

TRABAJO FIN DE GRADO

Características Reológicas de Dispersiones Coloidales en Transición Sol-Gel



ESCUELA POLITÉCNICA
SUPERIOR UNIVERSIDAD DE SEVILLA



Universidad de Sevilla

Grado en Ingeniería Química Industrial

Sevilla 1/07/2014

Autor: Joaquín Carlos Soriano Rodríguez

Director: D^a Julia de la Fuente Feria



Contenido

Características Reológicas de Dispersiones Coloidales en Transición Sol-Gel	I
1.1. Objetivo	V
2. Las dispersiones coloidales	VI
2.1. Caracterización general de los materiales.....	VII
2.2. Dispersiones coloidales y no coloidales en el campo industrial.....	XXXV
2.3. Las dispersiones coloidales:	XXXVI
2.4. Aplicaciones	XXXVIII
2.5. Características dimensionales, interacciones interparticulares y características estructurales	LXIV
2.6. Transición sol-gel	LXVIII
2.7. Comportamientos reológicos de sistemas coloidales: modelización, influencia de la temperatura e influencia de la concentración.....	LXX
Modelo	LXXV
2.8. Modelo de Maxweel generalizado.....	LXXX
3. Experimental	LXXXII
3.1. Criterios generales	LXXXII
3.2. Técnica de investigación y procedimiento experimental.....	XCIV
3.3. El proceso de preparación del Aerosil R972 en aceite parafínico se ha realizado siguiendo los siguientes pasos:	XCIV
3.4. El proceso de preparación del Aerosil 200 en aceite de silicona se ha realizado siguiendo los siguientes pasos:.....	XCVIII
4. Modelización y discusión de los resultados experimentales.....	CV
4.1. Modelización	CV



4.2. Discusión de resultados	CXII
5. Conclusiones	CLVIII
6. Bibliografía	CLX
6.1. Simbología y definiciones	CLXII
6.2. Apéndice I “Símbolos usados”	CLXII
6.3. Apéndice II “Definiciones”	CLXIII



Introducción

La Reología es la Ciencia que estudia la deformación y del flujo de la materia. Esta definición, dada originalmente por Bingham en 1929, todavía es aceptada universalmente. Aunque esta definición da una cierta idea de los problemas y los materiales que están implicados, no clarifica la contribución de esta disciplina al progreso de la ciencia y de la tecnología desde 1929 hasta la actualidad.

Según su definición, la Reología puede confundirse con la “*mecánica continua [continuum mechanics]*” o, por lo menos, podría ser considerada como una rama de ésta. La mecánica continua se refiere a los mismos problemas, y proporciona las reglas necesarias para expresar el comportamiento de materiales reológicamente ideales por ecuaciones que relacionan variables convenientes de la tensión y de la deformación. Los resultados vienen satisfactoriamente representados mediante *la teoría de la mecánica de fluidos newtonianos y la teoría de la elasticidad*, ambas originadas de asunciones básicas del comportamiento del material. Sin embargo, tales acercamientos solamente son útiles para un cierto tipo de materiales, aquéllos en los que su comportamiento se puede reducir a estos modelos simples, y bajo condiciones de limitación de las características del flujo y de la deformación.

Una gran mayoría de sustancias reales exhibe una amplia gama de comportamientos reológicos, a menudo complejos, que se pueden acomodar entre los dos extremos definidos por los modelos lineales de Newton y de Hooke. Así, durante los años 20, la Reología emerge como una ciencia independiente para describir estos comportamientos y para solucionar problemas para los cuales no se podía obtener respuesta del uso de “*la mecánica continua*”. Es decir, la preocupación específica de la Reología se centra en la definición de las ecuaciones constitutivas capaces de explicar las relaciones entre el esfuerzo y la deformación observadas en los sistemas reales. Tales ecuaciones, combinadas con los principios de mecánica continua, se pueden utilizar posteriormente en la resolución de los problemas de flujo y deformación de estos materiales. Desde este punto de vista, la Reología representa una extensión natural y una integración necesaria de la mecánica continua.

Por otra parte, los reólogos prestan mucha atención a los fenómenos estructurales que gobiernan el comportamiento macroscópico de los materiales, cuando están sometidos a flujo o deformación, relacionado con su comportamiento no lineal. Los materiales reales están caracterizados por una microestructura resultado de la manera en la cual las unidades elementales (las macromoléculas o las partículas) se distribuyen e interaccionan entre sí mismas. En un polímero fundido o disperso, esta microestructura es generalmente muy compleja y puede experimentar modificaciones substanciales como resultado de las condiciones impuestas de movimiento y deformación. La Reología puede, así,



establecer una relación entre los procesos microestructurales y el comportamiento macroscópico. Desde este punto de vista, la Reología no se puede considerar como un subconjunto o extensión de mecánica continua, sino que constituye enteramente una nueva manera de acercarse al estudio de la deformación y del flujo de la materia.

1.1. Objetivo

Con este proyecto se busca caracterizar el comportamiento reológico del crudo parafínico. El Aerosil se caracteriza por tener igual comportamiento reológico que el crudo objeto de estudio. El estudio comprenderá el comportamiento de un Aerosil Hidrófilo (Aerosil 200) y otro hidrófobo (Aerosil R-972) al combinarlos con Aceite Parafínico, Aceite Silicónico y Agua.

La utilización de modelos análogos se usa muy frecuentemente por

- Presentar un elevado grado de transparencia a luz visible y esto lo hace particularmente útil para la realización de pruebas de carácter óptico.
- Facilidad de reproducibilidad de las pruebas
- Existencia de una amplia bibliografía a la que acudir para confrontar las estructuras obtenidas.

La naturaleza final de estudios como este es llegar a una comprensión del crudo que permita prevenir y evitar los problemas que climatologías adversas, presiones y otros factores puedan provocar en el transporte y tratamientos. Mencionar entre los problemas objetivos a evitar la gelificación del crudo a bajas temperaturas en los oleoductos del norte de Euroasia.

Durante el desarrollo de este proyecto intentaré explicar los resultados obtenidos, empezando por unas explicaciones sobre la Reología, las dispersiones coloidales, utilidades de las dispersiones y luego los resultados obtenidos con sus conclusiones.



2. Las dispersiones coloidales

En nuestra vida cotidiana, ¿dónde existen dispersiones coloidales?

Dentro de los alimentos, por ejemplo, la leche es una suspensión coloidal típica. Así mismo, la mayonesa es una emulsión coloidal. La sangre es un ejemplo en los organismos vivos. Igualmente, diversos productos de cosmética y formulaciones farmacológicas son sistemas coloidales. Al respecto, seguramente muchos han leído alguna vez "suspensión coloidal" en la etiqueta de un medicamento. Las pinturas y las tintas son también suspensiones de partículas coloidales, y aquí hay un buen ejemplo de aplicación: las letras con las que se va a imprimir esta nota se producen presionando tinta sobre papel. En este proceso, la tinta se debe deformar y secar en la forma apropiada. Para realizar esta técnica correctamente es esencial un buen conocimiento de las propiedades de flujo de la tinta.

El término coloidal, ¿a qué alude?

La palabra proviene de un término griego que significa cola o pegamento. En la actualidad, "coloidal" se refiere al tamaño de las partículas suspendidas, que es del orden de las diezmilésimas de milímetro.

Tabla 1 : Tipos de Dispersiones

Fase Dispersa	Medio de Dispersión	Nombre	Ejemplos
Sólido	Gas	Aerosol	Humo, polvo
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla, pulverizados
Sólido	Líquido	Sol, Suspensión	Suspensión, pasta
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
Gas	Líquido	Espuma	
Sólido	Sólido	Dispersión sólida	Aleaciones, vidrios
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	
Gas	Sólido	Espuma sólida	Poliestireno



2.1. Caracterización general de los materiales

Tradicionalmente, cada material, en unas condiciones de temperatura y de presión determinadas, ha sido clasificado como sólido o líquido, y las características que pudiera presentar han sido relacionadas con estos estados físicos de la materia. El concepto de la elasticidad ha sido relacionado con el cuerpo sólido, mientras que la viscosidad ha sido un sinónimo del estado líquido. Tales clasificaciones encuentran sus orígenes, pero también sus límites, en experiencias de la vida diaria y en observaciones. Cuando se estudian diversos materiales, se reconocen los sólidos o los líquidos por su respuesta a las tensiones en una escala de tiempo de orden de minutos o de segundos. Sin embargo, si se aplica un intervalo muy amplio de tensiones en un amplio intervalo de tiempo, se pueden observar características líquidas en sólidos y características sólidas en líquidos.

Una gota de agua que baja por una superficie puede comportarse como sólido elástico dentro de un intervalo muy corto del tiempo justo después de sufrir una parada instantánea. Por otra parte, en una escala de tiempo de días, un cristal de una ventana se comporta como sólido, pero no es así cuando se usa una escala de tiempo mucho más amplia en la observación. De hecho, por ejemplo, las vidrieras de las catedrales góticas muestran un comportamiento viscoso, evidente en su base como resultado de un flujo viscoso extremadamente lento, ocurrido durante varios siglos.

Por lo tanto, un material dado puede comportarse como un sólido o un líquido dependiendo de la tensión aplicada y de la escala de tiempo del proceso de deformación. Por consiguiente, se debe sustituir la diferenciación convencional entre los materiales sólidos y líquidos por una distinción entre comportamiento aparentemente líquido y comportamiento aparentemente sólido. Esta distinción se puede realizar a través de la definición del número adimensional, *el número de Deborah*, que se define como el cociente entre un tiempo característico del material, λ , y un tiempo característico, Λ , del proceso de deformación bajo observación:

$$De = \frac{\lambda}{\Lambda}$$

- λ es cero para un líquido viscoso newtoniano
- λ es infinito para un sólido elástico de Hooke.

Según el valor de Λ , las características reológicas de una sustancia pueden ser clasificadas fácilmente:

- “apariencia líquida” cuando λ es mucho más bajo que Λ
- “apariencia sólida” cuando λ es mucho más alto que Λ .

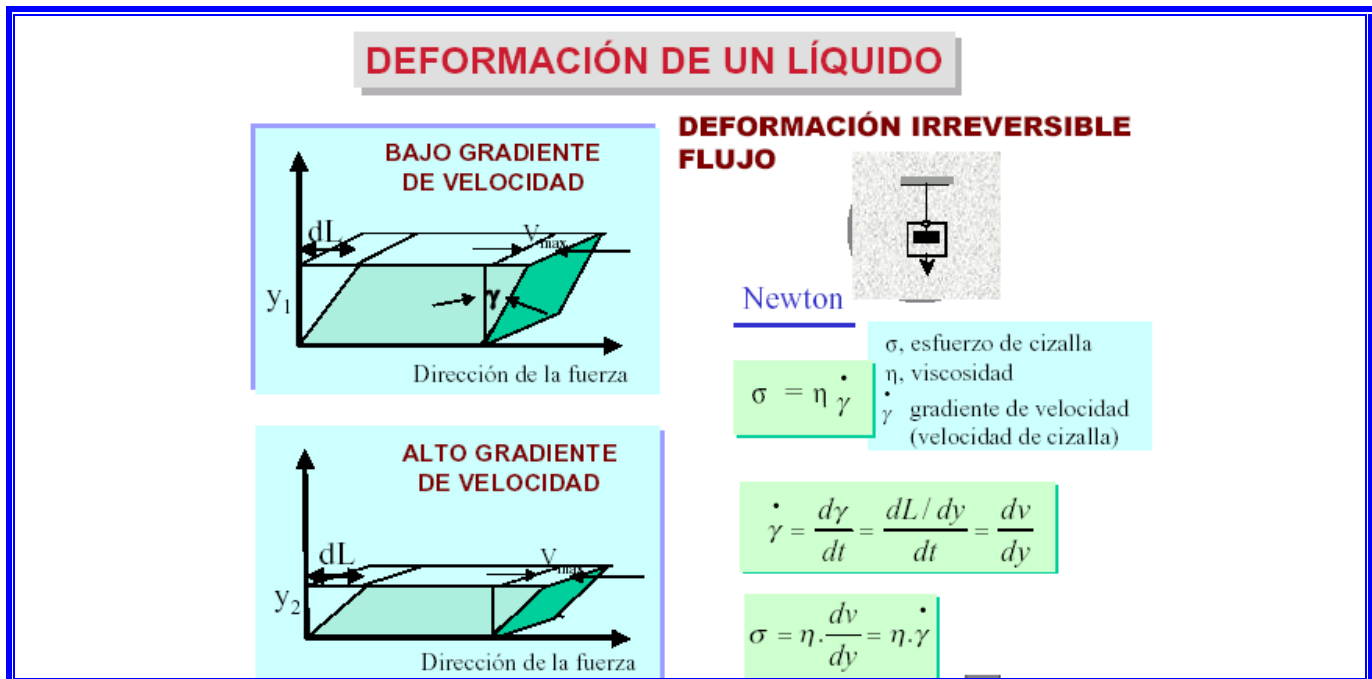
Es decir, altos números de Deborah corresponden a un comportamiento aparentemente sólido y bajos números de Deborah a un comportamiento aparentemente líquido. En la región intermedia entre los dos materiales clásicos de los extremos (el comportamiento viscoso newtoniano y el material elástico de Hooke) puede exhibir una combinación de ambas características, y su comportamiento se llama *viscoelástico*.

El análisis de estos materiales es intrínseco a la Reología. Se puede decir entonces que la Reología es indudablemente el estudio de la deformación y del flujo de la materia, con interés particular en la región intermedia del número de Deborah.

Cuando el De tiende a cero o al infinito, el papel de la Reología desaparece y los acercamientos clásicos de la teoría de la elasticidad y de la mecánicas de fluidos newtonianos pueden resolver los problemas del flujo y de la deformación del material.

Para conocer y determinar las características reológicas de un material reológicamente complejo han de definirse, en primer lugar, una serie de conceptos básicos. Así, la figura siguiente muestra un fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos infinitos. El plato inferior es estacionario, mientras que el plato superior se mueve a una velocidad v como consecuencia de una fuerza F aplicada al mismo.

Figura 1 : Deformación de un fluido





El movimiento del plato establece un gradiente de velocidad en el fluido. Esta geometría puede ser usada para definir algunos parámetros reológicos tales como:

Esfuerzo cortante o de cizalla (τ)

Se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada. Las

unidades de esta variable son Newton/m^2

$$\tau = \frac{F(\text{fuerza})}{A(\text{área})} = \frac{\text{Newton}}{\text{m}^2}$$

Velocidad de Cizalla ($\dot{\gamma}$)

Se define como el cambio de velocidad v a través de la distancia h entre los dos platos. Las unidades son 1/segundo. La velocidad de cizalla aumenta a medida que lo hace la velocidad del plato superior y

la distancia entre los dos platos se hace más pequeña

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{m/s}{m} = s^{-1}$$

El fluido entre los platos ofrece resistencia al movimiento del plato superior y esta resistencia al flujo es determinada por la viscosidad del fluido (η).

Viscosidad (η)

Se define como la relación entre el esfuerzo de cizalla aplicado y la velocidad de cizalla adoptada por el

fluido. La viscosidad en el sistema internacional se expresa en Pa.s.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{Pa.s}$$

Viscosidad cinemática (ν)

La fuerza de la gravedad es la fuerza efectiva que impulsa el líquido a través del capilar. Se relaciona

con la dinámica según:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Tipos de comportamientos reológicos

Dependiendo de la relación existente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla pueden distinguirse dos tipos generales de fluidos con comportamiento viscoso diferenciado:

- fluidos newtonianos.- su curva de flujo es una recta, como en los líquidos ideales. Su η es independiente de la velocidad de cizalla. Ejemplos: agua, aceites minerales, etc.
- fluidos no newtonianos.- su curva de flujo no es recta, es decir, la viscosidad depende del valor del esfuerzo cortante o del de la velocidad de cizalla. La mayoría de los materiales de interés industrial son no newtonianos, por ejemplo, alimentos, cosméticos, detergentes, suspensiones,

asfaltos, etc. Hay diversos tipos de comportamientos no newtonianos, tal como puede observarse en la siguiente figura.

Figura 2 : Caracterización de un fluido

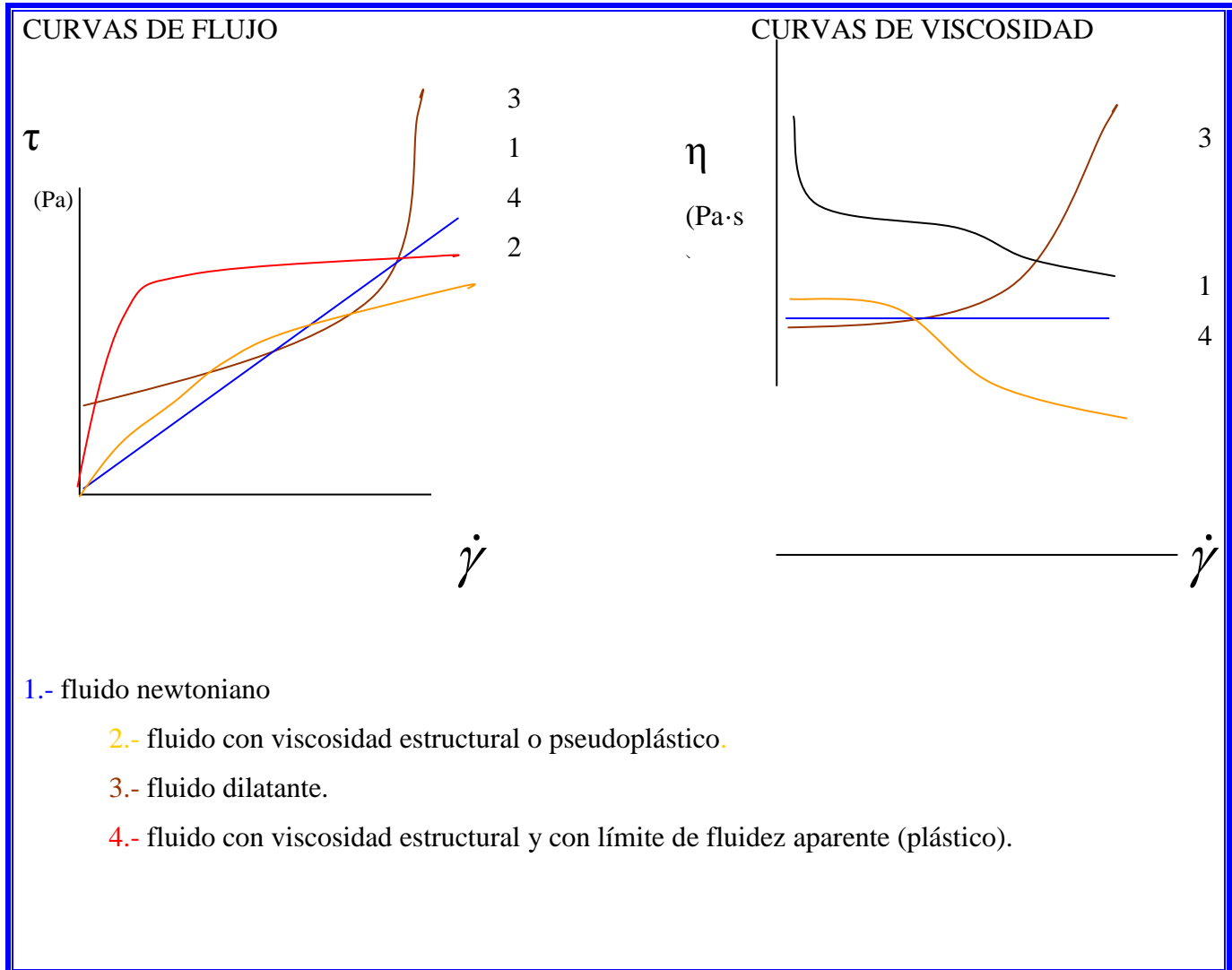
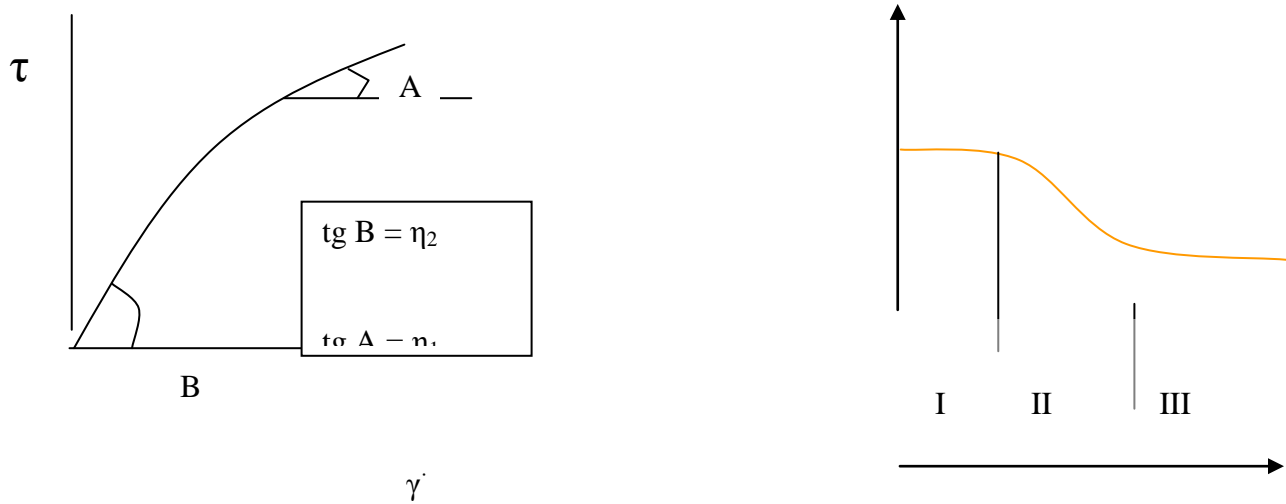


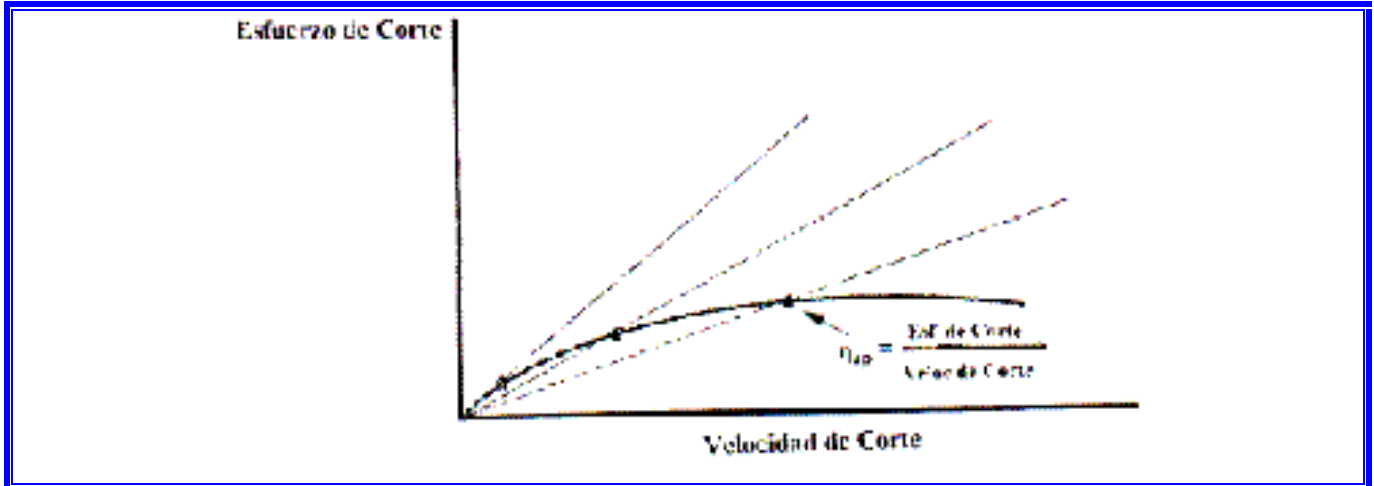
Figura 3 : Viscosidad estructural



- I Etapa newtoniana; η límite superior. η es independiente de $\dot{\gamma}$
- II Disminuye la viscosidad como consecuencia de una orientación de moléculas o partículas.
- III 2ª etapa newtoniana. η límite inferior.

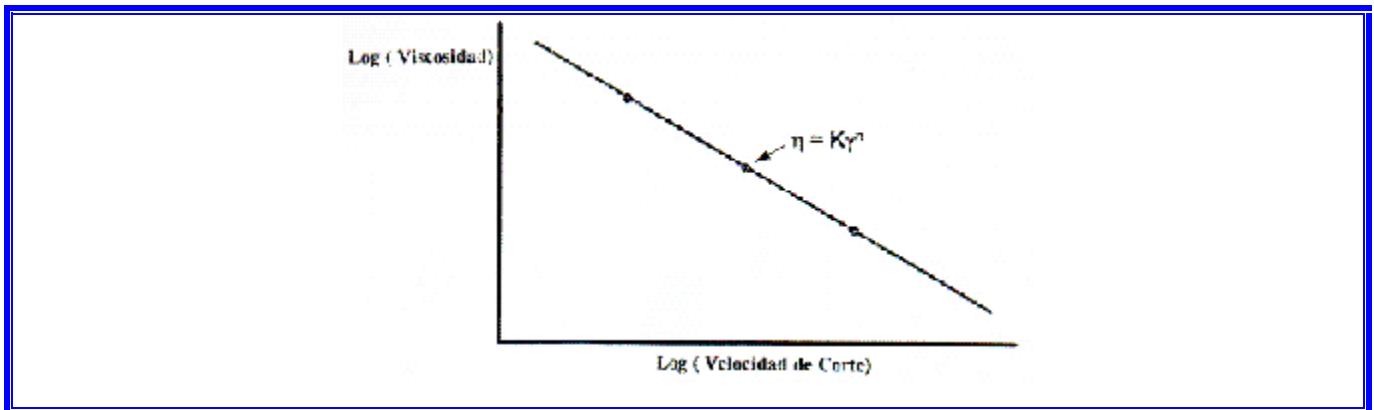
Como puede deducirse de las figuras anteriores, para caracterizar el comportamiento no newtoniano, es necesario definir el concepto de *viscosidad aparente* (η_{ap}): Es el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla en cada punto de la curva de flujo. Esto se representa en la siguiente figura, donde puede observarse que, a medida que la velocidad de cizalla aumenta, la pendiente de la línea de viscosidad aparente disminuye, típico de un comportamiento pseudoplástico.

Figura 4: Viscosidad aparente



La figura siguiente muestra una gráfica doblemente logarítmica de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para un material pseudoplástico. Como puede verse, dicha relación es lineal, por lo que se trata de un fluido que responde a la denominada **ley potencial**.

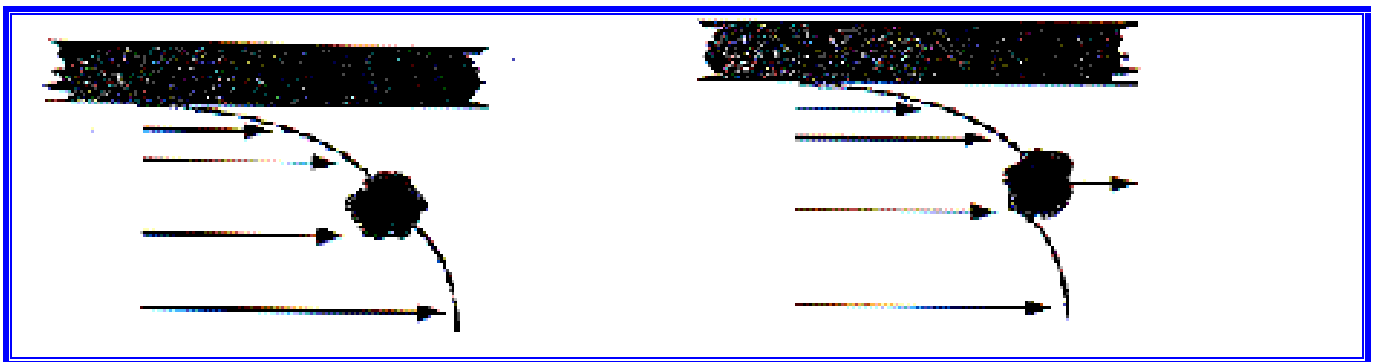
Figura 5 : Ley potencial



La pendiente de la recta define el índice de flujo (**n**) del fluido.

En muchos casos, el comportamiento no newtoniano se debe a la presencia de partículas sólidas en el fluido, tal como, por ejemplo, es el caso de las pinturas. La figura muestra el flujo de una partícula suspendida en un fluido sometida a un esfuerzo cortante. El perfil de cizalla generado en el fluido establece un gradiente de velocidad a través de la partícula. Sin embargo, puesto que es rígida, la partícula puede moverse a través del fluido a una única velocidad. Por esta razón, el gradiente de velocidad generado en el fluido provoca la rotación de la partícula.

Figura 6: Rotación de partículas



La energía usada para rotar la partícula disminuye la energía disponible para la fluencia del líquido. Por lo tanto, la presencia de la partícula causa un incremento en la viscosidad del fluido, lo cual significa que se necesita mayor fuerza para alcanzar la misma fluencia que se alcanzaría en el líquido sin partículas.

La viscosidad relativa de una suspensión (η_r) se define como la relación entre la viscosidad de la suspensión y la viscosidad del medio en el cual se encuentra la suspensión. ($\eta_r = \eta_{ap} / \eta_s$). Einstein mostró que la viscosidad relativa de las suspensiones es igual a $1 + 2.5 \Phi$ donde Φ es la fracción volumétrica de sólidos. Esta relación es precisa para fracciones en volumen de sólidos de hasta 0.1. Para fracciones mayores la interacción entre las partículas provoca desviaciones hacia viscosidades más elevadas. A medida que se agregan más partículas, la suspensión se acerca al estado rígido donde disminuye el espacio disponible para el movimiento de las partículas. Como se puede observar en la figura siguiente, este fenómeno causa un incremento exponencial en la viscosidad a medida que la fracción volumétrica se acerca a la de máximo empaquetamiento. (Φ_{max}).

Figura 7: Variación de la viscosidad relativa con la fracción en volumen de fase dispersa

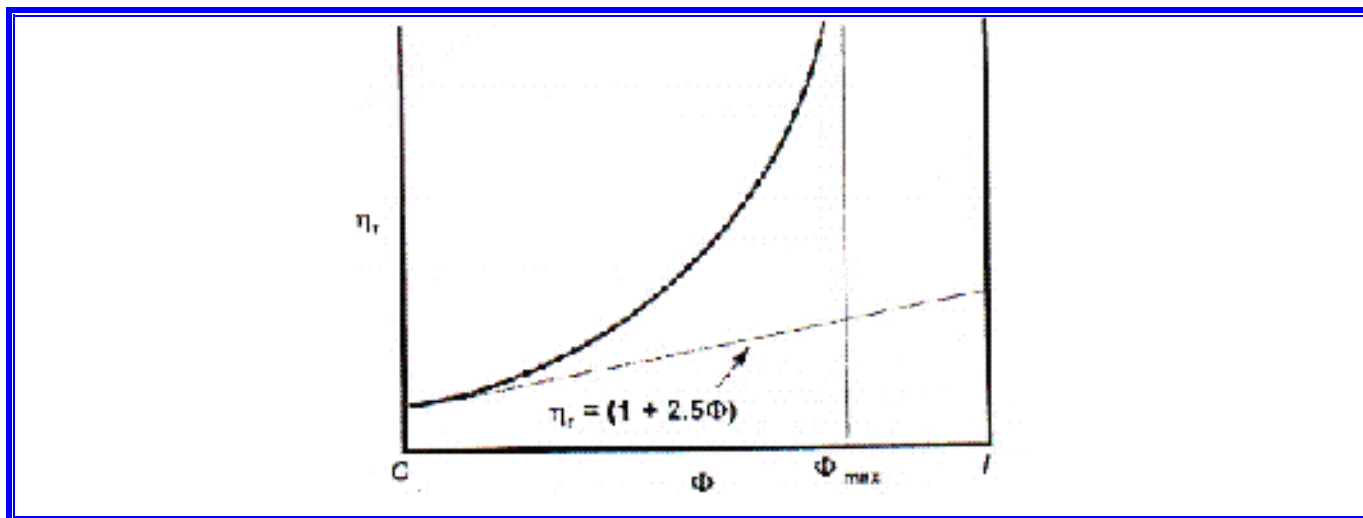


Figura 8: Fracción en volumen de partículas dispersas



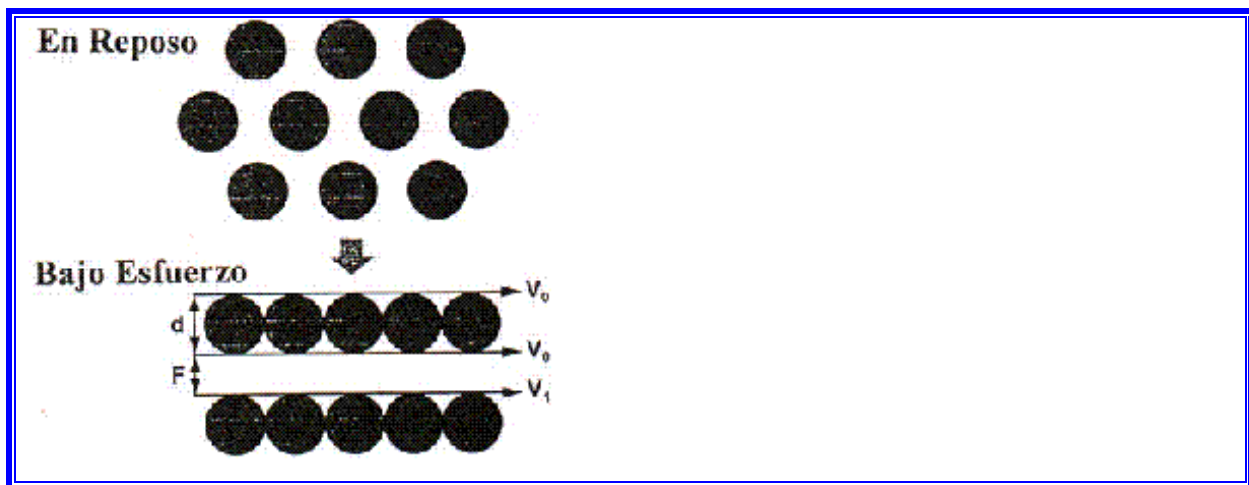
Snapshots of particle gel configurations for systems of 1000 bonded particles at $\lambda = 0.05$ obtained from simulation runs with the same constant bonding probability $P_b = 0.4$ but four different values of the non bonded interaction energy parameter:

(a) $a_{nb} = 1$, (b) $b_{nb} = 0$, (c) $c_{nb} = 1$, and (d) $d_{nb} = 2$.

(<http://www.tandf.co.uk/journals>.)

La explicación física del comportamiento pseudoplástico de una suspensión puede deducirse de la siguiente figura

Figura 9: Comportamiento pseudoplástico

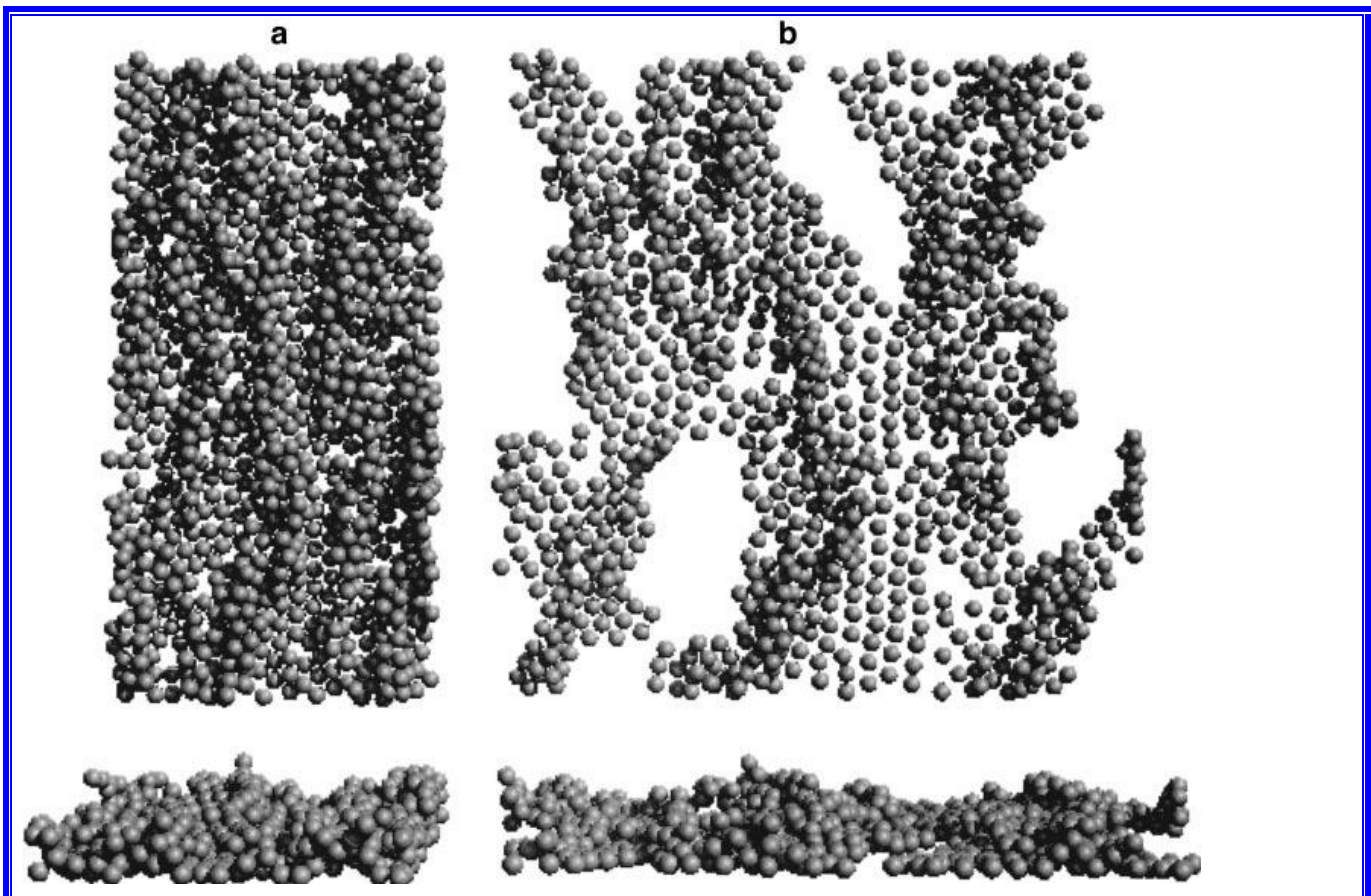


Cuando son sometidas a un esfuerzo de cizalla, las partículas se ordenan en distintas capas, las cuales pueden fluir de forma más fácil, lo que produce una disminución de la viscosidad.

Cuando la concentración de fase dispersa es suficientemente elevada, las partículas pueden interaccionar entre sí, formando grandes agregados, lo que resulta en un comportamiento aparentemente plástico. Esto significa que, por debajo de un cierto valor del esfuerzo de cizalla (τ), la suspensión se comporta como un sólido. A medida que el esfuerzo de cizalla aumenta, la estructura

interna del fluido se rompe y el sistema comienza a fluir. Mayores incrementos en el esfuerzo de cizalla causa la ruptura de aglomerados de partículas, como se muestra en la figura.

Figura 10: Comportamiento bajo compresión de sistemas dispersos



Top view and side view of a simulated bonded monolayer of protein-like molecules subjected to large-scale deformation. (a) Configuration after compression by 50%, showing some displaced particles being pushed several particle diameters into the bulk phase. (b) Same system after re-expanding to original area with allowance for bond breaking and re-forming during compression/re-expansion. (From Ref. 82; reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.)

Figura 11: Comportamiento de sistemas dispersos sometidos a un esfuerzo

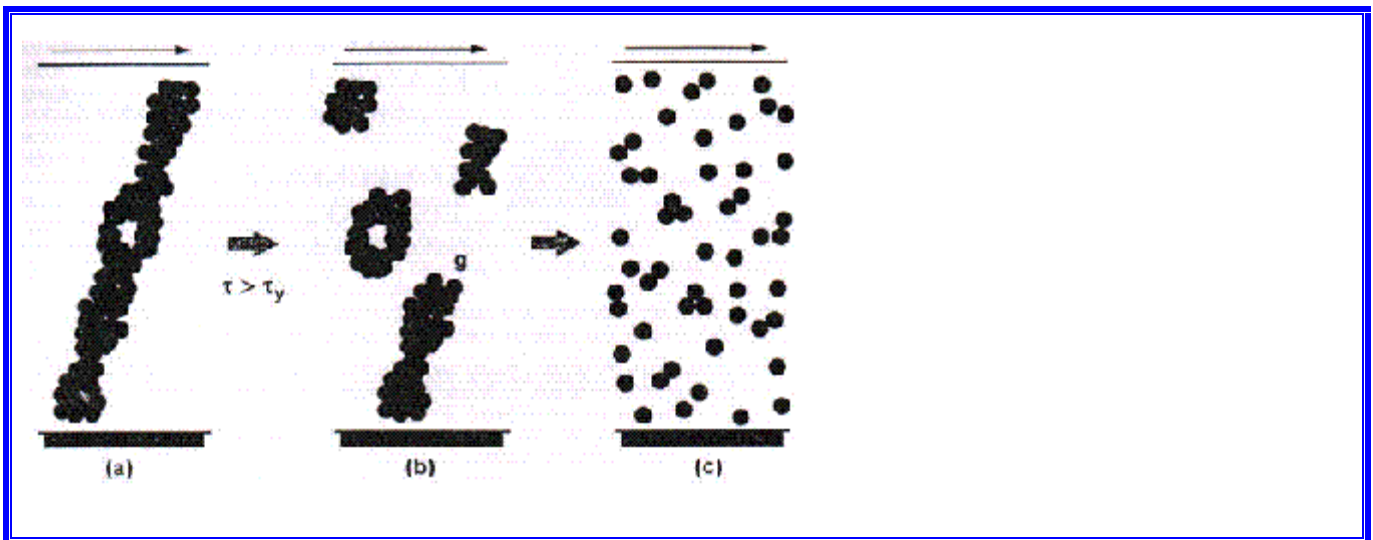
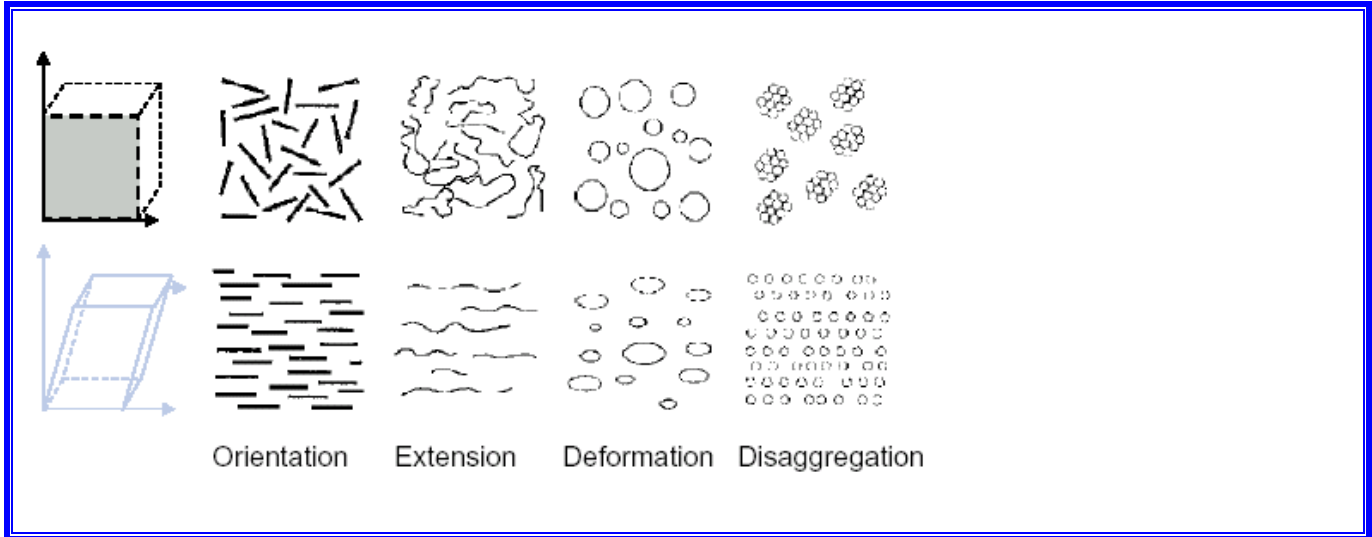
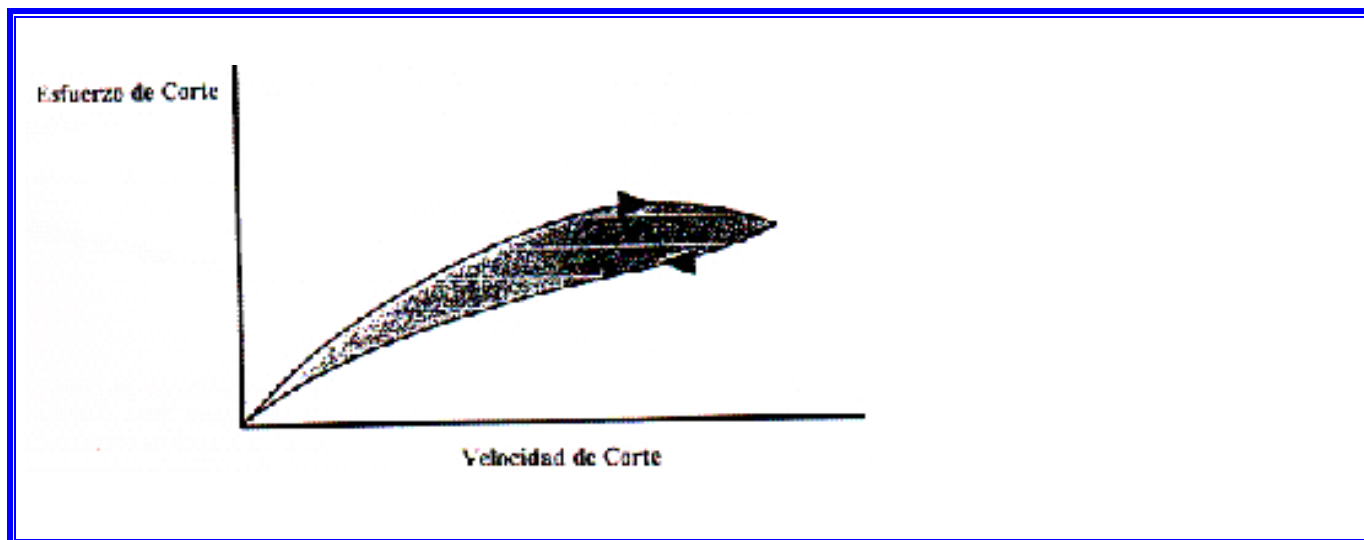


Figura 12: Efectos del esfuerzo aplicado



Cuando las fuerzas responsables del movimiento cesan, el fluido puede mostrar una recuperación estructural dependiente del tiempo, también denominado reopexia. Este comportamiento es el contrario al tixotrópico. Un sistema tixotrópico es el que presenta un descenso en viscosidad como consecuencia de la acción de un esfuerzo de cizalla como se puede ver en la figura siguiente.

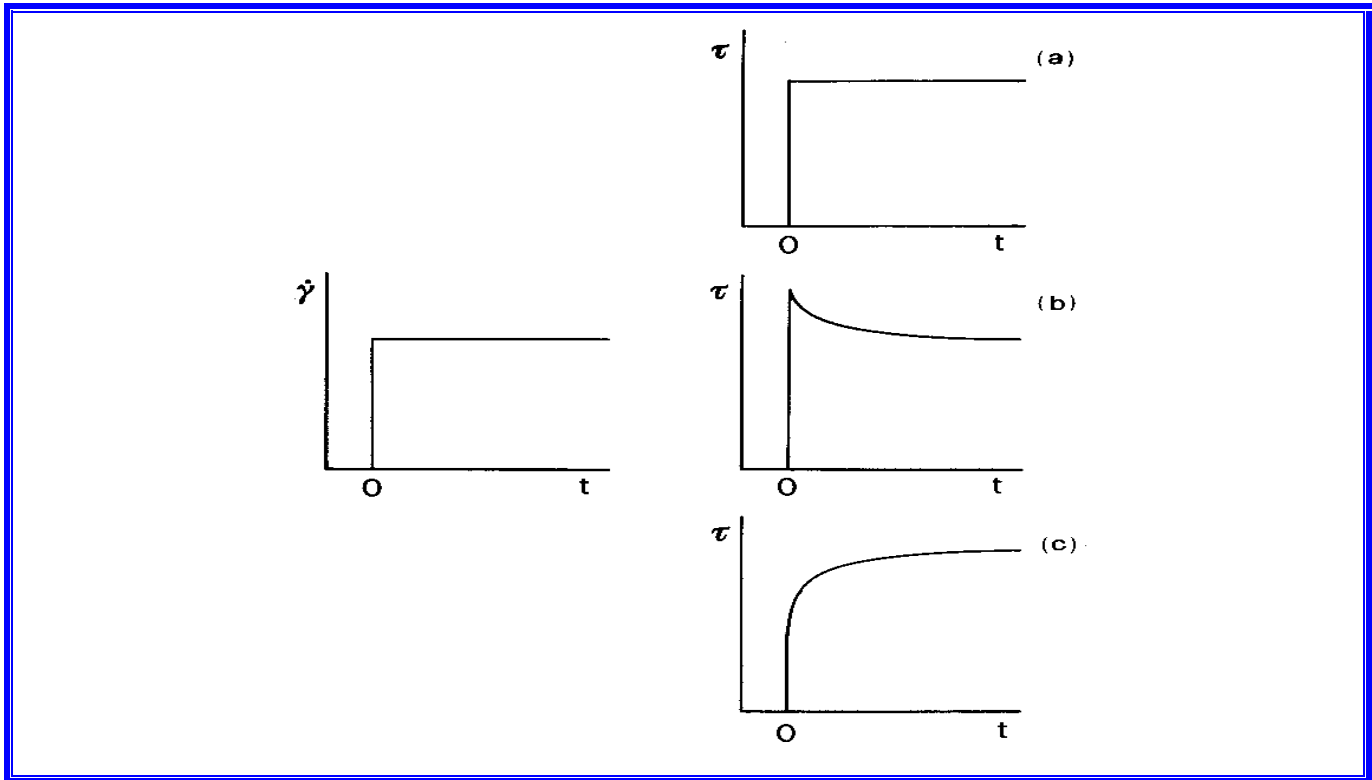
Figura 13: Sistema tixotrópico



La tixotropía es un ejemplo de un comportamiento de dependencia con el tiempo, reversible, donde la viscosidad de un material dado depende de su propia historia.

La siguiente figura es un cuadro esquemático de los diversos comportamientos transitorios inelásticos, $\tau(t)$, que se pueden observar después de una variación repentina de la velocidad de cizalla. Muchos líquidos simples y sistemas diluidos no revelan efectos dependientes del tiempo que sean significativos:

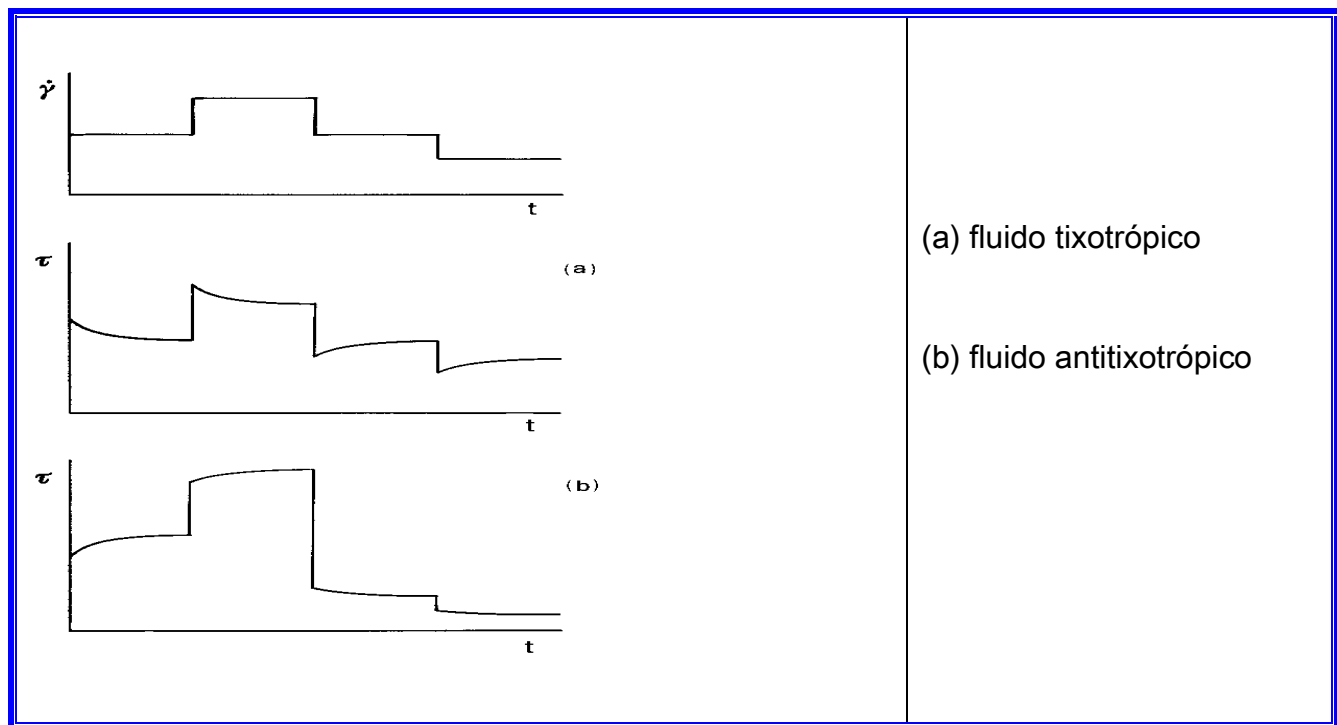
Figura 14: Comportamientos transitorios inelásticos



- El esfuerzo alcanza instantáneamente un valor constante y no hay efectos del tiempo de cizalla.
- Ejemplo típico *de la tixotropía*. El esfuerzo alcanza inmediatamente un valor máximo y disminuye posteriormente de forma gradual, hasta que alcanza un estado de equilibrio. Este comportamiento es exhibido a menudo por sistemas dispersos con agregados de partículas. La tixotropía se asocia generalmente a comportamiento pseudoplástico. En términos simples, la existencia de la tixotropía puede ser explicada como sigue: la aplicación de una velocidad de cizalla da origen inmediato a un proceso de destrucción estructural, conduciendo a una reducción gradual de las dimensiones de los agregados. Por consiguiente, la viscosidad se reduce progresivamente con tiempo.
- El tipo opuesto de comportamiento, que implica un aumento gradual del esfuerzo con el tiempo de cizalla, se denomina *antitixotrópico*. No obstante es menos frecuente que la tixotropía. La antitixotropía es típica de suspensiones altamente concentradas de la partícula, y se asocia generalmente a un comportamiento dilatante.

Este tipo de ensayos no es suficiente para identificar comportamientos simplemente tixotrópicos o antitixotrópicos, ya que las evoluciones del esfuerzo con el tiempo anteriormente presentadas, son similares a las exhibidas por un sistema *viscoelástico no lineal*. Es necesario recurrir a procedimientos experimentales, en los cuales el líquido se sujeta a un ensayo de variación gradual, creciente o decreciente, de la velocidad de cizalla. Las figuras siguientes muestran un ejemplo de tal procedimiento y de las respuestas típicas obtenidas de un sistema tixotrópico y antitixotrópico, respectivamente. En el primer caso, cada aumento de la velocidad de cizalla da lugar a un aumento inicial del esfuerzo y aun descenso posterior. En el caso antitixotrópico sucede un efecto contrario. En ambos casos, sin embargo, los comportamientos viscosos dependientes del tiempo ilustrados en la figura son reversibles, puesto que, para cualquier velocidad de cizalla dada, el valor de estado estacionario del esfuerzo es independiente de la historia reológica anterior y corresponde a una situación de equilibrio.

Figura 15: Variación del esfuerzo con el tiempo por cambio gradual en la velocidad de cizalla



Convencionalmente, puede realizarse una distinción entre la tixotropía y la viscoelasticidad. Así, el comportamiento viscoelástico se caracteriza por una respuesta no instantánea del esfuerzo a una modificación de la velocidad de cizalla, mientras que en un líquido tixotrópico tal respuesta es instantánea y las características dependientes del tiempo son debidas simplemente a cambios en la estructura del líquido, como resultado de la cizalla aplicada. Sin embargo, aunque es conveniente distinguir entre la tixotropía y la viscoelasticidad como tipos separados de fenómenos, éstas no son dos categorías excluyentes y existen muchos líquidos reales que exhiben ambos tipos de comportamiento dependiente del tiempo de forma simultánea. De hecho, esto es así para geles débiles y muchos sistemas dispersos.

Los materiales viscoelásticos son aquellos que presentan un comportamiento dual. Esto significa que el material posee características elásticas (como si fuera un sólido) y viscosas.

Figura 16: Sistema viscoelástico



Para estudiar el comportamiento viscoelástico lineal, se pueden usar modelos analógicos mecánicos como el que se presenta en la figura anterior. El comportamiento elástico puede ser representado por un muelle, el cual almacena energía a través de su propia deformación, la cual es liberada posteriormente. La componente elástica puede ser caracterizada, en un ensayo reológico de variación sinusoidal del esfuerzo y/o la deformación, por el módulo de almacenamiento G' . El comportamiento viscoso puede

representarse mediante el uso de un amortiguador hidráulico el cual consta de un pistón moviéndose en un líquido viscoso newtoniano. La componente viscosa, en el ensayo anteriormente descrito, se caracteriza por el módulo de pérdidas G'' . Estos ensayos oscilatorios se pueden llevar a cabo en los reómetros rotacionales convencionales, a velocidad o esfuerzo controlado. Se impone a una de las dos superficies, entre las que se encuentra el material a ensayar, una deformación o un esfuerzo, indistintamente, de forma que varíen sinusoidalmente con el tiempo.

Para simplificar la introducción de las funciones materiales relevantes en viscoelasticidad lineal, se considerará la deformación de un líquido contenido entre dos placas paralelas, cuando la superior experimenta un movimiento sinusoidal de amplitud pequeña en su propio plano con frecuencia ω . La deformación y la velocidad de deformación son descritas por las relaciones siguientes:

$$\gamma = \gamma^0 \sin \omega t$$

$$\dot{\gamma} = \gamma^0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}^0 \cos \omega t$$

- γ^0 es deformación máxima, que corresponde al cociente entre la deformación máxima de la placa superior y el hueco entre las placas.
- $\dot{\gamma}^0$ es la velocidad máxima de deformación durante el movimiento oscilatorio.

Para los líquidos newtonianos, el esfuerzo de cizalla está en fase con la velocidad de cizalla. La Figura siguiente presenta la respuesta para los líquidos viscoelásticos. Para estos existe un desfase entre el esfuerzo y deformación sinusoidales. Así, el esfuerzo cortante viene dado por:

$$\tau = \tau^0 \sin(\omega t + \delta)$$

- τ^0 y δ son el esfuerzo máximo y el ángulo de desfase, respectivamente.

Esta expresión se puede descomponer en dos sumandos:

$$\tau = \tau^0 \cos \delta \cdot \sin \omega t + \tau^0 \sin \delta \cdot \cos \omega t$$



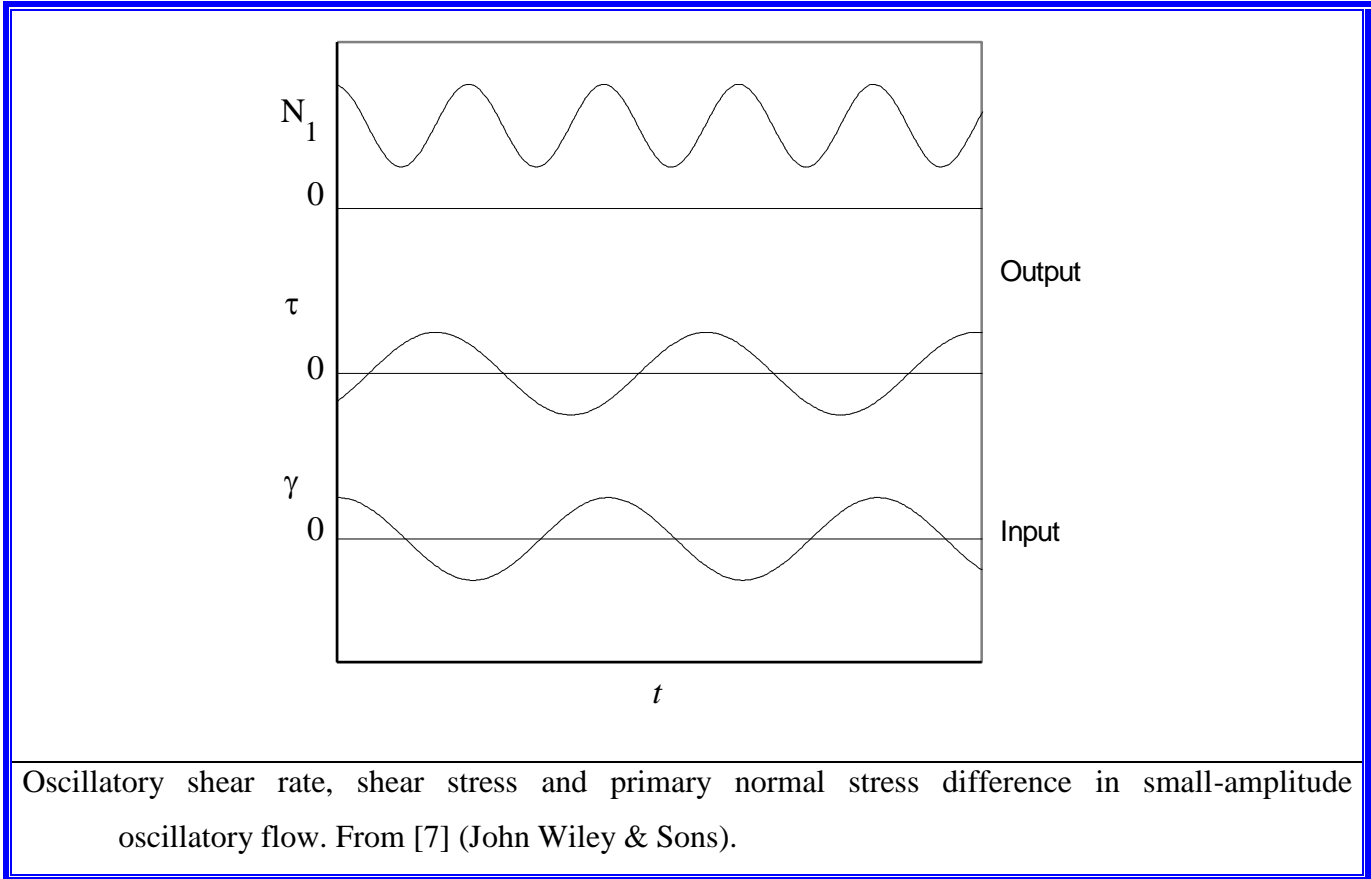
- a) En el primer sumando el esfuerzo está en fase con la deformación y, por lo tanto, representa la contribución del componente elástico del material.
- b) La contribución viscosa viene dada por el segundo sumando, que está en fase con la velocidad de cizalla.

Es claro que, en los límites $\delta = 0$ y $\delta = \pi/2$, se obtienen los comportamientos puramente elástico y viscoso, respectivamente:

a) $\tau = \tau^0 \sin \omega t = G\gamma^0 \sin \omega t$ (para $\delta = 0$)

b) $\tau = \tau^0 \cos \omega t = \eta \dot{\gamma}^0 \cos \omega t$ (para $\delta = \pi/2$)

Figura 17: Ensayos en cizalla oscilatoria



Por consiguiente, se puede presentar la ecuación anterior en dos formas equivalentes, introduciendo dos parejas de funciones viscoelásticas lineales, G' , G'' y η' , η'' :

$$a) \quad \tau = G' \gamma^0 \cdot \sin \omega t + G'' \gamma^0 \cdot \cos \omega t$$

$$b) \quad \tau = \eta'' \dot{\gamma}^0 \cdot \sin \omega t + \eta' \dot{\gamma}^0 \cdot \cos \omega t$$

G' y G'' son *los módulos de almacenamiento y pérdidas*, respectivamente, y son funciones únicamente de la frecuencia ω . Representan las contribuciones elásticas y viscosas a las características del líquido, y se relacionan con las funciones correspondientes de la viscosidad η' y η'' a través:



$$G' = \eta'' \omega$$

$$G'' = \eta' \omega$$

Para un líquido newtoniano, la *viscosidad dinámica* η' coincide con la viscosidad de cizalla y G' es cero; mientras que, para un sólido puramente elástico, $G'' = 0$ y el módulo del almacenamiento es igual al módulo de cizalla G .

Por otra parte, la *viscosidad compleja* η^* se define como:

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

y, del mismo modo, se puede definir el *módulo complejo* G^* como:

$$G^* = i\omega\eta^* = G' + iG''$$

Su magnitud corresponde al cociente entre la tensión máxima y la deformación máxima aplicada:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \sqrt{\left(\frac{\tau^0 \cos \delta}{\gamma^0}\right)^2 + \left(\frac{\tau^0 \sin \delta}{\gamma^0}\right)^2} = \frac{\tau^0}{\gamma^0}$$

El comportamiento viscoelástico de un líquido se caracteriza con el conocimiento de la variación con la frecuencia de dos funciones, G^* y $\tan \delta$, los módulos G' y G'' , o cualquier otra combinación de dos funciones viscoelásticas.

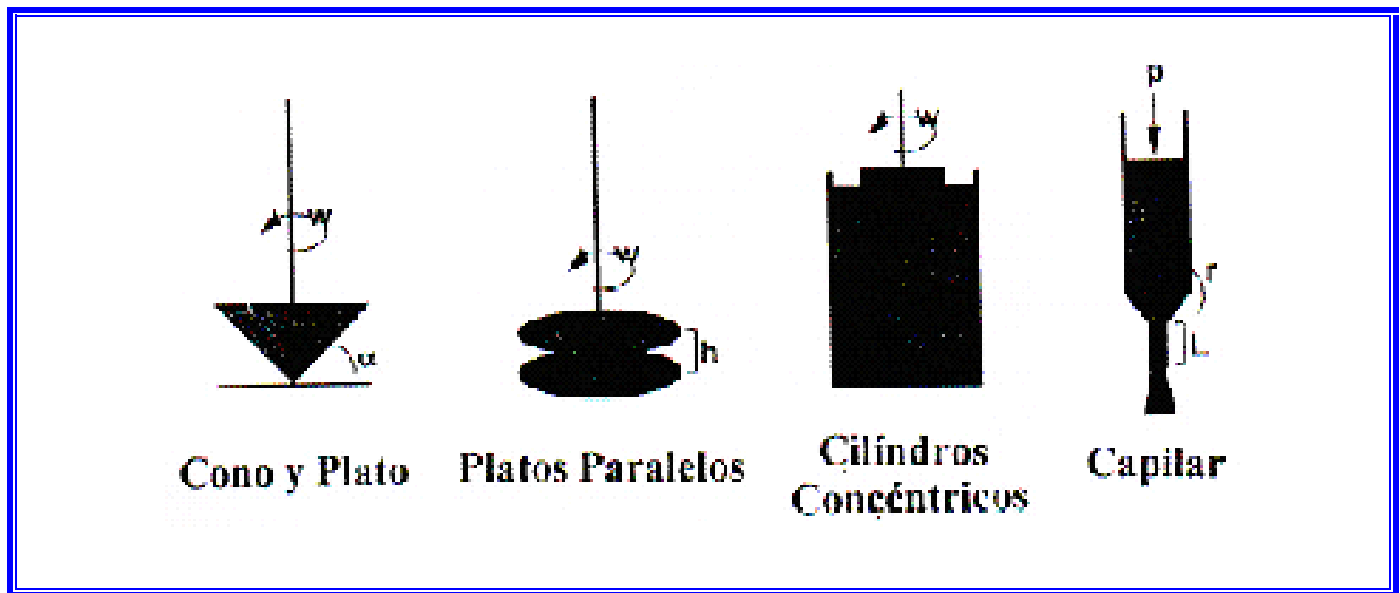
Medida del comportamiento reológico

Las propiedades reológicas de un material se miden utilizando instrumentos denominados reómetros. Tal vez los más populares sean los reómetros rotacionales. Pueden utilizarse dos tipos diferenciados de reómetros rotacionales para medir dichas propiedades.

- El primero es variar la deformación, o la velocidad de deformación, y medir el esfuerzo resultante. Este tipo de instrumentos se denominan instrumentos de deformación controlada.
- El segundo es aplicar un esfuerzo a la muestra y medir la deformación, o velocidad de deformación, resultante. Este tipo de instrumentos es de diseño más moderno y especial para mediciones a muy bajas velocidades de cizalla.

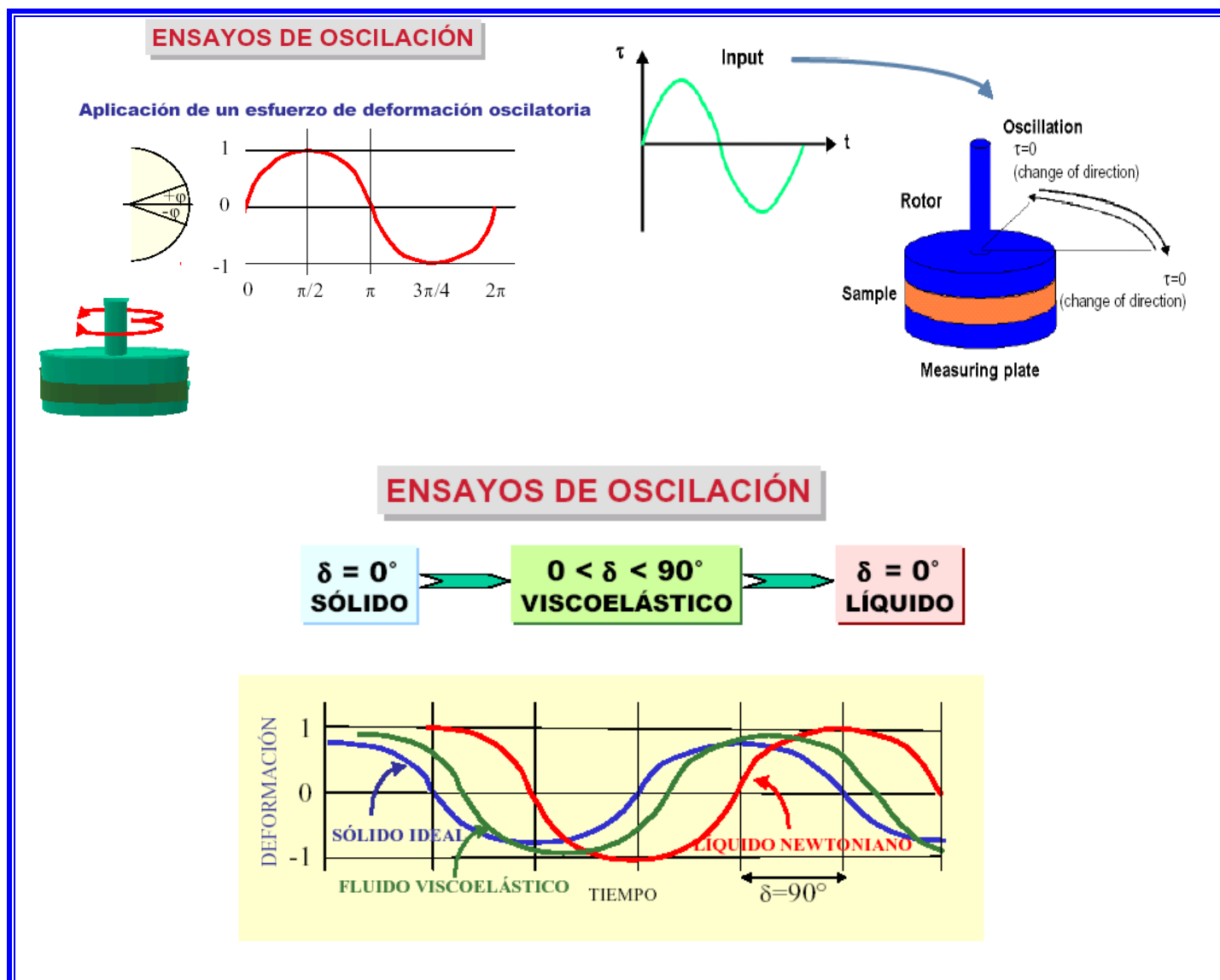
Las propiedades reológicas de los materiales se miden con geometrías de tipo estándar que producen una deformación similar a la que se obtiene en cizalla simple. Algunas de las geometrías comunes en este tipo de reómetros se pueden ver en la figura.

Figura 18: Geometrías para la medida de propiedades reológicas



- El cono y plato es uno de los diseños más populares, ya que aplica una velocidad de cizalla uniforme a toda la muestra. Esta situación no se cumple en el caso de la geometría de platos paralelos, donde existe una variación de velocidad de cizalla a través del hueco de medida.

Figura 19: Ensayos de oscilación con una geometría de platos paralelos



Ambas geometrías presentan algunos problemas que pueden distorsionar las medidas reológicas. Sin embargo, es importante destacar que estos problemas son mucho más importantes en el caso de la geometría cono y plato. Entre los efectos se incluyen flujos secundarios en el espacio donde se ubica la muestra y movimientos de la muestra fuera del reservorio donde se encuentra, como consecuencia de fuerzas centrífugas y /o viscoelásticas. Este tipo de efectos constituye un problema real, especialmente en aquellos compuestos que pierden disolvente a través de la evaporación. Además, el escasísimo



espesor de muestra en el centro del cono puede ser una limitación. Por esta razón, el uso de la geometría de cono y plato se suele limitar a valores bajos y medios de velocidad de cizalla (0.1 - 100 1/s), mientras que el diseño de platos paralelos puede alcanzar velocidades de cizalla algo mayores.

- Otra geometría común es la de cilindros concéntricos. Si la distancia entre los dos cilindros concéntricos es pequeña ($r_1/r_2 > 0.95$), la velocidad de cizalla será uniforme a través de toda la muestra.

En este tipo geometría, los efectos de las fuerzas centrífugas son menos importantes que en el caso de la geometría de cono y plato. Al ser menor la exposición al aire, también puede controlarse la evaporación del solvente. El rango de velocidad de cizalla cubierto por este tipo de equipos es más amplio.

- Un tipo diferente de reómetro es el capilar. En este tipo de reómetros, el fluido es forzado a pasar a través de un conducto de pequeño diámetro. Uno de los problemas más frecuentes de este tipo de reómetros es que la fuerza de cizalla aplicada no es uniforme y la medición de la viscosidad debe ser corregida teniendo en cuenta varios factores, tales como aquellos relacionados con el efecto de entrada y salida del capilar, deslizamiento en las paredes y un comportamiento no newtoniano. Los reómetros capilares permiten alcanzar velocidades de corte extremadamente altas.

Si se estudia el caso de una pintura, la formulación experimenta una variada gama de velocidades de cizalla durante su uso, desde aquellas que son extremadamente pequeñas (sinéresis, nivelación) hasta las relacionadas con los diferentes tipos de aplicación (pincel, rodillo, spray, etc.) Esto indica que difícilmente se puede cubrir todo el rango de velocidades de cizalla utilizando sólo un reómetro. Por consiguiente, deben combinarse reómetros distintos para poder obtener el perfil reológico completo de una pintura. La tabla siguiente resume alguna de las características de los diferentes tipos de reómetros.

Tabla 2: Características reométricas, mediciones

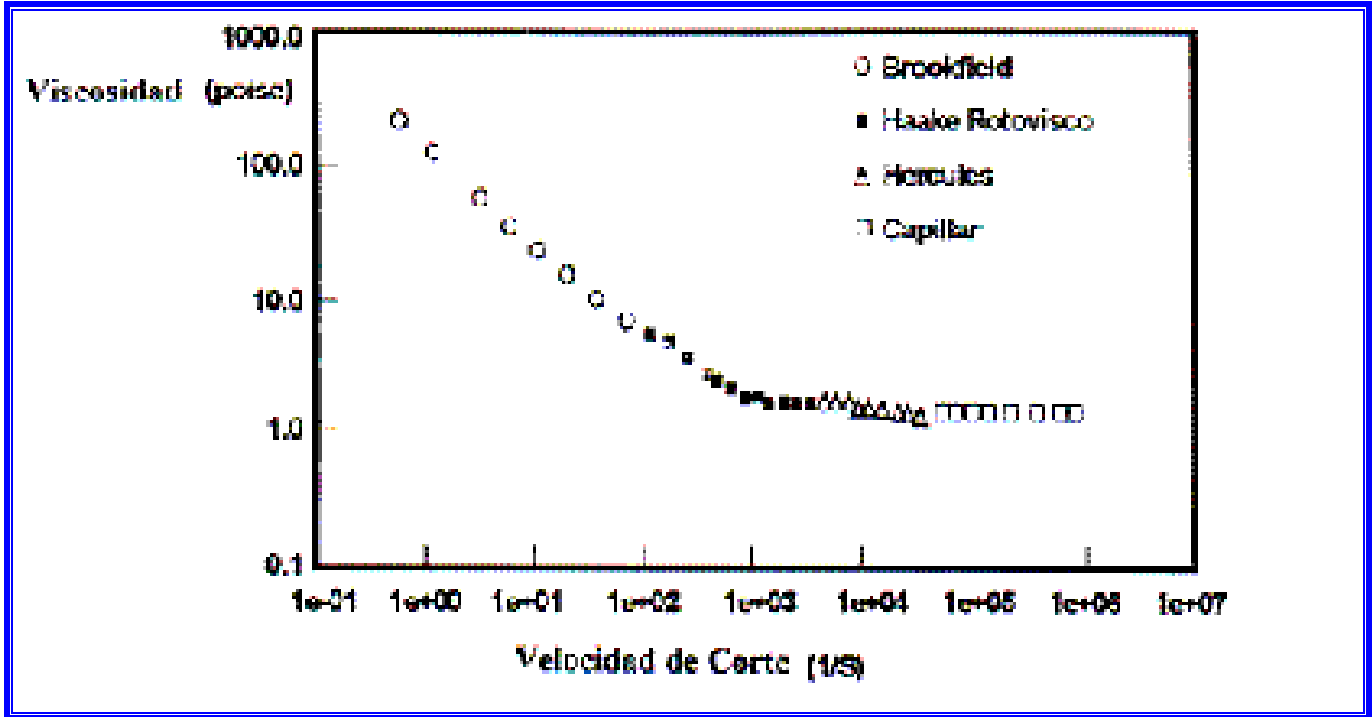
Nombre	Geometría
Brookfield	Disco rotatorio
Haake	Cono y Plato
Physica	Platos paralelos
Ferranti-Shirley	Cilindros concéntricos



Reometrics	
Hércules	Cilindros concéntricos
Antón Parr ACAV Eklund	Capilar

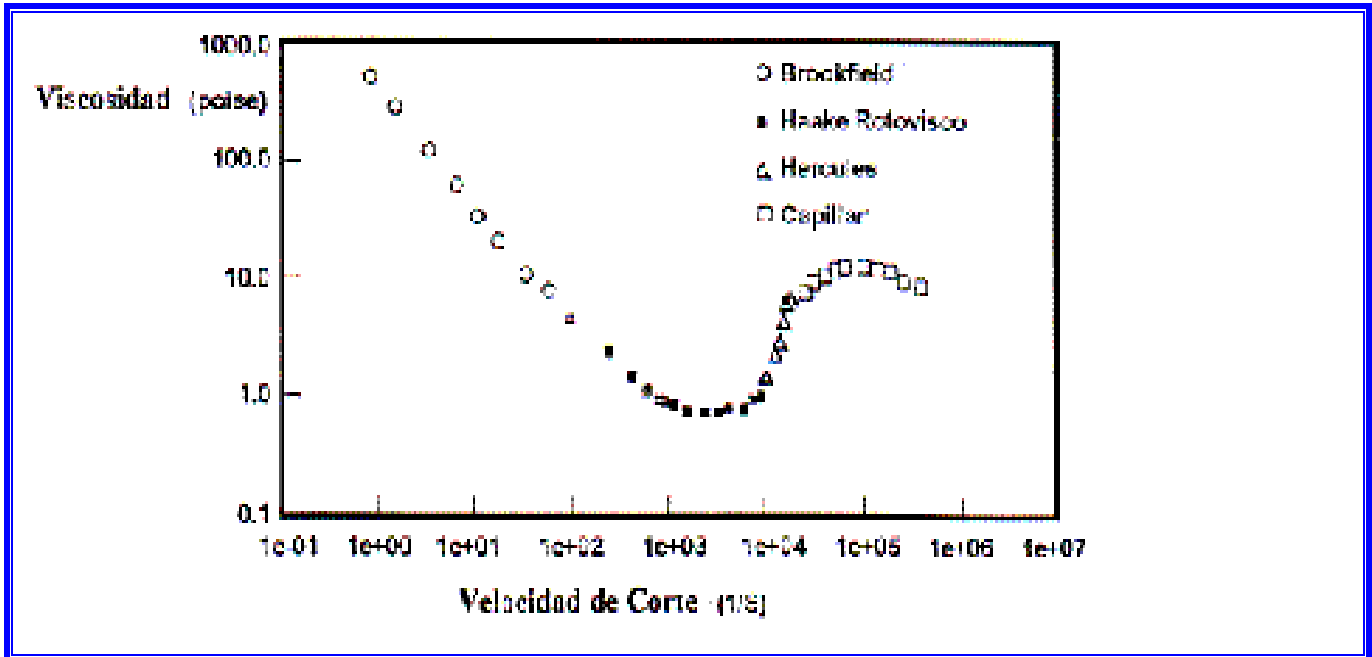
En la siguiente figura se puede observar que datos obtenidos con una muestra de pintura en diferentes reómetros y a diferentes velocidades de cizalla pueden ser combinados para dar una curva de flujo única en un intervalo mucho más amplio de velocidades de cizalla. Así, la velocidad de cizalla está comprendida entre 0,5 y $1 \cdot 10^6$ 1/s. En este caso, el reómetro Brookfield fue usado para bajas velocidades de cizalla, el reómetro Haake para velocidades de cizalla intermedias y el reómetro Hércules para velocidades de cizalla altas. Finalmente un reómetro capilar Anton Parr se usó para velocidades de cizalla extremadamente altas. La figura muestra la curva de flujo de una pintura con muy alta viscosidad a baja velocidad de cizalla, lo cual indica una pobre nivelación y un comportamiento cercano al newtoniano a altas velocidades de cizalla. El comportamiento pseudoplástico se debe a la ruptura de la estructura del material a medida que se incrementa la velocidad de cizalla. Las partículas de pigmento se orientan en capas paralelas. Cuando este proceso se completa, el fluido tiene un comportamiento muy cercano al newtoniano.

Figura 20: Ensayos de flujo viscoso de una pintura, realizados con distintos reómetros



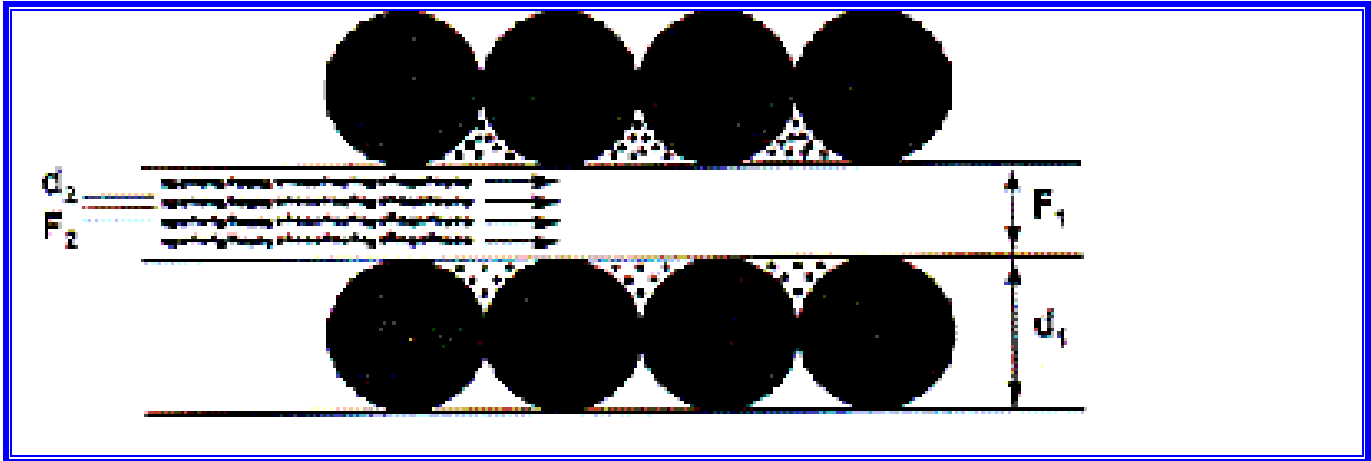
La figura siguiente ilustra un comportamiento dilatante para una formulación de pintura de alto contenido en sólidos. Este tipo de comportamiento es indeseable en pinturas. Una vía para reducir la dilatancia en pinturas es la reducción en el contenido en sólidos. Otra forma de reducir este fenómeno indeseable es ampliar la distribución de tamaños de partícula.

Figura 21: Ensayos de flujo viscoso de una pintura con alto contenido en sólidos



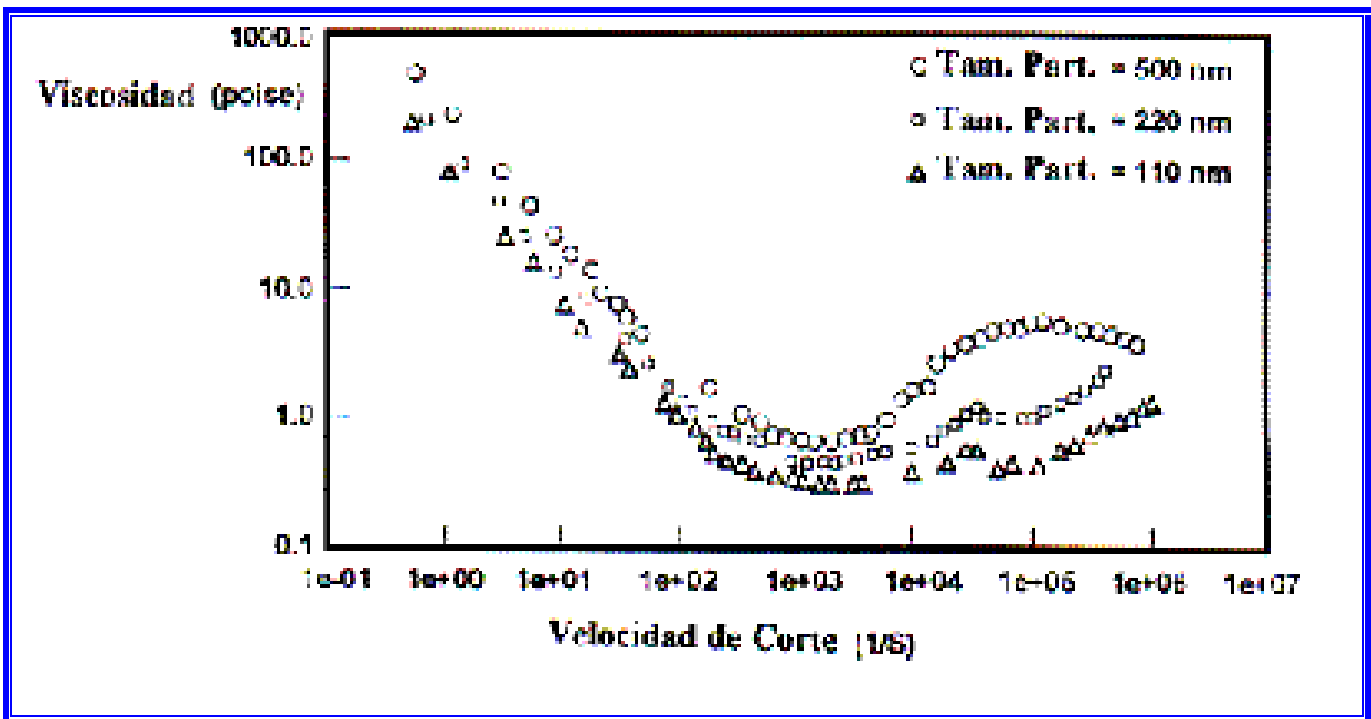
En la siguiente figura se ilustra este fenómeno, donde se ve que partículas más pequeñas se alojan entre las partículas grandes, actuando como rodamientos y provocando la lubricación de las partículas grandes, con lo que se favorece el flujo.

Figura 22: Efecto del tamaño de partícula en pinturas



La figura siguiente muestra cómo la disminución del tamaño de partícula del ligante también disminuye la dilatancia del sistema.

Figura 23: Tamaño de partícula, influencia en la dilatancia



El espesante ejerce un efecto importante en la zona de baja velocidad de cizalla, mientras que la distribución de tamaño de partícula centra su influencia en la zona de alta velocidad de cizalla. Los niveles de sólidos de la pintura tienen influencia en ambas zonas.



2.2. Dispersiones coloidales y no coloidales en el campo industrial

El término coloide deriva del griego, significando goma o cola. Fue aplicado, por el químico inglés Thomas Graham (1850), a polipéptidos como la albúmina y la gelatina, a las gomas vegetales acacia, almidón y dextrina, y a compuestos inorgánicos como los hidróxidos metálicos gelatinosos. Estos compuestos no cristalizaban y se difundían muy lentamente cuando se disolvían o se dispersaban en agua.

Las dispersiones coloidales, en realidad, son pseudosoluciones porque son dispersiones de partículas que tienen un tamaño entre la décima y milésima de micra y que están dispersas en un vehículo o fase continua. Hay una fase interna, dispersa o discontinua, en una fase externa, dispersante o continua.

Estas partículas por su tamaño le confieren al sistema propiedades que le son típicas y características, como pueden ser las propiedades cinéticas, ópticas y eléctricas.

Clasificación de los sistemas dispersos

1. Desde el punto de vista estructural

➤ Sistemas incoherentes

Los **sistemas incoherentes** están formados por dos fases bien definidas, una de ellas la fase dispersante, externa o continua, y la otra la fase dispersa, interna o discontinua. Esta última fase puede encontrarse en forma de partículas sólidas como en las dispersiones coloidales y suspensiones o en forma de gotitas en el caso de las emulsiones.

➤ Sistemas coherentes

Los **sistemas coherentes** están formados por dos fases entremezcladas y estabilizadas por mecanismos físico-químicos como sucede en los geles. Las partículas dispersas contactan entre sí, formando una estructura tridimensional en las que ambas fases se interpenetran proporcionando al sistema propiedades físico-químicas y reológicas específicas.

2. De acuerdo al estado físico de la materia

Pueden existir sistemas dispersos de (ver tabla):

Tabla 3: Tipos de dispersiones y ejemplos

Fase dispersa (similar al soluto)	Fase dispersante (similar al disolv)	Nombre común	Ejemplos
Sólido	Sólido	Sol sólido	Algunas aleaciones como acero, plásticos pigmentados
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Queso, mantequilla, jalea
Gas	Sólido	Espuma sólida	Goma, esponja, piedra pómez
Sólido	Líquido	Soles y geles*	Pinturas y lodos
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, crema, mayonesa
Gas	Líquido	Espuma	Espuma de afeitar, espuma de cerveza
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, virus aéreos
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla, nubes, spray de aerosol
*Los geles son soles en los que las partículas sólidas forman una estructura semirrígida que impide que fluyan. Un flan es inicialmente un sol, cuando se mezclan los ingredientes, pero es un gel después de enfriarlo.			

2.3. Las dispersiones coloidales:

Los coloides se clasifican en función del grado de atracción que hay entre la fase dispersa y el medio dispersante.

- Si el medio dispersante es un líquido; estos sistemas coloidales se llaman **soles**. Estos soles se pueden dividir en dos categorías:
 - **Liófbos** : (del griego: aversión al líquido) Poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante.
 - **Liófilos**: (del griego: afición al líquido) Gran atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante.
- Si el medio dispersante es agua, como en la mayoría de los sistemas se denominan:
 - **Hidrófbos**: (aversión al agua)

➤ **Hidrófilos:** (afición al agua)

Tabla 4: Dispersiones coloidales en medio acuoso

Hidrófobo	Hidrófilo
	Viscosidad superior a la del disolvente.
No modifican la tensión superficial del disolvente.	Tensión superficial un tanto menor a la del disolvente.
Alta sensibilidad a los electrolitos que influyen sobre la carga eléctrica que circunda a la partícula.	Poca sensibilidad frente a los electrolitos, por lo cual no modifica mayormente su aspecto por agregado de sales.
Inestabilidad por efecto de la diálisis, por eliminación de los electrolitos.	Más estables con el tiempo (por su gran hidrófila y carga eléctrica); no separan la fase dispersa.
Presentan efecto Tyndall (debido a la diferencia en el índice de refracción de la fase dispersa y dispersante)	Efecto Tyndall poco notable.
Forman por separación sólidos que son difíciles de resuspender en agua (coloides irreversibles)	Por pérdida de agua, pueden formar geles, pero son fácilmente redispersables (coloides reversibles o emulsoides)
Presentan una gran superficie al medio de dispersión, lo que determina una conducta especial de estas partículas. No atraviesan membranas. Presentan movimiento Browniano.	Poca resistencia frente a bacterias y hongos, por lo que se requiere agregar un conservador.



Puede llegar a confusión la diferenciación entre los términos disolución, dispersión coloidal y suspensión, aunque cada uno tiene características que lo diferencian de los demás.

Tabla 5: Comparación entre las disoluciones, las dispersiones coloidales y las suspensiones

Disoluciones	Dispersiones coloidales	Suspensiones
Todas las partículas son del tamaño de los átomos, iones o pequeñas moléculas (1-10 Å)	Las partículas de al menos uno de los componentes son grandes grupos de átomos, de iones o de pequeñas moléculas (10-10000 Å)	Las partículas de al menos uno de los componentes pueden ser vistas con un microscopio de baja resolución (>10000Å)
Homogéneas	Homogéneas, pero en el límite	No homogéneas
Transparentes; no presentan efecto Tyndall	A menudo opacas; pueden ser transparentes pero presentan efecto Tyndall	No transparentes
Estables a la gravedad	Menos estables a la gravedad; el movimiento Browniano evita deposición de las partículas	Inestables a la gravedad; las partículas se depositan
No separables por filtración	No separables por filtración	Separables por filtración

Efecto Tyndall: las partículas coloidales son pequeñas para ser vistas en el microscopio. Existen métodos ópticos para ponerlas en evidencia; consiste en hacer pasar un haz de luz intenso a través de un medio ópticamente claro. Las soluciones verdaderas son óptimamente claras, en cambio las dispersiones coloidales dispersan la luz produciendo el efecto Tyndall.

2.4. Aplicaciones

En el campo industrial se encuentran gran cantidad de aplicaciones para las dispersiones coloidales. Esto depende principalmente a la naturaleza de las partículas predominantes.



Arcillas

Dado el pequeño tamaño de partícula de las arcillas, las suspensiones de arcillas en agua son de naturaleza coloidal y las dispersiones coloidales se caracterizan por la tendencia de sus partículas a agregarse.

Se pueden destacar las aplicaciones de las arcillas, que presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen, compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos, formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos, siendo su estructuración y sus uniones a unos u otros elementos lo que determina sus características finales. El término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula. En este sentido, se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 μm . Según esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2 μm . Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- ❖ Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm)
- ❖ Su morfología laminar (filosilicatos)
- ❖ Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Aunque no todas las arcillas se utilizarán como dispersiones coloidales en la industria, se puede ver la gran cantidad de aplicaciones de los filosilicatos:

- *Arcillas comunes:* se da en el campo de la cerámica de construcción (tejas, ladrillos, tubos, baldosas...), alfarería tradicional, lozas, azulejos y gres. Son, así mismo, utilizadas en la manufactura de cementos, como fuente de alúmina y sílice, y en la producción de áridos ligeros (arcillas expandidas)
- *Caolín:* se usa para porcelana fabricada basándose en pastas cerámicas ricas en caolín. Los principales usos a los que se destina en la actualidad son:
 - Fabricación de papel, se usa tanto como carga, como para proporcionarle al papel el acabado superficial o estucado.



- Cerámica y refractarios
- Otros usos, en menores proporciones, en otras industrias:
 - Como carga más económica sustituyendo a las resinas en pinturas, aislantes, caucho.
 - Como carga de abonos, pesticidas y alimentos de animales.
 - La industria química consume cantidades importantes de caolín en la fabricación de sulfato, fosfato y cloruro de aluminio, así como para la fabricación de zeolitas sintéticas.
 - A partir del caolín calcinado se obtienen catalizadores y fibras de vidrio.
 - La industria farmacéutica utiliza caolín como elemento inerte en cosméticos y como elemento activo en absorbentes estomacales.
- *Bentonitas*: son muy numerosos los usos industriales de las bentonitas, tanto que resulta difícil enumerarlos todos. Los más importantes son:
 - Arenas de moldeo, que están compuestas por arena y arcilla, generalmente bentonita, lo que proporciona cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el moldeo y mientras se vierte el material fundido.
 - Lodos de perforación. Este es uno de los mercados más importantes de las bentonitas.
 - Pelletización. Se usa la bentonita como agente aglutinante en la producción de pellets del material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración.
 - Absorbentes. La elevada superficie específica de la bentonita le confiere una gran capacidad tanto de absorción como de adsorción. Debido a esto se emplea en decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos.
 - Soporte de productos químicos, como por ejemplo herbicidas, pesticidas e insecticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico.
 - Material de sellado, en depósitos de residuos tanto tóxicos y peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad.
 - Material impermeabilizante y contenedor en los siguientes campos:



- Como contenedores de aguas frescas: estanques y lagos ornamentales, campos de golf, canales...
 - Como contenedores de aguas residuales: efluentes industriales (balsas)
 - En suelos contaminados: cubiertas, barreras verticales.
 - En el sellado de pozos de aguas subterráneas contaminadas.
 - En depósitos de residuos radiactivos: repositorios subterráneos, sellado de fracturas en granitos, etc.
- Ingeniería Civil. Se utiliza para cementar fisuras y grietas de rocas, absorbiendo la humedad para impedir que ésta produzca derrumbamiento de túneles o excavaciones, para impermeabilizar trincheras, estabilización de charcas, etc. Para que puedan ser utilizadas han de estar dotadas de un marcado carácter tixotrópico, viscosidad, alta capacidad de hinchamiento y buena dispersabilidad.
 - Las bentonitas sódicas o cálcicas activadas son las que presentan las mejores propiedades para:
 - Creación de membranas impermeables en torno a barreras en el suelo, o como soporte de excavaciones.
 - Prevención de hundimientos. En las obras, se puede evitar el desplome de paredes lubricándolas con lechadas de bentonita.
 - Protección de tuberías: como lubricante y rellenando grietas.
 - En cementos: aumenta su capacidad de ser trabajado y su plasticidad.
 - En túneles: ayuda a la estabilización y soporte en la construcción de túneles. Actúa como lubricante (un 3-5 % de lodo de bentonita sódica mantenida a determinada presión soporta el frente del túnel)
 - En tomas de tierra: proporciona seguridad en el caso de rotura de cables enterrados.
 - Transporte de sólidos en suspensión.
 - Alimentación animal. Ha cobrado importancia, en los últimos tiempos, su utilización como ligante en la fabricación de alimentos pelletizados para animales. Se emplea en la alimentación de pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos y ganado vacuno, fundamentalmente. Actúa como ligante y sirve de soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y de otros aditivos. La bentonita tiene una doble misión: actúa como



promotor del crecimiento y como atrapador de toxinas. Esto se debe a que el alimento mezclado con bentonita, debido a su gran capacidad de adsorción, permanece más tiempo en la zona intestinal, la arcilla adsorbe el exceso de agua, y hace que los nutrientes permanezcan más tiempo en el estómago, siendo mayor su rendimiento (mayor producción). Por otro lado adsorben toxinas, no pudiendo éstas, por tanto, atravesar las paredes intestinales. La mayor adsorción de agua de los nutrientes, además, hace que los excrementos sean menos húmedos, así los lechos permanecen más tiempo limpios y se reduce la probabilidad de epidemias y la proliferación de moscas y parásitos.

- Catálisis, son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc.
- Industria farmacéutica. Desde hace tiempo las arcillas se vienen usando como excipiente por la industria farmacéutica. Debido a que no son tóxicas, ni irritantes, y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano, se utilizan para la elaboración de preparaciones tanto de uso tópico como oral. Se utiliza como adsorbente, estabilizante, espesante, agente suspensor y como modificador de la viscosidad. Su principal uso es la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones. Cuando se usa como parte de una preparación oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes, o puede ralentizar la liberación de ciertos fármacos catiónicos (la hectorita y la saponita se utilizan como fármacos o drogas retardantes) Como en el resto de los excipientes, las cantidades que se requieren son pequeñas.
- Otros usos:
 - En la industria de detergentes, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.
 - Para la fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, plásticos, cosméticos, se utilizan arcillas organofílicas, capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos, y utilizarse, por lo tanto, como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes.



- Para desarrollar el color en leucocolorantes, en papeles autocopiativos, se utilizan bentonitas activadas con ácido.
 - En agricultura, para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos. Así mismo se utilizan esmectitas sódicas para recubrir ciertos tipos de semillas, de forma que su tamaño aumente, y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.
 - En la obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desalinización de aguas.
- *Pallogorskita y Sepiolita:* Las arcillas con pallogorskita o sepiolita como mineral mayoritario son raras. Son arcillas conocidas desde antiguo. Los Mayas fabricaban el azul Maya con pallogorskita. La sepiolita se ha utilizado desde antiguo para fabricar pipas (pipas de espuma de mar) Además, entre 1735 y 1808, se preparaba con sepiolita de Vallecas la pasta de la famosa porcelana del buen Retiro. Los usos de estas dos sustancias son consecuencia de sus propiedades reológicas, tixotropía, alta superficie específica, baja capacidad de cambio y, sobre todo, su levado poder absorbente. Por ello se utilizan:
- Como absorbentes, para lechos de animales, suelos, etc.
 - Como soporte en aerosoles y aerogeles para pesticidas y fertilizantes.
 - Por sus propiedades adsorbentes, en la purificación de productos de petróleo, azúcar, etc.
 - En procesos de filtración, floculación y clarificación.
 - Por sus propiedades reológicas, en lodos de perforación con base de agua salada, farmacia, pinturas, resinas, cosmética.
 - En cerámica y aislantes.
 - En nutrición animal.

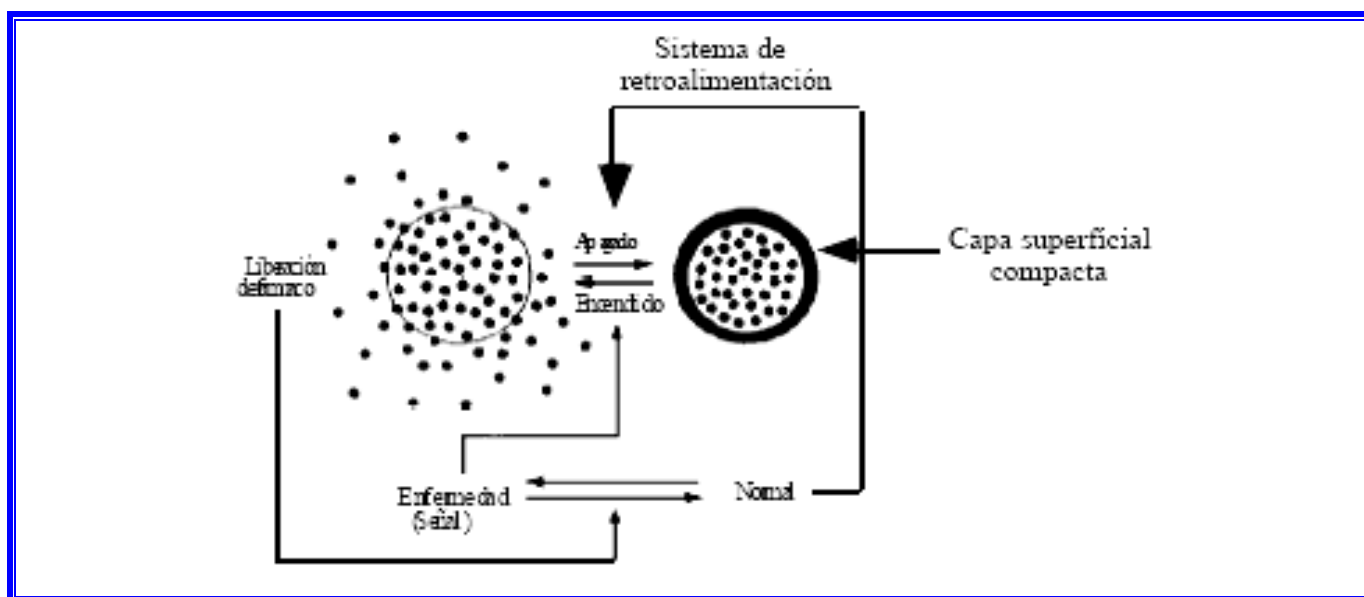
Hidrogeles

Otro amplio espectro de actuación es el de los hidrogeles

- Hidrogeles termosensibles: En la última década, se han sintetizado diferentes tipos de hidrogeles que son sensibles a los cambios de temperatura. Se ha visto que la variación de cualquiera de este parámetro provoca en el material cambios estructurales interesantes, fundamentalmente por su potencial aplicación en biomedicina. Un ejemplo de aplicación de hidrogeles termosensibles:

- Fabricación de sistemas inteligentes de liberación de fármacos. Estos sistemas dependen de la temperatura del paciente en los que se ha implantado el hidrogel. Cuando la temperatura corporal rebasa un determinado valor (aumento de la temperatura), el hidrogel libera el fármaco, que comienza a actuar para restaurar la temperatura del paciente. Una vez reestablecida la temperatura corporal a valores normales, la salida del fármaco de la matriz polimérica disminuye drásticamente o incluso se inhibe completamente debido a que el hidrogel recupera su volumen inicial. Un ejemplo de esta utilización es la liberación de la indometacina a partir de hidrogeles de poli(N-isopropil acrilamida-co-metacrilato de butilo).

Figura 24: Mecanismo de liberación de fármacos

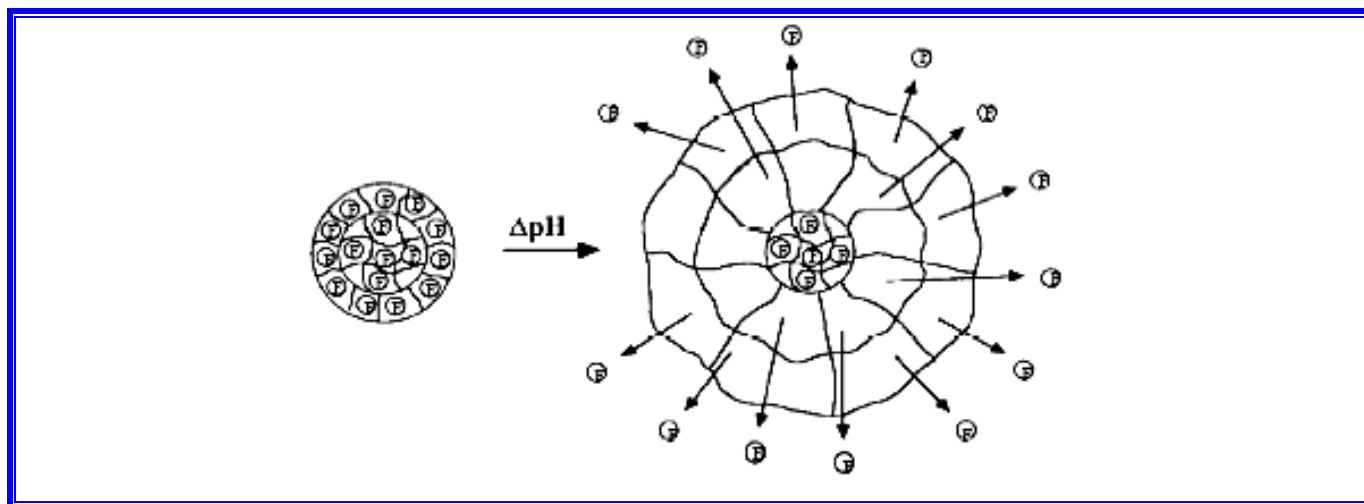


- Hidrogeles sensibles a los cambios de pH: Si un hidrogel posee grupos funcionales ionizables, es muy probable que sea sensible a los cambios del pH del medio. Por el contrario, si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable el pH no tiene ningún efecto sobre su hinchamiento. El pH afecta a algunos hidrogeles de forma similar que la temperatura. Una determinada variación del pH del medio hace que el hidrogel se hinche, lo



que conlleva un aumento del tamaño de los poros de la red polímera, lo que facilita la migración de las moléculas de fármaco hacia el exterior del hidrogel (liberación).

Figura 25: Sistema de liberación en hidrogeles sensibles al pH



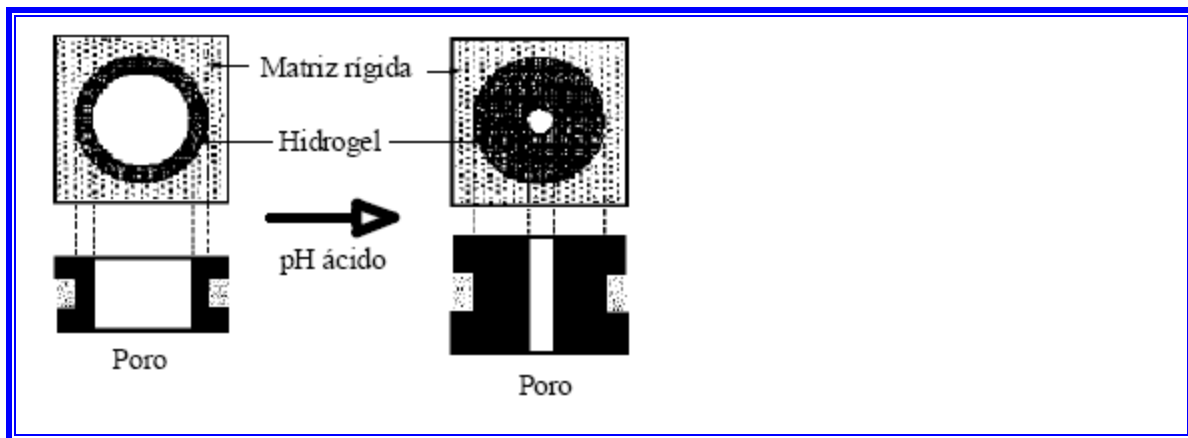
Este aumento, casi exponencial, del grado de hinchamiento en este tipo de hidrogeles los hace interesantes en aplicaciones como la fabricación de filtros y biosensores. Cuanto mayor es el pH, más elevado es el porcentaje de hinchamiento que experimenta el hidrogel. Este comportamiento es muy interesante, ya que permite la utilización de un mismo hidrogel para diferentes aplicaciones.

Tabla 6: Grupos sensibles a los cambios de pH

Grupos aniónicos	Grupos catiónicos
-COO ⁻	-COO ⁻
-OPO ₃ ⁻	-OPO ₃ ⁻
-OSO ₃ ⁻	-OSO ₃ ⁻
-SO ₃ ⁻	-SO ₃ ⁻
-OCS ₂ ⁻	-OCS ₂ ⁻
-OPO ₃ ²⁻	-OPO ₃ ²⁻
-PO ₃ ²⁻	-PO ₃ ²⁻
PO ₂ ²⁻	PO ₂ ²⁻
-SiO ₂ ²⁻	-SiO ₂ ²⁻

Fabricación de membranas de filtración de diámetro de poro variable con el pH, como se muestra en la Figura. Dependiendo del grado de hinchamiento que experimente el hidrogel con el pH, se podrían construir dispositivos con diámetros internos muy pequeños e incluso nulos, útiles para determinadas aplicaciones, tales como válvulas de cierre inteligentes, control de flujo de fluidos, microbombas que operen sin necesidad de energía eléctrica, etc.

Figura 26: Sistema de membrana con hidrogeles sensibles al pH



➤ *Efecto de las sales en el hinchamiento:* La presencia de sales en el medio en el que se encuentre un hidrogel influye considerablemente en su hinchamiento, dependiendo del tipo de sal de que se trate. En general, se observa que un hidrogel se deshincha cuando:

- la actividad del agua disminuye (todos los hidrogeles)
- el hidrogel pierde grupos ionizables
- los grupos iónicos del hidrogel se apantallan
- se forman enlaces iónicos entre el hidrogel e iones polivalentes.

Por otra parte, se observa un hinchamiento en el hidrogel si se impide la formación de enlaces intermoleculares entre los grupos iónicos del hidrogel y los iones del medio.

➤ *Hidrogeles superabsorbentes:* Los hidrogeles superabsorbentes juegan un papel muy importante, en cuanto a aplicaciones, como absorbentes de fluidos corporales y en productos para la higiene personal

- Compresas para mujeres
- Pañales para bebés y personas adultas afectadas de problemas de incontinencia urinaria.



Se han encontrado otras muchas e interesantes aplicaciones

- en la agricultura y la horticultura
- juegos para niños
- comunicaciones
- sellantes
- desecantes industriales
- aparatos de aire acondicionado
- nieve artificial
- aplicaciones biomédicas (liberadores de fármacos, biosensores, músculos artificiales), etc.

Los hidrogeles superabsorbentes de interés comercial son generalmente sales sódicas del ácido poliacrílico entrecruzado y copolímeros de este ácido con almidón.

Estos superabsorbentes son estructuras entrecruzadas de carácter iónico, ya que poseen sustituyentes con grupos ionizables.

El coste de fabricación de un material superabsorbente no es muy elevado, aunque sí lo son la tecnología y el procesado de estos compuestos, sobre todo cuando se quieren conseguir unas determinadas propiedades.

➤ *Superdesecantes:* Los hidrogeles superdesecantes están actualmente sustituyendo a los desecantes convencionales. Es importante:

- a) La velocidad de absorción, que depende de la naturaleza del líquido.
- b) La cantidad de líquido que puede absorber y la naturaleza química de los monómeros que constituyen el hidrogel.
- c) La forma, el tamaño y la distribución de las partículas. En general, pequeñas partículas con una elevada relación superficie/volumen favorecen la velocidad de absorción.
- d) El porcentaje de fracción soluble o parte de polímero que no está unida directamente a la red del hidrogel.
- e) En los modernos materiales superabsorbentes se ha ido reduciendo cada vez más el porcentaje de algodón. Además de que esto permite mejorar sus características mecánicas y absorbentes, se pueden fabricar compresas más delgadas y utilizar menos cantidad de materias primas.

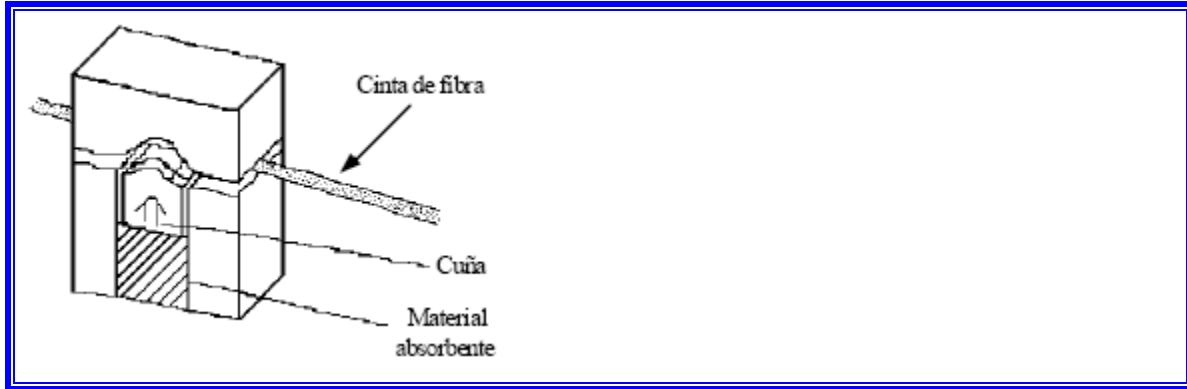
- f) Otro parámetro de interés en este tipo de material es la cantidad de monómero residual que contiene el hidrogel. Así, por ejemplo, en el caso de hidrogeles superabsorbentes de ácido poliacrílico, el contenido en monómero residuales ha disminuido de forma espectacular desde los valores de 1.600 ppm, que se admitían en 1983, hasta cerca de los 100 ppm en 1999.
- El gel de sílice es sustituido, debido a sus mejores prestaciones en la eliminación de la humedad ambiental, por el hidrogel superdesecante ácido poliacrílico.
 - Se emplean los hidrogeles superabsorbentes en la eliminación de amoníaco, lo cual es muy interesante cuando estos materiales se utilizan en la confección de pañales de niños, ya que permiten neutralizar el amoníaco de la orina.
- *Aplicaciones en la industria de las comunicaciones:* existen algunos problemas relacionados con la tecnología de la fibra óptica:
- a) Una eficaz unión de las fibras ópticas involucradas en el servicio.
 - b) Un adecuado mantenimiento durante el tiempo que estas redes presten servicio.

Las fibras ópticas experimentan procesos de degradación debido a una variada clase de esfuerzos que sufren durante su vida útil. Estos procesos de degradación se ven aumentados si, además, el material está expuesto al agua durante prolongados períodos de tiempo. Una parte sensible del sistema es la zona de unión de las fibras ópticas, debido a que en esas zonas la probabilidad de que se produzca un fallo como consecuencia de la entrada de agua aumenta en un factor de diez respecto a otras partes del sistema.

Recientemente se ha desarrollado un nuevo sistema que detecta de manera eficaz la entrada de agua en las fibras ópticas de los cables de transmisión.

Consiste en un sensor sensible al agua que utiliza hidrogeles superabsorbentes. El sistema sensor consiste básicamente en el empleo de un material absorbente (hidrogel) y una cuña móvil.

Figura 27: Sistema sensor con hidrogeles superabsorbentes



Cuando el agua penetra en el sistema, el hidrogel se hincha y la cuña se desplaza hacia arriba doblando la fibra, que está conectada a un detector óptico. El doblamiento de la fibra provoca en ésta una pérdida de su poder óptico, que es detectada con un refractómetro óptico como un cambio brusco de la potencia óptica del material.

- *Músculos artificiales:* Los sistemas que sufren cambios de forma y desarrollan fuerzas contráctiles en respuesta a estímulos externos se denominan sistemas mecano-químicos. Los sistemas mecano-químicos son los únicos sistemas artificiales conocidos capaces de convertir energía química directamente en trabajo mecánico y pueden ser de gran utilidad en determinadas condiciones extremas como, por ejemplo, bajo el agua (a grandes profundidades marinas) o en el espacio exterior, donde es difícil disponer de fuentes de energía.

Los sistemas mecano-químicos basados en geles poliméricos se clasifican, según el principio y el tipo de reacción que se establece en ellos, como:

1. Transferencia del ion de hidrógeno (músculo pH).
2. Intercambio iónico o formación de complejos.
3. Reacciones redox (músculo redox).
4. Isomerización estérica.
5. Transición de fase o transición orden-desorden.
6. Asociación o agregación polímero/polímero.
7. Procesos electrocinéticos.

En las décadas de los ochenta y noventa se han estudiado diversos sistemas mecano-químicos, entre los que se puede citar:

- los que se expanden o contraen cambiando su solubilidad y su grado de ionización,

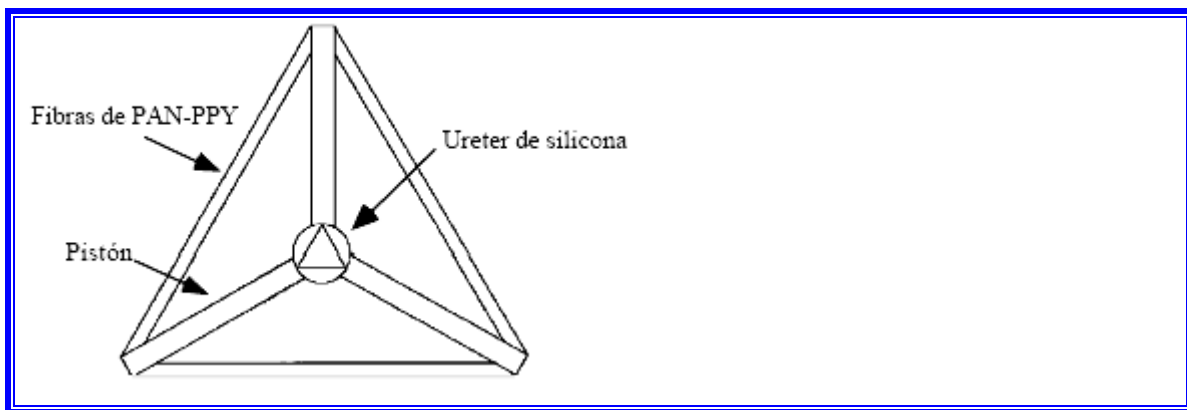
- fibras poliméricas que colapsan al cambiar la temperatura,
- polímeros que se contraen reversiblemente al aplicársele una corriente eléctrica o cuando son fotoirradiados, etc.

Los músculos artificiales que se están diseñando en la actualidad están hechos de materiales poliméricos que cambian de volumen (más de 1.000 veces) cuando se les aplica una corriente eléctrica de bajo voltaje (entre 0 y 1 voltios) Así, se relajan o contraen de modo más o menos similar a como lo hacen los músculos naturales.

Actualmente, ya es posible, empleando hidrogeles, lograr cambios de volumen muy elevados y convertir energía química o eléctrica en trabajo mecánico aproximadamente iguales a los del músculo humano (fuerzas de 100 N/cm^2 y velocidades de contracción del orden del segundo)

- Existe un esfínter artificial empleando un copolímero de poli(acrilonitrilo-co-pirrol) (PAN-PPY)

Figura 28: Esfínter artificial



- *Comportamiento contráctil:* existen determinados geles polielectrolíticos que experimentan cambios de forma y de tamaño cuando se les aplica una corriente eléctrica continua, observándose que la velocidad del cambio es proporcional a la variación de densidad del gel polimérico. Se aplican como:
 - Sistemas mecano-químicos capaces de levantar y descargar cargas automática y repetidamente.
 - Un aspecto interesante de estos hidrogeles es que la velocidad de contracción aumenta al hacerlo la carga. Aunque inicialmente disminuye la velocidad de

contracción al aumentar la carga, a partir de un cierto valor límite se observa el efecto contrario. Puede explicarse en función de una ionización espontánea de los grupos ionizables que produce un incremento espontáneo de la corriente eléctrica cuando el gel se estira. El dispositivo experimental es muy simple: se inserta en un hidrogel polielectrolítico, como el ácido poli(2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico) (PAPMS)], un par de electrodos conectados a un generador de corriente eléctrica continua. Cuando se hace pasar la corriente eléctrica a través del hidrogel, éste comienza a contraerse perdiendo en el proceso agua.

- Es muy importante el medio que se utiliza para hinchar el hidrogel. Cuando se emplea sólo agua, la velocidad con que el material pierde peso es muy rápida, comparada con los experimentos realizados a otras composiciones agua/etanol
- Se ha verificado experimentalmente que el material se contrae de forma muy acusada en las inmediaciones del ánodo, mientras que prácticamente varía muy poco cerca del cátodo.

➤ *Ferrogeles:* Actualmente se están investigando hidrogeles capaces de responder a las variaciones del campo magnético, originando una transición de fase. Estos compuestos se denominan ferrogeles y consisten en un hidrogel hinchado en un fluido férrico o fluido magnético, que es una dispersión coloidal de nanopartículas magnéticas. Su tamaño típico es de aproximadamente 10 nm, que exhiben comportamiento superparamagnético. En ausencia de un campo magnético los momentos de las nanopartículas magnéticas están orientadas al azar y el ferrogel no tiene un momento magnético neto. Si se le aplica un campo externo, los momentos magnéticos se alinean con el campo y se produce un momento magnético neto en el hidrogel. En ausencia de campo magnético externo, el ferrogel tiene un comportamiento mecánico similar a los de cualquier hidrogel que contenga en su interior partículas coloidales no magnéticas. Este comportamiento puede aprovecharse para inducir en el ferrogel cambios de forma (cambio de curvatura, elongación y contracción) cuando se aplica un campo magnético externo no-uniforme.

Se puede usar para:

- Diseñar sensores magnéticos blandos.



- Para simular movimientos de gusano.
- Diseñar membranas no permeables a metales.
- *Agricultura y horticultura:* los hidrogeles tienen un amplio espectro de aplicación en estos campos:
 - Retención de humedad y liberación de sustancias nutrientes (abonos).
 - Para realizar estudios de crecimiento de plantas en el laboratorio.
 - Para el transplante en terrenos "sin tierra".
 - Para analizar su efecto sobre el consumo de agua y nutrientes en suelos cuidadosamente mantenidos.
 - Utilización en terrenos desérticos para mantener la humedad.
 - Utilización en regiones montañosas, en las que las lluvias arrastran las sustancias necesarias para el desarrollo de cultivos, para la liberación controlada de sales orgánicas y abonos nitrogenados. En este tipo de aplicación es muy importante controlar el tamaño de las partículas del hidrogel. El diámetro de las partículas de hidrogel que se emplean en aplicaciones higiénicas, de las que se han tratado anteriormente, es del orden de los 300 μm , aunque en este caso es más útil emplear partículas mayores, con diámetros que oscilen entre 1 y 3 mm y pueden aplicarse en forma seca o hinchados.
- *Absorción de agua en mezclas binarias:* Con frecuencia es necesario eliminar el agua que puedan haber absorbido determinados compuestos orgánicos como, por ejemplo, los alcoholes. Ante este problema, los hidrogeles superabsorbentes pueden resultar muy eficientes a la hora de eliminar el agua absorbida por el líquido orgánico.
- *Nieve artificial:* La nieve artificial se prepara hinchando el hidrogel con una cantidad de agua 100 a 200 veces su masa y congelándolo "*in situ*". Una de las ventajas de emplear hidrogeles superabsorbentes para la construcción de pistas de ski artificiales es que se puede mantener con calidad a temperaturas relativamente altas ($\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$), mientras que con los sistemas convencionales esto no es posible.
- *Materiales compuestos superabsorbentes:* Desde hace poco tiempo se están utilizando los hidrogeles para fabricar materiales compuestos para su aplicación en la construcción.



Básicamente este tipo de material se prepara mezclando un hidrogel superabsorbente con un elastómero. Este tipo de mezcla no es fácil de preparar debido a que:

- a) El hidrogel tiene propiedades hidrófilas mientras que los elastómeros, en su mayoría, son hidrófobos.
- b) Es también importante que el tamaño de las partículas del hidrogel no sea demasiado grande.

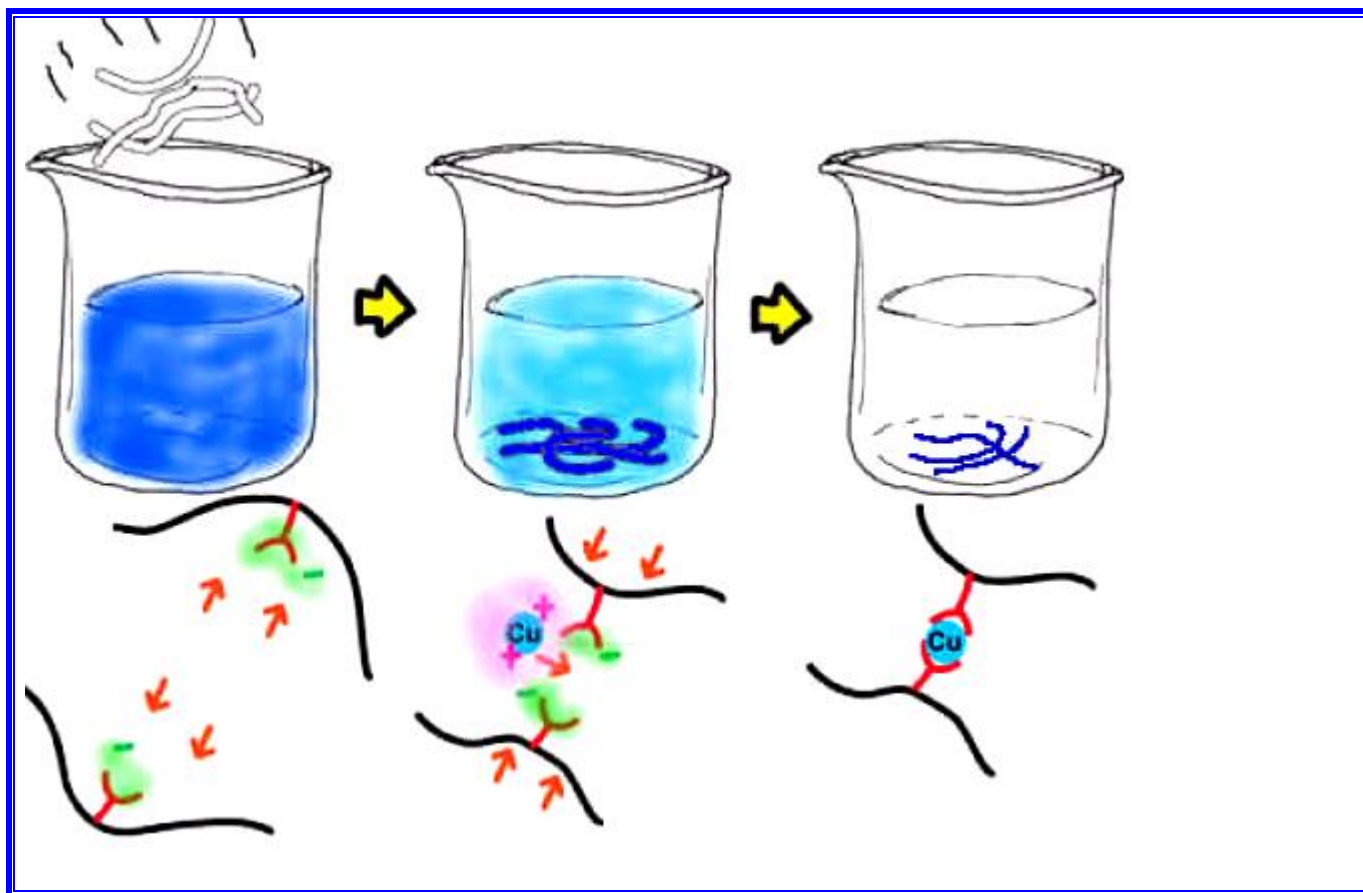
Este tipo de material se está empleando en:

- Las uniones de los bloques de hormigón de los túneles que se encuentran bajo el agua, de forma que cuando el material se hincha se sellan perfectamente los bloques y se impide la filtración de agua hacia el interior del túnel.
 - La construcción de túneles de metro y autopistas de diversos países de Europa. Un ejemplo reciente es el caso del Eurotúnel que une Inglaterra con el continente europeo.
- *Descontaminación medioambiental:* Procesos de adsorción-desorción de cationes metálicos. Se investiga la posibilidad de eliminación de cationes metálicos presentes en las aguas residuales empleando hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos. Se ha encontrado que, para un mismo hidrogel, el proceso de captura de los distintos cationes modifica considerablemente su morfología.

Se han investigado hasta el momento cationes como el Cu^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , etc. Asimismo, se están estudiando las condiciones necesarias para la desorción selectiva de los cationes capturados.

A diferencia de los hidrogeles polielectrolíticos, los no-iónicos son generalmente insensibles a la composición iónica del medio.

Figura 29: Eliminación de iones metálicos con un hidrogel



Se puede observar en la figura anterior que la cadena del hidrogel se une a los iones bivalentes del Cu y forma una estructura que, en este caso, precipita. En el caso de un compuesto como el alginato que es soluble en agua, se produciría la formación de una estructura que al final resultaría un gel.

- *Nanopartículas:* La eficacia de la administración de fármacos puede aumentarse de forma significativa empleando, como portadores, nanopartículas de polímeros hidrófilos reticulados. El grado de interacción, adhesión y asimilación de los fármacos, a partir de nanopartículas de diversos tamaños, parece incrementarse a medida que disminuye el tamaño de las partículas portadoras de los fármacos. Este grado de interacción y asimilación por parte del paciente puede aumentarse de forma notable mediante el empleo de nanopartículas preparadas con hidrogeles, sensibles a los cambios de pH o de temperatura.

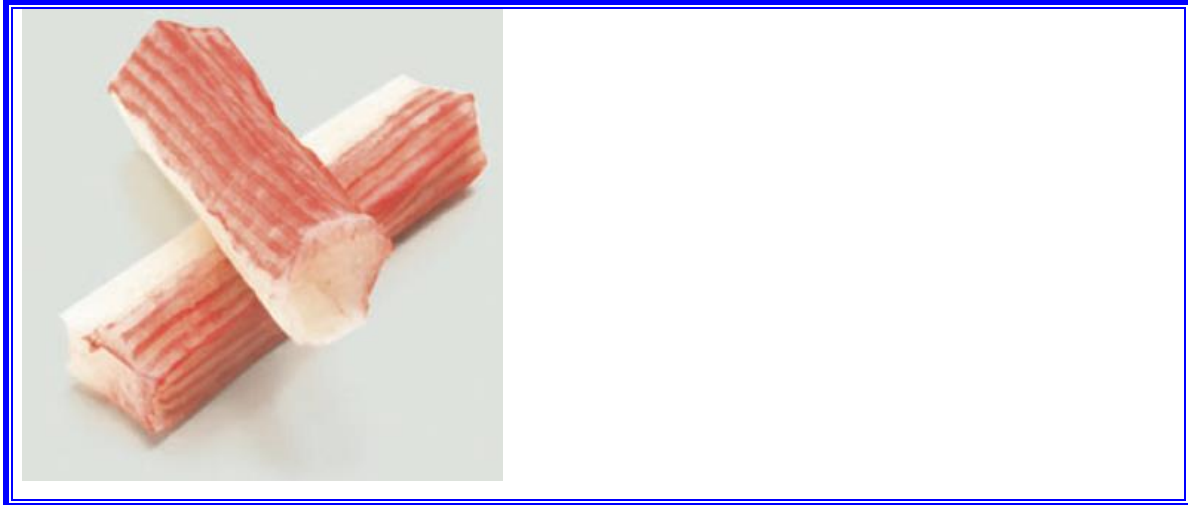


La mayor parte de los trabajos publicados corresponden a la síntesis, por polimerización en microemulsión inversa, de nanopartículas de poliacrilamida estabilizadas con el tensioactivo aniónico Aerosol OT (AOT = Sulfosuccinato de bis 2-etilhexil sodio)

También se han publicado trabajos en los que se copolimeriza acrilamida con monómeros mas hidrófilos como, por ejemplo, el ácido acrílico o el acrilato sódico. Este aspecto es importante debido a que el intervalo de temperatura de colapsamiento de los hidrogeles termosensibles como, por ejemplo, la poli(N-isopropilacrilamida) se puede modificar mediante la incorporación de otro monómero más hidrófilo.

- *Alimentación:* Las características de una proteína microfibrilar pueden ser modificadas al usar hidrocoloides. Pueden actuar modificando la estructura y otros como relleno y modificadores de la viscosidad.
1. Los hidrocoloides de vegetales se pueden agregar a la carne, las aves de corral y los pescados, mejorando sus características funcionales.
 2. El almidón es quizás lo mas comúnmente utilizado como ingrediente de relleno en los derivados de pescados. Aumenta la firmeza y la fuerza del gel.
 3. Otros hidrocoloides, como los caseinatos, mejoran las características mecánicas de los productos pesqueros.
 4. La elaboración del Surimi o Txaka es muy compleja. Los pescados se limpian y lavan varias veces para eliminar escamas, piel, vísceras, sangre e impurezas, y así obtener el músculo limpio, al que posteriormente se elimina el agua. Se obtiene así un gel o pasta (el surimi) que se mezcla con azúcares, sal y fosfatos que permiten que la carne procesada no pierda sus propiedades de gelificación y no se deteriore durante su congelación y almacenamiento. El surimi, de color blanco y con apenas sabor y olor, ya está listo para congelarse. Cuando no se congela, se deshidrata para su mejor conservación.

Figura 30: Gel de Txaka



5. Para fabricar los diversos sucedáneos de marisco se parte del surimi descongelado, que se combina con diferentes aditivos, según el producto a elaborar. Los más comunes son los aglutinantes (almidones, proteína de soja, caseinatos), que mejoran la textura, la hacen más estable y favorecen la retención de agua necesaria; los polifosfatos, para conseguir la textura adecuada; los potenciadores de sabor (glutamato monosódico E-621) que aumentan el sabor de los aromas utilizados para realzar la materia prima; los conservantes (sal, ácido sórbico) y los saborizantes y colorantes. La mezcla final se calienta hasta que adquiera la consistencia de gel que permite darle la forma deseada. El producto ya está listo para el envasado y refrigeración o congelación posterior.

No todos los hidrocoloides son compatibles con la carne y los pescados. Por ejemplo los alginatos, la goma xantana y las pectinas altas de metoxilo tienen un efecto desestructurador sobre los geles de surimi.

➤ *Otras aplicaciones:* Además de los hidrogeles mencionados anteriormente,

6. La SunTek Corporation (USA) ha desarrollado "ventanas inteligentes" que se vuelven opacas cuando alcanzan una determinada temperatura y que se utilizan, por ejemplo, como pantallas solares autorregulables en claraboyas e invernaderos.



7. También se están diseñando espejos inteligentes basados en dispositivos electrocrómicos, que pronto se emplearán en los espejos retrovisores de los coches.
8. Desde el punto de vista de la ingeniería química, una de las aplicaciones más importante está en la utilización de los hidrogeles en los procesos de separación.
9. Para la utilización de hidrogeles en procesos de concentración de disoluciones se han propuesto varios esquemas diferentes. Flodin et al. (1960), Vartak et al. (1983) y Anderson (1979) han propuesto la utilización de los geles para separar macromoléculas. De acuerdo con el método propuesto, el xerogel se añade a la disolución que se quiere concentrar; se deja que el gel absorba el disolvente y otras especies de bajo peso molecular y se retira después de la disolución. La concentración de los solutos de interés se consigue mediante la eliminación de disolvente de la disolución a concentrar.
10. Freitas y Cusler (1987b) y Cussler et al. (1984) propusieron la utilización de geles hidrófilos reversibles como una alternativa a la ultrafiltración. Estos hidrogeles presentan la ventaja adicional que pueden regenerarse para posteriores utilizaciones.
11. Los cristales coloidales tienen muchas características únicas. Lo más importante, controlan el paso de la luz a través de ellos. Así, pueden formar la base de las nuevas clases de interruptores o dispositivos similares, y podrían conducir eventualmente al desarrollo de un nuevo tipo de dispositivo óptico, que podría rivalizar con las características de un láser, mejorando comunicaciones o aplicaciones informáticas.

Cemento

Se ha empezado a introducir el agregado trióxido mineral (MTA), como un nuevo cemento para obturar las vías de comunicación entre la cámara pulpar, sistema de conductos radiculares y el espacio perirradicular. El MTA es un material compuesto por diversos óxidos minerales, donde el calcio es el principal ión.

El Agregado Trióxido Mineral (MTA), consiste en un polvo de partículas finas hidrofílicas, que endurecen en presencia de humedad.

Tabla 7: Composición posible del MTA

75 %	Silicato tricálcico : 3CaO-SiO_2	
	Aluminato tricálcico : $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$	
	Silicato dicálcico : 2CaO-SiO_2	
	Aluminato férrico tetracálcico : $4\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
20 %	Óxido de Bismuto: Bi_2O_3	
4,4 %	Sulfato de calcio dihidratado : $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
0,6 %	Residuos insolubles:	Sílice cristalina
		Óxido de calcio
		Sulfato de potasio y sodio

La hidratación del polvo del MTA forma un gel coloidal que solidifica en una estructura dura, aproximadamente en 4 horas. Las características del agregado dependen del tamaño de las partículas, la proporción polvo-agua, temperatura, presencia de humedad y aire comprimido. El pH obtenido por el MTA después de mezclado es de 10,2 y a las 3 horas, se estabiliza en 12,5.

La resistencia a la compresión es un factor importante a considerar cuando se coloca el material de obturación en una cavidad que soporta cargas oclusales. La fuerza de compresión del MTA en 21 días es de alrededor de 70 Mpa.

A corto plazo este material resulta muy prometedor. Se ha demostrado que es un material biocompatible, con adecuada capacidad de sellado y baja solubilidad, con efectos antimicrobianos, y que induce la formación de tejido duro y a la vez facilita la regeneración del ligamento periodontal.

Encapsulación

Investigaciones consultadas defienden que las estructuras de los tejidos finos de las drogas anticáncer se pueden controlar por la encapsulación en sistemas coloidales submicrónicos.

Para que los agentes terapéuticos pasen a las células del tumor en vivo, se deben superar los problemas siguientes:

- resistencia a la droga en el nivel del tumor debido a las barreras fisiológicas (mecanismos no celulares)
- resistencia a la droga en el nivel celular (mecanismos celulares)

- distribución, biotransformación y separación de drogas anticáncer en el cuerpo.

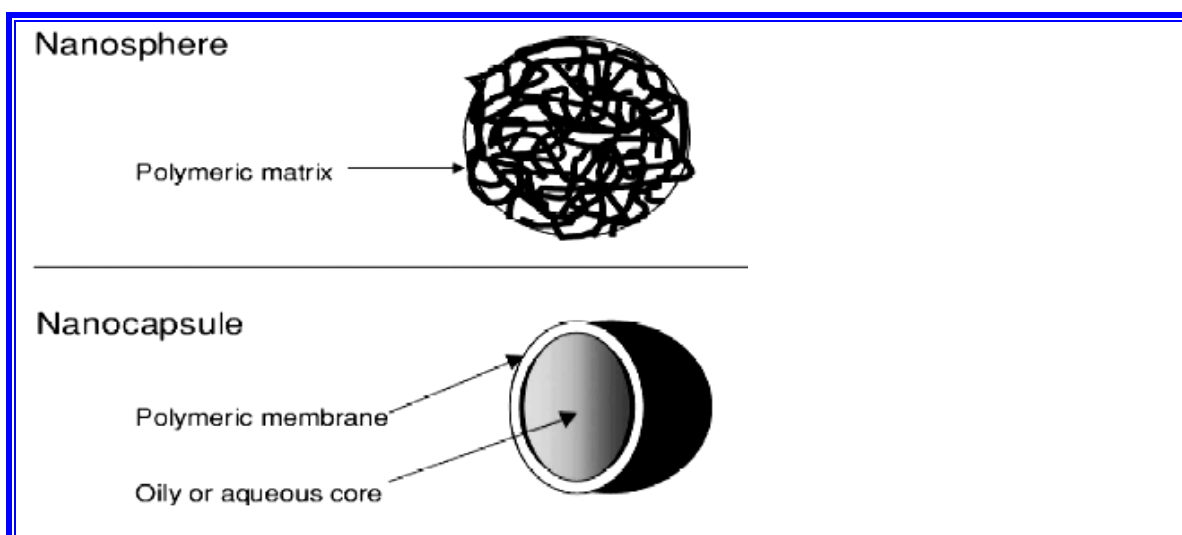
En quimioterapia, la resistencia clínica a la droga se puede definir como la carencia de la reducción de tamaño del tumor o como la ocurrencia de la recaída clínica después de una respuesta positiva inicial al tratamiento anti-tumor.

Una estrategia puede ser la de asociar las drogas antitumorales a las nanopartículas coloidales, con idea de superar los mecanismos de resistencia basados en sistemas no-celulares y celulares y para aumentar la selectividad de drogas hacia las células de cáncer mientras que se reduciría su toxicidad hacia tejidos finos normales.

Una nanocápsula esta formada por sistemas vesiculares en los cuales la droga se confina en una cavidad acuosa o aceitosa rodeada por una sola membrana polimérica.



Figura 31: Esquema de un encapsulamiento



Una de las ventajas es la entrega selectiva de oligonucleóticos a las células tumorales. Además, puede conseguirse una liberación controlada del contenido de la droga dentro de la intersección tumoral controlando la estructura de la nanopartícula, a través de la elección del polímero utilizado y por la manera con que la droga está asociada al portador (adsorción o encapsulación).



Dispersiones coloidales con Aerosil: propiedades y aplicaciones

El Aerosil es una sílice. Puesto que es un compuesto usado en este estudio, a continuación se señalan sus propiedades y aplicaciones.

La superficie de las partículas de Aerosil contiene grupos xiloxano y xilano. Los grupos xilano son responsables de su comportamiento hidrófilo.

El Aerosil es un bióxido de silicio altamente disperso. Se presenta como un polvo blanco muy vaporoso. Estos óxidos de dimensiones muy reducidas son producidos mediante hidrólisis a alta temperatura a partir de un material constituido de cloroxilano. La hidrólisis es realizada con una llama a base de oxígeno e hidrógeno. El bióxido de silicio resultante, en aerosol, es separado sucesivamente de la fase gaseosa. Posteriormente se degrada el ácido clorhídrico, residuo adsorbido del material.

Las propiedades del Aerosil pueden ser controladas modificando las condiciones de las reacciones y modificando las superficies. Existen muchos tipos de Aerosil hidrófilo e hidrófobo para las más variadas aplicaciones.

El Aerosil está constituido de partículas de forma esférica que pueden ser de un diámetro medio variable entre 7 nm y 40 nm, según el tipo de silicato en consideración. Las partículas no están aisladas, forman agregados y aglomerados. Por ello, las propiedades del Aerosil resultan no sólo de las partículas individuales, sino también de los aglomerados.

El hecho que el Aerosil este compuesto de elementos coloidales le permite tener un área superficial específica elevada (desde $50\text{m}^2/\text{g}$ a $380\text{m}^2/\text{g}$), y lo interesante es que este área es casi totalmente externa y no deriva de porosidad alguna.

Una de las ventajas del Aerosil es la estabilidad a altas temperaturas.

La pureza del Aerosil hace de él un elemento importante para el desarrollo de productos en el sector farmacéutico, bioquímico, cosmético o en el campo de la alimentación.

Entre muchas aplicaciones se pueden citar:

- Obtención de zeolitas de una porosidad determinada.
- Obtención de catalizadores que controlen la reacción de combustión del metano. Los catalizadores se preparan por impregnación incipiente utilizando una solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (caso Aerosil 130) o acetilacetato de Pd disuelto en acetona (caso Aerosil R972)



- Las superficies de bióxido de silicio tienen propiedades catalíticas. A nivel industrial se usa el Aerosil con otros productos de elevada área superficial, como los bióxidos de silicio, silicatos o óxidos de aluminio.
- El Aerosil HDK (gel sílice en polvo) se usa para evitar descuelgues en las pinturas.
- Las suspensiones de Aerosil en polidimetilsiloxanos son usados para el encapsulamiento de semiconductores, así como para protecciones de los cables de fibra óptica.
- Debido a la elevada superficie específica, el Aerosil puede ser usado para transportar sustancias en forma gaseosa, líquida o sólida. Sobre todo, adsorbe sustancias capaces de formar puentes de hidrógeno con los grupos xilanos de la superficie.
- Puede usarse para separar de las aguas residuales el Cr^{3+} , con gel de sílice modificada como adsorbente de metales. Se modifica superficialmente el gel de sílice con 3-aminopropiltrietoxisilano, obteniéndose el aminopropil gel (APG).
- Puede usarse como control del efecto electrostático sobre el polvo. El Aerosil tiene tendencia a adquirir carga eléctrica negativa, debido a la presencia de grupos xilano ligeramente ácidos sobre la superficie de la partícula, que establecen un punto isoeléctrico aproximadamente a pH 2. Es de gran importancia para la utilización en toners de impresión.
- Puede usarse para aislamiento térmico. El bióxido de silicio tiene una conductibilidad térmica muy baja en estado sólido.
- Para el tratamiento de quemaduras y curación de heridas con compresión secundaria utilizando vendajes con Aerosil.
- Como refuerzo de los elastómeros. El Aerosil puede ser usado como relleno en los elastómeros, con lo que se mejoran las características mecánicas de resistencia a la tracción y elongación. Se aplica con frecuencia a la fabricación de gomas de silicona, gomas sintéticas y gomas fluoradas.
- La molécula G5 ha probado su eficacia, tras la utilización por más de 50.000 pacientes, en el tratamiento de
 - Artritis
 - Dolores de espalda, de cabeza
 - Colesterol alto
 - Hipertensión
 - Parkinson
 - Asma
 - Dolores musculares
 - Problemas



cardiovasculares

- Alzheimer
- Varices
- Hepatitis
- Alergias
- Cortes
- Picaduras de insectos y medusas
- Herpes
- Glaucoma
- Diabetes
- Cirrosis
- Depresiones
- Hematomas
- Tendinitis
- Psoriasis

Es considerado un producto natural y, como tal, está sometido a una reglamentación más permeable y una venta no farmacéutica en España. Su eficacia está probada a través de ensayos oficiales y por múltiples testimonios de médicos y de pacientes, avalados por documentos de todas clases (análisis de sangre, radiografías, fotografías). Juega un papel importante en:

- la reestructuración de las fibras de elastina y de colágeno,
- en los estadios previos de la mineralización ósea,
- en el metabolismo general del organismo

Es un analgésico y su acción es, a menudo, perceptible al cabo de solamente algunos minutos. Asimismo, tiene la propiedad de atravesar la dermis y la epidermis para difundirse enseguida por todo el organismo y, en particular, en los órganos o partes del cuerpo que sufren agresiones diversas o disfunciones.

Históricamente, los herboristas, terapeutas y científicos no han tenido éxito a la hora de separar el silicio mineral -que no puede ser absorbido por el cuerpo humano- del silicio orgánico -que sí puede ser absorbido-. La cantidad de plantas y vegetales que deberían procesarse para obtener una pequeña producción, hacían de la extracción de un suplemento de silicio orgánico una tarea inviable. Pero, después de años de investigaciones, se ha podido sintetizar una molécula de silicio orgánico, que es bebible y con un alto poder de asimilación por el cuerpo humano: el monometilsilanotriol. El silicio orgánico, G5, se puede obtener ahora en forma de suplemento de silicio orgánico en base acuosa y puede administrarse por vía tópica o interna.

- Puede usarse para aumentar la viscosidad y la tixotropía de los líquidos.



- Cuando el Aerosil hidrófilo es disperso en un líquido no polar, los grupos xilanos, situados sobre la superficie de varias partículas, pueden interactuar entre ellos mediante puentes de hidrógeno. Se forma una estructura tridimensional que es caracterizada de un aumento de la viscosidad. La ventaja inherente de la utilización del Aerosil, es que se puede eliminar la estructura cuando sea necesario, sometiendo el sistema a un esfuerzo mecánico por un corto periodo de tiempo.
- El Aerosil hidrófilo tiene un efecto espesante menos pronunciado en líquidos polares y semipolares. El efecto espesante [thickening] aumenta cuanto más pequeñas son las partículas de Aerosil.

Según estas dos características se puede aplicar para la obtención de plásticos, para impresiones en papel, adhesivos, lubricantes, cremas y dentífricos.

- Efecto antisedimentación. El Aerosil evita y retarda la sedimentación de sólidos en sistemas líquidos. La estabilidad es debida al hecho de que el peso de las partículas de pigmento o relleno es insuficiente para contrarrestar la elevada viscosidad a bajos esfuerzo de cizalla del Aerosil.

2.5. Características dimensionales, interacciones interparticulares y características estructurales

Las suspensiones coloidales abarcan un amplio espectro de comportamientos mecánicos y características microestructurales. Así, pueden mostrar comportamientos característicos de líquidos y sólidos. Muchas aplicaciones industriales usan las suspensiones coloidales por la posibilidad de cambiar y controlar su comportamiento.

Su comportamiento mecánico depende:

- del tamaño y de la forma de las partículas,
- de fuerzas interparticulares,
- de la carga del sólido,
- de la disposición espacial de las partículas (o la microestructura de una red de partículas)

La microestructura de una suspensión coloidal pueden cambiar drásticamente cuando uno o varios de estos parámetros varían.



Como es conocido, las partículas coloidales están sometidas a fuerzas de atracción y repulsión, existiendo un balance entre dichas fuerzas. El movimiento Browniano favorece la colisión entre las partículas.

- si las fuerzas de atracción predominan, las partículas se aglomeran después de la colisión,
- si las fuerzas de repulsión predominan, las partículas permanecen separadas después de la colisión.

Las fuerzas de atracción son las de Van der Waals, en tanto que las fuerzas de repulsión provienen de la interacción entre las dobles capas eléctricas que rodean a las partículas.

En la figura se representan las energías potenciales de atracción V_A y de repulsión V_R en función de la distancia entre las partículas cargadas. De acuerdo con la teoría *DLVO* (Deryaguin-Landau-Verwey-Oberbeek), la curva que representa la energía total de interacción entre partículas coloidales V_T (curva continua) es la suma de las curvas de atracción V_A y repulsión V_R .

En la figura también se observa que, cuando las partículas se aproximan desde la distancia e hasta la distancia b , deben superar un máximo de repulsión, V_m , antes de alcanzar el mínimo de atracción, V_p , donde la coagulación es irreversible. La altura de ese máximo, V_m , define la estabilidad del sistema. De esta forma el sistema se puede considerar estable. La coagulación en el mínimo secundario, V_s , es débil y reversible, porque la energía térmica de las partículas muy pequeñas es del mismo orden de magnitud que la energía de este mínimo, y el movimiento Browniano es suficiente para desagregar las partículas. La tabla resume el efecto de las curvas V_A y V_R de la figura en la energía total V_T y su incidencia en la estabilidad.

Figura 32: Influencia de la distancia en la atracción entre partículas

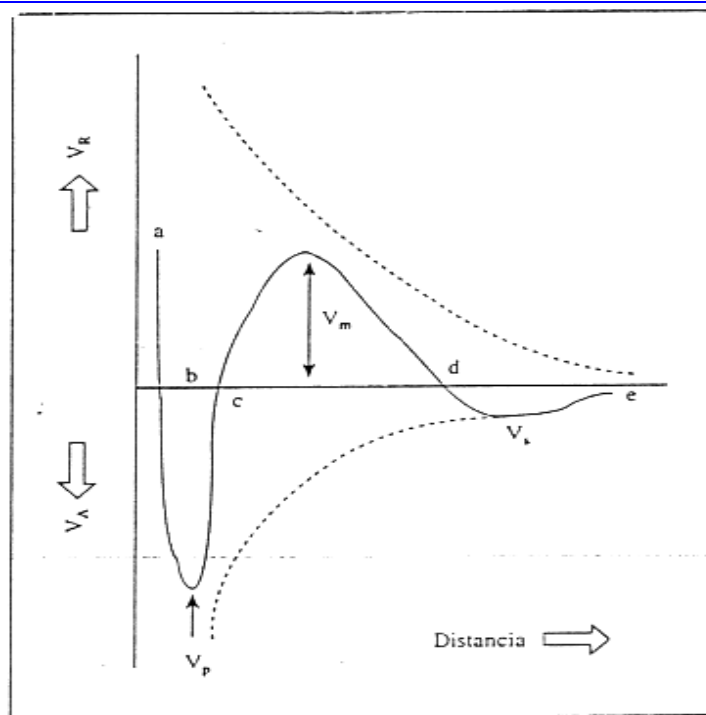


Tabla 8: Teoría DLVO: efecto neto de las energías de atracción y repulsión en la estabilidad de las partículas coloidales.

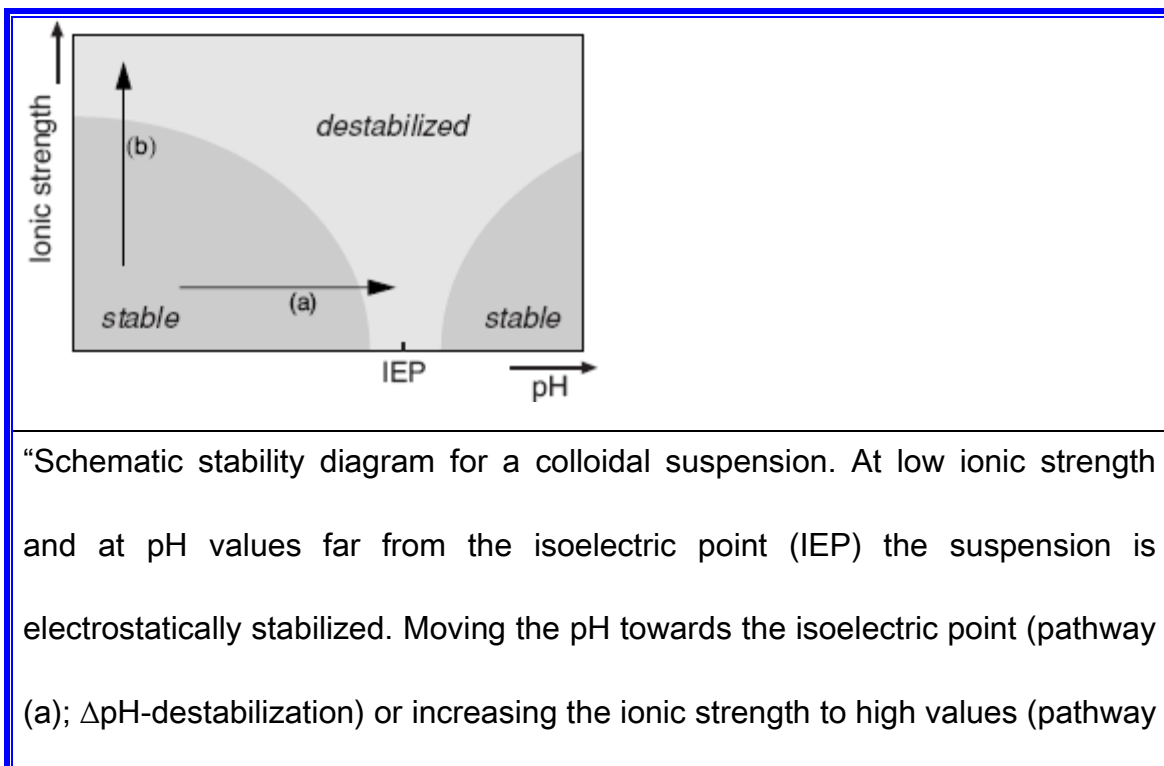
Entre partículas	V_A y V_R	Efecto Neto	Curva V_T	Efecto en la estabilidad
1 unidad	$V_A > V_R$	Atracción	Tramo d- V_s -e	Coagulación reversible
3/4 unidad	$V_A < V_R$	Repulsión	Tramo c- V_m -d	Sistema estable
2/4 unidad	$V_A > V_R$	Atracción	Tramo b- V_p -c	Coagulación irreversible
1/4 unidad	$V_A < V_R$	Repulsión	Tramo a-b	

Gracias a esto se puede determinar a priori la “fuerza” que debe aplicarse para producir un mayor acercamiento entre las partículas y así lograr el efecto de atracción o repulsión deseado.

Como se ha dicho antes, el comportamiento mecánico de las disoluciones coloidales depende del tamaño y de la forma de las partículas, fuerzas entre las partículas, carga de sólidos, y disposición espacial de las partículas. Se puede alterar el comportamiento mecánico modificando uno o varios de estos parámetros. Para ello se pueden usar distintos métodos:

- Agentes químicos.
- Agentes magnetizantes.
- Corrientes eléctricas.
- pH, etc.

Figura 33: Influencia de diversos factores en la estabilidad de un sistema coloidal.





(b); ΔI -destabilization) leads to aggregation of the suspension as the surface charge or the Debye screening length, respectively, is reduced.” Hans Wyss

2.6. Transición sol-gel

El estado “gel” se puede considerar como intermedio entre el estado líquido, puesto que ciertos geles pueden tener hasta 99,9 % de agua, y el estado sólido, puesto que su organización permite mantener su forma y mejora su resistencia. Por tanto, el gel es un sistema bifásico constituido por una red macromolecular tridimensional sólida que retiene entre sus mallas una fase líquida. Esta definición introduce la idea de un “orden” en el gel, en oposición a una disolución, representativa de un “desorden”. En efecto, antes de la gelificación, las moléculas del polímero forman una verdadera disolución; la formación del gel implica, por lo tanto, la asociación de cadenas entre sí o de segmentos de cadenas entre ellas. Más precisamente, se pueden distinguir diversas etapas de transición:

- El estado “disolución”, o el polímero en forma de disolución: las macromoléculas no están organizadas unas respecto a las otras;
- El estado “gel”, que aparece cuando las cadenas están suficientemente asociadas para formar una red o gel.

A medida que las cadenas se organizan entre sí, el gel se transforma progresivamente en un material más rígido, lo que da lugar a que éste se contraiga y exude una parte de la fase líquida.

El estado “gel” no puede ser definido por un equilibrio, puesto que evoluciona con el transcurso del tiempo. Esta inestabilidad, así como la reversibilidad de la mayoría de los geles, permite concluir que las fuerzas capaces de asociar las cadenas entre ellas disponen de suficiente libertad para permitir sus evoluciones.

Al modelo de gelificación por unión puntual (al nivel de una unión), puede sustituir el modelo de gelificación por formación de zonas de reunión. En estas zonas, la acción de cada unión no covalente está reforzada por el gran número de otras uniones; lo que se trata es de un fenómeno de cooperatividad, que necesita una regularidad estereoquímica del polímero, o de un segmento suficientemente extendido, para permitir la aproximación de las cadenas.

- Si el polímero posee una estructura uniforme (homopolímero), las zonas de reunión están muy extendidas y el gel obtenido es rígido y frágil.



- Si posee algunos elementos introducidos (periódicamente o al azar) que producen una irregularidad estructural, el gel será más elástico, pues la cadena del polímero poseerá zonas de reunión comunes con otras, lo que asegurará la cohesión de la red.

El estado "gel" representa, entonces, un compromiso entre las asociaciones polímero-polímero y entre asociaciones polímero-disolvente, lo que significa que el gelificante debe tener ciertas propiedades físico-químicas comunes a las macromoléculas insolubles (interacciones entre polímeros preponderantes) y a las macromoléculas hidrosolubles (capacidad de solvatación).

Los resultados de estudios físico-químicos, revelan dos mecanismos de gelificación:

- gelificación por intermedio de dobles hélices; presente en iota y kappa carragenina y agarosa
- gelificación por hacinamiento de cadenas; presente en alginatos y pectinas.

Se podría dar como definición de sol-gel:

“es la preparación de materiales a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se podrían extraer luego los disolventes”

Volviendo a recordar los conceptos se puede decir que:

- a) Un sol es una dispersión en un líquido de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión gracias al movimiento Browniano.
- b) Un gel es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida.

Dentro del proceso sol-gel existen dos variantes para la obtención de materiales:

- Formación de un gel a partir de una suspensión coloidal o de un hidrosol.
- Formación de un gel a partir de hidrólisis y policondensación de compuestos metalorgánicos.

En el primer método, y tomando como ejemplo la producción de geles de SiO_2 , la sílice se incorpora como una suspensión coloidal acuosa, o un silicato coloidal, a la que pueden agregarse más componentes en la forma de sales metálicas disueltas en agua. De la mezcla resulta un sol homogéneo; mediante una desestabilización del hidrosol, o gelificación, la viscosidad aumenta gradualmente dando lugar a un material rígido, poroso, que se trata térmicamente para eliminar el agua y dar lugar a la estructura definitiva.

En el segundo método, todos los constituyentes, o parte de ellos, se introducen como compuestos metalorgánicos, generalmente alcóxidos. Tras una hidrólisis se obtiene un sol homogéneo, el cual sufre una policondensación hidrolítica generando un gel no cristalino, que mediante los respectivos



tratamientos térmicos da lugar al material definitivo.

Las ventajas del procedimiento sol-gel son:

- Control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores, y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas)
- La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.
- Otra importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar, a temperaturas bajas, materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

En este trabajo se ha estudiado la transición sol-gel de las dispersiones coloidales, las correspondientes al primer tipo.

2.7. Comportamientos reológicos de sistemas coloidales: modelización, influencia de la temperatura e influencia de la concentración

Se puede desarrollar un sistema a relajamiento controlado que pasa por tres pasos fundamentales:

- a) Formulación
- b) Modelización
- c) Proyección

La modelización matemática permite una rápida estimación del comportamiento del sistema al relajamiento permitiendo la reproducción de los experimentos. La modelización puede ser también aplicada para predecir el desarrollo del relajamiento en vivo obteniendo así una preciosa información.

Se puede proyectar un sistema a relajamiento controlado según dos tipos de enfoques:

- I. Se refiere al desarrollo de un sistema a relajamiento controlado, que incluye los perfiles de velocidad contra el tiempo con una duración del relajamiento de orden cero o no-cero. Las condiciones de relajamiento reales son a menudo notablemente diferentes de las impuestas en los modelos. Para rellenar el vacío entre las condiciones reales y las ideales, se puede recurrir a las siguientes sugerencias:
 - a. Identificar el modelo matemático que mejor se aproxima a las condiciones experimentales
 - b. Identificar el estado limitante del proceso de relajamiento, valorando las imposiciones de todos los fenómenos secundarios que concurren a determinar la cinética de relajamiento. De



esta manera, todos los efectos secundarios pueden ser recogidos con la consiguiente simplificación del modelo matemático.

- c. Las cinéticas de relajamiento vistas hasta ahora están basadas sobre tres geometrías regulares fundamentales: plana, cilíndrica y esférica. Cuando estas geometrías no pueden ser aplicadas, se puede recurrir a oportunas simplificaciones. Cuando no sea posible, la única vía a seguir sería recorrer a complejas soluciones numéricas.
- d. Si la física del problema es complicada, los modelos matemáticos pueden ser usados para valoraciones particulares de las condiciones límites, como podría ser el valor máximo de la cinética de relajamiento.

II. El objetivo es optimizar un sistema a relajamiento controlado sobre la base de una serie de requisitos. Esto puede ser visto como lo opuesto al tipo I, pero es más bien una técnica de estimación de parámetros que se aproxima mejor a las condiciones deseadas.

Para problemas simples como aquellos con un solo parámetro y cinética de relajamiento lineal, la determinación de los valores óptimos pueden ser obtenidos de cálculos algebraicos o de un procedimiento de ajuste [fitting] de los datos experimentales, como puede ser por ejemplo a través de procedimiento de mínimos cuadrados.

Para problemas más complejos, tipo la estimación de parámetros típicos de la cinética de relajamiento altamente no lineal, se deben usar técnicas de estimación más refinadas.

A) COMPORTAMIENTO INDEPENDIENTE DEL TIEMPO

Comportamiento Newtoniano

Es el comportamiento de aquellos fluidos que cumplen la ley de Newton de la viscosidad la cual indica que cuando un fluido es sometido a un esfuerzo cortante dicho esfuerzo es directamente proporcional al gradiente de velocidad de deformación, siendo la viscosidad la constante de proporcionalidad. La viscosidad de fluidos newtonianos es únicamente función de la temperatura y composición siendo independiente del tiempo, la velocidad de formación y la historia de ésta. Ejemplos de fluidos newtonianos son: soluciones azucaradas, zumos de frutas clarificados y despectinizados, leche, etc. (Rao, 1977)

Comportamiento no Newtoniano

El comportamiento reológico de este tipo de fluidos queda completamente caracterizado por una simple relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación a una determinada temperatura. Esto



es debido a que la viscosidad sólo depende del gradiente velocidad. Este grupo de fluidos engloba tres comportamientos diferenciados: Plástico, Pseudoplástico y Dilatante.

a) Fluidos con comportamiento plástico

Estos fluidos tienen un umbral mínimo de fluencia ("yield stress") que se debe superar para que empiecen a fluir. Dichos fluidos en reposo presentan una estructura tridimensional con una rigidez suficiente para soportar cualquier esfuerzo aplicado que sea inferior al umbral de fluencia. Si el esfuerzo aplicado es mayor, esta estructura se rompe y el fluido comienza a fluir. Si dicha fuerza deja de actuar o toma un valor por debajo del umbral de fluencia, la estructura se reconstituye. Es muy importante el cálculo de este umbral de fluencia para conocer cual es el esfuerzo mínimo que se debe aplicar para que empiecen a fluir este tipo de fluidos.

b) Fluidos pseudoplásticos ("Shear thinning")

En este tipo de fluidos la viscosidad aparente disminuye al aumentar la velocidad de deformación. Los alimentos que presentan este tipo de comportamiento se caracterizan por tener partículas de forma irregular dispersas en la fase líquida. En reposo estas partículas se encuentran desordenadas, lo cual origina una gran resistencia interna al flujo. A medida que aumenta la velocidad de deformación, las partículas se orientan en la dirección del flujo disminuyendo así la resistencia al deslizamiento y por lo tanto también disminuye la viscosidad. Este tipo de comportamiento es muy usual en los fluidos alimentarios, siendo quizás el comportamiento no newtoniano el más común. Ejemplos de fluidos pseudoplásticos son: zumos de frutas concentrados clarificados, purés de frutas y vegetales, concentrados de proteínas, yema de huevo con sal, etc. (Rao, 1977).

c) Fluidos dilatantes ("Shear thickening")

En este tipo de fluidos su viscosidad aparente aumenta al hacerlo la velocidad de deformación. Estos fluidos cuando se someten a gradientes bajos de velocidad, las partículas están suficientemente empaquetadas para que el líquido llene los huecos entre partículas actuando como lubricante y haciendo por lo tanto, que la viscosidad sea baja. Al aumentar la velocidad aumentan también los huecos y no hay suficiente líquido para lubricar el roce de las partículas aumentando por lo tanto, la viscosidad aparente.



Este comportamiento se observa muy raramente, se ha observado en cierto tipo de miel y también en suspensiones de almidón cocinadas (Bagley y Christianson, 1982)

MODELOS REOLÓGICOS PARA FLUIDOS NO NEWTONIANOS

Ley de la potencia (modelo de Ostwald-de Waele). Esta ecuación relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación según la expresión:

$$\tau = K (\dot{\gamma})^n$$

siendo K el índice de consistencia y n el índice de comportamiento al flujo.

- Para $n < 1$ describe el comportamiento de fluidos pseudoplásticos.
- Para $n > 1$ describe el comportamiento de fluidos dilatantes.

Modelo de Bingham (1922) Este es un modelo utilizado para describir el comportamiento plástico. En él aparece un umbral de fluencia que debe superarse para que el material empiece a fluir. La expresión de Bingham es la siguiente:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$$

donde τ_0 es el umbral de fluencia y η es la viscosidad plástica.

Ecuación de Herschel-Bulkley (1926).

$$\tau = \tau_0 + K_H (\dot{\gamma})^n$$

Este modelo puede considerarse como una generalización de la ley de la potencia en la que se incluye un nuevo parámetro, K_H , que es el índice de consistencia y n es el índice de flujo.

Modelo de Casson (1959).

$$(\tau)^{0.5} = K_{OC} + K_C(\dot{\gamma})^{0.5}$$

Este modelo se utiliza con asiduidad para calcular los valores del umbral de fluencia.

Modelo de Mizrahi y Berk (1972)

Este modelo se basa en el de Casson y fue concebido para explicar el comportamiento reológico del concentrado de naranja. En este modelo se considera la interacción de las partículas en suspensión dentro de un disolvente pseudoplástico. Su expresión es la siguiente:



$$(\tau)^{0.5} = K_{OM} + K_M(\dot{\gamma})^n$$

en la cual, K_{OM} es un término que incluye el umbral de fluencia, que depende de la concentración de partículas suspendidas y de la concentración de pectinas solubles; por otro lado K_M y n se determinan principalmente a partir de las propiedades del disolvente.

Modelo de Barnes

Para la modelización de las muestras estudiadas en este proyecto, se ha usado principalmente el modelo

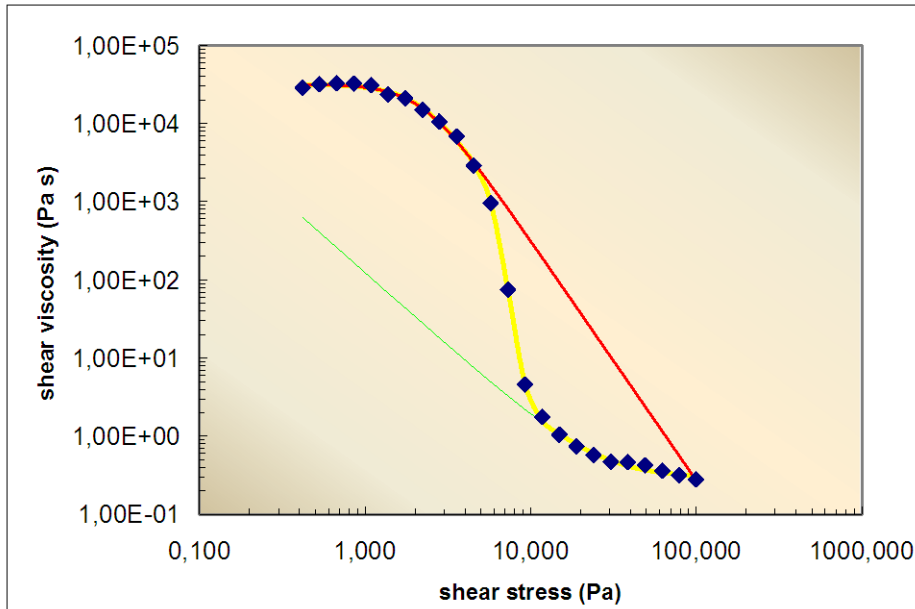
de Barnes:

$$\frac{\eta - \eta'_\infty}{\eta'_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^m}$$

donde,

$$\eta'_0 = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_1} \right)^p} \qquad \eta'_\infty = \eta_\infty \cdot \left(1 + \left(\frac{\tau}{\tau_2} \right)^s \right)$$

Figura 34: *Modelo de Barnes*



Aerosil 200 5% en peso en parafina

Tabla 9: Otros modelos para líquidos no newtonianos

Modelo	$\tau(\dot{\gamma})$
Powell-Eyring	$\tau = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma} \frac{\operatorname{arcsinh}(\lambda \dot{\gamma})}{\lambda \dot{\gamma}}$
Cross	$\tau = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}} \quad \eta = \frac{\eta_0}{1 + \lambda \dot{\gamma} ^m}$
Carreau	$\tau = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}}{(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2)^{(1-n)/2}} \quad \eta = \left[\frac{\eta_0}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^2} \right]^p$
Shangraw-Grim-Mattocks	$\tau = \tau_y + \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \alpha_1 (1 - \exp(-\alpha_2 \dot{\gamma}))$
Lapasin-Pricl-Esposito	$\tau = \tau_y + \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n}$



Dougherty

$$\eta = \frac{\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + (\tau\lambda)^n}$$

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VISCOSIDAD

Para fluidos newtonianos se utiliza generalmente una ecuación del tipo Arrhenius que relaciona la viscosidad con la temperatura. En el caso de fluidos no newtonianos, se relaciona normalmente la viscosidad aparente con la temperatura a una velocidad de cizalla determinada, aunque también se puede utilizar el índice de consistencia en lugar de la viscosidad aparente. La ecuación es la siguiente (Rao et al., 1984)

$$\eta_a = A e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Donde E_a es la energía de activación del flujo viscoso, A es un factor pre-exponencial, R la constante de los gases perfectos y T la temperatura en grados Kelvin.

La temperatura afecta a los distintos parámetros reológicos de la siguiente forma:

- La viscosidad, viscosidad aparente o el índice de consistencia disminuyen, generalmente, al aumentar la temperatura.
- En algunos casos, el índice de flujo no varía con la temperatura (Sáenz y Costell, 1986; Mizrahi y Berk, 1972; Crandall et al., 1982); aunque en otros se ha detectado un aumento del índice de flujo al aumentar la temperatura (Ibarz y Pagán, 1987), pudiéndose pasar de un comportamiento pseudoplástico a newtoniano.
- Por otro lado, el umbral de fluencia suele disminuir al aumentar la temperatura (Sáenz y Costell., 1986)

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

Un aumento de la concentración implica normalmente un incremento de la viscosidad o del índice de consistencia.



En la bibliografía se encuentran principalmente dos tipos de ecuaciones que relacionan la viscosidad o el índice de consistencia con la concentración; uno es el modelo potencial y el otro es el modelo exponencial. Sus expresiones son las siguientes:

(Harper y el Sharigi, 1965; Rao et al., 1984)

$$Y = K_1(C)^{A1} \text{ (potencial)}$$

$$Y = K_2 \exp(A2 C) \text{ (exponencial)}$$

Donde Y es la viscosidad o bien el índice de consistencia y C es la concentración.

La expresión potencial se utiliza satisfactoriamente en alimentos del tipo purés mientras que la exponencial da buenos resultados en zumos concentrados y pastas.

La concentración también afecta al umbral de fluencia y al índice de comportamiento al flujo. El umbral de fluencia aumenta al aumentar la concentración. Por otro lado, el índice de flujo puede no verse afectado por la concentración o bien disminuir cuando ésta aumenta (Mizrahi y Berk, 1972).

EFFECTO COMBINADO TEMPERATURA - CONCENTRACIÓN

En la industria es muy importante obtener una sola expresión que relacione el efecto de la temperatura y la concentración sobre la viscosidad. En la práctica, se utilizan dos tipos de ecuaciones, una potencial y otra exponencial, que resultan de combinar la ecuación tipo Arrhenius del efecto de la temperatura con las ecuaciones potencial y exponencial del efecto de la concentración, respectivamente. Sus expresiones respectivas son las siguientes:

(Rao y Rizvi, 1986)

$$\eta_a = \alpha_1(C)^{\beta_1} \exp(E_a/RT)$$

$$\eta_a = \alpha_2 \exp(B_2 C + E_a/RT)$$

B) COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEPENDIENTE DEL TIEMPO

Los fluidos que presentan un comportamiento reológico dependiente del tiempo se caracterizan porque su viscosidad aparente depende, además de la velocidad de deformación, también del tiempo que está actuando ésta. Estos fluidos se clasifican en tixotrópicos y antitixotrópicos, dependiendo de si la viscosidad, a un gradiente de velocidad determinado, disminuye o aumenta con el tiempo, respectivamente.

1) Fluidos tixotrópicos



En este tipo de fluidos la viscosidad aparente, a un determinado gradiente de velocidad disminuye con el tiempo.

Para explicar este comportamiento reológico se supone que, al aplicar un esfuerzo cortante, la microestructura del fluido se destruye y, por lo tanto, para mantener un mismo gradiente de velocidades se necesita cada vez un menor esfuerzo cortante.

La tixotropía se puede considerar como similar a la pseudoplasticidad si se supone que el tiempo necesario para que se alineen las partículas en el sentido del flujo es despreciable.

La caracterización tixotrópica puede realizarse de dos maneras:

- Se puede representar la variación de τ frente a $\dot{\gamma}$, aumentando la velocidad de deformación hasta un máximo y después ir disminuyendo. De esta forma se obtiene un ciclo de histéresis según el sentido horario, en el cual el área encerrada es una medida de la tixotropía de la muestra.
- El método más utilizado consiste en ver la variación del esfuerzo cortante con el tiempo a una velocidad de deformación fijada.

En la práctica se definen una serie de parámetros para la caracterización tixotrópica. Los parámetros más usuales son: el coeficiente de destrucción microestructural con el tiempo (D) que da una idea de la velocidad de rotura de la microestructura de la muestra con el tiempo a una velocidad fija y, por otro lado, el coeficiente de ruptura tixotrópica debido al aumento de la velocidad de deformación (M), el cual indica las pérdidas de esfuerzo cortante por unidad de aumento de la velocidad de deformación (Wilkinson, 1960; Rao y Rizvi, 1986). Las ecuaciones para hallar estos parámetros son las siguientes:

$$D = (\eta_1 - \eta_2) / [\ln(t_1 - t_2)]$$

$$M = (\eta_1 - \eta_2) / [\ln(N_2/N_1)]$$

Donde η_1 y η_2 son las viscosidades del fluido a los tiempos t_1 y t_2 respectivamente, mientras que N_1 y N_2 son las velocidades de giro del rotor a esos tiempos.

Aparte de las formas ya descritas para la caracterización tixotrópica, existen unos modelos que se basan en la aplicación de unas ecuaciones que definen la tixotropía del fluido:

Modelo de Weltman (1943)

$$\tau = A - B \ln t$$



El parámetro A representa la tensión tangencial necesaria para que comience a degradarse la estructura que da lugar a la tixotropía. B por su parte da una idea de la cantidad de estructura que se degrada durante el cizallamiento.

Modelo de Hahn (1959)

$$\ln (\tau - \tau_e) = p - at$$

El parámetro p tiene el mismo significado que el A ya mencionado. El valor de a informa sobre la velocidad del proceso de degradación estructural y depende de la resistencia del fluido a la tensión cortante que se le aplica.

Modelo de Tiu y Boger (1974)

$$\tau = [\tau_0 + K_H(\dot{\gamma})^n]\lambda$$

Este es un modelo cinético-reológico basado en el modelo de Herschell - Bulkley, multiplicado por el parámetro λ que varía desde el valor unidad para un tiempo cero de deformación hasta un valor λ_e de equilibrio.

El parámetro λ varía con el tiempo según la expresión (Petrellis y Flumfert, 1973):

$$d\lambda / dt = - Kt(\lambda - \lambda_e)^2 \quad \text{para } \lambda > \lambda_e$$

Modelo de Figoni y Shoemaker (1983)

En este modelo cinético se supone que el descenso del esfuerzo cortante es una suma de funciones cinéticas de primer orden:

$$\tau - \tau_e = \sum_i (\tau_{0,i} - \tau_{e,i}) \exp (-K_i t)$$

El parámetro K_i representa las constantes cinéticas de degradación estructural.

Ejemplos de fluidos con comportamiento tixotrópico son la leche condensada, la mayonesa, la clara de huevo, zumos de frutas muy concentrados, miel, etc., (Rao y Kizvi, 1986)

2) Fluidos antitixotrópicos

Este tipo de fluidos presentan la propiedad de aumentar su viscosidad aparente con el tiempo cuando son sometidos a un determinado gradiente de velocidad. Esto se explica por el fenómeno de desarrollo microestructural al aplicar un esfuerzo sobre estos fluidos.



C) COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

Los fluidos viscoelásticos son aquellos que presentan conjuntamente características viscosas y elásticas.

Hay ecuaciones que describen este tipo de comportamiento, las más importantes son las de Voigt y Maxwell. En ambas el esfuerzo cortante es función del flujo viscoso y de la deformación elástica. En el caso del fluido de Maxwell:

$$\tau_{yx} + \lambda \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial t} = \mu \dot{\gamma}_{yx}$$

donde λ es el tiempo de relajación. El líquido newtoniano representa el caso límite de un fluido de Maxwell para $\lambda \rightarrow 0$.

2.8. Modelo de Maxwell generalizado

Este modelo se ha usado de forma amplia para modelizar el comportamiento de fluidos complejos sometidos a un ensayo de barrido de frecuencias. El material queda representado por un sistema mecánico constituido de N elementos de Maxwell en paralelo, cada uno de los cuales se compone de un muelle de módulo G_k (componente elástica) en serie con un amortiguador hidráulico de módulo η_k (componente viscosa). En el caso de un auténtico comportamiento de gel, para poder describir correctamente el perfil dibujado de G' es posible añadir otro elemento elástico en paralelo, caracterizado de un módulo G_e , para un total de $2N+1$ parámetros matemáticos.

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{\eta_k \omega}{1 + (\lambda_k \omega)^2} + G_e$$



$$G''(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{\eta_k \lambda_k \omega^2}{1 + (\lambda_k \omega)^2}$$

N es el número de elementos de Maxwell; λ_k es el tiempo de relajación (para η_k/G_k) del k-enésimo elemento.

La caracterización viscoelástica se suele hacer de las siguientes formas:

- Caracterización similar a la tixotrópica: a velocidad de deformación fija se estudia la evolución del esfuerzo cortante con el tiempo.
- Experimentos de relajación del esfuerzo: se somete la muestra a una deformación fija y se observa la variación del esfuerzo con el tiempo.
- Ensayos de fluencia viscosa y recuperación: se aplica un esfuerzo constante durante un tiempo determinado y se estudia la variación de la deformación con el tiempo.

3. Experimental

3.1. Criterios generales

Instrumentación

Para la caracterización reológica de los diversos sistemas estudiados se han utilizado dos tipos de dispositivos de medición: el reómetro Rheostress Haake RS150 y el Rotovisco Haake RV20. Cada uno de ellos se ha usado dependiendo de las necesidades de medida y el tipo de muestra.

Figura 35 : Reómetros Rheostress y Rotovisco



1. *Reómetro Rheostress Haake RS150*. Es un reómetro de esfuerzo controlado. Un campo magnético genera una par de torsión que actúa sobre la parte móvil del sistema de medida (plato superior) imponiendo una condición de esfuerzo controlado a la muestra. Del posicionamiento y de la velocidad de rotación de la parte móvil, medida con un sistema

óptico láser, se obtiene la deformación y la velocidad de deformación resultante. El sistema de medida se encuentra suspendido magnéticamente en el aire para evitar alteraciones con el roce. La máquina se usa para las mediciones en régimen continuo y oscilatorio. Se ha usado una geometría de platos paralelos de superficie rugosa (PP35 Ti 222-1223) en titanio, con un diámetro de 35 mm. La distancia entre platos ha sido siempre de 1 mm.

Para todas las mediciones realizadas con Laponite y Aerosil (200 y R972) han sido utilizados platos rugosos debido a sus características físicas. De esa forma se han evitado fenómenos de deslizamiento. La consistencia de los sistemas analizados ha forzado la selección de la geometría de platos paralelos.

Figura 36: Reometría de platos paralelos

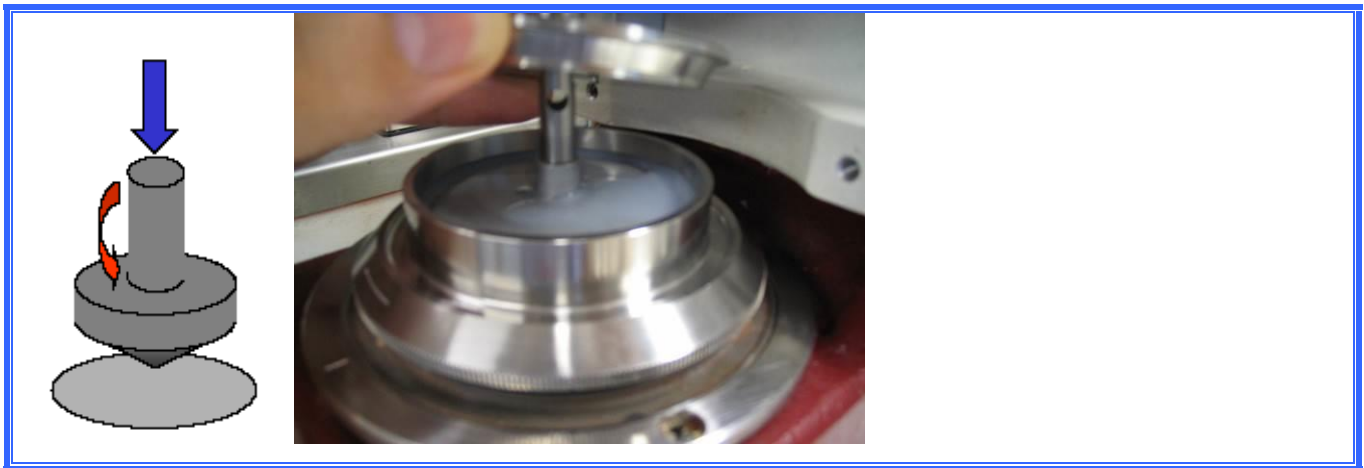


La utilización de superficies rugosas y de diámetros reducidos resulta ser un procedimiento eficaz en la reducción o eliminación de fenómenos de deslizamiento en la superficie de los sensores. El efecto de deslizamiento puede dar falsas mediciones, dando valores más bajos de los realmente obtenidos a bajas e intermedias velocidades de cizalla y puede dar lugar a la aparición de un falso “plateau” newtoniano.

Durante el deslizamiento se registra una aparente disminución de la viscosidad unida a la formación, cercana a las paredes del sensor, de una fina película con menor contenido de fase dispersa y una baja viscosidad; la distribución heterogénea de la fase dispersa genera un campo de movimiento no uniforme, con altos valores de gradientes de velocidad en toda la película junto a la pared.

Otra posibilidad de medición podría haber sido la utilización de geometría cono-placa. Como en el caso anterior, cuenta con la ventaja de la utilización de una pequeña muestra, es fácil de cargar, de limpiar y su control térmico puede ser óptimo. Entre sus desventajas se encuentra que tiene una velocidad de deformación limitada, problemas unidos a la superficie libre de contacto y el problema de deslizamiento señalado antes.

Figura 37: Reometría de cono y placa



2. *Rotovisco Haake RV20*: Es un reómetro de velocidad de deformación controlada, equipado con cabeza de medición CV100 y sensores cilíndricos coaxiales (ZB15). El sistema está compuesto de un cilindro interno fijo (Couette) de 13,91 mm de diámetro y una altura de 32,3 mm, y de un cilindro externo giratorio de 15 mm de diámetro, unido a una cámara termostática externa. Las pruebas realizadas con este reómetro no han sido incluidas en la investigación por carecer de relevancia.

Figura 38: Reómetro de velocidad de deformación controlada



Materiales

- Medio dispersante 1: Aceite de parafina

Tabla 10: Características del aceite parafínico

Identificadores	
Número CAS	8012-95-1
Número EG/EC	2323842
Número MDL	MFCD00131611
Propiedades	
Viscosidad	100-145mPa.s (20°C)
Densidad	0.86 g/ml

Probablemente se encuentren referencias a este medio dispersante como parafina en otros puntos de este documento. Esto es simplemente por economía del lenguaje, aunque lo verdaderamente correcto sería llamarlo aceite parafínico, igual que al aceite silicónico no se le debe llamar silicona.

- Medio dispersante 2: Aceite de silicona

Tabla 11: Características del aceite silicónico

Identificadores	
Número CAS	63148-62-9
Número EG/EC	EINECS
Número MDL	MFCD00132673
Propiedades	
Viscosidad	100mPa.s (20°C)
Densidad	0.967 g/ml

- Aerosil R 972: se trata de un compuesto hidrofóbico de “fumed silica” después de un tratamiento con DDS (dimetildiclorosilano) Tiene una superficie específica de $130\text{m}^2/\text{g}$

Entre sus propiedades se encuentra que es hidrofóbico, se utiliza como espesante y es resistente al agua

- Aerosil 200: es un agente tixotrópico, con un área superficial específica de $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ y dimensión media de las partículas a 12 nanómetros. Se diferencia principalmente con el Aerosil R 972 en que es hidrofílico.

Tabla 12: *Aerosil 200*

Proveedor	Cabot Corporation
Nombre químico	Dióxido sílico sintético amorfo, no cristalino
Familia química	Óxido
Peso molecular	60
Fórmula química	SiO ₂
Sinónimos	CAB-O-SIL R sílice de humo, L-50, L-90, LM-130, LM150, M-5, M-5P, PTG, MS-55, H-5, HS-5, EH-5, LM-130D, LM-150D, M-7D, MS-75D, S-17D, HP-60, Sílice coloidal, Sílice sintética, Dióxido silícico coloidal, Sílice Coloidal Anhidra, Ácido silícico anhidro ligero.
Estado físico	Polvo sólido
Apariencia y olor	Color: blanco Olor: inodoro
pH	4,0 (4% aprox. de sílice en agua).
Punto de ebullición	2.230 °C
Punto de fusión	1.700 °C (3.092 °F) aprox.
Densidad a 25 °C	2,2 g/cm ³

Ensayos reológicos

1. Ensayos de flujo viscoso

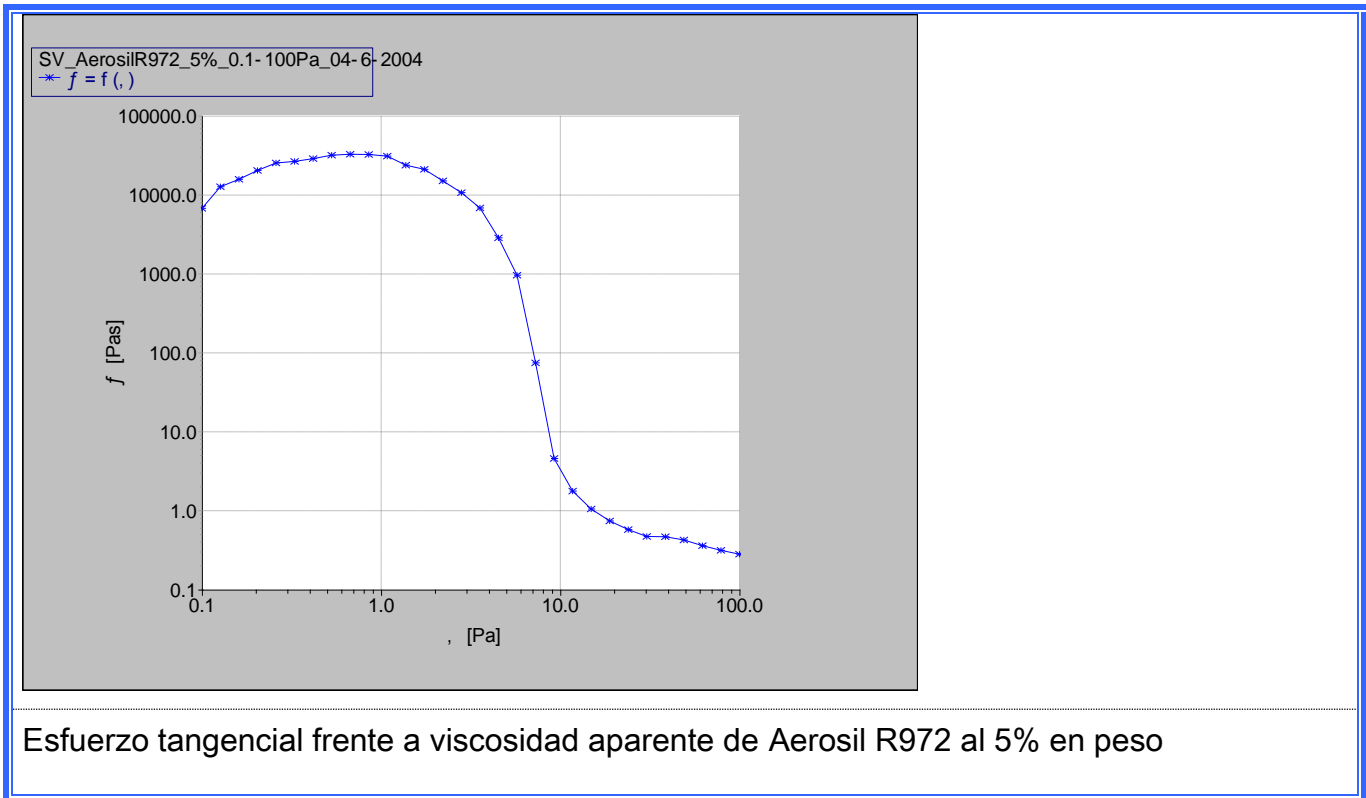
Se obtiene la curva de flujo determinando la viscosidad η , en estado estacionario, para diversos valores de esfuerzo de cizalla τ (en el caso de un reómetro de esfuerzo controlado) o de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ (en el caso de un reómetro de velocidad controlada).

Las cargas aplicadas dependerán de la naturaleza de las muestras, la sensibilidad del instrumento de medida y la geometría de los sensores usados. El uso de bajos valores del



esfuerzo puede implicar mayores errores porcentuales y llevar a una estimación errónea de los valores de viscosidad del sistema.

Figura 39: Curva de flujo para un sistema



2. Ensayos oscilatorios de viscoelasticidad lineal

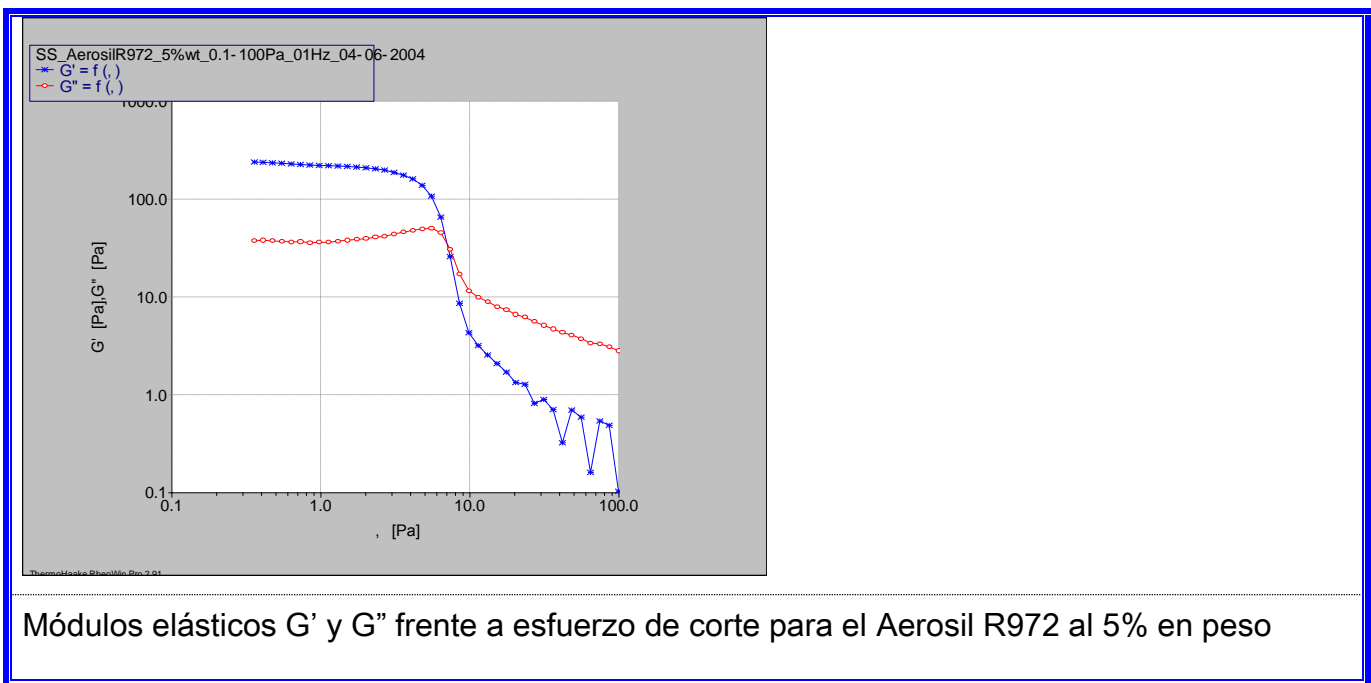
Como ya se ha descrito, en este tipo de ensayo se aplica a la muestra un esfuerzo, o una deformación, que varía sinusoidalmente con el tiempo, de amplitud constante y frecuencia fijada. En el intervalo viscoelástico lineal, para pequeñas amplitudes de esfuerzo y/o deformación, la respuesta del sistema (funciones viscoelásticas lineales) no depende del valor del esfuerzo o la deformación, sino sólo de la frecuencia aplicada. Para cada frecuencia aplicada, la respuesta del sistema puede venir completamente definida por el módulo complejo $\|G^*(\omega)\|$, y el ángulo de desfase δ . Más frecuentemente, el comportamiento viscoelástico viene descrito por el módulo elástico $G' = \|G^*(\omega)\| \cos \delta$ y el módulo viscoso $G'' = \|G^*(\omega)\| \sin \delta$, que son, respectivamente, la parte real y la imaginaria del módulo complejo G^* . El módulo G'

representa la energía recuperada en cada ciclo, mientras que G'' describe la energía que viene irreversiblemente perdida por disipación viscosa.

a) Ensayo de barrido de esfuerzo.

En el ensayo de barrido de esfuerzo, se mantiene constante la frecuencia de las oscilaciones (normalmente un hertzio) y se aplica una secuencia de esfuerzo sinusoidal. Esto permite conocer el intervalo viscoelástico lineal del material.

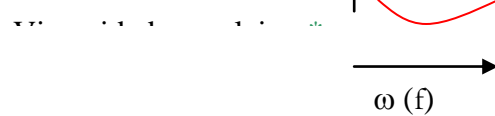
Figura 40: Ensayo de barrido de esfuerzo



b) Ensayo de barrido de frecuencia.- En este ensayo se fija una deformación dentro del intervalo viscoelástico lineal y se modifican los valores de frecuencias en un rango determinado

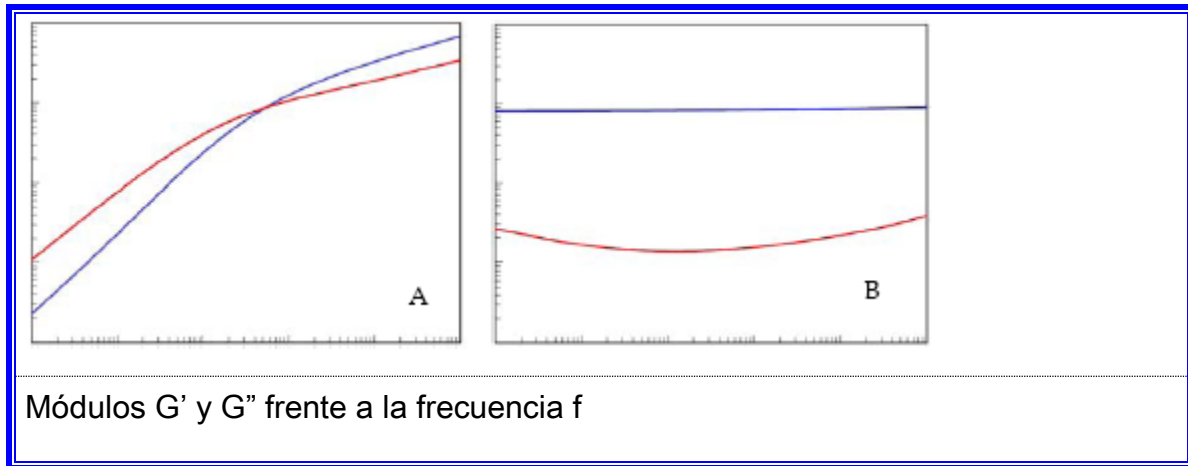
Módulo elástico G' .

Módulo viscoso G'' .



Como ejemplo puede observarse la Figura A, que representa el espectro mecánico de una disolución polimérica o de una suspensión suficientemente estabilizada, para la cual son reconocibles dos regiones de comportamiento diferente, viscosa a baja frecuencia y elástica a alta. (G' azul y G'' roja)

Figura 41: Ensayo de barrido de frecuencias en viscoelasticidad lineal para distintos materiales



Por el contrario, la Figura B representa un sistema fuertemente estructurado como un gel polimérico débil o una suspensión de partículas floculadas, en las cuales están presentes unidades estructurales en un amplio radio. El módulo elástico (G') es netamente mayor que el viscoso (G'') y varían débilmente con la frecuencia.

3. Ensayo de relajación del esfuerzo

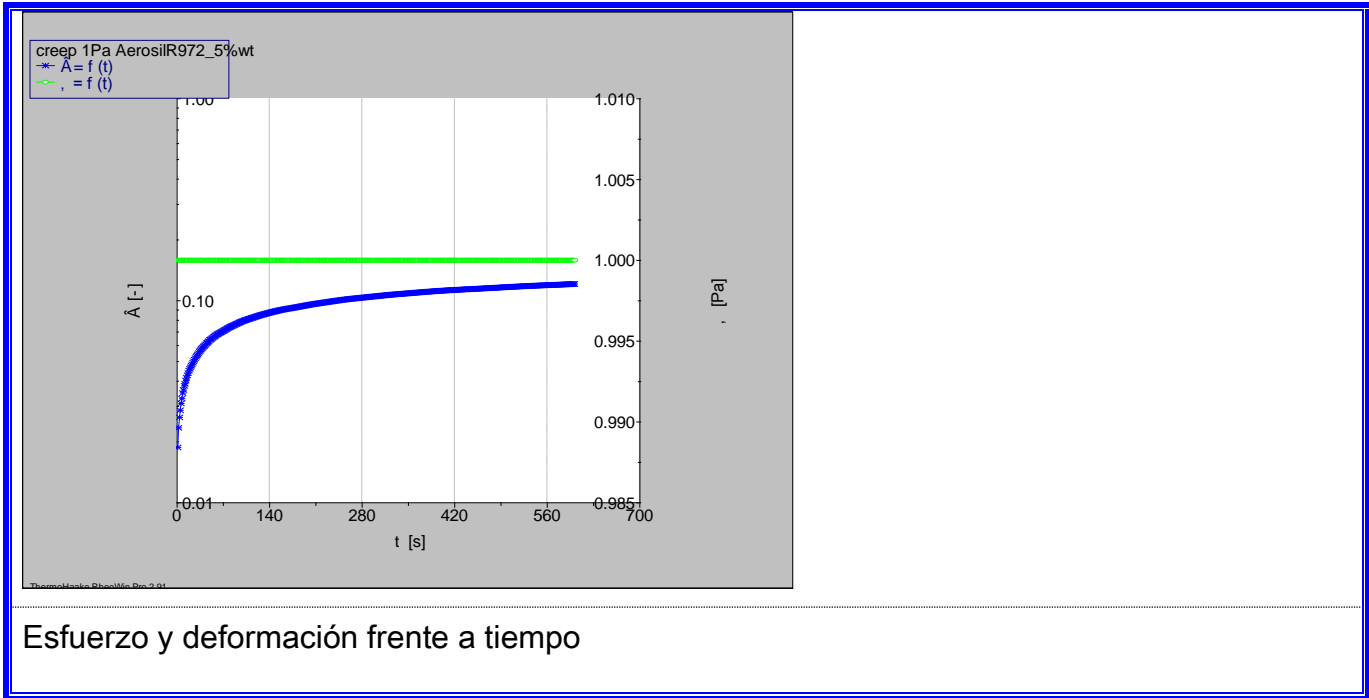
En este caso, se le aplica a la muestra una deformación constante en el tiempo, para determinar el espectro de relajación del material, o sea el módulo $G(t, \gamma)$, que es función del tiempo t , fuera del intervalo viscoelástico lineal, de la deformación. La aplicación de una deformación dada, realizada en el tiempo más breve posible y mantenida constante durante la prueba, provoca un esfuerzo que relaja progresivamente con el tiempo.

4. Ensayo de fluencia viscosa

En este ensayo, la muestra es sometida a un esfuerzo constante en el tiempo y se sigue la variación de la deformación con el tiempo. Para estudiar la respuesta en el intervalo viscoelástico lineal, deben

aplicarse valores de esfuerzos pertenecientes al intervalo de esfuerzos donde se observa un comportamiento newtoniano en la curva de flujo.

Figura 42: Ensayo de fluencia viscosa



5. Ensayo de destrucción/recuperación estructural

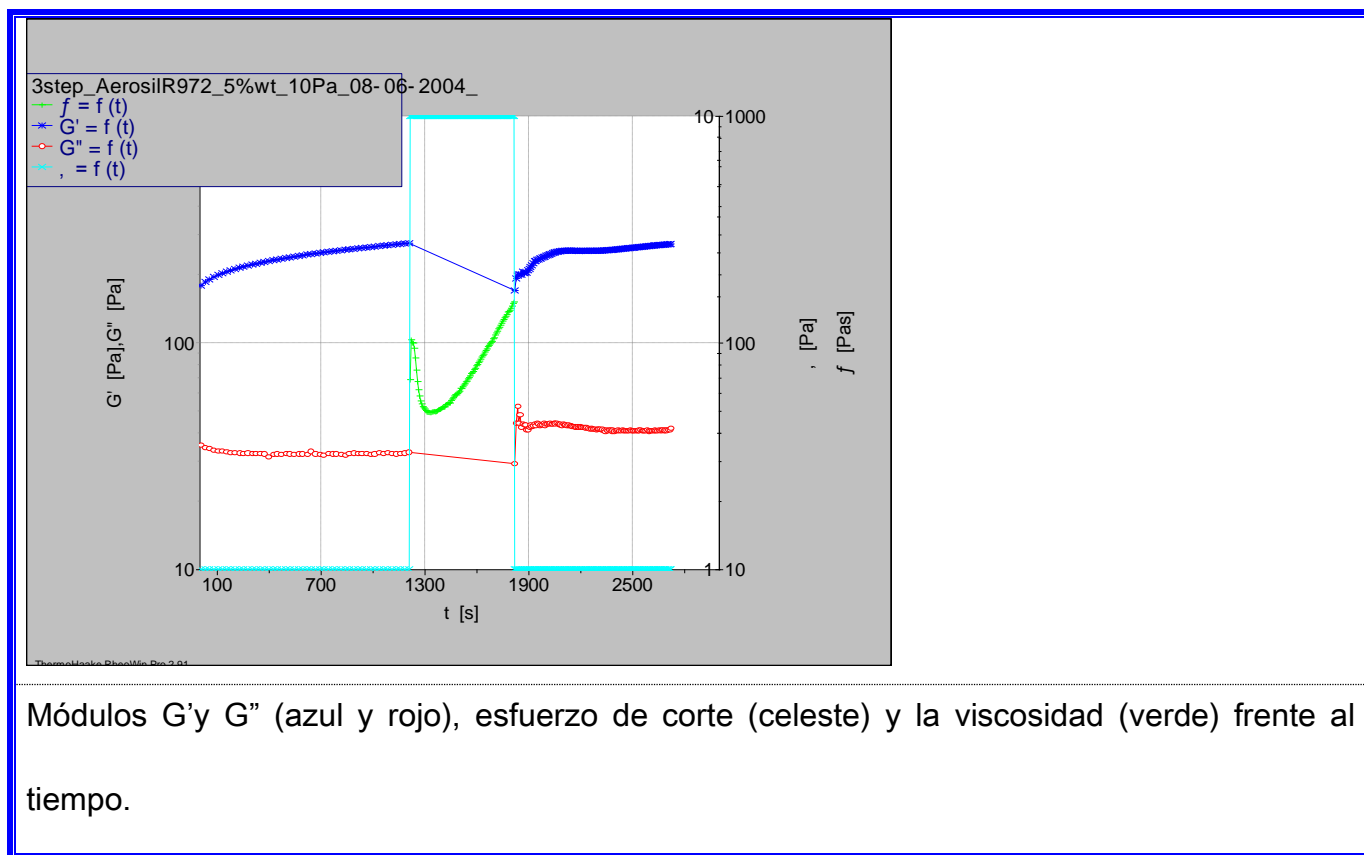
La muestra es sometida a tres ensayos consecutivos:

El primero es un ensayo de cizalla oscilatoria, en la que se le aplica un esfuerzo y frecuencia constantes.

El segundo es un ensayo de cizalla estacionaria (fluencia viscosa), en el que se aplica al material un esfuerzo de cizalla constante y se sigue la variación de la deformación con el tiempo.

Por último, se realiza un nuevo ensayo de cizalla oscilatoria en las mismas condiciones del primer ensayo.

Figura 43: Ensayo de destrucción/recuperación estructural



3.2. Técnica de investigación y procedimiento experimental

Protocolo experimental

Se ha prestado una especial atención al desarrollo de un protocolo experimental que pueda ser fácilmente reproducido. Se ha intentado minimizar la influencia de agentes externos, tanto en la fase de preparación del material como en su fase de almacenaje y en la medición.

A continuación se detallan los pasos seguidos para dos de los procesos de toma de datos realizados.

3.3. El proceso de preparación del Aerosil R972 en aceite parafínico se ha realizado siguiendo los siguientes pasos:

- Se ha pesado el Aerosil R972 hasta un peso final de 2,00 gramos. El Aerosil había sido previamente secado en un horno durante 24 horas y dejado enfriar posteriormente.
- Para obtener un 5% en peso de Aerosil son necesarios:

$$2g_{\text{Aerosil}} \cdot x - \frac{100}{5} = 40g_{\text{de muestra}}$$

- Para determinar la cantidad de aceite parafínico:

$$40g_{\text{muestra}} - 2g_{\text{Aerosil}} = 38g_{\text{aceite parafínico}}$$

- Se ha procedido a la mezcla del Aerosil con el aceite, vertiéndolo sobre el aceite parafínico progresivamente mientras era agitado.
- Tras el vertido total del Aerosil, se ha continuado agitando la mezcla aproximadamente durante 20 minutos.
- Previamente a las pruebas de medición se centrifugó la mezcla, para eliminar las burbujas formadas.

Sobre esta muestra se realizaron los siguientes ensayos, a una temperatura de 25°C:

1. Ensayo de flujo viscoso:
 - a) Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - b) 30 puntos medidos
 - c) Geometría de platos paralelos PP35 Ti 96010
 - d) Ensayo de esfuerzo controlado

Se obtuvieron los siguientes resultados:



- La curva de flujo revela que es un fluido pseudoplástico.
 - La curva de flujo del Aerosil R972 al 5% en peso se asemeja a las del Aerosil 200 al 2% en peso.
2. Ensayo de barrido de esfuerzo en cizalla oscilatoria.
- a) Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
3. Ensayo de barrido de frecuencia en cizalla oscilatoria, dentro del intervalo viscoelástico lineal.
4. Ensayo de destrucción/recuperación estructural:
- Se han realizado en 3 pasos:
 - ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1Pa, durante 600 segundos.
 - ✱ Ensayo de cizalla estacionaria: esfuerzo controlado de 10 Pa, durante 600 segundos.
 - ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1 Pa, durante 600 segundos.
5. Ensayos de envejecimiento (cuatro días después):
- a) Ensayo de flujo viscoso:
 - Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - 30 puntos medidos
 - Geometría de platos paralelos PP35 Ti 96010
 - Ensayo de esfuerzo controlado
 - b) Ensayo de destrucción/recuperación estructural
 - Se han realizado 3 pasos:
 - ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1 Pa durante 1200 segundos
 - ✱ Ensayo de cizalla estacionaria: esfuerzo controlado de 10 Pa, durante 600 segundos.



- ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1 Pa, durante 600 segundos.

6. Ensayos de envejecimiento (tres días después):

a) 1ª Curva de flujo:

- Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
- 30 puntos medidos
- Geometría de platos paralelos PP35 Ti 96010
- Ensayo de esfuerzo controlado

b) 2ª Curva de flujo con la misma muestra:

- Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
- 30 puntos medidos
- Geometría de platos paralelos PP35 Ti 96010
- Ensayo de esfuerzo controlado

c) 3ª Curva de flujo con la misma muestra:

- Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
- 30 puntos medidos
- Geometría de platos paralelos PP35 Ti 96010
- Ensayo de esfuerzo controlado

d) 4ª Curva de flujo:

- Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
- 30 puntos medidos
- Geometría de platos paralelos PP35 Ti 96010
- Ensayo de esfuerzo controlado

e) Ensayo de fluencia viscosa con un valor de esfuerzo de 1 Pa.

f) Ensayo de destrucción/recuperación estructural:

- Se han realizado en 3 pasos:

- ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1Pa, durante 600 segundos.



- ✱ Ensayo de cizalla estacionaria: esfuerzo controlado de 10 Pa, durante 600 segundos.
 - ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1Pa, durante 600 segundos.
- g) Ensayo de destrucción/recuperación estructural:
- Se han realizado en 3 pasos:
 - ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1Pa, durante 600 segundos.
 - ✱ Ensayo de cizalla estacionaria: esfuerzo controlado de 100 Pa, durante 600 segundos.
 - ✱ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1Pa, durante 600 segundos.

7. Ensayos de envejecimiento (cuatro días después):

- a) Ensayo de barrido de esfuerzo en cizalla oscilatoria
 - Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - Frecuencia de 0.1 Hz
- b) Ensayo de barrido de frecuencia
 - Intervalo de frecuencia entre 100.0 Hz - 0.01 Hz
 - Esfuerzo de 1.00 Pa
- c) Ensayo de barrido de esfuerzo en cizalla oscilatoria
 - Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - Frecuencia de 1 Hz
- d) Ensayo de barrido de esfuerzo en cizalla oscilatoria
 - Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - Frecuencia de 5 Hz
- e) Ensayo de barrido de esfuerzo en cizalla oscilatoria
 - Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - Frecuencia de 10 Hz

3.4. El proceso de preparación del Aerosil 200 en aceite de silicona se ha realizado siguiendo los siguientes pasos:

- Se ha pesado el Aerosil 200 para obtener un peso final de 2,00 gramos. También este Aerosil fue previamente secado.
- Para obtener un 5% en peso de Aerosil son necesarios:

$$2g_{\text{Aerosil}} \times \frac{100}{5} = 40g_{\text{muestra}}$$

- Para determinar la cantidad de aceite de silicona:

$$40g_{\text{muestra}} - 2g_{\text{Aerosil}} = 38g_{\text{aceite de silicona}}$$

- Se ha procedido a la mezcla del Aerosil con el aceite, vertiéndolo sobre el aceite de silicona progresivamente mientras era agitado.
- Tras el vertido total del Aerosil, se ha continuado agitando la mezcla aproximadamente durante 20 minutos.
- Previamente a las pruebas de medición se centrifugó la mezcla, para eliminar las burbujas formadas.

Sobre esta muestra se realizaron los siguientes ensayos, a la temperatura de 25°C:

- Ensayo de flujo viscoso:
 - Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - 30 puntos medidos
 - Geometría de platos paralelos PP35 Ti 96010
 - Ensayo de esfuerzo controlado
- Ensayo de barrido de esfuerzo en cizalla oscilatoria.
 - Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
 - Frecuencia de 1 Hz
- Ensayo de barrido de frecuencia en cizalla oscilatoria, dentro del intervalo viscoelástico lineal.
 - Intervalo de frecuencia entre 100.0 Hz - 0.01000 Hz
 - Esfuerzo de 1.00 Pa

Ensayos de envejecimiento 24 horas después:

a) Ensayo de barrido de esfuerzo en cizalla oscilatoria

- Intervalo de esfuerzo entre 0,1 Pa-100 Pa
- Frecuencia de 10 Hz

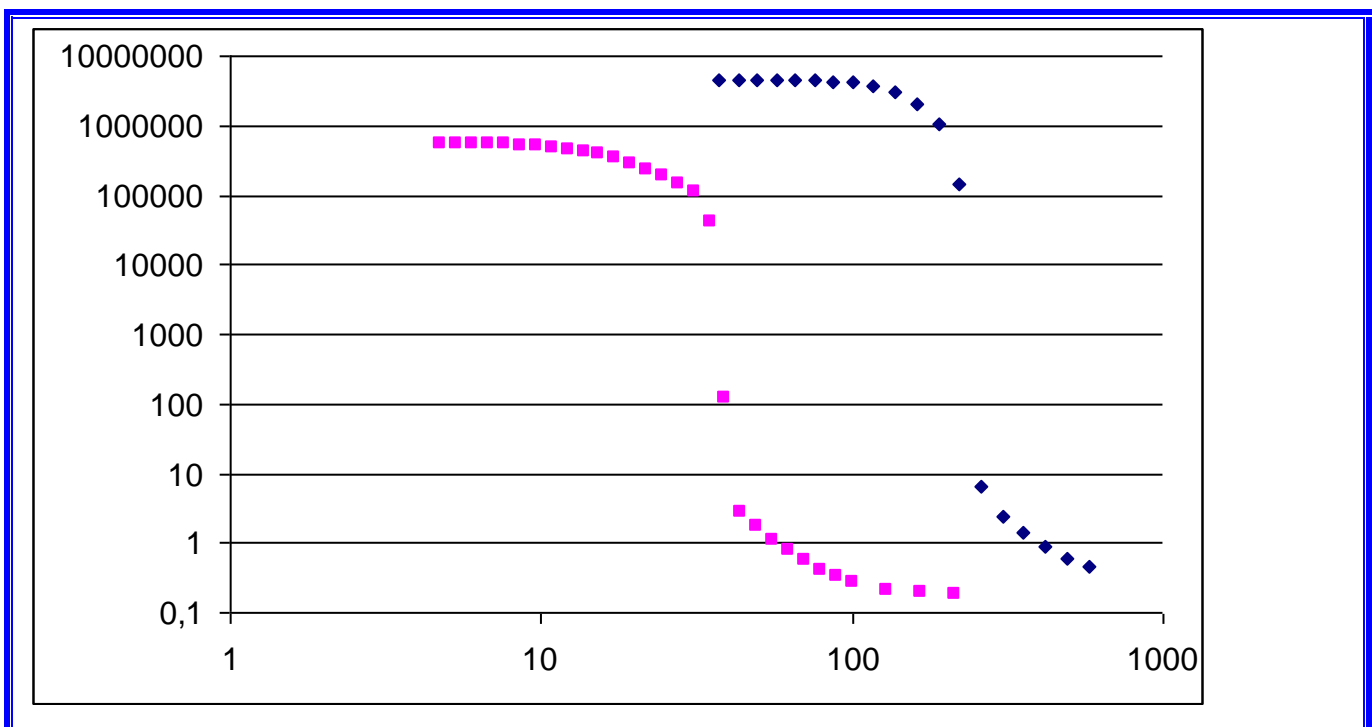
b) Ensayo de destrucción/recuperación estructural:

- Se han realizado en 3 pasos:
 - ★ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1Pa, durante 600 segundos.
 - ★ Ensayo de cizalla estacionaria: esfuerzo controlado de 100 Pa, durante 600 segundos.
 - ★ Ensayo de cizalla oscilatoria: frecuencia de 1Hz, trabajando a esfuerzo controlado de 1Pa, durante 900 segundos.

Preparación de las muestras: problemas asociados

Uno de los principales problemas encontrados en la preparación de las muestras era que el Aerosil tenía tendencia a absorber humedad, por lo que era necesario el secado del material.

Figura 44: Curvas de flujo de Aerosil con y sin humedad

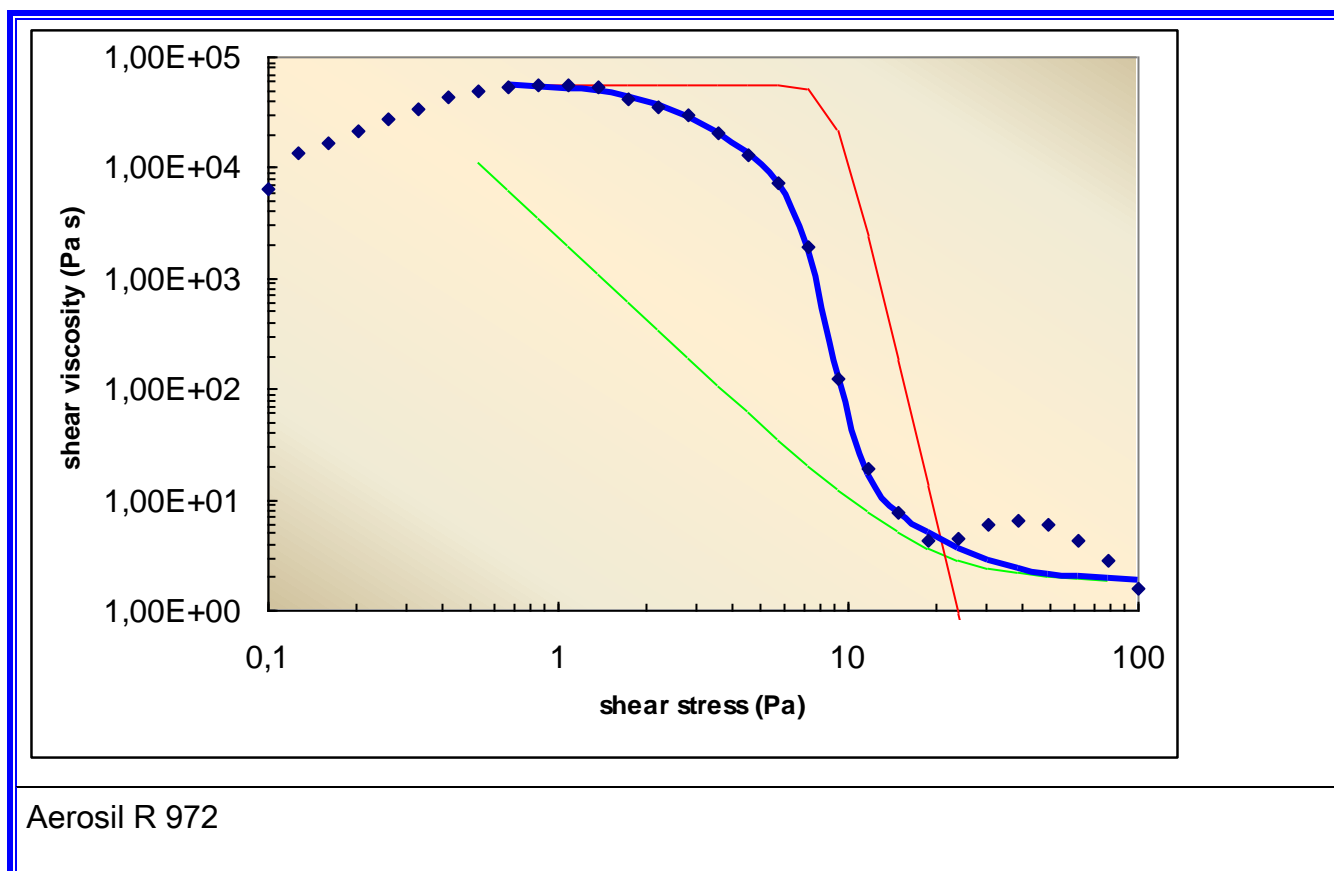




Curvas de flujo de Aerosil 200 secado (azul) y sin secar (rosa). Grafica que enfrenta la viscosidad (eje y) frente al esfuerzo de corte (eje x)

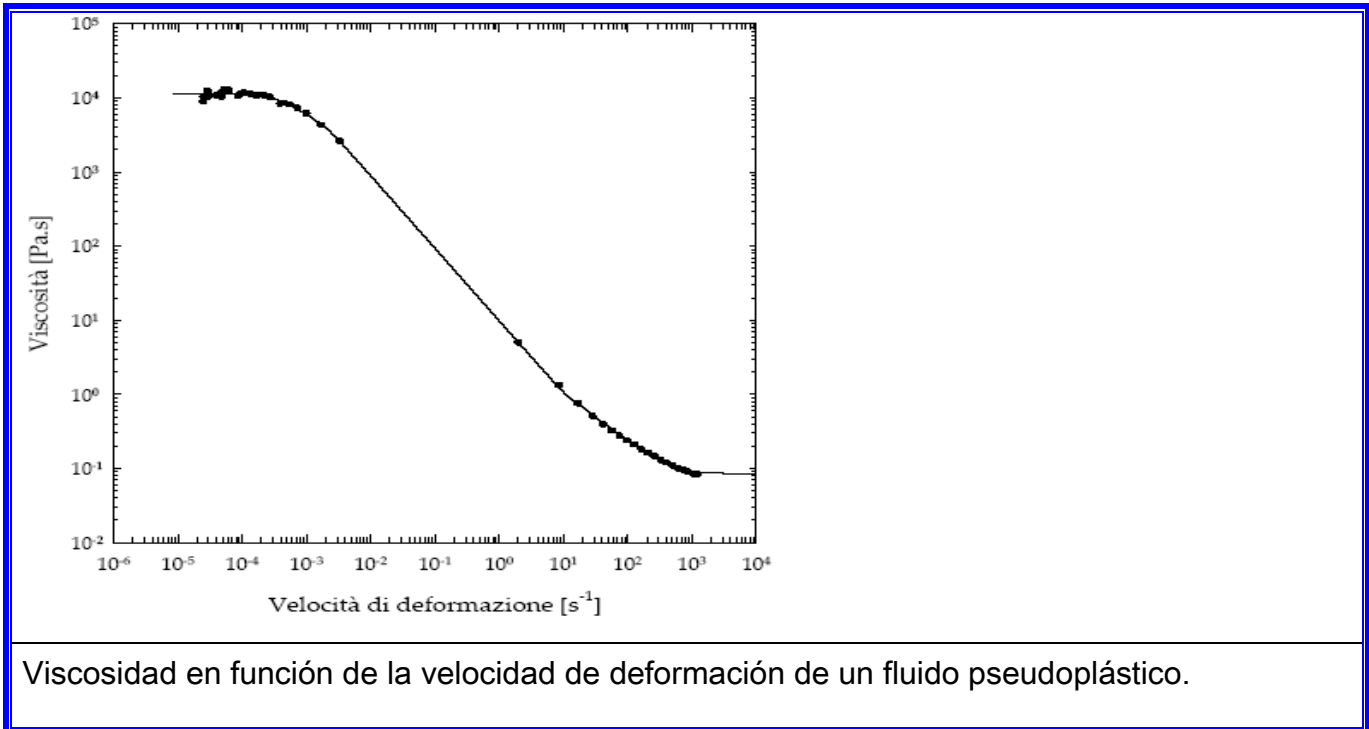
Uno de los problemas encontrados en las medidas experimentales con Aerosil es que se obtienen distintas curvas de flujo en función del grado de humedad del Aerosil. Como no es posible determinar cuanta cantidad de agua ha asimilado esta sustancia, son medidas sometidas a un alto grado de incertidumbre cuando el Aerosil no ha sido secado. Otros de los problemas encontrados es la aparición de máximos en la curva de viscosidad, como se aprecia en la figura. La aparición de estos máximos en la curva puede ser debida a una estructura no homogénea, probablemente debida al desarrollo de microestructuras formadas al reaccionar el agua con el Aerosil o con el medio dispersante.

Figura 45: Curva de flujo de Aerosil húmedo



La forma tradicional de presentar las curvas de flujo de un material es la de representar la velocidad de deformación en el eje de abscisa y la viscosidad en el eje de ordenadas.

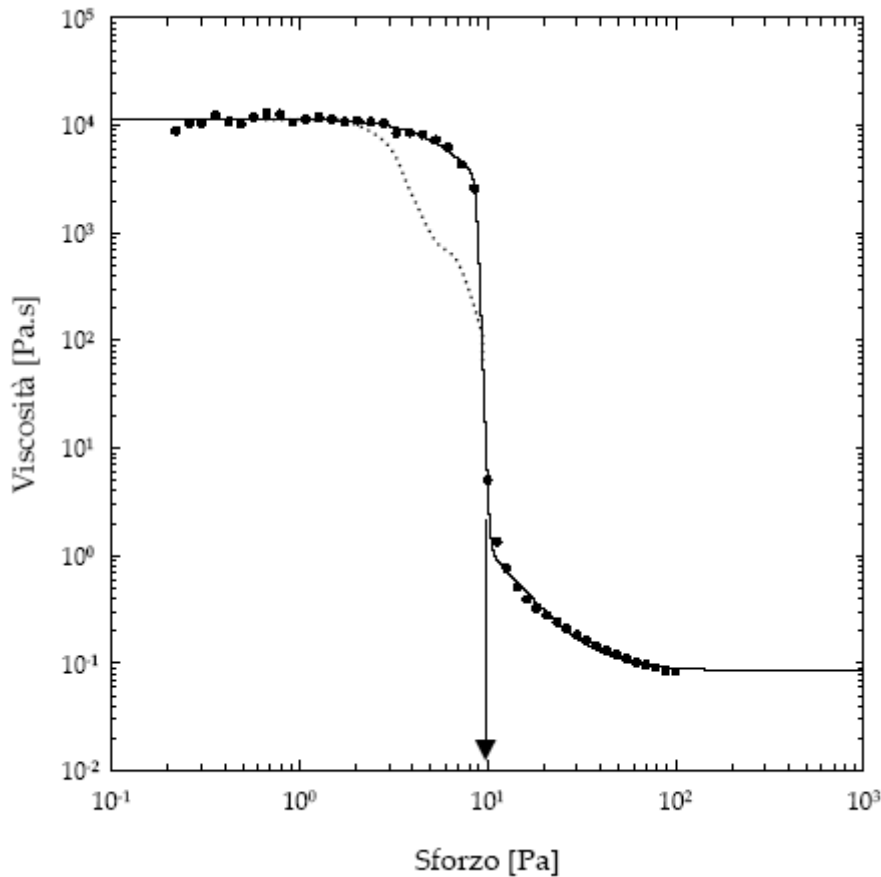
Figura 46: Curva de flujo de un material pseudoplástico



Son evidentes dos regiones de viscosidad constante a bajas y altas velocidades de deformación, aunque no puede observarse claramente el punto a partir del cual se produce una caída instantánea de viscosidad tras la aplicación de un pequeño incremento del esfuerzo aplicado.

En la actualidad se prefieren los diagramas esfuerzo de cizalla frente a viscosidad, en una representación doblemente logarítmica. De este modo los efectos de deslizamiento en las paredes alisadas del sistema sensor usado son reconocibles con mayor facilidad.

Figura 47: Curva de flujo: viscosidad en función del esfuerzo de cizalla



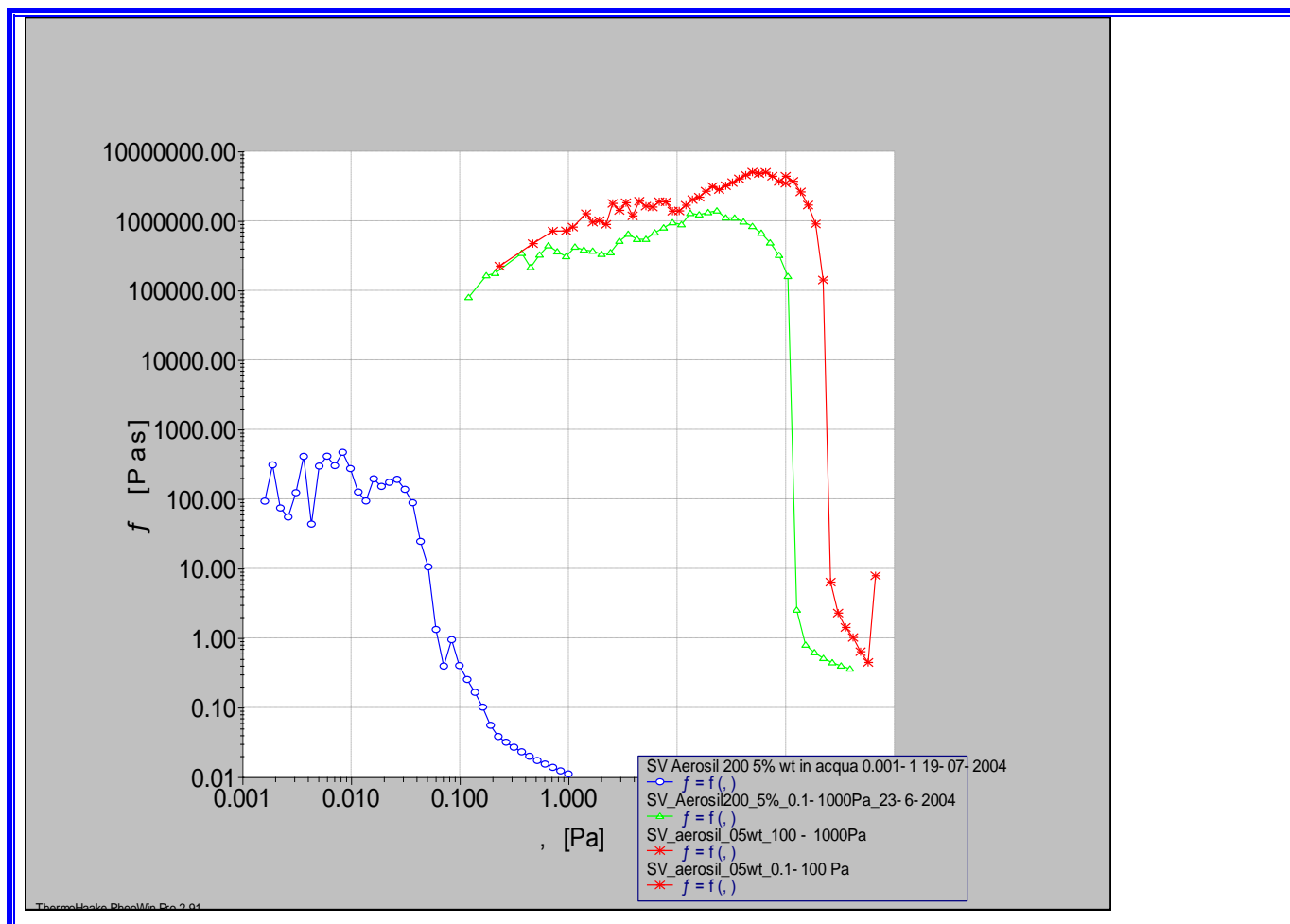
Viscosidad en función del esfuerzo aplicado sobre un fluido pseudoplástico. Se observan claramente los efectos de deslizamiento en las paredes debido a platos de medida de superficie lisa.

De esta forma es más fácil la identificación del valor de esfuerzo a partir del cual se produce la reestructuración del fluido. En este caso sería de 10 Pa. Por este motivo y por el hecho de que en muchas aplicaciones la dependencia de la viscosidad con el esfuerzo de cizalla es más significativa que si se confronta con la dependencia de la velocidad de deformación, actualmente se esta imponiendo este sistema de representación de datos.

Estudio de los efectos del contenido de fase dispersa y del medio dispersante

Uno de los objetivos de este proyecto es el de conocer el comportamiento del Aerosil en diversos medios dispersantes. Para ello se ha realizado el estudio de dos tipos de muestras, la primera hidrófila y la segunda hidrófoba. Ambos tipos se han estudiado en tres distintos medios dispersantes: aceite parafínico, aceite de silicona y agua. Evidentemente no se ha logrado preparar la muestra hidrófoba en agua, siguiendo el mismo guión de preparación para las demás pruebas. Las mediciones realizadas con Aerosil 200 (hidrófilo) en agua han tenido que llevarse cabo a bajos valores de esfuerzo. Al combinar el Aerosil 200 y R 972 en diversos medios se ha encontrado que con todos ellos se logra formar un compuesto de características pseudoplásticas.

Figura 48 : Curvas de flujo de Aerosil en distintos medios dispersantes





Aerosil 200 5% peso: en agua (azul), aceite silicónico (verde) y aceite parafínico (roja).

Grafica que enfrenta la viscosidad (eje y) frente al esfuerzo de corte (eje x)

Las diferencias encontradas con el uso de distintos medios dispersantes se pueden observar en las respectivas curvas de flujo. Su estudio se realizará más profundamente en el siguiente punto.

4. Modelización y discusión de los resultados experimentales

4.1. Modelización

El objetivo de la ciencia es la explicación clara y completa de lo investigado. Para poder dar respuesta a hechos no previstos, y algunas veces no observables, es necesario emplear conceptos, definiciones y criterios teóricos. Procediendo de esta manera, combinando y dándole configuración lógica a un conjunto de hipótesis, leyes y hechos mediante construcciones adecuadas se establecen teorías, las cuales, por lo general, sirven para tratar de dar explicaciones razonables, vastas, complejas, rigurosas y amplias a los fenómenos objeto de estudio.

En la ciencia se relacionan hipótesis, leyes, teorías y hechos a través de los modelos científicos; éstos, pueden conceptualizarse suponiendo que con ellos es posible:

- (a) Representar a la teoría
- (b) Indicar las condiciones ideales en las que se comprueban hipótesis, leyes o teorías.
- (c) Considerar un caso particular de la teoría general correspondiente.

El modelo científico podría definirse como un instrumento ideal utilizado para demostrar, de una manera lógica y simplificada, la solidez y veracidad de cualquier teoría. Para efectos del presente trabajo, se consideran sólo los modelos matemáticos, que son las representaciones de estructuras idealizadas (sistemas o teorías) que se suponen semejantes a los que se conocen como sistemas reales. Permiten abstraer la forma lógica de los modelos físicos, lográndose mucha generalidad. Bien expresados permiten una rápida explicación de la teoría referida a hechos concretos y generales. Pueden ser expresados por medio de ecuaciones que expresen las correspondientes relaciones cuantitativas.



La experiencia demuestra que el estudio de cualquier sistema debe estar basado en un modelo. En el diseño y construcción de modelos no existe ningún sustituto que sea más efectivo que los conocimientos y la experiencia. El procedimiento a seguir, para elaborar modelos, comprende:

- normas,
- requisitos,
- condiciones y reglas que deben cumplirse.

La formulación y empleo de modelos, conjuntamente con las modernas técnicas de simulación, se utilizan para diseñar sistemas o para la investigación de las operaciones de sistemas existentes. Los sistemas reales complejos, por lo general, están subordinados a ciertas acciones, acontecimientos, fuerzas o cargas que con frecuencia son de carácter aleatorio.

En general, en el diseño de un modelo no se incluyen todas las variables ni todas las interacciones que entre ellas puedan producirse debido, fundamentalmente, a las razones siguientes:

- Falta de recursos.
- Poca información acerca de las características de algunas variables intervinientes.
- Desconocimiento de las relaciones que pudieran existir entre algunos componentes del sistema objeto de estudio.
- En el análisis del fenómeno indagado, al investigador no le interesa incluir todas las variables y sus interacciones.
- El nivel del conocimiento científico existente para el momento en que se diseña un modelo, imposibilita al investigador incluir, en el mismo, ciertas variables que pudieran mejorar su adecuación a la realidad.

Todo modelo tiene un lapso de validez. Este límite de permanencia se debe a que siempre en la construcción de un modelo hay condiciones que simplifican el sistema real objeto de estudio.

Modelización matemática de las curvas de flujo

- Modelo de Barnes

El modelo de Barnes es ampliamente utilizado y, en las pruebas realizadas en este estudio, suele ser el que mejor se adapta para describir la curva. Mediante el encuadramiento de dos curvas, se logra ajustar una tercera a los datos obtenidos. Este ajuste funciona bastante bien con fluidos pseudoplásticos.

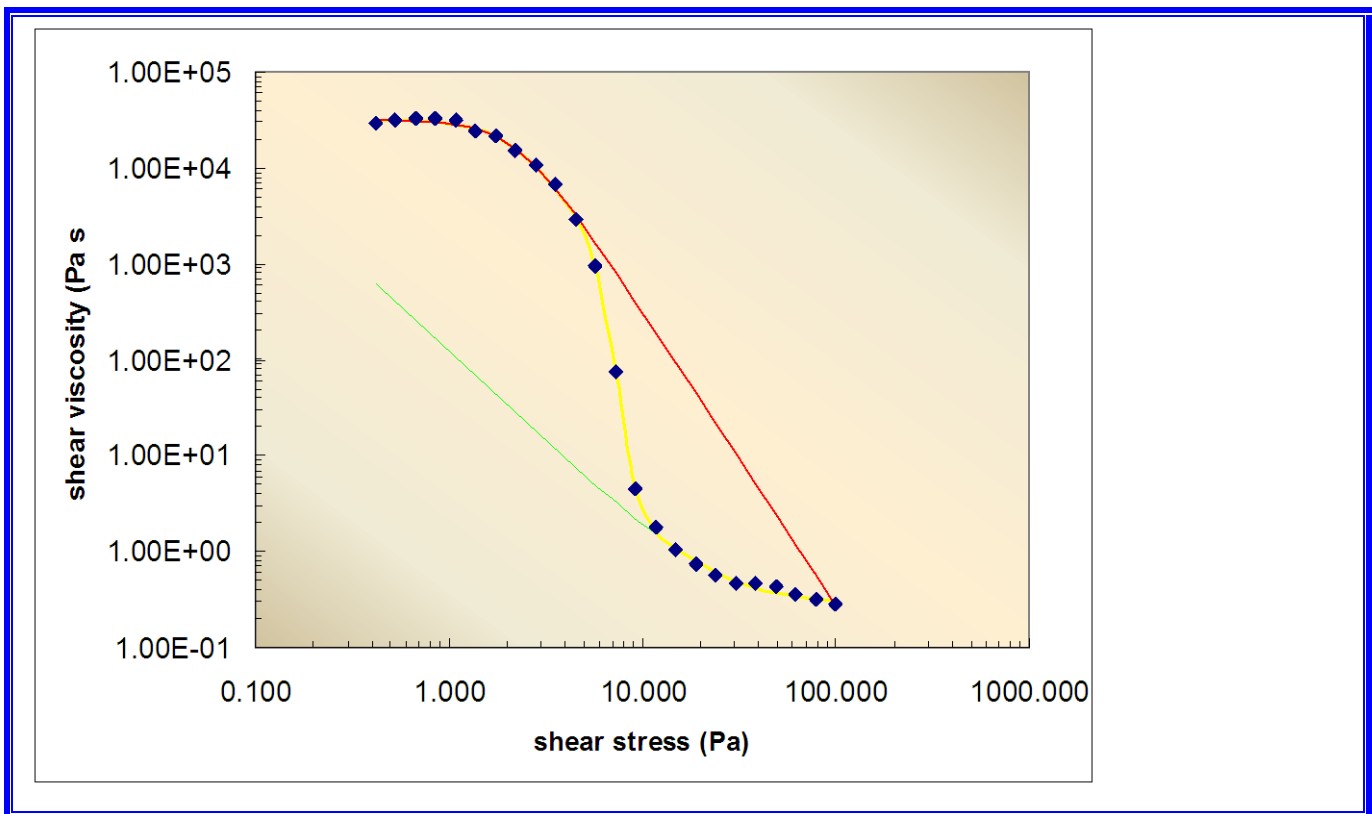
La gráfica superior de color rojo

$$\eta'_0 = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_1} \right)^p}$$

La gráfica de color inferior de color verde

$$\eta'_\infty = \eta_\infty \left(1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_2} \right)^s \right)$$

Figura 49: Modelización de las curvas de flujo obtenidas usando el modelo de Barnes



El modelo de Barnes $\frac{\eta - \eta'_\infty}{\eta'_0 - \eta'_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^m}$ viene representado por la curva de color amarillo

➤ Modelo generalizado de Casson

$$\sigma = \left(\sigma_0^m + (\eta_\infty \dot{\gamma})^m \right)^{1/m}$$



- Modelo de Herschel Bulkley

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_{\infty} \dot{\gamma}^m$$

- Modelo de Cross

$$\sigma = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}}{1 + \left(\lambda \dot{\gamma} \right)^n}$$

➤ Modelo de Carreau

$$\sigma = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}}{\left(1 + \left(\lambda \dot{\gamma}\right)^2\right)^n}$$

➤ Modelo de Dougherty

$$\eta = \frac{\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + (\sigma \lambda)^n}$$

Entre los parámetros más significativos se pueden mencionar los siguientes:

σ_0 : *esfuerzo umbral* aparente, que representa el límite de fluidez

n : suministra una medida de la variación de la curva de viscosidad en la zona central entre las dos regiones newtonianas en un diagrama doblemente logarítmico viscosidad-velocidad de deformación.

η : viscosidad.

η_0 : representa el valor de la viscosidad newtoniana a bajas velocidades de cizalla y a bajo esfuerzos de cizalla

η_{∞} : corresponde a valor de la viscosidad newtoniana a altas velocidades de cizalla.

λ : tiempo característico.

Modelización matemática para pruebas de barridos de esfuerzo.

Para la correlación de los datos experimentales obtenidos en las pruebas de barridos de esfuerzo en cizalla oscilatoria, ha sido modificada una versión del modelo de Soskey-Winter, en la cual se utiliza una única ecuación para el ajuste de los puntos relativos a los módulos elásticos y viscosos.

$$|G^*| = G_{\text{inf}}^* + \frac{(G_0^* - G_{\text{inf}}^*)(1 + a^* \gamma)}{1 + (b^* \gamma)^n}$$

En el caso del tradicional perfil monótono decreciente es suficiente el recurrir a cuatro parámetros (G_0 , G_{∞} , b , n), mientras que para describir la curva de G'' normalmente se requiere la utilización de un parámetro más (a). Entre los dos valores constantes, previstos en las dos ecuaciones e indicadas con los subíndices 0 e ∞ , el primero es seguramente el más importante para fines teóricos y la discusión futura,

mientras el segundo queda, con frecuencia, automáticamente excluido del proceso de ajuste por mínimos cuadrados.

Modelización matemática para pruebas de barridos de frecuencia

La utilización de la modelización se revela importante si se pueden asociar los parámetros a un preciso significado físico y si con ello es posible predecir el comportamiento del material en condiciones diversas de aquellas consideradas en las pruebas experimentales. Esto podría ser aun más útil para la comprensión de la estructura interna del material.

➤ Modelo de Maxwell generalizado o modelo viscoelástico lineal generalizado

Para la modelización se puede partir de los datos obtenidos para la obtención de un modelo matemático semiempírico con el que se obtendrá una clara identificación de la curva, pero no una amplia comprensión de la base del comportamiento del material. Esto es útil para el caso de fluidos complejos. El modelo de Maxwell generalizado es de este tipo.

Figura 50: Modelo analógico-mecánico de Maxwell



En el modelo de Maxwell generalizado, el comportamiento viscoelástico de un fluido viene descrito por una analogía mecánica, como la respuesta a una solicitud externa de un sistema que contiene, al menos, un elemento elástico (representado por una muelle con módulo elástico G) y un elemento viscoso (representado con un pistón en movimiento en un fluido con viscosidad η)



En el modelo de generalizado se consideran más elementos de Maxwell en paralelo, cada uno con su viscosidad y su módulo elástico G_i . Para cada uno de esos es posible definir un tiempo característico para un $\lambda_i = G_i/\eta_i$

$$G' = \sum_{i=1}^n G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad G'' = \sum_{i=1}^n G_i \frac{(\lambda_i \omega)}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

En el modelo de Maxwell generalizado es posible insertar un valor G_e que representa el límite a frecuencia extremadamente baja del módulo elástico que es equivalente a la contribución de un elemento de Maxwell en un tiempo infinitamente grande. El valor de G_e resultante del ajuste matemático puede llevar a obtener unos valores inciertos. Esto es debido a que G_e no es un valor medido, es una extrapolación de valores numéricos.

➤ Modelo de Friedrich Braun

Modelo basado en dos elementos fraccionarios de Maxwell. Se tienen en cuenta solamente las ecuaciones que unen los módulos elásticos y viscosos a la frecuencia de oscilación.

$$G'(\omega) = G_\infty + \Delta G \frac{(\lambda \omega)^d \left[\cos\left(\frac{d}{2}\right) + (\lambda \omega)^c \cos\left((d-c)\frac{\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\lambda \omega)^c \cos\left(c\frac{\pi}{2}\right) + (\lambda \omega)^{2c}}$$

$$G''(\omega) = \Delta G \frac{(\lambda \omega)^d \left[\sin\left(\frac{d}{2}\right) + (\lambda \omega)^c \sin\left((d-c)\frac{\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\lambda \omega)^c \cos\left(c\frac{\pi}{2}\right) + (\lambda \omega)^{2c}}$$

λ : tiempo característico

G_e : módulo de equilibrio

ΔG : mide la diferencia entre G_e y G_∞ a una frecuencia de oscilación muy alta

c y d : son ordenes de derivación.

➤ Modelo Mason Weitz



Se ha desarrollado a partir de consideraciones teóricas sobre la estructura interna de una suspensión concentrada de partículas coloidales del tipo “hard sphere”.

$$G'(\omega) = G_p + A \cos\left(\frac{\pi a}{2}\right) (\lambda \omega)^a - B \cos\left(\frac{\pi b}{2}\right) (\lambda \omega)^{-b} + C \omega^{\left(\frac{1}{2}\right)}$$

$$G''(\omega) = A \sin\left(\frac{\pi a}{2}\right) (\lambda \omega)^a - B \sin\left(\frac{\pi b}{2}\right) (\lambda \omega)^{-b} + C \omega^{\left(\frac{1}{2}\right)} + D \omega$$

Los ocho parámetros son utilizados como variables de ajuste para poder describir los datos experimentales. Los parámetros derivan de las consideraciones tomadas para la definición de la estructura física del fluido.

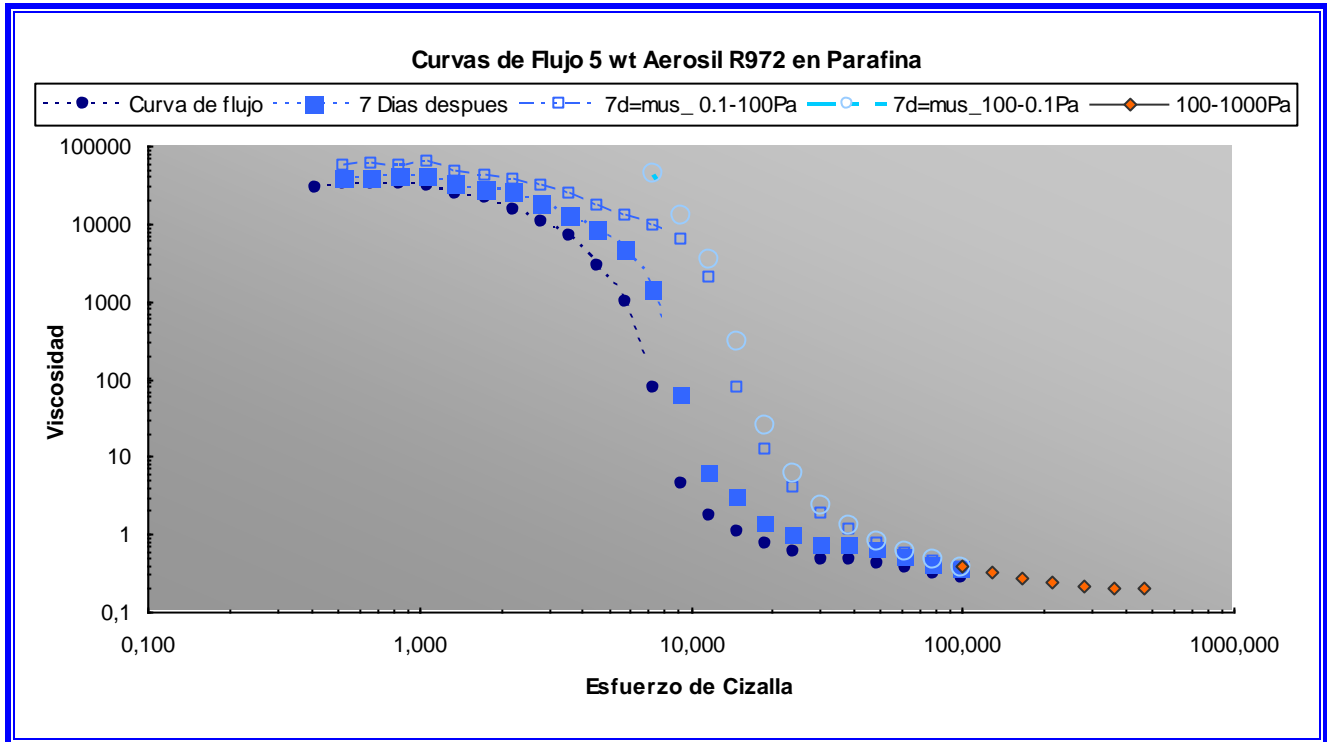
4.2. Discusión de resultados

Ensayos de flujo viscoso

Se han realizado ensayos con Aerosil 200 al 5% en peso y al 2% en peso en aceite parafínico, aceite silicónico y agua. Igualmente se han realizados pruebas con Aerosil R 972 en aceite parafínico y aceite silicónico. En este segundo caso, no se han podido realizar ensayos usando agua como disolvente, ya que, como se explicó anteriormente, el Aerosil R 972 es hidrofóbico.

1. Ensayos sobre sistemas con aceite parafínico.- Se han realizado idénticas medidas sobre las mismas muestras, tras distintos tiempos de almacenamiento, para conocer la estabilidad del sistema.

Figura 51: Curvas de flujo del Aerosil R 972 5% peso en aceite parafínico



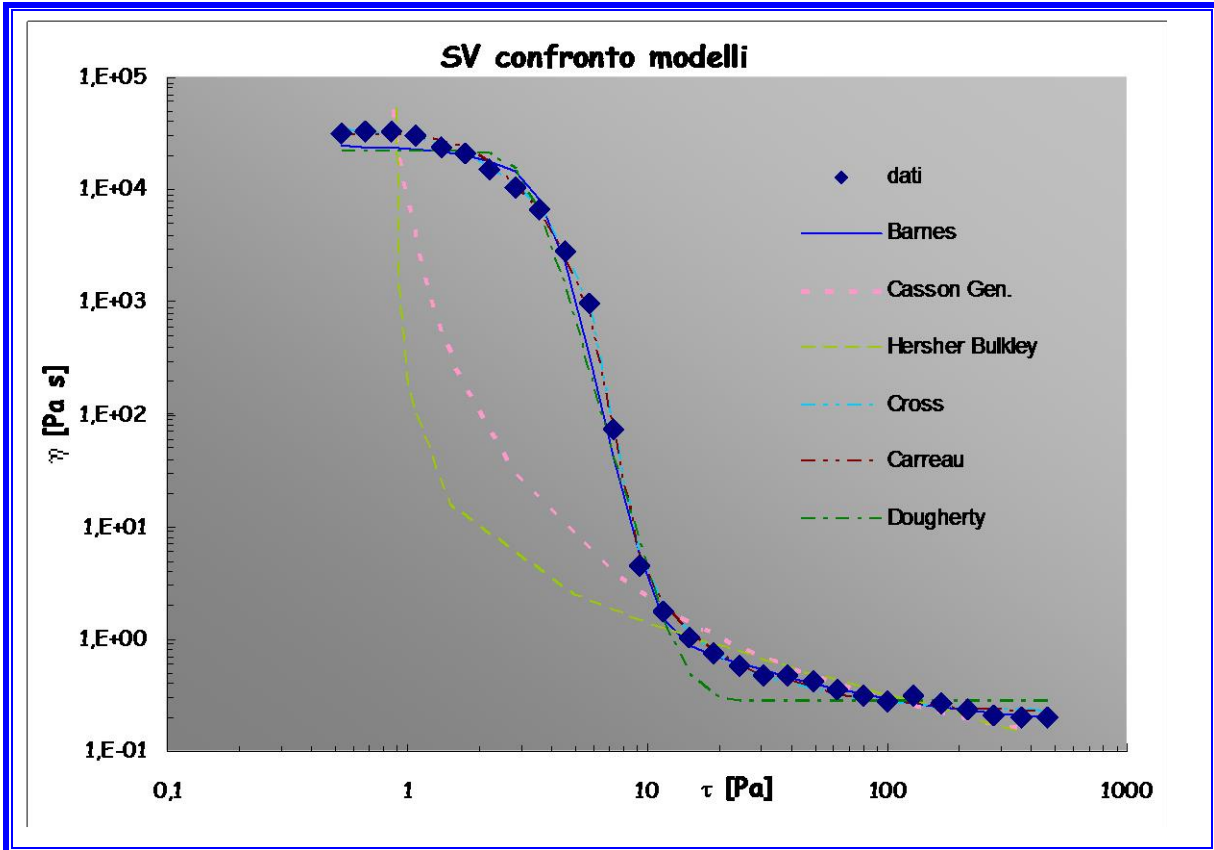
Se puede observar que, a medida que envejece, la muestra se va haciendo más viscosa. Esto podría deberse a la pérdida de dispersante. Se puede observar que la viscosidad de la muestra, una semana después (curva con cuadrados llenos), es del orden de una unidad superior, en gran parte de su perfil, a la curva inicial (curva con círculos llenos).

La curva representada por rombos corresponde a una medición realizada para comprobar si se alcanza una viscosidad límite a altos esfuerzos o prosigue su descenso. Como puede observarse, la viscosidad alcanza un “plateau” newtoniano a altos valores de esfuerzo.

Las curvas representadas por cuadrados y círculos vacíos corresponden a la medición de un ciclo de histéresis. El ensayo consiste en la aplicación de esfuerzos crecientes entre 0.1 y 100 Pa y, posteriormente, de esfuerzos decrecientes entre 100 a 0.1 Pa. Con esto se puede comprobar si la muestra sufre algún tipo de modificación estructural, reversible o no, después de ser sometida a los esfuerzos de cizalla. Como se observa en la curva de valores decrecientes, llega un punto a partir del cual no puede continuarse la medición. Esto es debido a que el esfuerzo aplicado a la muestra ha provocado una modificación estructural significativa.

Para la determinación del mejor modelo matemático, se han ajustado una serie de ellos a los resultados experimentales obtenidos, como muestra la figura.

Figura 52: Comparación de modelos reológicos



Se observa que hay tres modelos matemáticos que se ajustan bastante bien: modelo de Barnes (línea continua azul), modelo de Cross (línea celeste raya-punto-punto) y modelo de Carreau (línea rojo raya-raya pequeña). Para determinar cuál de los tres es el mejor, se recurre a la función objetivo: es un valor resultante del ajuste de las curvas a los datos experimentales.

Tabla 13: Ajustes de los distintos modelos reológicos

Modelos	Función objetivo
---------	------------------

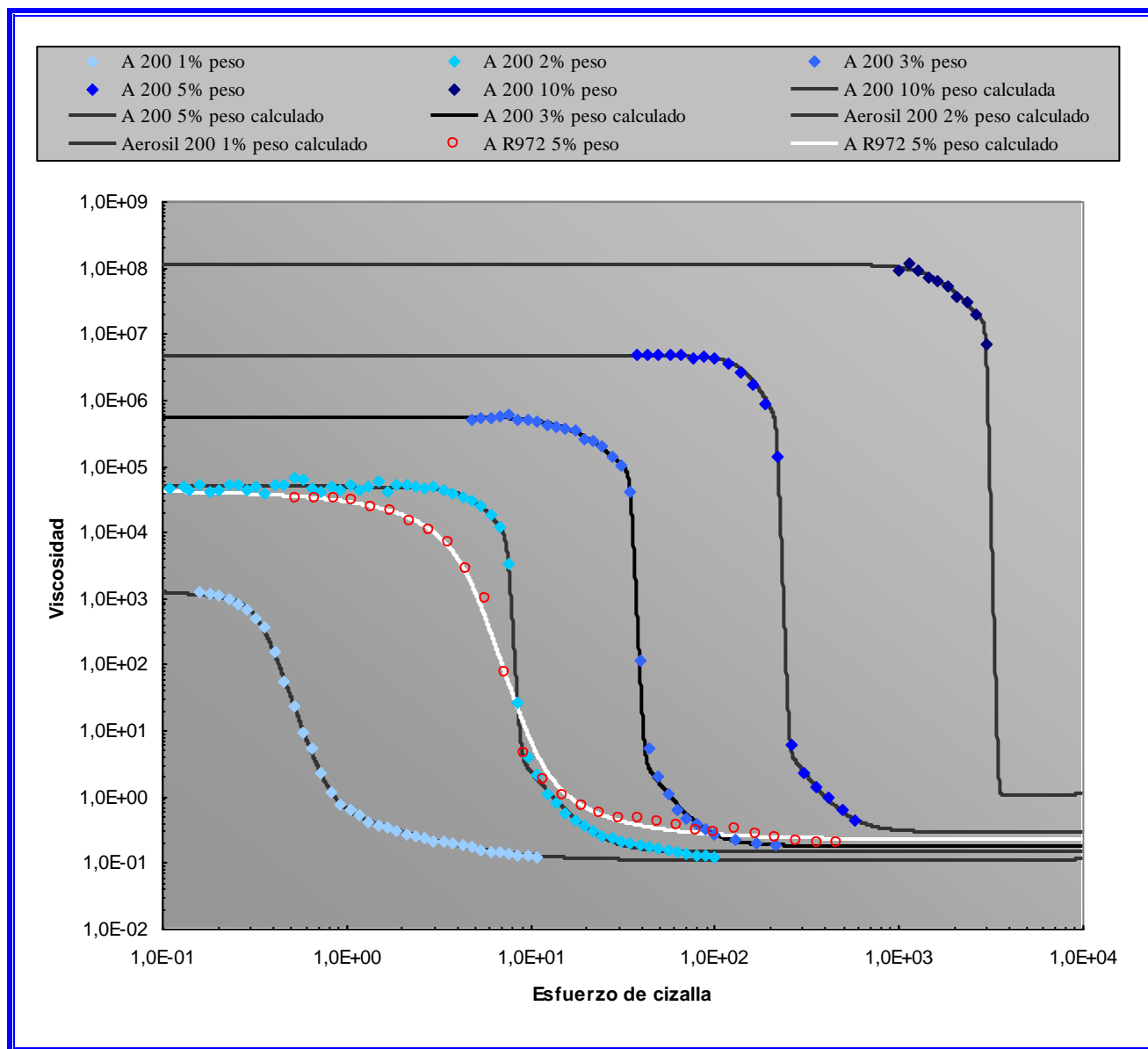


Barnes	1.35276
Cross	0.22661
Carreau	0.3043

Se observa que el menor valor corresponde al modelo de Cross, por lo que se ha escogido este modelo para la representación de los resultados en la comparación con los obtenidos con el Aerosil 200 en aceite parafínico.

Para el Aerosil 200 en aceite parafínico se ha encontrado que el modelo que mejor se ajusta es el de Barnes.

Figura 53: Comparación entre las curvas de flujo del Aerosil 200 y R 972 en aceite parafínico

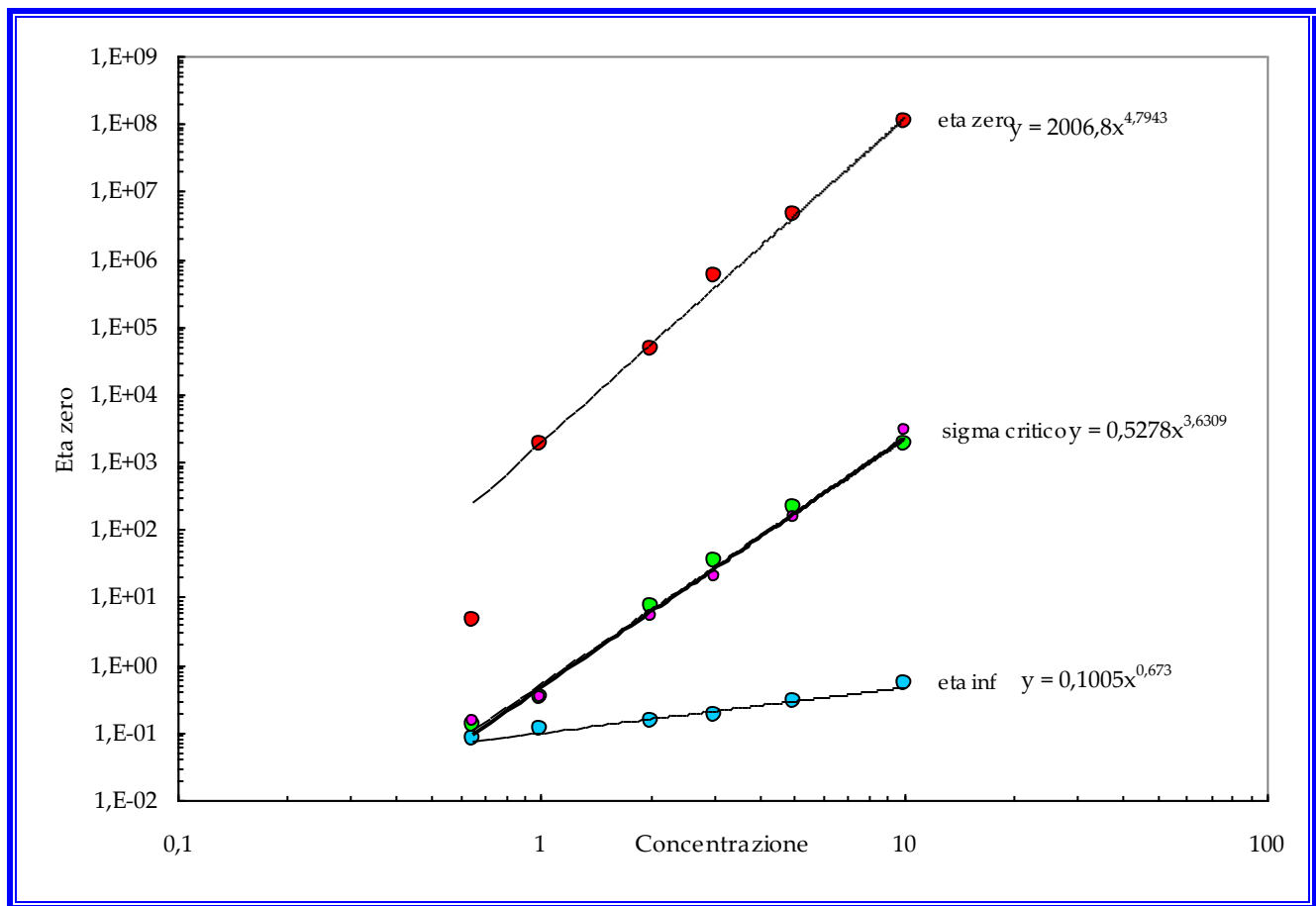


Se puede observar que la viscosidad disminuye cerca de un orden al pasar de un 10% de Aerosil 200 a un 5% del mismo componente en aceite parafínico. Esto ocurre igual cuando se pasa de un 5% a un 3%, del 3% al 2% y del 2% al 1%.

Las curvas de flujo obtenidas presentan una caída en viscosidad más suave a medida que disminuye la concentración. Esto es debido a la mayor dificultad que tienen las partículas para moverse en relación a otras partículas a medida que aumenta la concentración, al desarrollarse progresivamente su microestructura. En cualquier caso, siempre se alcanza un valor de esfuerzo que destruye progresivamente la estructura inicial, lo que se aprecia por la caída de la viscosidad hasta el segundo “plateau” newtoniano.

Se observa que el Aerosil R972, al 5% en peso, tiene el mismo comportamiento pseudoplástico que el Aerosil 200. Es de mencionar que su viscosidad inicial es comparable al Aerosil 200 a un 2% en peso, aunque sufre un descenso inferior, al ser sometido a un aumento del esfuerzo de cizalla, llegando a alcanzar el segundo “plateau” newtoniano para valores de viscosidad similares a los del Aerosil 200 al 3% en peso.

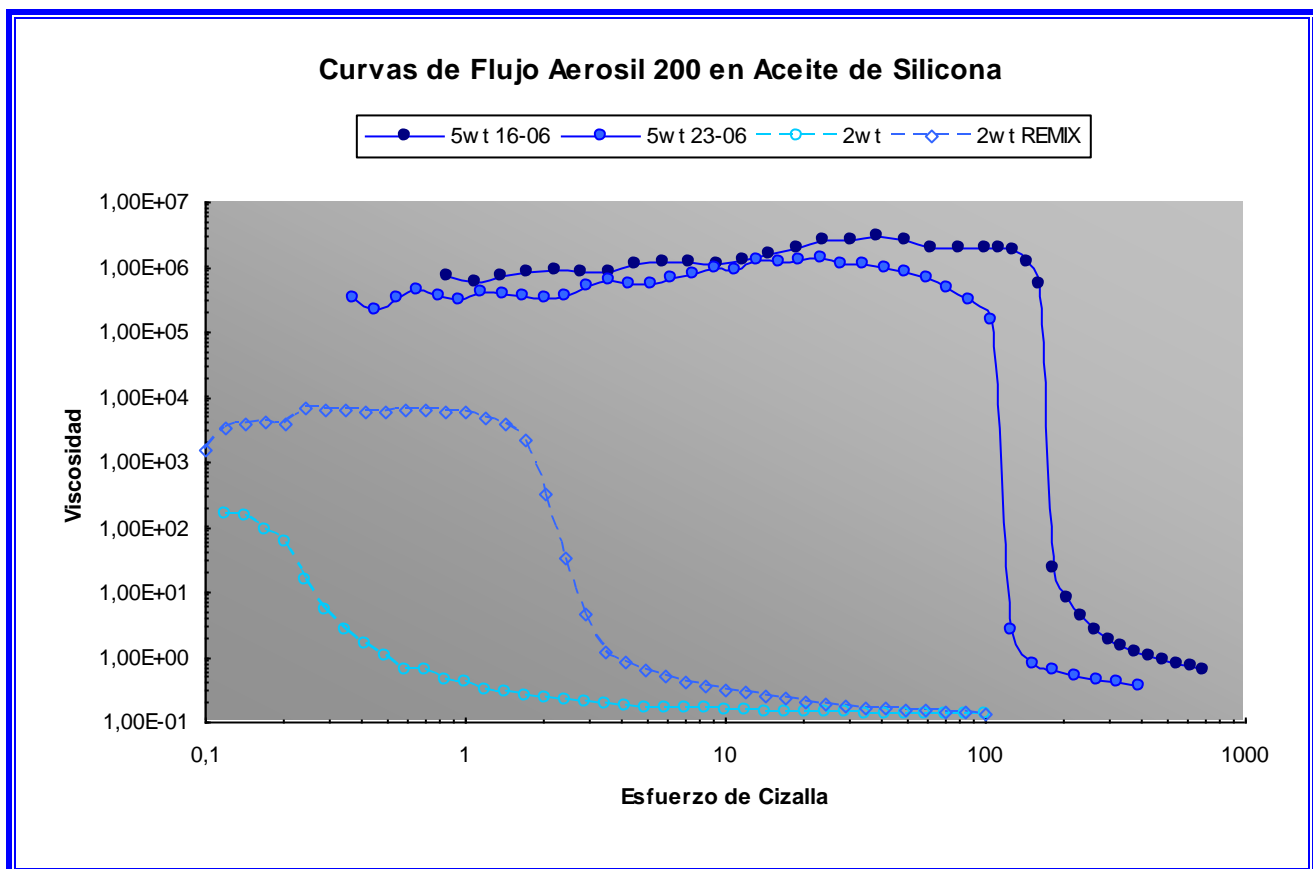
Figura 54: Variación de la viscosidad con la concentración de Aerosil 200



Por último, en la figura se observa la dependencia potencial de los distintos parámetros reológicos con la concentración de Aerosol 200 en aceite parafínico.

2. Aceite de silicona.- Se han realizado idénticas medidas sobre las mismas muestras, tras distintos tiempos de almacenamiento, para conocer la estabilidad del sistema.

Figura 55: Curvas de flujo del Aerosil 200 en aceite de silicona





Se puede observar que el Aerosil 200 al 5% en peso sufre un descenso de viscosidad tras 7 días de envejecimiento, al igual que el esfuerzo necesario para que comience su destrucción estructural.

El esfuerzo necesario para que se produzca la caída de viscosidad en el Aerosil 200 al 5% en peso en aceite de silicona es de 200 Pa, un poco menos, 150 Pa., para el mismo tras unos días. El valor de la viscosidad newtoniana a bajas velocidades de cizalla es también bastante similar, cercano a $5 \cdot 10^6$ Pa.s.

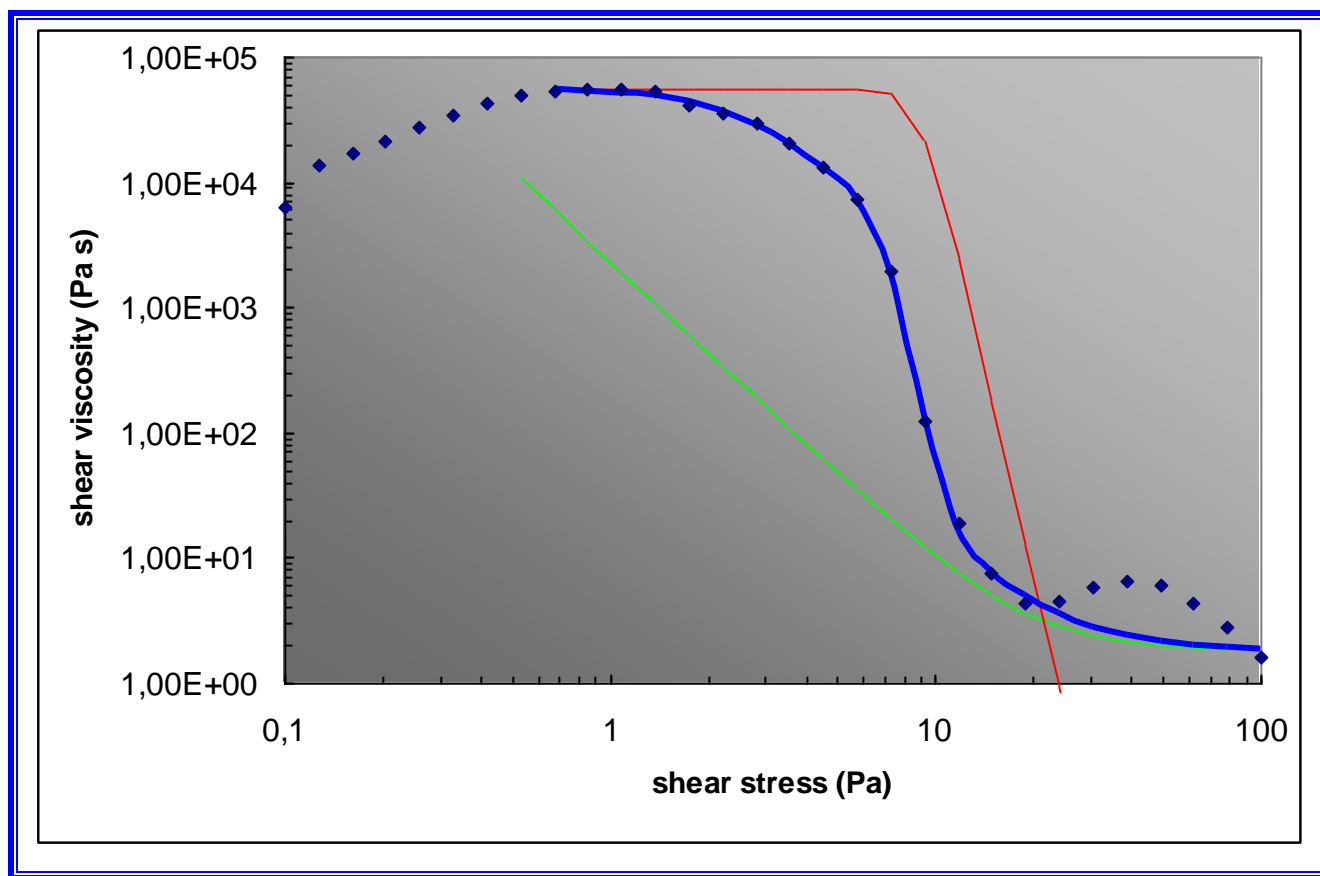
A la hora de realizar las pruebas con Aerosil 200 al 2% se encontró un problema experimental: se formaban burbujas de aire en el proceso de formación. Si se centrifugaba, para eliminar las burbujas, se producía una separación en dos fases. Para intentar evitar esta problemática se optó por dos alternativas. La primera fue dejar reposar por un día una parte de la muestra y la segunda consistió en volver a agitar la mezcla que se había separado en dos fases en la centrifugadora.

La primera opción se reveló como poco útil, pues tras sólo 16 horas se había separado la mezcla en dos fases apreciables a simple vista. Los resultados obtenidos se presentan en la figura (curva de círculos huecos celestes). Se obtiene una curva de baja viscosidad, con un marcado “plateau” newtoniano a altos esfuerzos y un primer “plateau” con una viscosidad de 200 Pa.s que desaparece a relativamente bajos valores de esfuerzo.

La segunda opción fue una medición algo más acorde con lo esperado, pero no por ello fiable, pues aún eran apreciables algunas burbujas de aire. Se obtiene una curva de flujo de casi dos órdenes de magnitud inferior a la curva al 5% en peso. Comparándola con la curva del Aerosil 200 al 2% en aceite parafínico, los valores de viscosidad son significativamente más bajos.

Una problemática similar a la anterior se encontró también en la medición del Aerosil R 972 en aceite de silicona.

Figura 56: Curva de flujo del Aerosil R 972 en aceite de silicona, al 5% en peso

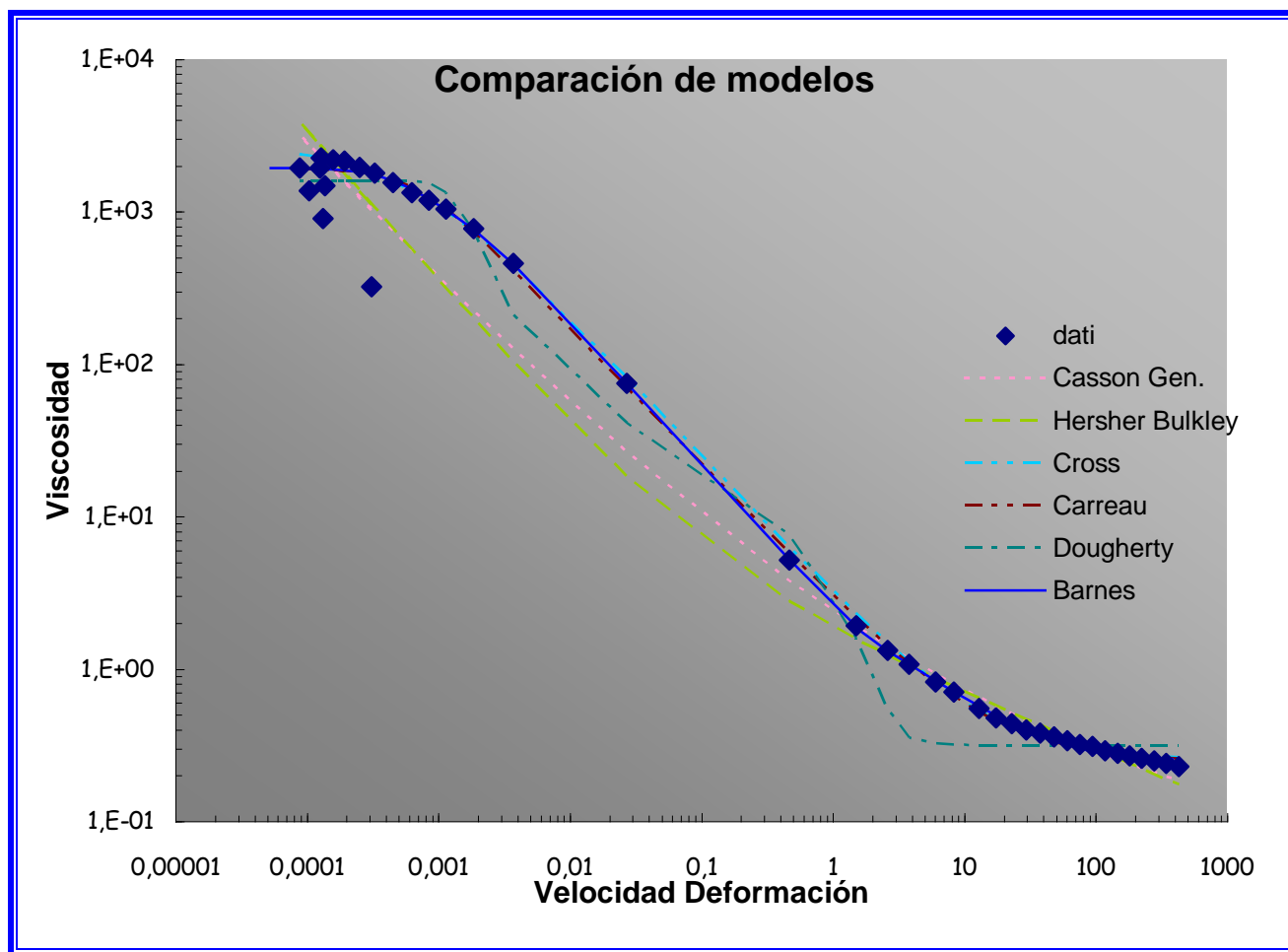


Además, para valores suficientemente altos del esfuerzo, se observa que la curva presenta un extraño máximo en lo que debiera ser el segundo “plateau” newtoniano. Esto puede ser debido a la presencia de burbujas en la muestra. Otra de las posibles causas de este error de medición pudiera ser la toma de muestra del principio de un tubo de precipitado y del final de otro. Debido a la centrifugación, pudiera ser que el fondo del bote estuviera más concentrado en partículas de Aerosil que en la superficie del otro y, con la toma de muestras de dos los dos tubos, se depositaría una mezcla nada homogénea sobre el reómetro. Se ha intentado en la medida de lo posible evitar este fallo.

La prueba indicada antes para el Aerosil R 972 en aceite de silicona al 5% en peso se repitió un día después, sin obtenerse este resultado extraño.

Para la determinación del modelo reológico idóneo, se han escogido los que se muestran en la figura.

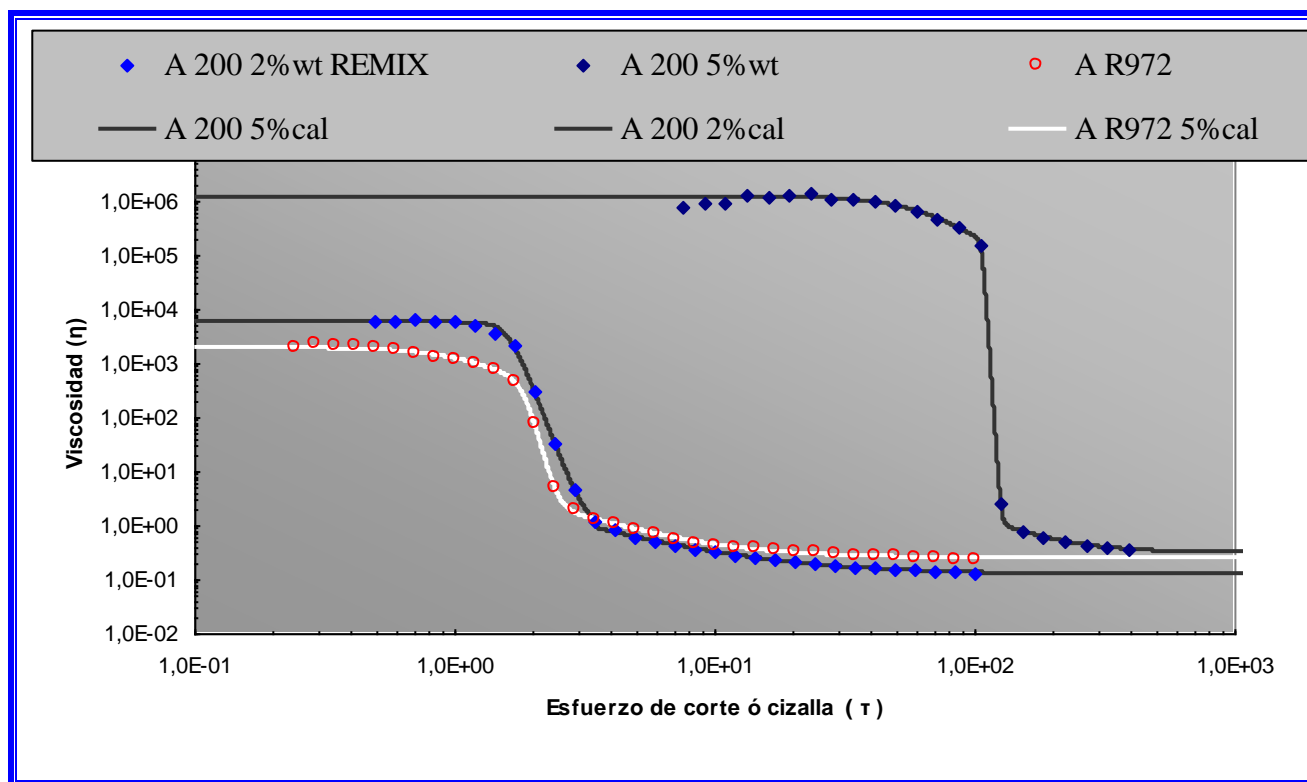
Figura 57: Comparación de modelos reológicos



Se puede observar como el modelo de Barnes es uno de los que mejor se adapta a la curva de flujo. Por ello, la modelización se ha realizado de acuerdo al modelo de Barnes para el Aerosil R 972 al 5% en peso en aceite de silicona. En este tipo de representación es más difícil de determinar el modelo que mejor se adapta. No obstante, siempre se puede recurrir a la función objetivo como se hiciera en el caso del aceite parafínico.

Las curvas de flujo obtenidas para el Aerosil 200 y el R 972 en aceite de silicona permiten observar, como en el caso anterior, la proximidad entre los valores de viscosidad del Aerosil R 972 al 5% en peso y el Aerosil 200 al 2% en peso.

Figura 58: Curvas de flujo de Aerosol R972 y 200 en aceite de silicona



Se observa una diferencia de dos órdenes entre el Aerosil 200 al 5% y al 2%, respectivamente, tal como se señaló anteriormente. El segundo “plateau” newtoniano es más alto en el Aerosil con aceite de silicona que con aceite parafínico.

El Aerosil R 972 describe una curva con mayor pendiente que en el caso de su mezcla con aceite parafínico. Esta vez su viscosidad en el primer “plateau” newtoniano es 2000 Pa·s. frente a una viscosidad de $4 \cdot 10^4$ Pa·s que tuviera con el aceite parafínico. El valor de su viscosidad a altos valores de esfuerzo está más próximo al del A200 al 5% que al 2% en aceite de silicona, siendo su valor cercano a 1 Pa·s.

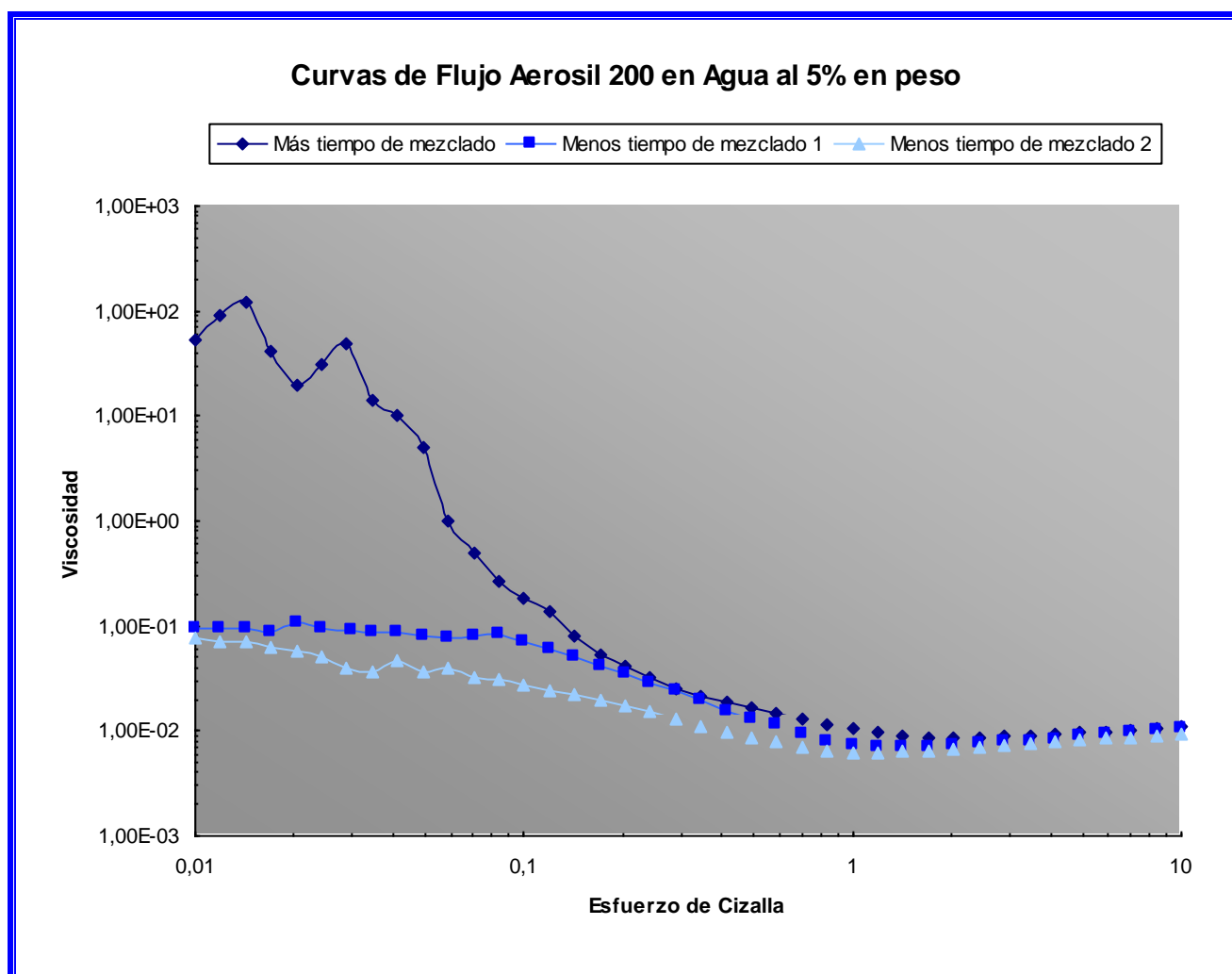
3. Agua.-

Se han realizado idénticas medidas sobre las mismas muestras, tras distintos tiempos de almacenamiento, para conocer la estabilidad del sistema. Evidentemente no se ha podido preparar una muestra con Aerosil R 972 por ser hidrofóbico.

El estudio de Aerosil 200 en agua se inició una primera mezcla con Aerosil 200 en agua al 5% en peso. La agitación duró aproximadamente dos horas. A simple vista se observaba que el Aerosil se había mezclado bien con el agua tras la primera hora de mezcla, si bien quedaba un poco de polvo de Aerosil

sobre la superficie. Esta primera muestra se evaluó inmediatamente después, resultando la curva de flujo (rombos azul oscuro) que se muestra en la figura. Se realizaron dos curvas de flujo. La primera se realizó en un intervalo de esfuerzos comprendido entre 0.1 y 100 Pa, donde aparecía un “plateau” newtoniano a altos valores de esfuerzo. La segunda curva, que es la que se muestra en la figura, se obtuvo entre 0,01 y 10 Pa. Como puede observarse, los valores de viscosidad obtenidos a bajos valores de esfuerzo son muy irregulares.

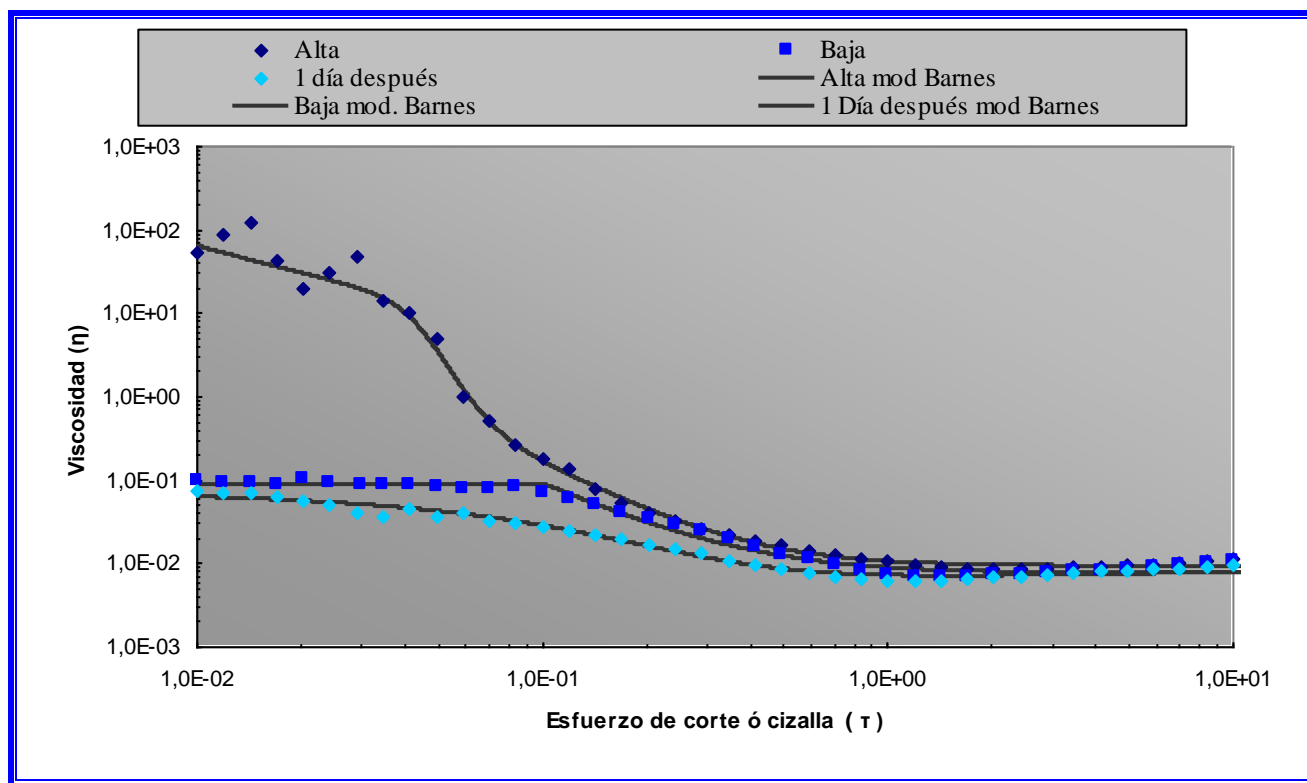
Figura 59 : Curvas de flujo del Aerosil 200, al 5% peso en agua



Las otras dos curvas que se ven en la gráfica corresponden a la segunda mezcla que se realizó, eligiéndose un tiempo de mezclado más corto. Se puede observar que la variación de la viscosidad con

el esfuerzo queda mucho más amortiguada. La segunda medición (triángulos celestes) fue realizada un día después. El comportamiento es muy similar al obtenido el día anterior. El proceso de almacenaje se realizó en vasos de precipitados sellados con parafina. Se ve que no hay pérdida de un día para otro por evaporación de agua. Sin embargo, es más que probable que la diferencia entre la primera mezcla y la segunda sea debida al mayor tiempo de exposición de la muestra al aire, con la consiguiente mayor evaporación de agua y aumento de concentración.

Figura 60: Modelización de las curvas de flujo del Aerosil 200 en agua



Se puede observar que los valores de viscosidad son inferiores cuando se utiliza agua como agente dispersante. También es de destacar que su comportamiento es newtoniano desde que se le empieza a someter a un esfuerzo de cizalla superior a 1 Pa.

Ensayos de viscoelasticidad lineal: barridos de esfuerzo o deformación

Se han realizado ensayos con Aerosil 200 a distintas concentraciones en peso en aceite parafínico, aceite de silicona y agua. Igualmente, se han realizado ensayos con Aerosil R 972 en aceite parafínico

y aceite de silicona. En agua no se han podido realizar, como se explicó anteriormente, porque el Aerosil R 972 es hidrofóbico.

1. Aceite parafínico.- Se han realizado ensayos con Aerosil 200 en aceite parafínico al 1%, 5% y 10% en peso a una frecuencia de 1Hz, y con Aerosil R972 al 5% en peso a diversas frecuencias (1 Hz, 5 Hz y 10 Hz).

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados se presentan a continuación:

Figura 61: Ensayo de barrido de esfuerzo con Aerosil 200 al 10% peso en aceite parafínico

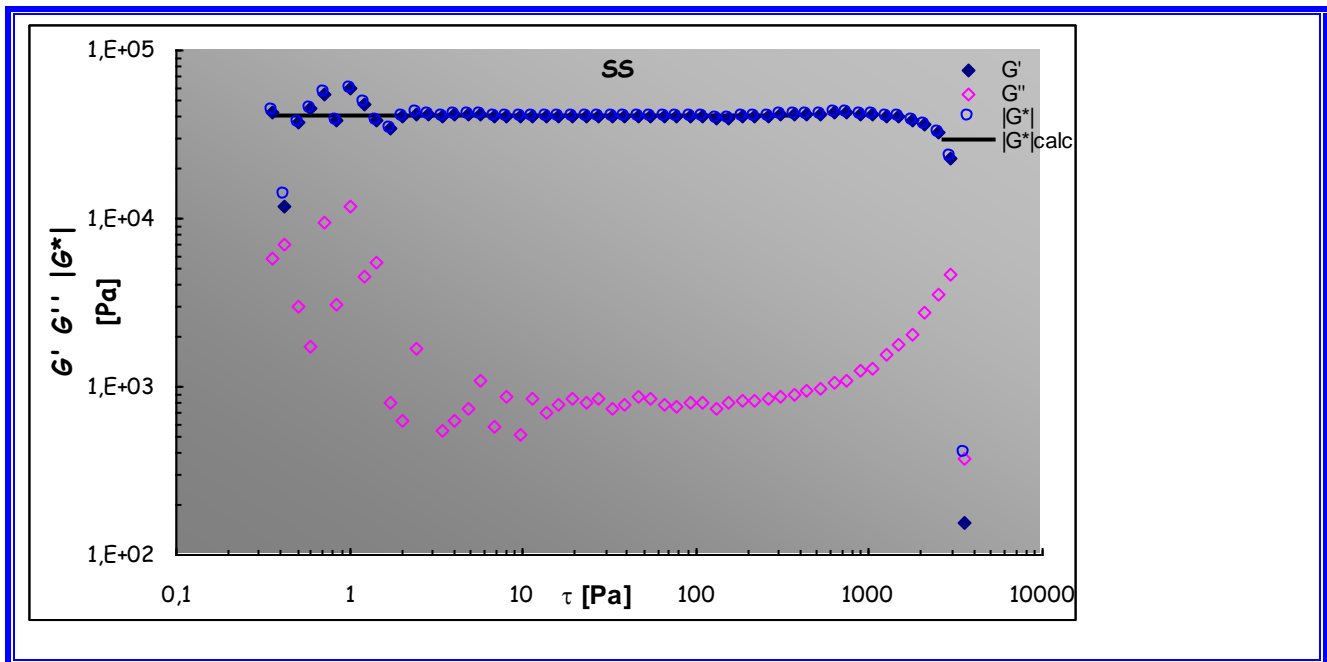


Figura 62: Ensayo de barrido de deformación con Aerosil 200 al 10% peso en aceite parafínico

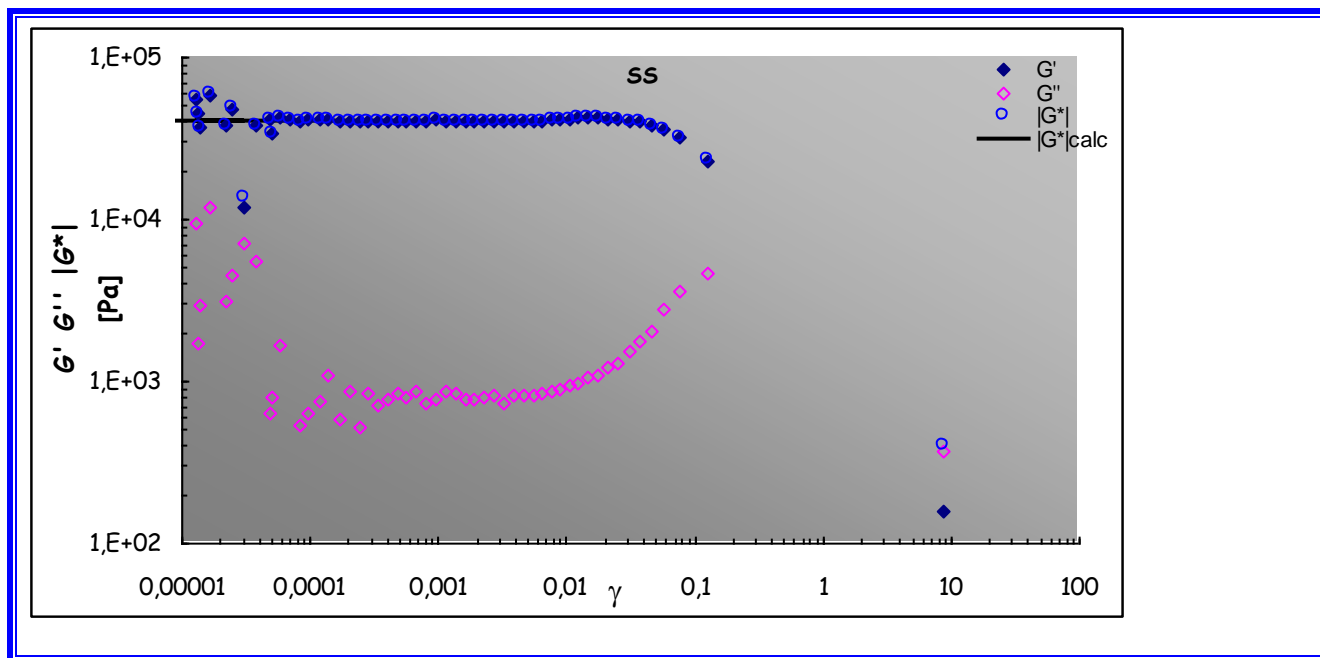


Figura 63: Ensayo de barrido de deformación con Aerosil 200 al 5% peso en aceite parafínico

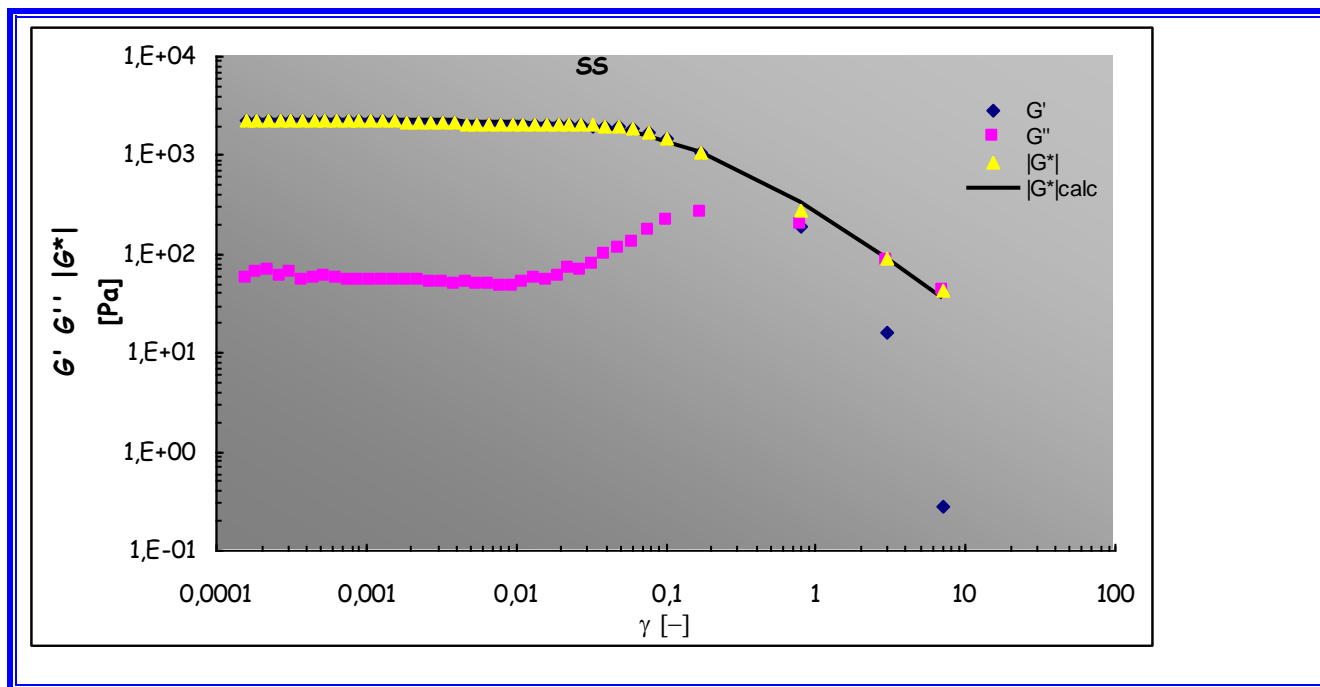
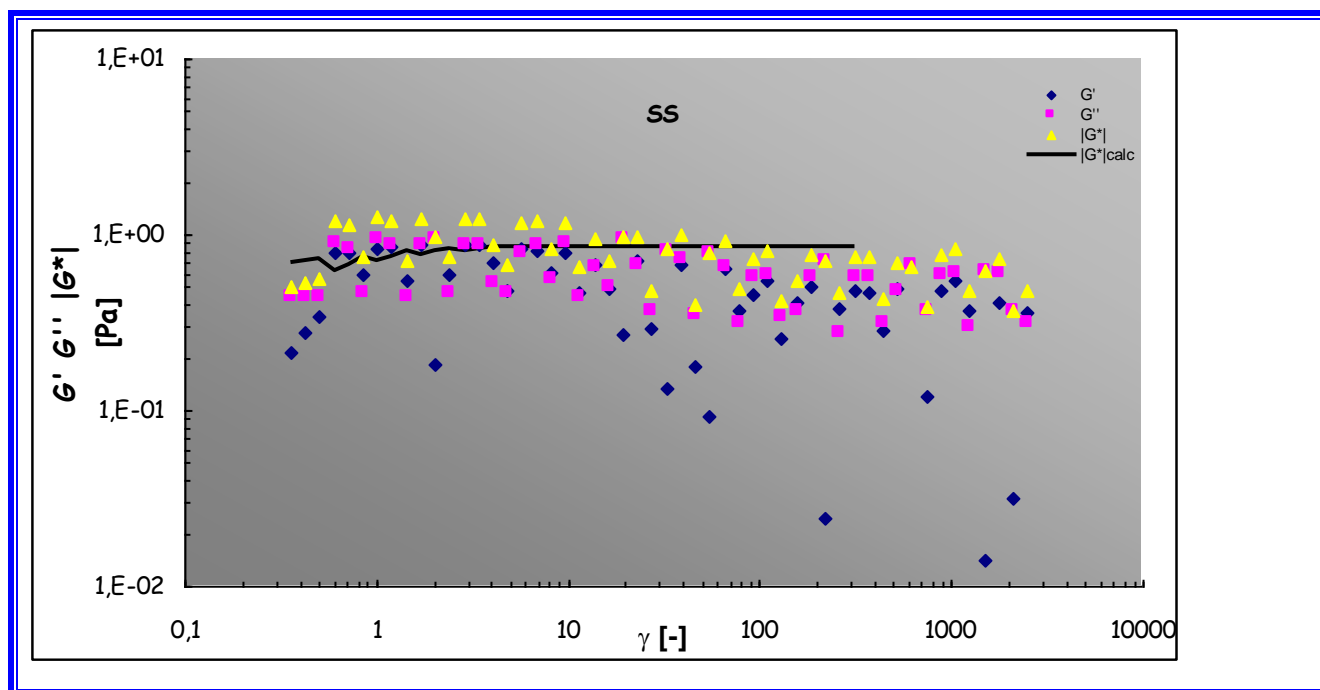


Figura 64: Ensayo de barrido de deformación con Aerosil 200 al 1% peso en aceite parafínico

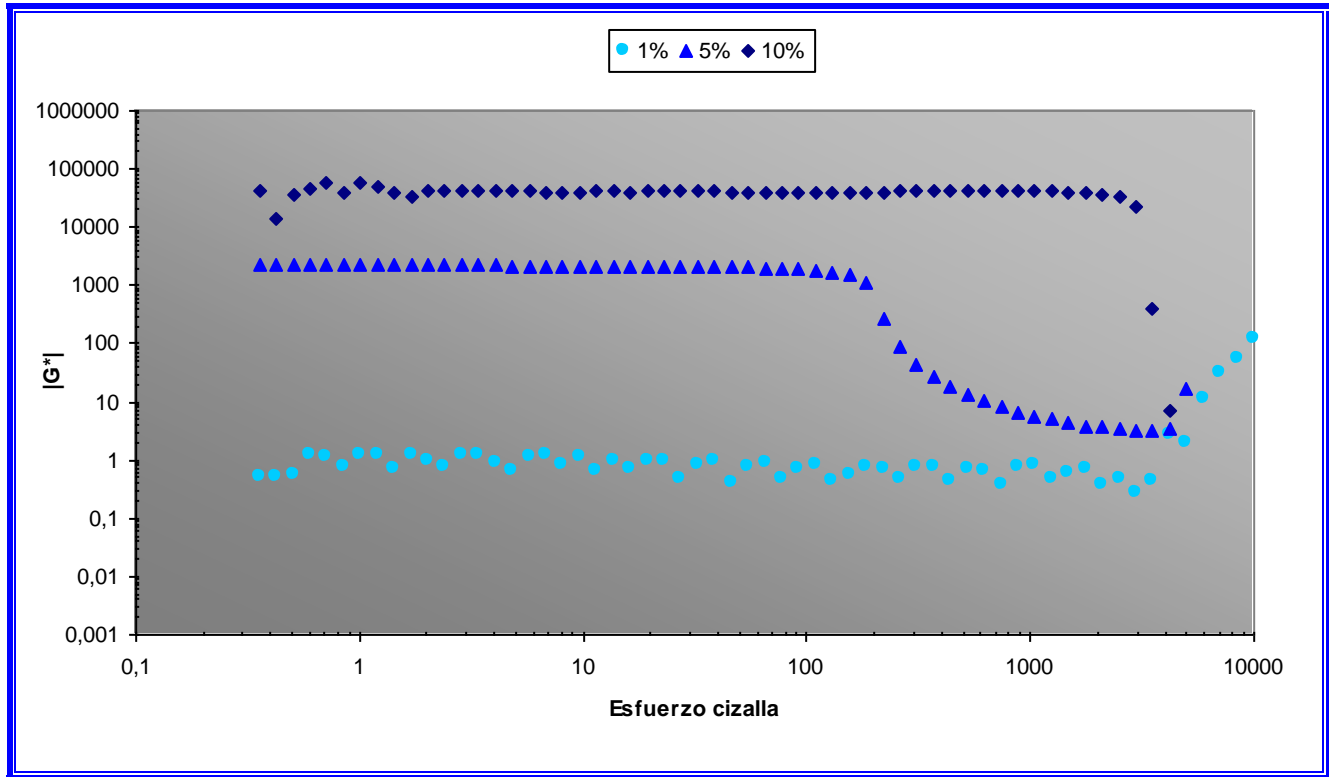


Se observa que, a bajos valores de deformación, los módulos elástico y viscoso son constantes (región viscoelástica lineal) para los sistemas con 5 y 10% de Aerosil. Se puede ver, igualmente, que la región viscoelástica lineal finaliza para una deformación cercana al 1% ($\gamma = 0,01$) en el sistema con un 5% de Aerosil.

Si se representan los valores del módulo complejo frente al esfuerzo y se comparan los resultados obtenidos a las tres concentraciones se obtiene una visión más completa:

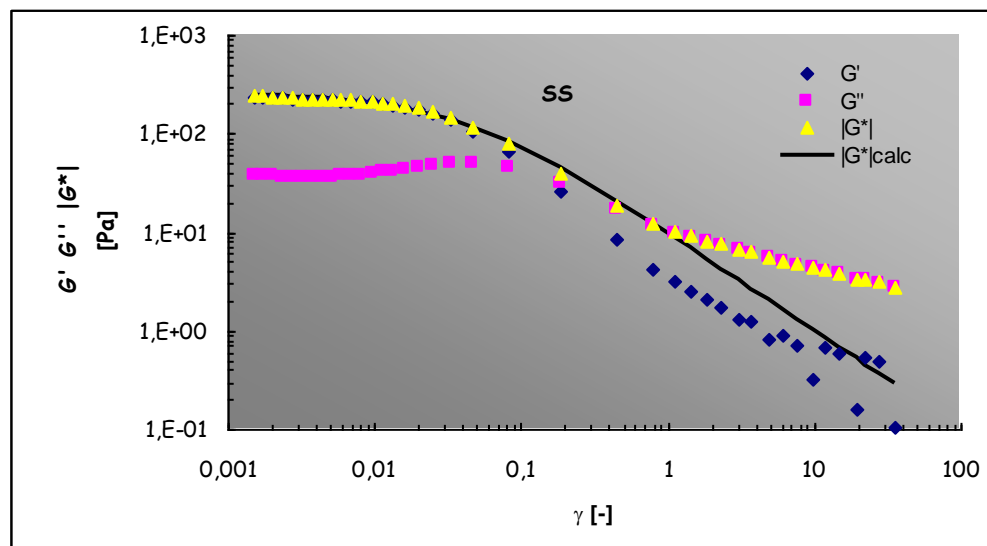
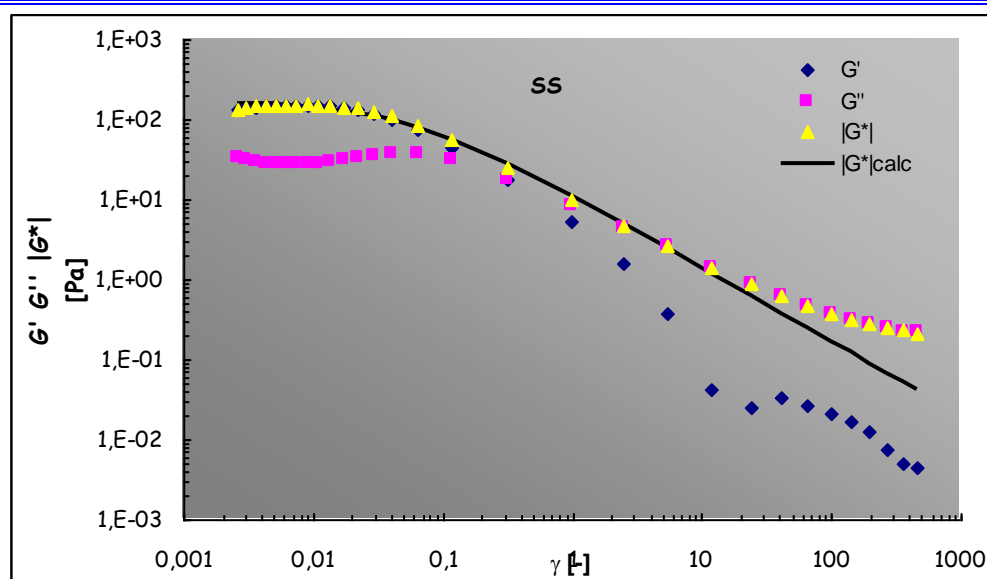
De esta Figura se puede deducir que el Aerosil al 5% en peso es el que necesita un esfuerzo inferior para que aparezca la región viscoelástica no lineal (alrededor de 100 Pa). En el caso del Aerosil al 1% y 10% la región viscoelástica lineal se extiende hasta valores cercanos a 1000 Pa.

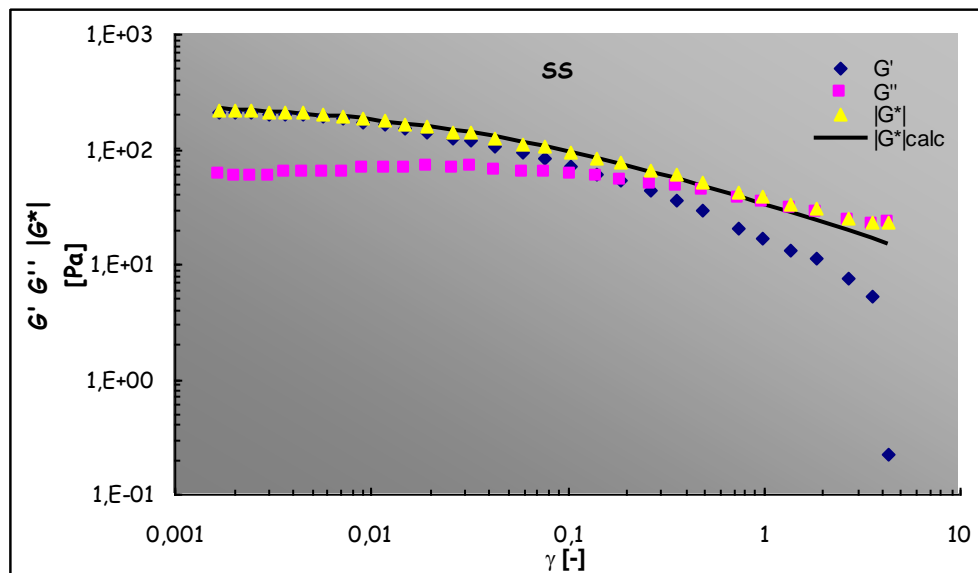
Figura 65: Valores del módulo complejo frente al esfuerzo para Aerosil 200 en aceite parafrínico



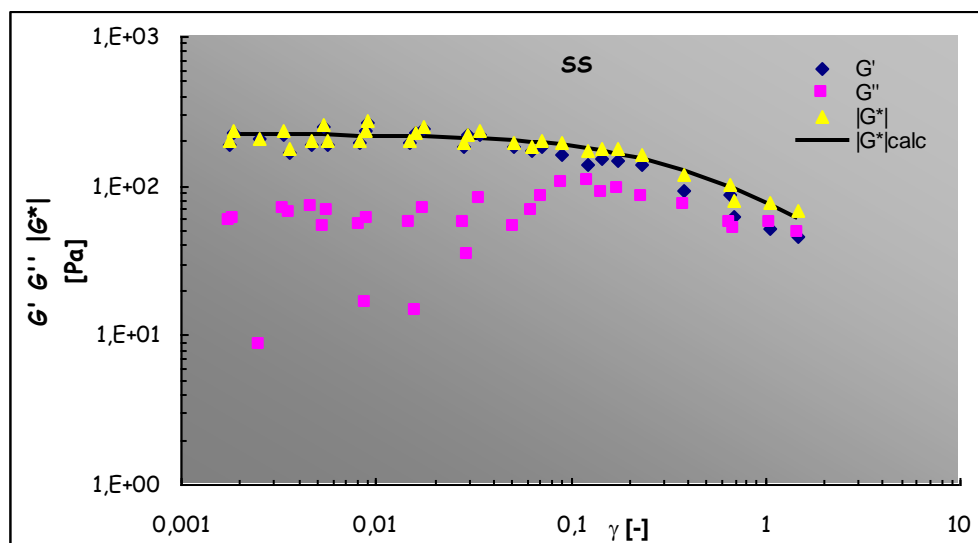
En el caso del Aerosol R972 se ha realizado el estudio a diversos valores de frecuencia para saber como ésta pueda afectar al intervalo viscoelástico lineal.

Figura 66: Ensayo de barrido de deformación con el Aerosil R 972 en aceite parafínico





5 Hz



10 Hz

Como puede observarse, para valores de deformación cercanos al 1% ($\gamma = 0,01$) se alcanza, a cualquier frecuencia, la región viscoelástica no lineal, aunque los valores para una frecuencia de 10Hz son de difícil repetitibilidad, por lo que no sería recomendable alcanzar altos valores de frecuencia.

Tanto en el caso del Aerosil 200 como en del Aerosil R 972, al aumentar la deformación se produce una caída de G' , mientras que G'' inicia una pequeña subida. Este comportamiento no monótono del módulo viscoso (G'') es típico de los geles poliméricos y coloidales. No en vano en este caso se trata de un gel coloidal.

2. Aceite de silicona.- Se han realizado ensayos con Aerosil 200 en aceite de silicona al 2 y 5% en peso a una frecuencia de 1Hz, y con Aerosil R972 al 5% en peso a diversas frecuencias (1 Hz, 5 Hz y 10 Hz).

Figura 67: Ensayo de barrido de deformación con Aerosil 200 al 2% en aceite de silicona

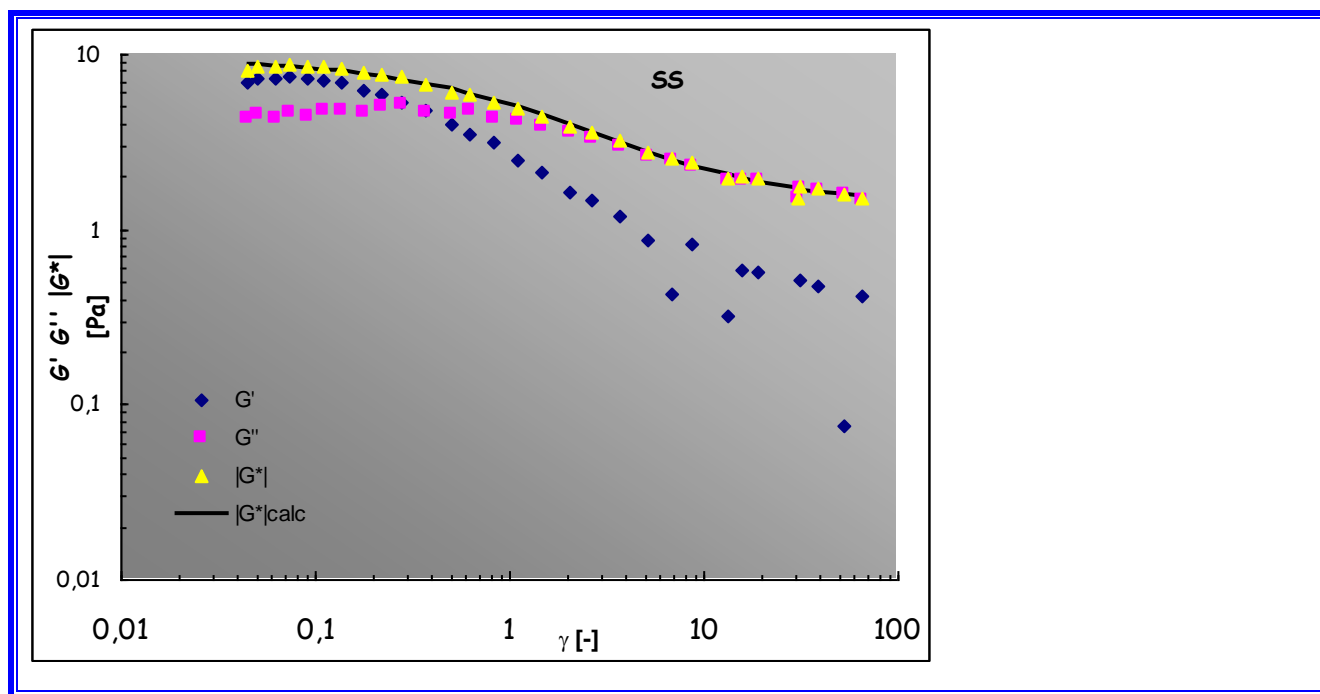


Figura 68: Ensayo de barrido de deformación con Aerosil 200 al 5% en aceite de silicona

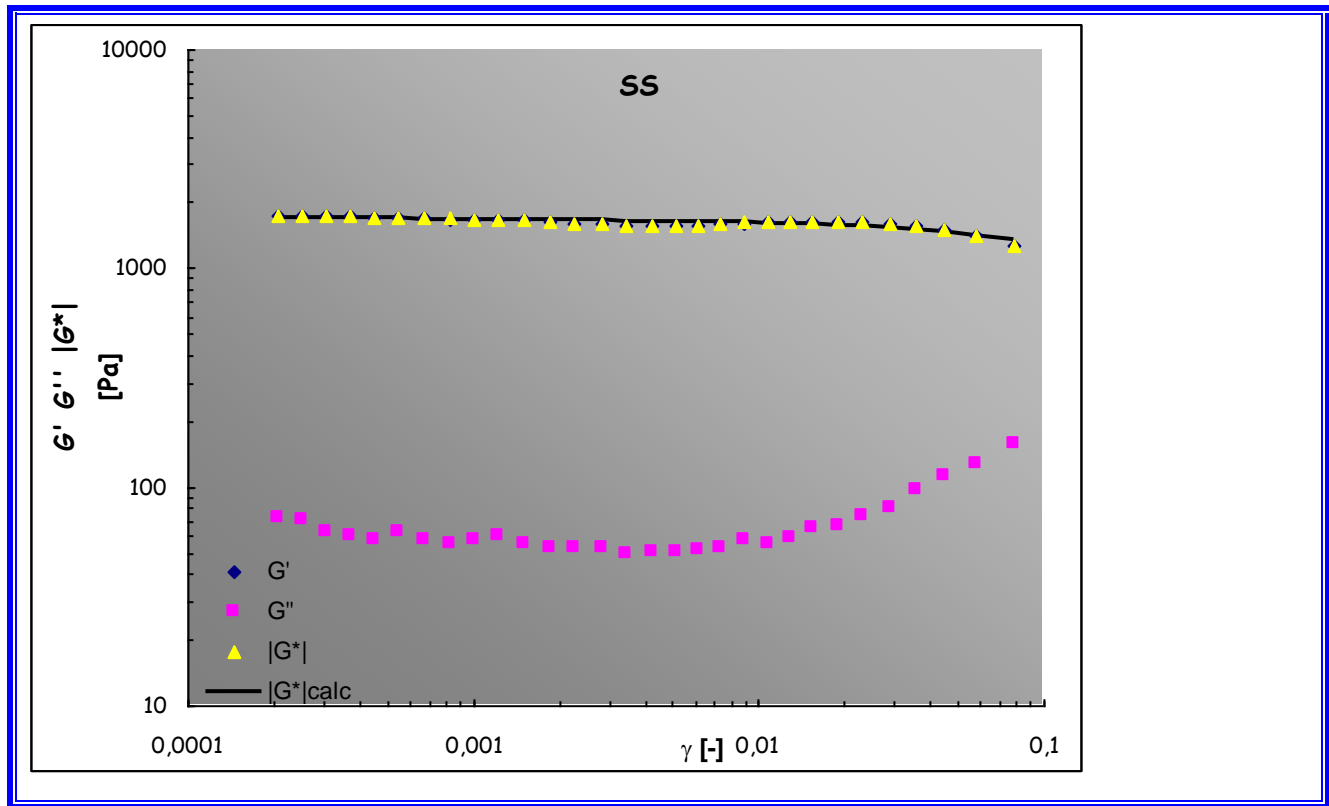


Figura 69: Ensayo de barrido de deformación con el Aerosil R 972 en aceite de silicona(frecuencia 0.1 Hz)

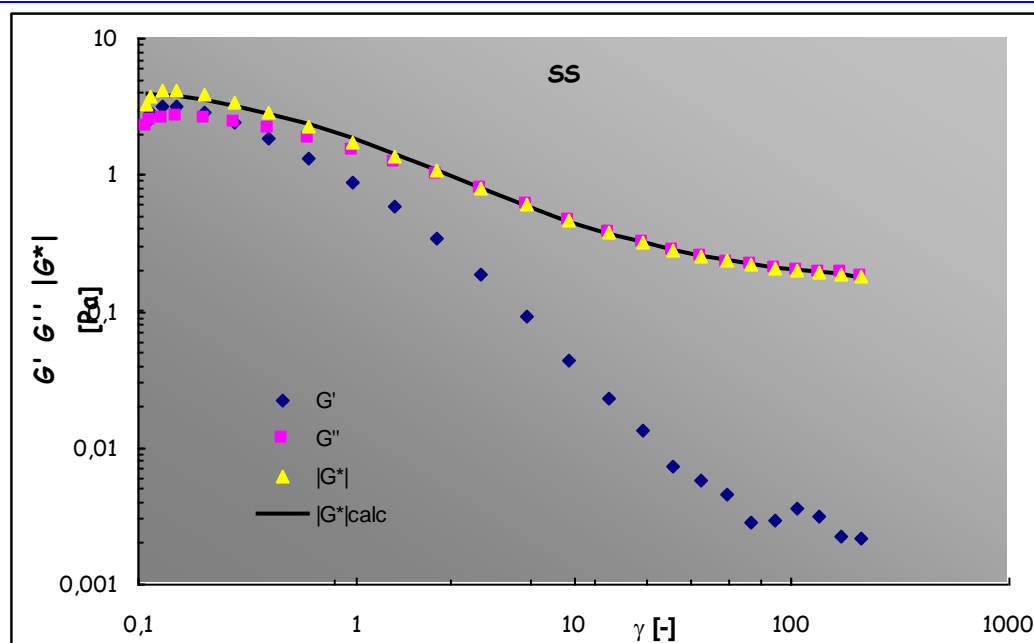


Figura 70: Ensayo de barrido de deformación con el Aerosil R 972 en aceite de silicona (frecuencia 1 Hz)

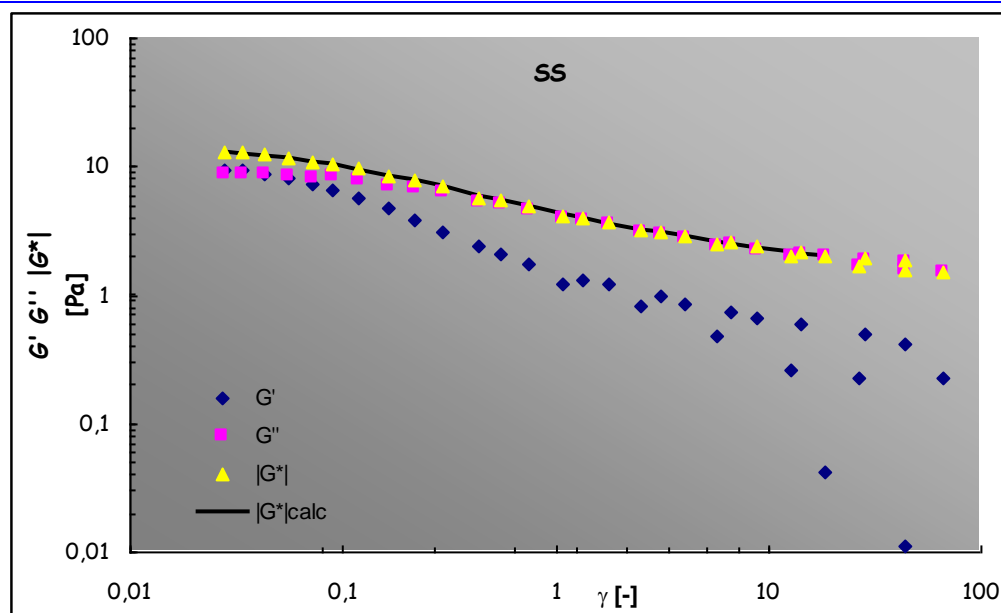
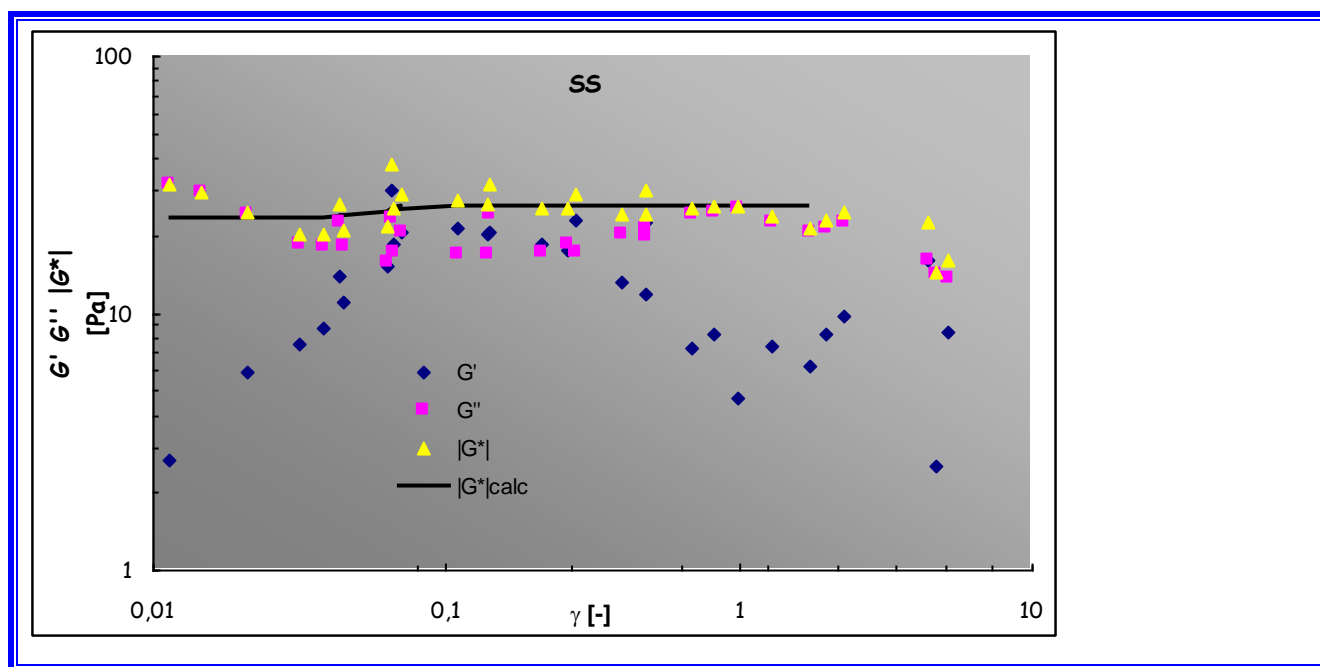


Figura 71: Ensayo de barrido de deformación con el Aerosil R 972 en aceite de silicona (frecuencia 5 Hz)



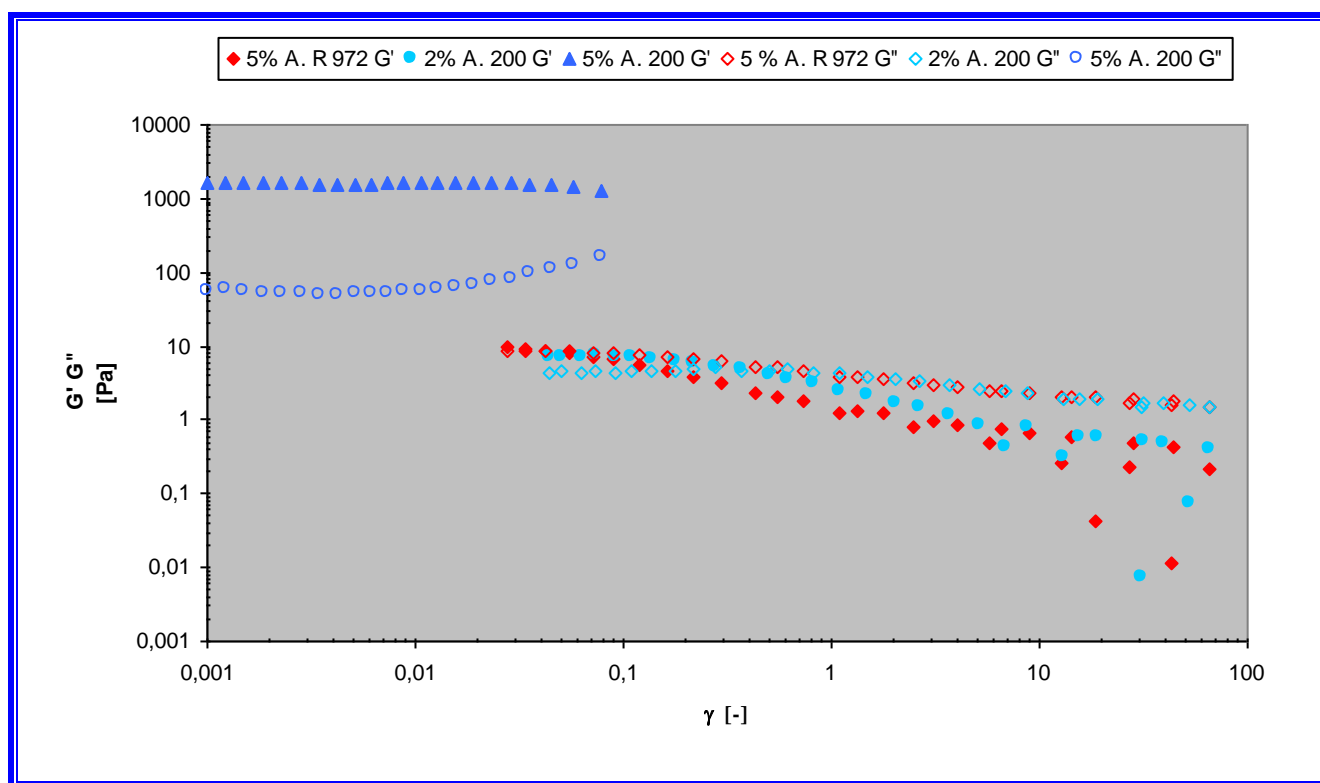
Se observa una pequeña región de viscoelasticidad lineal hasta valores de deformación cercanos al 5% para una frecuencia de 1Hz. Para las demás frecuencias, el intervalo es más importante, aunque a 5 Hz los resultados son difíciles de interpretar debido a la dispersión de sus puntos.

En la siguiente figura se observa que el Aerosil 200 al 5% sale de la región viscoelástica lineal a una deformación inferior a las del Aerosil 200 al 2% y Aerosil R 972 al 5%. Esto es debido a que el reómetro tiene dificultades para obtener resultados con estas dos muestras en los mismos valores de

deformación. También se observa en esta gráfica que el Aerosil 200 al 5% tiene unos valores más altos de G' y G'' que el Aerosil 200 2% y Aerosil R 972 5%, lo que explica los problemas mencionados anteriormente.

Por otro lado se observa, también en el ensayo de barrido de deformación, una gran semejanza entre el Aerosil 200 2% y el Aerosil R 972 al 5%. El valor de módulo viscoso es casi idéntico, mientras que el módulo elástico presenta pequeñas diferencias.

Figura 72: Comparación de barridos de deformación con Aerosil en aceite de silicona





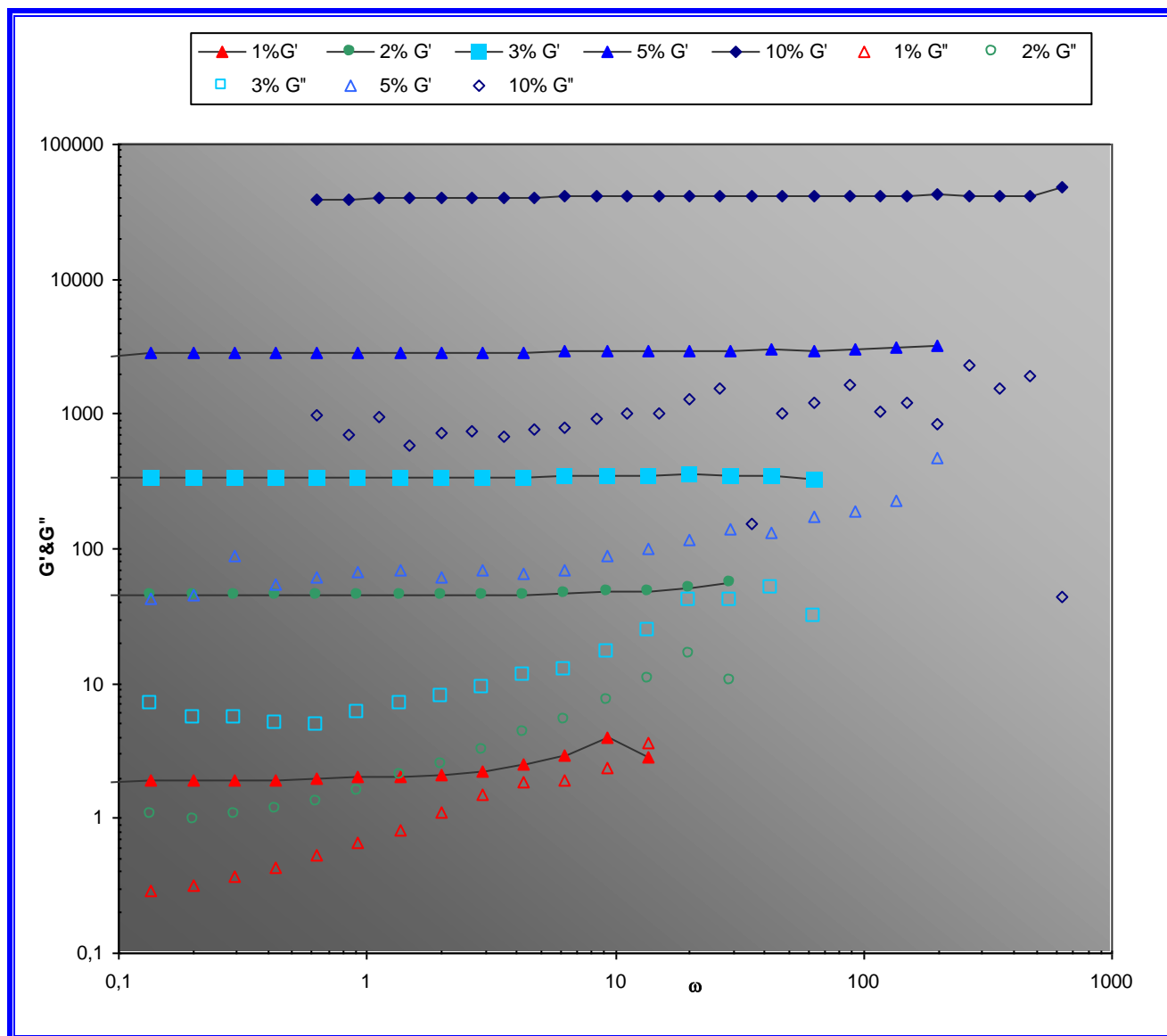
Barridos de frecuencia

Se han realizado ensayos con Aerosil 200 al 1%, 2%, 3%, 5% y 10% en peso en aceite parafínico. También se han realizado ensayos con Aerosil 200 al 2% y 5% en peso en aceite de silicona. Igualmente se han realizado ensayos con Aerosil R 972 al 5% en peso en aceite parafínico y aceite de silicona.

1. Aceite parafínico.- Se han realizado ensayos con Aerosil 200 al 1%, 2%, 3%, 5% y 10% en peso a deformación controlada, y con Aerosil R972 al 5% en peso a esfuerzo controlado, en dos días consecutivos.

Los resultados obtenidos en los ensayos se presentan a continuación:

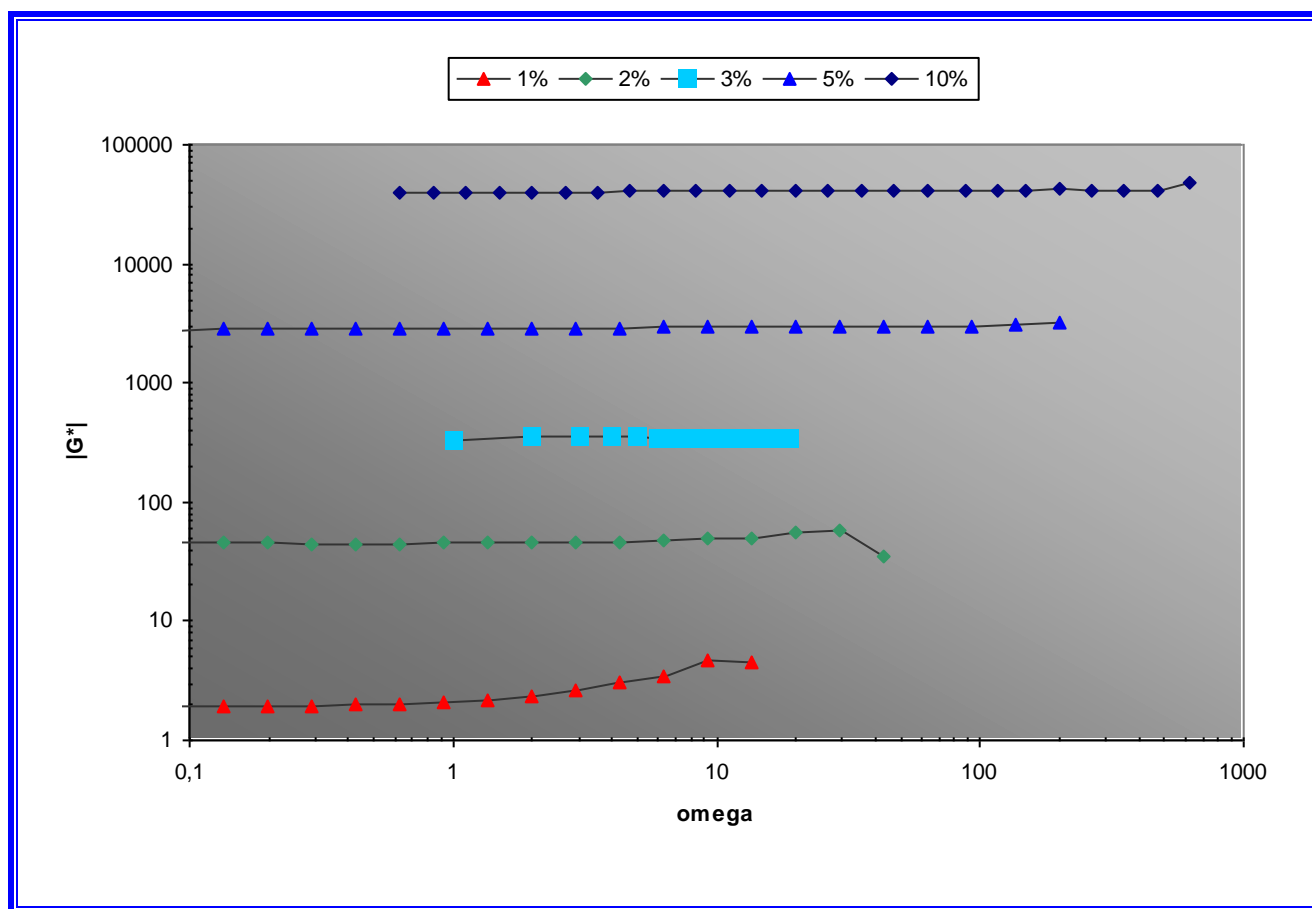
Figura 73: Barridos de frecuencia con Aerosil 200 en aceite parafínico



En la gráfica se observa como el Aerosil 200 al 10% presenta una variación lineal de la componente elástica, mientras que la componente viscosa presenta una curva con un mínimo. Este comportamiento es el característico de los geles coloidales. Este mismo patrón es el que se encuentra en la curva de Aerosil al 5%, aunque el mínimo es aún más apreciable

El comportamiento es similar en todas las concentraciones estudiadas, aumentando la importancia del mínimo en la curva G'' a medida que se disminuye en concentración.

Figura 74: Comparación de los valores del módulo complejo para Aerosil 200 en aceite parafínico



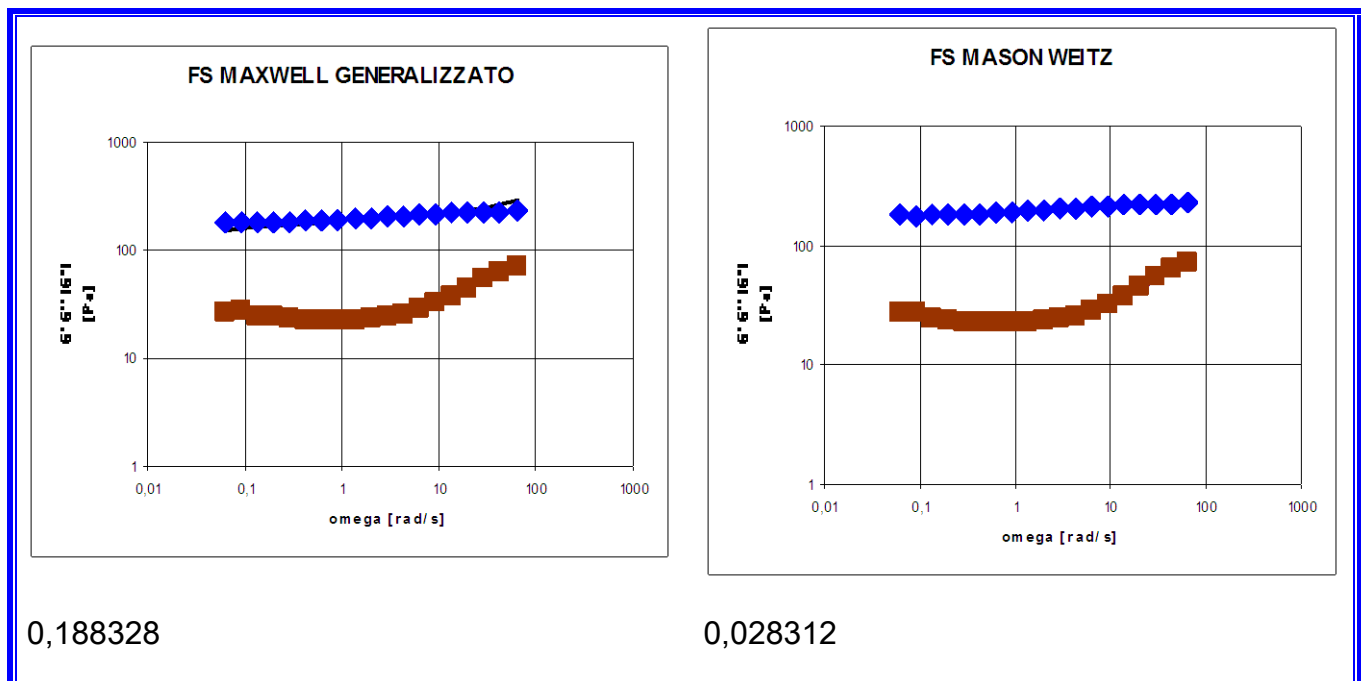
En la figura donde se comparan los módulos de cizalla complejos se aprecia la diferencia de casi un orden de magnitud entre cada concentración. Los resultados obtenidos con las concentraciones del 5 y 10% son característicos de geles fuertes, mientras que las concentraciones del 1 y 2% corresponden a geles débiles, teniendo en cuenta, sólo, el valor de $|G^*|$. Otro rasgo que determina un gel fuerte o débil es la distancia entre los módulos viscosos y elásticos. Cuando es mayor de dos órdenes de magnitud se

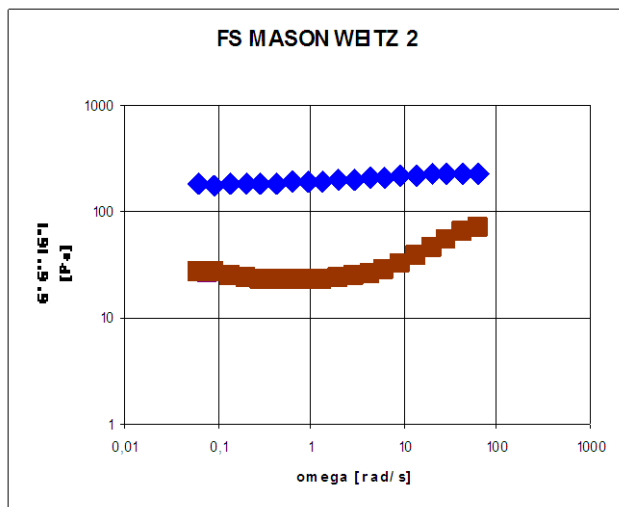
puede decir que es un gel fuerte y cuando es menor de uno podría hablarse de gel débil. En estos casos todos tienen una distancia entre G' y G'' de un orden y medio de magnitud, salvo el sistema con 1% de Aerosol, lo que permite deducir que tienen un carácter fundamentalmente de gel fuerte.

Con el Aerosil R 972 al 5% en peso en aceite parafínico se han realizado dos ensayos distintos para estudiar la posible evolución de su microestructura durante su envejecimiento (11 días). La variación entre los resultados obtenidos en cada ensayo es prácticamente nula. Es por ello por lo que sólo se muestran valores referentes a uno de los ensayos realizados.

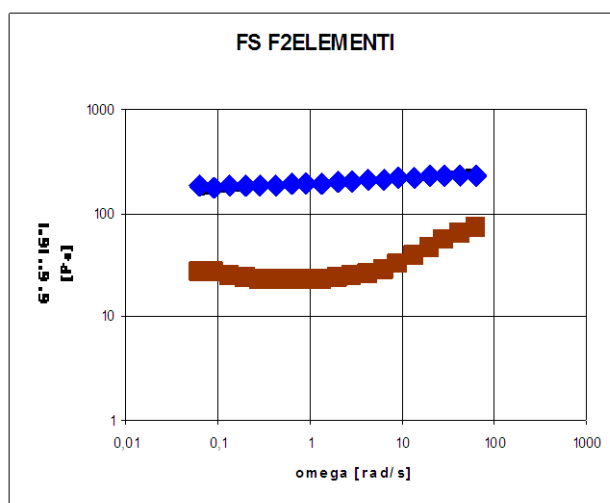
A continuación se presenta el ajuste de diversos modelos reológicos a los resultados obtenidos para el Aerosil R 972 al 5% en peso en aceite parafínico:

Figura 75: Modelización y función objetivo de Aerosil R 972 5% en aceite parafínico

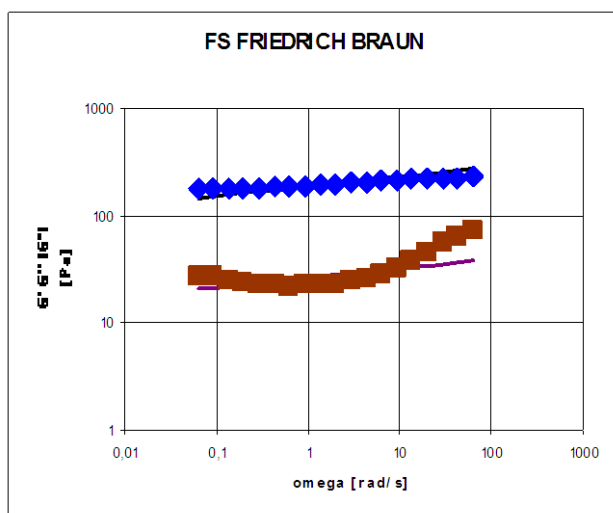




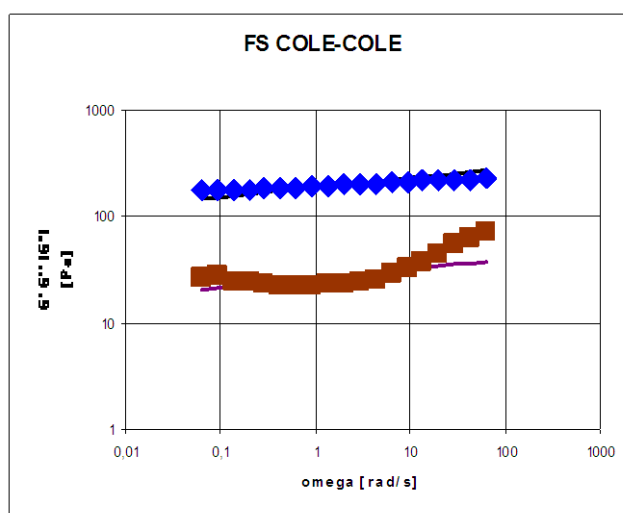
0,115837



0,136787



1,094482

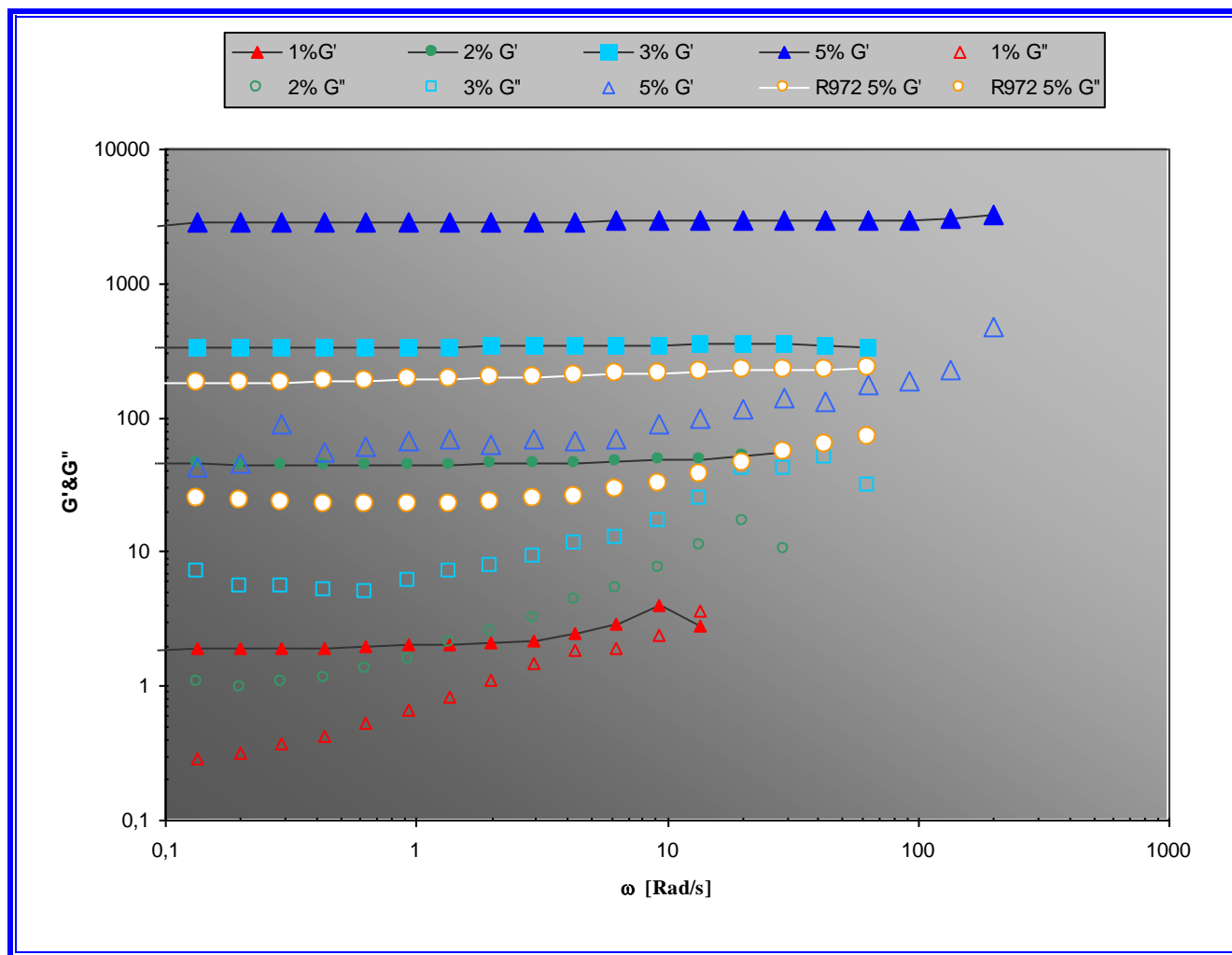


1,099624

El valor de la función objetivo demuestra que los ajustes de las curvas son aceptables con cada uno de los modelos, si bien el que mejor logra describir el comportamiento del Aerosil R 972 es el modelo de Mason Weitz.

Se puede observar claramente que el comportamiento reológico corresponde al de un gel coloidal débil. El módulo elástico presenta una ligera pendiente con la frecuencia y el módulo viscoso tiene un mínimo marcado, aproximadamente en 1 rad/s. La distancia entre el módulo elástico y el viscoso es inferior a un orden, lo que remarca su característica de gel débil.

Figura 76: Comparación de barridos de frecuencia con Aerosil R 972 y Aerosil 200 en aceite parafínico



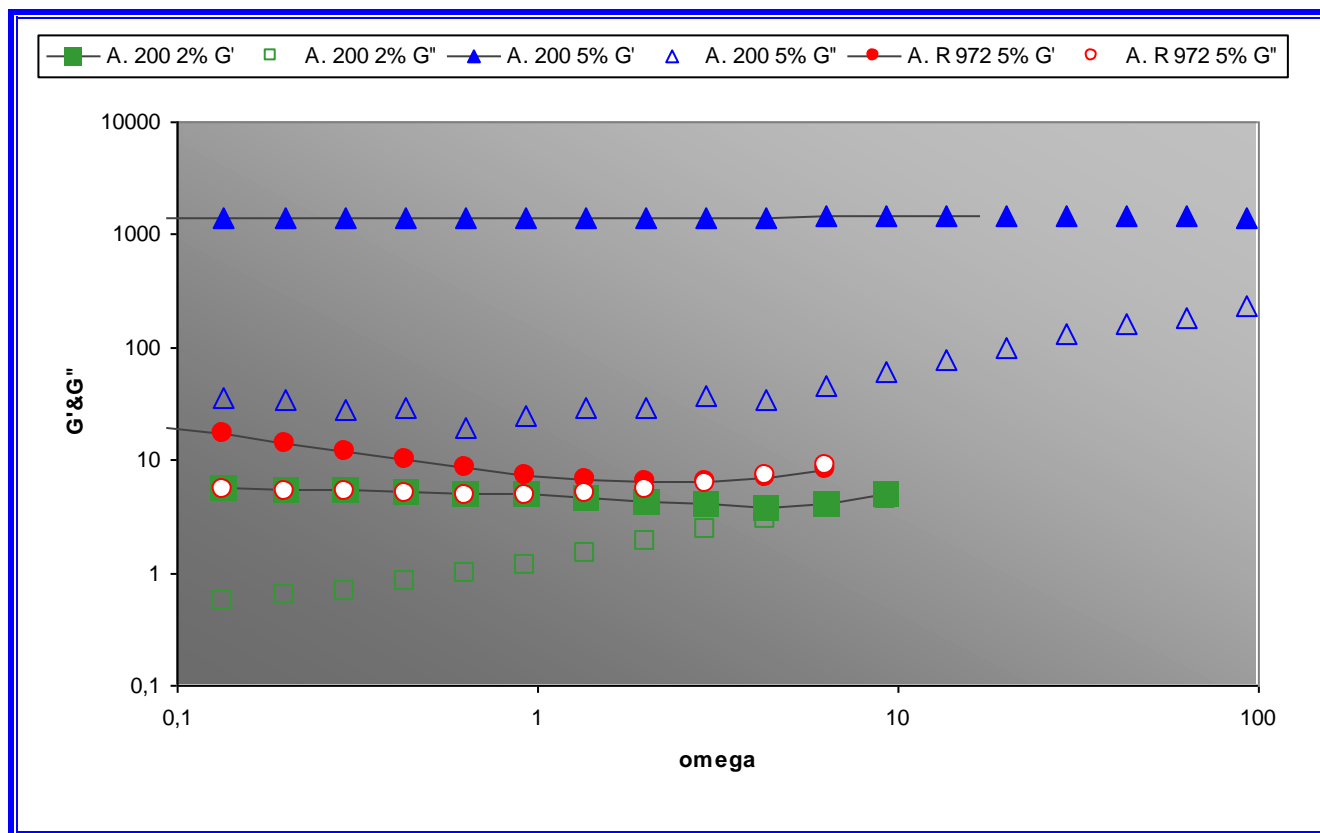
En este caso, los resultados presentados muestran que el Aerosil R 972 tiene un comportamiento más cercano al Aerosil 200 3% que al 2%.

2. Aceite de silicona.- Se han realizado ensayos con Aerosil 200 al 2% y 5% en peso a esfuerzo controlado, y con Aerosil R972 al 5% en peso a esfuerzo controlado.

Las muestras de Aerosil 200 fueron sometidas a ensayos de envejecimiento, comprobándose su estabilidad una semana después de su preparación..

En la figura siguiente se comparan los resultados obtenidos con los dos tipos de Aerosol:

Figura 77: Comparación de barridos de frecuencia para Aerosil 200 y R 972 en aceite de silicona



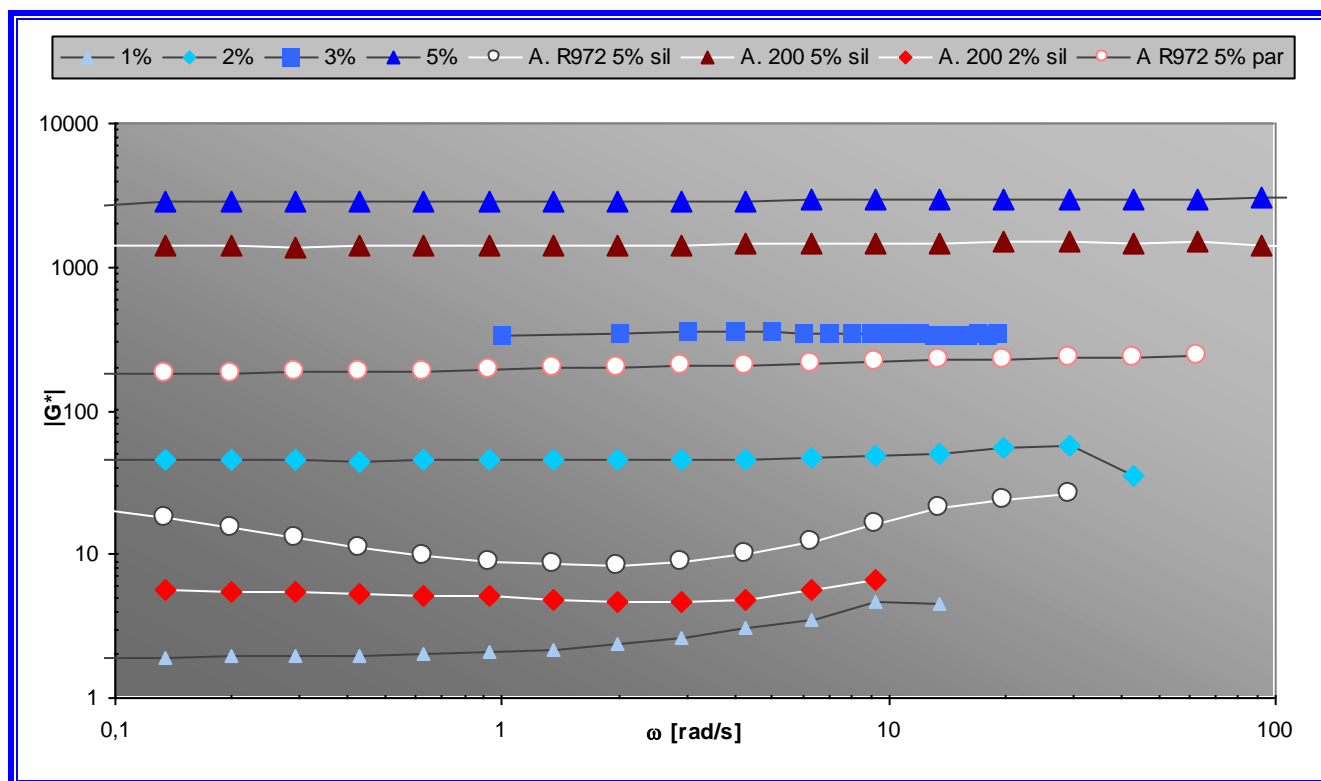
Como se puede observar, el Aerosil 200 al 5% se caracteriza por tener casi dos órdenes entre su módulo viscoso y el módulo elástico. Esto le da características de gel fuerte.

El Aerosil 200 al 2% es bastante parecido al Aerosil R 972 al 5%, si bien presenta valores menores de sus funciones viscoelásticas. Las distancias entre sus módulos elástico y viscoso son inferiores a un orden de magnitud.

El Aerosil R 972 tiene dificultades para ser medido con el reómetro usado. De hecho, los resultados obtenidos no son muy fiables, como puede deducirse del descenso en los valores del módulo elástico con la frecuencia.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos con los sistemas en aceite parafínico:

Figura 78: Comparación de barridos de frecuencia de Aerosil en aceite parafínico y de silicona



En la gráfica anterior se puede observar los distintos valores de $|G^*|$ para el Aerosil en aceite parafínico (rayas negras) y aceite de silicona (rayas blancas).

El Aerosil 200 al 5% presenta valores del módulo complejo ligeramente más altos en aceite parafínico que en aceite de silicona. Ambos presentan la misma distancia entre los valores de G' y G'' , como se viera en las gráficas anteriores, indicando similares características de gel fuerte.

Los valores del módulo complejo para el Aerosil 200 al 2% son un orden mayor en aceite parafínico que en aceite de silicona, al igual que le ocurre al Aerosil R 972. Esto, añadido a las anteriores características, permite determinar que se conseguirá un gel coloidal más fuerte al añadir Aerosil al aceite parafínico, sea del tipo que sea, que al aceite de silicona.

**Ensayos sucesivos viscoelásticos y viscosos de destrucción/recuperación estructural**

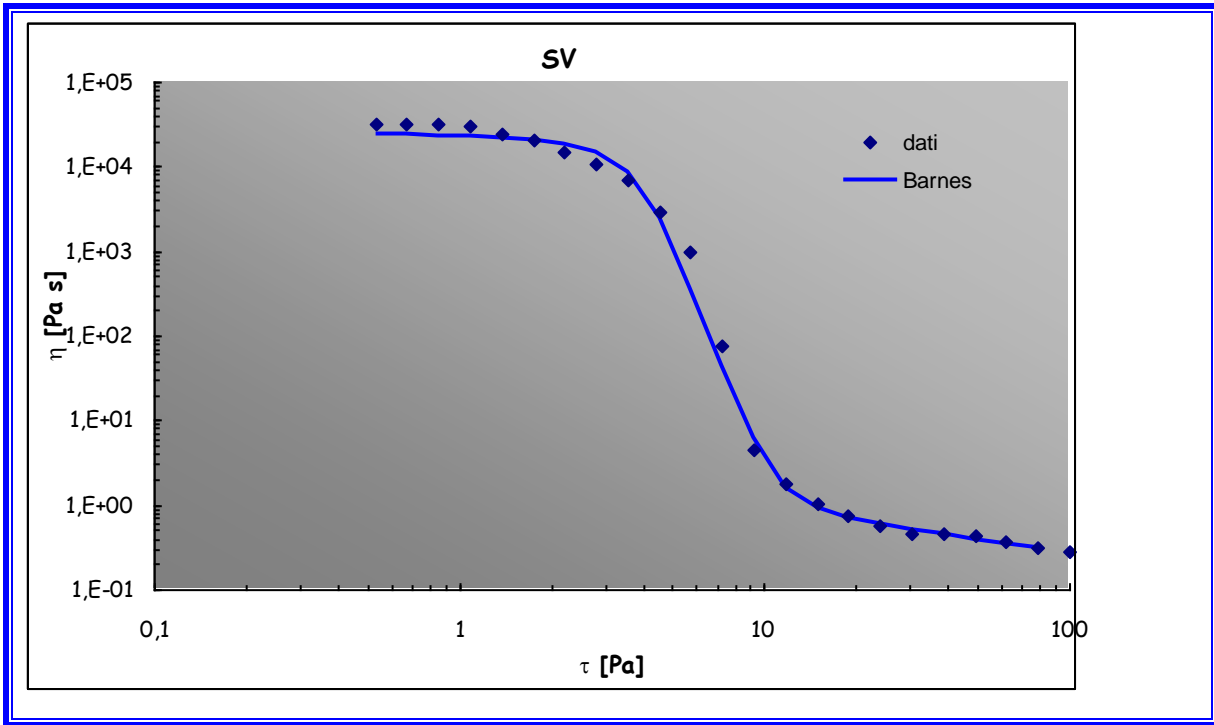
Este ensayo consiste en tres medidas sucesivas, cizalla oscilatoria (en la región viscoelástica lineal), cizalla estacionaria y nuevamente oscilatoria. Así, se somete la muestra a un bajo esfuerzo de cizalla durante un cierto tiempo (primer ensayo oscilatorio), para, posteriormente, aplicar súbitamente un esfuerzo estacionario fuera de la región lineal durante un tiempo pequeño y luego volver al valor original de esfuerzo (segundo ensayo oscilatorio).

Las pruebas se han realizado a 25°C, como todas las llevadas a cabo en este proyecto. La primera y la tercera medida se han realizado, en realidad, en deformación controlada, porque el equipo trabaja mejor a bajos valores de deformación que de esfuerzo. Se ha sometido la muestra a una frecuencia de un hertzio durante 600 segundos. El paso intermedio se ha realizado a 1, 10 y 100 Pa, también durante 600 segundos. Con estos tres pasos se logra ver la recuperación que tiene el material tras ser sometido a distintos esfuerzos de cizalla.

Se han realizado pruebas de Aerosil 200 y A R 972 a distintas concentraciones en peso en aceite parafínico y aceite de silicona.

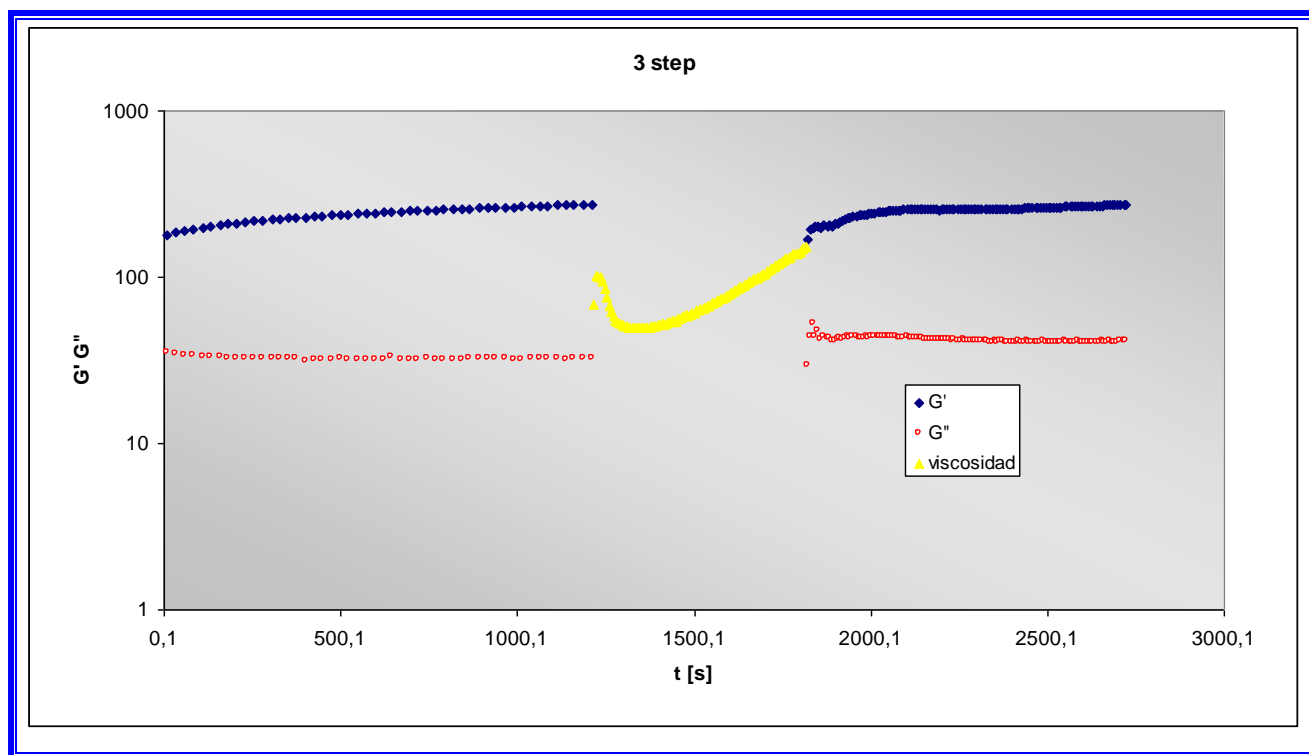
3. Aceite parafínico.- Se han realizado ensayos con Aerosil R 972 al 5% en peso en aceite parafínico, aplicando 10 y 100 Pa en el paso intermedio. Para fijar estos valores de esfuerzo, se ha consultado la curva de flujo que aparece en la figura siguiente, para comprobar el valor de esfuerzo a partir del cual se rompe la estructura.

Figura 79: Curva de flujo de Aerosil R 972 5% peso en aceite parafínico



Se observa que la estructura empieza a ser destruida a partir de valores de esfuerzo superiores a 1 Pa, por lo que se han elegido para el paso de cizalla estacionaria los valores de 10 y 100 Pa. El ensayo a 100 Pa se ha realizado para comprobar la recuperación de la muestra cuando se ha alcanzado, prácticamente, el segundo “plateau” newtoniano, indicativo de una destrucción estructural máxima de la muestra.

Figura 80: Ensayo de destrucción/recuperación estructural con Aerosil R 972 5% en aceite parafínico (10 Pa)



En este ensayo puede comprobarse que la muestra tiende a recuperar la estructura inicial tras ser sometido a un esfuerzo de 10 Pa. La viscosidad, en amarillo, muestra una disminución provocada por el repentino cambio de esfuerzo hasta alcanzar un mínimo, punto a partir del cual se produce un aumento continuo de viscosidad. De hecho, los valores de los módulos viscoelásticos son superiores a los iniciales tras someter la muestra a un esfuerzo de 10 Pa.

Figura 81: Evolución del módulo elástico con el tiempo para el Aerosil R 972 5% en aceite parafrínico (10 Pa)

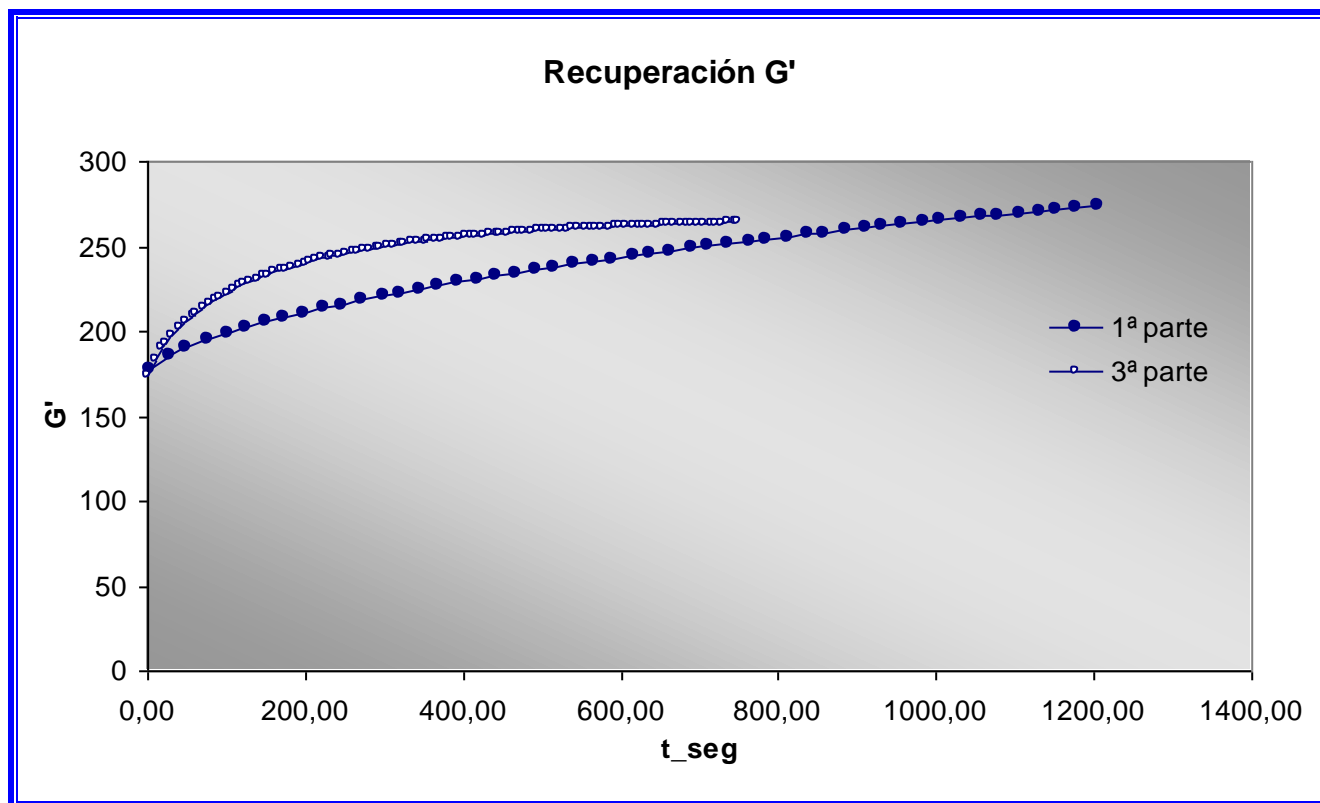
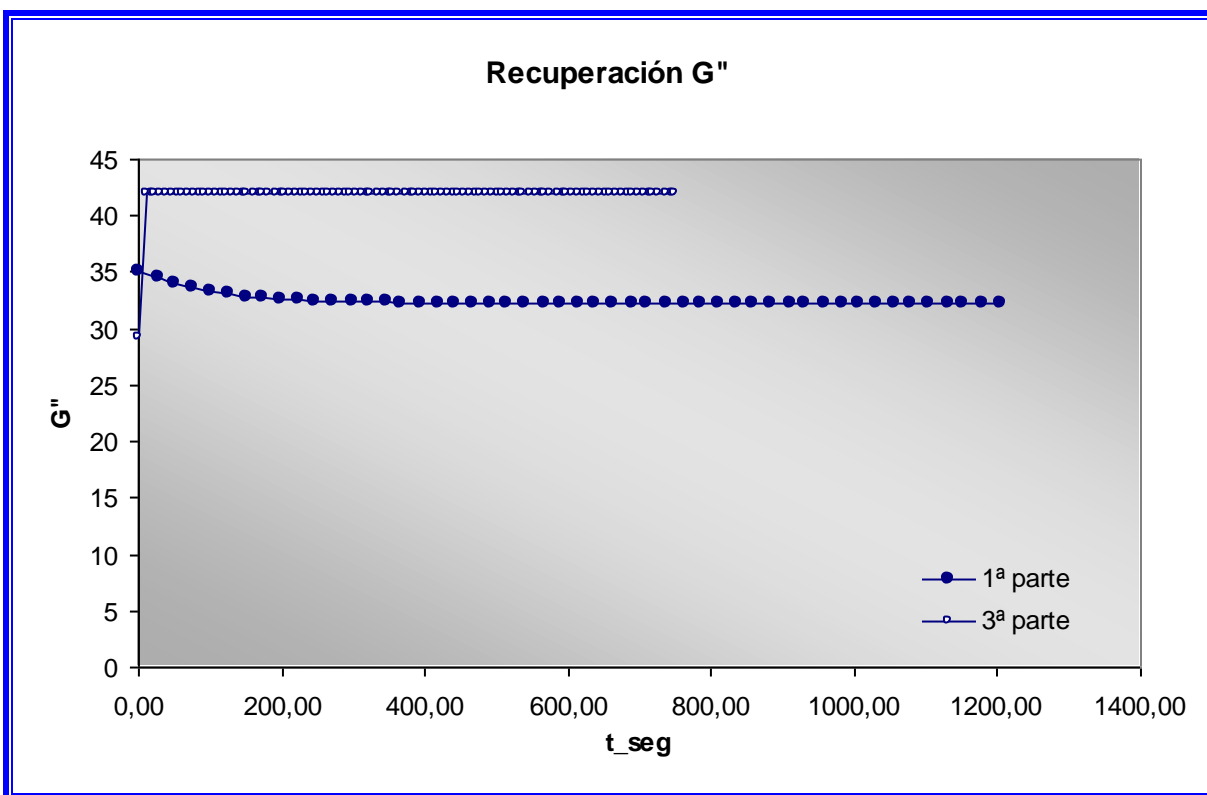


Figura 82: Evolución del módulo viscoso con el tiempo para el Aerosil R 972 5% en aceite parafrínico (10 Pa)



Para un esfuerzo de 100 Pa se han obtenido los siguientes resultados:

Figura 83: Evolución del módulo elástico con el tiempo para el Aerosil R 972 5% en aceite parafínico (100 Pa)

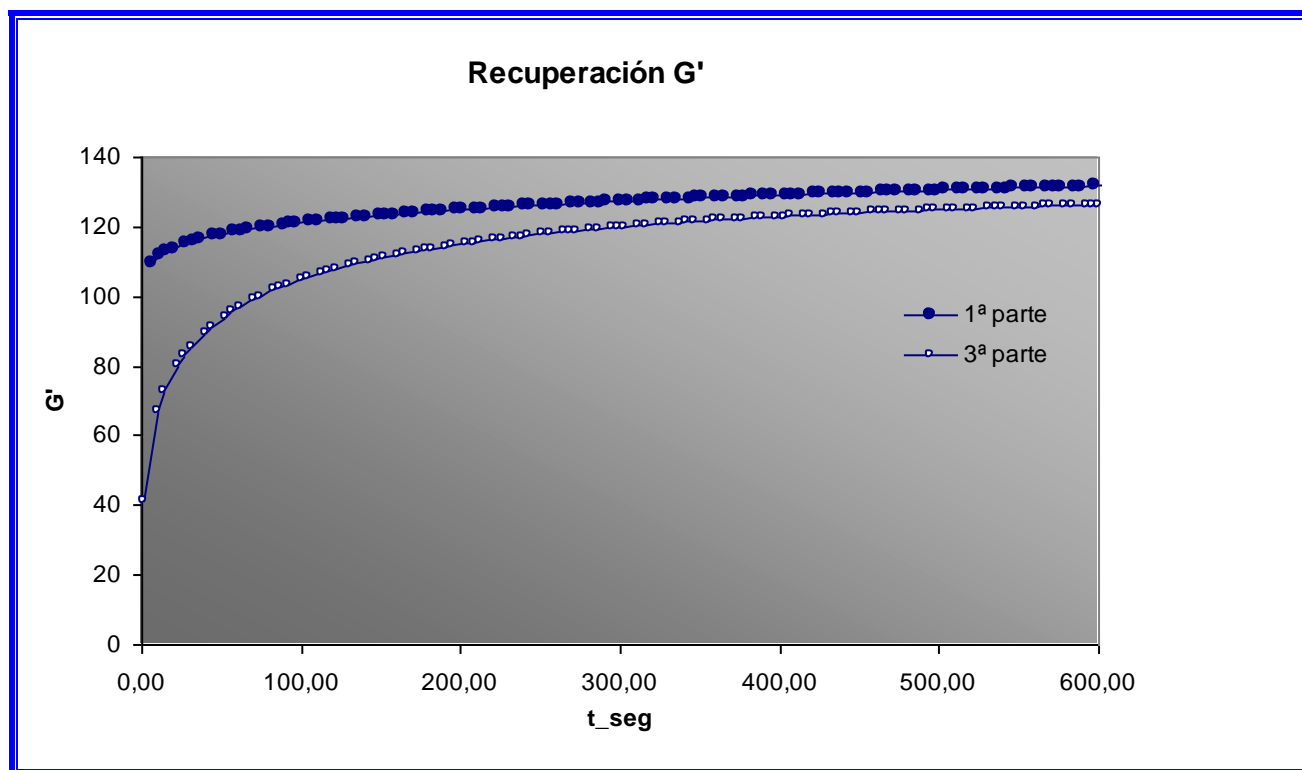
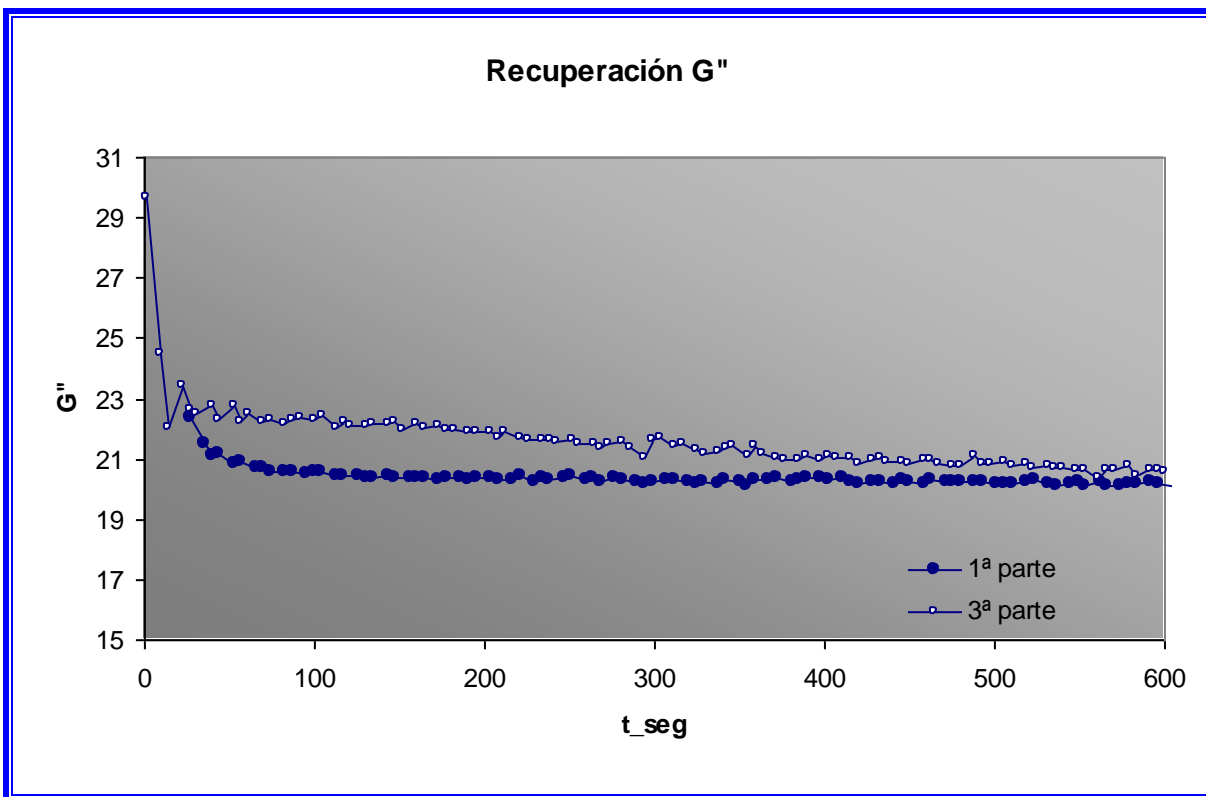


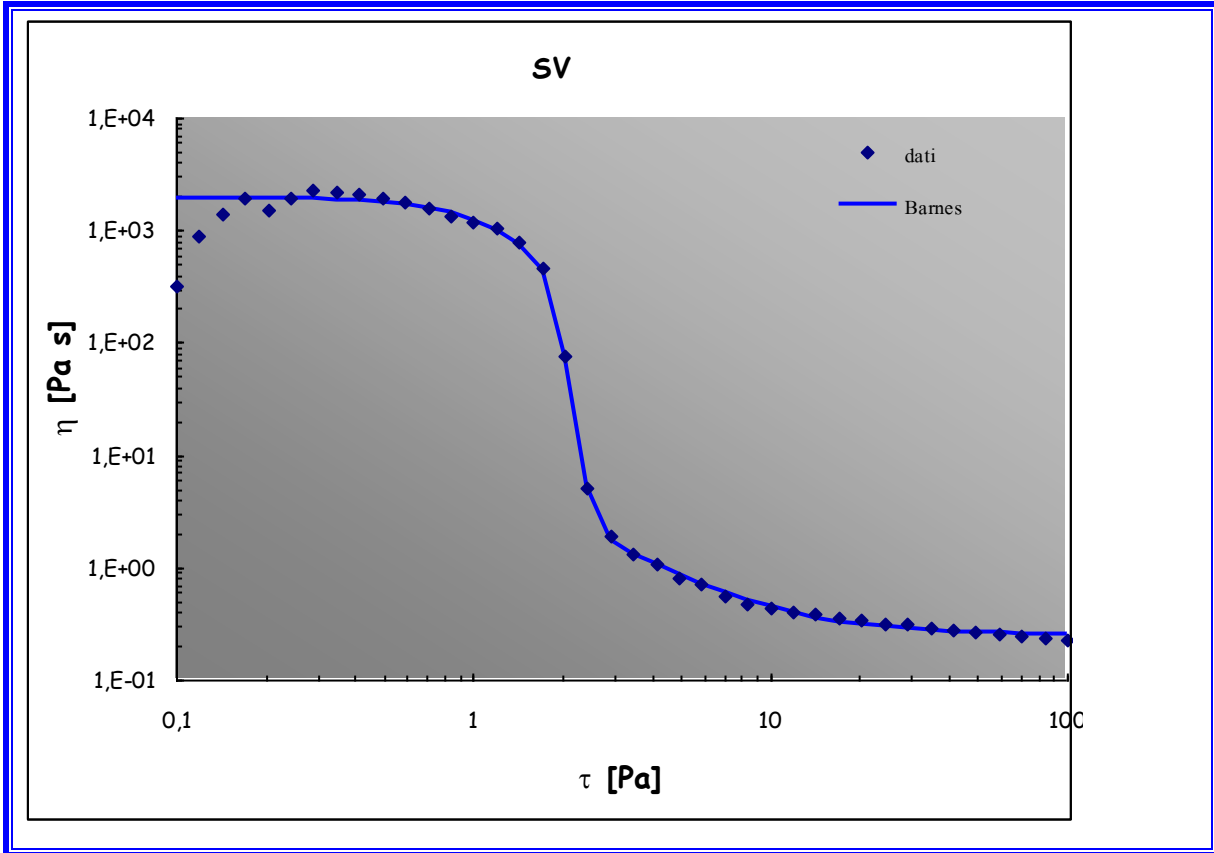
Figura 84: Evolución del módulo viscoso con el tiempo para el Aerosil R 972 5% en aceite parafínico (100 Pa)



Los valores obtenidos de G' y G'' son mucho más bajos que los obtenidos por la misma muestra a un esfuerzo de 10 Pa. En este caso se logra una casi total recuperación de los valores originales del módulo elástico, mientras que los del módulo viscoso son ligeramente superiores tras la cizalla. Por todo ello, se puede concluir que el Aerosil R 972 5% en peso en aceite parafínico soporta un esfuerzo de cizalla hasta 100 Pa sin perder, significativamente, sus características estructurales.

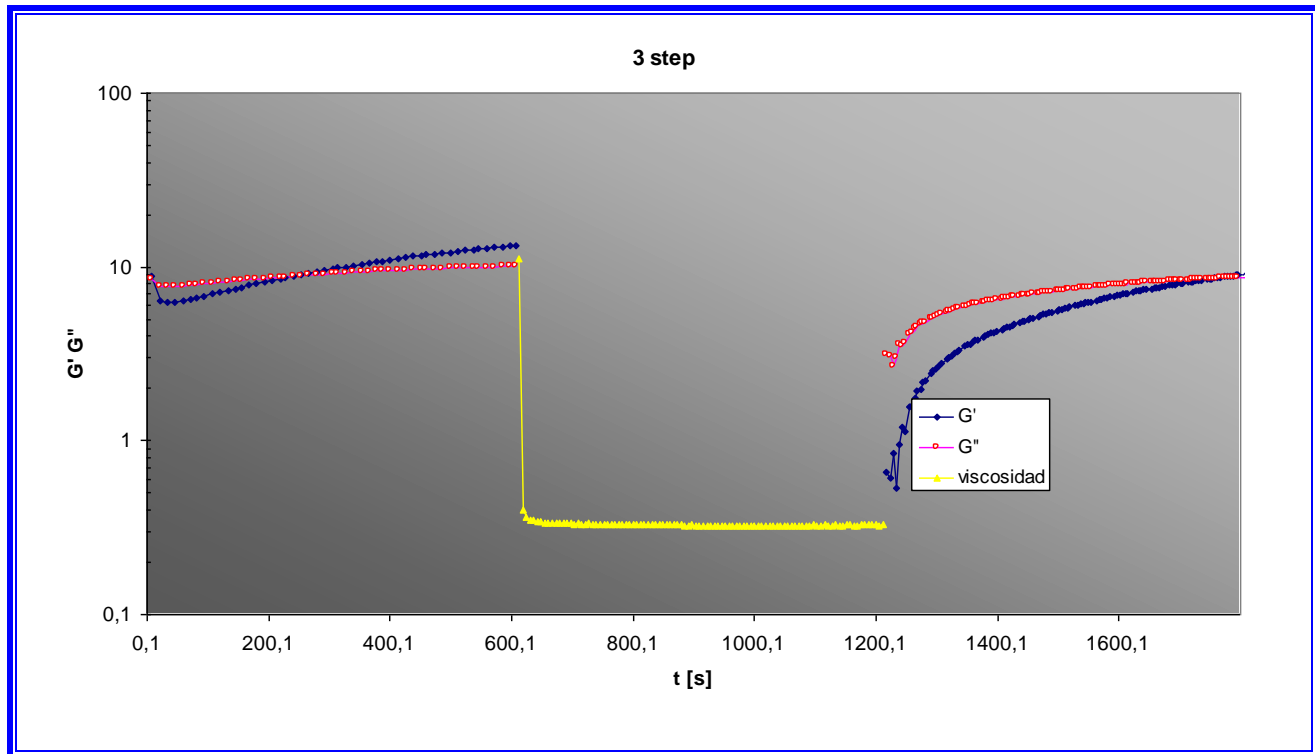
4. Aceite de silicona.- Se han realizado ensayos con Aerosil R 972 al 5% en peso con un esfuerzo de 10 Pa en el paso de cizalla estacionaria. Igualmente se han realizado ensayos con Aerosil 200 al 2% y 5% en peso. Para fijar este valor de esfuerzo, se ha consultado la curva de flujo que aparece en la figura siguiente, para comprobar el valor de esfuerzo a partir del cual se rompe la estructura.

Figura 85: Curva de flujo de Aerosil R 972 5% peso en aceite de silicona



Como se puede observar, para un esfuerzo de 10 Pa se ha destruido de forma muy significativa la estructura de la muestra. Los resultados obtenidos en un ensayo de destrucción/recuperación son los siguientes:

Figura 86: Ensayo de destrucción/recuperación estructural con Aerosil R 972 5% en aceite de silicona (10 Pa)



Puede observarse que, tras la aplicación del esfuerzo estacionario, la viscosidad alcanza casi inmediatamente un mínimo y se mantiene posteriormente constante.

En cuanto a los módulos viscoelásticos, a continuación se comparan los valores obtenidos en las etapas 1 y 3.

Figura 87: Evolución del módulo elástico con el tiempo para el Aerosil R 972 5% en aceite de silicona (10 Pa)

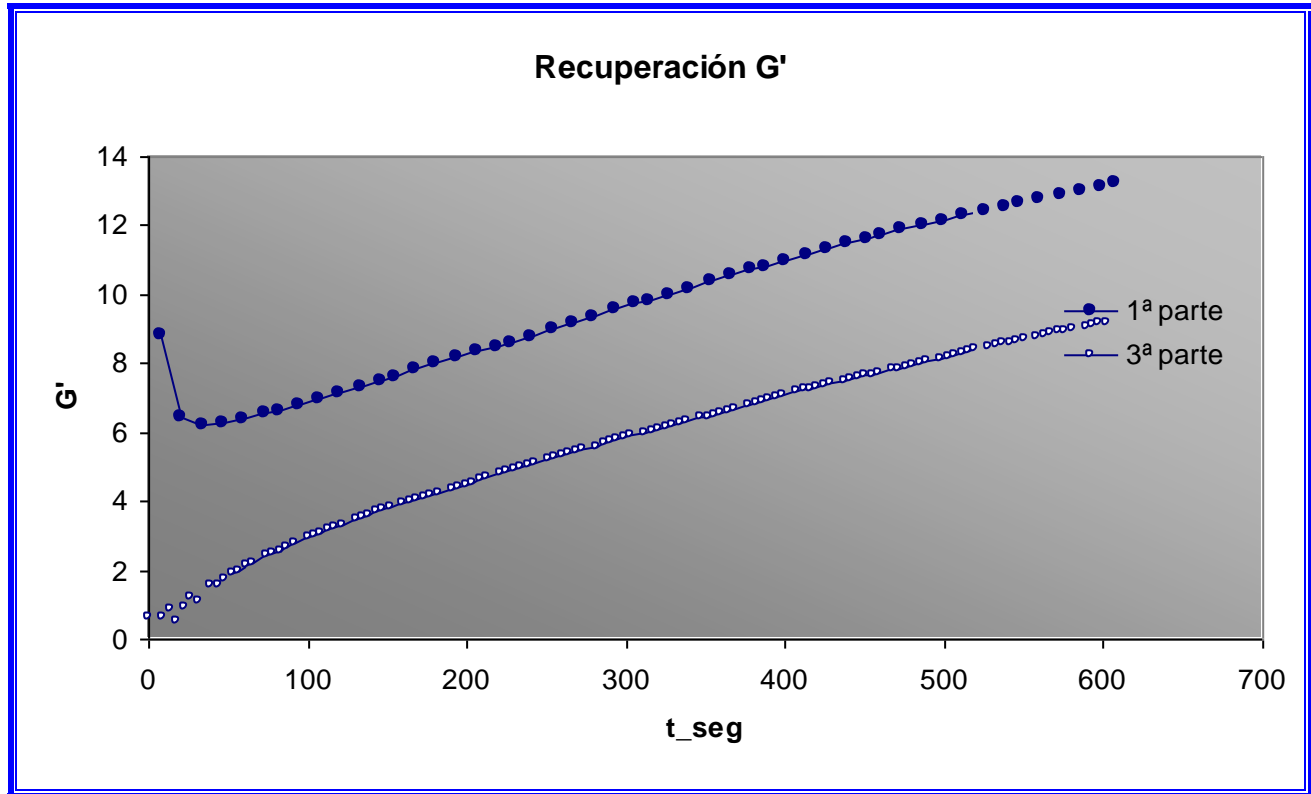
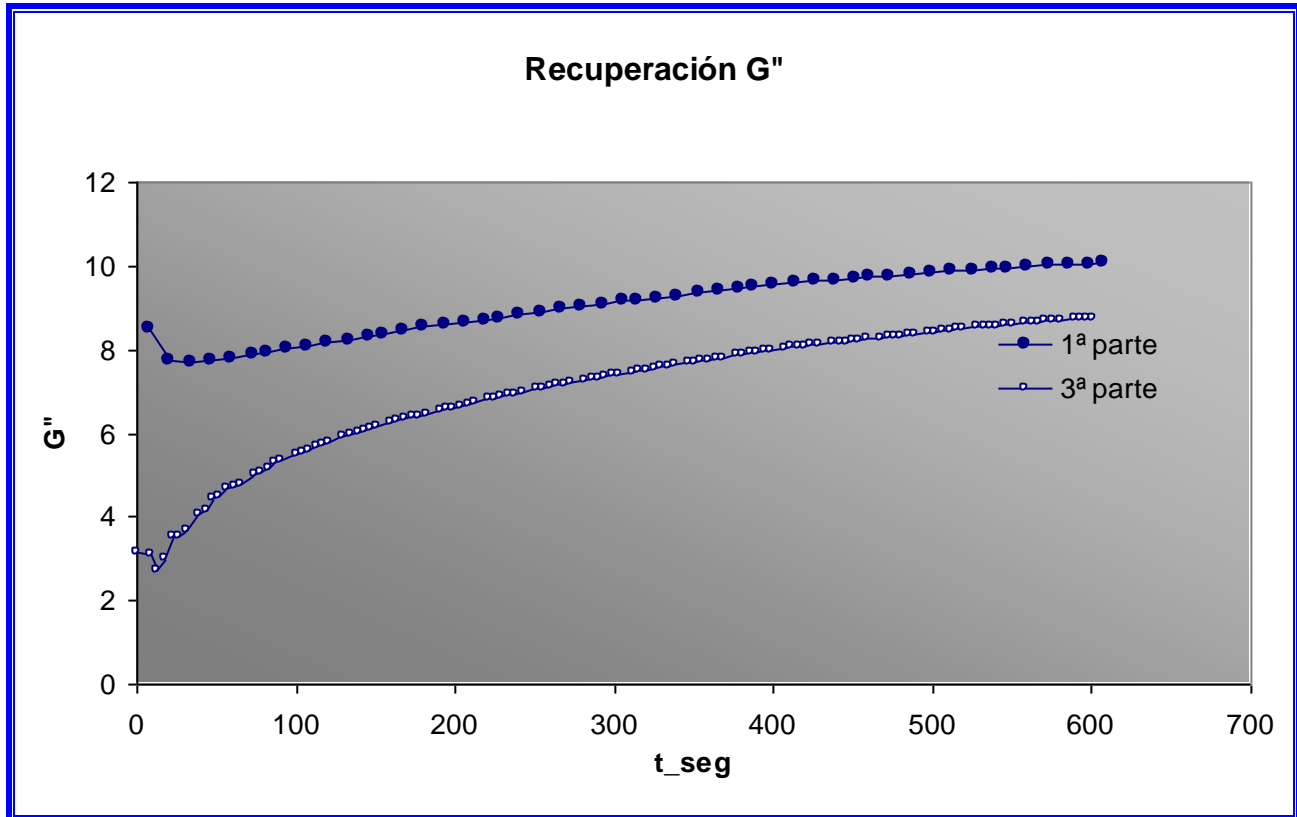


Figura 88: Evolución del módulo viscoso con el tiempo para el Aerosil R 972 5% en aceite de silicona (10 Pa)



Puede comprobarse que, aunque hay una aproximación al valor original, no se recupera totalmente la estructura inicial. Por ello, se puede concluir que el Aerosil R 972 al 5% en peso en aceite de silicona ve modificada su estructura de forma irreversible, al menos en el intervalo de tiempos ensayado, cuando es sometido a un esfuerzo de cizalla de 10 Pa o superior.

Las pruebas con Aerosil 200 en aceite de silicona se han realizado a unas concentraciones de 2 y 5 % en peso. La prueba a 2% se ha realizado a un esfuerzo de cizalla de 10 Pa y la de 5% a un esfuerzo de 5%.

Figura 89: Ensayo de destrucción/recuperación estructural con Aerosil 200 2% en aceite de silicona (10 Pa)

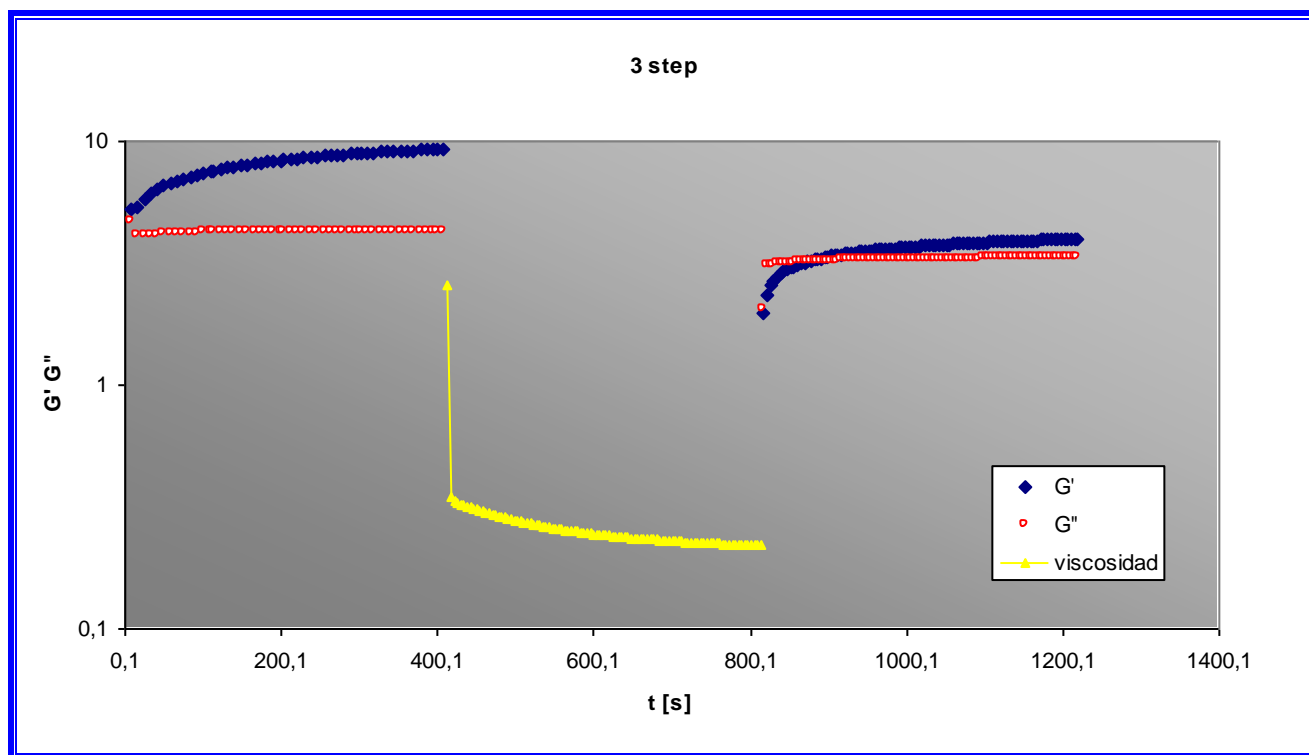
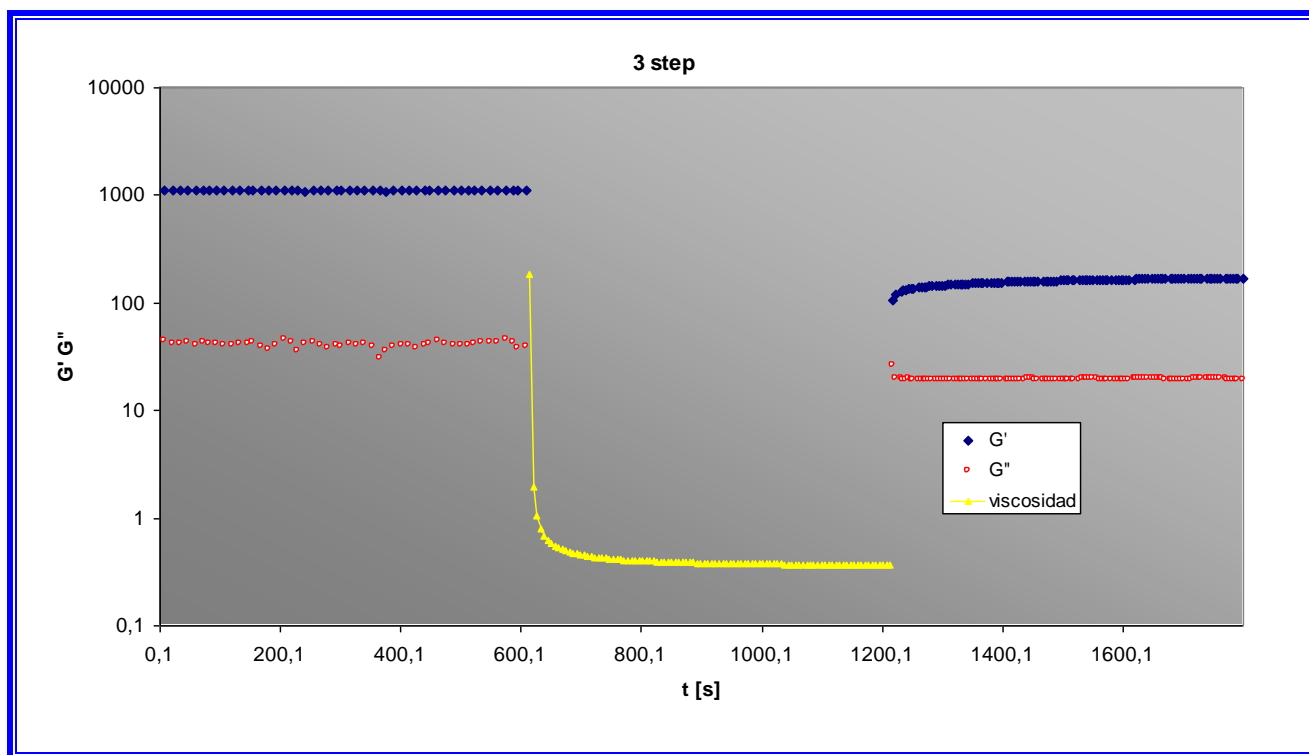


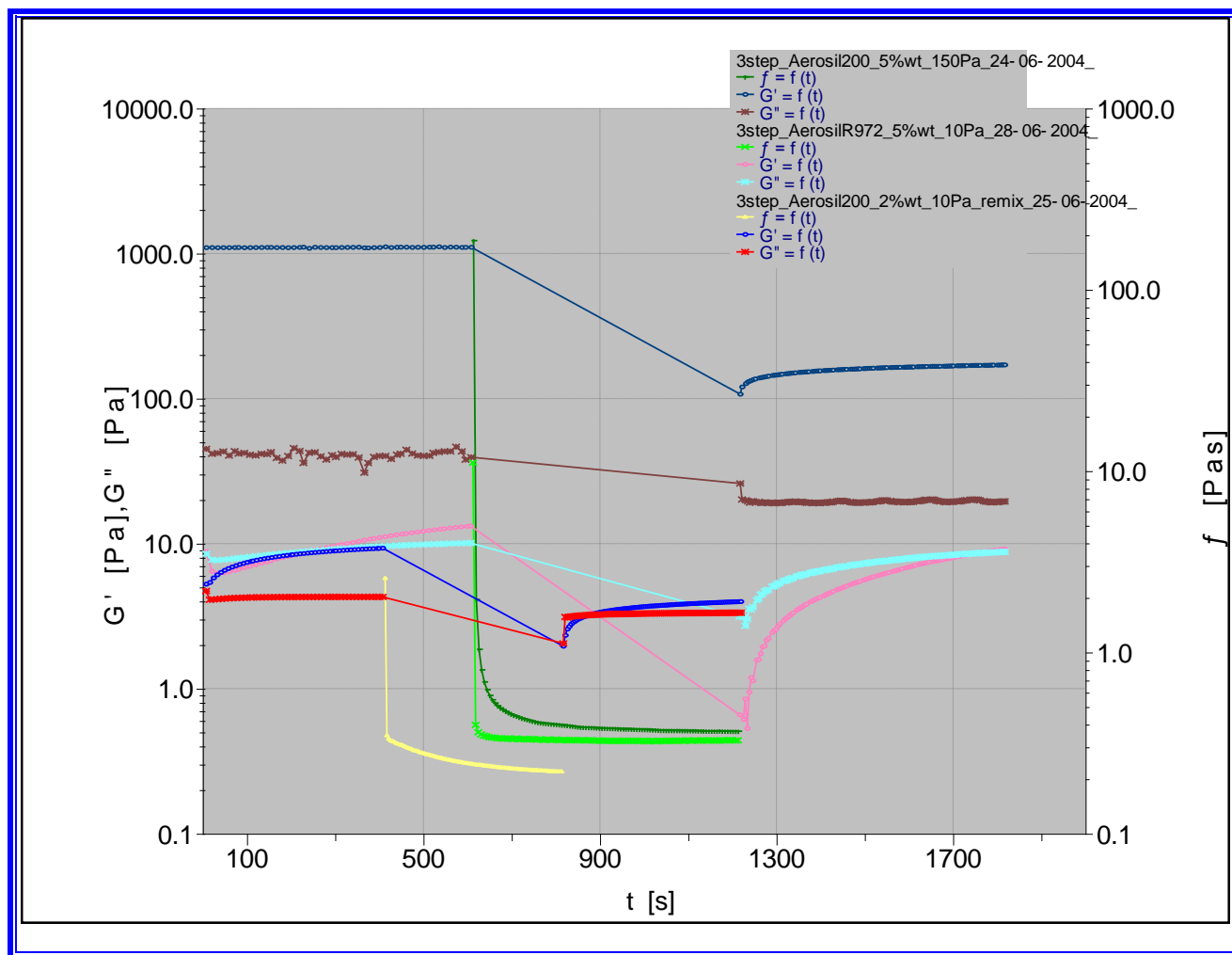
Figura 90: Ensayo de destrucción/recuperación estructural con Aerosil 200 5% en aceite de silicona (150 Pa)



En ambos casos la viscosidad sufre un rápido descenso hasta un valor prácticamente constante. En ninguno de los dos casos se logra una recuperación de la estructura inicial. Pero no ocurre como pasara con el Aerosil R 972 al 5%, en el que se lograba un valor superior al inicial en G' o G'' . En este caso, el Aerosil 200 no logra que la recuperación de la estructura se aproxime siquiera al valor G'_0 o G''_0 . En el caso del Aerosil 200 al 5% en peso en aceite de silicona, el valor de G' es cerca de un orden inferior. Esto marca un cambio de estructura muy importante.

Al igual que ocurriera con el Aerosil R 972 en aceite de silicona, el Aerosil 200 sufre un cambio de estructura irreversible al ser sometido a un esfuerzo de 10 Pa para una concentración del 2% y a 150 Pa para una concentración del 5% en peso.

Figura 91: Comparación de ensayos de destrucción/recuperación con Aerosil 200 y R 972 en aceite de silicona



Se observa una gran diferencia entre las tres muestras. Así, el Aerosil 200 al 5% está mucho más estructurado que el Aerosil R 972 a la misma concentración. No obstante, su recuperación es menor al ser sometido a un esfuerzo de cizalla que reestructure la muestra.

El Aerosil 200 al 2% y Aerosil R 972 al 5% tienen una estructura inicial mucho más similar al inicio que tras soportar un esfuerzo que destruye su estructura, debido a que el Aerosil R 972 presenta una recuperación mucho mayor que el Aerosil 200.



En general, se puede decir que el Aerosil R 972 forma estructuras con una mayor capacidad de recuperación que el Aerosil 200, aunque, sin embargo, son estructuras más débiles que las del Aerosil 200 a la misma concentración.

5. Conclusiones

Una de las cosas más difíciles es quizás explicar qué es la Reología a alguien que no entiende de viscosidades ni de conceptos similares. Esta pregunta me la hizo mi hermano cuando tenía 9 años y yo empezaba este trabajo, y creo que en conclusiones es un sitio donde no debe faltar. Aunque dijera en la introducción que *“La Reología es el estudio de la deformación y del flujo de la materia”*, no es la mejor forma de definirlo para una persona no iniciada en esta materia. Tal vez, una persona como mi hermano lo entendería mejor si le dijera que estudia las causas por las que algunas sustancias tienen el comportamiento de una pelota de goma, otras las de un líquido y otras de ambas a la vez.

En este estudio, se ha buscado la caracterización de las propiedades reológicas del Aerosil 200 y del Aerosil R 972 en aceite parafínico, aceite de silicona y agua.

Las muestras realizadas han dado un comportamiento pseudoplástico para el Aerosil 200 y Aerosil R 972 en los medios dispersantes estudiados.

La influencia de la concentración de Aerosil 200 en aceite parafínico sobre la viscosidad puede definirse a partir de una ecuación que relaciona ambas variables, según se demuestra en el capítulo 4.

Se ha visto que el Aerosil R 972 al 5% en peso suele tener comportamientos comprendidos entre los del Aerosil 200 al 2% y 3% en peso. Esto puede ser de utilidad para poder seleccionar uno u otro a la hora de mezclarlos con compuestos polares o no polares.

El estudio de Aerosil 200 en aceite de silicona es difícil a concentraciones inferiores al 5%, debido a la aparición de burbujas de aire difíciles de eliminar, ya que la centrifugación o el paso del tiempo provoca la separación en dos fases. Sin embargo, el estudio del Aerosil R 972, que se realizó al 5% en peso, no presentó este problema, y ya que las características de éste están comprendidas, en general, entre las del Aerosil 200 al 2 y al 3%, se podría usar como guía para la caracterización de estos comportamientos.

Se ha logrado determinar que, para formar compuestos de estructura con mejor comportamiento mecánico, se ha de recurrir al Aerosil 200, ya que a la misma concentración se obtienen mejores propiedades.



Los dos compuestos logran formar geles coloidales al mezclarlos con aceite parafrínico o de silicona. Una posible aplicación, que me aventuro a adelantar, es la utilización del gel de Aerosil R 972 en aceite parafrínico para el almacenamiento temporal de otros compuestos, que serían liberados al ser sometido a un esfuerzo de cizalla entre 10 y 100 Pa, volviendo luego a recuperar su estructura de gel. Esta es posible, ya que el Aerosil R 972 al 5% en peso en aceite parafrínico logra recuperar su estructura de gel tras ser sometido un esfuerzo comprendido en ese rango.

Una de las posibles continuaciones de este estudio pudiera ser el estudio de la estabilidad en el tiempo de las muestras, así como la influencia de la temperatura en sus características estructurales.

También sería interesante la posibilidad de añadir fotomicrografías de las estructuras de estos geles coloidales antes y después de sufrir los procesos reológicos a los que son sometidos.



6. Bibliografía

1. **Aranguren, Mirta I.; mora, Elsi; Degroot Jr., Jon V.; Macosko; Christopher W.** “Effect of reinforcing fillers on the reology of polymer melts” j. Rheology 36 (6), august 1992, pp 1165-1182
2. **Cipelletti, Luca; Manley, S.; Ball, R.C.; Weitz, D.A.** “Universal Aging features in the restructuring of fractal colloidal gels” Physical review letters volume 84, number 10, 6th march 2000 pp 2275-2278
3. **De Notta, Hugo** “Introducción a la reologia”
4. **Di Giuseppe Esté, Elsa V.** ““Aplicación Clínica del Agregado Trióxido Mineral (MTA) en Endodoncia””
5. **García Romero, Emilia; Suárez Barrios, Mercedes** “LAS ARCILLAS: PROPIEDADES Y USOS”
6. **Khan, Saad A.; Zoeller, Nancy J.** “Dynamic rheological behavior of flocculated fumed silica suspensions” J. Rheology 37 (6) november/december 1993 pp 1225-1235
7. **Lapasin, Romano** “Gel Colloidali”
8. **Lapasin, Romano** “Reologia delle sospensioni: fattori importanti ed aspetti critici per la formulazione e il controllo” San Donato Milanese 9 ottobre 2002
9. **Lapasin, Romano** “Polysaccharides: rheology and applications” Universidad of Huelva april 2000
10. **Lapasin, Romano** “technique reologiche” Corso per tecnico delle industrie chimiche, DICAMP, Università di Trieste
11. **Nargiello-Tetreault** “Succesful Use of Fumed Silica in Liquid Systems”
12. **Nicolai, Taco; Cocard, Stephane** “Dynamic light-Scattering Study of Aggregating and gelling Colloidal disks” Journal of Colloidal and interface science 244, 51-57 (2001)
13. **Otsubo, Yasufumi; Umeya Kaoru** “Rheologica properties of silica suspensions in polyacrylamide Solutions” Journal of rheology 28 (2) , 1984, pp 95-108
14. **Persello, J.; A.Magnin; J.Chang; J.M. Piau; Cabane, B.** “Flow of colloidal aqueous silica dispersions” J.Rheology 38 (6) November/December 1994 pp1845-1870
15. **Pierre, A.C..** “porous Sol-gel ceramics” Ceramics International 23 (1997) pp 229-238



16. **Prasad, V.; Trappe, V.; Dinsmore, A.D.; Segre, P.N.; Cipelleti, L.; Weitz D.A.** “universal features of the fluid to solid transition for attractive colloidal particles” Faraday Discuss, 2003, 123, pp 1-12. The royal Society of chemistry 2003
17. **Raghavan, Srinivasa R.; Khan, Saad A.** “Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica” J. Rheology 39 (6) November/december 1995 pp1311-1325
18. **Raghavan, Srinivasa R.; Khan, Saad A.** “Shear Thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear” journal of colloid and interface science 185, 1997, pp 57-67
19. **Renard, D.; Robert, P.; Lavenant, L.; melcion, D.; Popineau, Y.; Guèguen .; Duclairoir C.; Nakache E.; Sanchez C.; Schmitt,C.** “Biopolymeric colloidal carriers for encapsulation or controlled release applications” International journal of pharmaceutics 242 (2002) pp163-166
20. **Romer, Sara; Scheffold, Frank; Schurtenberger, Peter** “Sol-gel transition of Concentrated Colloidal Suspensions” Physical Review Letters, volume 85, number 23; 4 de diciembre 2000
21. **Saint-Michel, Fabrice; Pignon, Frederic Pignon; and Magnin, Albert** “fractal behavior and scaling law of hydrophobic silica in polyol” Journal of Colloid and interface Science 267 (2003) 314-319
22. **Spitael, Pieter; Macosko, Christopher W.; Sahnoune, Abdelhadi** “Extensional rheology of polypropylene and its effects on foaming of thermoplastics elastomers”
23. **Trappe, V.; Weitz, D.A.** “scaling of the Viscoelasticity of weakly Attractive Particles” Physical Review letters, volume 85, number 2, 10 julio 2000
24. **Uresti, Rocio M.; López-Arias, Nancy; Ramírez, Jose A.; Vázquez, Manuel** “Effect of Amidated Low Methoxyl Pectin on the Mechanical Properties and Colour Attributes of Fish Mince” Food Technol. Biotechnol. 41 (2) 131–136 (2003)
25. **Zakordonskii, V.P., Sinitskaya, A.V., and Soltys, M.N.** “the effect of the aggreation in Aqueous Aerosil dispersions on their Structure and mechanical properties” Colloidal journal, Vol 64, No.1 2002, pp 46-51



6.1. Simbología y definiciones

6.2. Apéndice I

“Símbolos usados”

T o σ : es el esfuerzo tangencial, de corte o cizalla.

τ_0 o σ_0 : “*esfuerzo umbral*” aparente que representa el límite de fluidez

n : suministra una medida de la variación de la curva de viscosidad en la zona central entre los dos “plateau” newtonianos en un diagrama doblemente logarítmico viscosidad-velocidad de deformación.

η : es la viscosidad dinámica.

η_0 : representa el valor de la viscosidad newtoniana superior, correspondiente a bajas velocidades de cizalla y a bajo esfuerzos.

η_∞ : es la viscosidad a altas velocidades de cizalla.

$\dot{\gamma}$: es la velocidad de deformación.

γ : es la deformación

De : el número de Deborah

ν : viscosidad cinemática

G' : módulo de almacenamiento

G'' : módulo de pérdidas.

G^* : módulo complejo.

τ^0 : la tensión máxima.

δ : el ángulo de desfase

ω : frecuencia

η^* : viscosidad compleja.

λ : es una constante o un momento característico del material (relacionado con el número de Deborah) . También es el tiempo característico unido a la posición de flexión de la curva a lo largo de la escala de la velocidad de deformación.

m : es una constante.



6.3. Apéndice II

“Definiciones”

Reología: es el estudio de la deformación y del flujo de la materia.

Dispersión coloidal: se refiere a una disolución con un tamaño de las partículas suspendidas, que es del orden de 10-10000 Å.

Disolución: Todas las partículas son del tamaño de los átomos, iones o pequeñas moléculas (1-10 Å)

Gel: El gel es un sistema bifásico constituido por una red macromolecular tridimensional sólida que retiene entre sus mallas una fase líquida.

Sol: es una dispersión en un líquido de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión gracias al movimiento Browniano.

Sol-gel: Es la preparación de materiales a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se podrían extraer luego los disolventes.

El número de Deborah: se define como el cociente entre un momento característico del material λ y un momento característico Λ del proceso de la deformación

Fluidos viscoelásticos: aquellos que presentan conjuntamente propiedades de flujo viscoso y sólido elástico.

Fluidos tixotrópicos: aquellos que necesitan un aporte menor de esfuerzo cortante con el transcurso del tiempo.

Fluidos antitixotrópicos: Este tipo de fluidos presentan la propiedad de aumentar su viscosidad aparente con el tiempo cuando son sometidos a un determinado gradiente de velocidad.

Tensioactivos: son moléculas que tienen una parte polar (cabeza hidrofílica) y otra no polar (cola hidrófoba) y tienen por ello afinidad simultánea con productos como el agua y el aceite.

Esfuerzo de corte ó cizalla (τ o σ): la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una dada deformación

Velocidad de Corte o Cizalla ($\dot{\gamma}$): cambio de velocidad v a través de la distancia h entre los dos platos.

Viscosidad (η): la relación entre el esfuerzo de corte aplicado y la velocidad de corte adoptada por el fluido

Fluidos newtonianos: su curva de fluidez es una recta, como en los líquidos ideales. Su η es independiente del gradiente de velocidad.

Fluidos no newtonianos: aquellos que no cumplen las características de newtonianos.



Comportamiento dilatante: aumento de la viscosidad con un aumento del esfuerzo o de la velocidad de cizalla.

Comportamiento pseudoplástico: disminución de la viscosidad con un aumento del esfuerzo o de la velocidad de cizalla.

Curva de flujo: se obtiene la curva de flujo determinando la viscosidad η en el estado estacionario para diversos valores de esfuerzo (en el caso de un reómetro de esfuerzo controlado) o de la velocidad de deformación (en el caso de un reómetro de velocidad controlada)

Hidrófobos: (aversión al agua)

Hidrófilos: (atracción por el agua)

Plateau: termino tomado del francés para identificar una región constante en las gráficas.

Barridos de esfuerzo: en este ensayo se mantiene constante la frecuencia de las oscilaciones y se aplica una secuencia de esfuerzo sinusoidal.

Barrido de frecuencias: se fija una deformación que se estima dentro de la región viscoelástica lineal.

Ensayo de relajación: se le aplica a la muestra una deformación constante en el tiempo, para determinar el espectro de relajación del material, o sea el módulo $G(t, \gamma)$, función del tiempo y de la deformación.

Ensayo de fluencia viscosa: la muestra es sometida a un esfuerzo constante en el tiempo, para verificar las condiciones de linealidad o la posibilidad de desestructuración del material.

Modelización matemática: serie de cálculos numéricos que permiten una rápida estimación del comportamiento del sistema, permitiendo la reproducción de los experimentos.