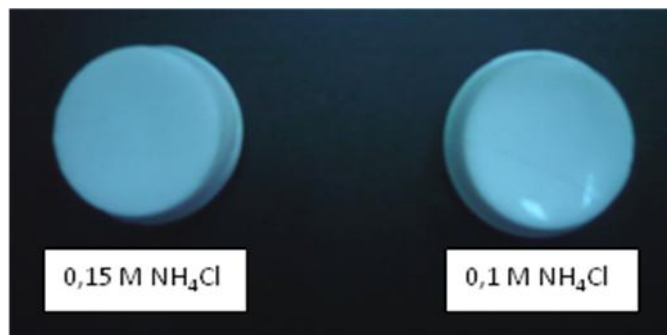


FIGURA 38: Muestras gelificadas con 0,15M y 0,1M NH<sub>4</sub>Cl

En este experimento la gelificación se ha producido en intervalos de tiempo muy extensos, entre 150' y 50', para 0,1 y 0,15M de NH<sub>4</sub>Cl, respectivamente. El elevado tiempo de gelificación en ambos casos ha propiciado que el proceso de sedimentación ocurra dentro de este período, a pesar de que la suspensión no es tixotrópica. De ahí que tanto en la imagen de 0,15 M como la de 0,1 M se observe que las pastillas no tienen la geometría del molde.

Además, se ha estudiado la microestructura de las muestras gelificadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Para ello, se ha cortado la muestra de forma que pueda observarse la sección transversal de la misma.

A continuación se muestran dos imágenes para la muestra gelificada con 0.1 M de cloruro de amonio. Como se puede observar, la distribución de tamaño de partícula de la muestra es inhomogénea, las partículas más grandes (70 – 200  $\mu\text{m}$ ) se depositan en la parte inferior, mientras que las más pequeñas (procedentes del silicasol) se quedan en la parte superior. Esto se debe a que el proceso de gelificación es muy lento y predomina el proceso de sedimentación.

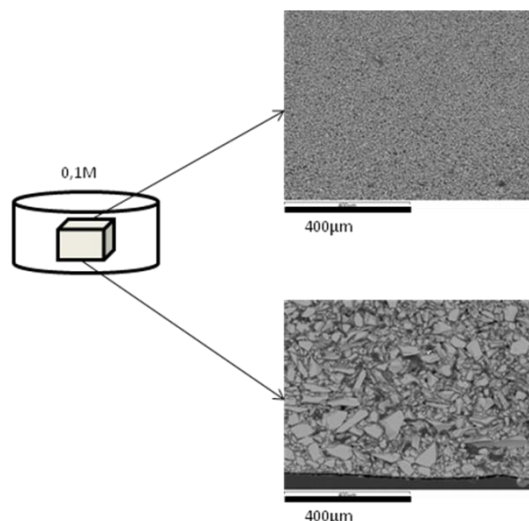


FIGURA 39: Imágenes SEM de la parte superior e inferior de la muestra 0,1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 6.5.2 Muestras gelificadas a partir de una suspensión con un 30% vol. $\text{SiO}_2$ a pH=9

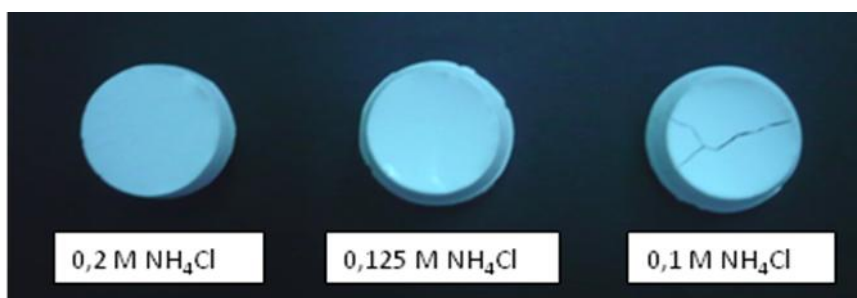


FIGURA 40: Muestras gelificadas con 0,2M, 0,125M y 0,1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

En la figura 40 se puede apreciar que la geometría de la pastilla gelificada con 0,2 M de cloruro de amonio es cilíndrica. Sin embargo, la de menor concentración de sal se ha deformado y además se pueden apreciar grietas en la superficie de la de 0,1M.

La adecuada geometría de la muestra de 0.2 M de cloruro de amonio, permite determinar la densidad, siendo ésta de  $1,348 \text{ g/cm}^3$ , que equivale a un 59% respecto de la teórica (DT).

Con el objetivo de relacionar la geometría de la muestra con la distribución de tamaños, se ha estudiado la microestructura de las muestras mediante SEM.



En la muestra de 0,1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , en la parte superior han quedado las partículas nanométricas procedentes del silicasol, mientras que las partículas más grandes, de hasta 100  $\mu\text{m}$  se han depositado en el fondo de la muestra quedando una microestructura completamente inhomogénea. En cambio, para la muestra de 0,2M, se observa partículas de sílice micrométrica en toda la sección estudiada. Las partículas están distribuidas de una forma más homogénea que para la muestra de 0,1M, los tamaños de las partículas de la parte superior son de unas 30  $\mu\text{m}$  y en la parte inferior de hasta 86  $\mu\text{m}$ .

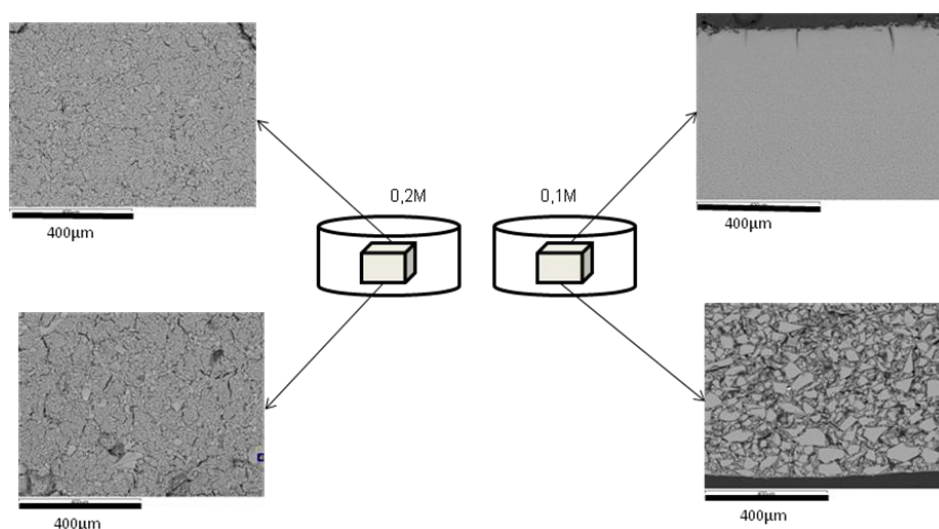


FIGURA 41: Imágenes SEM de la parte superior e inferior de las muestras de 0,2M y 0,1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 6.5.3 Muestras gelificadas a partir de una suspensión con un 35% vol. $\text{SiO}_2$ a $\text{pH}=9$

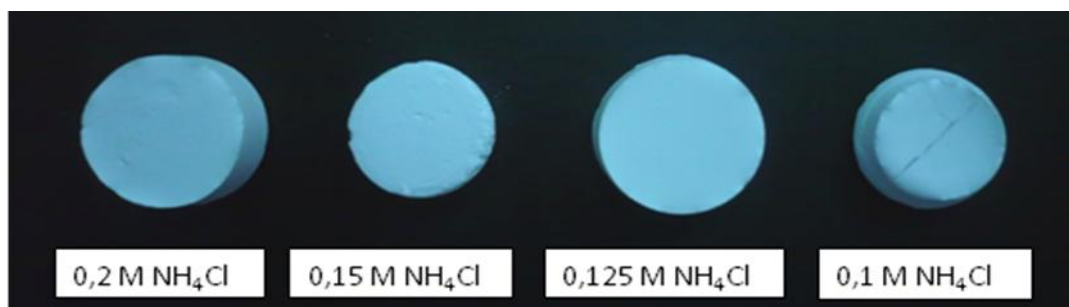


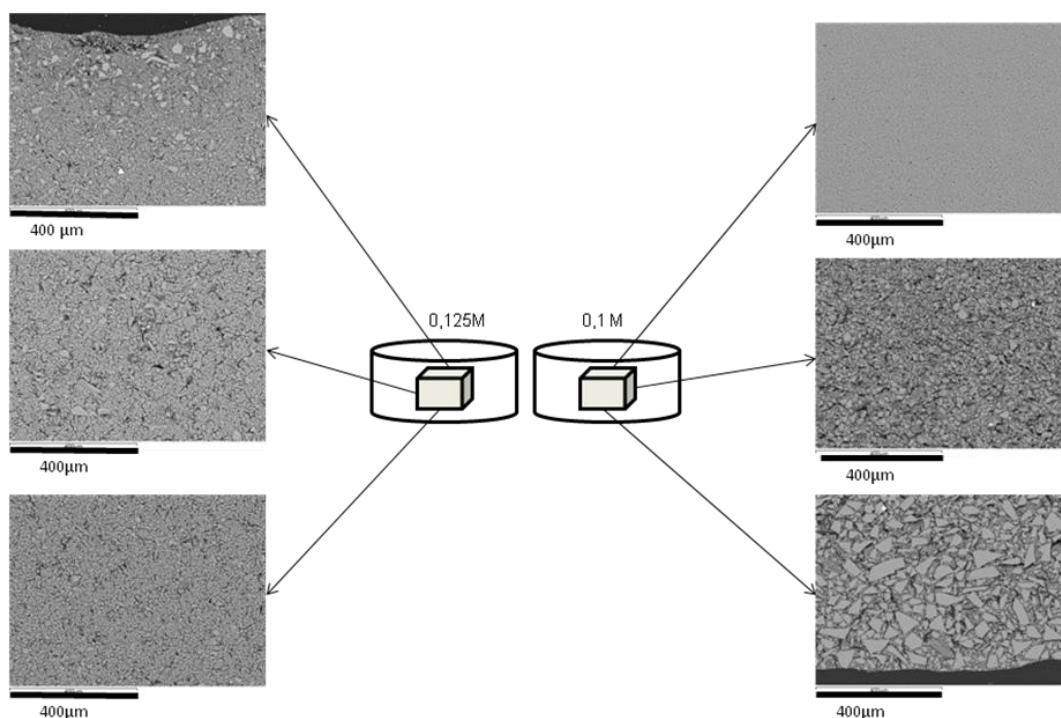
FIGURA 42: Muestras gelificadas con 0,2M, 0,15M, 0,125M y 0,1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

En la figura 42 se aprecia que a partir de una concentración de 0,125M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  las muestras adoptan la geometría del molde, presentando el mismo diámetro tanto en la

superficie como en el fondo. En cambio, la pastilla con una adición de 0,1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se ha deformado, observándose de nuevo grietas en la superficie. Esto indica que el proceso de sedimentación ha prevalecido sobre el de la gelificación, siendo este de un tiempo superior a una hora.

Se ha determinado la densidad de las muestras cuya geometría es adecuada, resultando una densidad teórica próxima al 60% para todas las pastillas.

En este caso, se ha comparado la microestructura de las muestras de 0.1 y 0.125 M mediante SEM y se ha observado que a pesar de la geometría cilíndrica que se observa en la muestra de 0.125 M algunas partículas grandes se han depositado en el fondo, aunque en menor concentración que en el caso de la pastilla de 0.1 M. Además, se observa, que en la muestra de 0.1 M las partículas que han quedado en la superficie son mucho más pequeñas que en el caso de la de 0.125 M, incluso no se pueden distinguir.



**FIGURA 43: Imágenes SEM de la parte superior, mitad e inferior de las muestras de 0,125M y 0,1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

Finalmente, se puede concluir en este apartado que para suspensiones no tixotrópicas, si el tiempo de gelificación no supera los 20' o 30', las muestras que se moldean suelen ser homogéneas y con elevada densidad de las piezas en verde.

Dichos valores están en torno al 60% de la densidad teórica, por lo que para aumentar dicho valor, es necesario realizar tratamientos térmicos de sinterizado a las piezas.

De acuerdo con los resultados y conclusiones obtenidos en los apartados descritos anteriormente, en los siguientes estudios se va a trabajar con una suspensión del 35% vol.  $\text{SiO}_2$  a pH 9,5 y gelificada con una concentración de sal de 0.125 M.

## **6.6 ANÁLISIS DE MUESTRAS GELIFICADAS CON $\text{NH}_4\text{Cl}$ A PARTIR DE $\text{SiO}_2$ MOLIDO EN SILICASOL**

Los resultados y conclusiones comentados anteriormente ponen de manifiesto la necesidad de reducir el tamaño de partícula para que la microestructura de las muestras sea homogénea. El tamaño de partícula es un factor determinante en las características de las suspensiones. Por eso, se ha estudiado su estabilidad y los resultados se han comparando con los obtenidos anteriormente.

### **6.6.1 Condiciones de molienda.**

La molienda del polvo de  $\text{SiO}_2$  en silicasol se ha realizado en un molino Planetario durante 5 horas a 200 rpm con ciclos de 3 minutos on y 1 off utilizando 50 bolas de óxido de zirconio de 1 cm de diámetro.

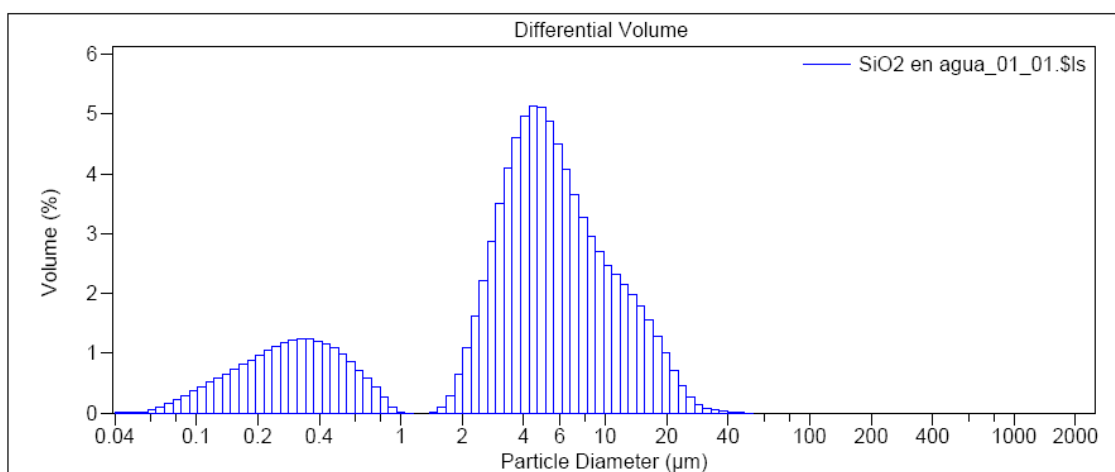
### **6.6.2 Tamaño de partícula**

Se ha estudiado el tamaño de las partículas mediante difracción láser en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza (ICB). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10 y en la Figura 44.

Como se puede observar en la figura, la distribución es bimodal. Esto es de esperar por estar presente el silicasol (partículas de sílice nanométricas en suspensión) y la sílice en polvo (partículas micrométricas). Si se compara el valor de  $d_{90}$  con el polvo sin moler se observa que la molienda ha sido efectiva porque reduce el ancho de la distribución de tamaños, es decir, reduce el tamaño de las partículas más grandes. Además, el tamaño medio es ligeramente inferior.

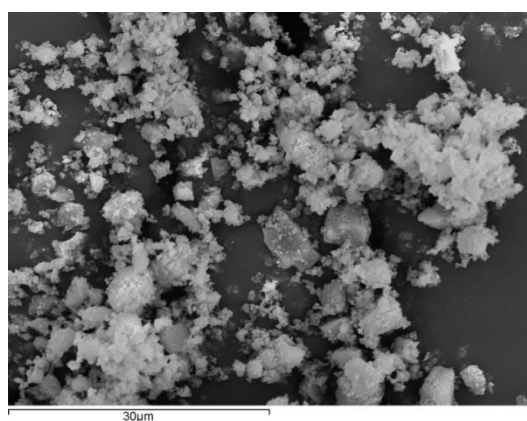
**TABLA 10: valores d10, d50, d90**

d10	d50	d90
0,279 $\mu\text{m}$	4,456 $\mu\text{m}$	12,69 $\mu\text{m}$



**FIGURA 44: Distribución de tamaños de partículas después de moler  $\text{SiO}_2$  durante 5h.**

La siguiente figura muestra una imagen SEM del polvo molido en la que se puede observar la reducción del tamaño de partícula, donde las partículas más grandes que se observan tienen un tamaño en torno a 10  $\mu\text{m}$ .



**FIGURA 45: Imagen SEM de las partículas de polvo de  $\text{SiO}_2$  molido tomadas en modo secundario.**

### 6.6.3 Estudio del tiempo de gelificación

En la siguiente figura aparece la representación del tiempo de gelificación en función de la concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de una suspensión de 35%  $\text{SiO}_2$  pH=9 a partir de polvo de  $\text{SiO}_2$  sin moler y otra molida durante 5 horas. Como se puede observar en la figura 46, los tiempos de gelificación para una misma cantidad de sal son inferiores cuando la suspensión se muele.

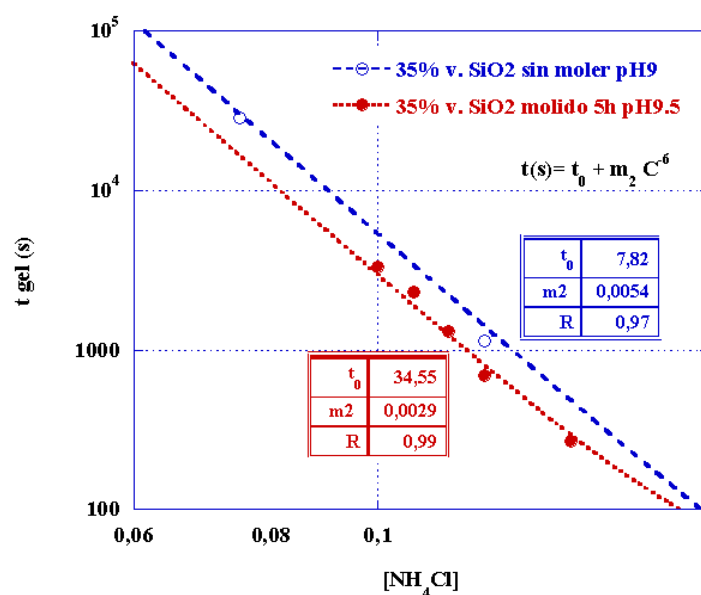


FIGURA 46: Evolución del tiempo de gelificación respecto a la adición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para dos suspensiones de 35%  $\text{SiO}_2$ , una de ellas sin moler a pH9 y otra molida a pH9,5.

Con el fin de poder manipular las muestras en estudios posteriores a este proyecto, se ha decidido que el tiempo de gelificación esté en torno a 20 minutos. Para que esto suceda con el polvo molido, la concentración de sal tiene que reducirse de 0.125 M hasta 0.116 M.

TABLA 11: Tiempos de gelificación para una adición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 0,125M y 0,116M

CONCENTRACIÓN $\text{NH}_4\text{Cl}$ AÑADIDA	TIEMPO
0,125M	11' 30"
0,116M	21' 40"

## 6.6.4 Estabilidad de las suspensiones: Potencial zeta y reología.

### 6.6.4.1 Potencial zeta en función del pH

Se ha estudiado la estabilidad de la suspensión después del proceso de molienda mediante mediciones de potencial zeta en función del pH. Para ello, se diluye la suspensión hasta una concentración entorno a 1 g/L en agua destilada y se realiza un barrido de pH. Los valores de potencial zeta indican la estabilidad de la suspensión porque expresa la energía potencial eléctrica 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 30 mV en valor absoluto.

En la siguiente figura se puede observar que la suspensión que ha sido molida es estable para un rango de pH mayor, hasta 4,5, mientras que la suspensión que no ha sido molida sólo es estable hasta 6,5.

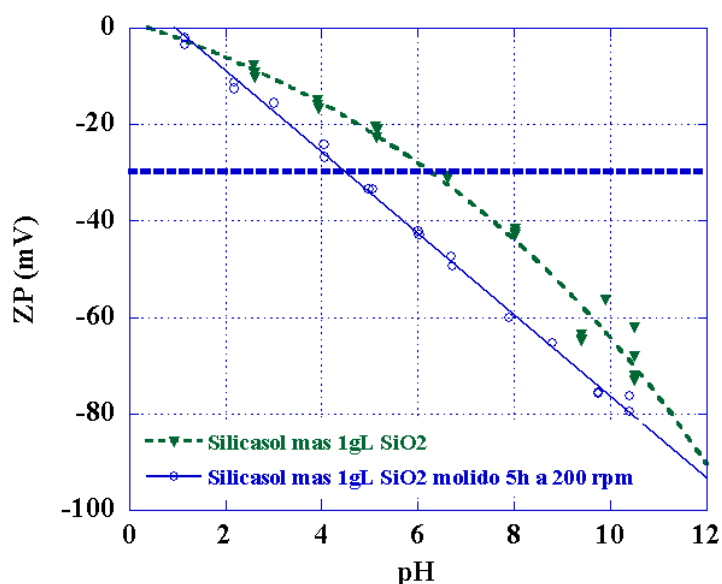


FIGURA 47: Evolución del potencial Z vs pH para dos suspensiones de silicasol mas 1g/L SiO<sub>2</sub>, una de ellas molida 5h a 200rpm.

#### 6.6.4.2 Caracterización reológica.

Otro estudio realizado para determinar la estabilidad de las suspensiones ha sido la caracterización reológica.

En la siguiente figura se han representado las curvas de flujo para dos suspensiones cuyo contenido en sólido es del 35% en volumen, una previamente molida y otra sin moler. Se puede observar que tanto la viscosidad como la tixotropía aumentan.

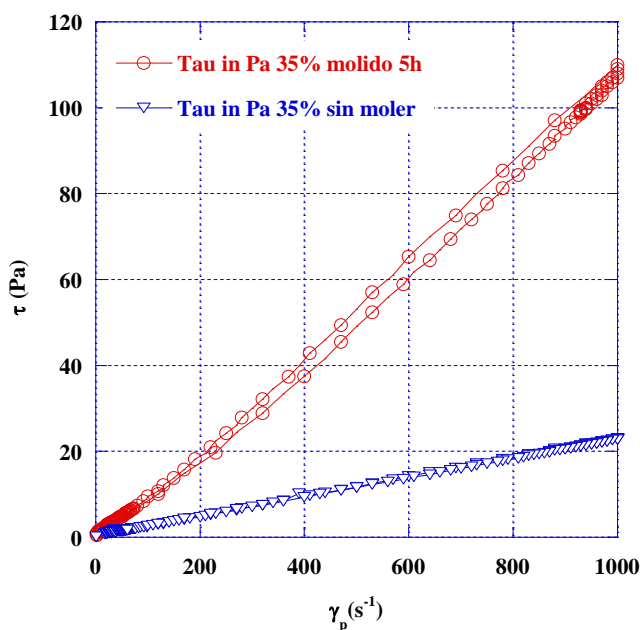
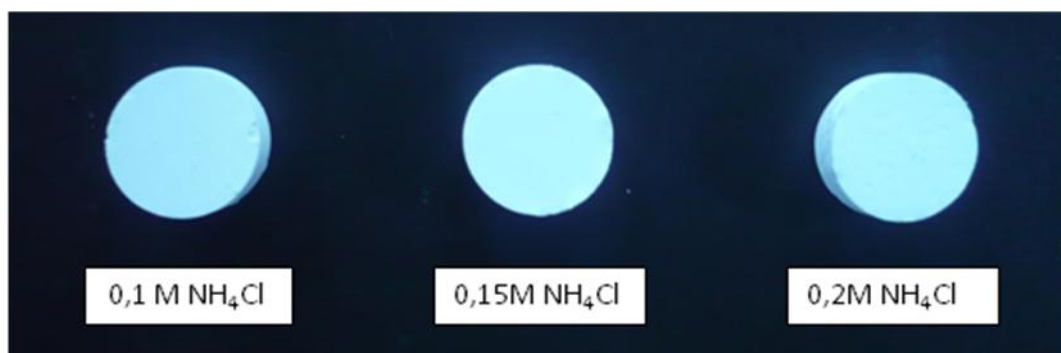


FIGURA 48: Curvas de flujo para dos suspensiones de 35%  $SiO_2$ , una molida 5h y otra sin moler

#### 6.6.5 Análisis de muestras gelificadas

Con el objetivo de comparar la influencia del proceso de molienda en la forma y homogeneidad de las muestras gelificadas, las suspensiones de  $SiO_2$  molida con adición de cloruro de amonio se vertieron sobre moldes plásticos cilíndricos y se dejaron gelificar a temperatura ambiente durante 12 horas. Seguidamente se secaron en una estufa a 45 °C durante 24 h.

A continuación se muestran los resultados para una suspensión a pH 9.5 con un 35% de sílice molida durante 5 horas para diferentes cantidades de cloruro de amonio.



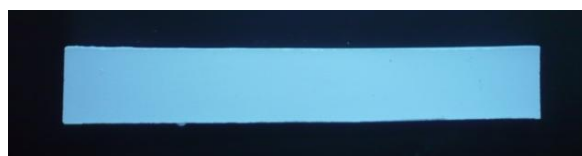
**FIGURA 49:** Muestras de 35% SiO<sub>2</sub> molida 5h pH 9,5 gelificadas con 0,1M, 0,15M y 0,2M NH<sub>4</sub>Cl

Se observa que la forma de las muestras gelificadas es cilíndrica en los tres casos por lo que se ha determinado la densidad de todas ellas, resultando una densidad teórica próxima al 60%.

Si comparamos la forma de las pastillas de 0.1 M molido y sin moler, se observa que si el polvo de sílice se muele no se deforma. Esto se debe a que al reducir el tamaño de partícula y aumentar la viscosidad, el proceso de gelificación prevalece frente al de sedimentación.

#### **6.6.5.1 Fabricación de láminas**

Considerando como concentración adecuada para la gelificación 0,116M NH<sub>4</sub>Cl, se fabricaron láminas rectangulares. Para ello las suspensiones con sal añadida se vertieron sobre moldes rectangulares de silicona obteniéndose piezas como la que se muestra en la Figura 50. Con estas muestras se estudió la contracción debida al proceso de evaporación de agua en la estufa y además se optimizó el tratamiento térmico de sinterización.



**FIGURA 50:** Lámina de 35% SiO<sub>2</sub> molida 5h pH 9,5 gelificada con 0,116M NH<sub>4</sub>Cl



### 6.6.5.1.1 Contracción

En la Tabla 12 se muestran las dimensiones obtenidas antes y después de la contracción de una lámina. Se ha considerado un volumen inicial de 32 cm<sup>3</sup>.

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} \cdot 100 \quad (6.5)$$

**TABLA 12:** Dimensiones de las láminas obtenidas antes y después de la contracción

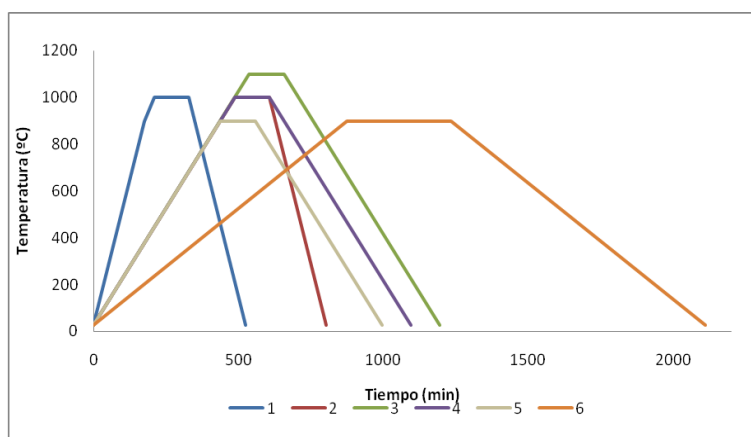
	Dimensión inicial (mm)	Dimensión final (mm)	Contracción (%)
<b>Espesor</b>	5.6	4	52
<b>Ancho</b>	29	2.7	8.3
<b>Largo</b>	195	174.5	10.5

El volumen final de la lámina es de 18.85 cm<sup>3</sup> lo que indica que la contracción total de lámina es del 41 %.

### 6.6.5.1.2 Tratamiento térmico de sinterización

Con el objetivo de compactar las partículas y aumentar la densidad de las piezas procesadas, se aplicaron a las piezas en verde diferentes tratamientos térmicos.

En la siguiente figura se muestran las condiciones de los diferentes tratamientos térmicos aplicados a láminas fabricadas a partir de una suspensión del 35% de SiO<sub>2</sub> en volumen a pH9,5 molida durante 5h a 200 rpm y gelificadas con 0.116 M de NH<sub>4</sub>Cl.



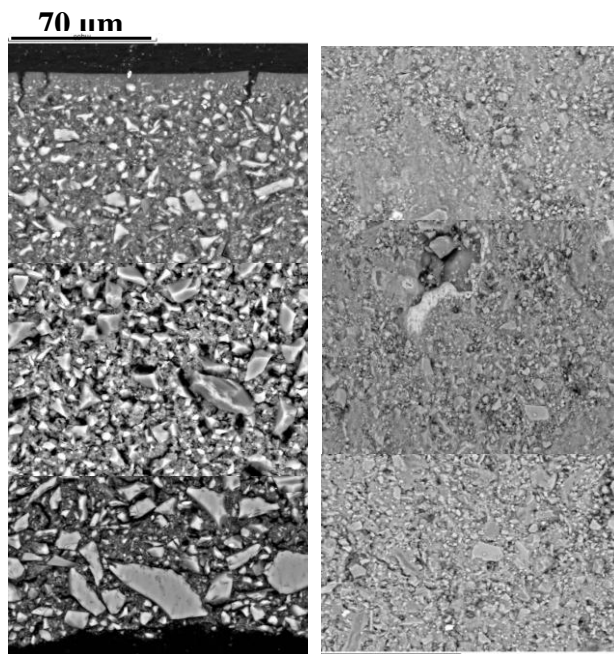
**FIGURA 51:** Condiciones de los tratamientos térmicos aplicados a láminas

En primer lugar, se trabajo con una rampa de 5°C/min lo que provocó la fractura de la lámina (Figura 51). Esto indica que la rampa es demasiado elevada por lo que se decidió trabajar con una rampa inferior. Posteriormente se probó a trabajar con una rampa de 2°C/min y se observó que las piezas se pandeaban aunque no se fracturaron. Por eso, se decidió reducir la rampa hasta 1°C/min. En cuanto a la temperatura máxima alcanzada se decidió finalmente trabajar hasta 900°C para evitar la transformación de sílice amorfa a cristalina que no interesa para futuras aplicaciones del material. Con este tratamiento térmico se obtuvieron piezas con densidades próxima al 67 % DT.

#### **6.6.5.1.3 Estudio mediante SEM de la microestructura de las láminas gelificadas.**

En la figura 52 se muestra la microestructura de la sección transversal pulida de dos muestras gelificada en 20 minutos, una a partir de una suspensión previamente molida y la otra sin moler.

Para la muestra que no se ha molido se observa una amplia distribución de tamaño de partícula, observándose las partículas grandes depositadas en el fondo. En cambio, si el polvo inicial se muele, además, se reducen las partículas más grandes y la distribución es homogénea.



**FIGURA 52: Láminas del 35% de SiO<sub>2</sub> a pH9,5 molida 5h con adición de 0,116M deNH<sub>4</sub>Cl; una de ellas tratada a 40°C y otra a 900°C.**

Este fenómeno de inhomogeneidad en la distribución de tamaño de partícula se puede explicar con la ley de Stokes (ecuación 6.3) que expresa que la velocidad de sedimentación es proporcional al tamaño de partícula e inversamente proporcional a la viscosidad. Al comienzo de la gelificación la suspensión se desestabiliza y las partículas inician un proceso de aglomeración y sedimentación. Por tanto, para suspensiones con partículas más pequeñas y con mayor viscosidad, como es el caso de suspensión molida, la velocidad de sedimentación es menor que la de gelificación y por ende prevalece el proceso de gelificación sobre el de sedimentación. Como consecuencia la homogeneidad en la microestructura de la muestra será mayor.

Los resultados que se acaban de exponer ponen de manifiesto la necesidad de utilizar polvos de sílice con tamaño de partícula pequeñas y distribuciones estrechas para que la microestructura de las piezas sea homogénea.

## 7. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este proyecto se basa en el control del proceso de gelificación de suspensiones de sílice mediante la adición de una sal inorgánica ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):

- La caracterización reológica de suspensiones con diferentes contenidos de sílice muestra que la viscosidad es mayor cuanto mayor es el contenido de sílice y que suspensiones con contenidos mayores al 35 % en volumen comienzan a ser tixotrópicas.
- La representación grafica del tiempo de gelificación en función de la cantidad de sal añadida indica que los datos experimentales se ajustan a la siguiente expresión:  $t_{gel} = t_0 + m_2 \cdot$  lo que demuestra que el tiempo de gelificación disminuye conforme aumenta el contenido en solido y la concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- La obtención de piezas homogéneas y con la geometría adecuada tiene lugar cuando el tiempo de gelificación es inferior a 30 minutos.
- Por tanto las condiciones óptimas de las suspensiones son las que contienen 35% vol.  $\text{SiO}_2$  pH 9,5 y con adición de 0,125M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Debido a que el tamaño de partícula observado en las piezas finales obtenidas es grande y además éstas se depositan en el fondo, y con el fin de que la microestructura sea más homogénea es necesario realizar un proceso de molienda durante 5h a 200 rpm. La comparación de los resultados obtenidos anteriormente y los del proceso de molienda conllevan a las siguientes conclusiones:

- El tiempo de gelificación disminuye ligeramente cuando se reduce el tamaño de partícula.
- El estudio de la estabilidad de suspensiones con polvo de sílice molido, mediante medidas de potencial zeta indica que la estabilidad de estas suspensiones es mayor, siendo estable para un rango de pH de hasta 4,5 mientras que para la suspensión de polvo de sílice sin molera es estable hasta 6,5.
- La caracterización de las suspensiones mediante reología indica que la viscosidad de una suspensión con polvo de sílice molida es mayor y que la tixotropía aumenta ligeramente.

Para aumentar la densidad de las piezas cerámicas de sílice es necesario realizar un tratamiento térmico de sinterización a 900 °C durante 6 horas con una rampa de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para evitar que las muestras se fracturen y se curven.

Como conclusión final se podría decir que la obtención de piezas de sílice homogéneas con una densidad en torno al 67 % respecto a la teórica se basa en la preparación de una suspensión con un 35 % en volumen de sílice en polvo dispersa en silicasol y tras su estabilización mediante un proceso de molienda, la adición de una concentración de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 0.116 M provoca su gelificación en 20 minutos y permite conseguir piezas homogéneas y con una microestructura adecuada. Finalmente, se someten a un tratamiento térmico de sinterización a 900 °C para compactarlas y aumentar su densidad.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. Moreno, R. (Septiembre, Octubre 2000) *Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas*. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio **39**, 601-608.
2. Botella, R.M., *Reología de suspensiones cerámicas*. 2005, Consejo superior de investigaciones científicas
3. Zhu, X.J., D.; Tan, S; Zhang,Z, *Dispersion properties of alumina powders in silica sol*. Journal of the European Ceramic Society 21,, 2001: p. 2897-2885.
4. Cosgrave, T., *Colloid Science. Principles, methods and applications*. University of Bristol.
5. J.L. Trompette, M.M., *Ion-specific effect on the gelation kinetics of concentrated colloidal silica suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science 2003. **263**: p. 522-527.
6. Mónica Pilar Morés, J.S.T., *Implementación de una metodología para la medición de propiedades reológicas.*, in *PFC*. 2010, Universidad de Zaragoza.
7. Bernad, C.T., *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*, in *PFC*. 2010, Universidad de Zaragoza.
8. <http://www.mopasa.com/>.
9. A. Larrea, Microscopía óptica y electrónica (pág. 237-353), "Tecnología de Materiales" Ed. Síntesis.
10. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>.
11. [http://www.tecnologia-aplicada.com/productos/Retsch/Maquinas%20Trituracion/Molinos\\_planetarioBolas.html](http://www.tecnologia-aplicada.com/productos/Retsch/Maquinas%20Trituracion/Molinos_planetarioBolas.html)
12. <http://www.retsch.es/es/productos/molienda/molinos-planetarios-de-bolas/pm-100/funcionamiento-caracteristicas/>.

13. *Manual de usuario del equipo Zeta sizer Nano series. Malvern Instruments.*
14. [http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser\\_diffraction/particle\\_sizing.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/particle_sizing.htm).
15. [http://www.profeblog.es/jose/wp-content/uploads/2009/12/Emilio\\_Marin\\_SiO2.pdf](http://www.profeblog.es/jose/wp-content/uploads/2009/12/Emilio_Marin_SiO2.pdf).
16. <http://www.cerematco.com/es/fusedsilica.php>.
17. <http://www.geldesilice.com/inicio/9.asp>.
18. [http://www.dow.com/products/product\\_detail.page?product=1121968](http://www.dow.com/products/product_detail.page?product=1121968).
19. <http://gruponitrox.com.ve/seguridad/files/Amoniaco.pdf>.
20. Holly, E.E.V., S. K.; Chambon, F.; Winter, H. H. J., *Non-Newtonian Fluid Mech.* 27,17, 1988.
21. *Winter, H. H. Polym. Eng. Sci. 1987, 27, 1698.*

