



**UNIVERSITAT
JAUME·I**

**Universitat Jaume I de Castelló
Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales**

Departamento de Ingeniería Química

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SECADO
DE GOTAS DE NANOFUIDOS, Y
CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y
MECÁNICA DE LOS GRÁNULOS OBTENIDOS**

**TESIS DOCTORAL
Rosa Mondragón Cazorla**

Dirigida por:

**Dr. Juan Carlos Jarque Fonfría
Dr. José Enrique Juliá Bolívar**

Castellón de la Plana, Marzo de 2013

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica y del Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción de la Universitat Jaume I de Castelló bajo la dirección del Dr. Juan Carlos Jarque Fonfría y el Dr. José Enrique Juliá Bolívar. A ellos quiero expresar mi agradecimiento por sus enseñanzas, su dedicación y la ayuda prestadas en todo momento.

Hago extensivo este agradecimiento a la Dra. Leonor Hernández López y al Dr. Antonio Barba Juan por la atención y el apoyo ofrecido durante estos años de trabajo, en los que, junto con mis directores, me introdujeron en el campo de la investigación y supieron motivarme para seguir adelante.

Asimismo, agradecer al Ministerio de Educación la beca predoctoral del programa de Formación de Profesorado Universitario (FPU), sin la cual no hubiera podido desarrollar este trabajo.

También quiero dar las gracias a mis compañeros Sonia, Celia, Lola, Noelia, Adriana, Paula, Fani y Jorge, no solamente por la ayuda técnica prestada siempre que ha sido necesario, sino también por el apoyo moral, los consejos y esas conversaciones en el despacho. A todos, gracias por estar ahí en los buenos y en los malos momentos.

Por último, agradecer muy especialmente a mis padres haber estado ahí siempre apoyándome y animándome en los momentos difíciles.

A todos ellos, y a aquellos que en algún momento se interesaron por el desarrollo de estas tesis, GRACIAS.

ÍNDICE

RESUMEN	V
NOMENCLATURA	VII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABLAS	XV
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1 EL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN	3
1.1 Equipos de secado por atomización	4
1.2 Investigación realizada en el secado por atomización	5
2 SECADO DE GOTAS INDIVIDUALES	7
2.1 Cinética de secado de gotas	7
2.2 Equipos y técnicas de secado de gotas individuales	9
2.3 Investigación realizada en el secado de gotas en levitadores acústicos.	11
3 MODELADO DE LAS CURVAS DE SECADO	13
3.1 Variación del Diámetro. d^2 - Law	13
3.2 Curvas de Humedad, $X=f(t)$	15
3.3 Coeficientes de Transferencia	20
4 ESTRUCTURA Y EMPAQUETAMIENTO	23
4.1 Cambios Microestructurales y Morfológicos	23
4.2 Empaquetamiento de Partículas	26
5 CIENCIA DEL PROCESADO COLOIDAL. NANOFUIDOS	32
5.1 Ciencia Coloidal	32
5.1.1 Determinación de la estabilidad coloidal. Teoría DLVO	34
5.1.2 Factores que afectan a la estabilidad coloidal	38
5.2 Sistema SiO ₂ – Agua	41
5.3 Dispersión de Nanopartículas en un Líquido	44
5.4 Caracterización de Suspensiones Coloidales	46
5.4.1 Viscosidad	46
5.4.1.1 Comportamiento de suspensiones coloidales	48
5.4.1.2 Variación con el contenido en sólidos	50
5.4.1.3 Efectos electroviscosos	52
5.4.2 Módulos elástico y viscoso	53
5.4.2.1 Comportamiento de suspensiones coloidales	55
5.4.2.2 Variación con el contenido en sólidos	55
5.4.3 Potencial zeta	56
5.4.4 Tamaño de partícula	56
5.4.5 Transmisión de luz	57

Capítulo 2 OBJETIVOS	59
Capítulo 3 EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	63
1 SECADO DE GOTAS INDIVIDUALES	65
2 SECADO POR ATOMIZACIÓN	69
3 RESISTENCIA MECÁNICA DE GRÁNULOS INDIVIDUALES	70
4 PRESIÓN DE FLUENCIA DE GRÁNULOS DE UN POLVO ATOMIZADO	70
5 TAMAÑO DE PARTÍCULA/GRÁNULO	71
6 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	72
7 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO	72
8 POTENCIAL ZETA	73
9 TRANSMISIÓN/RETRODISPERSIÓN DE LUZ	73
10 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	74
11 MICROSCOPIA	74
Capítulo 4 MATERIALES Y SUSPENSIONES	77
1 NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂	79
2 MICROPARTÍCULAS DE SiO ₂	81
3 PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES	82

Capítulo 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
1 CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS. INFLUENCIA DE VARIABLES DE LA SUSPENSIÓN SOBRE SU ESTABILIDAD Y EL ESTADO DE AGLOMERACIÓN DE LAS PARTÍCULAS	87
1.1 Potencial zeta	90
1.2 Espesor de la doble capa eléctrica	91
1.3 Viscosidad	92
1.4 Módulos elástico y viscoso	94
1.5 Tamaño de partícula/aglomerado	96
1.6 Retrodispersión de luz	98
2 DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN DE EMPAQUETAMIENTO A PARTIR DE LAS PROPIEDADES DE LOS NANOFLUIDOS.	102
2.1 Comportamiento reológico	102
2.2 Comportamiento viscoelástico	108
2.3 Viscosidad compleja	114
3 SECADO DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE NANOPARTÍCULAS (NANOFLUIDOS)	118
3.1 Influencia de variables en el proceso de secado	118
3.2 Modelado de la cinética de secado	129
3.2.1 Comportamiento en secado	129
3.2.2 Coeficientes de transferencia de materia y energía	133
3.2.3 Aplicación del modelo REA	136
3.3 Empaquetamiento de partículas en el interior del gránulo	142
4 SECADO DE SUSPENSIONES DE MEZCLAS DE NANOPARTÍCULAS Y MICROPARTÍCULAS	149
4.1 Comportamiento y modelado de la cinética de secado	150
4.2 Empaquetamiento de partículas en el interior del gránulo	154
4.3 Propiedades mecánicas del gránulo	163
5 VALIDACIÓN DE RESULTADOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO	165
Capítulo 6 CONCLUSIONES	171
Capítulo 7 BIBLIOGRAFÍA	177
ANEXO	189

RESUMEN

El proceso de secado por atomización es una operación unitaria que interviene en numerosas aplicaciones industriales. Para cada aplicación en concreto, el material granulado resultante debe poseer unas propiedades determinadas que dependen de las condiciones en las que se lleve a cabo el secado por atomización, y cuya dependencia debe conocerse para así optimizar la calidad del material obtenido.

Un campo de especial interés, en el que se utiliza la operación de secado por atomización, es la obtención de gránulos nanoestructurados obtenidos a partir de materias primas de tamaño nanométrico. Además, debido a la importancia que presenta el tamaño de partícula de las materias primas en las propiedades de las suspensiones y en el empaquetamiento de sólidos, resulta de interés conocer el efecto que tiene sobre el proceso de secado y las propiedades de los gránulos, la incorporación de partículas de tamaño nanométrico a una matriz de sólidos de tamaño micrométrico.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo del proceso de secado de gotas de nanofluidos, bajo condiciones controladas, mediante el secado de gotas individuales en un levitador acústico. Se han realizado una serie de ensayos bajo distintas condiciones experimentales que ha permitido obtener la influencia que ejercen tanto las variables de la suspensión como las variables de operación sobre el proceso de secado y las propiedades estructurales y mecánicas de los gránulos obtenidos.

A partir de los ensayos llevados a cabo se ha analizado por una parte la cinética de secado y por otra el empaquetamiento de las partículas en el interior del gránulo. Del primer análisis se han obtenido las curvas de secado correspondientes a cada condición experimental, las cuales han sido modeladas haciendo uso del modelo REA (Reaction Engineering Approach). Del segundo análisis se ha obtenido la fracción de empaquetamiento de las partículas en el interior del gránulo, la cual es constante e igual al límite de fluidez de las suspensiones. Se ha establecido un procedimiento que permite obtener a partir de la humedad crítica y la fracción de empaquetamiento, el diámetro final del gránulo, el espesor de la costra y el grado de compacidad del gránulo. De esta forma se puede predecir y modificar la microestructura de los gránulos de acuerdo con los requerimientos de la aplicación objeto de estudio en cada caso particular.

El estudio realizado en el secado de gotas de nanofluidos se ha extendido al secado de gotas de suspensiones conteniendo mezclas de nanopartículas y micropartículas, con el fin de analizar el efecto del tamaño de partícula sobre el proceso de secado, el empaquetamiento de las partículas en el interior del gránulo, su microestructura interna y su resistencia mecánica. Para ello se han obtenido y modelado las curvas de secado de gotas secadas bajo distintas condiciones experimentales y se ha aplicado el procedimiento establecido previamente para determinar el grado de compacidad de los gránulos, obteniéndose la influencia que ejerce el tamaño de partícula en dicha propiedad física, y confirmando su aplicabilidad a cualquier tipo de suspensión.

Finalmente, los resultados obtenidos en el secado de gotas individuales en el levitador acústico han sido validados a escala de planta piloto mediante el secado por atomización de diferentes suspensiones. Las propiedades del polvo atomizado resultante (humedad, tamaño de gránulo, microestructura interna y resistencia mecánica) confirman los resultados obtenidos en el secado de gotas en el levitador acústico.

NOMENCLATURA

<i>A</i>	Área superficial (m^2)
<i>BS</i>	Retrodispersión de luz (%)
<i>c</i>	Concentración (mol/l)
<i>C_p</i>	Calor específico (J/kg·K)
<i>d</i>	Diámetro (m)
<i>D</i>	Coefficiente de difusión (m^2/s)
<i>e</i>	Espesor (m)
<i>EC</i>	Conductividad eléctrica (S/m)
<i>F</i>	Fuerza (N)
<i>G'</i>	Módulo elástico (Pa)
<i>G''</i>	Módulo viscoso (Pa)
<i>h</i>	Coefficiente de transferencia (m/s)
<i>I</i>	Fuerza iónica (mol/l)
<i>k</i>	Conductividad térmica (W/m·K)
<i>k_B</i>	Constante de Boltzmann (J/K)
<i>ḡ</i>	Tasa de evaporación (kg/s)
<i>m</i>	Masa (kg)
<i>P</i>	Presión (Pa)
<i>r</i>	Radio (m)
<i>R</i>	Constante de los gases ideales (J/mol·K)
<i>t</i>	Tiempo (s)
<i>T</i>	Temperatura (K)
<i>V</i>	Volumen (m^3)
<i>w</i>	Porcentaje másico (%)
<i>X</i>	Humedad absoluta (kg agua/kg sólido seco)
<i>y</i>	Posición de la gota (m)
<i>Y</i>	Fracción másica (kg sólido/kg suspensión)

Letras griegas

ΔH_v	Entalpía de vaporización (J/kg)
ε	Porosidad (m^3 de poro/ m^3 totales)
ϕ	Fracción volumétrica de empaquetamiento (m^3 de sólido/ m^3 totales)
$\dot{\gamma}$	Gradiente de velocidad (s^{-1})
κ^{-1}	Espesor de la doble capa eléctrica (m)
η	Viscosidad (Pa·s)
$[\eta]$	Viscosidad intrínseca (-)
ρ	Densidad (kg/m^3)
φ	Humedad relativa (kg agua/kg totales)
σ	Tensión de cizalla (Pa)
ω	Frecuencia angular de oscilación (Hz)
Ψ	Potencial zeta (V)

Subíndices

<i>a</i>	Aire
<i>c</i>	Calor/energía
<i>cr</i>	Crítico
<i>C</i>	Costra
<i>eq</i>	Equilibrio
<i>eff</i>	Efectivo
<i>f</i>	Final
<i>F</i>	Finos
<i>g</i>	Gota
<i>gr</i>	Gránulo
<i>h</i>	Poros central
<i>G</i>	Gruesos
<i>L</i>	Líquido
<i>m</i>	Materia
<i>max</i>	Máximo

<i>p</i>	Partícula
<i>r</i>	Relativa
<i>RCP</i>	Random Close Packing
<i>RLP</i>	Random Loose Packing
<i>S</i>	Sólido
<i>sat</i>	Saturación
<i>sup</i>	Superficie
<i>Susp</i>	Suspensión
<i>T</i>	Total
<i>v</i>	Vapor
<i>y</i>	Tensión crítica de fluencia
<i>0</i>	Inicial
<i>1</i>	Primer periodo, periodo de velocidad de secado constante
<i>2</i>	Segundo periodo, periodo de velocidad de secado decreciente

Números adimensionales

<i>Bi</i>	Número de Biot
<i>Gr</i>	Número de Grashof
<i>Nu</i>	Número de Nusselt
<i>Re</i>	Número de Reynolds
<i>Sc</i>	Número de Schmidt
<i>Sh</i>	Número de Sherwood
<i>Pe</i>	Número de Peclet
<i>Pr</i>	Número de Prandtl

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distintas configuraciones de secaderos por atomización. (a) Circulación en paralelo. (b) Circulación en contracorriente. (c) Circulación de flujo mixto.	5
Figura 2. (a) Variación de la humedad con el tiempo. (b) Evolución de la temperatura de la gota durante el secado.	8
Figura 3. Evolución de la gota durante el primer periodo de secado (a y b), el periodo de transición (c y d) y el segundo periodo de secado (e y f).	9
Figura 4. Técnica del filamento (Chen et al., 2005).	10
Figura 5. Levitador acústico.	11
Figura 6. Formación de gránulos (a) huecos y (b) compactos durante el proceso de secado.	24
Figura 7. Influencia de las interacciones entre partículas en la morfología. (a) Suspensión agregada. (b) Suspensión estabilizada electrostáticamente.	26
Figura 8. Equilibrio de distribución de partículas en una dispersión de esferas rígidas.	27
Figura 9. Representación del empaquetamiento de partículas. (a) Monomodal, (b) Bimodal $D_G \gg D_F$, (c) Bimodal $D_G \sim D_F$.	29
Figura 10. Variación de la porosidad del empaquetamiento de partículas con la fracción de gruesos.	30
Figura 11. (a) Sol, (b) gel y (c) floculación y precipitación.	34
Figura 12. Repulsión electrostática: aparición de cargas superficiales.	36
Figura 13. Repulsión estérica: adsorción de cadenas poliméricas.	36
Figura 14. Repulsión por hidratación.	37
Figura 15. Potencial total de interacción: (a) Suspensión no estabilizada, (b) Suspensión poco estabilizada, (c) Suspensión bien estabilizada.	37
Figura 16. Ionización de superficies por modificaciones de pH (Carty, 1994).	38
Figura 17. Formación de la doble capa eléctrica (Carty, 1994).	39
Figura 18. Mapa de estabilidad para Alúmina (IEP=8.9) (Carty, 1994).	41
Figura 19. Efecto del pH y la adición de sal en la estabilidad de suspensiones coloidales de sílice (Bergna and Roberts, 2006).	43
Figura 20. Unión de partículas de sílice por cationes puente. (a) Ionización de los grupos silanol, (b) adsorción de cationes y neutralización de cargas, (c) unión entre partículas (Iler, 1979).	44
Figura 21. Tamaño medio de partícula obtenido para diferentes tipos de tratamiento en función del tiempo. Símbolos llenos: Aerosil 200, símbolos huecos: Aerosil 380. MS: agitador magnético, UT: turbodesleidor, US: sonda de ultrasonidos (Petzold et al., 2009).	45

Figura 22. Curvas de flujo de un líquido (1) Newtoniano, (2) pseudoplástico, (3) dilatante y (4) plástico.	48
Figura 23. Interpretación estructural del comportamiento pseudoplástico. Ruptura de agregados con el aumento de la cizalla (Quemada, 1998).	49
Figura 24. (a) Sólido viscoelástico de Kelvin. (b) Líquido viscoelástico de Maxwell.	54
Figura 25. Esquema general del sistema.	66
Figura 26. Vista en sección del levitador.	66
Figura 27. Instalación experimental de secado de gotas.	67
Figura 28. Evolución del diámetro y posición de la gota durante los distintos periodos de secado.	68
Figura 29. Curva fuerza = f(desplazamiento) para la determinación de la resistencia mecánica.	70
Figura 30. Curva para la determinación de la presión de fluencia.	71
Figura 31. Nanopartículas de sílice (Aerosil 200) observadas mediante (a) SEM y (b) TEM.	80
Figura 32. Variación del potencial zeta con el pH y la concentración de NaCl.	80
Figura 33. Caracterización de la sílice micrométrica. (a) Observación mediante SEM y (b) distribución de tamaños de partícula.	82
Figura 34. Evolución de la viscosidad con el tiempo a diferentes gradientes de velocidad.	83
Figura 35. Gráfico lineal para el diseño L_9 .	88
Figura 36. Variación del potencial zeta con (a) el pH y (b) el contenido en sólidos.	91
Figura 37. Variación del espesor de la doble capa eléctrica con la concentración de NaCl.	91
Figura 38. Reogramas de las suspensiones analizadas en la matriz de experimentos.	92
Figura 39. Variación de la viscosidad con el contenido en sólidos.	94
Figura 40. Comportamiento viscoelástico de las suspensiones analizadas en la matriz de experimentos. Símbolo relleno: G' ; símbolo hueco: G'' .	94
Figura 41. Variación del módulo viscoso con el contenido en sólidos.	95
Figura 42. Distribución de tamaños de partícula: intensidad de luz acumulada.	96
Figura 43. Distribución de tamaños de partícula: intensidad de luz por frecuencias.	96
Figura 44. Variación del tamaño de partícula/aglomerado con el contenido en sólidos.	98
Figura 45. Variación de la retrodispersión de luz con el tiempo en el fondo de la muestra.	98
Figura 46. Variación de la retrodispersión de luz con el contenido en sólidos.	99
Figura 47. Variación de la tasa de variación de retrodispersión de luz con el pH.	100
Figura 48. Reogramas de las suspensiones preparadas. (●) $pH = 2$, (■) $pH = 7$, (▲) $pH = 10$.	103

Figura 49. Viscosidad relativa en función de la fracción volumétrica efectiva de sólidos. Puntos experimentales y ajuste a la ecuación de Quemada.	107
Figura 50. Comportamiento viscoelástico de las suspensiones preparadas.	109
Figura 51. Variación del módulo elástico relativo con el contenido en sólidos y el pH.	113
Figura 52. Variación del módulo viscoso relativo con el contenido en sólidos y el pH.	114
Figura 53. Variación de la viscosidad compleja con la frecuencia de oscilación.	115
Figura 54. Viscosidad compleja relativa en función de la fracción volumétrica efectiva de sólidos. Puntos experimentales y ajuste a la ecuación de Quemada.	117
Figura 55. Efecto de la T , V_0 , Y_S y $[NaCl]$ sobre la tasa de evaporación del periodo de velocidad de secado constante.	122
Figura 56. Efecto de la T , V_0 , Y_S y $[NaCl]$ sobre el tiempo de duración del periodo de velocidad de secado constante.	123
Figura 57. Efecto de V_0 , Y_S y $T \times Y_S$ sobre el tiempo total de secado.	124
Figura 58. Efecto de Y_S y V_0 sobre el diámetro final del gránulo.	126
Figura 59. Efecto de Y_S , V_0 y $Y_S \times V_0$ sobre el espesor de la costra.	126
Figura 60. Efecto de Y_S sobre el factor de compacidad.	127
Figura 61. Efecto de Y_S , V_0 , pH , $Y_S \times V_0$ y $Y_S \times pH$ sobre la fuerza resistida por el gránulo.	128
Figura 62. Evolución de la fuerza resistida por el gránulo con el espesor de la costra y el pH.	129
Figura 63. Evolución del diámetro al cuadrado de la gota y su posición en presencia de (a) fuerzas repulsivas y (b) fuerzas atractivas.	131
Figura 64. Microestructura interna de la costra (izquierda) y cristalización de sal en la superficie (derecha).	132
Figura 65. Evolución del diámetro con el tiempo para gotas de agua pura.	134
Figura 66. Evolución de la humedad y temperatura de la gota (a) $Y_S = 0,02$, $V_0 = 0,8 \mu\text{l}$, (b) $Y_S = 0,02$, $V_0 = 0,3 \mu\text{l}$, (c) $Y_S = 0,20$, $V_0 = 0,8 \mu\text{l}$, (d) $Y_S = 0,20$, $V_0 = 0,3 \mu\text{l}$.	137
Figura 67. Curvas de secado: datos experimentales y modelo REA. (a) $Y_S=0,02$, $T=80^\circ\text{C}$, (b) $Y_S=0,02$, $T=120^\circ\text{C}$, (c) $Y_S=0,20$, $T=80^\circ\text{C}$, (d) $Y_S=0,20$, $T=120^\circ\text{C}$, (e) $Y_S=0,10$, $T=80^\circ\text{C}$, (f) $Y_S=0,10$, $T=120^\circ\text{C}$.	138
Figura 68. Curvas de secado: datos experimentales y modelo REA: $Y_S=0,10$, $T=100^\circ\text{C}$.	141
Figura 69. Humedad crítica determinada experimental y teóricamente.	141
Figura 70. Diámetro final del gránulo determinado experimental y teóricamente.	142
Figura 71. Microestructura interna de un gránulo seco.	144
Figura 72. Microestructura interna de gránulos secados bajo distintas condiciones.	145
Figura 73. Espesor de la costra determinado experimental y teóricamente.	147

Figura 74. Procedimiento para determinar el grado de compacidad de los gránulos.	148
Figura 75. Curvas de secado: datas experimentales y modelo REA. (a) $V_0=0,3 \mu\text{l}$, $pH=2$, (b) $V_0=0,3 \mu\text{l}$, $pH=10$, (c) $V_0=0,8 \mu\text{l}$, $pH=2$, (d) $V_0=0,8 \mu\text{l}$, $pH=10$.	150
Figura 76. Evolución de la humedad y la temperatura de la gota para $Y_S = 0,20$, $T = 120^\circ\text{C}$ (a) $x_G = 0$, (b) $x_G = 0,85$.	152
Figura 77. Evolución del parámetro b con la fracción de gruesos, el volumen de la gota y el pH.	153
Figura 78. Evolución de la humedad crítica con la fracción de gruesos	154
Figura 79. Reogramas de las suspensiones preparadas para (a) $x_G = 0$, (b) $x_G = 0,40$, (c) $x_G = 0,85$ y (d) $x_G = 1$	156
Figura 80. Viscosidad relativa en función de la fracción volumétrica efectiva de sólidos y la fracción de gruesos.	158
Figura 81. Diámetro final del gránulo determinado experimental y teóricamente.	159
Figura 82. Microestructura interna de gránulo secados bajo diferentes condiciones experimentales.	160
Figura 83. Espesor de la costra determinado experimental y teóricamente.	161
Figura 84. Evolución del espesor de la costra con la fracción de gruesos, el volumen inicial de la gota y el pH.	162
Figura 85. Evolución de la fuerza resistida por el gránulo antes de la fractura con la fracción de gruesos, el pH y el volumen de la gota.	163
Figura 86. Curvas de secado de las suspensiones secadas por atomización.	165
Figura 87. Distribución de tamaños de gránulo para los atomizados 1, 2 y 3.	167
Figura 88. Evolución de la densidad de la probeta con la presión de prensado. Presión de fluencia.	167
Figura 89. Micrografías de los polvos atomizados observados por SEM (a) (1) $x_G = 0$, $pH = 10$, (b) (2) $x_G = 0$, $pH = 2$ y (c) (3) $x_G = 0,85$, $pH = 10$.	169

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Aplicación de los modelos de secado a distintos materiales.	19
Tabla 2. Comportamiento de las suspensiones en función del índice reológico.	48
Tabla 3. Valores de las variables de entrada.	88
Tabla 4. Diseño de experimentos L_9 .	88
Tabla 5. Matriz de experimentos.	89
Tabla 6. Resultados experimentales.	89
Tabla 7. Probabilidad de la distribución de Fisher.	90
Tabla 8. Tensión crítica de fluencia, viscosidad plástica y comportamiento de las suspensiones.	92
Tabla 9. Evolución de la tensión crítica de fluencia y la viscosidad plástica con el contenido en sólidos y el pH.	104
Tabla 10. Viscosidad relativa de las suspensiones en función del contenido en sólidos y el pH.	105
Tabla 11. Conductividad eléctrica, fuerza iónica, espesor de la doble capa y fracción volumétrica efectiva de sólidos.	106
Tabla 12. Parámetros de ajuste de la ecuación de Quemada.	107
Tabla 13. Variación de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia de oscilación. Parámetros de ajuste.	110
Tabla 14. Variación de los módulos elástico y viscoso con el contenido en sólidos y el pH.	112
Tabla 15. Módulo elástico y fracción de empaquetamiento.	112
Tabla 16. Módulo viscoso y fracción de empaquetamiento.	113
Tabla 17. Viscosidad compleja relativa en función del contenido en sólidos y el pH.	115
Tabla 18. Parámetros de ajuste de la ecuación de Quemada.	116
Tabla 19. Valores de las variables de entrada.	119
Tabla 20. Matriz de experimentos.	119
Tabla 21. Resultados experimentales.	120
Tabla 22. Probabilidad de la distribución de Fisher.	121
Tabla 23. Efectos de las variables de entrada.	121
Tabla 24. Coeficientes de transferencia de materia y número de Sherwood.	135
Tabla 25. Coeficientes de transferencia de energía y número de Nusselt.	135
Tabla 26. Coeficientes de la ecuación de ajuste de la energía de activación.	139
Tabla 27. Coeficientes de la energía de activación para diferentes materiales.	140

Tabla 28. Condiciones experimentales, viscosidad, tamaño de aglomerado, coeficiente de difusión y número de Peclet.	143
Tabla 29. Matriz de experimentos.	149
Tabla 30. Parámetro <i>b</i> : variación con la fracción de gruesos y el volumen de la gota.	153
Tabla 31. Espesor de la doble capa, fracción volumétrica efectiva de sólidos y viscosidad relativa.	156
Tabla 32. Fracción máxima de empaquetamiento.	157
Tabla 33. Fracción másica de gruesos y finos, humedad y tamaño de gránulo.	166
Tabla 34. Presión de fluencia de los polvos atomizados.	168

Capítulo 1
INTRODUCCIÓN

1 EL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN

El proceso de secado por atomización es una operación unitaria que consiste en la transformación de una suspensión o disolución en un material seco particulado, mediante la atomización del primero en un medio caliente y seco (Masters, 1991). El proceso puede dividirse en tres etapas diferentes:

- **Atomización:** En esta primera etapa la suspensión es dispersada en pequeñas gotas. Para ello existen diferentes equipos: atomizadores rotatorios que proporcionan tamaños de gotas entre 50-150 micras y atomizadores de inyector que producen tamaños de gotas entre 200-800 micras.
- **Evaporación:** El contacto de las gotas atomizadas con el aire caliente produce el secado de las mismas convirtiéndolas en gránulos sólidos. Durante este proceso el tamaño de las gotas disminuye según se va evaporando el contenido en agua. Además se producen procesos de aglomeración de los gránulos de polvo resultante y de distorsión de su esfericidad. Se ha de evitar en esta fase que el material se deposite dentro de la cámara de secado, por lo que es importante que los gránulos estén secos (por lo menos en la superficie) antes de que golpeen los elementos de la cámara.
- **Recuperación del polvo atomizado:** En esta fase se ha de separar adecuadamente el material sólido del aire seco, que normalmente también contiene partículas finas en suspensión.

Las características del polvo atomizado resultante del proceso de secado por atomización vienen determinadas, para cada instalación industrial, por varios factores. Dentro de las variables que influyen en el proceso se puede distinguir entre aquellas propias de la suspensión y las del equipo de secado.

En las primeras se incluyen la densidad de la suspensión, el contenido en sólidos, la viscosidad, la tensión superficial, la temperatura de la suspensión, el estado de desfloculación, la distribución de tamaños de partícula de las materias primas, la plasticidad de la composición, el envejecimiento de la suspensión y la presencia de distintos aditivos.

Como variables del equipo de secado hay que destacar la temperatura y el caudal del aire de secado, la humedad relativa del aire de secado, la presión de inyección y el diámetro de salida del inyector (variables relacionadas con el tamaño inicial de las gotas en el proceso de secado), y el tiempo de residencia del material dentro del atomizador.

Las características más importantes a tener en cuenta en los gránulos obtenidos, y que dependen de todas las variables mencionadas anteriormente son:

- Humedad media de los gránulos.
- Porosidad y distribución de tamaño de poros.
- Geometría de los gránulos.
- Rugosidad superficial de los gránulos.

Estas características determinan las propiedades más significativas del polvo granulado: fluidez y resistencia mecánica

Cada proceso industrial y uso posterior del polvo atomizado obtenido requiere de unas propiedades determinadas, que sean óptimas para la aplicación en cuestión. Es por esto que resulta de gran interés el hecho de poder controlar la influencia que ejerce cada

variable en las propiedades finales del gránulo. De las etapas presentes en el proceso de secado por atomización, es durante la evaporación cuando tienen lugar todas las transformaciones físico-estructurales que confieren al gránulo la microestructura y geometría final y por lo tanto determina sus propiedades físicas. Es por esto que el estudio de dicha etapa resulta de gran interés con el fin de poder controlar y predecir las características del material resultante.

1.1 Equipos de secado por atomización

A nivel industrial el secado por atomización se realiza en los denominados secaderos por atomización. Estos dispositivos están compuestos por diferentes elementos: dispositivos que bombean la suspensión hasta la entrada, atomizadores que introducen este material inyectándolo en forma de gotas, un sistema de aire con un calentador, una cámara de secado, un colector de salida para el polvo cerámico y otro para el aire.

Los secaderos por atomización son capaces de producir polvos de tamaño de gránulo y contenido en humedad determinados independientemente de la capacidad del secadero y de la sensibilidad térmica del producto. El uso de secaderos por atomización en la industria presenta las siguientes ventajas:

- La operación de secado por atomización es continua y sencilla, se puede adaptar a un control automático completo y los tiempos de respuesta son rápidos.
- Hay disponible un amplio rango de diseños de secaderos. Las especificaciones de producto están ligadas con la selección del diseño de secadero por atomización adecuado y su operación.
- El secado por atomización es aplicable tanto a materiales termosensibles como materiales termorresistentes.
- Las materias primas en solución, suspensión o emulsión pueden ser manipuladas siempre que se puedan bombear, sean o no corrosivas o abrasivas.

Los secaderos por atomización pueden ser diseñados con cualquier requisito de capacidad individual. La forma en que la suspensión y el aire entran en contacto es un factor importante en el diseño de los secaderos por atomización, y esto influye en las propiedades del producto seco debido a la influencia en el comportamiento de las gotas durante el secado. El contacto entre la suspensión y el aire viene determinado por la posición del dispositivo atomizador con respecto a la entrada de aire, dando lugar a tres posibles configuraciones:

- Si la alimentación y el aire entran a la cámara *en paralelo*, ambos atraviesan el secadero en la misma dirección y sentido. Esta disposición es ampliamente utilizada para materiales termosensibles. La evaporación es rápida, y los tiempos de secado son cortos. El producto no está sometido a degradación térmica. En secaderos con circulación en paralelo se pueden utilizar tanto atomizadores rotativos como boquillas a presión.
- De forma alternativa, la suspensión puede circular *en contracorriente* con el aire. Cada fluido entra por un extremo opuesto del secadero. Se utilizan boquillas a presión debido a que la corriente ascendente de aire reduce la velocidad de descenso de las gotas grandes, permitiendo un tiempo de residencia en la cámara de secado suficiente para completar la evaporación.

- Hay secaderos que incorporan ambas circulaciones, en paralelo y en contracorriente. Estos equipos se conocen como secaderos *de flujo mixto*. En ellos, la suspensión circula inicialmente en contracorriente con el aire, y después en paralelo.

Cada configuración del secadero por atomización tiene diferentes velocidades de producción y proporciona diferentes características al polvo resultante. En la Figura 1 se muestran las tres configuraciones más usuales.

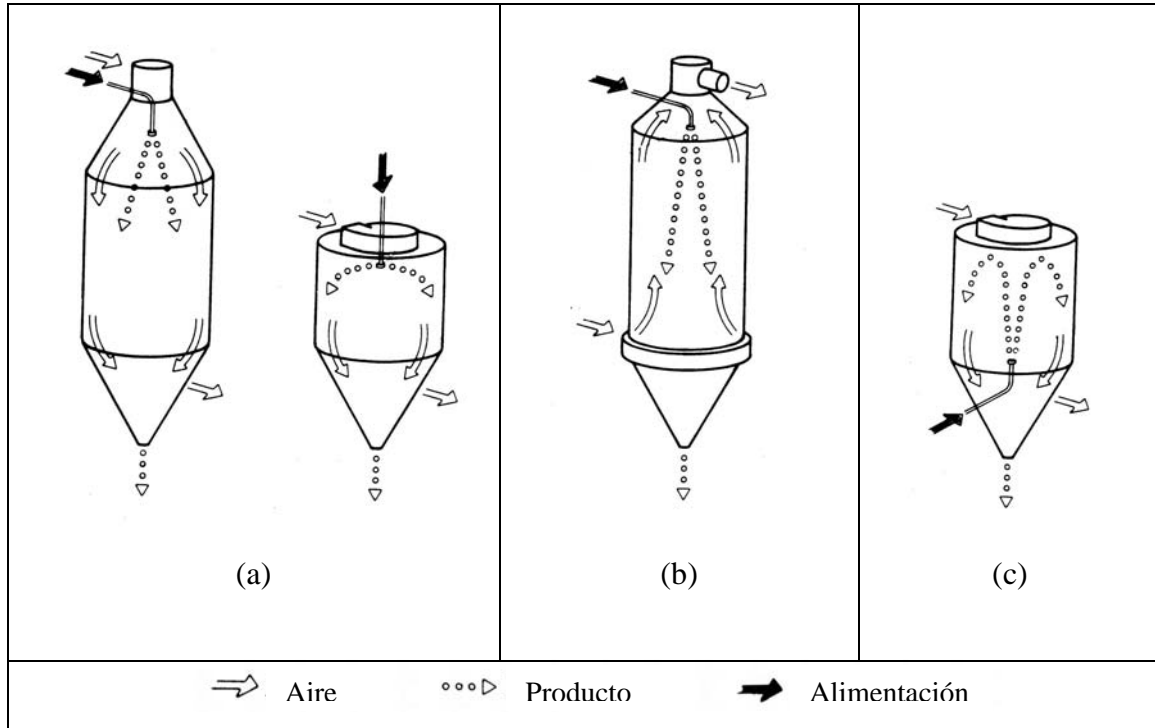


Figura 1. Distintas configuraciones de secaderos por atomización. (a) Circulación en paralelo. (b) Circulación en contracorriente. (c) Circulación de flujo mixto.

1.2 Investigación realizada en el secado por atomización

El secado por atomización es un proceso industrial de alta complejidad en el que se producen fenómenos de atomización de chorros, fenómenos de transporte de materia y energía entre las gotas y el aire, interacciones entre las gotas y la pared del atomizador, etc. Las primeras investigaciones sobre el proceso de secado por atomización se remontan a principios de los años 50 (Ranz and Marshall 1952a, b; Duffie and Marshall, 1953a, b; Crosby and Marshall, 1958; Charlesworth and Marshall, 1960). La relación entre las condiciones de operación y las características del polvo atomizado se estudiaron para líquidos puros, soluciones acuosas (nitrato amónico, sulfato sódico, silicato sódico, cloruro sódico) y suspensiones de tipo alimentario (leche en polvo, café).

A partir de los años 80 estos estudios se extendieron al uso de materiales cerámicos (Lukasiewicz, 1989; Takahashi et al., 1995; Walker et al., 1999; Hecht and King, 2000a, b; Bertrand et al., 2003, 2005; Schijnemakers et al., 2009; Zainuddin et al., 2010). En estos estudios se obtuvieron correlaciones entre las propiedades de las suspensiones y las propiedades finales del gránulo para materiales utilizados en la industria cerámica como son SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y Si_3N_4 .

Recientemente, los materiales nanoparticulados han recibido mucha atención debido a sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas que los diferencian del resto. Sin embargo, las nanopartículas son difíciles de manipular durante su producción y procesado debido a su pequeño tamaño. Para facilitar su manipulación es necesario convertirlas a tamaños con los que la industria está acostumbrada a trabajar (partículas de tamaño superior a 1 μm) pero manteniendo sus propiedades y su estructura nanométrica (Kim et al., 2002). El proceso de secado por atomización permite obtener gránulos nanoestructurados de mayor tamaño de gran interés que permiten su uso en diversos campos como catálisis, cromatografía, pigmentos, cerámicas avanzadas, farmacología, etc.

En el campo de los materiales nanoestructurados se han realizado estudios de secado por atomización que han permitido relacionar las propiedades del gránulo con las de la suspensión (Iskandar et al., 2003; Fair and Lange, 2004; Tsapis et al., 2005; Wang et al., 2005; Hadinoto et al., 2006; Hadinoto and Cheow., 2009; Sen et al., 2007, 2009, 2010; Kim et al., 2008; Bahadur et al., 2010). En este caso, se incorporan como variables de la suspensión aquellas propias de la ciencia coloidal como son el pH del medio, la presencia de electrolitos y las fuerzas de atracción y repulsión presentes entre partículas.

En todos los casos se utilizaron atomizadores o nebulizadores a escala reducida que permitían controlar algunas de las variables relacionadas con el proceso de secado por atomización tales como la presión de inyección de la suspensión, cantidad de sólidos disueltos, concentración de aditivos, temperatura y humedad del aire de secado, etc. Aplicando diferentes técnicas experimentales a los gránulos que componen el polvo atomizado resultante del proceso de secado era posible estudiar la relación entre estas variables y la distribución final de diámetros de los gránulos, la porosidad y la forma de los mismos, etc. Estas investigaciones han permitido obtener, en algunos casos, correlaciones generales entre las variables del proceso y las propiedades finales de los gránulos.

Sin embargo, en los equipos empleados no es posible controlar totalmente los parámetros del proceso de secado. Los fenómenos de transferencia de materia y energía se complican debido a variaciones en el sistema global de secado. Por una parte, la transferencia de calor depende de las diferencias de temperaturas cuya distribución en los gases de secado es difícil de predecir. Además si la distribución de tamaños de gotas es amplia la velocidad de secado varía de unas gotas a otras de forma que las más pequeñas se secan más rápidamente que el resto. Estas variaciones de los valores locales de temperatura, diámetro de gota, etc., dentro del chorro, dificultan el análisis de los resultados. Finalmente, los fenómenos físicos involucrados en estos procesos son de una gran complejidad y, por lo tanto, es necesario realizar un análisis más detallado.

Es por todo esto que resulta de mayor interés centrar el estudio en el secado de gotas individuales que pueden ser aisladas, de forma que puede analizarse de forma más precisa el efecto que una determinada variable ejerce en el proceso de secado sin verse afectado por posibles interacciones.

2 SECADO DE GOTAS INDIVIDUALES

2.1 Cinética de secado de gotas

Cuando una gota con gran cantidad de líquido entra en contacto con el aire caliente experimenta un proceso de secado que puede dividirse en varias etapas tal y como se muestra en la Figura 2 (Masters, 1991; Kastner et al., 2001a; Mezhericher et al., 2008a, 2010, 2011). Inicialmente, la gota experimenta un aumento de calor sensible hasta la temperatura húmeda correspondiente a la temperatura del aire de secado (tramo 0-1). En ese instante se inicia el *primer periodo de secado o periodo de velocidad de secado constante* (tramo 1-2). En esta etapa, el líquido se desplaza desde el interior de la gota lo suficientemente rápido como para mantener la superficie saturada de humedad. Como consecuencia, la evaporación de líquido se produce en la superficie y la tasa de evaporación iguala a la de una gota formada por líquido puro. Es en esta fase en la que se produce la contracción de la gota, cuyo diámetro al cuadrado varía de forma lineal con el tiempo (ley del d^2). Durante este periodo, la velocidad de secado permanece constante y su valor es el máximo alcanzado en todo el proceso. Si las condiciones ambientales de secado no varían, la temperatura de la gota permanece igual a la temperatura húmeda del aire en todo el intervalo de tiempo.

En un determinado momento, se alcanza la humedad crítica (punto 3) en la que la migración de líquido ya no es capaz de mantener la superficie saturada. La concentración de líquido en la superficie de la gota se reduce a un valor mínimo y se inicia el *segundo periodo de secado o periodo de velocidad de secado decreciente* (tramo 3-5). En él, las partículas primarias forman una costra de aglomerados sumergida en el líquido. En el secado posterior, la costra aflora a la superficie de la gota y se transforma en una costra seca, determinando el diámetro final del gránulo que deja de contraer. La gota puede considerarse con un gránulo húmedo de diámetro constante formado por dos zonas: la costra sólida de estructura porosa, y el núcleo húmedo formado por líquido y sólido. La costra formada genera una resistencia adicional a la evaporación del líquido, que depende de la capacidad de difusión de los fluidos a su través. A medida que transcurre el proceso y el espesor de la costra aumenta, disminuye la velocidad de secado. Al formarse la costra y dejar la superficie de estar saturada de humedad, la temperatura del gránulo dejará de ser igual a la temperatura húmeda del aire y aumentará progresivamente hasta alcanzar la temperatura de secado. Dependiendo del material a secar, este periodo puede dividirse a su vez en subperiodos (tramos 2-3 y 3-4).

El proceso de secado continua hasta que el gránulo tiene el contenido en humedad *final* deseado. Si el tiempo de secado es suficientemente largo, esta humedad final será igual a la mínima humedad posible, que es igual al contenido de humedad de equilibrio con el aire de secado.

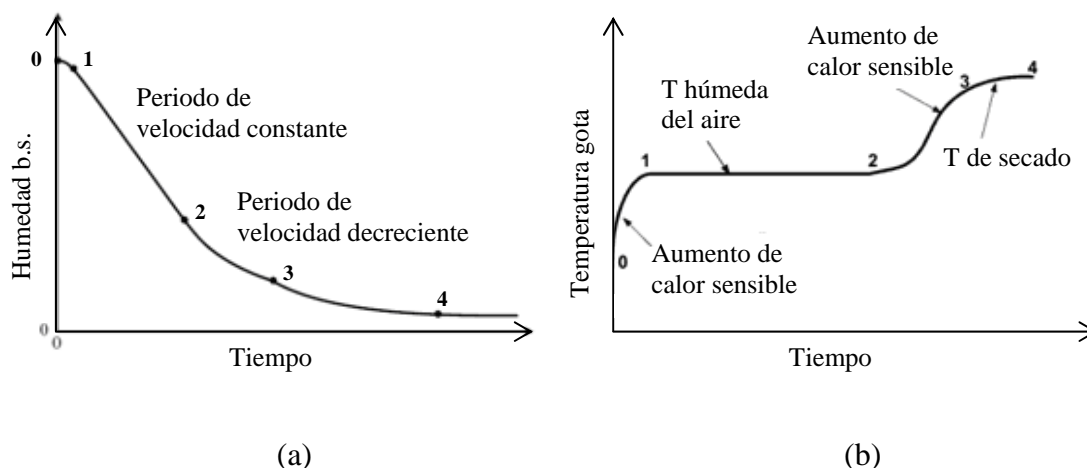


Figura 2. (a) Variación de la humedad con el tiempo. (b) Evolución de la temperatura de la gota durante el secado.

En el proceso de secado de algunos materiales, como es el caso de las nanopartículas, justo tras la formación de la costra al final del primer periodo aparece un **periodo de transición** (Handscomb and Kraft, 2010; Mezhericher et al., 2011). En el momento en que las partículas colapsan por primera vez, la costra se sumerge en el líquido. Posteriormente el líquido es evaporado de la superficie de la gota hasta que su nivel se reduce para crear meniscos entre las partículas primarias. Estos meniscos presentan forma cóncava y tienden a juntar las partículas debido a la aparición de fuerzas capilares atractivas cuya magnitud aumenta con la curvatura del menisco. Debido a estos meniscos de líquido en la superficie externa de la costra, ésta experimenta una tensión compresiva y contrae haciendo que se sumerja en el líquido. Éste cubre de nuevo la superficie de la gota y se evapora libremente hasta que su nivel se reduce y vuelve a crear meniscos entre las partículas. Los meniscos hacen que la costra vuelva a contraer y se sumerja. Como resultado, el secado en el periodo de transición es una secuencia de fases de contracción de la costra y evaporación de líquido en la superficie. Durante el proceso de contracción, el espesor de la costra aumenta debido a la reducción del radio de la gota y la incorporación de partículas a la costra. Como resultado la resistencia de la costra aumenta, aumentando su resistencia a las fuerzas capilares de compresión. En el momento en que la resistencia de la costra es superior que la tensión compresiva, la contracción finaliza. Durante este periodo, la temperatura de la gota permanece igual a la temperatura húmeda, al igual que antes de la formación de la costra.

En la Figura 3 se muestra la evolución que experimenta la gota, a medida que se produce la evaporación del líquido, y el proceso avanza según las etapas descritas anteriormente.

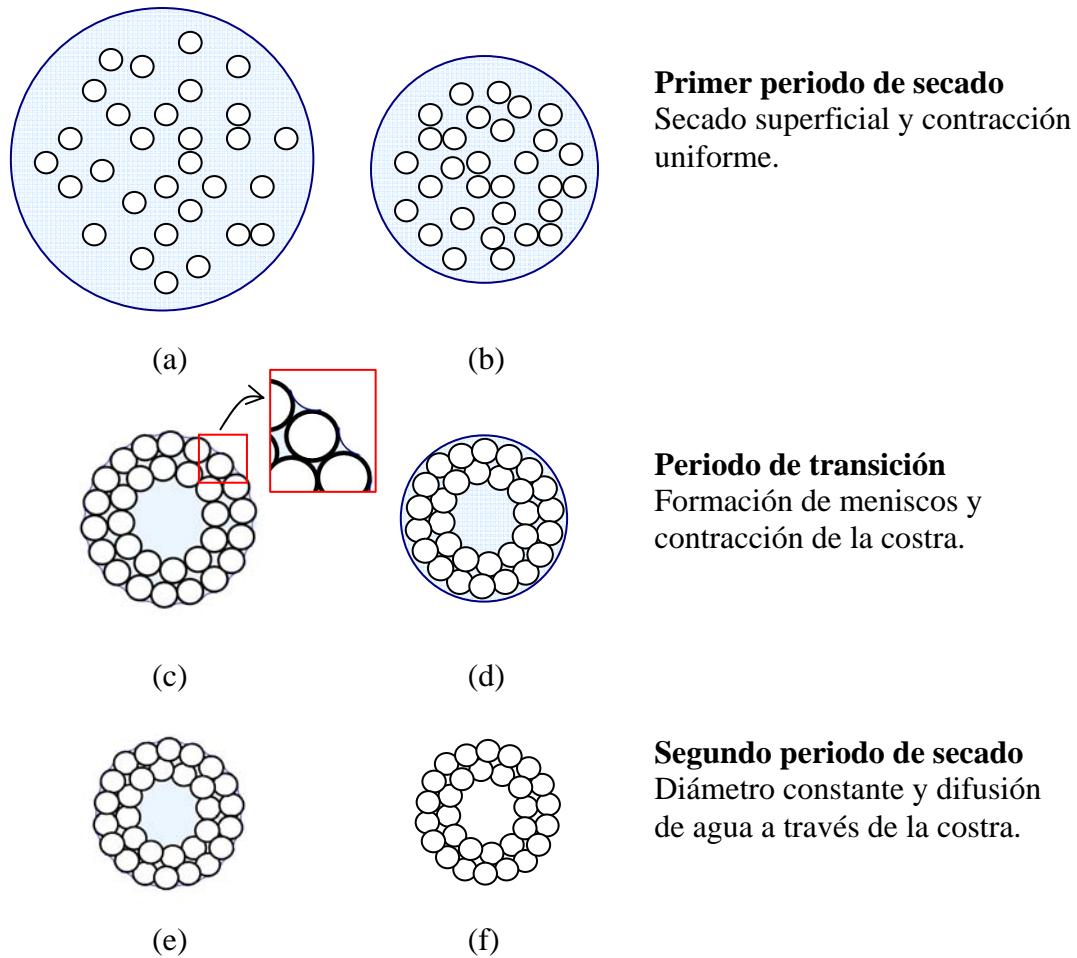


Figura 3. Evolución de la gota durante el primer periodo de secado (a y b), el periodo de transición (c y d) y el segundo periodo de secado (e y f).

2.2 Equipos y técnicas de secado de gotas individuales

Para estudiar el proceso de secado de gotas individuales y su cinética es necesario disponer de un sistema que permita suspender una única gota sometida a una corriente de aire caliente, y poder registrar la evolución de su forma, tamaño y masa.

Los primeros estudios realizados con gotas individuales se llevaron a cabo utilizando la *técnica del filamento*. En esta técnica, la gota a secar es suspendida en el extremo de un filamento de vidrio. La evolución de la morfología de la gota se registra mediante técnicas de visualización, mientras que la evolución de la masa de la gota se registra a partir de la desviación que sufre el filamento. A medida de la gota se seca y su masa disminuye, la posición del filamento que la sostiene varía con respecto de su posición inicial. Esta desviación es directamente proporcional a la masa de la gota y su relación se obtiene mediante una calibración previa. En la Figura 4 se observa un esquema de una instalación de este tipo.

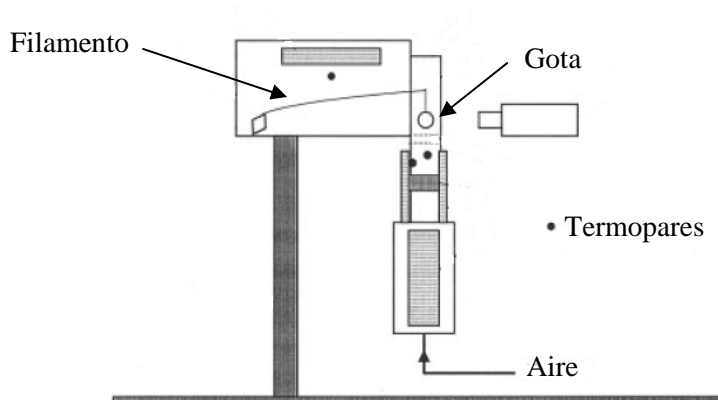


Figura 4. Técnica del filamento (Chen et al., 2005).

La principal desventaja que presenta esta técnica es que la gota no se encuentra totalmente aislada, sino que está en contacto directo con el filamento. En el punto de unión de la gota con el filamento, la evaporación se ve afectada por la presencia de éste.

En las últimas décadas, el uso de *levitadores* (acústicos, ópticos, electrodinámicos y aerodinámicos) ha mostrado algunas ventajas con respecto de los métodos convencionales de suspensión de gotas debido a la ausencia de contacto mecánico con la gota (Omrane et al., 2004). De todos ellos, los levitadores acústicos (o de ultrasonidos) presentan una complejidad experimental baja y permiten trabajar con prácticamente cualquier tipo de líquido en un rango amplio de diámetros de gotas (desde 0,1 mm hasta varios milímetros). Tiene la ventaja de que la muestra no requiere de ninguna propiedad física especial (carga eléctrica o índice de refracción determinados) y además, proporciona una posición estable de la gota.

Como se puede observar en la Figura 5, el levitador acústico consta de un transductor piezoeléctrico y un resonador cóncavo situados de forma que entre ellos se genera un campo acústico. Este campo da lugar a una serie de nodos de alta y baja presión de forma que cuando una gota es introducida dentro del campo acústico, ésta permanece estable en una posición correspondiente a un nodo de baja presión, debido al balance entre la fuerza gravitatoria y la fuerza de presión del nodo. Esta técnica permite registrar, mediante técnicas de visualización, la evolución de la morfología de la gota, su volumen y su posición. Estos datos permiten obtener la evolución de la humedad de la gota con el tiempo.

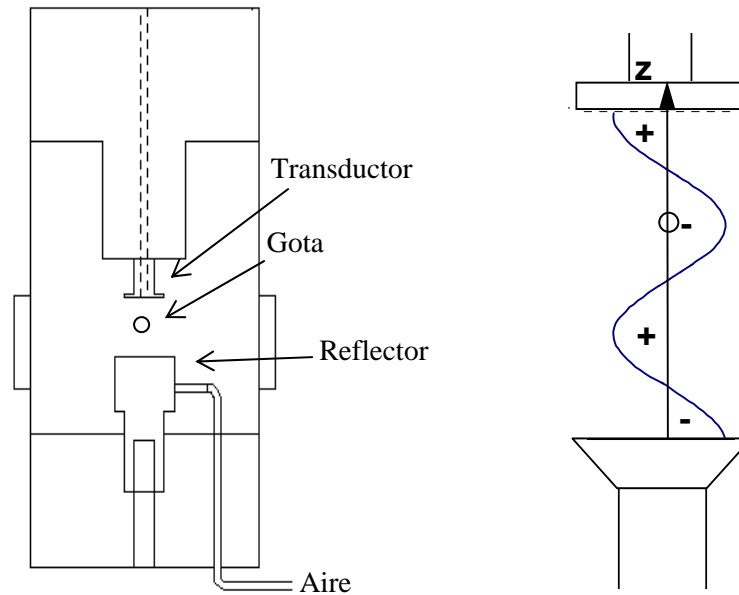


Figura 5. Levitador acústico.

En esta técnica es necesario tener en cuenta el efecto que el campo acústico ejerce sobre el proceso de secado. Dicho campo da lugar a un mecanismo de secado mucho más fuerte que la convección natural y domina el proceso de evaporación a velocidades relativas bajas entre el aire y la gota (Kawahara et al., 2000). Esto es debido a que el campo acústico genera vórtices de aire saturado de vapor alrededor de la gota. Este problema se resuelve inyectando una corriente de aire seco que evacue dicho aire. Este aire es, al mismo tiempo, el aire de propiedades conocidas empleado para el secado.

El campo acústico también influye en la deformación de las gotas (Yarin et al., 2002a). Para levitar una gota, las ondas de ultrasonidos deben ser lo suficientemente fuertes como para superar la fuerza de la gravedad. Sin embargo, si el nivel de presión es demasiado alto la gota puede romperse en otras de menor tamaño debido a que las fuerzas capilares no son lo suficientemente fuertes como para mantenerla intacta. Por lo tanto, la intensidad de presión de los ultrasonidos debe establecerse siguiendo este criterio. Para gotas grandes, en las que se necesita una elevada presión para que se mantengan en suspensión, ésta inicialmente adoptará forma de elipsoide debido a la diferencia de las fuerzas radial y axial actuando sobre la gota. A medida de la evaporación continua la tensión superficial hace que las gotas adquieran forma esférica para tamaños pequeños.

2.3 Investigación realizada en el secado de gotas en levitadores acústicos.

En los últimos años los levitadores acústicos han sido utilizados ampliamente para estudiar el secado de gotas de líquidos puros, líquidos multicomponentes, y suspensiones sólido-líquido. A finales de los años 90, Yarin et al., (Yarin et al., 1998, 1999) estudió en profundidad las características del campo acústico formado en el interior del levitador y el efecto que ejerce sobre la gota y su secado. A partir de entonces, empezaron a surgir trabajos de secado de gotas formadas por suspensiones de vidrio en agua, en los que se establecen las técnicas para la determinación de la porosidad de los gránulos, los periodos de secado existentes y su duración y las tasas de

evaporación correspondientes a cada uno de los periodos (Brenn et al., 1999; Kastner et al., 2000a, b, 2001a, b). El siguiente paso fue el desarrollo de las ecuaciones que permitían obtener la variación del diámetro de la gota siguiendo la relación del diámetro al cuadrado, y su validación con los datos experimentales obtenidos del secado de gotas de mezclas binarias de líquidos (agua-metanol y agua-etanol) y suspensiones de vidrio en agua (Yarin et al., 2002a, b).

Todos los estudios arriba mencionados fueron llevados a cabo a temperatura ambiente en su mayoría, debido a la limitación de temperatura que presenta el transductor piezoeléctrico. El hecho de que este elemento fundamental del levitador no pueda superar los 60°C durante su funcionamiento limitó la realización de los estudios a temperaturas elevadas.

Posteriormente, se realizaron estudios de secado de gotas de agua pura y suspensiones de compuestos orgánicos (manitol, trehalosa...) a 60°C, máxima temperatura permitida por la instalación experimental (Schiffther and Lee, 2007a, b; Wulsten and Lee, 2008). En ellos, además de obtener la variación del diámetro de la gota con el tiempo y las tasas de evaporación, se obtuvo la evolución de la temperatura de la gota mediante termografía de infrarrojos.

Recientemente, y como fase previa a la realización de este trabajo de investigación, se modificó y se realizó la puesta a punto de un levitador acústico para poder trabajar a temperaturas de hasta 150°C (Mondragón et al., 2011a). Los ensayos fueron realizados con suspensiones de vidrio en agua para poder comparar los resultados obtenidos de la evolución del tamaño de gota, las tasas de evaporación y la porosidad final del gránulo, en el rango de bajas temperaturas, con los trabajos previos existentes. Una vez comprobado el correcto funcionamiento de la instalación, se llevó a cabo un estudio de secado de gotas de suspensiones utilizadas en la industria de fabricación de baldosas cerámicas (Mondragón et al., 2012a). En este estudio, se analizó además la influencia de los parámetros de secado en las propiedades mecánicas de los gránulos.

Finalmente, en los últimos años, se ha desarrollado una nueva técnica que permite el secado de gotas en el levitador a temperaturas elevadas, mediante el calentamiento local de la gota con un láser de CO₂ (Kumar 2010; Saha et al., 2010, 2011). Hasta el momento se han realizado estudio de secado de gotas de nitrato de cerio y nanopartículas de sílice, a 80°C de temperatura. En estos estudios se ha analizado la evolución de la morfología de la gota, su diámetro, y se ha aplicado termografía de infrarrojos para seguir la evolución de la temperatura de la gota. Además se ha aplicado la técnica de PIV (Particle Image Velocimetry) para obtener la distribución de velocidades del sólido dentro de la gota. Sin embargo, el uso de radiación láser requiere de un control preciso de la velocidad de calentamiento, ya que un calentamiento rápido da lugar a una evaporación explosiva de la gota como resultado de la formación de puntos calientes.

En todos los casos los estudios se ha limitado a analizar la influencia de las condiciones de proceso y de las suspensiones sobre las propiedades de los gránulos, los cambios morfológicos, el cumplimiento de la relación lineal del diámetro al cuadrado y las tasas de evaporación. Sin embargo, en ninguno de ellos se han obtenido las curvas de secado que representan la evolución de la humedad de la gota/gránulo con el tiempo de secado.

3 MODELADO DE LAS CURVAS DE SECADO

Los modelos teóricos de secado se basan en la descripción de la cinética de secado de gotas individuales, que se transforman en gránulos húmedos, y posteriormente secos, durante el proceso.

La evolución del secado de gotas se puede seguir a partir de la variación que experimenta el diámetro de la gota con el tiempo o a partir de su pérdida de humedad, procesos ambos que pueden ser analizados tanto teórica como experimentalmente.

3.1 Variación del Diámetro. d^2 - Law

Tal y como se ha comentado en el apartado 2, durante el primer periodo de secado (desde la humedad inicial de la gota hasta alcanzar la humedad crítica) el diámetro de la gota disminuye continuamente. A partir de este momento el diámetro permanece invariable e igual al diámetro final del gránulo.

La teoría clásica del diámetro al cuadrado (d^2 -Law) predice una variación lineal del cuadrado del diámetro de la gota con el tiempo. El modelo supone que la transferencia de materia entre la gota y la fase gas tiene lugar únicamente por difusión y que la temperatura de la gota es constante y uniforme. La variación del diámetro de la gota puede obtenerse a partir de la ecuación de conservación de materia:

$$\dot{m}_L = h_m \cdot A \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a}) \quad (\text{Ec. 1})$$

donde m_L es la tasa de evaporación de líquido, h_m es el coeficiente de transferencia de materia, A es el área superficial de la gota y $\rho_{v,\text{sup}}$ y $\rho_{v,a}$ son las concentraciones de vapor en la superficie de la gota y en el aire de secado respectivamente.

Por otra parte, la disminución de la cantidad de agua está asociada a la pérdida de volumen de la gota:

$$\dot{m}_L = -\rho_L \cdot \frac{dV}{dt} = -\rho_L \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \frac{d(d^3)}{dt} = -\rho_L \cdot \frac{\pi \cdot d}{4} \cdot \frac{d(d^2)}{dt} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde ρ_L es la densidad del líquido, V es el volumen de la gota y d es su diámetro.

Combinando las dos ecuaciones:

$$-\rho_L \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d \cdot \frac{d(d^2)}{dt} = h_m \cdot \pi \cdot d^2 \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a}) \quad (\text{Ec. 3})$$

Sustituyendo en la expresión el número de Sherwood, Sh , y simplificando queda:

$$-\rho_L \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{d(d^2)}{dt} = Sh \cdot D_{v,a} \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a}) \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\frac{d(d^2)}{dt} = -\frac{4 \cdot Sh \cdot D_{v,a} \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a})}{\rho_L} \quad (\text{Ec. 5})$$

donde los valores de la difusividad de vapor de agua en aire, $D_{v,a}$ y el número de Sherwood, Sh , se pueden calcular mediante las siguientes expresiones:

$$D_{v,a} = 0,211 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T_g}{273,15} \right)^{1,94} \quad (\text{Ec. 6})$$

$$Sh = \frac{h_m \cdot d}{D_{v,a}} \quad (\text{Ec. 7})$$

donde T_g es la temperatura de la gota.

Integrando la Ec. 5 para las condiciones iniciales, $d(t=0) = d_0$ se obtiene la relación que describe la evolución del diámetro de la gota con el tiempo:

$$\int_{d_0^2}^{d^2} d(d^2) = -\beta \int_0^t dt \quad (\text{Ec. 8})$$

$$d^2 = d_0^2 - \beta \cdot t \quad (\text{Ec. 9})$$

donde β es proporcional a la tasa de evaporación en el primer periodo de secado:

$$\beta = \frac{4 \cdot Sh \cdot D_{v,a} \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a})}{\rho_L} \quad (\text{Ec. 10})$$

La ecuación, que inicialmente fue obtenida para el secado de gotas de líquidos puros, puede aplicarse al primer periodo de secado de gotas de suspensiones, ya que en esta etapa la superficie se encuentra completamente saturada de líquido y se comporta como tal (Kastner et al., 2001a,b).

El diámetro final del gránulo, d_f , igual al diámetro de la gota en el punto crítico, d_{cr} , puede relacionarse con la humedad crítica, X_{cr} , mediante la siguiente ecuación (Mezhericher et al., 2007):

$$d_f = d_{cr} = d_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho_L + X_{cr} \cdot \rho_S}{\rho_L + X_0 \cdot \rho_S}} \quad (\text{Ec. 11})$$

donde ρ_S es la densidad del sólido.

El instante en que se forma la costra y la correspondiente humedad crítica no son constantes para cada material sino que depende de las condiciones experimentales bajo las cuales tiene lugar el proceso de secado.

Para gránulos compactos, la humedad crítica se puede obtener a partir de la mínima fracción de poros alcanzada en el empaquetamiento de partículas (máxima fracción de empaquetamiento). Si el gránulo logra alcanzar el máximo empaquetamiento antes de iniciarse el segundo periodo de secado, la cantidad de agua retenida en el interior se encuentra ocupando los poros del material sólido y la humedad crítica se puede calcular a partir de su porosidad, ε , (Elperin and Krasovitev, 1995):

$$X_{cr} = \frac{\rho_L}{\rho_S} \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (\text{Ec. 12})$$

Para gránulos huecos, el colapso de material en la superficie se produce antes y la humedad crítica resultante es superior a la obtenida mediante la ecuación anterior.

3.2 Curvas de Humedad, $X=f(t)$

Los modelos de cinética de secado de gotas existentes pueden clasificarse en diferentes categorías. Generalmente existen tres tipos de aproximaciones para la formulación de los modelos (Chen and Xie, 1997; Chen and Lin, 2005; Chen 2008; Mezhericher et al., 2010):

1. Modelos que emplean simultáneamente las ecuaciones diferenciales de conservación de materia y energía haciendo uso de las ecuaciones y coeficientes de difusión.
2. Modelos basados en una aproximación semiempírica que utiliza el concepto de curva de secado característica (CDC). Esta curva característica tiene en cuenta los diferentes periodos de secado (periodo de velocidad de secado constante y decreciente).
3. Modelos basados en una aproximación a la ingeniería de la reacción, REA, (Reaction Engineering Approach).

MODELOS DE DIFUSIÓN

El modelo de difusión ha sido ampliamente utilizado para predecir la velocidad de secado. El primer trabajo en que se utilizó el modelo para secado de gotas fue publicado en los años 50 y desde entonces se ha empleado para modelar el comportamiento en secado de numerosos materiales (Ranz and Marshall, 1952a, b; Charlesworth and Marshall, 1960; Sano and Keey, 1982; Fyrh and Kemp, 1998; Vehring et al., 2007; Handscomb et al., 2009a; Handscomb et al., 2009b; Handscomb and Kraft, 2010; Mezhericher et al., 2011). La fuerza impulsora para el transporte de agua es el gradiente de humedad entre el aire y la gota/gránulo. Dicho transporte se produce por difusión del agua líquida o vapor de agua. El agua se difunde a través del sólido y se evapora en la superficie. Cuando se alcanza la humedad crítica y se forma la costra porosa, el plano de evaporación se desplaza hacia el interior del gránulo y el vapor de agua ha de difundirse a través de la costra.

La distribución temporal y espacial de los componentes durante el secado se obtiene resolviendo la ecuación de difusión.

$$\frac{\partial c_{M,i}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{i,j} \nabla c_{M,i}) \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\frac{\partial c_{M,i}}{\partial t} = \frac{D_{i,j}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{M,i}}{\partial r} \right) \quad (\text{Ec. 14})$$

donde $c_{M,i}$ es la concentración másica del componente i , $D_{i,j}$ es la difusividad del componente i en el componente j , y r es el radio de la gota.

En general, el modelo describe el proceso mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias y en derivadas parciales y sus correspondientes condiciones de contorno (Mezhericher et al., 2010). A lo largo de los años se han publicado diferentes versiones en las que la principal diferencia reside en las condiciones de contorno empleadas.

La resolución es complicada debido a la existencia de un dominio de contorno que se desplazada debido a la contracción de la gota en el primer periodo, y al retroceso de

la interfase costra-núcleo durante el segundo periodo. Como resultado, la solución numérica de estos modelos requiere de tiempo y recursos de cálculo importantes. Además, requiere el conocimiento de muchos coeficientes de transporte y características del material como coeficientes de difusión de materia y energía, compacidad de las partículas, humedad crítica...bajo distintas condiciones de secado.

La difusión de agua puede describirse haciendo uso de una difusividad efectiva. Sin embargo, dicha difusividad tampoco es fácil de determinar con precisión ya que varía con el contenido en agua y requiere conocer el perfil de humedad en el interior del gránulo. Es necesaria una resolución numérica y no tiene en cuenta los efectos de contracción del material (Farid, 2003).

CURVA DE SECADO CARACTERÍSTICA (CDC)

El modelo CDC fue formulado asumiendo que la velocidad de secado es una función lineal, de primer orden con respecto al contenido en humedad libre de la gota/gránulo (Patel and Chen 2005). El modelo se basa en la existencia de dos periodos de secado. El periodo de velocidad de secado constante se asimila a la evaporación de gotas pequeñas de líquido puro, mientras que el periodo de velocidad de secado decreciente se determina multiplicando la velocidad de secado al final del primer periodo por una función que depende de la humedad presente, la humedad de equilibrio y la humedad crítica (Mezhericher et al., 2010). Esta aproximación supone que, a cada contenido en humedad libre, le corresponde una velocidad de secado específica relativa a la velocidad de secado en el primer periodo, e independiente de las condiciones de secado externas (Langrish and Kockel, 2001). La velocidad de secado puede expresarse como (Woo et al., 2008):

$$\frac{dX}{dt} = f \cdot \frac{h_c \cdot A}{m_s \cdot \Delta H_v} (T - T_g) \quad (\text{Ec. 15})$$

$$f = \frac{X - X_{eq}}{X_{cr} - X_{eq}} \quad X \leq X_{cr} \quad (\text{Ec. 16})$$

$$f = 1 \quad X > X_{cr} \quad (\text{Ec. 17})$$

donde h_c es el coeficiente individual de transferencia de energía, A es el área de la gota, m_s es la masa de sólido, ΔH_v es la entalpía de vaporización del agua y T y T_g son las temperaturas del aire y la gota respectivamente.

El modelo es simple y es sencillo matemáticamente. Sin embargo, la aplicación del CDC requiere conocer a priori los valores de la humedad crítica, que han de ser obtenidos experimentalmente y los cuales dependen de las condiciones de secado. En materiales con escaso o nulo periodo de velocidad de secado constante (materiales que no contraen durante el secado), la humedad crítica puede ser sustituida por la humedad inicial, haciendo que este modelo sea más apropiado para este tipo de materiales (Chen and Lin, 2005; Patel and Chen, 2005). La idoneidad del modelo es pobre en condiciones diferentes a las originales utilizadas para su el desarrollo (Mezhericher et al., 2010).

APROXIMACIÓN A LA INGENIERÍA DE LA REACCIÓN (REA)

El modelo REA considera el proceso de secado como un proceso de activación en el cual tiene que superarse una barrera energética para que tenga lugar la eliminación de humedad (Woo et al., 2008).

La ecuación matemática que representa el modelo, utiliza el gradiente de concentraciones de vapor como fuerza impulsora para la eliminación de agua de la superficie de la gota. La velocidad de secado puede expresarse de la siguiente manera (Chen and Xie, 1997):

$$\frac{dm_L}{dt} = -h_m \cdot A \cdot [\rho_{v,sup} - \rho_{v,a}] \quad (\text{Ec. 18})$$

donde m_L es la masa de agua, $\rho_{v,sup}$ es la concentración de vapor en la superficie de la gota, $\rho_{v,a}$ es la concentración de vapor en el aire de secado, h_m es el coeficiente de transferencia de materia y A es el área de la gota.

La concentración de vapor en la superficie, $\rho_{v,sup}$, es igual a la concentración de vapor saturado, $\rho_{v,sat}$, cuando la superficie de la gota se encuentra completamente saturada de humedad (primer periodo de secado) y disminuye durante el segundo periodo de secado. Ambas concentraciones se pueden relacionar por medio de la humedad relativa en la superficie de la gota, φ_{sup} .

$$\rho_{v,sup} = \varphi_{sup} \cdot \rho_{v,sat}(T_g) \quad (\text{Ec. 19})$$

Por otra parte, la humedad relativa de la superficie puede expresarse mediante la siguiente función:

$$\varphi_{sup} = \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{R \cdot T_g}\right) \quad (\text{Ec. 20})$$

donde ΔE_v representa la energía de activación aparente necesaria para el proceso de secado, y refleja el grado de dificultad que supone la eliminación de agua en los diferentes periodos de secado. Cuando el sólido se encuentra completamente cubierto de agua, la energía de activación tiende a valor cero, mientras que aumenta a medida que el contenido en humedad disminuye, debido a la dificultad creciente de eliminar agua para bajos contenidos.

Combinando las ecuaciones Ec. 18, Ec. 19 y Ec. 20 la velocidad de secado queda de la siguiente manera:

$$\frac{dm_L}{dt} = -h_m \cdot A \cdot \left[\rho_{v,sat} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{R \cdot T_g}\right) - \rho_{v,a} \right] \quad (\text{Ec. 21})$$

o bien:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{h_m \cdot A}{m_s} \left[\rho_{v,sat} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{R \cdot T_g}\right) - \rho_{v,a} \right] \quad (\text{Ec. 22})$$

En general, es posible obtener relaciones entre la energía de activación aparente y la humedad, como una propiedad característica de cada material bajo distintas condiciones de secado. De hecho, actualmente, la aplicación de este modelo está

limitada por el rango de materiales cuyo secado ha sido ya estudiado previamente, y de los cuales se dispone de correlaciones para la energía de activación (Mezhericher et al., 2010).

La energía de activación se obtiene a partir de los resultados experimentales, reescribiendo la Ec. 21 de la siguiente forma:

$$\Delta E_V = -R \cdot T_g \cdot \ln \left(\frac{-\frac{dm_L}{dt} \cdot \frac{1}{h_m \cdot A} + \rho_{v,a}}{\rho_{v,sat}} \right) \quad (\text{Ec. 23})$$

Al representar la energía de activación para cada ensayo de secado frente al contenido en humedad libre ($X - X_{eq}$) se obtiene una función del tipo:

$$\Delta E_V = a \cdot \exp[-b \cdot (X - X_{eq})^c] \quad (\text{Ec. 24})$$

donde el parámetro a debe ser independiente del contenido en humedad inicial, mientras que b y c están interrelacionados y dependen de la humedad inicial. En algunos casos, se ha demostrado que existe también una dependencia con la temperatura del aire (Chen, 2008).

En los últimos años el modelo ha demostrado una buena concordancia con los resultados experimentales, así como una sencillez y facilidad de cálculo que requiere de escasos recursos matemáticos (Mezhericher et al., 2010).

Los dos últimos modelos analizados (CDRC y REA) han sido desarrollados basándose en una temperatura global de la gota. En ambos casos se puede asumir que el perfil de temperaturas en el interior de la gota es despreciable (Woo et al., 2008).

Se puede asumir que la temperatura de la gota es uniforme si el número de Biot es inferior al valor crítico de 0,1 (Patel et al., 2005; Chen and Xie, 1997; Chen and Lin, 2005; Chen, 2008). Para una gota esférica, el número de Biot se define considerando que el flujo de calor por convección a través de la superficie es igual al flujo de calor por conducción en el interior del material. Puede expresarse como el ratio entre la resistencia interna respecto de la resistencia externa:

$$Bi = \frac{h \cdot d}{k} < 0,1 \quad (\text{Ec. 25})$$

donde h_C es el coeficiente de transferencia de calor, d es el diámetro de la gota y k es la conductividad de la suspensión.

Hasta la fecha han sido muchos los materiales estudiados. Los modelos de difusión, más tradicionales, se han aplicado a todo tipo de materiales mientras que los modelos CDC y REA, más recientes, se han empleado mayoritariamente para el modelado del secado de productos de la industria alimentaria. En la Tabla 1 se resumen los principales trabajos de distintos autores. Los resultados teóricos han sido comparados con resultados experimentales obtenidos del secado de gotas individuales, haciendo uso de la técnica de suspensión del filamento de vidrio.

Tabla 1. Aplicación de los modelos de secado a distintos materiales.

Material	Modelo de secado	Datos experimentales	Referencia
Agua Benceno Nitrato amónico Cloruro sódico Leche desnatada	Difusión	Filamento	Ranz and Marshall, 1952a, 1952b
Sulfato sódico Nitrato amónico Café	Difusión	Filamento	Charlesworth and Marshall, 1960
Leche desnatada	Difusión	Filamento	Sano and Keey, 1982
Leche desnatada Piel de kiwi Partículas de gel de sílice	REA	Partículas en gel extraídas a distintos tiempos de un horno (otro autor)	Chen and Xie, 1997
Madera Arcilla Gel de sílice Resinas	Difusión, CDC	No disponibles Sólo teórico	Fyhr and Kemp, 1998
Leche	CDC	Filamento (otro autor)	Langrish and Kockel, 2001
Leche desnatada	Difusión	Filamento (otro autor)	Farid, 2003
Leche desnatada Leche entera	CDC, REA	Filamento	Chen and Lin, 2005
Leche desnatada Leche entera	CDC, REA	Filamento	Patel and Chen, 2005
Lactosa	REA	Filamento	Lin and Chen, 2006
Crema en polvo Concentrado de proteínas	REA	Filamento	Lin and Chen, 2007
Leche desnatada Sílice coloidal	Difusión, REA	Filamento (otros autores)	Mezhericher et al., 2007
Leche entera	Difusión, REA	Filamento (otros autores)	Mezhericher et al., 2008b

Tabla 1. Aplicación de los modelos de secado a distintos materiales. (Continuación)

Material	Modelo de secado	Datos experimentales	Referencia
Sacarosa Maltodextrina	CDC, REA	Filamento (otros autores)	Woo et al., 2008
Leche desnatada	REA	Filamento	Chen, 2008
Detergente Sílice coloidal	Difusión	Filamento (otros autores)	Handscomb et al., 2009a
Sílice coloidal Sulfato sódico	Difusión	Filamento (otros autores)	Handscomb et al., 2009b
Sacarosa Maltodextrina	REA	Filamento	Patel et al., 2009
Sílice coloidal	Difusión	Filamento (otros autores)	Handscomb and Kraft, 2010
Lactosa	REA	Filamento	Fu et al., 2011
Sílice coloidal	Difusión	Filamento (otros autores)	Mezhericher et al., 2011

3.3 Coeficientes de Transferencia

Dos de los parámetros fundamentales en el proceso de secado de gotas son los coeficientes de transferencia de materia, h_m , y energía, h_c , de los cuales depende la velocidad de secado, tal y como se observa en las ecuaciones de los modelos de las secciones anteriores.

Dichos coeficientes, necesarios para modelar el secado de gotas, se obtienen habitualmente a partir de los números adimensionales de Sherwood y Nusselt respectivamente.

$$Sh = \frac{h_m \cdot d}{D_{v,a}} \quad (\text{Ec. 26})$$

$$Nu = \frac{h_c \cdot d}{k_a} \quad (\text{Ec. 27})$$

Para el secado de una gota bajo distintas condiciones, ambos números deben variar linealmente de la siguiente manera:

$$Sh = 2 + f_1 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 28})$$

$$Nu = 2 + f_2 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (\text{Ec. 29})$$

donde Re es el número de Reynolds, Sc es el número de Schmidt, Pr es el número de Prandtl y f_1 y f_2 son factores de correlación que dependen de las condiciones de secado.

Ranz and Marshall (1952a, b) estudiaron la evaporación de gotas suspendidas con un filamento de vidrio variando el caudal de aire, la temperatura y el diámetro inicial de las gotas. Las correlaciones obtenidas para convección forzada fueron las siguientes:

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 30})$$

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (\text{Ec. 31})$$

Y para convección natural:

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Gr^{1/4} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 32})$$

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Gr^{1/4} \cdot Pr^{1/3} \quad (\text{Ec. 33})$$

donde Gr es el número de Grashof.

En el caso de secado gotas levitadas acústicamente, la influencia del método de levitación en el proceso de secado debe tenerse en consideración. El campo acústico que mantiene la gota en levitación genera alrededor de la misma una corriente acústica que proporciona un mecanismo de secado mucho más fuerte que la convección natural y que domina el proceso de secado a bajas velocidades entre el aire y la gota (Kawahara et. al, 2000). Es por esto que los coeficientes de transporte para el secado de gotas en un levitador acústico no pueden obtenerse a partir de las correlaciones existentes.

Dichos coeficientes dependen de los números adimensionales de Re , Sc y Pr , que a su vez dependen únicamente del volumen de la gota y de la temperatura de secado. Por lo tanto, para cada combinación de temperatura y volumen inicial de la gota se pueden obtener los coeficientes de transferencia de materia y energía de forma experimental mediante las ecuaciones de conservación correspondientes, a partir del secado de gotas de líquido puro:

Del balance de materia:

$$\begin{aligned} \dot{m}_L &= h_m \cdot A \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a}) \\ \frac{dm_L}{dt} &= h_m \cdot A \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a}) \\ \rho_L \cdot \frac{dV}{dt} &= h_m \cdot A \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a}) \\ \rho_L \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{d(d)}{dt} &= h_m \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a}) \\ \int_{d_0}^d d(d) &= \frac{2 \cdot h_m \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a})}{\rho_L} \cdot \int_0^t dt \\ d &= d_0 + \frac{2 \cdot h_m \cdot (\rho_{v,\text{sup}} - \rho_{v,a})}{\rho_L} \cdot t \end{aligned} \quad (\text{Ec. 34})$$

donde $\rho_{v,\text{sup}}$ es la concentración de vapor saturado a la temperatura de la gota, ya que se trata de gotas de líquido puro.

Del balance de energía:

$$\begin{aligned}\Delta H_V \cdot \dot{m}_L &= h_C \cdot A \cdot (T_a - T_g) \\ \Delta H_V \cdot \frac{dm_L}{dt} &= h_C \cdot A \cdot (T_a - T_g) \\ \Delta H_V \cdot \rho_L \cdot \frac{dV}{dt} &= h_C \cdot A \cdot (T_a - T_g) \\ \Delta H_V \cdot \rho_L \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{d(d)}{dt} &= h_C \cdot (T_a - T_g) \\ \int_{d_0}^d d(d) &= \frac{2 \cdot h_C \cdot (T_a - T_g)}{\Delta H_V \cdot \rho_L} \cdot \int_0^t dt \\ d &= d_0 + \frac{2 \cdot h_C \cdot (T_a - T_g)}{\Delta H_V \cdot \rho_L} \cdot t\end{aligned}\tag{Ec. 35}$$

donde T_g es constante e igual a la temperatura húmeda del aire correspondiente a la temperatura del aire de secado.

Al representar el diámetro de la gota frente al tiempo se obtienen rectas a partir de cuyas pendientes se pueden obtener los valores de h_m y h_c haciendo uso de la Ec. 34 y Ec. 35 respectivamente.

Estos valores obtenidos son los correspondientes al proceso de secado en el levitador acústico y han de ser utilizados para el posterior modelado de las curvas de secado.

El proceso de secado de gotas en un levitador acústico y sus modelos son extrapolables al secado en un secadero por atomización sustituyendo únicamente los coeficientes de transferencia por los correspondientes para cada tipo de proceso (Yarin et al., 1999).

4 ESTRUCTURA Y EMPAQUETAMIENTO

4.1 Cambios Microestructurales y Morfológicos

Tal y como se ha expuesto anteriormente en el apartado 2.1, el proceso de secado tiene lugar mediante una sucesión de etapas, en las cuales la evaporación del líquido está condicionada por la microestructura interna de la gota/gránulo y el reordenamiento de las partículas. Por lo tanto, es necesario conocer en detalle cuales son los factores que influyen en la difusión de las partículas, la formación de la costra y su microestructura.

Durante el primer periodo de secado de una gota de una suspensión sólido-líquido, debido a que la energía superficial de la interfase sólido-vapor es mayor que la correspondiente a la interfase líquido-vapor, las partículas se desplazan hacia el interior de la gota para minimizar la energía superficial (Hadinoto et al., 2006; Hadinoto and Cheow, 2009). Esta migración de sólido favorece que la superficie de la gota se encuentre saturada de humedad prolongándose el primer periodo de secado. Si la velocidad de difusión de las partículas hacia el centro de la gota es mucho más lenta que el secado, se alcanzará una situación en la que la superficie no puede conservar la condición de saturación y las partículas colapsan formando una costra. A partir de ese instante el gránulo deja de contraer, se inicia el segundo periodo de secado y la humedad presente en el gránulo corresponde a la humedad crítica.

A medida que la costra empieza a formarse se genera una fuerza capilar debido a los meniscos de líquido entre partículas que hacen que éstas se aproximen y se mantengan unidas en la superficie (Sen et al., 2010). Por otra parte, cuando una cantidad pequeña de agua se evapora se transmite un flujo de calor desde la superficie de la gota hasta el aire. En la superficie se crean gradientes locales de temperatura que causan el desplazamiento termoforético de las partículas hacia la interfase líquido-vapor debido al enfriamiento por evaporación, provocando la acumulación de partículas en la interfase (Iskandar et al., 2003; Hadinoto et al., 2006; Sen et al., 2009). De esta forma, durante el segundo periodo de secado el retroceso del plano de evaporación provoca un aumento de la densidad de partículas en la superficie, y la costra crece progresivamente desde la superficie del gránulo hacia el interior como resultado de la incorporación progresiva de partículas a la costra.

La formación de gránulos huecos con poro central o gránulos compactos depende de que las partículas tengan la capacidad y el tiempo necesario para difundirse (Hadinoto et al., 2006; Hadinoto and Cheow, 2009; Bahadur et al., 2010). La medida cuantitativa de la fuerza del secado viene dada por el número de Peclet, Pe , el cual representa la importancia relativa del tiempo necesario para que las partículas se difundan (r_g^2/D_s) con respecto del tiempo de secado (t_f):

$$Pe = \frac{r_g^2}{t_f \cdot D_s} \quad (\text{Ec. 36})$$

donde r_g es el radio de la gota, t_f es el tiempo de secado de la gota y D_s es la difusividad del sólido en el interior de la gota que puede calcularse a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_s = \frac{k_B \cdot T_g}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_p} \quad (\text{Ec. 37})$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T_g es la temperatura de la gota, η es la viscosidad de la suspensión y r_p es el radio de las partículas.

Si el número de Peclet es muy superior a 1, $Pe \gg 1$, el secado es mucho más rápido que la velocidad de difusión de las partículas hacia el centro de la gota y por lo tanto, el tiempo empleado en evaporar el líquido es mucho menor que el necesario para que la gota se homogeneíce. Como consecuencia, el colapso de las partículas en la superficie se producirá antes, a una humedad crítica superior, dando lugar a la formación de gránulos huecos con costra (Figura 6a). Por el contrario, si el número de Peclet es muy inferior a 1, $Pe \ll 1$, el proceso de secado se considera lento. En este caso, las partículas tienen tiempo suficiente para difundirse hacia el interior de la gota, de forma que cuando el material sólido colapsa y se inicia el segundo periodo, las partículas forman una estructura sólida compacta sin presencia de poro central (Figura 6b). En este caso la humedad crítica corresponde a la calculada mediante la Ec. 12 a partir de la máxima fracción de empaquetamiento.

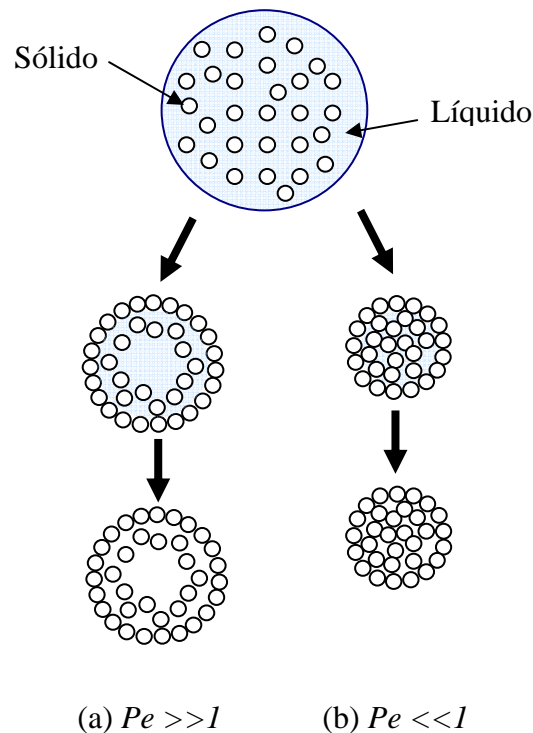


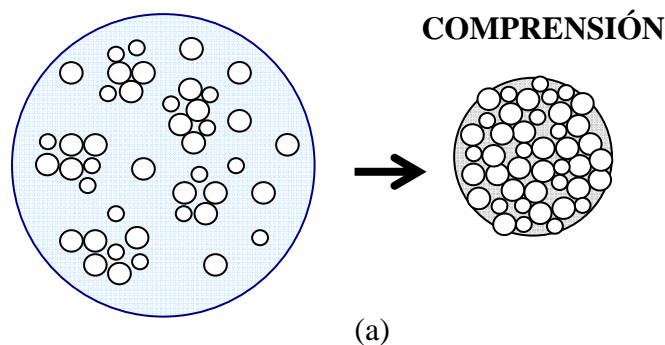
Figura 6. Formación de gránulos (a) huecos y (b) compactos durante el proceso de secado.

Si la suspensión contiene nanopartículas, las fuerzas e interacciones presentes en este tipo de sistemas ejercen un efecto adicional sobre la formación y desarrollo de la costra. En suspensiones estabilizadas electrostáticamente, las fuerzas capilares y de Van der Waals, ambas atractivas, se oponen a la fuerza de repulsión electrostática que mantiene las partículas estables en la suspensión. La interacción competitiva entre los dos tipos de fuerzas conduce al fenómeno de “*buckling*”, o deformación de la costra (Tsapis et al., 2005; Hadinoto et al., 2006; Hadinoto and Cheow, 2009; Sen et al., 2009; Bahadur et al., 2010). Este proceso depende de la concentración de sólido, de la velocidad de secado y de las fuerzas superficiales actuando sobre las partículas. Al alcanzar un valor crítico de las fuerzas capilares las partículas experimentan una transición sol-gel y la costra pasa de tener un comportamiento de fluido viscoso a

comportarse como un sólido elástico. En ese momento se produce el inicio de la deformación. Inicialmente las partículas coloidales no ejercen un efecto aparente y la gota contrae isotrópicamente, hasta que, al final del secado, las gotas experimentan una deformación repentina.

Si la tensión capilar y las fuerzas de atracción dominan el sistema las gotas contraen isotrópicamente dando lugar a gránulos esféricos. En este caso el secado se dice que tiene lugar en régimen de “*non-buckling*”. Si el sistema se encuentra estabilizado electrostáticamente, las fuerzas atractivas que mantienen las partículas unidas deben sobreponerse a las fuerzas repulsivas. En este caso la costra se comporta como elástica y como respuesta a la tensión se deforma dando lugar a gránulos con morfología no esférica. En este caso se dice que el secado tiene lugar en régimen de “*buckling*”. Si el contenido en sólidos es elevado, la deformación se reduce debido a que la concentración total de sólido en la gota es tan elevada que la constricción de disponibilidad de espacio inherente dificulta significativamente la deformación. Modificando las interacciones entre las partículas, el inicio del buckling y la morfología de la costra final se pueden ajustar.

Por otra parte, la interacción entre las fuerzas de atracción y repulsión puede conducir a una fragmentación de la gota o gránulo. A medida que avanza el proceso de secado el volumen de la gota disminuye y las partículas se ven confinadas en un espacio cada vez menor. El sistema, para minimizar su energía libre puede evolucionar de dos maneras: reduciendo el volumen de la gota y comprimiéndose las partículas, de forma que aumenta la presión osmótica debida a la repulsión entre ellas; o aumentando su área superficial por fragmentación o distorsión de la superficie (Lyonnard et al., 2002). El primer caso es propio de suspensiones con baja repulsión electrostática, mientras que en el segundo caso la repulsión electrostática es elevada debido al aumento de la carga superficial. En general la morfología final puede predecirse a partir de la relación entre la presión osmótica generada y la presión de Laplace. Cuando la primera es inferior a la segunda, se producirá una compresión de las partículas (Figura 7a), mientras que en caso contrario se producirá la fragmentación (Figura 7b). La presencia de electrolitos que compensan las cargas superficiales y disminuyen la repulsión electrostática, actúa como agente agregante y conduce a la obtención de gránulos mas esféricos (Fair and Lange, 2004).



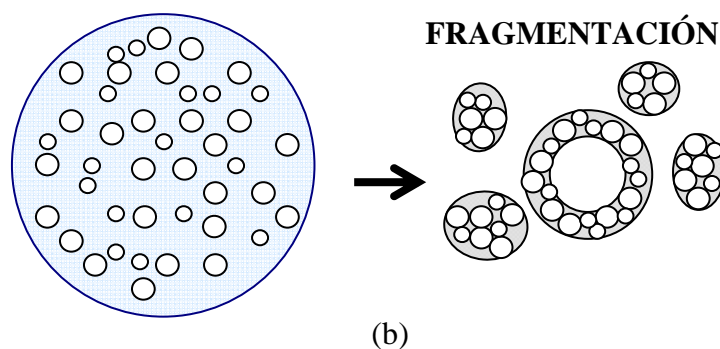


Figura 7. Influencia de las interacciones entre partículas en la morfología. (a) Suspensión agregada. (b) Suspensión estabilizada electrostáticamente.

4.2 Empaquetamiento de Partículas

Una característica importante de los sistemas conteniendo partículas en su interior es la estructura o configuración espacial de las mismas (Russell et al., 1989). Las fases fluidas o desordenadas tienen una estructura local, es decir, correlaciones entre la posición relativa de las partículas que persisten a distancias del orden del tamaño de las mismas. Las fases sólidas u ordenadas presentan una estructura periódica de extensión infinita. Las transiciones de fase observadas se dividen en dos clases:

- transiciones desorden-orden provocadas por efectos entrópicos en sistemas dominados por potenciales repulsivos entre partículas.
- transiciones líquido-líquido o líquido-sólido causadas por atracciones débiles.

El *límite de fluidez* de una suspensión de partículas en un fluido es la concentración o fracción volumétrica por debajo de la cual la suspensión se comporta como un líquido, mientras que por encima exhibe las propiedades de un sólido (Shapiro and Probstein, 1992). El límite de fluidez se refiere a la fracción de empaquetamiento a la cual se produce la transición líquido-sólido.

Para un sistema dado, el límite de fluidez se puede obtener a partir de la variación de la viscosidad de la suspensión con el contenido en sólidos, coincidiendo dicho límite con la fracción de sólido a la cual la viscosidad se hace infinita.

En cualquier sistema de partículas se pueden identificar dos estados de empaquetamiento reproducibles: *empaquetamiento aleatorio denso* (**RCP**: Random Close Packing) y *empaquetamiento aleatorio de estructura abierta* (**RLP**: Random Loose Packing) (German, 1989; Shapiro and Probstein, 1992; Dong et al., 2006). Ambos han sido estudiados y utilizados para modelar la estructura de líquidos o sólidos amorfos y transiciones de fase en sistemas coloidales. Los empaquetamientos de tipo RCP son los más estudiados y representan el empaquetamiento más denso que se puede alcanzar con una estructura aleatoria, ϕ_{RCP} . Para ello, se requiere la presencia de un campo de fuerzas externo. Los empaquetamientos de tipo RLP son aquellos que representan el empaquetamiento de partículas con mínima densidad, mecánicamente estable, que puede soportar una carga externa, ϕ_{RLP} .

En el caso particular de secado de gotas de suspensiones sólido-líquido, las partículas situadas en la interfase líquido-vapor se unen alcanzando un límite de

empaquetamiento tal que las repulsiones entre partículas impiden un empaquetamiento superior (Bahadur et al., 2010; Sen et al., 2010). Así pues, la fracción de empaquetamiento de partículas en la costra del gránulo seco es constante e igual al valor correspondiente al máximo empaquetamiento posible: empaquetamiento aleatorio denso (RCP).

La porosidad es el parámetro más simple y accesible para caracterizar un empaquetamiento de partículas. Hay muchos parámetros que afectan a la porosidad, sin embargo, hay tres factores principales: tamaño medio de partícula, distribución de tamaño de partícula y forma de las partículas (Yu et al., 1996; Yu et al., 1997).

EMPAQUETAMIENTO DE MICROPARTICULAS

Para esferas rígidas, monomodales y de tamaño micrométrico la máxima fracción de empaquetamiento correspondiente al empaquetamiento de tipo RCP se establece en un valor de $\phi_{RCP} = 0,64$, fracción a la que se produce la transición orden-desorden. Sin embargo, la concentración de la suspensión puede seguir aumentando hasta alcanzar el empaquetamiento cúbico centrado en las caras, $\phi_{FCC}=0,74$. En la Figura 8 se representa el equilibrio de distribución de partículas en una dispersión de esferas rígidas (Quemada and Berli, 2002):

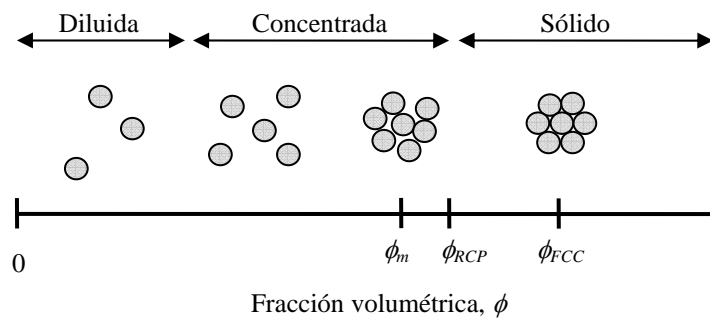


Figura 8. Equilibrio de distribución de partículas en una dispersión de esferas rígidas.

En este tipo de sistemas el mínimo empaquetamiento posible correspondiente al RLP se establece en un valor de $\phi_{RLP} = 0,56$.

Las transiciones descritas anteriormente son válidas para partículas esféricas, rígidas, monodispersas y en ausencia de fuerzas superficiales. Sin embargo, la diferencia de tamaños, la forma o las cargas superficiales, afectan a la distribución de las partículas y por lo tanto a las transiciones desorden-orden (Quemada and Berli, 2002).

EMPAQUETAMIENTO DE NANOPARTICULAS

La característica más importante del empaquetamiento de partículas finas es la formación de aglomerados o agregados a causa de las fuertes fuerzas cohesivas. Al igual que en los sistemas de esferas rígidas la transición líquido-sólido se produce al imposibilitarse la difusión de las partículas, la gelificación en coloides tiene lugar cuando los clusters de agregados se forman cúmulos. La transición ocurre a una concentración crítica que depende de la magnitud de la energía de interacción, de forma

que cuanto mayor sea ésta, menor es la concentración crítica a la cual se produce la gelificación (Quemada and Berli, 2002).

Además de la fuerza gravitatoria, existen otras fuerzas que pueden ejercer un papel importante en el empaquetamiento de partículas: fuerzas de Van der Waals y electrostáticas asociadas a partículas finas, fuerzas capilares en partículas húmedas, y fuerzas mecánicas debido al contacto directo entre partículas (Feng and Yu, 2000; Yu et al., 2003). Dependiendo de las condiciones de empaquetamiento, estas fuerzas pueden afectar individual o colectivamente, modificando el comportamiento de empaquetamiento.

Para partículas finas de tamaño inferior a 100 μm el ratio entre las fuerzas interparticulares de Van der Waals y la fuerza gravitacional es elevada, haciendo que estas fuerzas pueden resultar críticas (Yu et al., 1997; Feng and Yu, 1998; Yu et al., 2003; Yang et al., 2006; Dong et al., 2006). Estas fuerzas son de naturaleza cohesiva y restringen el movimiento de las partículas provocando la formación de aglomerados. Como consecuencia las partículas no se comportan individualmente a nivel macroscópico. Esto influye en el empaquetamiento de las partículas considerablemente, haciendo que el empaquetamiento de partículas finas sea diferente del correspondiente para partículas gruesas. Se ha demostrado que la estructura del empaquetamiento final es más abierta a medida que disminuye el tamaño de partícula y que la presencia de fuerzas cohesivas provoca la formación de empaquetamientos de partículas agregadas e interconectadas con poros grandes (Xu et al., 2004).

Otras fuerzas cohesivas que tienen un efecto similar, son las fuerzas capilares debidas a la presencia de líquido entre partículas (Feng and Yu, 1997; Feng and Yu, 1998; Xu et al., 2004). El comportamiento de empaquetamiento para partículas húmedas es diferente del de partículas secas, ya que la presencia de líquido conlleva la formación de puentes entre las partículas y se genera una fuerza capilar que restringe el movimiento relativo de las partículas generando un empaquetamiento altamente poroso (Yu et al., 2003). El efecto de las fuerzas capilares se puede contrarrestar aplicando una fuerza externa: vibración, agitación...

A partir de lo expuesto anteriormente se puede afirmar que la máxima fracción de empaquetamiento correspondiente al RCP para sistemas de nanopartículas, depende del tamaño de partícula y de la constante de Hamaker (Forsyth et al., 2001; Yu et al., 2003; Dong et al., 2006). El valor de ϕ_{RCP} varía desde valores próximos a 0,64 hasta valores entorno a 0,2, dependiendo de la forma de las partículas, de su distribución de tamaños y del estado de agregación de las mismas. De hecho, para partículas con presencia de fuerzas cohesivas, existe una correlación generalizada que relaciona la compacidad del empaquetamiento con el ratio entre las fuerzas cohesivas y la fuerza gravitatoria (Valverde and Castellanos, 2006).

Por otra parte, cuando las suspensiones se encuentran estabilizadas electrostáticamente la presencia de las fuerzas repulsivas y de la doble capa eléctrica formada alrededor de las partículas, influye en el empaquetamiento debido a los efectos electroviscosos. Así pues, las fuerzas repulsivas mantienen las partículas separadas unas de otras, disminuyendo notablemente la difusividad de las mismas, haciendo que la transición líquido-sólido se produzca a contenidos en sólidos relativamente bajos, generando estructura relativamente sueltas con un empaquetamiento inferior incluso al alcanzado en ausencia de fuerzas de repulsión (Chen et al., 2007; Quemada and Berli, 2002).

Como resultado, una fuerte atracción entre las partículas da lugar al máximo empaquetamiento posible (RCP), con compacidades siempre inferiores al caso de micropartículas; mientras que, alterando las características físico-químicas del proceso y aumentando las repulsiones se generan empaquetamientos menos densos (RLP).

EMPAQUETAMIENTO DE MEZCLAS BINARIAS

El parámetro clave en los empaquetamientos de partículas de mezclas binarias, es el ratio de los respectivos tamaños (German, 1989; Dias et al., 2004). Para mejorar un empaquetamiento, las partículas de menor tamaño se han de seleccionar de forma que quepan en los intersticios creados entre las partículas de mayor tamaño, pero sin forzarlas y separarlas. En la Figura 9 se representan los empaquetamientos de partículas monomodales y bimodales, y se puede observar la variación de la porosidad interparticular en función del ratio de tamaños entre partículas.

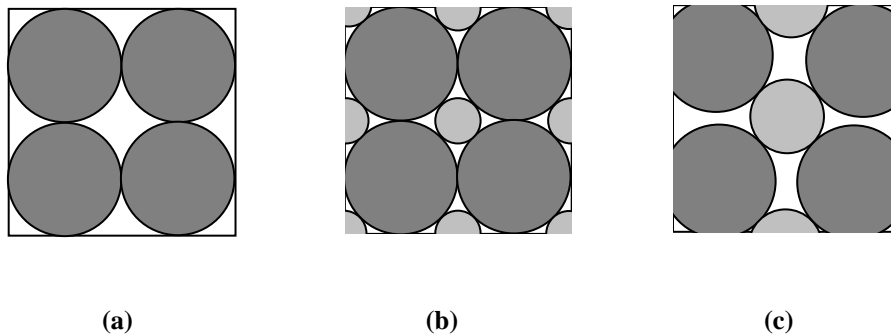


Figura 9. Representación del empaquetamiento de partículas. (a) Monomodal, (b) Bimodal $D_G \gg D_F$, (c) Bimodal $D_G \sim D_F$.

El comportamiento de un empaquetamiento de partículas bimodales se puede analizar a partir de la evolución de la porosidad del sistema con la fracción de partículas gruesas presentes en él (Figura 10).

Si se parte de un sistema formado exclusivamente por partículas gruesas, la porosidad disminuye a medida que se introducen partículas finas debido a que éstas rellenan los huecos vacíos creados entre las partículas grandes. A partir del instante en que se alcanza el máximo empaquetamiento, y todos los huecos están ocupados, la cantidad de finos es tan grande que posteriores adiciones fuerzan las partículas gruesas a separarse y el empaquetamiento empeora.

Si por el contrario, se parte de un sistema formado exclusivamente por partículas finas, los grupos de partículas y los huecos creados entre ellas son eliminados y sustituidos por partículas de mayor tamaño. Debido a que las partículas grandes son compactas, se produce un aumento de la densidad del sistema como resultado de la sustitución de los huecos formados entre las partículas pequeñas por partículas grandes. El aumento de la compacidad del sistema continua hasta que las partículas grandes entran en contacto unas con otras.

El punto de corte entre las dos rectas corresponde a la fracción óptima de partículas gruesas necesaria para que el sistema alcance la mínima porosidad.

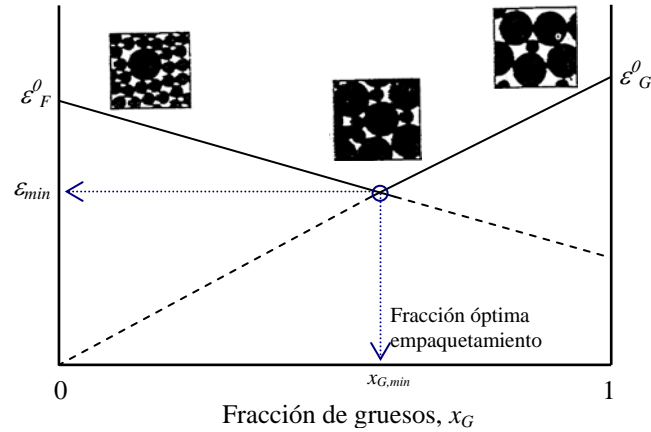


Figura 10. Variación de la porosidad del empaquetamiento de partículas con la fracción de gruesos.

De lo expuesto anteriormente, se concluye que la porosidad de un empaquetamiento de mezclas binarias de partículas, va a depender tanto de las fracciones volumétricas de cada tipo de partículas empleadas, como del ratio entre sus diámetros. El modelo de mezclas lineal ha sido usado en numerosos trabajos para el caso de mezclas binarias en las que la diferencia de tamaños es muy grande y el ratio de tamaños finos/gruesos tiende a cero, $\delta = d_F/d_G \rightarrow 0$. En este caso, la porosidad global se puede expresar como el producto de las porosidades fraccionales (Dias et al., 2004):

$$\varepsilon = \varepsilon_G \cdot \varepsilon_F \quad (\text{Ec. 38})$$

donde ε_G representa la fracción de poros de las partículas gruesas en el volumen total de la mezcla y ε_F es la fracción de poros de las partículas finas en el restante volumen hueco de la mezcla.

Ambas porosidades dependen de la fracción de partículas gruesas, x_G :

$$\varepsilon_G = 1 - (1 - \varepsilon) \cdot x_G \quad \text{para } \varepsilon_G \in [1, \varepsilon_G^0] \quad (\text{Ec. 39})$$

$$\varepsilon_F = \frac{\varepsilon}{1 - (1 - \varepsilon) \cdot x_G} \quad \text{para } \varepsilon_F \in [1, \varepsilon_F^0] \quad (\text{Ec. 40})$$

Combinando las ecuaciones Ec. 38, Ec. 39 y Ec. 40 se pueden obtener las expresiones que relacionan la porosidad del sistema de partículas con la fracción de gruesos:

$$\varepsilon = \varepsilon_F^0 \cdot \left(\frac{1 - x_G}{1 - x_G \cdot \varepsilon_F^0} \right) \quad \text{para } x_G \in [0, x_{G,\min}] \quad (\text{Ec. 41})$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1 - \varepsilon_G^0}{x_G} \quad \text{para } x_G \in [x_{G,\min}, 1] \quad (\text{Ec. 42})$$

donde ε_F^0 y ε_G^0 son las porosidades correspondientes al sistema de partículas finas y gruesas respectivamente.

La fracción óptima de gruesos que proporciona la mínima porosidad de la mezcla se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$x_{G,\min} = \left(\frac{1 - \varepsilon_G^0}{1 - \varepsilon_F^0 \cdot \varepsilon_G^0} \right) \quad (\text{Ec. 43})$$

La transición al modelo real, en el que el ratio de tamaños, δ , es una variable a tener en cuenta, requiere el uso de funciones de corrección. De esta forma, la porosidad de una mezcla binaria será igual a la obtenida con las ecuaciones anteriores para $\delta \rightarrow 0$, multiplicada por la función de corrección $f(\delta, x_G)$:

$$f(\delta, x_G) = \exp(1,22264 \cdot x_G^{1/\sqrt{\delta}}) = \exp(1,22264 \cdot x_G^{\sqrt{d_G/d_F}}) \quad (\text{Ec. 44})$$

El valor de la fracción de empaquetamiento obtenido para cada sistema binario, corresponde con el límite de fluidez de la suspensión, al igual que sucede en el caso de sistemas de partículas monomodales (Shapiro and Probstein, 1992). Por lo tanto, en el caso de mezclas binarias de partículas, el límite de fluidez será siempre mayor que en el caso de partículas monomodales y la viscosidad de la suspensión, a un mismo contenido en sólidos, será menor debido a que las partículas pequeñas pueden moverse libremente entre los huecos dejados por las partículas grandes.

EMPAQUETAMIENTO DE PARTÍCULAS CON UNA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS CONTÍNUA

El empaquetamiento de partículas de mezclas polidispersas aumenta a medida que lo hace el número de componentes de distintos tamaños. Una distribución de tamaños ancha proporciona una densidad de empaquetamiento elevada, en comparación con una distribución de tamaños de partícula estrecha.

Para distribuciones de tamaños infinitamente anchas, la fracción de empaquetamiento estimada se encuentra entre 0,82 y 0,96. Estos valores son comparables con los empaquetamientos alcanzados en mezclas bimodales y trimodales con ratios de tamaño de partículas muy grandes. A medida que aumenta la anchura de la distribución, aumenta la fracción de empaquetamiento hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual no es posible alcanzar un empaquetamiento mejor.

Pueden mezclarse distribuciones de tamaños continuas para mejorar el empaquetamiento. Una mejora considerable requiere de distribuciones con tamaños medios de partícula muy diferentes. Si la distribución de tamaños de uno de los materiales es muy ancha, es posible que no se observe ninguna mejora en el empaquetamiento. En general, la distribución de tamaños del material fino debe ser más ancha que la del material grueso para obtener mejoras en la fracción de empaquetamiento. Existe una composición que proporciona el empaquetamiento óptimo, y que está formada mayoritariamente por el material que presenta una distribución de tamaños de partícula más ancha.

5 CIENCIA DEL PROCESADO COLOIDAL. NANOFUIDOS

5.1 Ciencia Coloidal

Se entiende por *ciencia coloidal* el estudio de los sistemas que contienen unidades cinéticas que son grandes en comparación con las dimensiones atómicas (Bergna and Roberts, 2006). Estos sistemas pueden ser aquellos en los que las partículas se mueven libremente en todas las direcciones, o pueden ser sistemas derivados, como coágulos o geles, en los que las partículas han perdido su movilidad entera o parcialmente, pero mantienen su individualidad.

El *estado coloidal de subdivisión* comprende partículas con un tamaño suficientemente pequeño para no verse afectadas por las fuerzas gravitacionales ($\leq 1 \mu\text{m}$) pero suficientemente grande para mostrar diferencias con respecto de las soluciones reales ($> 1 \text{nm}$). Las partículas coloidales pueden ser de naturaleza cristalina o amorfa.

Los *sistemas coloidales* se basan mayoritariamente en partículas muy pequeñas dispersas en una solución. Las partículas coloidales se encuentran distribuidas como una fase separada, la fase dispersa, dentro de otra sustancia, el dispersante o fase continua. En este sentido, los sistemas coloidales son sistemas heterogéneos.

CLASIFICACIÓN DE LAS MATERIAS COLOIDALES

Se denomina *sol* o *nanosol* a la dispersión estable de partículas sólidas coloidales de dimensiones nanométricas en un líquido. Estable, en este caso, significa que las partículas sólidas no sedimentan ni se aglomeran a una velocidad significativa.

Si el líquido es agua, la dispersión se conoce como *aquasol* o *hidrosol*. Si el líquido es un solvente orgánico, la dispersión se llama *organosol*.

En 1995, Choi, utilizo por primera vez el término *nanofluidos* para designar a los fluidos con nanopartículas en suspensión (Choi, 1995).

El término *gel* se aplica a los sistemas constituidos por un esqueleto sólido continuo formado por partículas coloidales o polímeros encerrando una fase líquida continua.

El secado de un gel por evaporación bajo condiciones normales resulta en un gel seco denominado *xerogel*. Los xerogeles obtenidos de esta manera reducen su volumen en un factor de 5 – 10 con respecto del gel húmedo como resultado de la presión ejercida por la tensión capilar del líquido.

Un *aerogel* es un tipo especial de xerogel en el que el líquido se elimina de forma que no se produzca colapso o cambio en la estructura a medida que se produce la extracción de la fase líquida.

Un *aerosol* es una dispersión coloidal de partículas en un gas. Los óxidos pirogénicos, también conocidos en el caso de la sílice como aerosoles, son polvos obtenidos a partir de un precursor por condensación de una fase vapor a alta temperatura.

Los geles secos obtenidos por dispersión de aerosoles en agua y posterior secado se conocen como *aerosilogeles*.

ESTABILIDAD COLOIDAL

Las suspensiones acuosas de partículas de tamaño comprendido entre 5–100 nm son de gran interés en muchas aplicaciones debido a que una de sus principales características es que pueden aguantar durante periodos de tiempo muy prolongados sin que se produzca una sedimentación significativa o una pérdida de estabilidad (Bergna and Roberts, 2006).

El término *estabilidad* en ciencia coloidal es usado no sólo en el sentido termodinámico sino también en un sentido estrictamente coloidal. “*Coloidalmente estable*” implica que las partículas sólidas no sedimentan ni se agregan a una velocidad significativa. Las suspensiones pierden su estabilidad por agregación de las partículas coloidales. Éstas pueden unirse o agregarse por gelificación, coagulación o floculación.

Existe una diferencia básica entre la gelificación y la coagulación o floculación. Ambos implican la unión de partículas coloidales y la formación de redes tridimensionales. Pero cuando un sol se gelifica, en primer lugar se vuelve viscoso y posteriormente se vuelve rígido ocupando todo el volumen inicialmente ocupado por el sol. En cambio, cuando un sol se coagula o flocula, se forma un precipitado. La forma en que las partículas coloidales se agregan o unen se puede distinguir de la siguiente manera:

- **Gelificación:** las partículas se unen en cadenas ramificadas que ocupan todo el volumen del sol y por tanto, no hay aumento de la concentración en ninguna región macroscópica del medio. Todo el medio se vuelve viscoso y luego se solidifica debido a la formación de una red coherente de partículas que, por acción capilar, retiene el líquido.
- **Coagulación:** las partículas se juntan en grupos relativamente compactos en los cuales la concentración es mayor que en el sol original de manera que los coágulos sedimentan en forma de precipitado relativamente denso. Una manera simple de diferenciar un precipitado y un gel es que el precipitado incluye sólo una parte del líquido en el cual se ha formado.
- **Floculación:** las partículas se mantienen unidas por puentes formados por el agente floculante que son lo suficientemente largos para que la estructura de agregados permanezca abierta y voluminosa.

Estas diferencias son apreciables principalmente en soles. En mezclas concentradas se puede distinguir un gel, el cual es rígido, pero no entre una suspensión coagulada y una floculada. La diferencia entre un sol, un gel y un precipitado se puede ver en la Figura 11.

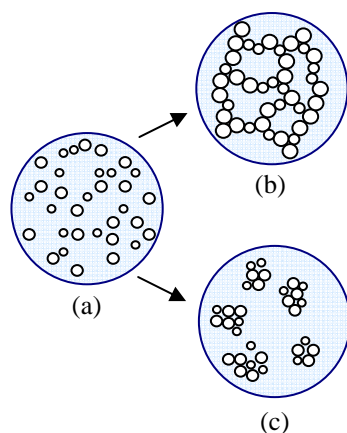


Figura 11. (a) Sol, (b) gel y (c) floculación y precipitación.

5.1.1 Determinación de la estabilidad coloidal. Teoría DLVO

En 1941, Derjaguin y Landau dieron explicación a muchos de los fenómenos complejos implicados en la estabilidad de los agregados en base a las fuerzas de interacción entre partículas coloidales: fuerzas de atracción de Van der Waals y fuerzas de repulsión electrostática. En 1948 Verwey y Overbeek publicaron una teoría de estabilidad de coloides, cuyas ideas eran virtualmente idénticas a las de los autores anteriores. Como suma de los dos trabajos nace la teoría clásica conocida como **teoría DLVO** (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) que analiza la estabilidad de suspensiones coloidales a partir de las interacciones entre las superficies de las partículas en un medio, considerando la energía de interacción de las mismas.

Las fuerzas presentes en una suspensión pueden ser hidrodinámicas, coloidales, gravitacionales, inerciales, electroviscosas o fuerzas provocadas por efectos térmicos. En el rango de tamaños comprendido dentro del estado coloidal de subdivisión el ratio superficie/volumen es extremadamente elevado, y por lo tanto todas las propiedades relacionadas con la superficie se acentúan considerablemente de forma que las interacciones se ven dominadas por fuerzas de corto alcance como las de atracción de Van der Waals y las fuerzas superficiales. La ordenación de las partículas en una dispersión coloidal, y por tanto la respuesta mecánica, viene determinada por la naturaleza de las fuerzas de interacción (Bergna and Roberts, 2006; Chen et al., 2007, Quemada and Berli, 2002).

Siguiendo la teoría DLVO, el potencial total de interacción es la suma de las fuerzas de atracción y las de repulsión:

- Las **fuerzas de atracción** se representan siempre por las fuerzas de Van der Waals de corto alcance.
- Las **fuerzas repulsivas** provienen de interacciones electrostáticas, estéricas o por capas de hidratación. En general las interacciones electrostáticas son importantes en sistemas acuosos, mientras que las interacciones estéricas son también efectivas en sistemas no acuosos. La teoría clásica únicamente tiene en cuenta la contribución electrostática a las fuerzas de repulsión.

ATRACCIÓN DE VAN DER WAALS

Las fuerzas de atracción se representan siempre por las fuerzas de Van der Waals de corto alcance. Tienen su origen en interacciones dipolo-dipolo inducido que dependen de la distancia y de la naturaleza de los átomos. Esta fuerza es proporcional al valor de la constante de Hamaker, la cual es propia de cada sistema. Esta constante es siempre positiva para dos partículas idénticas y por tanto, la interacción es siempre atractiva (Carty, 1994, Quemada and Berli, 2002).

Las fuerzas de Van der Waals empiezan a ser importantes cuando la separación entre las partículas es diez veces inferior a su tamaño. Cuando las partículas se aproximan debido al movimiento browniano y se sitúan a una distancia inferior, éstas se atraen y el sistema se aglomera.

Para evitar que lleguen a formarse aglomerados es necesario impedir que las partículas entren en contacto. Esto se consigue provocando la aparición en el sistema de fuerzas repulsivas de mayor magnitud y alcance que las atractivas de forma que mantengan las partículas alejadas unas de otras en la medida de lo posible.

REPULSIÓN ELECTROSTÁTICA

Las interacciones electrostáticas entre partículas se deben a la aparición de cargas superficiales. Entre los mecanismos de generación de cargas se encuentran la ionización de grupos ácido o básico, la solución de iones o las sustituciones isomorfas.

Muchas de las propiedades importantes de los sistemas coloidales se determinan directa o indirectamente a partir de la carga eléctrica de las partículas (Hunter, 1988). Cuando las partículas se desplazan, éstas lo hacen junto con la capa de líquido que las rodea, la cual define un plano de cizalla. Este plano se define como la superficie imaginaria próxima a la superficie sólida dentro de la cual el fluido está estacionario. Todo el material contenido dentro de esta envolvente constituye la unidad cinética de forma que la partícula se mueve junto con parte de líquido que la rodea y la carga que contiene. Las medidas de movilidad electroforética proporcionan una medida de la carga neta de las partículas.

El análisis de las fuerzas que actúan sobre el sólido o el líquido puede llevarse a cabo en términos de carga o de potencial electrostático. Si se opta por el segundo caso, se obtiene el potencial medio en el plano de cizalla. Este potencial se conoce como *potencial zeta* y es proporcional a la carga superficial de las partículas. El valor del potencial zeta se determina a partir de la movilidad electroforética de las partículas cuando son sometidas a la acción de un campo eléctrico.

La distribución de potenciales determina la energía de interacción entre las partículas y es, en muchos casos, responsable de la estabilidad de la suspensión contra la coagulación. Cuando se aproximan partículas cargadas con cargas del mismo signo se produce una repulsión electrostática entre ellas proporcional al valor de la carga, que las mantiene separadas evitando la formación de agregados de partículas que desestabilizan el sistema. El potencial zeta es de utilidad para evaluar las fuerzas de repulsión eléctricas entre partículas en suspensión debidas a su densidad de carga y potencial (Chen et al., 2007).

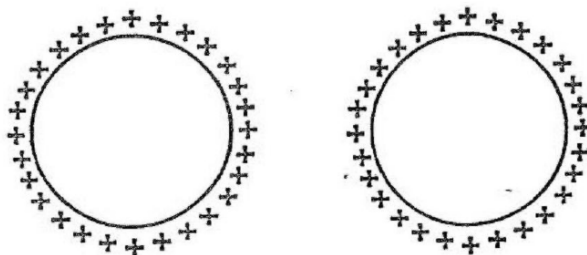


Figura 12. Repulsión electrostática: aparición de cargas superficiales.

REPULSIÓN ESTÉRICA

La repulsión estérica es el resultado de la adsorción de cadenas poliméricas y/o surfactantes que se extienden hacia el interior del medio suspensionante impidiendo la aproximación de unas partículas a otras (Carty, 1994). Es una fuerza altamente repulsiva pero de menor alcance que la fuerza electrostática. Depende del número de sitios activos sobre las partículas y del número y posición de los grupos funcionales sobre el polímero, de las interacciones competitivas entre el solvente y otras cadenas de polímero y de la adsorbabilidad de las moléculas de solvente y otros iones en solución.

La repulsión se manifiesta en el momento en que las capas de polímero entran en contacto y empiezas a comprimirse. Un mayor espesor de polímero implica que la repulsión se produce a distancias mayores, mientras que a igualdad de espesor la repulsión es más intensa cuanto más densa sea la capa polimérica.

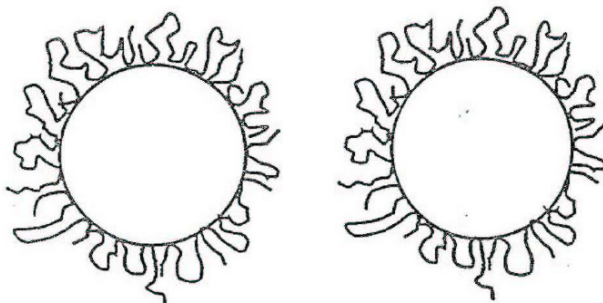


Figura 13. Repulsión estérica: adsorción de cadenas poliméricas.

REPULSIÓN POR HIDRATACIÓN

La estabilización por hidratación es resultado de la fuerte repulsión causada por las fuerzas de hidratación entre partículas en un líquido. Es conocido que alrededor de las superficies hidrófilas en un líquido, existen capas de hidratación con una estructura molecular especial, diferente de la de la masa líquida (Song and Peng, 2005). El espesor de las capas de hidratación depende de la atracción de la superficie por las moléculas del líquido. Cuanto mayor sea la atracción mayor será el espesor de la capa hidratada.

Si dos partículas se aproximan suficientemente la una a la otra, las capas de hidratación empiezan a superponerse generando una fuerza repulsiva no electrostática que evita que se aproximen. Cuanto mayor sea el espesor de la capa hidratada mayor será la fuerza repulsiva produciendo una mayor estabilidad.

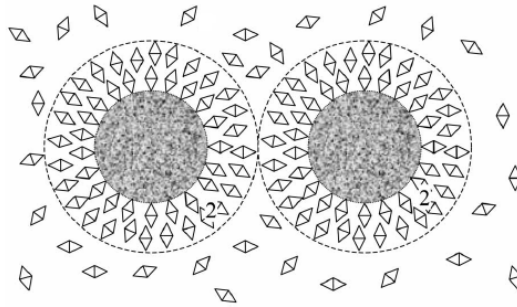
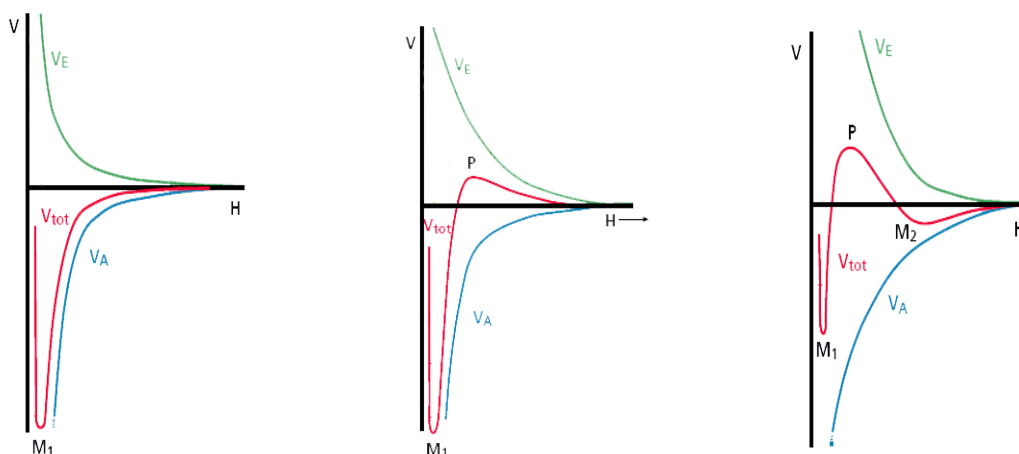


Figura 14. Repulsión por hidratación.

La magnitud relativa de todas las interacciones gobierna la estabilidad de las suspensiones así como su comportamiento reológico (Carty, 1994; Quemada and Berli, 2002; Chen et al., 2007). Cuando dos partículas se aproximan, debido a su movimiento aleatorio, en el momento en que se encuentren a una distancia inferior a aquella para la cual la atracción de Van der Waals es efectiva, permanecerán unidas a no ser que exista otra fuerza que lo impida (Figura 15a). Según la teoría clásica DLVO, esta fuerza es la fuerza de repulsión electrostática, la cual genera en el potencial total de interacción una barrera energética (Figura 15b,c). La teoría clásica se amplía para incluir el resto de interacciones repulsivas (estérica, por hidratación...) presentes en el sistema, y que contribuyen al incremento de dicha barrera. Las partículas permanecerán a una distancia de separación para la cual la energía total de interacción es mínima (Punto M_1). Para que la dispersión sea buena, el mínimo debe encontrarse a una separación tal que no exista atracción, y de forma que una aproximación de las partículas implique superar la barrera de potencial (Punto M_2). Si las partículas poseen suficiente energía cinética para superar esta barrera, se producirá la coagulación, mientras que en caso contrario las partículas permanecerán en suspensión. Cuanto mayor sea esta barrera, mayor será la estabilidad de las suspensiones. El pH y la fuerza iónica del medio son los factores que afectan a la magnitud relativa de fuerzas de atracción y repulsión.



V_A : Atracción de Van der Waals; V_E : Repulsión electrostática; $V_{tot} = V_A + V_E$

(a)

(b)

(c)

Figura 15. Potencial total de interacción: (a) Suspensión no estabilizada, (b) Suspensión poco estabilizada, (c) Suspensión bien estabilizada.

5.1.2 Factores que afectan a la estabilidad coloidal

INFLUENCIA DEL PH

La carga superficial que adquieren las partículas al introducirlas en medio acuoso, depende del pH de dicho medio. Para cada sustancia química existe un pH al cual el valor de carga superficial de la partícula es cero. Este pH se conoce como *punto de carga cero (pzc)*. Sin embargo, la carga que se mide es la carga en el plano de cizalla. Se denomina *punto isoeléctrico (IEP)* al pH para el cual la carga y el potencial en el plano de cizalla (potencial zeta) vale cero (Hunter, 1988). La disminución o aumento del pH con respecto a este valor establecido, provoca la adsorción de hidrogeniones o de hidroxilos, adquiriendo las superficies carga positiva o negativa respectivamente, tal y como se muestra en la Figura 16.

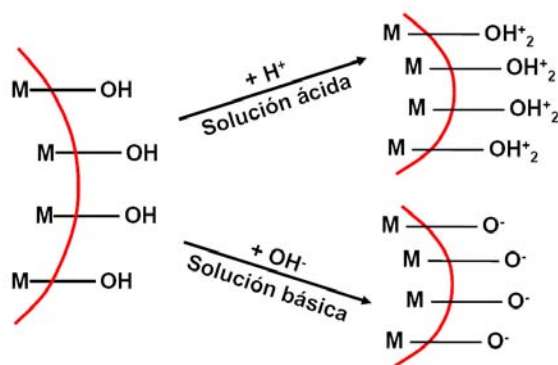


Figura 16. Ionización de superficies por modificaciones de pH (Carty, 1994).

Superficies altamente cargadas, provocan un dominio de las fuerzas de repulsión electrostática sobre las de atracción, aumentando la barrera energética que impide que las partículas se aglomeren. Por lo tanto, cuando mayor sea la diferencia entre el pH del medio y el pH correspondiente al punto isoeléctrico del sistema, mayor será la estabilidad del mismo.

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE ELECTROLITOS

Cuando la superficie de las partículas se encuentra cargada, dicha carga se ve modificada por la presencia de electrolitos y el correspondiente aumento de la fuerza iónica del medio, I :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{Ec. 45})$$

donde c_i es la concentración del ión i , y z_i es su carga iónica.

Al introducir un electrolito en una suspensión de partículas cargadas, los contraiones se distribuyen alrededor de las mismas formando una doble capa consistente en una capa interna y una capa difusa (Carty, 1994; Chen et al., 2007). En la capa interna (capa de Stern), los contraiones se encuentran adsorbidos sobre la superficie de las partículas como consecuencia de intentar alcanzar el estado de menor energía eléctrica (Figura 17). Sin embargo, el estado de menor energía termodinámica es aquel en que la concentración de iones es la misma en todos los puntos del sistema, de forma que como resultado de los dos efectos opuestos, se forma una capa difusa de iones

débilmente enlazados. Cerca de la superficie habrá un exceso de carga, que se va uniformando a medida que se aleja de la superficie.

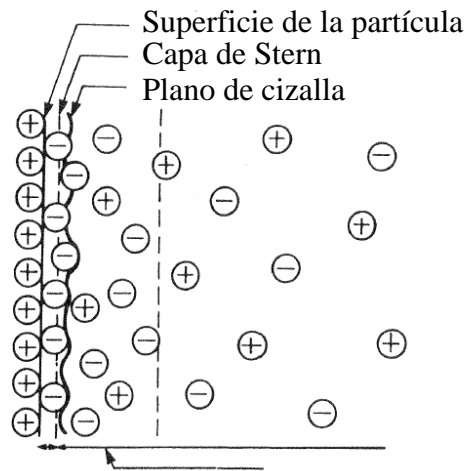


Figura 17. Formación de la doble capa eléctrica (Carty, 1994).

Cuando las dobles capas de dos partículas se solapan, el potencial eléctrico es más alto de lo normal ya que en esa zona hay una distribución aniónica y catiónica superior a la de equilibrio. El sistema reacciona generándose una presión osmótica que hace que las partículas se repelan.

El espesor de esta doble capa, κ^{-1} , es inversamente proporcional a la fuerza iónica del medio, de forma que al aumentar la concentración de electrolito la capa se comprime:

$$\kappa^{-1} = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{F^2 \sum c_i z_i^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{F^2 2I} \right]^{1/2} \quad (\text{Ec. 46})$$

Esta disminución del espesor de la doble capa con la fuerza iónica del medio, supone que su efecto se nota a distancias más cortas de forma que la repulsión eléctrica no es capaz de contrarrestar la atracción de Van der Waals formándose aglomerados. Por tanto, un aumento de la concentración de iones en el medio supone la disminución de la barrera de potencial y la formación de aglomerados que desestabilizan la suspensión.

Sin embargo, la reducción de espesor de la doble capa provocado por la presencia de electrolitos, hace que disminuya el volumen efectivo de las partículas y que la suspensión se comporte como si estuviera más diluida (Amiri et al., 2009). En este caso, la presencia de sal es positiva siempre que no afecte al potencial total de interacción y a la barrera energética.

Por otra parte, el valor del potencial zeta depende de la presencia de electrolitos ya que éstos ejercen un efecto de apantallamiento sobre las cargas superficiales de las partículas disminuyendo su potencial eléctrico (Chen et al., 2007). Sin embargo, el punto isoeléctrico es independiente de la concentración de electrolitos, ya que para este valor de pH las partículas no están cargadas y no hay adsorción selectiva de iones sobre su superficie.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN SÓLIDOS

La ordenación de las partículas en el sistema depende del espacio ocupado por ellas en relación con el volumen total. Por tanto, el parámetro clave para caracterizar la microestructura es la fracción volumétrica de sólidos, ϕ (Quemada and Berli, 2002).

A bajos contenidos en sólidos, la distancia media entre las partículas es grande en comparación con el radio de las mismas. En este caso, las partículas son capaces de desplazarse libremente a través del medio conducidas por las fuerzas Brownianas. Este régimen se considera como el límite diluido. A medida que la fracción volumétrica aumenta, las interacciones hidrodinámicas así como la probabilidad de colisión entre las partículas se vuelven importantes, favoreciendo los procesos de agregación. A contenidos en sólidos más elevados, las suspensiones coloidales presentan una transición de fase termodinámica. A estos niveles de concentración el movimiento de las partículas individuales se encuentra fuertemente constreñido debido a la presencia de las partículas vecinas.

En suspensiones estabilizadas electrostáticamente, si éstas se encuentran diluidas las fuerzas de repulsión creadas pueden ser suficientes para mantener las partículas alejadas. Sin embargo, cuando la suspensión esta concentrada, la falta de espacio hace que esta repulsión pueda no ser suficiente para evitar la aglomeración, formándose un gel muy repulsivo. En esto casos una pequeña adición de sal puede ser favorable ya que disminuye la carga neta de las partículas.

MAPAS DE ESTABILIDAD

Los mapas de estabilidad (Figura 18) determinan las regiones en las que un sistema se comporta como una suspensión estable (comportamiento como líquido) y aquellas en que se comporta como una suspensión formada por agregados de partículas (comportamiento como gel) en función del pH y la concentración de electrolito (Carty, 1994).

Alrededor del punto isoelectrico (IEP), donde las partículas no están cargadas y no existe repulsión electrostática, se formará un gel independientemente de la concentración de electrolito. Para pHs donde las partículas se encuentran cargadas, las suspensiones pasan de comportarse como un líquido a hacerlo como un gel al aumentar la concentración de sal. Esto se debe a que, como ya se ha dicho anteriormente, el espesor de la doble capa disminuye, disminuyendo la repulsión electrostática en favor de la atracción de Van der Waals.

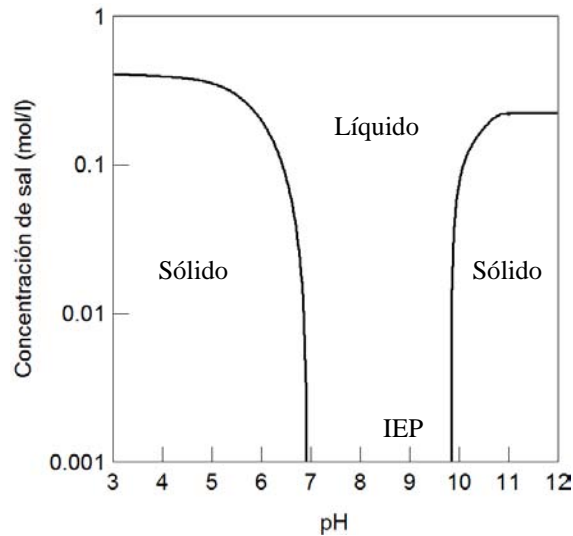
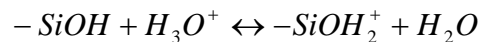


Figura 18. Mapa de estabilidad para Alúmina (IEP=8.9) (Carty, 1994).

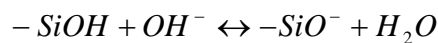
5.2 Sistema SiO₂ – Agua

Para el caso concreto del sistema formado por sílice dispersa en agua, el punto isoeléctrico se encuentra alrededor de 3.5. Cuando se modifica el pH con respecto a este valor, los grupos silanol neutros (-SiOH) presentes en la superficie de las partículas se ionizan dando lugar a especies cargadas de la siguiente manera (Bergna and Roberts, 2006; Chen et al., 2007):

- pH < 3.5: las partículas adquieren carga positiva:



- pH = 3.5: las partículas no presentan cargas
- pH > 3.5: las partículas adquieren carga negativa:



Según la teoría clásica DLVO, que sólo considera las fuerzas de atracción de Van der Waals y la repulsión electrostática, a pHs ácidos próximos al punto isoeléctrico las suspensiones deben ser inestables, mientras que a pHs básicos debe suceder todo lo contrario. Se ha demostrado que el potencia zeta aumenta al incrementar el pH por encima del punto isoeléctrico y disminuye con la adición de sal como era de esperar (Paik et al., 2005; Chen et al., 2005; Bergna and Roberts, 2006; Chen et al., 2007; Pacek et al., 2007; Amiri et al., 2009). Sin embargo existe cierta estabilidad a pHs bajos, próximos al punto isoeléctrico, que contradicen la teoría clásica. Esta estabilidad anormal proporciona la evidencia de que existe otra fuerza repulsiva de corto alcance no considerada en la teoría clásica DLVO. Esta fuerza es consecuencia de la hidratación de las partículas debido a la capacidad de los grupos silanol de formar puentes de hidrógeno con el agua. Esta capa de agua entre las partículas actúa de repulsión estérica estabilizando las suspensiones. Esta fuerza, añadida al hecho de que la constante de Hamaker para el sistema de SiO₂ es muy pequeña ($A_{eff} = 6,3 \cdot 10^{-21}$ J) hace que la atracción de Van der Waals sea débil y predomine la repulsión.

Considerando la fuerza de hidratación, el potencial total de energía de interacción será la suma de la fuerza de atracción (Van der Waals) más las dos fuerzas de repulsión (electrostática e hidratación).

En medio acuoso, donde las partículas se encuentran estabilizadas electrostáticamente, las interacciones a una concentración dada pueden modificarse cambiando el pH de la suspensión, la fuerza iónica del medio o el tamaño de partícula.

INFLUENCIA DEL pH

Al modificar el pH de las suspensiones, se modifican las fuerzas presentes en las mismas y el potencial total de interacción, tal y como se ha explicado en el apartado 5.1.2. En el caso en que se está trabajando se pueden distinguir dos comportamientos (Bergna and Roberts, 2006; Paik et al., 2005; Chen et al., 2005; Chen et al., 2007; Pacek et al., 2007; Amiri et al., 2009; Ding et al., 2009):

- A **pHs ácidos** los cuales se encuentran próximos al punto isoelectrico, la colisión de dos partículas de sílice con una carga suficientemente baja en la superficie hace que entren en contacto y se formen enlaces siloxano, manteniendo las partículas unidas. Sin embargo, las suspensiones no son completamente inestables ya que predomina la repulsión por hidratación sobre la atracción de Van der Waals. Las capas de hidratación son las encargadas de mantener las partículas alejadas unas de otras evitando su unión.
- A **pHs básicos**, el aumento de la carga superficial de las partículas y el predominio de la fuerza de repulsión electrostática hace que entre las partículas no se produzcan apenas colisiones disminuyendo la agregación.

El potencial zeta varía en el mismo sentido que las cargas de forma que a pHs ácidos es próximo a cero mientras que la adición de una base resulta en un aumento rápido a medida que los grupos SiO^- aparecen.

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE ELECTROLITOS

La acción de introducir un electrolito en una suspensión coloidal de sílice depende del pH del medio (Iler, 1979; Bergna and Roberts, 2006; Chen et al., 2007; Amiri et al., 2009):

- A **pHs ácidos** próximos al punto isoelectrico donde las partículas no se encuentran cargadas, la adición de un electrolito ejerce poca influencia en la velocidad de agregación de las partículas.
- A **pHs básicos** donde las partículas se encuentran cargadas negativamente, la adición de una sal hace que los cationes se adsorban sobre la superficie neutralizando las cargas superficiales y disminuyendo la repulsión. Además, el incremento de la concentración de sal hace que disminuya el espesor de la doble capa formada favoreciendo la agregación. Como suma de ambos efectos, la repulsión electrostática es menos intensa y hace notar más tarde. El resultado de la adición de sal a una suspensión diluida es la coagulación y precipitación.

En la Figura 19 se representa el tiempo de gelificación de las suspensiones de sílice en función del pH teniendo en cuenta la ausencia o presencia de sal. Un mayor tiempo implica que la suspensión tarda más en perder sus cualidades de líquido y por tanto es más estable.

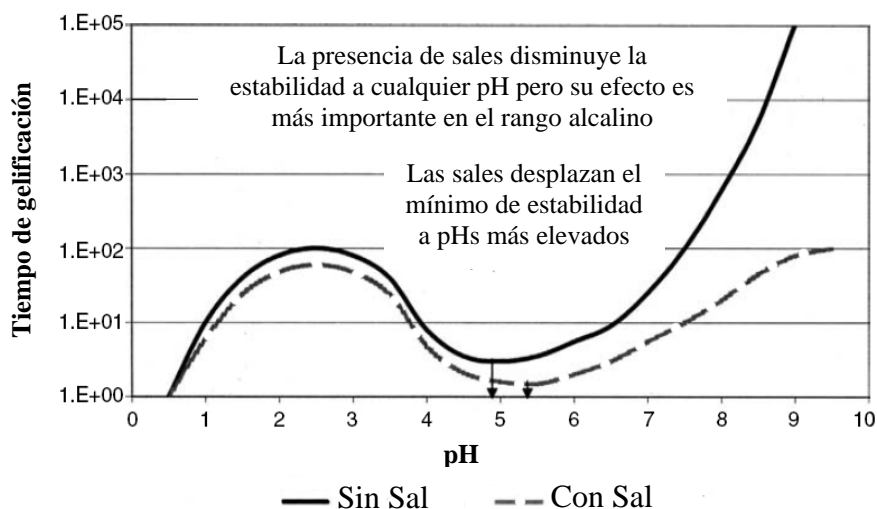


Figura 19. Efecto del pH y la adición de sal en la estabilidad de suspensiones coloidales de sílice (Bergna and Roberts, 2006).

Se ha demostrado que para concentraciones bajas de sal, la fuerza iónica del medio no influye en la fuerza de repulsión por hidratación, manteniéndose constante para valores entre 0 y 0,2 M (Chen et al., 2007). Por tanto, la adición de concentraciones bajas de sal puede resultar favorable ya que disminuye el volumen efectivo de las partículas manteniendo la repulsión por hidratación que domina sobre la fuerza de atracción.

En el caso en que la concentración de sal sea elevada, además de los efectos descritos anteriormente a pH básico, ésta puede formar enlaces puente entre partículas (Iler, 1979). El mecanismo es el siguiente: el catión monovalente (comúnmente sodio), en solución, se rodea por los átomos de oxígeno de seis moléculas de agua de hidratación. Cuando un ión sodio se adsorbe sobre la superficie de una partícula de sílice, uno o más de los átomos de oxígeno del agua de hidratación son desplazados por los oxígenos de los grupos silanol de la superficie, los cuales se unen directamente al sodio. Si esto sucede, a altas concentraciones de ión sodio por encima de la concentración crítica de coagulación una o más de las moléculas de agua unidas aún al sodio son desplazadas por los grupos silanol de la superficie de una segunda partícula. El ión sodio actúa por tanto como puente entre dos partículas de sílice tal y como se ve en la Figura 20.

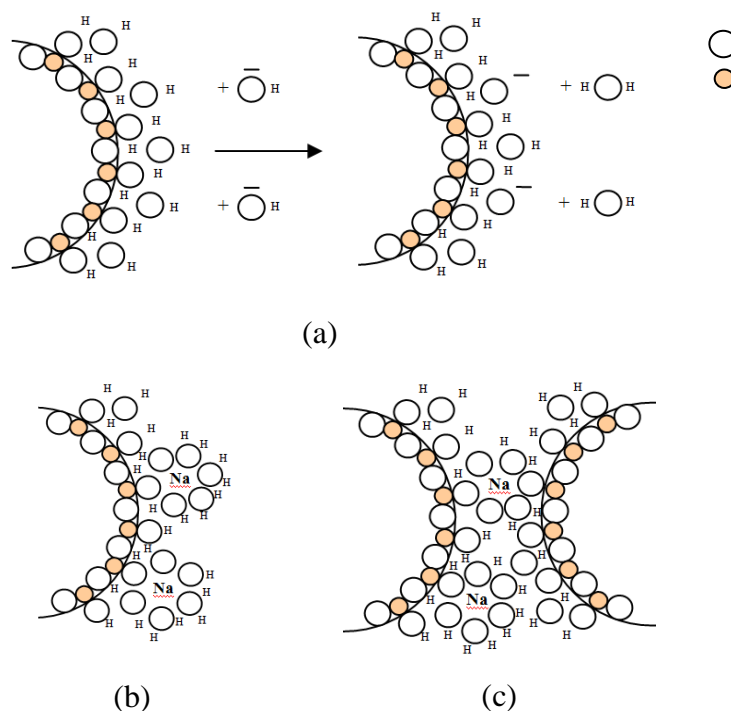


Figura 20. Unión de partículas de sílice por cationes puente. (a) Ionización de los grupos silanol, (b) adsorción de cationes y neutralización de cargas, (c) unión entre partículas (Iler, 1979).

La relación de magnitudes de todas las interacciones descritas gobierna la estabilidad de las suspensiones así como su comportamiento reológico y propiedades. En general, las condiciones que conducen a una mayor estabilidad del sistema SiO₂-H₂O son elevado pH y baja o nula presencia de electrolitos.

5.3 Dispersión de Nanopartículas en un Líquido

En la mayoría de las aplicaciones industriales las nanopartículas se procesan en forma de suspensión y la calidad del producto final depende de las propiedades de estas suspensiones caracterizadas por el tamaño y forma de las partículas y su morfología. Por lo tanto, las nanopartículas que son suministradas normalmente en forma de polvo seco, tienen que ser dispersadas en diferentes medios hasta alcanzar una suspensión homogénea y estable. Debido a las fuerzas intensas de Van der Waals, casi todas las nanopartículas se encuentran en forma de aglomerados secos con una dimensión mucho mayor que la de las partículas primarias. Por lo tanto, durante la dispersión es esencial que los grandes agregados, presentes en el polvo seco, se rompan en las nanopartículas primarias o en micro-agregados de tamaño determinado (Pacek et al., 2007; Ding and Pacek, 2008).

El proceso por el cual las partículas son dispersadas en el líquido juega un papel importante en las propiedades finales. La dispersión y desaglomeración de nanopartículas en líquidos depende de la energía y el tiempo del tratamiento y puede llevarse a cabo en baños de ultrasonidos (Amiri et al., 2009; Chen et al., 2005, 2007; Fisher et al., 2001; Lee et al., 2008), sondas de ultrasonidos (Fazio et al., 2008; Paik et al., 2005; Santacruz et al., 2008), agitadores magnéticos, “agitadores de alta cizalla” (Ding and Pacek, 2008), molinos de bolas y homogeneizadores.

Al comparar varios procedimientos de dispersión de nanopartículas en agua se observa como el tratamiento con sondas de ultrasonidos es el más efectivo de todos (Pastoriza-Gallego et al., 2009; Petzold et al., 2009; Santacruz et al., 2008) (Figura 21). La dispersión preparada por agitación magnética no es capaz de romper los agregados, que llegan a ser de varios micrómetros; mientras que el tratamiento con un turbodesleidor genera agregados de menor tamaño. Finalmente, la aplicación de ultrasonidos de gran intensidad reduce de forma considerable el tamaño de los agregados. Sin embargo, aún en el caso de suspensiones bien dispersas, el tamaño final de partícula es muy superior al tamaño primario.

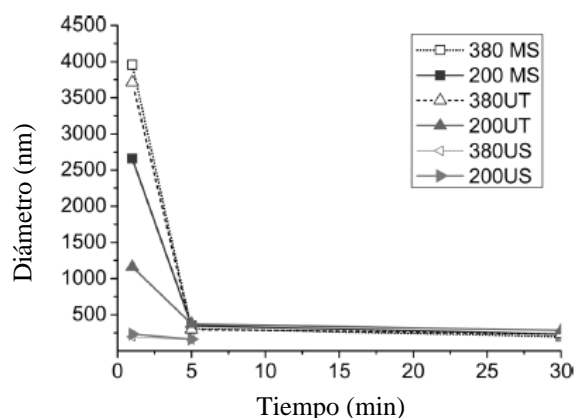


Figura 21. Tamaño medio de partícula obtenido para diferentes tipos de tratamiento en función del tiempo. Símbolos llenos: Aerosil 200, símbolos huecos: Aerosil 380. MS: agitador magnético, UT: turbodesleidor, US: sonda de ultrasonidos (Petzold et al., 2009).

El tiempo necesario para alcanzar un determinado grado de dispersión depende también del tipo de tratamiento utilizado y de la energía que aplica cada uno de ellos (Figura 21). Así pues, en el caso de los turbodesleidores y los agitadores magnéticos, el tamaño de partícula se modifica de forma importante durante los primeros cinco minutos. A partir de este momento dejan de producirse cambios significativos. En cambio, en el caso de las sondas de ultrasonidos altamente energéticas, el tiempo necesario para que la dispersión sea completa y reproducible es mucho menor, manteniéndose prácticamente invariable el tamaño de agregados a partir del primer minuto de tratamiento (Petzold et al., 2009).

Las cinéticas de desaglomeración se ven afectadas por las condiciones hidrodinámicas, así como por las propiedades físicas de las nanopartículas, por la composición química y por el pH del medio, tal y como se ha comentado anteriormente.

Sin embargo, una vez cesa la aplicación del tratamiento, las partículas tienden a reaglomerarse debido a las fuerzas de Van der Waals presentes. Éstas hacen que al entrar en contacto las partículas, debido a su movimiento Browniano, se unan formando aglomerados de mayor tamaño.

Por lo tanto, una vez concluido el proceso de dispersión es necesario estabilizar las suspensiones si se desea que las partículas se mantengan separadas unas de otras durante un tiempo prolongado. Para ello hay que recurrir a la estabilización electrostática o estérica tal y como predice la teoría DLVO. En general, la estabilización electrostática es preferible en sistemas acuosos, mientras que la estabilización estérica es más utilizada en sistemas no acuosos.

En el sistema formado por sílice nanométrica en agua se ha demostrado que la adición de surfactantes o polímeros puede estabilizar el sistema de forma estérica tal y como describe la teoría DLVO extendida. Sin embargo, en algunos casos la adición de un surfactante puede provocar la floculación de un sistema estable como sucede con el óxido de polietileno, PEO.

Se ha demostrado que la adición de distintos surfactantes a las suspensiones de sílice tiene un efecto de signo negativo en la dispersión de las partículas. En trabajos publicados ha sido estudiado el efecto de polivinilpirrolidona, PVP, dodecil sulfato sódico, SDS, y polietilenglicol, PEG en suspensiones de nanopartículas de sílice (Ding and Pacek, 2008). Tanto el SDS como el PVP disminuyen la velocidad de desaglomeración de las partículas, aumentando el tiempo necesario para la ruptura de los agregados secundarios, a cualquier pH. Sin embargo, el comportamiento reológico no se ve afectado manteniéndose newtoniano. El PEG, por otra parte, a $pH = 9$ no influye en la cinética de desaglomeración ni en el comportamiento reológico, pero a $pH = 4$ se produce una aglomeración de partículas primarias que provocan un cambio drástico en la viscosidad, que aumenta considerablemente, y el comportamiento reológico de la suspensión se vuelve pseudoplástico.

Como consecuencia, para dispersar y estabilizar partículas de sílice de tamaño nanométrico es preferible la estabilización electrostática que la estérica. En este sentido, la estabilización electrostática se consigue modificando el pH de la suspensión y la concentración de electrolitos presentes en la misma. Así pues, variando estos dos parámetros se pueden obtener suspensiones con distintos grados de estabilidad y de agregación.

5.4 Caracterización de Suspensiones Coloidales

El comportamiento reológico así como las propiedades físicas que caracterizan las suspensiones coloidales están directamente relacionados con el estado de agregación de las mismas y dependen, por tanto, de las variables que modifican el potencial total de interacción entre las partículas (pH y concentración de electrolito). Es por esto que, a partir de las medidas de todas las propiedades de las suspensiones de nanopartículas, se puede determinar el grado de estabilidad de las mismas y establecer las condiciones que proporcionan suspensiones estables con características adecuadas para su uso o aplicación.

Entre las propiedades de interés fácilmente analizables hay que destacar la viscosidad, los módulos elástico y viscoso, el potencial zeta, el tamaño de partícula o agregados y la transmisión/retrodispersión de luz de la muestra.

5.4.1 Viscosidad

El parámetro reológico utilizado por excelencia en el control de los líquidos es la viscosidad, que representa su resistencia al flujo, cuando éste se produce en régimen laminar y en condiciones estacionarias. La viscosidad, η , se define como la razón entre la tensión de cizalla aplicada a un fluido, σ , y el gradiente de velocidades que se establece en su seno, $\dot{\gamma}$, (Barnes et al., 1989).

Cuando dicha razón se mantiene constante, independientemente de la cizalla aplicada y del tiempo, se puede hablar de viscosidad en sentido estricto. Los fluidos con

este comportamiento se denominan *Newtonianos*, ya que dicha razón está representada por la ecuación de Newton:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 47})$$

Cualquier líquido que presente una desviación con respecto a este comportamiento, se conoce como no-Newtoniano. En estos fluidos la razón entre la tensión de cizalla y el gradiente de velocidad no se mantiene constante, denominándose viscosidad aparente. Los fluidos no-Newtonianos se pueden clasificar en pseudoplásticos, plásticos o dilatantes, dependiendo de los valores de las viscosidades extremas.

Si la viscosidad disminuye cuando se incrementa el gradiente de velocidad o la tensión de cizalla, el comportamiento es *pseudoplástico*. La curva representativa de la variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad indica que en el límite de bajos gradientes de velocidad (o cizalla) la viscosidad es constante, mientras que en el límite de altos gradiente, la viscosidad vuelve a ser constante pero a un nivel inferior. La ecuación que describe este comportamiento es la siguiente:

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (n < 1) \quad (\text{Ec. 48})$$

Un caso particular, es el de los *plásticos de Bingham*. Por definición, un plástico de Bingham no empieza a fluir hasta que se supera una tensión crítica de fluencia, σ_y . En consecuencia, la viscosidad inicial (gradiente de velocidad cero) es infinita, no existiendo la primera región de viscosidad constante a bajos gradientes. La ecuación del modelo de Bingham se expresa como:

$$\sigma = \sigma_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 49})$$

donde σ_y es la tensión crítica de fluencia y η_p la viscosidad plástica, ambos parámetros constantes para cada suspensión.

Cuando la viscosidad aumenta al aumentar la cizalla o gradiente de velocidad, se dice que el comportamiento de las suspensiones es *dilatante*. Es posible que el acto de deformar un material pueda causar un reordenamiento de su estructura de forma que aumente la resistencia al flujo al aumentar la cizalla. Para modelar este comportamiento se puede utilizar la misma ley potencial de las suspensiones pseudoplásticas, pero con un exponente mayor que la unidad:

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (n > 1) \quad (\text{Ec. 50})$$

Quemada (1998) definió un índice reológico, χ , cuyo valor controla y define el comportamiento de las suspensiones:

$$\chi = \pm \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 51})$$

donde η_0 y η_∞ son los valores asintóticos de la viscosidad a muy bajos y muy altos gradientes de velocidad respectivamente.

De acuerdo con este índice, las suspensiones se pueden clasificar de la forma que se indica en la Tabla 2:

Tabla 2. Comportamiento de las suspensiones en función del índice reológico.

ÍNDICE REOLÓGICO	COMPORTAMIENTO REOLÓGICO	RELACIONE DE VISCOSIDADES
$\chi = 0$	Plástico	$\eta_0 \rightarrow \infty$
$0 < \chi < 1$	Pseudoplástico	$\eta_0 > \eta_\infty$
$\chi = 1$	Newtoniano	$\eta_0 = \eta_\infty$
$1 < \chi < \infty$	Dilatante	$\eta_0 < \eta_\infty$

Para representar gráficamente el comportamiento de los materiales se utilizan las curvas de flujo o reogramas, en los que se representa la viscosidad en función del gradiente de velocidad o de la tensión de cizalla. En la Figura 22 se muestran los reogramas representativos de cada tipo de material:

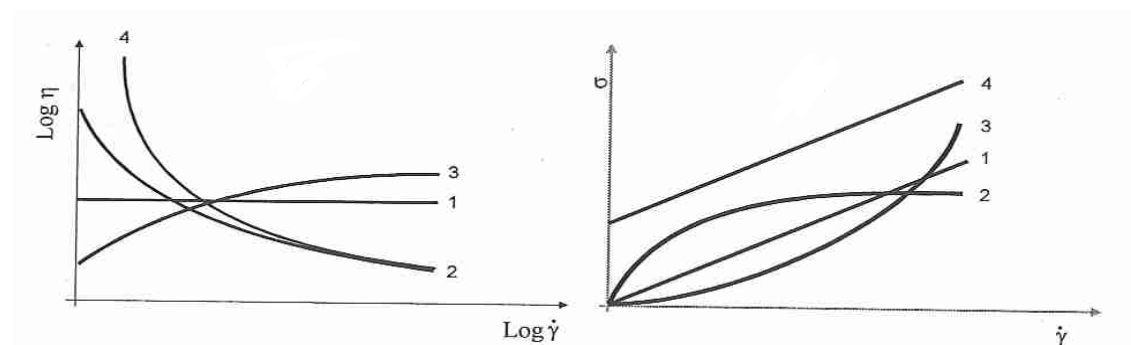


Figura 22. Curvas de flujo de un líquido (1) Newtoniano, (2) pseudoplástico, (3) dilatante y (4) plástico.

Para predecir las propiedades de flujo de las suspensiones, es necesario un conocimiento de los factores que controlan el comportamiento reológico. Estos factores incluyen interacciones termodinámicas (movimiento Browniano y fuerzas entre partículas) e interacciones fluido mecánicas (hidrodinámicas) (Rueb, 1994). Desafortunadamente, la relación entre las interacciones termodinámicas e hidrodinámicas no permite un tratamiento por separado de estos factores.

Entre las características que más influyen en el comportamiento reológico de las suspensiones se encuentran la fracción volumétrica de sólidos, la forma, tamaño y propiedades superficiales de las partículas, y las propiedades del fluido (Chen et al., 2007).

5.4.1.1 Comportamiento de suspensiones coloidales

Las propiedades reológicas de suspensiones concentradas se ven afectadas principalmente por las fuerzas coloidales entre partículas debido a la fuerte interacción entre ellas. Las fuerzas hidrodinámicas son también importantes, mientras que el movimiento Browniano es más significativo a bajas concentraciones (Chen et al., 2005).

El comportamiento reológico de suspensiones coloidales está relacionado con el potencial de interacción entre partículas, que a su vez condiciona el grado de estabilidad de las mismas. Así pues, una baja concentración de sal o un pH diferente del punto isoeléctrico generan una elevada barrera energética que se corresponde con una disminución del tamaño de los agregados que fluyen más fácilmente. Por lo tanto, la variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad presenta una forma que implica un comportamiento Newtoniano. La suspensión tiene una estructura aleatoria e isotrópica que no cambia significativamente con el gradiente de velocidad. Sin embargo, cuando el sistema se desestabiliza las partículas están tan próximas unas de otras que no se puede despreciar la influencia de las interacciones, dando lugar a la formación de aglomerados de forma que se produce una transición de comportamiento Newtoniano a pseudoplástico. (Quemada and Berli, 2002; Paik et al., 2005; Chen et al., 2005; Chen et al., 2007; Amir et al., 2009). Al mismo tiempo, y siguiendo el mismo criterio de estabilidad, las suspensiones pasan de no presentar un esfuerzo crítico de fluencia a requerir de un esfuerzo inicial para empezar a fluir libremente.

La tensión de fluencia extrapolada es uno de los parámetros más utilizados para estimar el grado de floculación inducido por la presencia de aditivos o por cambios en las condiciones coloidales (Amorós et al., 2010). En suspensiones diluidas, no hay duda de que el fluido fluye fácilmente con la aplicación de bajas cizallas y por lo tanto, no presentan tensión crítica de fluencia. En sistemas más concentrados, en concreto para los materiales como los geles, puede existir una tensión crítica de fluencia ya que se acepta que estos materiales no fluyen libremente por su propio peso (Barnes et al. 1989).

La Figura 23 muestra la interpretación estructural del comportamiento pseudoplástico: éste se debe a la ruptura progresiva de los clusters grandes presentes a bajas cizallas, a medida que ésta se incrementa. La estructura de cualquier suspensión concentrada no puede caracterizarse sólo a partir de su microestructura: los elementos de menor tamaño (como partículas individuales o flóculos primarios) forman grupos más grandes (como clusters, agregados, flóculos, clusters de flóculos...) hasta una estructura expandida (Quemada, 1998). El tamaño de estos grupos depende de la cizalla aplicada como consecuencia de las fuerzas hidrodinámicas, conduciendo al concepto de estructura “shear dependent”.

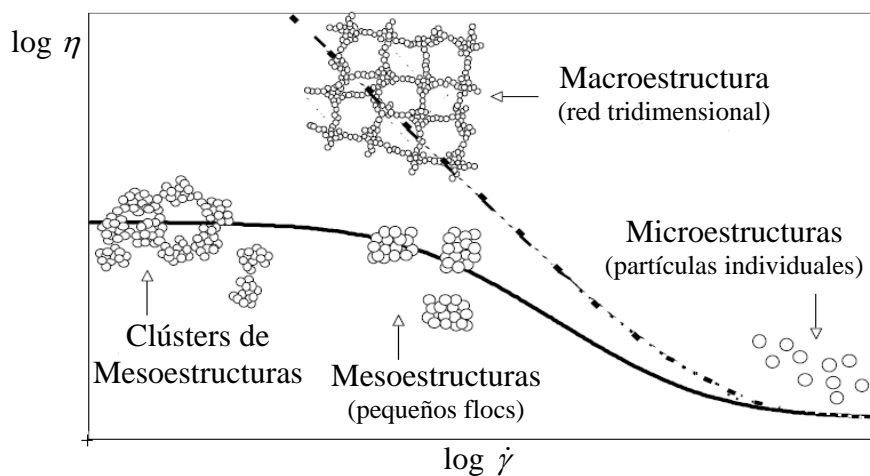


Figura 23. Interpretación estructural del comportamiento pseudoplástico. Ruptura de agregados con el aumento de la cizalla (Quemada, 1998).

Cuando la concentración de partículas es suficientemente elevada, los agregados de la fase dispersa pueden expandirse por todo el espacio, confiriendo al sistema las características propias de un gel, mientras que bajo condiciones de flujo la microestructura se rompe en pequeños clusters hasta que las partículas puedan moverse libremente (Lapasin et al., 1996; Chen et al., 2005; Amiri et al., 2009).

Por otra parte, el valor de la viscosidad a un gradiente de velocidad dado, también se modifica con los cambios de estabilidad. En este sentido, las viscosidades más bajas se alcanzan cuando el sistema está estabilizado, utilizando agua pura como medio suspensionante, mientras que un aumento de la salinidad o una disminución del pH produce un incremento de la viscosidad de la suspensión.

En general, para suspensiones estabilizadas o con bajas concentraciones de sólido la reología está gobernada por el movimiento Browniano y la suspensión está líquida: el comportamiento es Newtoniano con baja viscosidad. Sin embargo, cuando se forman agregados por cambios en las condiciones del medio o bien porque el contenido en sólidos aumenta de forma que las partículas están tan próximas unas de otras que no se puede despreciar la influencia de las interacciones, la reología está gobernada por las fuerzas entre partículas y la suspensión se comporta virtualmente como un sólido presentando elasticidad y tensión de fluencia.

5.4.1.2 Variación con el contenido en sólidos

En la bibliografía se han propuesto numerosas ecuaciones para relacionar la viscosidad aparente de las suspensiones en el límite newtoniano de bajas cizallas, η , con su fracción volumétrica de sólidos, ϕ , ya que en estas condiciones, en las que las fuerzas brownianas son las predominantes, la estructura de la suspensión se mantiene prácticamente isotrópica y en consecuencia es más fácil de modelizar (Sanz, 2001).

Einstein (1956) fue el primero en obtener la relación entre la viscosidad relativa de la suspensión a bajas cizallas, η_r , y la fracción volumétrica de sólidos, ϕ , para el sistema de esferas rígidas. En este sistema únicamente intervienen las fuerzas viscosas, el movimiento Browniano y el volumen de exclusión de las partículas, eliminando el problema de las interacciones entre partículas (Rutgers, 1962a; Rutgers, 1962b; Rueb, 1994; Rubio-Hernandez, 2006).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_L} = 1 + [\eta] \cdot \phi \quad (\text{Ec. 52})$$

siendo η la viscosidad aparente de la suspensión, η_L la viscosidad del fluido base y ϕ la fracción volumétrica de sólidos. El parámetro $[\eta]$ se conoce como viscosidad intrínseca y para el sistema de esferas rígidas estudiado toma el valor $[\eta] = 2,5$.

Batchelor (1977), considerando las contribuciones debidas a las interacciones hidrodinámicas y al movimiento Browniano, desarrolló una teoría para la viscosidad a bajas cizallas, para suspensiones diluidas de esferas rígidas:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_L} = 1 + [\eta] \cdot \phi + K \cdot [\eta]^2 \cdot \phi^2 \quad (\text{Ec. 53})$$

donde K se conoce como coeficiente de Huggins.

Sin embargo, para altos contenidos en sólidos, el comportamiento de la viscosidad es difícil de predecir teóricamente debido a las múltiples interacciones. Para modelar el

comportamiento de la viscosidad de suspensiones de esferas en la región de altas concentraciones, varias correlaciones de dos parámetros han sido propuestas.

La ecuación más utilizada ha sido la de Krieger-Dougherty (Krieger and Dougherty, 1959), debido a que reproduce aceptablemente bien los resultados experimentales de numerosas suspensiones de partículas de características muy diferentes:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-q} \quad (\text{Ec. 54})$$

$$q = [\eta] \cdot \phi_{max} \quad (\text{Ec. 55})$$

siendo $[\eta]$ la viscosidad intrínseca y ϕ_{max} la fracción de empaquetamiento máxima, los cuales dependen de la forma y tamaño de las partículas y son función del gradiente de velocidad o de cizalla.

El término $(1 - \phi/\phi_{max})$ representa la razón entre el exceso de agua en la suspensión respecto al volumen mínimo que ocupa el lecho de partículas en el volumen total de la suspensión. Este término es indicativo de la proporción de agua empleada en fluidificar el lecho de partículas y está directamente relacionado con la separación media entre éstas.

Para suspensiones diluidas, el efecto de la fracción volumétrica de sólidos sobre la viscosidad relativa es mucho más pequeño que en las concentradas. Además, para bajos valores de ϕ , la viscosidad relativa es prácticamente independiente de ϕ_{max} , siendo el parámetro $[\eta]$ el determinante. En cambio, para describir el marcado efecto que ejerce el contenido en sólidos sobre la viscosidad de suspensiones concentradas, este modelo introduce el factor de empaquetamiento máximo ϕ_{max} . En efecto, este parámetro hace que la viscosidad de la suspensión aumente mucho para concentraciones próximas a ϕ_{max} . Teóricamente la viscosidad de la suspensión se hace infinita para $\phi = \phi_{max}$.

Aunque la ecuación de Krieger-Dougherty se dedujo teóricamente para suspensiones de partículas esféricas del mismo tamaño y perfectamente estabilizadas, también se ha aplicado con éxito a suspensiones más complejas. Ahora bien, los valores de $[\eta]$ y ϕ_{max} que para suspensiones de partículas gruesas, esféricas y monomodales valen $[\eta]=2,5$ y $\phi_{max}=0,64$, para suspensiones de partículas no esféricas y/o polimodales, van a depender de algunas características de las partículas en suspensión, tales como la forma, orientación al flujo, amplitud de la distribución de tamaños y su estado de agregación.

Se ha comprobado que la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, que representa el aumento relativo de la viscosidad debido a la adición de sólidos a una suspensión infinitamente diluida y que está por tanto íntimamente relacionada con la resistencia específica que ofrecen las partículas al flujo, depende considerablemente de la forma de las partículas o de los aglomerados, si estos últimos son las unidades de flujo. Cuando dicho parámetro se evalúa para viscosidades correspondientes al límite newtoniano de bajas cizallas, su valor oscila entre 2,5 para partículas esféricas, hasta valores próximos a 14 para partículas aciculares altamente anisométricas.

Una expresión del mismo tipo que la de Krieger-Dougherty, pero con un valor fijo de $q = 2$, fue obtenida por Quemada en 1977 (Quemada, 1977; Rueb, 1994; Lapasin et al., 1996; Quemada, 1998) a partir de la aplicación del principio de mínima energía a la

disipación de energía por efectos viscosos, y puede considerarse un caso particular de la relación general de Krieger-Dougherty.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-2} \quad (\text{Ec. 56})$$

Esta relación ha sido verificada en varias experiencias llevadas a cabo con suspensiones coloidales de partículas esféricas.

Las suspensiones reales de nanopartículas estabilizadas electrostáticamente se pueden describir como sistemas de esferas rígidas sólo de forma aproximada, dependiendo del potencial de interacción (Quemada, 1998). En el caso de un potencial repulsivo, es posible introducir un radio efectivo, r_{eff} , dependiendo sólo del rango de las interacciones electrostáticas, que define el radio equivalente de una esfera rígida como suma del radio de la partícula más el espesor de la doble capa formada:

$$r_{\text{eff}} = r_p + \kappa^{-1} \quad (\text{Ec. 57})$$

Esta aproximación permite aplicar las ecuaciones anteriores sustituyendo el contenido en sólidos, ϕ , por un contenido en sólidos efectivo, ϕ_{eff} (Lapasin et al., 1996; Quemada, 1998; Amorós et al., 2010).

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \cdot \left(\frac{r_{\text{eff}}}{r_p}\right)^3 \quad (\text{Ec. 58})$$

La Ec. 54 queda de la siguiente manera:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_{\max}}\right)^{-q} \quad (\text{Ec. 59})$$

La forma de las unidades cinéticas o clusters que pueden llegar a formarse en las suspensiones coloidales determina el valor de la viscosidad intrínseca, y depende de la energía de interacción entre partículas (Rubio-Hernandez, 2006; Diddle et al., 1996). Cuando la energía de repulsión eléctrica es elevada, lejos del punto isoeléctrico, las partículas tienden a agregarse formando cadenas. Por el contrario, cuando la energía de repulsión es baja, cerca del punto isoeléctrico, los clusters tienden a ser esféricos. Esto explica su dependencia con el pH.

5.4.1.3 Efectos electroviscosos

La presencia de la doble capa eléctrica ejerce una profunda influencia en comportamiento al flujo de un fluido. Todas estas influencias se agrupan bajo el nombre de efectos electroviscosos (Hunter, 1988).

Cuando una suspensión diluida de partículas coloidales es sometida a una cizalla, la distorsión de la doble capa por el proceso de cizalla introduce un mecanismo adicional de disipación de energía que se manifiesta con un aumento de la viscosidad. Este efecto se conoce como *efecto electroviscoso primario*.

El *efecto electroviscoso secundario* se refiere al aumento de la viscosidad aparente del fluido como resultado de la superposición de las dobles capas eléctricas de dos partículas que se aproximan. En suspensiones coloidales este efecto se manifiesta a concentraciones bastante bajas.

El *efecto electroviscoso terciario* se aplica a los cambios que ocurren en la conformación de polielectrolitos debido a los cambios en las interacciones intramoleculares de las dobles capas y los efectos que estos cambios producen en el comportamiento al flujo.

Los parámetros de ajuste de los modelos de variación de la viscosidad con la fracción volumétrica de sólido, $[\eta]$ y ϕ_{max} , dependen de los efectos electroviscosos presentes en las suspensiones. De este modo, el efecto electroviscoso primario modifica el valor de $[\eta]$, mientras que el efecto electroviscoso secundario influye sobre el valor de ϕ_m (Hunter, 1988; Rubio-Hernandez, 2006; Anoop et al., 2009).

5.4.2 Módulos elástico y viscoso

Las suspensiones concentradas, cuando se someten a cizallas suficientemente pequeñas, pueden mostrar un comportamiento viscoelástico, que se caracteriza por la existencia de deformaciones viscosas y elásticas simultáneas. Cuando la contribución viscosa está representada por la ley de Newton y la elástica por la ley de Hooke, se dice que la suspensión presenta un comportamiento viscoelástico lineal (Sanz, 2001).

La determinación del comportamiento viscoelástico de suspensiones suele realizarse mediante ensayos dinámicos oscilatorios. En este tipo de experimentos, la suspensión se somete a una tensión de cizalla, σ , cuya magnitud se modifica sinusoidalmente, y se registra la deformación producida, γ , también de tipo sinusoidal. El desfase, δ , entre la tensión aplicada y la deformación resultante está íntimamente relacionado con el tipo de comportamiento viscoelástico del material. Para materiales puramente elásticos, ambas funciones sinusoidales están en fase, mientras que para líquidos exclusivamente viscosos dichas funciones están en cuadratura. Por lo general, el comportamiento viscoelástico de las suspensiones es intermedio entre ambos, debiéndose analizar la componente viscosa y elástica separadamente. Para ello, se descompone matemáticamente la función sinusoidal de la deformación obtenida en dos funciones también sinusoidales. A partir de la primera se obtiene el módulo elástico o de almacenamiento, G' , que describe la componente elástica del comportamiento del material. De la segunda, se obtiene el módulo viscoso o de pérdida, G'' , que cuantifica la componente viscosa. La relación entre estos módulos es: $\tan \delta = G''/G'$.

Para un sólido elástico ideal $G''=0$ y G' está relacionada con la energía elástica almacenada en el material. Similarmente, para un fluido newtoniano $G'=0$ y G'' está relacionado con la velocidad de disipación de energía, es decir, con la viscosidad.

El comportamiento viscoelástico de las suspensiones reales es siempre intermedio entre dos situaciones ideales y extremas: el sólido viscoelástico de Kelvin y el líquido viscoelástico de Maxwell.

En el *sólido viscoelástico de Kelvin* todas las deformaciones son reversibles (elásticas), pero no son instantáneas. Este comportamiento puede representarse mecánicamente mediante un muelle y un amortiguador conectados en paralelo. La magnitud de la deformación elástica, $\gamma_{elástica}$, depende de la constante elástica del muelle, G_i , mientras que la velocidad a la que se desarrolla depende de la relación entre G_i y la viscosidad representativa del amortiguador, η_i . Para estos materiales, la variación con la frecuencia de los módulos elástico y viscoso es la siguiente:

$$G'(\omega) = G_i \quad \text{(Ec. 60)}$$

$$G''(\omega) = \eta_i \cdot \omega \quad \text{(Ec. 61)}$$

Según estas ecuaciones, para un sólido viscoelástico, G' es independiente de la frecuencia, mientras que G'' es proporcional. Por otra parte, las suspensiones floculadas y/o concentradas presentan este tipo de comportamiento y muestran valores de G' mucho mayores que los de G'' (Figura 24a).

En el **líquido viscoelástico de Maxwell** la deformación total del sistema es la suma de una deformación elástica, $\gamma_{elástica}$, y una deformación viscosa, $\gamma_{viscosa}$, la cual es permanente y dependiente del tiempo. El modelo mecánico que describe este comportamiento consiste en un muelle y un amortiguador conectados en serie. La magnitud de la deformación elástica, depende de la constante elástica del muelle, G_i . En cambio, la magnitud de la deformación viscosa del sistema y la velocidad a la que se desarrolla dependen de la viscosidad del líquido del amortiguador, η_i . Para estos materiales, para bajas frecuencias de oscilación, G' es proporcional a ω^2 y G'' es proporcional a ω :

$$G'(\omega) = \frac{G_i \omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad \text{(Ec. 62)}$$

$$G''(\omega) = \frac{G_i \omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad \text{(Ec. 63)}$$

donde λ_i es un tiempo característico de respuesta definido por la relación entre la viscosidad (η_i) y la constante elástica del muelle (G_i): $\lambda_i = \eta_i/G_i$.

En general, las suspensiones bien desfloculadas tienen un comportamiento reológico que se aproxima al del líquido viscoelástico de Maxwell, y presenta valores de G'' mayores que los del G' (Figura 24b).

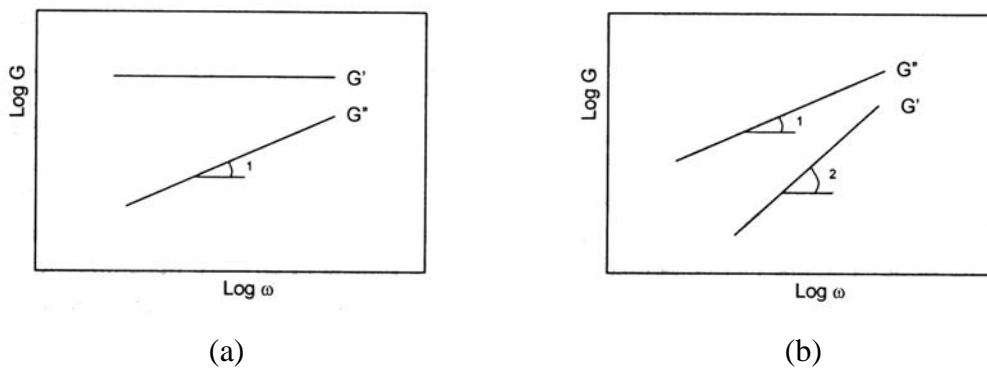


Figura 24. (a) Sólido viscoelástico de Kelvin. (b) Líquido viscoelástico de Maxwell.

La interpretación de las medidas se simplifica si se realizan en el intervalo de viscoelasticidad lineal, ya que en este intervalo de muy pequeñas deformaciones las propiedades viscoelásticas son independientes de la deformación, y puede asumirse que no se producen cambios irreversibles en la estructura de la suspensión.

5.4.2.1 Comportamiento de suspensiones coloidales

El comportamiento viscoelástico de las suspensiones coloidales depende de su estabilidad y del grado de agregación entre las partículas.

El valor del módulo elástico indica la fuerza de las interacciones entre las partículas (Chen et al., 2007). En el rango de pHs próximo al punto isoeléctrico, las fuerzas repulsivas son débiles formándose agregados. Como resultado la suspensión se comporta como un sólido: el módulo elástico es superior al viscoso y varían con la frecuencia de acuerdo con el sólido viscoelástico de Kelvin. A medida que el pH aumenta con respecto al punto isoeléctrico, las fuerzas repulsivas se incrementan formándose estructuras que fluyen comportándose como un líquido: el módulo elástico es inferior al viscoso y varían con la frecuencia de acuerdo con el líquido viscoelástico de Maxwell.

Al igual que el pH, la fuerza iónica modifica la estabilidad y el comportamiento de las suspensiones de forma que, un alto contenido en sal hace que el módulo elástico sea elevado en todo el rango de frecuencias debido al efecto de apantallamiento de la sal que favorece la formación de agregados.

Puede llegar a existir un momento en que se produce la transición líquido-sólido. En este punto la relación de magnitudes de los módulos elástico y viscoso se invierte. Esta transición se observa a medida que se incrementa el contenido en sólidos, así como la concentración de electrolito (Amiri et al., 2009).

En general, las suspensiones estables o con bajo contenido en sólidos se comportan como líquidos mientras que en aquellas condiciones que se produce la formación de agregados el comportamiento pasa de ser viscoso (como un líquido) a elástico (como un gel).

Un aumento rápido del módulo elástico implica que la red estructural tridimensional se desarrollada rápidamente. La evolución de los módulos con el tiempo muestra que el aumento del módulo elástico desde el inicio hasta el equilibrio, no es muy significativo, lo que supone que la mayoría de los agregados ya se han formado previamente durante la preparación de la suspensión.

5.4.2.2 Variación con el contenido en sólidos

La influencia de la fracción volumétrica de sólidos sobre el comportamiento viscoelástico de las suspensiones coloidales depende de las interacciones entre las partículas (Sanz, 2001). De hecho, el estudio de este comportamiento se hace basándose en sistemas idealizados.

La respuesta viscoelástica de las suspensiones coloidales estabilizadas electrostáticamente tiene su origen en las interacciones repulsivas entre las partículas. Para concentraciones elevadas, próximas al máximo empaquetamiento, la superposición de los volúmenes de exclusión también determinará las propiedades elásticas del sistema.

La fuerza iónica juega un papel importante. Una fuerza iónica baja provoca que la repulsión electrostática sea de largo alcance y la respuesta viscoelástica se manifieste a bajas fracciones volumétricas de sólido. Por el contrario, un aumento de la fuerza iónica provoca una compresión de la doble capa y una reducción importante del comportamiento elástico de la suspensión.

En este tipo de sistemas, el módulo elástico, G' , aumenta con la fracción volumétrica de sólidos. Al aumentar la fracción volumétrica de sólidos, disminuye la distancia media de separación entre las partículas, lo que provoca una superposición cada vez mayor de las dobles capas. Este comportamiento se refleja en un aumento considerable del módulo elástico para valores de ϕ elevados. Para valores bajos, no se produce la superposición de las dobles capas de forma apreciable, por lo que el sistema presenta un comportamiento exclusivamente viscoso.

La variación de los módulos G' y G'' con el contenido en sólidos se puede modelizar utilizando relaciones de tipo potencial, del mismo tipo que la de Krieger-Dougherty.

5.4.3 Potencial zeta

El potencial zeta es el potencial de las partículas en el plano de cizalla, es decir, en la superficie exterior de la partícula considerando la capa de contraiones que se desplaza junto a ella en caso de existir (Hunter, 1988; Carty, 1994).

Las medidas de potencial zeta proporcionan un análisis inmediato del grado de estabilidad y dispersión de las partículas en suspensión.

Se trata de una medida directamente proporcional a la carga de las partículas, de forma que cuanto mayor sea su valor, más cargadas estarán éstas y mayor será el potencial electrostático y la consecuente repulsión que impedirá que las partículas se atraigan y permanezcan unidas formándose agregados.

El potencial zeta toma el valor cero en el punto isoelectrico, el cual no existen fuerzas electrostáticas, mientras que aumenta (en el sentido positivo o negativo) cuando el pH se aumenta o disminuye con respecto a dicho punto.

Por otra parte, como ya se ha dicho anteriormente, la adición de una sal disminuye el valor del potencial zeta ya que los contraiones son adsorbidos sobre la superficie de la partícula provocando un efecto de apantallamiento que disminuye el valor de la carga neta (Chen et al., 2007).

5.4.4 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula o agregado puede utilizarse como indicador macroscópico de las interacciones entre partículas. De esta forma, el tamaño de agregado disminuye a medida que la barrera energética aumenta y se dificulta el proceso de agregación de las partículas (Chen et al., 2007). Por tanto el tamaño de clúster formado depende también de las condiciones de preparación de la suspensión y se ve influenciado por muchos factores como el contenido en sólidos, el pH, la fuerza iónica, la energía de dispersión y el tiempo (Petzold et al., 2009).

El proceso de desaglomeración tiene lugar en dos pasos. En el primer paso, los agregados grandes del polvo inicial (entre 5 y 500 μm) se rompen en agregados secundarios más pequeños de tamaño entre 2 y 80 μm . La distribución de tamaños, que en principio es monomodal, se desplaza hacia tamaños cada vez menores a medida que avanza el proceso. La forma de la distribución indica que en este paso la fragmentación de agregados secundarios es el principal mecanismo de desagregación. En el segundo paso, los agregados secundarios grandes empiezan a romperse en agregados primarios de menor tamaño. En este punto, la distribución pasa a ser bimodal, existiendo un

primer modo representativo de los agregados primarios, y un segundo modo representativo de los agregados secundarios. Un aumento del tiempo o la energía de desagregación produce una reducción gradual de la fracción de agregados en el segundo modo y un aumento de la fracción del primer modo. En este momento la distribución pasa a ser monomodal de nuevo, existiendo en este caso agregados primarios de menor tamaño (120 nm). Estos agregados primarios no pueden romperse en las partículas primarias incluso a la energía más alta posible (Pacek et al., 2007; Petzold et al., 2009; Ding et al., 2009).

Los agregados pueden romperse por tensión normal o cizalla por erosión, o por ruptura de toda la masa. El mecanismo de ruptura depende del tamaño de los agregados y de la intensidad de energía aplicada. Cuando la intensidad de energía es baja la ruptura se produce por erosión, mientras que cuando la intensidad aumenta las partículas se rompen por fragmentación. Los agregados grandes suspendidos en un fluido se rompen cuando las fuerzas hidrodinámicas exceden las uniones cohesivas entre partículas o pequeños agregados. La fuerza de las uniones individuales depende del tipo de nanopartículas (interacciones de Van der Waals), propiedades superficiales (mojabilidad, interacciones electrostáticas) y la naturaleza de los enlaces que forma el líquido dentro de los agregados. A medida que los agregados se vuelven más pequeños conforme avanza el proceso de desagregación, las fuerzas superficiales adquieren mayor importancia. Por lo tanto, la ruptura de los agregados grandes es relativamente simple, mientras que la ruptura de agregados menores de 1 μm puede resultar muy complicada, llegando las partículas en 10 y 100 nm a no poder ser separadas por acción mecánica (Pacek et al., 2007).

Los cambios en el pH de la suspensión provocan un cambio en la carga electrostática sobre la superficie de los agregados, cosa que afecta a las fuerzas repulsivas entre ellas y altera las cinéticas de desagregación. Cuanto mayor es el potencial zeta, mayor es la fuerza repulsiva y por lo tanto la separación de las partículas es más fácil (Pacek et al., 2007; Ding et al., 2009).

Lo mismo sucede con la fuerza iónica del medio. En este sentido un aumento de la concentración de electrolito provoca una disminución del potencial de interacción que hace que el sistema se desestabilice aumentando el tamaño de los agregados.

La eficiencia del proceso de desaglomeración también depende del contenido en sólidos de la suspensión (Ding et al., 2009). Existen dos factores que contribuyen a la disminución de la velocidad de desaglomeración al aumentar el contenido en sólidos. En primer lugar, a medida que la masa de agregados aumenta se necesita más energía para romperlos en nano-agregados. Por otra parte, el cambio drástico en la reología de la suspensión inducido por el aumento del contenido en sólidos reduce la eficiencia del proceso.

La concentración crítica de coagulación se define como la concentración de electrolito a la cual la agregación pasa de ser lenta a producirse más rápidamente. Por encima de esta concentración se asume que la agregación rápida e irreversible domina el comportamiento del sistema (Amiri et al., 2009).

5.4.5 Transmisión de luz

Los tests de transmisión de luz se usan como medida de la agregación por la interacción entre las partículas. Durante la coagulación, por definición, las partículas se concentran en agregados con un índice de refracción mayor que el del medio (Iler,

1979; Amiri et al., 2009). Por tanto, la coagulación va seguida de un aumento en la turbidez y una disminución en la transmisión de luz. Cuanto mayor sea el nivel de agregación, mayor es la turbidez de la muestra y menor la transmisión de luz de la misma.

Por otra parte, a partir de la evolución de la transmisión de luz con el tiempo se puede analizar el proceso de floculación y determinar la estabilidad del sistema. Un valor constante de la transmisión de luz durante todo el periodo de tiempo revela el dominio de la estabilidad de la suspensión. Por el contrario, conforma se produce la formación de agregados la transmisión de luz disminuye progresivamente. Al realizar la medida en un punto de la muestra situado en la parte superior, si la transmisión disminuye alcanzando un valor asintótico, se puede decir que la suspensión se comporta como un gel con estructura tridimensional. En cambio, si la disminución inicial de transmisión, debido a la aglomeración de las partículas, va seguida de un aumento de transmisión, debido a la clarificación del líquido, se puede concluir que se ha producido una separación de fases provocada por la floculación y posterior precipitación de los flóculos.

La variación de la transmisión de luz con las variables de la suspensión sigue la misma tendencia que el resto de medidas que dependen de la estabilidad: aumenta con el pH y disminuye con la concentración de sal y el contenido en sólidos.

Capítulo 2

OBJETIVOS

El presente estudio tiene como objetivo global conocer y caracterizar de forma precisa y con el máximo rigor científico el proceso de secado de gotas (por atomización) de suspensiones de sólidos de diferente tamaño de partícula, cuantificando el efecto de las variables del proceso sobre las características de las suspensiones y las propiedades del sólido granulado obtenido. Este objetivo global se ha de conseguir mediante la consecución de una serie de objetivos intermedios, los cuales constituyen las diferentes fases en las que divide la investigación a realizar:

1. Caracterización de las suspensiones de nanopartículas (nanofluidos) a secar. Los objetivos correspondientes a esta fase son:
 - Determinación de las variables que influyen en la estabilidad de las suspensiones de nanopartículas.
 - Caracterización del comportamiento reológico y viscoelástico de las suspensiones de nanopartículas.
 - Obtención del límite de fluidez (fracción de empaquetamiento) para el sistema de nanopartículas, a partir del modelado de la variación de la viscosidad con el contenido en sólidos.

2. Estudio del proceso de secado de gotas de suspensiones de nanopartículas en el levitador acústico. Los objetivos correspondientes a esta fase son:
 - Análisis de la influencia de los parámetros de secado en la cinética y las propiedades físicas y mecánicas de los gránulos nanoestructurados obtenidos.
 - Modelado de la cinética de secado de gotas de suspensiones de nanopartículas.
 - Análisis de la microestructura y la fracción de empaquetamiento de partículas en el interior del gránulo.

3. Estudio del proceso de secado de gotas de suspensiones de micropartículas y mezclas nanopartículas-micropartículas en el levitador acústico. Los objetivos correspondientes a esta fase son:
 - Análisis del efecto del tamaño de partícula en la cinética de secado, y las propiedades físicas y mecánicas de los gránulos obtenidos.
 - Modelado de la cinética de secado y análisis de la influencia del tamaño de partícula sobre los parámetros del modelo.
 - Obtención de los límites de fluidez en función de la fracción de micropartículas, a partir del modelado de la variación de la viscosidad con el contenido en sólidos.
 - Análisis de la influencia del tamaño de partícula en la microestructura y la fracción de empaquetamiento de partículas en el interior del gránulo.

4. Secado por atomización de suspensiones de nanopartículas y mezclas de nanopartículas y micropartículas en un secadero por atomización a escala de planta piloto. El objetivo correspondiente a esta fase es:
 - Caracterización de las propiedades físicas y mecánicas del polvo atomizado obtenido bajo diferentes condiciones de secado, y validación de los resultados obtenidos en el secado de gotas individuales en el levitador acústico.

Capítulo 3

EQUIPOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1 SECADO DE GOTAS INDIVIDUALES

La instalación experimental de secado de gotas individuales consta de tres sistemas: un levitador acústico provisto de un transductor piezoeléctrico de 58 kHz y un reflector cóncavo (tec5 AG Sensorik und Systemtechnik); un sistema óptico formado por una cámara CMOS (IDS-Image Development Systems GmbH) y una fuente de luz blanca con difusor; y un sistema de acondicionamiento de aire (Bronkhorst High-Tech B.V.).

En el interior del levitador se genera un campo acústico con una serie de nodos de alta y baja presión de forma que cuando una gota se introduce en su interior, ésta permanece estable en una posición correspondiente a un nodo de baja presión. Las gotas se introducen en el levitador haciendo uso de una micro-jeringuilla (Hamilton) a través de un orificio situado en la parte superior del transductor.

En una fase previa, se realizaron las modificaciones necesarias y la correspondiente puesta a punto del levitador acústico, comprobándose su correcto funcionamiento a altas temperaturas con distintos materiales (Mondragón et. al, 2009, 2011a, 2012a). Los ensayos fueron realizados con suspensiones de vidrio en agua para poder comparar los resultados obtenidos, en el rango de bajas temperaturas, con los trabajos previos existentes. Una vez comprobado el correcto funcionamiento de la instalación, se llevó a cabo un estudio de secado de gotas de suspensiones bajo condiciones próximas a las utilizadas industrialmente en la fabricación de baldosas cerámicas.

En primer lugar, para mantener la temperatura de la cámara del levitador donde se aloja la gota, se sustituyó la cámara de vidrio inicial por una metálica que permite el calentamiento mediante una resistencia eléctrica de silicona flexible alrededor de la cual se acopló una capa de aislante de coquilla negra para evitar pérdidas. Otro de los inconvenientes que presenta este equipo es el hecho de que el transductor piezoeléctrico no pueda trabajar a temperaturas superiores a 60°C. Por lo tanto, para poder realizar ensayos de secado a temperaturas elevadas, próximas a las que se encuentran en los procesos industriales, se introdujo una chapa metálica cubierta de una lámina aislante “Superwool” ($k = 0,04 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) que divide la cámara del levitador en dos partes. En la denominada cámara caliente se encuentran el resonador y la gota, y es alrededor de esta zona donde se acopló la resistencia calefactora. En la zona superior, denominada cámara fría, se encuentra el transductor. Esta parte se refrigera mediante convección forzada, introduciendo aire a temperatura ambiente y extrayendo el aire caliente con un venturi. Esta configuración permite trabajar a temperaturas de hasta 150°C sin que se produzcan daños en el transductor. El control de la temperatura se realiza por medio de controladores tipo PID.

El aire de secado se introduce en la cámara del levitador a través de una serie de orificios situados en el reflector. La temperatura, la humedad y el caudal de aire son controlados mediante la unidad de acondicionamiento. Ésta consta de un caudalímetro de aire, uno de agua y una unidad de mezclado donde ambos fluidos se mezclan y se calientan hasta la temperatura deseada. El aire se hace pasar a través de un desecador, previamente a su paso por el caudalímetro, para asegurar que se encuentra completamente seco. El tubo metálico que une la unidad de calentamiento con el levitador tiene acoplada una resistencia calefactora de silicona flexible. Para que todo el calor de las resistencias se invierta en mantener la temperatura del aire y no haya pérdidas al exterior, la resistencia se recubrió con una capa de lana aislante “Superwool”

($k = 0,04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), y otra de coquilla negra de espuma elastomérica a base de caucho sintético flexible ($k = 0,039 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$).

Por último, todo el proceso de secado se registra haciendo uso de una cámara CMOS y una lente de tipo macro, e iluminación trasera. Dependiendo del tamaño de la gota, la resolución de las imágenes se modificó entre 250 y 500 píxeles/mm. A partir de los videos se puede seguir la evolución del diámetro y forma de la gota en cada momento.

En las Figuras 25 y 26 se muestra un esquema general del sistema y una vista en sección del levitador modificado. En la Figura 27 puede verse una imagen de la instalación completa.

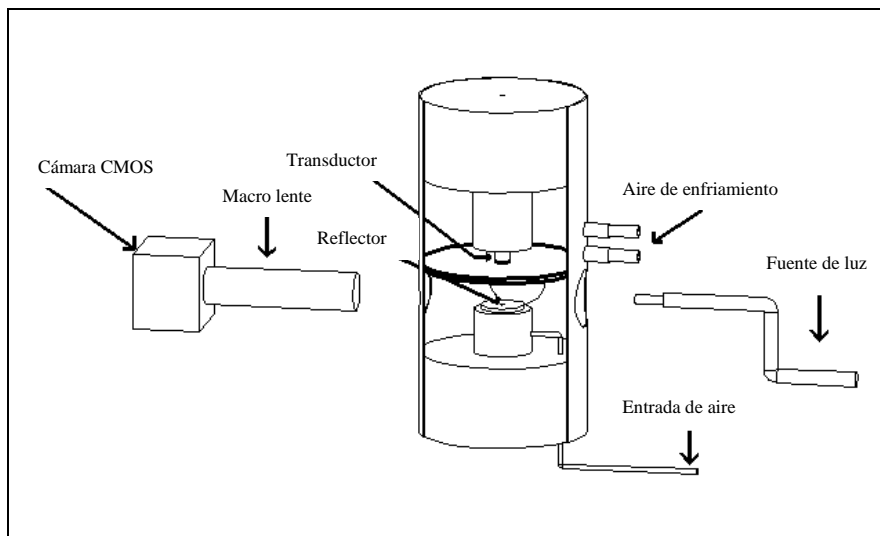


Figura 25. Esquema general del sistema.

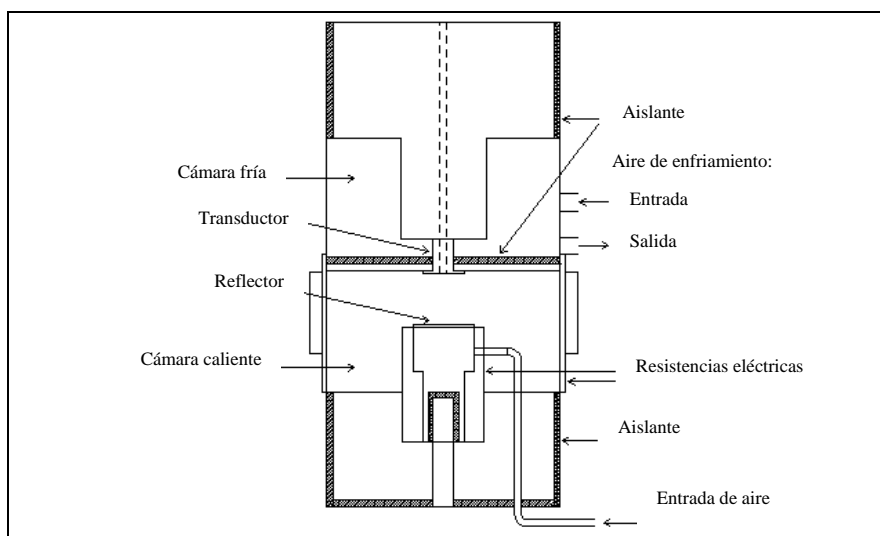


Figura 26. Vista en sección del levitador.

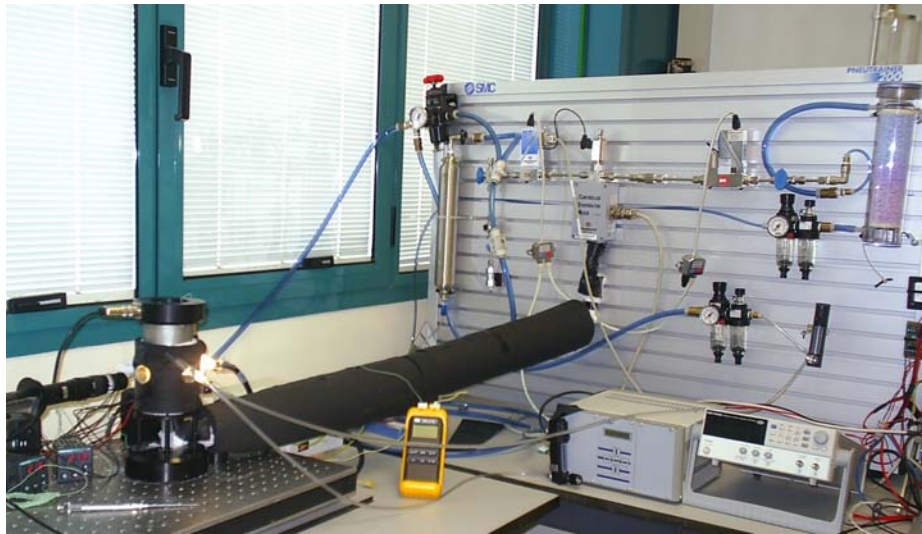


Figura 27. Instalación experimental de secado de gotas.

Los videos grabados son tratados con Matlab donde, mediante un programa propio creado específicamente para el procesado de los mismos (ver Anexo), se extrae de cada imagen las dimensiones de los ejes, el diámetro equivalente y la posición de la gota. Con estos datos se pueden obtener las curvas de variación de diámetro y posición de gota (medida como desviación respecto de la posición de equilibrio inicial, y_0) con el tiempo.

En un posterior tratamiento de estos valores, se obtienen distintos resultados:

- *Periodos de secado de que consta el proceso.*

Como ya se ha comentado anteriormente, el proceso de secado de gotas de suspensiones sólido-líquido puede presentar varios periodos diferenciados. En el primer periodo la velocidad de secado se mantiene constante y el d^2 , donde d es el diámetro de la gota, varía con el tiempo de forma lineal. En el segundo periodo (el cual puede estar dividido a su vez en varios subperiodos) el diámetro de la gota ya no varía, sin embargo, el proceso de secado prosigue mediante la evaporación del agua contenida en el interior de la gota a través de los poros de la capa exterior, cosa que hace que la densidad disminuya con el tiempo y esto afecta a la posición de la gota la cual empieza a variar con el tiempo hasta que el secado finaliza completamente.

Con todo esto, de la representación gráfica del diámetro y la variación de la posición de la gota en función del tiempo se puede conocer si existen uno o varios periodos, y el tiempo de duración de cada uno de ellos, tal y como se muestra en la Figura 28.

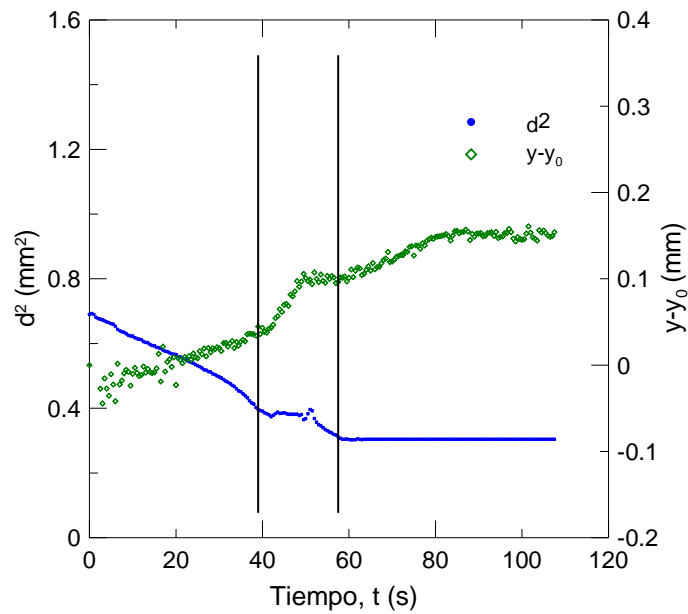


Figura 28. Evolución del diámetro y posición de la gota durante los distintos periodos de secado.

- *Diámetro final del gránulo.*

Al obtener la variación del diámetro de la gota con el tiempo, se conoce el diámetro final de la misma, que corresponde con el diámetro del gránulo ya seco.

- *Tasas de evaporación.*

En el periodo de velocidad de secado constante (primer periodo) la tasa de evaporación se calcula haciendo uso de la variación del diámetro de la gota con el tiempo. Puede expresarse como una función de la variación del diámetro y la densidad del líquido:

$$\dot{m}_{L,1} = -\frac{\pi}{6} \cdot \rho_L \cdot \frac{d_1^3 - d_2^3}{t_1 - t_2} \quad (\text{Ec. 64})$$

donde $\dot{m}_{L,1}$ es la tasa de evaporación en el primer periodo y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a dos instantes de tiempo determinados.

En el periodo de velocidad de secado decreciente, donde el volumen de la gota ya no varía, la tasa de evaporación se obtiene a partir de la variación de la posición vertical de la gota. Asumiendo que dicha posición es función únicamente de la densidad, la tasa de evaporación puede calcularse como:

$$\dot{m}_{L,2} = \frac{m_{21}}{t - t_{21}} \cdot \frac{y(t) - y_{21}}{y_{22} - y_{21}} \quad (\text{Ec. 65})$$

donde $\dot{m}_{L,2}$ es la tasa de evaporación en el segundo periodo, y_{21} y y_{22} son las posiciones de la gota al principio y al final del segundo periodo respectivamente, y m_{21} es la masa de líquido que queda en la gota al principio del segundo periodo (igual a la del final del primer periodo):

$$m_{21} = \frac{\pi}{6} \cdot d_0^3 \cdot \rho_{Susp} \cdot (1 - Y_S) - \frac{\pi}{6} \rho_L \cdot (d_0^3 - d_2^3) \quad (\text{Ec. 66})$$

donde d_0 es el diámetro inicial de la gota y d_2 el diámetro de la misma al finalizar el primer periodo de secado, que coincide con el diámetro final.

- *Curva de secado, $X = f(t)$*

A partir de las tasas de evaporación y el contenido inicial de agua se puede calcular la humedad de la gota en cada instante, representándose de este modo la curva de secado.

$$X = \frac{m_{agua}(t)}{m_S} \quad (\text{Ec. 67})$$

donde:

$$m_{agua} = m_{agua,0} - m_{agua\ evaporada}(t) \quad (\text{Ec. 68})$$

$$m_{agua,0} = \frac{\pi}{6} \cdot d_0^3 \cdot \rho_{Susp} \cdot (1 - Y_S) \quad (\text{Ec. 69})$$

$$m_{agua\ evaporada} = \frac{\pi}{6} \rho_L \cdot (d_0^3 - d_2^3(t)) \quad \rightarrow \text{Para el 1er periodo} \quad (\text{Ec. 70})$$

$$m_{agua\ evaporada} = m_{21} \cdot \frac{y(t) - y_{21}}{y_{22} - y_{21}} \quad \rightarrow \text{Para el 2º periodo} \quad (\text{Ec. 71})$$

$$m_S = \frac{\pi}{6} \cdot d_0^3 \cdot \rho_{Susp} \cdot Y_S \quad (\text{Ec. 72})$$

2 SECADO POR ATOMIZACIÓN

El secado por atomización de suspensiones se ha llevado a cabo a escala de planta piloto en un secadero por atomización Mobile Minor (Niro GEA) con geometría cilíndrica en la parte superior de la cámara de secado y cónica invertida en la parte inferior. Se trata de un atomizador de flujo mixto (Figura 1c) en el que la suspensión es introducida por la zona intermedia de la parte inferior cónica, inyectándola en sentido vertical ascendente, mientras que el aire se introduce en la cámara de secado por la parte superior y se extrae por la zona inferior de la cámara. El material granulado seco obtenido cae por gravedad y se recoge en la sección inferior del cono.

La atomización de la suspensión se realiza a través una boquilla neumática de 1.5 mm de diámetro interno e inyectando aire comprimido a una presión de 1,4 bar. La temperatura de entrada del aire de secado es de 340 °C, siendo la temperatura del aire a la salida del secadero de 110 °C.

El aire de secado, que arrastra el material seco más fino que no es capaz de caer por gravedad, se hace pasar a través de un ciclón que retiene dicho material. De esta forma, se puede recoger tanto el material más grueso obtenido en la base del secadero, como el material más fino obtenido en el ciclón.

3 RESISTENCIA MECÁNICA DE GRÁNULOS INDIVIDUALES

La resistencia mecánica de gránulos individuales se mide mediante compresión diametral en célula de carga. Para realizar el ensayo se dispone de una maquina de ensayos universal Instron modelo 5889 con una célula de carga de 10 N y un plato de compresión que permite hacer este tipo de ensayos con un solo gránulo.

Como resultado se obtiene la variación de la fuerza aplicada sobre el gránulo a medida que el plato de compresión se desplaza. En el momento en que éste contacta con el gránulo, la fuerza aplicada aumenta a medida que continua desplazándose, hasta el punto en que el gránulo rompe, el plato deja de ejercer presión sobre el gránulo y se observa en la curva un cambio de pendiente. La fuerza correspondiente al momento de la ruptura representa la máxima carga que puede soportar un gránulo sin romperse, tal y como se muestra en la Figura 29.

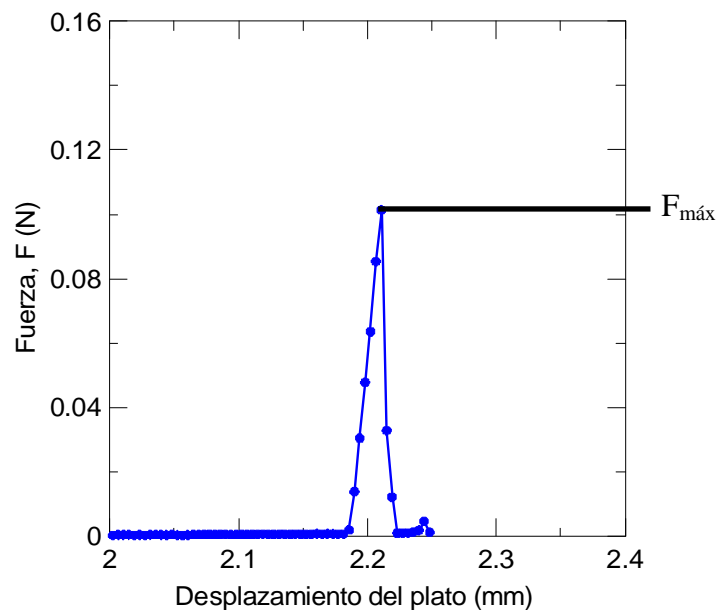


Figura 29. Curva fuerza = $f(\text{desplazamiento})$ para la determinación de la resistencia mecánica.

4 PRESIÓN DE FLUENCIA DE GRÁNULOS DE UN POLVO ATOMIZADO

La dureza de los gránulos que forman un polvo atomizado, se determina de forma indirecta a partir de su presión de fluencia. Ésta es la presión a la cual los gránulos se deforman al ser sometidos a una presión externa en un proceso de prensado.

El ensayo consiste en conformar una probeta por prensado, de tal modo que se registren las parejas de valores carga aplicada - altura del lecho de polvo. A partir de estos valores se obtiene la evolución de la densidad aparente del lecho de polvo en función de la presión aplicada, tal y como se muestra en la Figura 30. En el instante en que los gránulos empiezan a deformarse, la densidad del lecho aumenta más rápidamente y se observa un cambio de pendiente en la gráfica. El punto de corte entre las tangentes a los tramos inicial y final de la curva determina el punto o presión de fluencia, relacionado directamente con la dureza o resistencia mecánica de los gránulos. Los ensayos han sido realizado en una maquina de ensayos universales Instron, a una velocidad de desplazamiento de 2 mm/min.

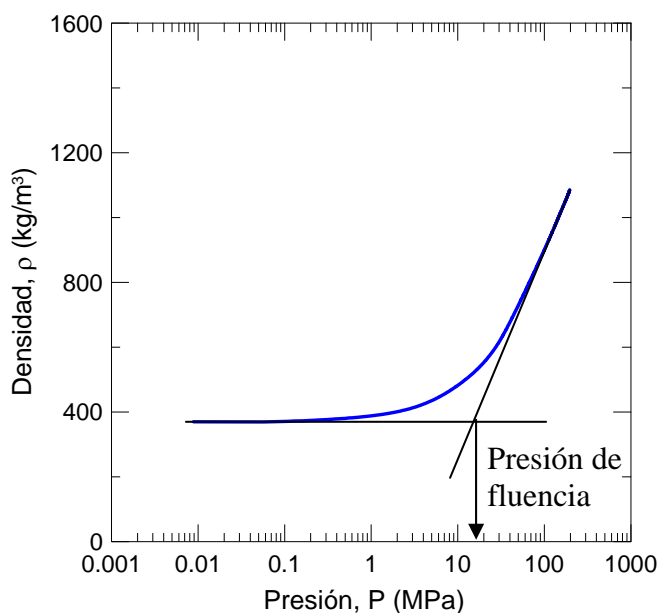


Figura 30. Curva para la determinación de la presión de fluencia.

5 TAMAÑO DE PARTÍCULA/GRÁNULO

En función del tipo de material (partículas nanométricas, micrométricas o gránulos) se han utilizado diferentes equipos y técnicas experimentales.

La distribución de tamaños de partícula de los materiales nanométricos se ha determinado utilizando el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). El método utilizado se basa en la difracción dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS). Esta técnica analiza tamaños submicrónicos basándose en el movimiento Browniano. La relación entre el tamaño de partícula y la velocidad debido al movimiento Browniano se define en la ecuación Einstein-Stokes.

Las suspensiones se introducen en una cubeta de cuarzo. Los ensayos se han llevado a cabo a una temperatura de 25°C, y se ha dejado un tiempo de equilibrio antes de realizar la medida de 10 segundos.

La distribución de tamaños de partícula de los materiales micrométricos se ha determinado mediante la técnica de difracción láser vía húmeda, utilizando el equipo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.). Para medir el tamaño de partícula primaria el material sólido se ha dispersado en agua y ha sido sometido a ultrasonidos.

La medida de la distribución de tamaños de los gránulos obtenidos del secado por atomización se ha medido haciendo uso del equipo Mastersizer 2000, mediante la técnica de difracción láser vía seca. En este caso, no interesa romper los gránulos en las partículas primarias y por ello se mide el tamaño del material en seco.

6 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

La medida de los parámetros reológicos se ha efectuado en un reómetro Bohlin CVO-120, en el que se controla la fuerza de cizalla aplicada y se mide la deformación producida en cada instante.

Para muestras poco viscosas el sistema de medida utilizado es un doble gap (DG 40/50). Este elemento de medida consta de dos cilindros concéntricos: un recipiente cilíndrico de 50 mm de diámetro que se acopla a la parte inferior de reómetro permaneciendo en reposo durante el ensayo y un cilindro hueco de 45,46 mm de diámetro que se sumerge en el interior de la muestra y está sometido a rotación durante el ensayo.

Para muestras más viscosas se utiliza un sistema de cilindros concéntricos (C25). Este elemento consta de un cilindro de 27,5 mm de diámetro que se acopla a la parte inferior de reómetro permaneciendo en reposo durante el ensayo y un cilindro macizo de 25 mm de diámetro que se sumerge en el interior de la muestra y está sometido a rotación durante el ensayo.

Durante la realización del ensayo la muestra se mantiene termostatada a una temperatura de 25°C. En primer lugar la suspensión se somete a un pretratamiento durante 30 segundos en los que se mantiene en agitación para romper el historial previo del material.

Finalmente la muestra se somete a una rampa lineal de fuerzas crecientes cuyos límites se establecen previamente en función de las características de la suspensión. Una vez alcanzada la fuerza máxima se aplica la misma rampa lineal de fuerzas pero en sentido decreciente.

Las curvas obtenidas como resultado del ensayo, denominadas curva de flujo o reograma, representan el esfuerzo o tensión de cizalla y la viscosidad en función del gradiente de velocidad.

7 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

La medida de la respuesta viscoelástica de las suspensiones se ha efectuado en un reómetro Bohlin CVO-120, en el que se controla la fuerza de cizalla aplicada cuya magnitud se modifica sinusoidalmente y se mide la deformación producida en cada instante.

El sistema de medida utilizado es un cono-placa (CP4°/40) formado por dos piezas: una placa lisa de 60 mm de diámetro que permanece en reposo durante el ensayo y una pieza en forma de cono truncado invertido de 40 mm de diámetro y un ángulo de 4°. La muestra se sitúa entre el cono, que constituye la parte móvil, y la placa, que constituye la parte fija del sistema.

La muestra ha permanecido termostatada durante todo el ensayo a una temperatura de 25 °C. Todas las medidas se han realizado en el tramo de viscoelasticidad lineal, donde las propiedades viscoelásticas son independientes de la tensión aplicada, y puede asumirse que no se producen cambios irreversibles en la estructura de la suspensión.

Para conocer cuál es el tramo de viscoelasticidad lineal, se ha realizado en primer lugar un barrido de tensiones de cizalla desde 0,01 a 10 Pa, a una frecuencia fija de 0,01 Hz.

Una vez conocido el intervalo en el que los módulos elástico y viscoso permanecen constantes independientemente de la tensión aplicada, se ha escogido para realizar los ensayos una tensión de 0,1 Pa. En estas condiciones se ha realizado un barrido de frecuencia desde 0,001 hasta 1 Hz.

Como resultado del ensayo se ha obtenido para cada suspensión la variación de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia de oscilación, medida en el tramo de viscoelasticidad lineal y aplicando una tensión de cizalla de 0,1 Pa.

8 POTENCIAL ZETA

La medida del potencial zeta de las suspensiones se ha realizado en el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). Este equipo analiza el potencial zeta aplicando un campo eléctrico a través de la suspensión, de modo que las partículas cargadas migran hacia el electrodo de carga opuesta con una velocidad proporcional a la magnitud del potencial zeta. Esta velocidad es medida utilizando la técnica Laser Doppler Velocimetry (LDV) midiendo la movilidad electroforética de las partículas. La medida de potencial zeta se obtiene a partir de la ecuación de Henry:

$$UE = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot z \cdot f(ka)}{3 \cdot \eta} \quad (\text{Ec. 73})$$

donde UE es la movilidad electroforética, z es el Potencial Zeta, ε es la constante dieléctrica, η es la viscosidad y $f(ka) = 1,5$.

Para la medida del potencial zeta, la suspensión de partículas es introducida en una celda electroforética, siendo la temperatura de ensayo de 25°C. Los cálculos se han efectuado considerando el índice de refracción de 1,54 y un valor del coeficiente de absorción de 0,1. La viscosidad del dispersante (agua) utilizada es de $0,88 \cdot 10^{-3}$ Pa·s, con un índice de refracción de 1,33. La constante dieléctrica del material se ha considerado la del agua ($k=78,5$).

9 TRANSMISIÓN/RETRODISPERSIÓN DE LUZ

Para medir la cantidad de luz transmitida y retrodispersada por la muestra se ha utilizado el equipo Turbiscan Lab Expert de la firma Formulacion. El principio de medida utilizado se basa en la dispersión múltiple de luz. El equipo dispone de un diodo electroluminiscente que emite en el infrarrojo cercano. Cuando el haz incide sobre la muestra, parte de la luz se transmite y parte es retrodispersada, dependiendo de la turbidez de la misma. Para recoger cada uno de estos dos haces resultantes existe un detector de transmisión situado a 180° del haz incidente y un detector de retrodispersión situado a 45° del haz incidente. En muestras diluidas predomina la señal de transmisión mientras que en muestras concentradas predomina la de retrodispersión.

Para cada suspensión se ha realizado un barrido a lo largo de la altura de la muestra de forma que se han obtenido los perfiles tanto de transmisión como de retrodispersión a distintos tiempos de reposo. Todos los ensayos se han llevado a cabo a una temperatura de 25 °C. A partir de estos perfiles se puede observar si tienen lugar procesos de aglomeración y sedimentación de partículas.

En el caso de producirse una aglomeración, según la teoría, la cantidad de luz retrodispersada disminuye a lo largo de toda la altura de muestra, de forma que los

perfiles se desplazan hacia valores inferiores pero manteniéndose planos. La cantidad de luz retrodispersada disminuye con el tiempo de igual forma en todos los puntos de la muestra.

En el caso en que se produce una sedimentación, la separación de fases provoca un cambio en la cantidad de luz retrodispersada a lo largo de la muestra. Los perfiles dejan de ser planos y se modifican de forma que, en la superficie disminuye la retrodispersión (aumenta la transmisión) mientras que en el fondo aumenta la retrodispersión (disminuye la transmisión).

A partir de estos perfiles se ha obtenido para cada muestra la cantidad de luz retrodispersada inicialmente y su variación con el tiempo, a fin de conocer el grado de dispersión y la estabilidad de las suspensiones.

10 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica de las suspensiones se ha medido haciendo uso del equipo EC-Meter Basic 30+ de la firma Crison. El sistema completo para la medida de la conductividad está formado por los siguientes elementos básicos: célula de conductividad, sonda de temperatura e instrumento de medida.

El conductímetro mide la conductividad eléctrica de los iones en una disolución. Para ello aplica un campo eléctrico entre dos electrodos y mide la resistencia eléctrica de la disolución. Para evitar cambios en las sustancias, efectos de capas sobre los electrodos, etc., se aplica una corriente alterna.

La conductividad eléctrica depende de la temperatura de la suspensión. El equipo no dispone de ningún sistema de termostatación de las muestras, de forma que las medidas se han realizado a la temperatura ambiente, aproximadamente de 25 °C.

11 MICROSCOPIA

Los materiales utilizados y los gránulos obtenidos han sido observados mediante distintas técnicas de microscopía electrónica, tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM).

En el caso de las materias primas de tamaño nanométrico, éstas se han observado haciendo uso del microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200F que permite trabajar a elevados aumentos y observar las partículas con alta resolución. Además, las nanopartículas se han observado mediante microscopía electrónica de transmisión haciendo uso de un microscopio JEOL 2100.

La microestructura interna de los gránulos obtenidos del secado de gotas individuales se ha observado mediante microscopía electrónica de barrido. En el caso de gránulo nanoestructurados se ha hecho uso del microscopio FEI Quanta 200F de alta resolución. En los casos en los que hay contenido en micropartículas, los gránulos han sido observados haciendo uso un microscopio Leica-Zeiss LEO 440, de menos resolución pero adecuado para este tamaño de partículas, que permite cargar hasta 6 muestras a la vez. Este último equipo ha sido utilizado también para observar el polvo atomizado obtenido del secado por atomización.

La preparación de muestras para observar la microestructura interna de los gránulos ha dependido de la cantidad de material disponible. En el caso de los gránulos

obtenidos del secado de gotas individuales en el levitador, debido a la escasez de muestra, se han observado secciones de gránulos individuales obtenidas mediante fractura directa de los mismos. En el caso del polvo atomizado, en el que la cantidad de muestra es superior, el material ha sido embutido en una resina y pulido posteriormente para obtener secciones completamente planas.

Capítulo 4

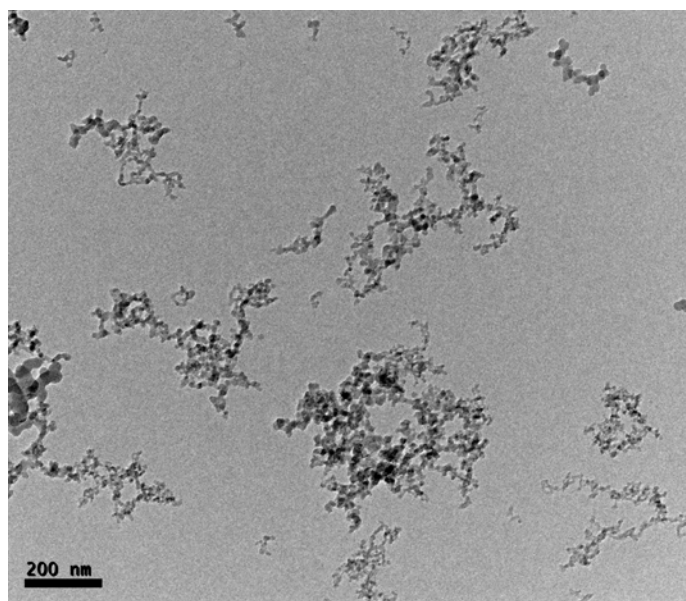
MATERIALES Y **SUSPENSIONES**

1 NANOPARTÍCULAS DE SiO_2

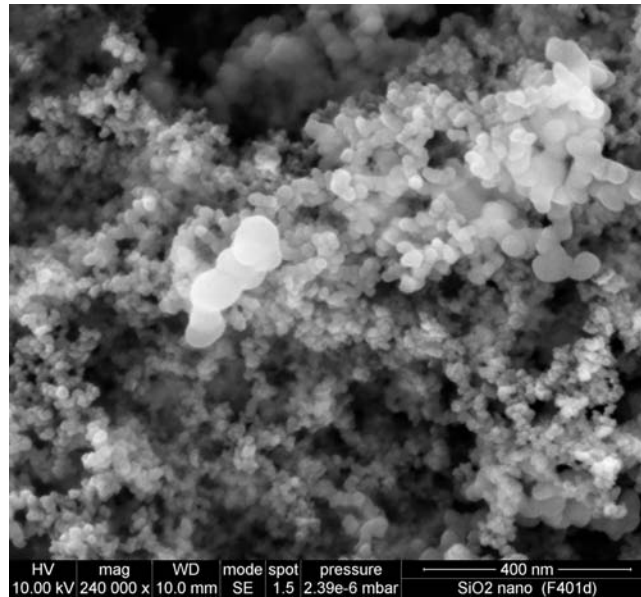
En los ensayos de secado se han utilizado suspensiones coloidales de nanopartículas de sílice. Las sílices coloidales comerciales están disponibles comúnmente en forma de soles o polvos. Los polvos pueden ser xerogeles, precipitados secos, aerogeles o aerosoles. La mínima unidad para todos ellos es la partícula de sílice, cuyo tamaño determina la superficie específica del producto.

Una de las formas particulares de sílice es la sílice pirogénica (humo de sílice). Ésta se obtiene por pirólisis de clorosilano y se trata de la sílice más hidrófila que existe. En este trabajo se ha utilizado una sílice pirogénica comercial suministrada por la firma Degussa. Concretamente se ha optado por un *Aerosil 200*, el cual consiste en nanopartículas amorfas de sílice hidrófila de densidad 2200 kg/m^3 . El tamaño de partícula proporcionado por el fabricante es de 12 nm.

Las nanopartículas son suministradas en forma de polvo seco. Éstas se han observado mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 31a) y microscopía electrónica de barrido (Figura 31b). Se puede ver como casi todas las nanopartículas se encuentran en forma de aglomerados con un tamaño mucho mayor que el de las partículas primarias de tamaño nanométrico. Por lo tanto, durante la dispersión es esencial que los grandes agregados, presentes en el polvo inicial, se rompan en las nanopartículas primarias o en nano-aglomerados de tamaño determinado.



(a)



(b)

Figura 31. Nanopartículas de sílice (Aerosil 200) observadas mediante (a) SEM y (b) TEM.

Para conocer a qué valor de pH se encuentra el *punto isoeléctrico* de las partículas al introducirlas en un medio acuoso, se representa como varía el potencial zeta de las suspensiones en función del pH del medio para distintas concentraciones de NaCl (Figura 32). Como se puede observar, el punto isoeléctrico para este sistema se encuentra alrededor de 2.

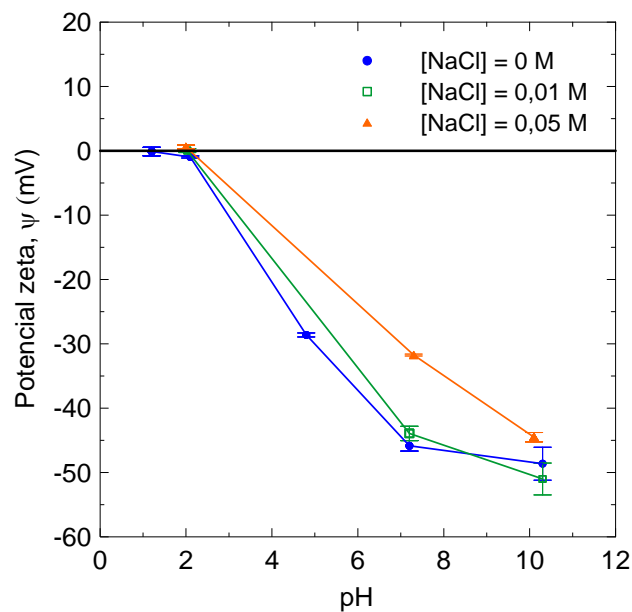


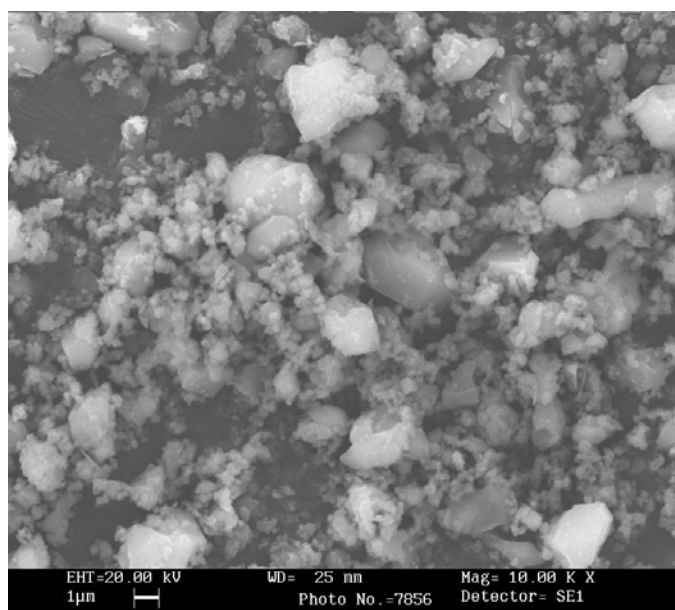
Figura 32. Variación del potencial zeta con el pH y la concentración de NaCl.

Finalmente, se ha determinado la *superficie específica* de las partículas por adsorción de nitrógeno, según el método BET. La medida se ha realizado haciendo uso del equipo TriStar 3000 (Micromeritics). El valor experimental obtenido es de $211 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$. Se observa que el valor de superficie específica de la muestra analizada en el laboratorio se halla dentro de los límites definidos por el proveedor del producto, cuyo valor es de $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$.

2 MICROPARTÍCULAS DE SiO_2

En este trabajo se han secado también gotas de suspensiones conteniendo micropartículas de sílice. Para estos ensayos se ha utilizado una sílice suministrada por Sigma-Aldrich. Se trata de partículas de sílice amorfa con una densidad de 2600 kg/m^3 , cuyo tamaño, de acuerdo con las especificaciones, se encuentra entre $0,5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, encontrándose el 80 % de material entre $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$.

En la Figura 33a se muestran las micropartículas de sílice observadas mediante microscopía electrónica de barrido. La distribución de tamaños de partícula real se ha medido mediante difracción láser vía húmeda. En la Figura 33b se muestra la distribución de tamaños en volumen obtenida, tanto en distribución de frecuencias como acumulada. Los tamaños característicos resultantes son: $d_{10} = 1,01 \mu\text{m}$, $d_{50} = 2,81 \mu\text{m}$ y $d_{90} = 6,57 \mu\text{m}$, donde d_{10} , d_{50} y d_{90} son los diámetros por debajo del cual se encuentra el 10 %, el 50 % y el 90 % del volumen de las partículas respectivamente.



(a)

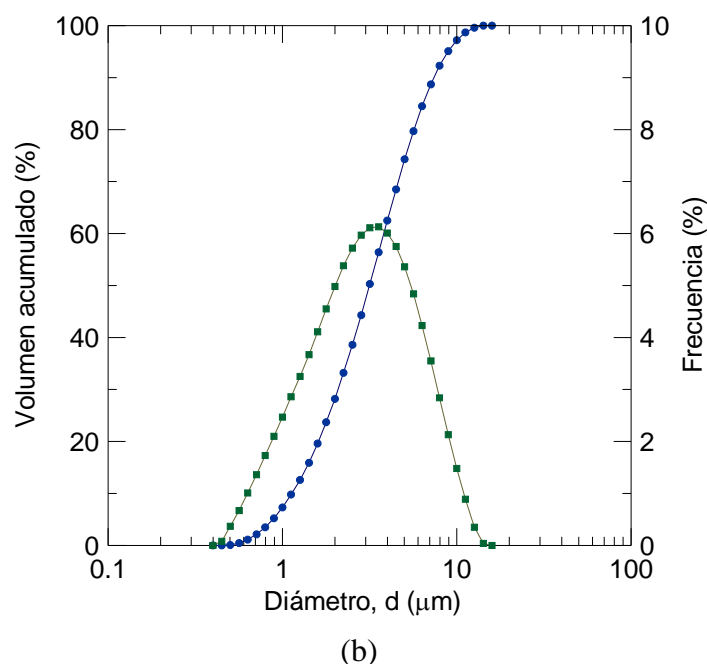


Figura 33. Caracterización de la sílice micrométrica. (a) Observación mediante SEM y (b) distribución de tamaños de partícula.

3 PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES

Todas las suspensiones de nanopartículas se han preparado utilizando el método conocido como *two-step*. En él, las partículas adquiridas en forma de polvo seco, se dispersan en un medio líquido. Para preparar las suspensiones acuosas, el material sólido se adiciona a agua destilada en las proporciones deseadas. En los casos en los que se desea modificar la concentración de electrolito, se sustituye la misma cantidad de agua destilada por una disolución de cloruro sódico de concentración determinada.

Una vez realizada la mezcla sólido-líquido, las partículas en polvo han de dispersarse haciendo uso de algunos de los sistemas de dispersión disponibles (ultrasonidos, agitación...), con el fin de romper los aglomerados presentes. De todos los métodos disponibles, la sonda de ultrasonidos se ha demostrado que es el más efectivo para este tipo de material (Petzold et al., 2009). Por lo tanto, en este trabajo se ha utilizado una sonda de ultrasonidos UP 400s (Hielscher Ultrasonics GmbH) para dispersar las nanopartículas.

El procedimiento de dispersión y estabilización es el siguiente. Inicialmente, la suspensión se somete a un tratamiento de ultrasonidos durante un determinado periodo de tiempo. A continuación es necesario ajustar el pH de la suspensión para asegurar una estabilidad y un grado de dispersión establecidos previamente. El pH se ha medido haciendo uso del equipo micropH 2001 (Crison). El pH natural de la sílice oscila entre 3,5 y 5 dependiendo de la concentración de sólido, y por tanto debe ser modificado en función de las necesidades. Para realizar el ajuste, se utilizan disoluciones de HCl y HaOH al 2.75 M. Las cantidades añadidas son tan pequeñas que su efecto en el volumen total es despreciable. Una vez ajustado el pH de la suspensión, ésta se somete de nuevo al tratamiento de dispersión mediante la sonda de ultrasonidos durante 2 minutos

adicionales. De esta forma se consigue un correcto mezclado de todos los componentes y una mejor dispersión final.

Para determinar el tiempo de aplicación de los ultrasonidos necesario para romper los aglomerados se estudió la influencia del tiempo de ultrasonidos sobre la viscosidad de la suspensión. Las medidas se realizaron en una suspensión con un contenido en sólidos del 20 % en peso y $pH = 10$, la cual presentar las condiciones de aglomeración más desfavorables. En la Figura 34 se muestra la evolución de la viscosidad con el tiempo, a diferentes gradientes de velocidad, considerando el tiempo total de ultrasonidos que incluye el tiempo del primer tratamiento más los 2 minutos adicionales del segundo tratamiento. Como se puede observar, tras 5 minutos de ultrasonidos (3 + 2) la viscosidad ya no se modifica significativamente. Por lo tanto, todas las suspensiones de nanopartículas se han preparado aplicando un tratamiento inicial de 3 minutos, y un tratamiento secundario de 2 minutos tras el ajuste del pH.

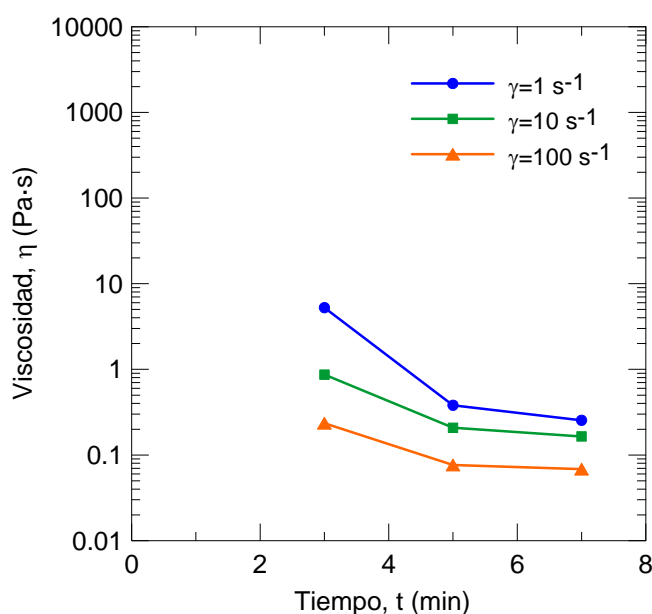


Figura 34. Evolución de la viscosidad con el tiempo a diferentes gradientes de velocidad.

En las suspensiones de micropartículas únicamente, aunque éstas no se encuentran tan aglomeradas, se ha seguido el mismo procedimiento para asegurar una correcta dispersión.

Finalmente, en las suspensiones formadas por mezclas de nanopartículas y micropartículas la dispersión se ha realizado en varias etapas. En primer lugar se han introducido las nanopartículas en el medio líquido y se ha aplicado un tratamiento de ultrasonidos durante 2 minutos para dispersarlas en el medio. A continuación se han introducido las micropartículas y se han aplicado 2 minutos más ultrasonidos para dispersar el material añadido. Una vez esta la suspensión completa se ha ajustado su pH utilizando disoluciones de HCl y HaOH al 2.75 M. Finalmente, se ha aplicado un último tratamiento de ultrasonido durante 2 minutos para asegurar un buen mezclado de todos los componentes.

Los procedimientos detallados en los párrafos anteriores se han aplicado a la preparación de suspensiones en poca cantidad (200 ml) necesarias para el secado de gotas individuales en el levitador. Sin embargo, para el secado por atomización de suspensión en cantidades superiores (2,5 l) es necesario añadir todos los componentes de la suspensión desde el principio y aplicar agitación mecánica hasta que el líquido moje todo el sólido presente. Una vez la suspensión es homogénea, se ajusta su pH y se aplica un tratamiento de ultrasonidos durante un mínimo de 10 minutos hasta romper todos los aglomerados presentes.

Capítulo 5

RESULTADOS Y **DISCUSIÓN**

A continuación se muestran y analizan los resultados obtenidos en la realización del conjunto de pruebas experimentales llevadas a cabo con el fin de alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo de investigación.

En primer lugar se ha realizado la caracterización completa de los nanofluidos objeto de estudio y se ha obtenido la influencia que ejercen las variables de la suspensión sobre el estado de aglomeración de las nanopartículas y la estabilidad del nanofluido. A continuación, se ha determinado la fracción de empaquetamiento de las partículas a partir de las propiedades reológicas y viscoelásticas de los nanofluidos. Una vez concluida la caracterización previa, se ha estudiado el proceso de secado de suspensiones de nanopartículas (nanofluidos) y se ha obtenido la influencia de las variables de proceso en la cinética de secado, el empaquetamiento de las partículas y las propiedades físicas de los gránulos obtenidos. Los conocimientos adquiridos han sido aplicados posteriormente al secado de suspensiones de mezclas de nanopartículas y micropartículas. Finalmente, los resultados obtenidos en el secado de gotas individuales en el levitador acústico han sido validados a escala de planta piloto mediante el secado por atomización de las suspensiones y posterior caracterización del material granulado obtenido.

1 CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS. INFLUENCIA DE VARIABLES DE LA SUSPENSIÓN SOBRE SU ESTABILIDAD Y EL ESTADO DE AGLOMERACIÓN DE LAS PARTÍCULAS

En primer lugar se ha realizado un estudio con el fin de conocer como influyen las variables de la suspensión en el comportamiento de la misma, su estabilidad y su grado de dispersión.

Para ello, se ha llevado a cabo un diseño de experimentos basado en las matrices de Taguchi. Éstas son matrices ortogonales en las que las combinaciones de niveles de dos columnas cualesquiera se repiten con la misma frecuencia a lo largo de todos los experimentos. Las matrices ortogonales de Taguchi son planes de efectos simples, donde éstos se confunden con las interacciones de segundo orden y superiores. Para conocer los efectos simples que se ven confundidos por las interacciones de segundo orden se utilizan los gráficos lineales. Éstos muestran qué columnas del diseño se ven confundidas por la interacción de otras dos (Taguchi, 1987; Wadsworth, 1990).

Las *variables de entrada* analizadas en este trabajo han sido:

- Contenido en sólidos de la suspensión, Y_s .
- pH de la suspensión.
- Concentración de cloruro sódico, [NaCl].

Las *variables de salida* del diseño estudiadas han sido:

- Potencial zeta de la suspensión, ψ .
- Espesor de la doble capa eléctrica, κ^{-1} .
- Viscosidad de la suspensión, η .

- Módulo elástico, G' , y módulo viscoso, G'' .
- Tamaño de partícula, d_p .
- Retrodispersión inicial de luz de la suspensión (BS) y su variación con el tiempo.

Los valores correspondientes a cada variable analizada se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3. Valores de las variables de entrada.

Variable de entrada	Valores de estudio
Y_S (w/w)	0,02 – 0,10 – 0,20
pH	2 – 7 – 10
$[NaCl]$ (M)	0 – 0,01 – 0,05

Se ha utilizado una matriz de experimentos L_9 (3^4) (Tabla 4). Se trata de un diseño para analizar cuatro variables de entrada a tres niveles. En este diseño, los efectos simples de las variables situadas en las columnas 3 y 4 se confunden con el efecto de la interacción de las variables situadas en las columnas 1 y 2, información obtenida a partir del gráfico lineal (Figura 35).

Tabla 4. Diseño de experimentos L_9 .

Experimento	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

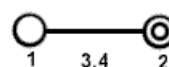


Figura 35. Gráfico lineal para el diseño L_9 .

Como en este caso únicamente se analizan tres variables de entrada, se ha utilizado un diseño L_9 haciendo uso de las columnas 2, 3 y 4. De esta forma, eliminando la columna 1, se evita la confusión de efectos simples con interacciones. La matriz de experimentos utilizada finalmente es la siguiente:

Tabla 5. Matriz de experimentos.

Experimento	2 Y_S (w/w)	3 pH	4 $[NaCl]$ (M)
1	0,20	2	0
2	0,02	7	0,01
3	0,10	10	0,05
4	0,20	7	0,05
5	0,02	10	0
6	0,10	2	0,01
7	0,20	10	0,01
8	0,02	2	0,05
9	0,10	7	0

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las variables de salida estudiadas, tras llevar a cabo cada uno de los 9 experimentos planteados en el diseño.

Tabla 6. Resultados experimentales.

Exp	ψ (mV)	κ^{-1} (nm)	$\eta \cdot 10^3$ (Pa·s)	$G' \cdot 10^6$ (Pa)	$G'' \cdot 10^4$ (Pa)	d_p (nm)	BS (%)	Variación BS (%/h)
1	-0,22	2,09	27,43	2,520	3,880	468	14,44	0,60
2	-44,72	1,49	1,26	2,367	1,233	201	11,90	0,03
3	-44,50	0,74	3,27	1,542	1,842	381	17,44	0,02
4	-13,40	0,88	42,8	26,201	17,607	1234	19,43	0,01
5	-48,63	2,03	1,24	2,193	1,210	205	11,78	0,02
6	0,03	1,32	4,82	1,611	1,960	332	14,11	0,32
7	-16,00	0,89	25,56	4,560	7,922	2762	16,00	0,03
8	0,59	0,69	1,58	2,664	1,258	216	10,84	0,10
9	-45,85	2,31	4,18	1,743	2,075	531	14,34	0,01

Todos los resultados han sido analizados por el método de análisis de la varianza, ANOVA, de forma que se ha obtenido el nivel de significancia de cada efecto simple sobre cada una de las variables de salida. El grado de significancia se determina a partir de la probabilidad de la distribución de Fisher. Una variable de entrada es estadísticamente significativa, con un intervalo de confianza del 95%, cuando la probabilidad de la distribución de Fisher es inferior a 0,05 (Box et al., 1978).

En la Tabla 7 se muestra la probabilidad de la distribución de Fisher de cada variable de entrada, para cada una de las variables de salida analizadas. Enmarcadas en línea continua se encuentran las variables significativas, mientras que en línea discontinua se encuentran enmarcadas aquellas variables próximas a serlo.

Tabla 7. Probabilidad de la distribución de Fisher.

Variable de entrada	ψ	κ^{-1}	η	G'	G''	d_p	BS	Variación BS
Y_S	0,168	0,431	0,037	0,403	0,198	0,273	0,065	0,520
pH	0,063	0,164	0,518	0,491	0,496	0,538	0,263	0,176
$[NaCl]$	0,376	0,012	0,555	0,488	0,508	0,581	0,235	0,513

En los siguientes apartados se realiza el análisis detallado y la discusión de los resultados obtenidos para cada variable de salida estudiada.

1.1 Potencial zeta

El potencial zeta representa el potencial eléctrico de las partículas medido en el plano de cizalla. En la Tabla 7 se observa que la única variable que ejerce un efecto significativo sobre el potencial zeta, en el rango de variables estudiado, es el pH del nanofluido. Se trata de un efecto de signo negativo, de forma que al aumentar el pH disminuye el potencial zeta. Como se trata de potenciales negativos, esto significa que el potencial se hace más pequeño en sentido negativo, o lo que es lo mismo, que el potencial aumenta en valor absoluto. Por lo tanto, cuanto mayor es el valor del pH , y más alejado está del punto isoeléctrico, mayor es la carga y el potencial de las partículas en valor absoluto.

En la Figura 36a se muestra como varía el potencial zeta al modificar el valor del pH . Se puede ver como la diferencia de potencial entre $pH = 2$ y $pH = 7$, así como entre los valores extremos sí que es estadísticamente significativa. Sin embargo, entre $pH = 7$ y $pH = 10$ la diferencia no es significativa (superposición de las barras de error).

El efecto global del *contenido en sólidos* no es significativo, debido a las barras de error obtenidas a partir del método de mínima diferencia significativa, sólo con los tres experimentos llevados a cabo para cada nivel de la variable de entrada. Sin embargo, en la Figura 36b se puede observar como para contenidos en sólidos inferiores al 0,10 en peso la diferencia de potenciales al modificar la cantidad de sólidos no es significativa, mientras que al aumentar el contenido en sólidos de 0,10 a 0,20 sí que se aprecia un cambio. Al aumentar el contenido en sólidos se favorece la formación de aglomerados de forma que la movilidad electroforética y el potencial medido corresponden a estos aglomerados que se comportan como partículas más grandes de menor superficie específica. En consecuencia la carga es inferior y por lo tanto el potencial zeta disminuye en valor absoluto.

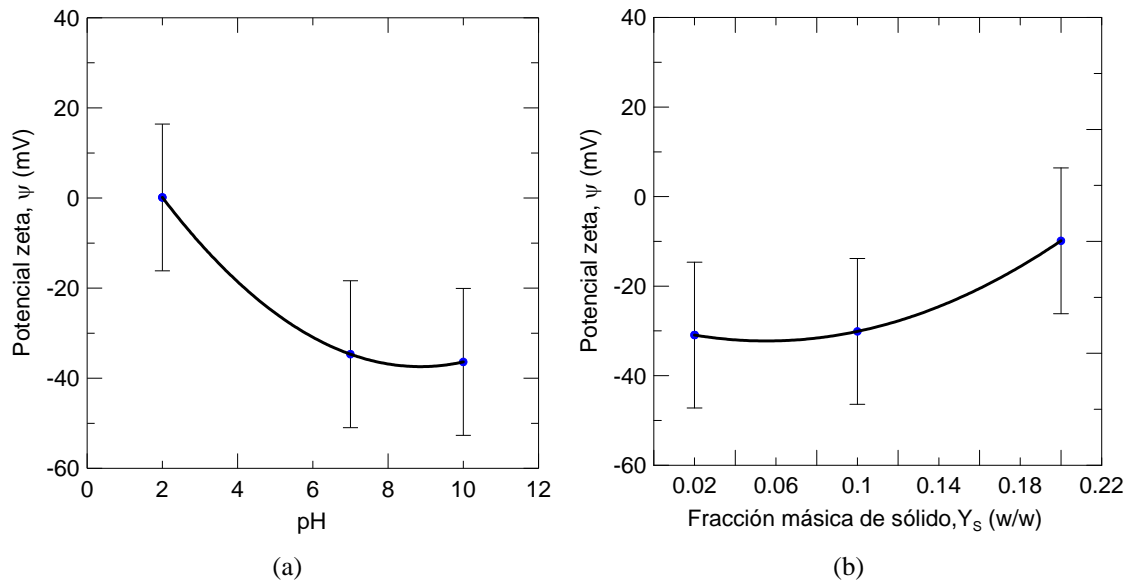


Figura 36. Variación del potencial zeta con (a) el pH y (b) el contenido en sólidos.

1.2 Espesor de la doble capa eléctrica

En la Tabla 7 se observa que, en el intervalo de valores de las variables estudiado, ni el pH del medio ni el contenido en sólidos ejercen un efecto significativo sobre el espesor de la doble capa eléctrica. La única variable que ejerce un efecto significativo es la concentración de electrolito (NaCl), cuyo efecto es de signo negativo tal y como se muestra en la Figura 37. Al aumentar la concentración de electrolito la fuerza iónica del medio también aumenta y la doble capa eléctrica se comprime como resultado de la elevada concentración de iones. La curva sigue la tendencia descrita por la Ec. 46 para el cálculo del espesor de la doble capa, el cual es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de iones.

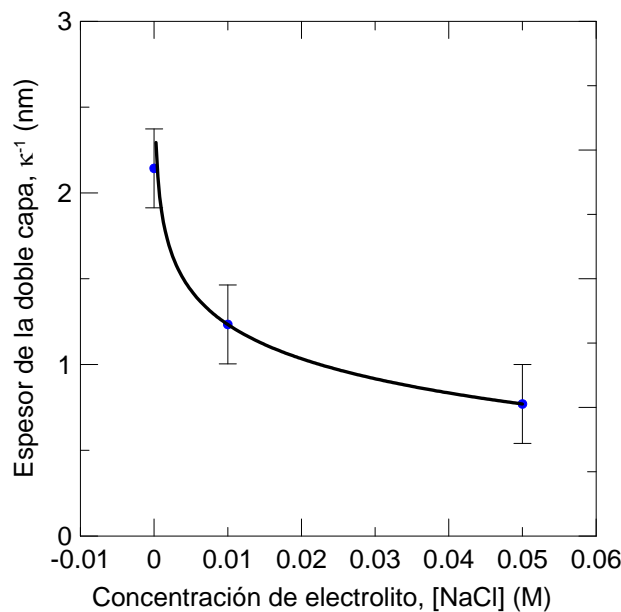


Figura 37. Variación del espesor de la doble capa eléctrica con la concentración de NaCl.

1.3 Viscosidad

La medida de la viscosidad se ha llevado a cabo mediante la obtención de los correspondientes reogramas para cada suspensión ensayada. En la Figura 38 se muestran los reogramas obtenidos en los nueve experimentos realizados.

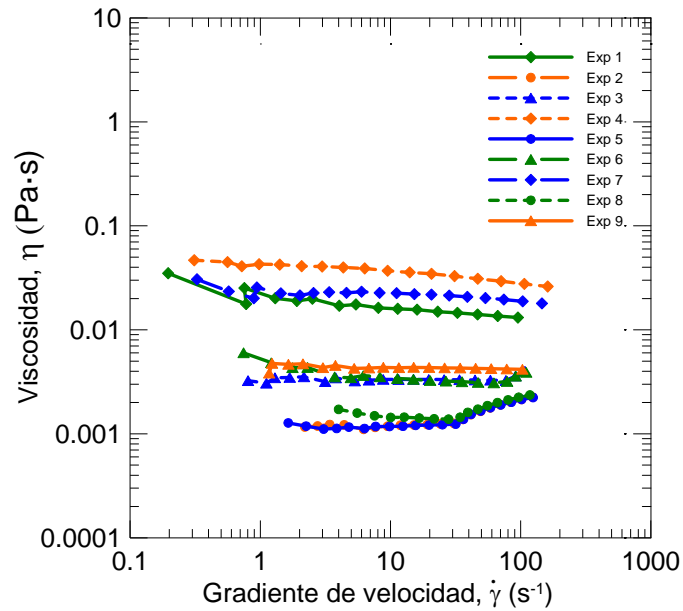


Figura 38. Reogramas de las suspensiones analizadas en la matriz de experimentos.

En cada ensayo se han obtenidos los pares de valores tensión de cizalla aplicada/gradiente de velocidad generado, los cuales han sido ajustados con la Ec. 49. Los valores de tensión crítica de fluencia, σ_Y , y viscosidad plástica, η_P , obtenidos de cada ajuste, junto con la bondad del mismo, R^2 y el comportamiento de la suspensión, se muestran en la Tabla 8:

Tabla 8. Tensión crítica de fluencia, viscosidad plástica y comportamiento de las suspensiones.

Experimento	$\sigma_Y \cdot 10^3$ (Pa)	$\eta_P \cdot 10^3$ (Pa·s)	R^2	Comportamiento
1	58,05	12,61	0,9995	Pseudoplástico
2	-0,49	1,26	0,9993	Newtoniano
3	0,44	3,27	0,9999	Newtoniano
4	434,46	23,09	0,9991	Pseudoplástico
5	-0,43	1,24	0,9996	Newtoniano
6	2,96	3,06	0,9997	Pseudoplástico
7	274,53	15,83	0,9987	Pseudoplástico
8	1,33	1,33	0,9998	Pseudoplástico
9	1,78	4,18	0,9999	Newtoniano

Se puede observar que los valores obtenidos para la tensión crítica de fluencia tienden a cero en aquellas suspensiones que presentan un comportamiento Newtoniano propio de líquidos con partículas bien dispersadas o agregados estables. En estos casos la Ec. 49 se reduce a la Ec. 47 representativa de este tipo de comportamiento. Por otra parte, las suspensiones que presentan los valores de tensión crítica de fluencia más elevados son aquellas cuyo comportamiento es ligeramente pseudoplástico, indicando la presencia de aglomerados. Concretamente se trata de aquellas cuyo contenido en sólidos es del 20 % en peso, debido al aumento de la probabilidad de colisión entre partículas que favorece la formación de aglomerados. Además se puede observar en la Figura 38 que el comportamiento de las suspensiones de los experimentos 6 y 8 es ligeramente pseudoplástico, con un valor de la tensión crítica de fluencia distinto de cero aunque pequeño (Tabla 8). Esto se debe a que estas suspensiones se encuentran a $pH = 2$, próximo al punto isoeléctrico, y por tanto se incrementa la tendencia a formar aglomerados que se dispersan al aumentar al gradiente de velocidad.

Para los posteriores tratamientos, se ha tomado como resultado de viscosidad el valor obtenido mediante el ajuste de los datos en el caso de suspensiones Newtonianas (Tabla 8), mientras que para el resto se ha tomado el valor de la viscosidad a bajos gradientes de velocidad. Es esta viscosidad a bajos gradientes de velocidad la que proporciona información sobre el estado de aglomeración de las partículas, ya que a medida que aumenta el gradiente de velocidad los posibles aglomerados presentes en las suspensiones se dispersan en aglomerados o partículas de menor tamaño.

En la Tabla 7 se observa que el único efecto significativo sobre la viscosidad de la suspensión es el del *contenido en sólidos*. Se trata de un efecto de signo positivo de forma que la viscosidad aumenta al aumentar dicha variable. Como es sabido, la viscosidad de una suspensión es más elevada que la del medio suspensionante. Esto se debe tanto a las interacciones de tipo hidrodinámico como a las de tipo coloidal que se producen entre las partículas durante el flujo. En la Figura 39 se puede ver que el incremento producido al pasar de un 0,02 a un 0,10 de contenido en sólidos no es significativo, mientras que la diferencia entre 0,10 y 0,20 y entre los niveles extremos sí que se considera significativa. Esto es debido a que cuanto mayor es la proporción de sólidos, mayor es el número e intensidad de las interacciones, así como la probabilidad de colisión entre partículas que favorecen los procesos de agregación, produciéndose un aumento en la viscosidad de la mezcla. En el Capítulo 1 se han expuesto las ecuaciones que muestran la variación de la viscosidad de las suspensiones con el contenido en sólidos.

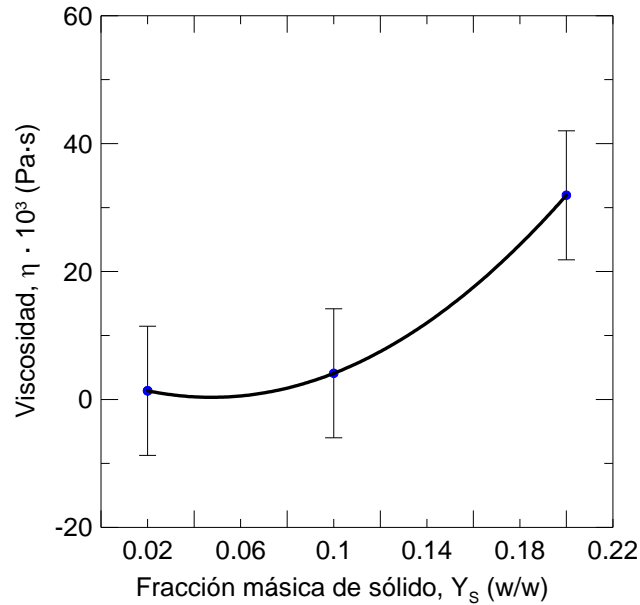


Figura 39. Variación de la viscosidad con el contenido en sólidos.

1.4 Módulos elástico y viscoso

Se ha medido la variación de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia de oscilación, para los ensayos correspondientes a la matriz experimental. Las medidas se han realizado en el tramo de viscoelasticidad lineal, donde el valor de los módulos es independiente de la tensión de cizalla aplicada. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 40.

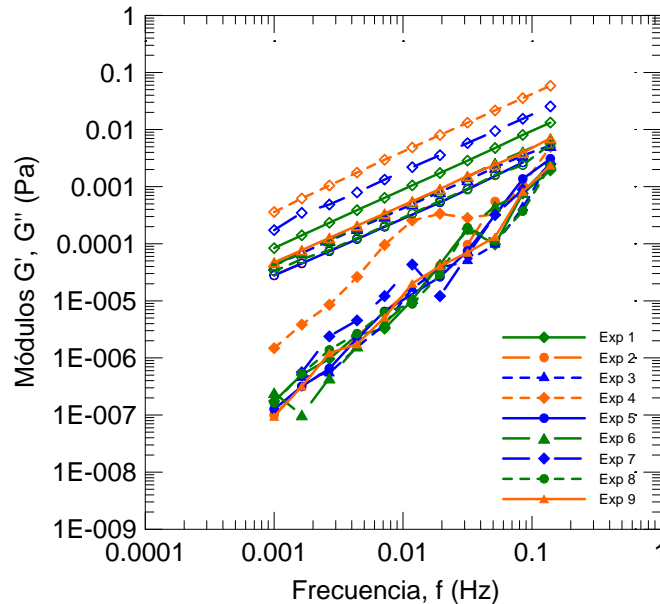


Figura 40. Comportamiento viscoelástico de las suspensiones analizadas en la matriz de experimentos. Símbolo relleno: G' ; símbolo hueco: G'' .

Como se puede observar en todos los casos el módulo viscoso es superior al elástico. Este comportamiento en el que predomina la componente viscosa sigue el modelo del líquido viscoelástico de Maxwell, en el que el módulo elástico es proporcional al cuadrado de la frecuencia mientras que el módulo viscoso es proporcional a la frecuencia. Esto supone que las suspensiones estudiadas se comportan

como un líquido con partículas dispersas y no como un gel con presencia de aglomerados.

Para llevar a cabo el análisis de efectos mediante el método ANOVA, se han tomado los valores de los módulos a una frecuencia fija de 0,0044 Hz, donde las medidas presentar menor variabilidad.

MÓDULO ELÁSTICO

En la Tabla 7 se observa que ninguna de las variables de entrada ejerce un efecto significativo sobre el módulo elásticos de los nanofluidos. Tal y como se deduce de la Figura 40, el comportamiento de todas las suspensiones es completamente viscoso (como líquido) independientemente de las condiciones de la suspensión. Por lo tanto es de esperar que la componente elástica y el módulo correspondiente sean muy pequeños y ninguna de las variables ejerza un efecto significativo sobre dicho módulo en el intervalo estudiado.

MÓDULO VISCOSO

En cuanto al módulo viscoso, los valores obtenidos para todas las suspensiones son muy bajos, independientemente de las condiciones de preparación de las suspensiones. Esto implica que en todos los casos las suspensiones se comportan como un líquido con un elevado grado de dispersión y poco viscoso. Por lo tanto la componente viscosa y el módulo correspondiente, aunque predominantes, son muy pequeños y ninguna de las variables ejerza un efecto significativo sobre dicho módulo en el intervalo estudiado.

Sin embargo, aunque las diferencias no pueden considerarse significativas debido a la magnitud del módulo, sí se puede apreciar en la Figura 41 un ligero aumento al incrementar el *contenido en sólidos*. Un aumento de esta variable aumenta las interacciones entre partículas y el carácter viscoso de la suspensión aunque no de forma considerable en este caso.

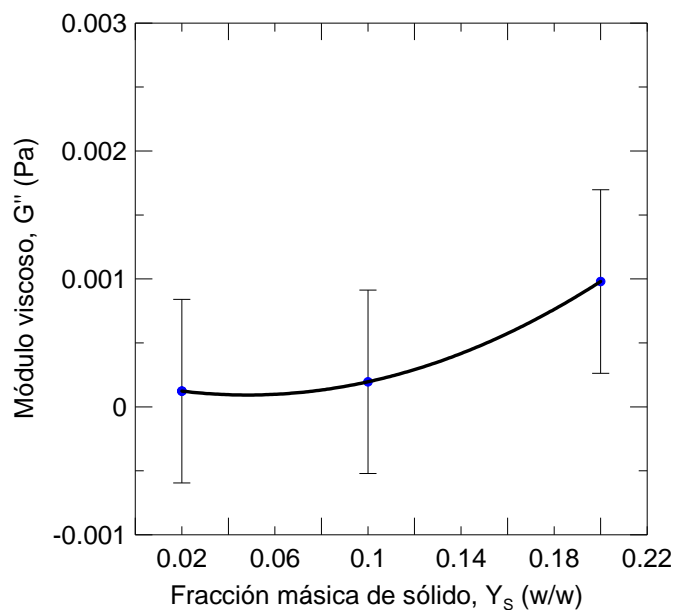


Figura 41. Variación del módulo viscoso con el contenido en sólidos.

1.5 Tamaño de partícula/aglomerado

En las siguientes figuras se muestran las distribuciones de tamaño de partícula/aglomerado obtenidas para todas las suspensiones estudiadas. En la Figura 42 se representa la distribución de tamaños en intensidad de luz acumulada, mientras que en la Figura 43 se muestra la distribución de tamaños en frecuencias. Todas las medidas fueron llevadas a cabo bajo las condiciones establecidas por la matriz experimental, de forma que los resultados obtenidos corresponden al tamaño de partículas o aglomerados presentes en la suspensión sin dilución alguna.

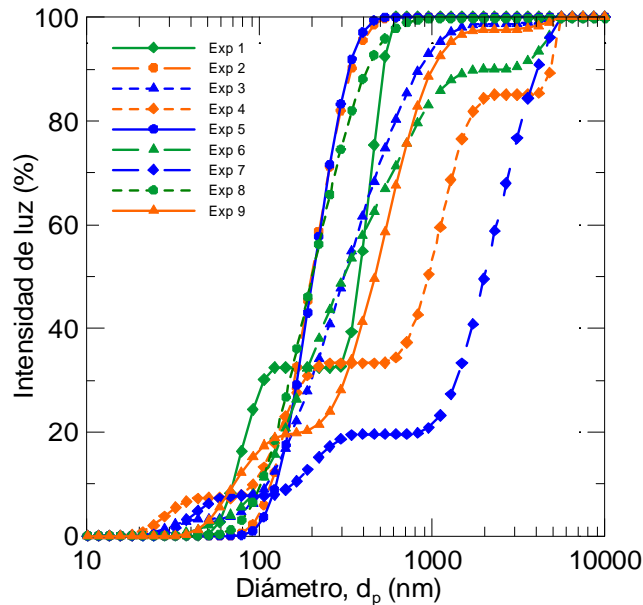


Figura 42. Distribución de tamaños de partícula: intensidad de luz acumulada.

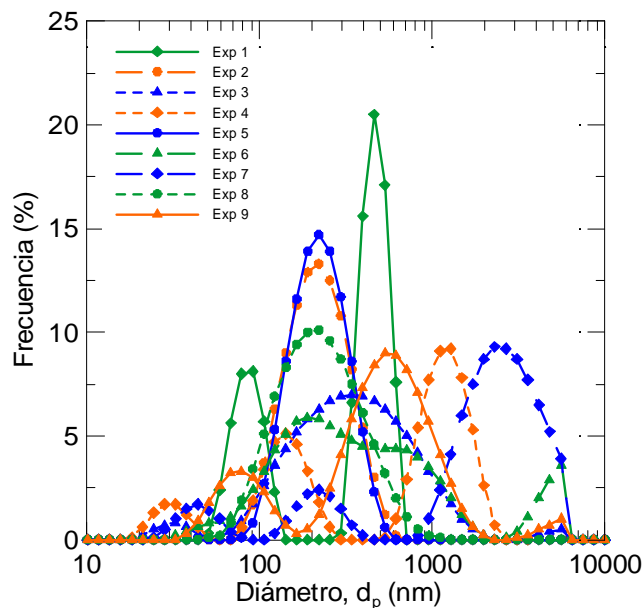


Figura 43. Distribución de tamaños de partícula: intensidad de luz por frecuencias.

Se puede observar que las distribuciones de tamaños de partícula, pasan de ser monomodales para las partículas dispersas, a ser bimodales y trimodales para las aglomeradas. En los nanofluidos con alto contenido en sólidos las distribuciones son polimodales debido a la presencia de aglomerados secundarios. Estos aglomerados se forman como resultado de la inestabilidad del sistema y el elevado número de interacciones, de forma que no pueden romperse en aglomerados primarios.

Se puede ver como el tamaño de partícula, incluso en el mejor de los casos, es 15 veces el tamaño de partícula primaria, lo que indica que éstas forman agregados estables en suspensión acuosa, incluso tras el tratamiento de ultrasonidos. Una razón de esta diferencia se basa en la naturaleza de las partículas. En el caso de la sílice pirogénica, ésta se obtiene por hidrólisis a alta temperatura de tetracloruro de silicio en una llama de hidrógeno/oxígeno. Durante el proceso, se producen en primer lugar partículas primarias (5-100 nm) que colisionan y sinterizan formándose agregados fractales de 100-500 nm (Petzold et al., 2009).

Para analizar la formación de agregados mediante el método ANOVA, de cada distribución se ha obtenido el tamaño medio, d_{p50} , de los aglomerados de mayor tamaño. En el caso de distribuciones monomodales, corresponde con el tamaño medio de la distribución, mientras que en el caso de distribuciones bimodales y trimodales corresponde con el tamaño medio del último modo que es el representativo de los aglomerados de mayor tamaño.

En los resultados del análisis de la varianza mostrados en la Tabla 7, se puede concluir que ninguna variable ejerce un efecto significativo. Sin embargo al representar la variación del tamaño medio de partícula con el *contenido en sólidos* (Figura 44) se observa como al pasar de una fracción másica de 0,10 a 0,20 se produce un aumento considerable del tamaño de partícula, lo que significa que existen aglomerados de mayor tamaño. Esto es debido a que como consecuencia de la constricción de espacio las partículas entran en contacto e interaccionan con más facilidad, favoreciéndose los procesos de aglomeración. Además, a medida que aumenta el contenido en sólidos las suspensiones dejan de presentar una distribución de tamaños monomodal. Esto quiere decir que existen tanto aglomerados secundarios que no han llegado a disgregarse o que se han formado posteriormente debido a la inestabilidad del sistema, como aglomerados primarios. Se puede ver como a medida que disminuye el contenido en sólidos y la suspensión está mejor dispersada, la distribución se desplaza hacia valores más pequeños de tamaño de partícula, pasando a ser monomodal y más estrecha. Sin embargo, debido a las barras de error obtenidas a partir del método de mínima diferencia significativa (LSD), solamente con los tres experimentos llevados a cabo para cada nivel de la variable de entrada, el efecto no se considera estadísticamente significativo, aunque esté presente.

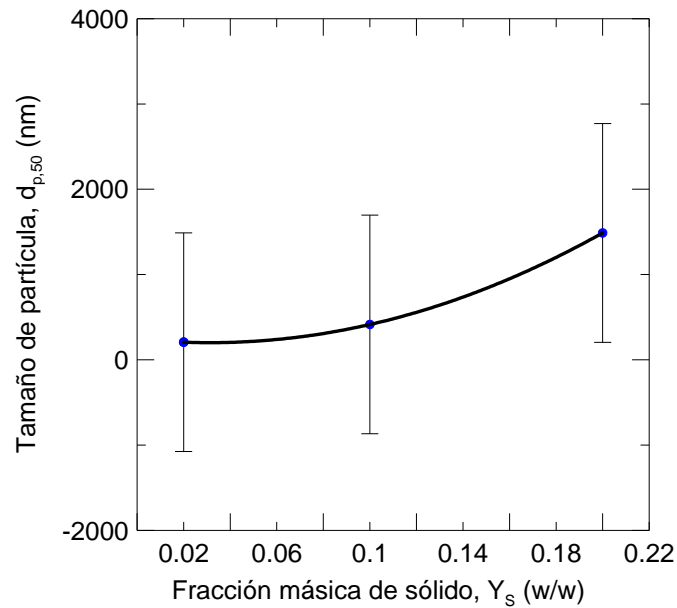


Figura 44. Variación del tamaño de partícula/aglomerado con el contenido en sólidos.

1.6 Retrodispersión de luz

Al hacer incidir un haz de luz sobre la muestra, la cantidad tanto retrodispersada como transmitida depende de la turbidez de la misma, siendo ambas indicadores del grado de aglomeración de las partículas. Por otra parte, la variación de transmisión o retrodispersión con el tiempo permite conocer el periodo de tiempo en que la suspensión se mantiene estable.

En el caso de las suspensiones analizadas en este estudio, debido a que se han utilizado contenidos en sólidos elevados en los que la transmisión de luz es prácticamente nula, se ha trabajado con la señal de luz retrodispersada. En la Figura 45 se muestra como varía la retrodispersión de luz de la muestra con el tiempo de reposo, en el fondo de la misma.

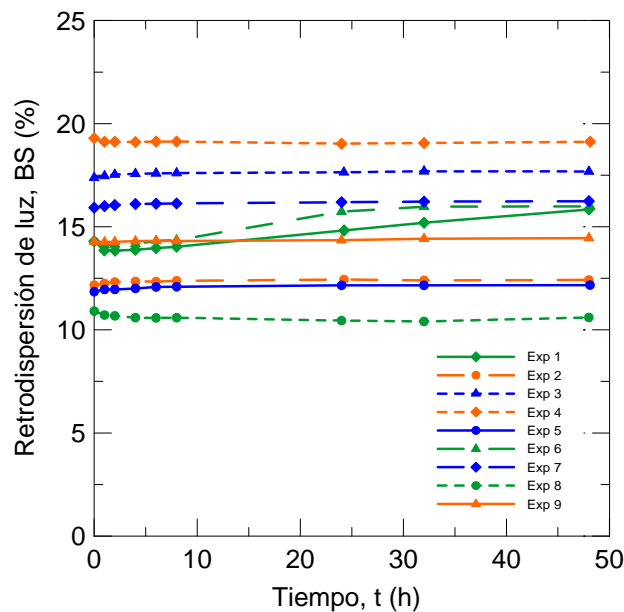


Figura 45. Variación de la retrodispersión de luz con el tiempo en el fondo de la muestra.

Para cada suspensión se ha analizado mediante el método ANOVA su porcentaje de retrodispersión de luz inicial medido en el fondo de la muestra (inicialmente este valor es el mismo a lo largo de toda la muestra ya que se encuentra homogeneizada). Al mismo tiempo, para conocer la velocidad de sedimentación de las partículas, se ha obtenido la tasa de variación de la retrodispersión de luz con el tiempo durante las primeras horas.

RETRODISPERSIÓN DE LUZ DE LA MUESTRA

En la Tabla 7 se observa que la única variable de entrada que ejerce un efecto significativo es el **contenido en sólidos**. En la Figura 46 se observa que, el contenido en sólidos tiene un efecto de signo positivo de forma que al aumentar la cantidad de sólidos también lo hace la cantidad de luz retrodispersada por la muestra. Al aumentar el contenido en sólidos, aumenta el tamaño de los aglomerados como se ha explicado anteriormente y en consecuencia aumenta la turbidez de la muestra. Como resultado aumenta la cantidad de luz retrodispersada, en detrimento de la cantidad de luz transmitida. Este aumento no es constante, sino que es más importante al pasar de una fracción másica de sólidos de 0,02 a 0,10 como consecuencia del cambio en la distribución de tamaños de partícula. El cambio más significativo se produce cuando la distribución de tamaños pasa de monomodal (dispersa) a bimodal (aglomerada). Posteriores cambios de distribución bimodal a trimodal no resultan tan importantes al encontrarse las partículas aglomeradas en ambos casos aunque en diferente medida.

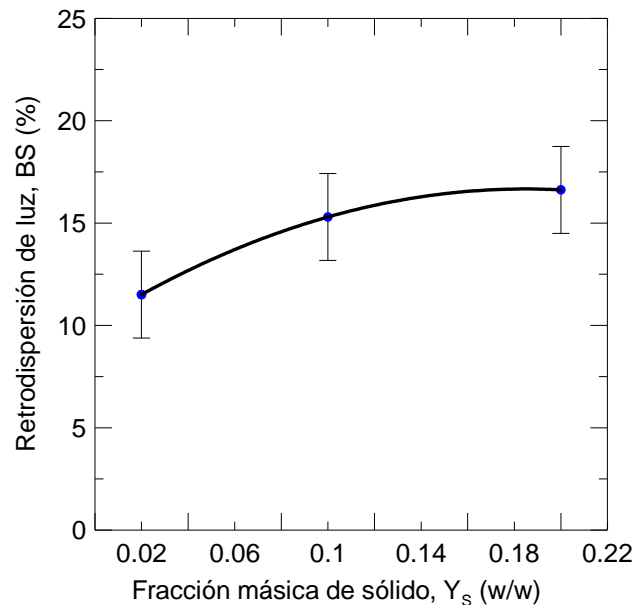


Figura 46. Variación de la retrodispersión de luz con el contenido en sólidos.

TASA DE VARIACIÓN DE LA RETRODISPERSIÓN DE LUZ DE LA MUESTRA

En la Tabla 7 se puede observar que no existe ningún efecto significativo sobre la tasa de variación de la retrodispersión de luz. Sin embargo, en la Figura 45 sí que se aprecian cambios de retrodispersión con el tiempo en determinados casos, en concreto en las muestras con $pH = 2$ (Exp. 1, Exp. 6 y Exp. 8). En la Figura 47 se muestra la variación de la tasa de variación de retrodispersión con el pH de la suspensión. Esta variable tiene un efecto de signo negativo de forma que cuanto mayor es el pH y más

alejado se encuentra del punto isoeléctrico, la tasa de variación es menor indicando que se produce una menor sedimentación y la suspensión es más estable. Esto se debe a que al aumentar el pH , también lo hace la carga de las partículas (se trata de un efecto significativo sobre el potencial zeta) aumentando la estabilidad electrostática y disminuyendo la velocidad de sedimentación. Es por esto que en las muestras con $pH = 2$ se observa que en el fondo la retrodispersión disminuye inicialmente como consecuencia de la formación de aglomerados (teoría de la dispersión múltiple de luz) y posteriormente aumenta cuando los aglomerados empiezan a sedimentar. En el caso de las muestras del Exp. 1, la retrodispersión disminuye continuamente debido a que el contenido en sólidos es tan elevado que los aglomerados llegan a formar una red que da lugar a un gel en lugar de sedimentar. Al igual que sucede con el tamaño de partícula, las barras de error obtenidas mediante el método de la mínima diferencia significativa, solamente con los tres experimentos llevados a cabo para cada nivel de la variable de entrada, son tan grandes que el efecto no se considera estadísticamente significativo, aunque esté presente.

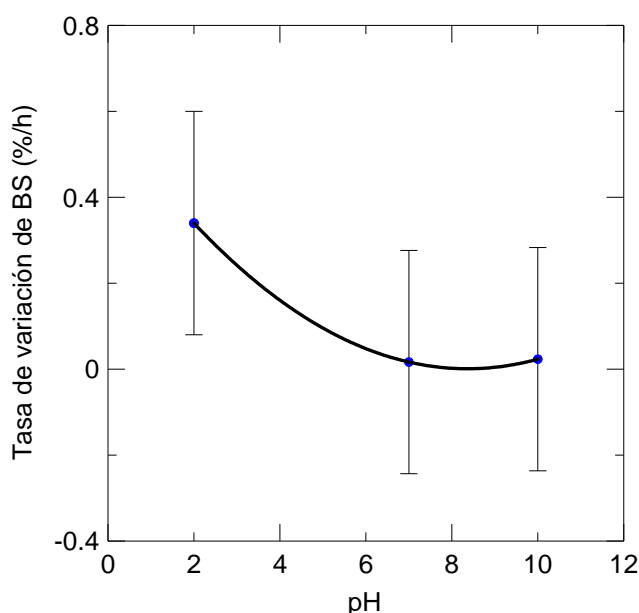


Figura 47. Variación de la tasa de variación de retrodispersión de luz con el pH.

Como resultado, aunque el grado inicial de dispersión sólo depende del contenido en sólidos, la estabilidad del nanofluido con el tiempo depende de su pH. Para $pH > 7$ los nanofluidos son estables hasta 48 horas independientemente del contenido en sólidos.

Tras el análisis de los resultados se puede concluir que la variable de la suspensión que ejerce la mayor influencia sobre las propiedades físicas de los nanofluidos es el contenido en sólidos. Al aumentar la cantidad de sólido, aumenta el número de interacciones entre partículas y la probabilidad de que se formen aglomerados, aumentando la viscosidad del nanofluido, el módulo viscoso, el tamaño de los aglomerados de partículas y la turbidez de la suspensión.

El pH del nanofluido influye en el potencial zeta y la estabilidad de los nanofluidos. A $pH = 2$ (punto isoeléctrico) las partículas no presentan carga superficial y se aglomeran cuando se aproximan debido al movimiento Browniano. Para valores de

pH alejados del punto isoelectrico las partículas adquieren carga superficial y la repulsión electrostática controla el sistema; bajo estas condiciones los nanofluidos son estables durante al menos 48 horas.

Todos los resultados correspondientes a la caracterización de los nanofluidos y la influencia de las variables de la suspensión en la estabilidad y estado de aglomeración de las partículas se encuentran ya publicados (Mondragón et al., 2012b).

2 DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN DE EMPAQUETAMIENTO A PARTIR DE LAS PROPIEDADES DE LOS NANOFUIDOS.

Una vez conocida la influencia que ejercen las variables de la suspensión sobre su estabilidad, propiedades físicas y estado de aglomeración de las partículas, se ha obtenido la máxima fracción de empaquetamiento el puede alcanzar el sistema de nanopartículas estudiado. Durante el proceso de secado de una gota conteniendo partículas sólidas, el contenido en sólidos aumenta progresivamente a medida que el líquido es evaporado y las partículas empaquetan hasta alcanzar la máxima fracción volumétrica posible. Dicha fracción de sólidos puede obtenerse a partir del modelado del comportamiento reológico y viscoelástico de las suspensiones.

2.1 Comportamiento reológico

Al aumentar el contenido en sólidos de una suspensión la viscosidad aumenta debido al incremento de la disipación de energía asociada a las partículas, de forma que a medida que la fracción de sólidos se aproxima al límite de fluidez, la viscosidad tiende a infinito. El límite de fluidez se alcanza a una fracción volumétrica de sólido tal que, para concentraciones inferiores la suspensión se comporta como un líquido, mientras que para concentraciones superiores la suspensión presenta propiedades de un sólido. Este límite se corresponde con la fracción máxima de empaquetamiento que pueden alcanzar las partículas, ϕ_{max} , que a su vez es uno de los parámetros de los modelos establecidos previamente (Ec. 54).

Con el fin de obtener la viscosidad intrínseca de las suspensiones, $[\eta]$, y la fracción máxima de empaquetamiento de las partículas, ϕ_{max} , se ha obtenido la variación de la viscosidad con el contenido en sólidos y se han ajustado los datos al modelo. Para ello se han preparado mezclas a distintas fracciones volumétricas de sólido ($\phi = 0,002-0,132$ equivalentes a una fracción másica de $Y_S = 0,005-0,25$), para cada uno de los tres pHs estudiados, y se ha obtenido el correspondiente reograma. Esta información permite al mismo tiempo conocer como varía el comportamiento reológico con la cantidad de sólidos presente en la suspensión. En la Figura 48 se muestran los reogramas de todas las suspensiones preparadas.

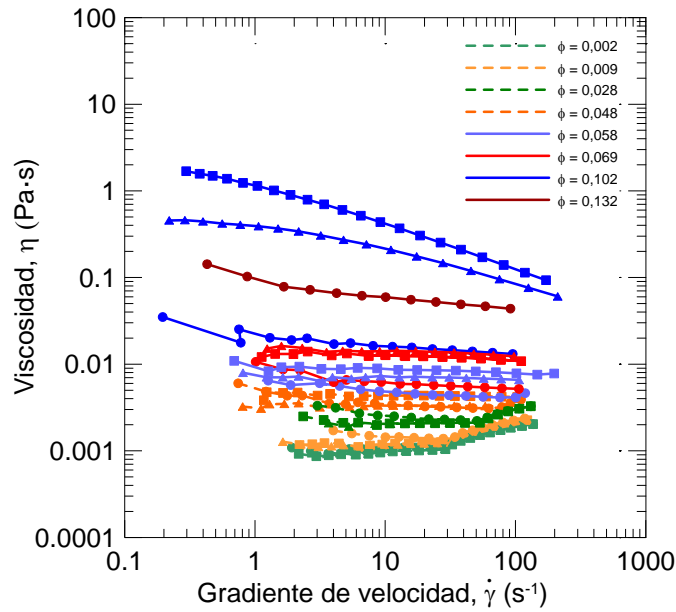


Figura 48. Reogramas de las suspensiones preparadas. (●) $pH = 2$, (■) $pH = 7$, (▲) $pH = 10$.

Se ha obtenido la tensión crítica de fluencia extrapolada, σ_Y , y la viscosidad plástica, η_p , de todas las suspensiones a partir del ajuste al modelo de Bingham (Ec. 49) de los pares de valores esfuerzo aplicado/gradiente de velocidad generado.

En la Tabla 9 se muestran los valores de los parámetros obtenidos para cada suspensión ensayada. Se puede observar que para bajos contenidos en sólidos los nanofluidos presentan comportamiento Newtoniano sin esfuerzo crítico de fluencia. Esto quiere decir que las nanopartículas forman aglomerados que son estables independientemente del gradiente de velocidad al que son sometidos. Para fracciones volumétricas superiores a 0,069 (14% en peso) los nanofluidos presentan esfuerzo crítico de fluencia y comportamiento pseudoplástico. En este caso la estructura de los aglomerados depende del gradiente de velocidad al que son sometidos, de forma que a bajos gradientes las partículas se encuentran formando aglomerados inestables que se rompen en otros de menos tamaño a medida que aumenta el gradiente de velocidad. Cuando el contenido en sólidos aumenta las interacciones hidrodinámicas, así como la probabilidad de colisión entre partículas, aumenta potenciando los procesos de aglomeración. Como consecuencia de la aglomeración de las partículas la tensión necesaria para que las partículas fluyan es superior.

Tabla 9. Evolución de la tensión crítica de fluencia y la viscosidad plástica con el contenido en sólidos y el pH.

ϕ (v/v)	pH	$\sigma_Y \cdot 10^3$ (Pa)	$\eta_P \cdot 10^3$ (Pa·s)	R^2
0,002	2	-0,40	1,11	0,9996
0,009	2	1,33	1,33	0,9998
0,028	2	4,23	2,14	0,9992
0,048	2	2,96	3,06	0,9997
0,058	2	4,89	4,11	0,9996
0,069	2	8,65	5,17	0,9995
0,102	2	58,05	12,61	0,9995
0,132	2	339,54	43,95	0,9992
0,002	7	-0,72	1,06	0,9994
0,009	7	-0,49	1,26	0,9993
0,028	7	-0,02	2,10	0,9998
0,048	7	1,78	4,18	0,9999
0,058	7	21,15	7,70	0,9988
0,069	7	49,69	10,51	0,9991
0,102	7	7226,06	51,44	0,9970
0,002	10	-0,72	1,06	0,9994
0,009	10	-0,43	1,24	0,9996
0,028	10	-0,59	2,12	0,9999
0,048	10	0,44	3,27	0,9999
0,058	10	6,03	6,61	0,9993
0,069	10	49,99	11,94	0,9990
0,102	10	6854,47	26,65	0,9968

A partir de los reogramas, el valor de la viscosidad para cada suspensión se ha obtenido ajustando los datos a la Ec. 47 en el caso de suspensiones Newtonianas, o se ha tomado el valor de la viscosidad a bajos gradientes de velocidad para el caso de suspensiones pseudoplásticas. Para realizar el ajuste se ha obtenido la viscosidad relativa de las suspensiones, calculada como el cociente entre la viscosidad de la muestra y la del fluido base. En este caso se trata de suspensiones acuosas de forma que el fluido de base es agua cuya viscosidad es de 0,001 Pa·s. Los valores de viscosidad relativa resultantes se muestran en la Tabla 10:

Tabla 10. Viscosidad relativa de las suspensiones en función del contenido en sólidos y el pH.

ϕ (v/v)	pH	η_r (-)
0,002	2	1,11
0,009	2	1,58
0,028	2	3,15
0,048	2	4,82
0,058	2	6,45
0,069	2	10,44
0,102	2	27,43
0,132	2	102,58
0,002	7	1,06
0,009	7	1,26
0,028	7	2,49
0,048	7	4,18
0,058	7	7,73
0,069	7	15,44
0,102	7	1033,59
0,002	10	1,06
0,009	10	1,24
0,028	10	2,12
0,048	10	3,27
0,058	10	6,35
0,069	10	9,89
0,102	10	381,41

Para ajustar los datos de viscosidad frente a la fracción volumétrica de sólido, haciendo uso de los modelos existentes deducidos para esferas rígidas (Ec. 54 a Ec. 56) es necesario utilizar fracciones volumétricas efectivas, que tengan en cuenta el espesor de la doble capa eléctrica formada alrededor de las partículas cuando éstas se estabilizan electrostáticamente. El espesor de la doble capa depende de la presencia de electrolitos e iones introducidos en la suspensión para modificar los valores de pH. Al utilizar volúmenes efectivos ya se introduce el posible efecto de la concentración de electrolito y por tanto la variación de la viscosidad con la fracción de sólidos ya no depende de esta variable.

Para electrolitos simétricos en suspensión acuosa a 25 °C, el espesor de la doble capa, cuya expresión más general toma la forma de la Ec. 46, puede relacionarse con la fuerza iónica del medio mediante la siguiente expresión (Chen et al., 2007):

$$\kappa^{-1} = 0,215 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{I} \quad (\text{m}) \quad (\text{Ec. 74})$$

donde I es la fuerza iónica del medio expresada en mol/l y κ^{-1} es el espesor de la doble capa.

La fuerza iónica del medio se puede calcular a partir de la medida de la conductividad eléctrica de la suspensión. Para ello, Griffin and Jurinak (1973)

obtuvieron una ecuación empírica que permite calcular la fuerza iónica de aguas con predominio de iones sodio y cloruro:

$$I = 0,013 \cdot EC \text{ (mol/l)} \quad R^2 = 0,996 \quad (\text{Ec. 75})$$

donde EC es la conductividad eléctrica de la suspensión expresada en mS/cm y cuya medida es directa.

En la Tabla 11 se muestran los resultados de la conductividad eléctrica obtenidos para cada una de las suspensiones. Haciendo uso de este valor y de la Ec. 75 se ha calculado la fuerza iónica del medio, I , con cuyo resultado y la Ec. 74 se ha calculado el espesor de la doble capa eléctrica formada alrededor de las partículas en cada caso, κ^{-1} . Finalmente, con el espesor de la doble capa y las ecuaciones Ec. 57 y Ec. 58 se ha obtenido la fracción volumétrica efectiva de sólidos, ϕ_{eff} , conociendo que el radio de las partículas primarias es de 6 nm.

Tabla 11. Conductividad eléctrica, fuerza iónica, espesor de la doble capa y fracción volumétrica efectiva de sólidos.

ϕ (v/v)	pH	EC (mS/cm)	I (mol/l)	κ^{-1} (nm)	ϕ_{eff} (v/v)
0,002	2	0,806	0,011	2,10	0,006
0,009	2	7,375	0,096	0,69	0,013
0,028	2	1,649	0,021	1,47	0,054
0,048	2	2,040	0,0265	1,32	0,087
0,058	2	1,652	0,022	1,47	0,113
0,069	2	1,725	0,022	1,44	0,131
0,102	2	0,815	0,011	2,09	0,250
0,132	2	1,059	0,014	1,83	0,293
0,002	7	6,300	0,082	0,75	0,003
0,009	7	1,599	0,021	1,49	0,018
0,028	7	1,141	0,015	1,77	0,061
0,048	7	0,664	0,009	2,31	0,128
0,058	7	0,434	0,006	2,86	0,188
0,069	7	0,472	0,006	2,75	0,213
0,102	7	0,522	0,007	2,61	0,302
0,002	10	1,434	0,019	1,57	0,005
0,009	10	0,861	0,012	2,03	0,022
0,028	10	1,584	0,021	1,50	0,055
0,048	10	6,455	0,084	0,74	0,068
0,058	10	0,844	0,011	2,05	0,141
0,069	10	0,972	0,013	1,91	0,158
0,102	10	1,134	0,015	1,77	0,222

Los resultados de viscosidad relativa y fracción volumétrica efectiva de sólidos se han ajustado a la ecuación de Quemada (Ec. 59 con $q = 2$) ya que ha sido utilizada anteriormente para modelizar el comportamiento de este tipo de suspensiones

obteniéndose buenos resultados. Los parámetros de la ecuación de ajuste obtenidos, así como la bondad del ajuste, se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Parámetros de ajuste de la ecuación de Quemada.

pH	ϕ_{max}	$[\eta]$	$\phi_{max} \cdot [\eta]$	R^2
2	0,33	6,15	2	0,981
7	0,31	6,42	2	1,000
10	0,23	8,55	2	1,000

En la Figura 49 se representan los resultados experimentales (puntos) junto con las funciones de ajuste (línea continua). Se puede observar como el modelo propuesto por Quemada reproduce con precisión los resultados obtenidos experimentalmente. Así mismo, se observa como tanto la fracción máxima de empaquetamiento como la viscosidad intrínseca dependen del pH de la suspensión. Esta dependencia viene dada por el efecto que tienen las interacciones y la repulsión electrostática sobre las partículas y aglomerados formados.

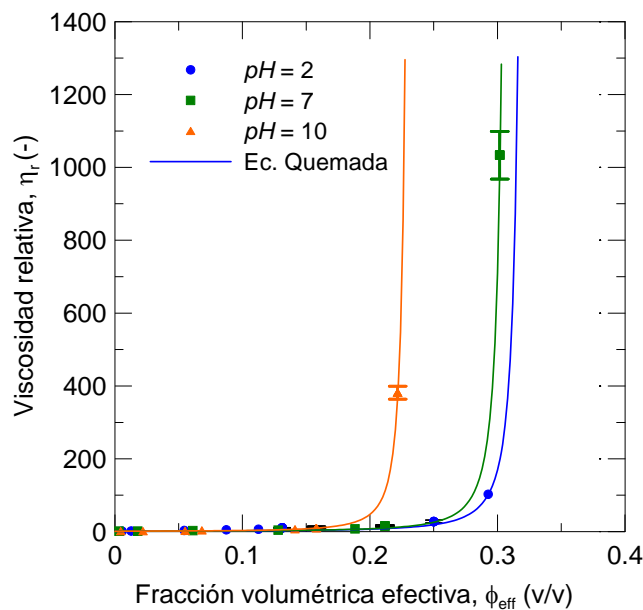


Figura 49. Viscosidad relativa en función de la fracción volumétrica efectiva de sólidos. Puntos experimentales y ajuste a la ecuación de Quemada.

El *límite de fluidez* representa la fracción de sólidos a la cual se produce la transición desorden-orden, es decir, la transición líquido-sólido. Al igual que en los sistemas de esferas rígidas esta transición se produce al imposibilitarse la difusión de las partículas y tiene lugar a una concentración crítica que depende de la magnitud de la energía de interacción. Como se puede observar, el límite de fluidez (fracción máxima de empaquetamiento) aumenta a medida que disminuye el valor del pH. La fracción de empaquetamiento es un parámetro que depende de las condiciones del nanofluido y de las fuerzas interparticulares presentes en él. Cuando el pH aumenta, las partículas

adquieren carga superficial negativa y se forma la doble capa eléctrica a su alrededor de forma que, cuando dos partículas se aproximan la repulsión generada debido a la superposición de las capas eléctricas las mantiene separadas. Este efecto, conocido como efecto electroviscoso secundario modifica la fracción volumétrica a la cual tiene lugar la transición desorden-orden (líquido-sólido). Como consecuencia del aumento de pH, aumenta la viscosidad de los nanofluidos y se generan empaquetamientos menos compactos debido a la repulsión entre partículas.

Para $pH = 2$, valor correspondiente al punto isoelectrico para las suspensiones de SiO_2 en agua, sólo están presentes en la suspensión las fuerzas atractivas de Van der Waals y se alcanza el máximo empaquetamiento posible ($\phi_{max} = 0,33$). En este caso, cuando las partículas se aproximan unas a otras éstas tienden a formar aglomerados más compactos debido a la ausencia de repulsión entre ellas. Por lo tanto, el límite de fluidez alcanzado en el punto isoelectrico corresponde a la máxima fracción de empaquetamiento que el sistema puede alcanzar. Este valor es inferior al valor teórico de 0,64 propuesto para el “Random Close Packing” de partículas rígidas, esféricas, monomodales, de tamaño micrométrico y empaquetadas bajo la acción de la gravedad. En este caso las partículas se encuentran en suspensión y las fuerzas cohesivas de Van der Waals dominan el sistema debido al tamaño de partícula. Estas fuerzas restringen el movimiento relativo de las partículas dando lugar a aglomerados con presencia de grandes poros y peores empaquetamientos que en el caso de esferas rígidas de tamaño micrométrico.

En cuanto a la *viscosidad intrínseca*, su valor aumenta al hacerlo el pH de la suspensión. Así pues, este parámetro depende considerablemente de la forma de las partículas o aglomerados. Cuando dicho parámetro se evalúa para viscosidades correspondientes al límite newtoniano de bajas cizallas, su valor oscila entre 2,5 para partículas esféricas, hasta valores próximos a 14 para partículas aciculares altamente anisométricas. Por otra parte, la forma de los aglomerados depende de la energía de repulsión eléctrica. Cuando la energía de repulsión eléctrica es elevada las partículas tienden a aglomerarse formando cadenas, mientras que cuando la energía de repulsión es baja los clusters tienden a ser esféricos. Por lo tanto, al aumentar el pH de las suspensiones por encima del punto isoelectrico ($pH \approx 2$), aumenta la repulsión electrostática y las partículas tienden a formar cadenas que provocan la obtención de valores más elevados de la viscosidad intrínseca. Por el contrario, cuando el pH está próximo al punto isoelectrico, no existe repulsión electrostática y las partículas forman aglomerados que tienden a ser esféricos disminuyendo el valor de la viscosidad intrínseca. En todos los casos los valores obtenidos están comprendidos entre los límites establecidos para partículas esféricas y partículas aciculares.

2.2 Comportamiento viscoelástico

De las mismas suspensiones utilizadas para estudiar su comportamiento reológico y la variación de éste con el contenido en sólidos y el pH, se ha analizado al mismo tiempo el comportamiento viscoelástico. Así pues, se ha medido para cada una de las suspensiones la variación de los módulos elástico, G' , y viscoso, G'' , con la frecuencia de oscilación, ω , en el tramo de viscoelasticidad lineal.

En la Figura 50 se muestran los resultados obtenidos de las medidas realizadas a todas las suspensiones.

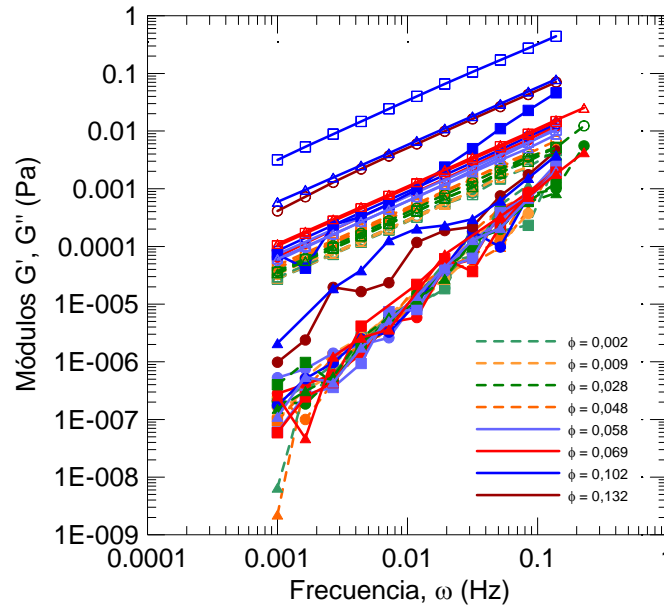


Figura 50. Comportamiento viscoelástico de las suspensiones preparadas. Símbolo relleno: G' ; símbolo hueco: G'' . (●) $pH = 2$, (■) $pH = 7$, (▲) $pH = 10$.

A partir de estos resultados se pueden llevar a cabo dos análisis. Por una parte, de la dependencia de los módulos con la frecuencia se puede deducir si las suspensiones se comportan como un líquido o como un sólido en función de los parámetros obtenidos al ajustar los datos. Para un sólido viscoelástico, G' es independiente de la frecuencia, mientras que G'' es proporcional. Por otra parte, las suspensiones floculadas y/o concentradas presentan este tipo de comportamiento y muestran valores de G' mucho mayores que los de G'' . Para un líquido viscoelástico, para bajas frecuencias de oscilación, G' es proporcional a ω^2 y G'' es proporcional a ω . En general, las suspensiones bien desfloculadas tienen un comportamiento que se aproxima al del líquido viscoelástico de Maxwell, y presenta valores de G'' mayores que los del G' .

Por otra parte, dado que para cada uno de los tres pH estudiados se han preparado suspensiones a distintas concentraciones, se puede analizar como varían los módulos elástico y viscoso con el contenido en sólidos en función del pH. Al representar la variación de los módulos elástico y viscoso con la fracción volumétrica de sólidos se puede obtener el límite de fluidez de cada sistema.

VARIACIÓN DE LOS MÓDULOS ELÁSTICO Y VISCOSO CON LA FRECUENCIA DE OSCILACIÓN

Los módulos elástico y viscoso varían con la frecuencia de oscilación y esta variación se puede ajustar a una ley de tipo potencial. Del valor del exponente obtenido en los ajustes se puede conocer la dependencia de los módulos con la frecuencia y deducir el tipo de comportamiento: líquido viscoelástico o sólido viscoelástico.

La variación del *módulo elástico* con la frecuencia de oscilación se puede ajustar a una ley de tipo potencial según la siguiente expresión:

$$G'(\omega) = a' \cdot \omega^{n'} \quad (\text{Ec. 76})$$

El valor del exponente indica el tipo de comportamiento de la suspensión, de forma que cuando el módulo es independiente de la frecuencia de oscilación ($n'=0$) el

comportamiento es el de un sólido, mientras que cuando el módulo es directamente proporcional al cuadrado de la frecuencia ($n'=2$) el comportamiento es el de un líquido.

Para el *módulo viscoso*, la variación con la frecuencia de oscilación también se puede ajustar a una ley de tipo potencial según la siguiente expresión:

$$G''(\omega) = a'' \cdot \omega^{n''} \quad (\text{Ec. 77})$$

En este caso, tanto si la suspensión presenta el comportamiento propio de un líquido como si su comportamiento es el de un sólido, el módulo viscoso es proporcional al valor de la frecuencia siendo el exponente $n''=1$. Es por esto que no es posible deducir el tipo de comportamiento de la suspensión conociendo únicamente la variación que experimenta el módulo viscoso con la frecuencia de oscilación, sino que es necesario saber también como varía el módulo elástico y la relación entre ambos.

En la Tabla 13 se muestran los resultados de los parámetros de ajuste obtenidos para todas las suspensiones analizadas.

Tabla 13. Variación de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia de oscilación. Parámetros de ajuste.

ϕ (v/v)	pH	a'	n'	R^2	a''	n''	R^2
0,002	2	0,073	1,9	0,9836	0,034	1,0	0,9991
0,009	2	0,028	1,7	0,9764	0,027	1,0	0,9988
0,028	2	0,085	2,0	0,9858	0,042	1,0	0,9994
0,048	2	0,054	1,9	0,9910	0,040	1,0	0,9999
0,058	2	0,097	1,9	0,9817	0,093	1,1	0,9985
0,069	2	0,083	2,0	0,9810	0,098	1,1	0,9999
0,102	2	0,063	1,9	0,9838	0,099	1,0	1,0000
0,132	2	0,104	1,6	0,9789	0,557	1,0	0,9993
0,002	7	0,044	1,8	0,9758	0,031	1,0	0,9989
0,009	7	0,186	2,1	0,9946	0,025	1,0	0,9998
0,028	7	0,094	2,0	0,9920	0,036	1,0	0,9997
0,048	7	0,170	2,1	0,9874	0,053	1,0	0,9999
0,058	7	0,135	2,1	0,9913	0,078	1,0	0,9999
0,069	7	0,114	2,0	0,9857	0,108	1,0	0,9999
0,102	7	0,834	1,5	0,9900	3,195	1,0	0,9997
0,002	10	0,170	2,1	0,9884	0,037	1,0	0,9974
0,009	10	0,045	1,8	0,9953	0,027	1,0	1,0000
0,028	10	0,064	1,9	0,9937	0,040	1,0	0,9985
0,048	10	0,063	1,9	0,9752	0,049	1,0	0,9998
0,058	10	0,099	2,0	0,9932	0,062	1,0	0,9999
0,069	10	0,103	2,0	0,9729	0,111	1,0	1,0000
0,102	10	0,059	1,4	0,9688	0,559	1,0	1,0000

Al analizar los parámetros obtenidos del ajuste del módulo elástico se puede observar como prácticamente en todos los casos el exponente toma un valor muy próximo a 2. Esto quiere decir que bajo cualquier condición la suspensión se comporta

como un líquido. Únicamente para los contenidos en sólido más elevados se aprecia una ligera disminución de n' lo que supone que la suspensión empieza a perder su carácter líquido. Coincide justamente con los casos en los que la suspensión pasa a presentar un comportamiento pseudoplástico y por lo tanto quiere decir que a partir de estas concentraciones existe presencia de aglomerados que modifican las propiedades de las suspensiones.

En lo que respecta al módulo viscoso, en todos los casos se obtiene un resultado de $n'' = 1$ para el exponente. Este resultado es el esperado para todas las suspensiones ya que independientemente del tipo de comportamiento el módulo viscoso es directamente proporcional a la frecuencia de oscilación.

Combinando los resultados obtenidos en el ajuste de ambos módulos, $n' = 2$ y $n'' = 1$, se llega a la conclusión de que todas las suspensiones presentan un comportamiento propio de un líquido. Además en todos los casos el módulo viscoso es superior al elástico lo que indica el predominio de la componente viscosa. De hecho, los valores del módulo elástico son muy pequeños y prácticamente despreciables, cosa que concuerda con el caso extremo de los fluidos Newtonianos para lo cuales $G' = 0$.

Se puede concluir que para cualquier pH y a las concentraciones estudiadas todas las suspensiones se comportan como líquidos y su comportamiento se puede describir según el modelo del líquido viscoelástico de Maxwell.

VARIACIÓN DE LOS MÓDULOS ELÁSTICO Y VISCOSO CON EL CONTENIDO EN SÓLIDOS

La influencia de la fracción volumétrica de sólidos sobre el comportamiento viscoelástico de las suspensiones coloidales depende de las interacciones entre las partículas.

En sistemas estabilizados electrostáticamente, el módulo elástico, G' , aumenta con la fracción volumétrica de sólidos. Al aumentar la fracción volumétrica de sólidos, disminuye la distancia media de separación entre las partículas, lo que provoca una superposición cada vez mayor de las dobles capas. Este comportamiento se refleja en un aumento considerable del módulo elástico para valores de ϕ elevados. Para valores bajos, no se produce la superposición de las dobles capas de forma apreciable, por lo que el sistema presenta un comportamiento exclusivamente viscoso.

La evolución de los módulos elástico y viscoso con la fracción volumétrica efectiva de sólidos puede utilizarse también para obtener los valores de los límites de fluidez y la máxima fracción de empaquetamiento. Para ello, se han propuesto ecuaciones del mismo tipo que la de Krieger-Dougherty, en las que los datos experimentales pueden ajustarse utilizando valores relativos de los módulos, con respecto del fluido base. Las ecuaciones propuestas son las siguientes:

$$G'_r = \frac{G'}{G'_L} = \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_{max}}\right)^{-b'} \quad (\text{Ec. 78})$$

$$G''_r = \frac{G''}{G''_L} = \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_{max}}\right)^{-b''} \quad (\text{Ec. 79})$$

En la Tabla 14 se muestran los valores de módulos elástico y viscosos relativos con respecto del fluido base (agua destilada) obtenidos experimentalmente en cada una de las suspensiones y tomados a una frecuencia de 0,0044 Hz. Los valores para el agua destilada se han obtenido también de forma experimental resultando: $G'_L = 1,57 \cdot 10^{-6}$ Pa y $G''_L = 1,18 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Tabla 14. Variación de los módulos elástico y viscoso con el contenido en sólidos y el pH.

ϕ (v/v)	pH	ϕ_{eff} (v/v)	G'_r (-)	G''_r (-)
0,002	2	0,006	1,03	1,04
0,009	2	0,013	1,69	1,06
0,028	2	0,054	1,00	1,43
0,048	2	0,087	1,02	1,65
0,058	2	0,113	1,25	2,24
0,069	2	0,131	0,86	2,72
0,102	2	0,250	1,60	3,27
0,132	2	0,293	10,47	18,51
0,002	7	0,003	1,67	1,00
0,009	7	0,018	1,50	1,04
0,028	7	0,061	1,32	1,29
0,048	7	0,128	1,11	1,75
0,058	7	0,188	0,59	2,72
0,069	7	0,213	2,64	3,79
0,102	7	0,302	207,28	123,97
0,002	10	0,005	1,44	1,07
0,009	10	0,022	1,39	1,02
0,028	10	0,055	1,64	1,26
0,048	10	0,068	0,98	1,55
0,058	10	0,141	1,12	2,24
0,069	10	0,158	1,66	4,07
0,102	10	0,222	24,44	21,43

En las Tablas 15 y 16 se muestran los valores obtenidos para la fracción máxima de empaquetamiento y los parámetros b' y b'' al ajustar los datos experimentales a las ecuaciones Ec. 78 y Ec. 79.

Tabla 15. Módulo elástico y fracción de empaquetamiento.

pH	ϕ_{max}	b'	R^2
2	0,32	0,85	0,906
7	0,30	0,88	0,999
10	0,23	0,85	0,977

Tabla 16. Módulo viscoso y fracción de empaquetamiento.

pH	ϕ_{max}	b''	R^2
2	0,31	1,06	0,978
7	0,30	0,99	1,000
10	0,24	1,05	0,998

Como se puede observar, los valores obtenidos para la fracción máxima de empaquetamiento son coincidentes con los obtenidos del ajuste de los datos de viscosidad a la ecuación de Quemada. El mejor empaquetamiento tiene lugar a $pH = 2$ ($\phi_{max} = 0,32$ y $\phi_{max} = 0,31$), mientras que un aumento en el valor del pH y en la presencia de fuerzas repulsivas da lugar a peores empaquetamiento con estructuras menos compactas.

Por otra parte, para un contenido en sólidos fijo y la fracción máxima de empaquetamiento correspondiente a cada valor de pH, cuanto mayor es el valor del parámetro exponencial (b' , b''), mayor será el valor del módulo correspondiente (G' , G''). Por lo tanto, la relación entre los parámetros está relacionada con la relación existente entre los módulos de forma que el hecho de que b'' sea mayor que b' significa que el módulo viscoso es superior al módulo elástico y todas las suspensiones presentan el comportamiento propio de un líquido. En este trabajo, se puede observar que el parámetro b' toma un valor próximo a 0,85 en todos los casos, mientras que b'' toma un valor próximo a 1,00. Esto significa que para todas las suspensiones analizadas predomina el carácter viscoso y se comportan como un líquido.

En las Figuras 51 y 52 se muestran los datos experimentales de la variación del módulo elástico relativo y el módulo viscoso relativo con la fracción volumétrica efectiva de sólidos, junto con la curva correspondiente al modelo de ajuste. Se puede apreciar el buen acuerdo entre los datos experimentales y la curva teórica.

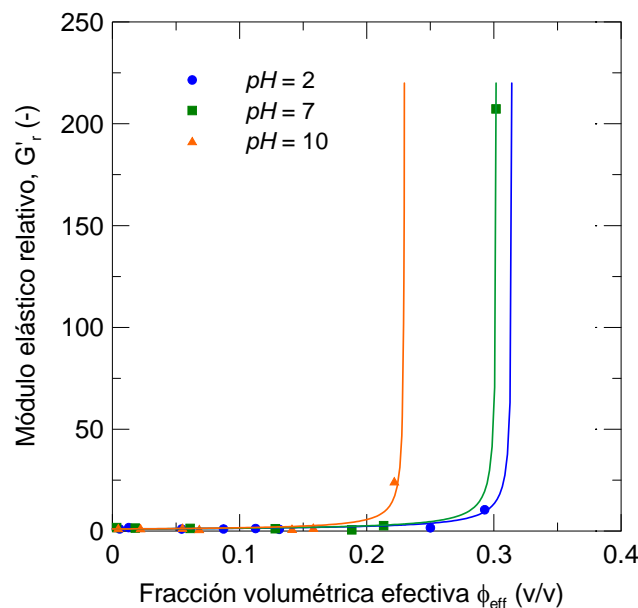


Figura 51. Variación del módulo elástico relativo con el contenido en sólidos y el pH.

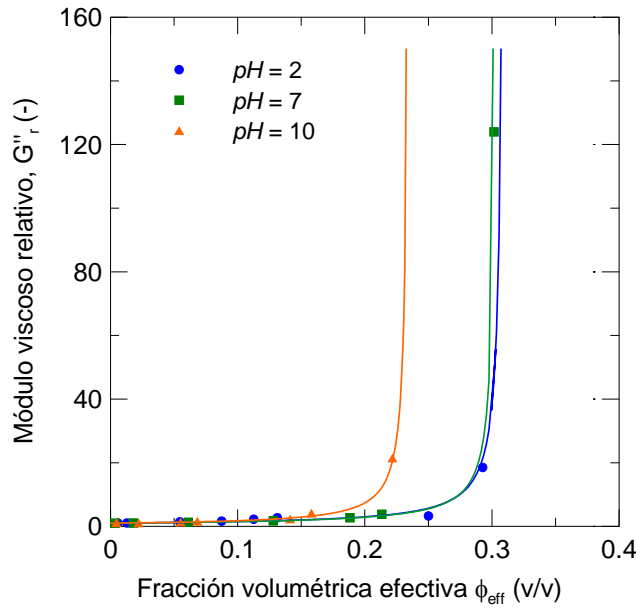


Figura 52. Variación del módulo viscoso relativo con el contenido en sólidos y el pH.

2.3 Viscosidad compleja

Los módulos elástico y viscoso definen una función compleja conocida como módulo complejo de cizalla, G^* , el cual se puede descomponer en dos términos de la siguiente forma:

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + G''(\omega) \cdot i \quad (\text{Ec. 80})$$

A partir de este módulo complejo se obtiene la viscosidad compleja, la cual relaciona las componentes elástica y viscosa de la suspensión y la frecuencia de oscilación mediante la siguiente expresión:

$$\eta^* = \eta' - \eta'' \cdot i = \frac{G''}{\omega} - \frac{G'}{\omega} \cdot i \quad (\text{Ec. 81})$$

En la Figura 53 se representa la variación de la viscosidad compleja con la frecuencia de oscilación para cada una de las suspensiones ensayadas. Se puede observar como la viscosidad compleja se mantiene constante en el rango de frecuencias estudiado en prácticamente todos los casos, comportamiento propio de suspensiones Newtonianas.

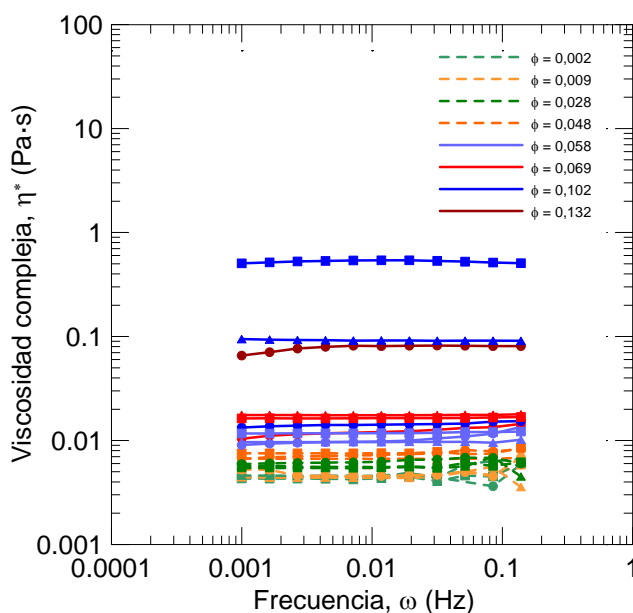


Figura 53. Variación de la viscosidad compleja con la frecuencia de oscilación.

Al igual que sucede con los valores de la viscosidad real de las suspensiones, la viscosidad compleja varía con el contenido en sólidos y el pH. Por lo tanto, la variación de la viscosidad compleja relativa (respecto del agua: $\eta^* = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) con la fracción volumétrica efectiva de sólido puede ser también modelada mediante la ecuación de Quemada. En la Tabla 17 se muestran los resultados de la viscosidad compleja relativa obtenidos a la frecuencia de 0,0044 Hz para cada una de las suspensiones ensayadas.

Tabla 17. Viscosidad compleja relativa en función del contenido en sólidos y el pH.

ϕ (v/v)	pH	ϕ_{eff} (v/v)	η_r^* (-)
0,002	2	0,006	4,48
0,009	2	0,013	4,56
0,028	2	0,054	6,13
0,048	2	0,087	7,11
0,058	2	0,113	9,65
0,069	2	0,131	11,71
0,102	2	0,250	14,06
0,132	2	0,293	79,62
0,002	7	0,003	4,29
0,009	7	0,018	4,47
0,028	7	0,061	5,57
0,048	7	0,128	7,52
0,058	7	0,188	11,71
0,069	7	0,213	16,31
0,102	7	0,302	533,24

Tabla 17. Viscosidad compleja relativa en función del contenido en sólidos y el pH. (Continuación)

ϕ (v/v)	pH	ϕ_{eff} (v/v)	η_r^*
0,002	10	0,005	4,59
0,009	10	0,022	4,39
0,028	10	0,055	5,43
0,048	10	0,068	6,68
0,058	10	0,141	9,65
0,069	10	0,158	17,51
0,102	10	0,222	92,15

Al realizar el ajuste de los datos a la ecuación de Quemada se obtiene los siguientes parámetros de ajuste:

Tabla 18. Parámetros de ajuste de la ecuación de Quemada.

pH	ϕ_{max}	$[\eta]$	$\phi_{max} \cdot [\eta]$	R^2
2	0,33	6,07	2	0,9522
7	0,32	6,34	2	0,9994
10	0,25	8,08	2	0,9717

Al comparar los resultados obtenidos en este ajuste para la fracción de empaquetamiento con los mismos obtenidos del ajuste de la viscosidad real de las suspensiones (Tabla 12) y del ajuste de los módulos elástico (Tabla 15) y viscoso (Tabla 16), se puede observar que los resultados son los mismos en todos los casos. El mejor empaquetamiento se alcanza a $pH = 2$, mientras que al aumentar el pH del medio y la repulsión electrostática se obtienen empaquetamientos con estructuras menos compactas. En lo que respecta a la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, los valores obtenidos también se aproximan a los obtenidos a partir del ajuste de la viscosidad real de los nanofluidos, de forma que a $pH = 2$ se obtiene el mínimo valor debido a la presencia única de fuerzas atractivas de Van der Waals que dan lugar a aglomerados más esféricos. Al aumentar el pH y la repulsión entre partículas éstas se aglomeran formando cadenas con una mayor viscosidad intrínseca.

En la Figura 54 se representan los resultados experimentales (puntos) junto con las funciones de ajuste (línea continua), pudiéndose apreciar la buena concordancia entre ambos.

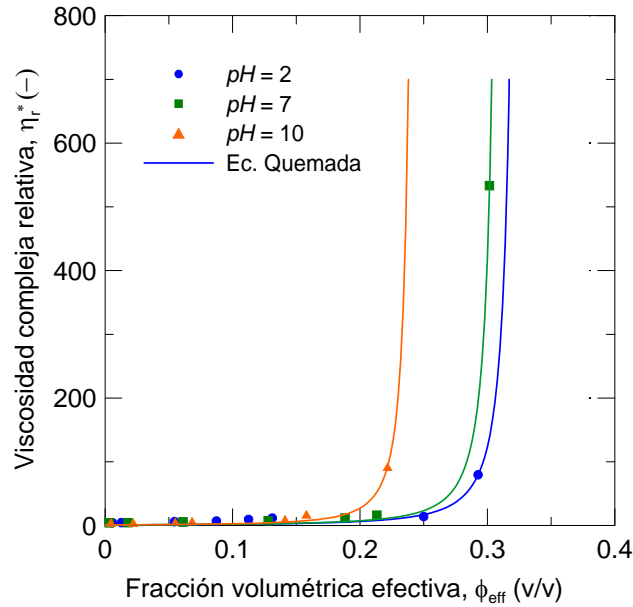


Figura 54. Viscosidad compleja relativa en función de la fracción volumétrica efectiva de sólidos. Puntos experimentales y ajuste a la ecuación de Quemada.

Como conclusión, cabe destacar que se ha obtenido la fracción de empaquetamiento del sistema de nanopartículas de sílice estudiado. Para ello se han obtenido y modelado los datos experimentales de viscosidad haciendo uso de la ecuación de Quemada. Ésta, ha sido también utilizada para modelar los datos experimentales de la viscosidad compleja medida. Finalmente, una ecuación similar a la de Krieger-Dougherty ha sido propuesta para modelar los datos de los módulos elástico y viscoso.

En todos los casos, el empaquetamiento más compacto se alcanza a $pH = 2$ cuando las partículas no se encuentran cargadas eléctricamente (punto isoeléctrico). La máxima fracción de empaquetamiento para nanopartículas de sílice suspendidas en agua se alcanza a una fracción volumétrica de sólidos de 0,33.

El estudio realizado para la obtención de la máxima fracción de empaquetamiento de las nanopartículas a partir de sus propiedades reológicas y viscoelásticas ha sido publicado (Mondragón et al., 2012c).

3 SECADO DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE NANOPARTÍCULAS (NANOFLUIDOS)

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el estudio del proceso de secado de gotas de nanofluidos con el fin de obtener la influencia que ejercen las variables del proceso en la cinética de secado y en las propiedades finales del gránulo obtenido.

El estudio se ha realizado secando gotas individuales en el levitador acústico, de forma que los gránulos individuales obtenidos han sido recogidos para su caracterización morfológica, estructural y mecánica.

3.1 Influencia de variables en el proceso de secado

Para obtener medidas experimentales del proceso de secado de gotas individuales y analizar la influencia que tienen las variables, tanto de operación como de la suspensión, en el proceso de secado y las propiedades finales del gránulo se han realizados una serie de ensayos de acuerdo a un diseño de experimentos (DoE). En concreto se ha llevado a cabo una matriz de ensayos basada en un diseño factorial fraccionado a dos niveles, 2^{k-1} , con 5 variables de entrada, dando lugar a un total de 16 ensayos. En este diseño de experimentos se pueden considerar despreciables las confusiones entre los efectos de las variables ya que las interacciones de primer orden se confunden con las de cuarto orden, mientras que las de segundo orden se confunden con las de tercer orden. Como variables de entrada se han seleccionado aquellas variables, tanto de la suspensión como de operación, que se intuye que pueden influir en el proceso de secado.

Las *variables de entrada* analizadas han sido:

- Contenido en sólidos de la suspensión, Y_S .
- pH de la suspensión.
- Concentración de cloruro sódico, [NaCl].
- Temperatura del aire de secado, T .
- Volumen inicial de la gota, V_0 .

Las *variables de salida* del diseño estudiadas han sido:

- Tasa de evaporación del periodo de velocidad de secado constante, $\dot{m}_{L,1}$.
- Tiempo del periodo de velocidad de secado constante, t_I .
- Tiempo total de secado, t_T .
- Diámetro final del gránulo, d_{gr} .
- Espesor de la costra, e .
- Factor de compacidad, e/r_{gr} .
- Fuerza máxima resistida por el gránulo antes de fractura, F .

En la Tabla 19 se muestra los valores estudiados de cada una de las variables de entrada analizadas correspondientes a los 2 niveles a ensayar en cada variable:

Tabla 19. Valores de las variables de entrada.

Variable de entrada	Valores de estudio
Y_S (w/w)	0,02 – 0,20
pH	2 – 10
$[NaCl]$ (M)	0 – 0,05
T (°C)	80 – 120
V_o (μl)	0,3 – 0,8

La matriz de experimentos correspondiente queda de la siguiente manera:

Tabla 20. Matriz de experimentos.

Exp	Y_S (w/w)	pH	$[NaCl]$ (M)	T (°C)	V_o (μl)
1	0,02	2	0	80	0,8
2	0,20	2	0	80	0,3
3	0,02	10	0	80	0,3
4	0,20	10	0	80	0,8
5	0,02	2	0,05	80	0,3
6	0,20	2	0,05	80	0,8
7	0,02	10	0,05	80	0,8
8	0,20	10	0,05	80	0,3
9	0,02	2	0	120	0,3
10	0,20	2	0	120	0,8
11	0,02	10	0	120	0,8
12	0,20	10	0	120	0,3
13	0,02	2	0,05	120	0,8
14	0,20	2	0,05	120	0,3
15	0,02	10	0,05	120	0,3
16	0,20	10	0,05	120	0,8

Cada uno de los 16 experimentos llevados a cabo se ha repetido entre 8 y 10 veces con el fin de obtener un valor medio de las variables de salida analizadas y asegurar la repetitividad de las técnicas experimentales utilizadas. Todos los datos experimentales se han obtenido haciendo uso de las técnicas descritas previamente en detalle en el Capítulo 3. En la Tabla 21 se muestran los resultados medios de cada variable de salida obtenidos en las diferentes condiciones estudiadas. En todos los casos se han obtenido errores inferiores al 10% de acuerdo con la distribución t de Student, con un intervalo de confianza del 95%.

Tabla 21. Resultados experimentales.

Exp	$\dot{m}_{L,1}$ ($\mu\text{g/s}$)	t_I (s)	t_T (s)	d_{gr} (mm)	e (mm)	e/r_{gr} (-)	$F \cdot 10^2$ (N)
1	4,34	68,0	157,0	0,467	0,027	0,117	3,91
2	6,09	22,9	62,5	0,581	0,101	0,349	13,07
3	2,41	68,5	91,0	0,284	0,025	0,175	3,01
4	5,31	53,8	88,0	0,813	0,165	0,405	28,98
5	3,46	36,2	131,5	0,334	0,022	0,131	2,79
6	6,57	36,4	88,0	0,733	0,214	0,585	22,59
7	5,86	63,1	105,0	0,439	0,031	0,140	2,78
8	4,71	21,3	59,5	0,579	0,106	0,367	21,82
9	3,65	29,8	57,0	0,399	0,015	0,073	1,11
10	9,54	18,4	98,0	0,752	0,252	0,670	23,65
11	6,75	50,5	120,0	0,486	0,023	0,094	2,23
12	5,84	22,7	83,5	0,594	0,113	0,381	23,92
13	9,37	38,4	100,0	0,464	0,036	0,155	5,26
14	8,96	10,5	59,0	0,556	0,109	0,392	14,37
15	5,45	30,7	65,0	0,367	0,018	0,098	1,66
16	9,73	24,1	84,0	0,797	0,155	0,388	28,82

Todos los resultados han sido analizados por el método de análisis de la varianza, ANOVA, de forma que se ha obtenido el nivel de significancia de cada efecto simple sobre cada una de las variables de salida. El grado de significancia se determina a partir de la probabilidad de la distribución de Fisher. Una variable de entrada es estadísticamente significativa, con un intervalo de confianza del 95%, cuando la probabilidad de la distribución de Fisher es inferior a 0,05.

En la Tabla 22 se muestra la probabilidad de la distribución de Fisher de cada variable de entrada, para cada una de las variables de salida analizadas. Enmarcadas en línea continua se encuentran las variables significativas. Para cada variable se han realizado análisis consecutivos, de forma que en el análisis final únicamente se ha considerado los efectos simples y aquellas interacciones de primer orden que resultan significativas.

Tabla 22. Probabilidad de la distribución de Fisher.

Variable de entrada	$\dot{m}_{L,1}$	t_I	t_T	d_{gr}	e	e/r_{gr}	F
Y_S	0,0026	0,0001	0,0196	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
pH	0,1595	0,1012	0,4488	0,6605	0,1714	0,2413	0,0014
$[NaCl]$	0,0259	0,0018	0,3901	0,5220	0,7574	0,9817	0,9694
T	0,0004	0,0008	0,1415	0,2780	0,7574	0,9589	0,7186
V_0	0,0015	0,0006	0,0107	0,0000	0,0024	0,1148	0,0002
$Y_S \times T$	-	-	0,0435	-	-	-	-
$Y_S \times V_0$	-	-	-	-	0,0079	-	0,0019
$Y_S \times pH$	-	-	-	-	-	-	0,0003

En la Tabla 23 se muestra de forma cuantitativa el efecto que cada variable de entrada ejerce sobre las variables de salida analizadas (modificación del valor medio de la variable de salida al pasar la variable de entrada del nivel inferior al superior).

Tabla 23. Efectos de las variables de entrada.

Variable de entrada	$\dot{m}_{L,1}$ ($\mu\text{g/s}$)	t_I (s)	t_T (s)	d_{gr} (mm)	e (mm)	e/r_{gr} (-)	$F \cdot 10^2$ (N)
<i>valor medio</i>	6,13	39,1	90,6	0,540	0,088	0,283	12,49
Y_S	1,93	-20,4	-25,5	0,271	0,127	0,319	19,31
pH	-0,74	5,5	-7,1	0,009	-0,018	-0,053	3,31
$[NaCl]$	1,27	-12,9	-8,1	-0,013	-0,004	-0,001	0,03
T	2,57	-14,4	-14,5	0,023	0,004	-0,002	0,26
V_0	2,11	15,2	28,9	0,157	0,049	0,074	4,56
$Y_S \times T$	-	-	21,1	-	-	-	-
$Y_S \times V_0$	-	-	-	-	0,040	-	4,15
$Y_S \times pH$	-	-	-	-	-	-	3,16

A continuación se expone el análisis detallado y la discusión de los resultados obtenidos para cada una de las variables de salida estudiadas.

TASA DE EVAPORACIÓN DEL PERIODO DE VELOCIDAD DE SECADO CONSTANTE, $\dot{m}_{L,1}$

En la Tabla 22 se observa que las variables que ejercen un efecto más significativo sobre la tasa de evaporación del primer periodo son la temperatura del aire, el volumen inicial de la gota y el contenido en sólidos de la suspensión. También la concentración de NaCl influye en la tasa de evaporación, pero su efecto es muy inferior al del resto de variables, y se anularía si se eliminaran en el análisis los efectos simples no significativos. En la Figura 55 se muestra como varía la tasa de evaporación cuando las variables de entrada pasan del nivel inferior al superior dentro del rango estudiado.

Como se puede observar todas las variables ejercen un efecto de signo positivo de forma que la tasa de evaporación aumenta al aumentar el nivel de la variable en cuestión.

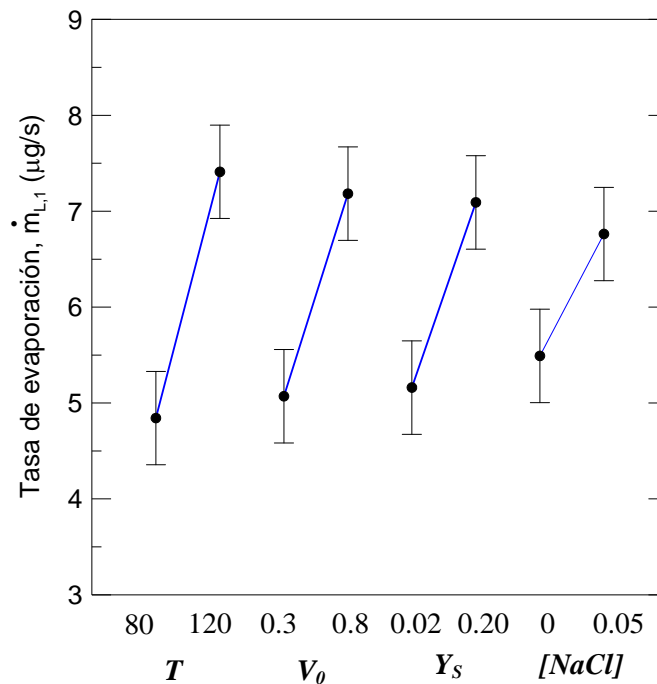


Figura 55. Efecto de la T , V_0 , Y_S y $[NaCl]$ sobre la tasa de evaporación del periodo de velocidad de secado constante.

El secado de gotas es un proceso controlado por la transferencia de materia y energía. Cuando una gota entra en contacto con un medio caliente se produce una transferencia de calor desde el aire caliente a la gota, en cuya superficie se transforma en calor latente y es invertido en evaporar el agua presente. El vapor de agua generado es posteriormente transportado desde la gota al aire que la rodea. Como resultado, las fuerzas impulsoras para que tenga lugar el proceso de secado son los gradientes de temperatura y humedad entre la gota y el aire que la rodea, resultando ser éstas las variables que ejercen un efecto más significativo. Por lo tanto, al aumentar la temperatura del aire de secado, aumenta el gradiente de temperaturas entre la superficie de gota y el aire, y con ello la fuerza impulsora del proceso, dando lugar a un aumento en la tasa de evaporación de agua en el periodo de velocidad de secado constante.

Por otra parte, la tasa de evaporación aumenta al aumentar el volumen de la gota. Como puede observarse en la Ec. 18 la tasa de evaporación es proporcional al coeficiente de transferencia de materia, que a su vez está relacionado con el número de Sherwood (Ec. 26). Este número adimensional es proporcional al número de Reynolds (Ec. 28), cuyo valor depende del diámetro de la gota. Por lo tanto, de las ecuaciones expuestas anteriormente se puede concluir que al aumentar el volumen de la gota, aumentan los números de Reynolds y Sherwood provocando un aumento de la transferencia de materia entre la gota y el aire, dando lugar a un incremento de la tasa de evaporación.

TIEMPO DE DURACIÓN DEL PERIODO DE VELOCIDAD DE SECADO CONSTANTE, t_1

En la Tabla 22 se observa que las variables de entrada que ejercen un efecto más significativo sobre el tiempo del primer periodo de secado son el contenido en sólidos de la suspensión, el volumen inicial de la gota, la temperatura del aire de secado y en menor medida la concentración de sal. En la Figura 56 se muestra como varía el tiempo del primer periodo de secado cuando las variables de entrada pasan del nivel inferior al superior dentro del rango estudiado.

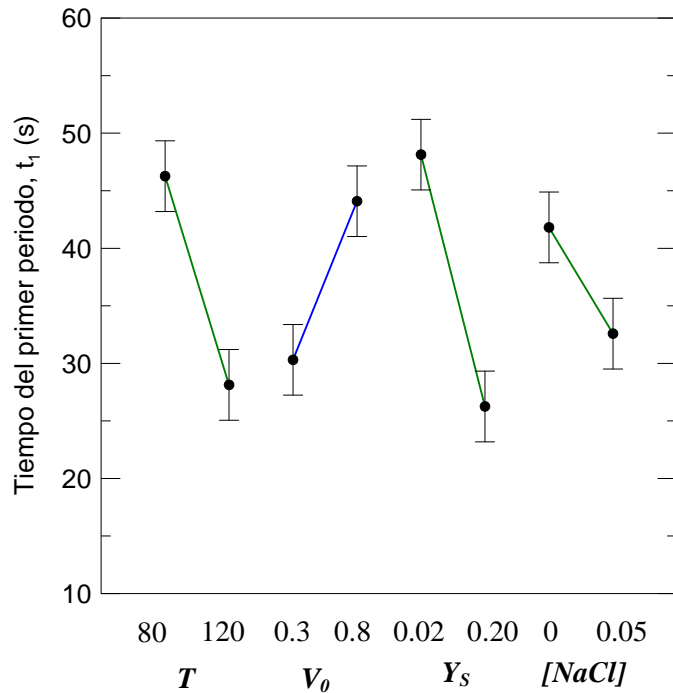


Figura 56. Efecto de la T , V_0 , Y_s y $[NaCl]$ sobre el tiempo de duración del periodo de velocidad de secado constante.

El periodo de velocidad de secado constante finaliza cuando la superficie de la gota no puede mantenerse saturada por más tiempo y las partículas sólidas colapsan formando una costra. La duración de este periodo de secado depende de la capacidad de las partículas para difundirse hacia el interior de la gota y dejar la superficie saturada de humedad, de la cantidad de líquido presente en la superficie y que es eliminado durante este periodo y de la tasa de evaporación del líquido.

En primer lugar, la temperatura de secado ejerce un efecto de signo negativo sobre el tiempo de duración del primer periodo de secado. Al aumentar la temperatura del aire de secado y aumentar con ello la tasa de evaporación, tal y como se ha expuesto anteriormente, el líquido presente en la superficie de la gota se eliminará más rápidamente reduciéndose el tiempo invertido en el primer periodo de secado.

Por otra parte, el volumen inicial de la gota ejerce un efecto de signo positivo, de forma que al aumentar el volumen aumenta el tiempo del primer periodo de secado. Aunque un incremento en el tamaño de la gota provoca un aumento en la tasa de evaporación, tal y como se ha expuesto anteriormente, al aumentar el volumen de la gota la masa de agua presente se incrementa de tal manera que aunque la evaporación

sea más rápida, se requiere más tiempo para evaporar la mayor cantidad de agua presente en la superficie de la gota.

Finalmente, el contenido en sólidos ejerce un efecto de signo negativo de forma que al aumenta la fracción de sólidos presentes en la suspensión, disminuye el tiempo del primer periodo de secado. Al aumentar la concentración de partículas presentes en la gota, la cantidad global de agua a evaporar es menor. Además, debido al mayor número de partículas contenidas en el volumen de la gota y al aumento de la viscosidad se dificulta la difusión de las partículas, que colapsan antes en el proceso de secado, finalizándose antes el primer periodo. A partir del instante en que las partículas colapsan el agua restante se elimina a través de los poros de la costra, durante el periodo de velocidad de secado decreciente.

TIEMPO TOTAL DE SECADO, t_T

En la Tabla 22 se observa que las variables de entrada que ejercen un efecto significativo sobre el tiempo total de secado son el volumen inicial de la gota, el contenido en sólidos y el efecto cruzado de la temperatura con el contenido en sólidos. En la Figura 57 se muestra como varía el tiempo total de secado cuando las variables de entrada pasan del nivel inferior al superior dentro del rango estudiado, tanto para los efectos simples como para la interacción significativa.

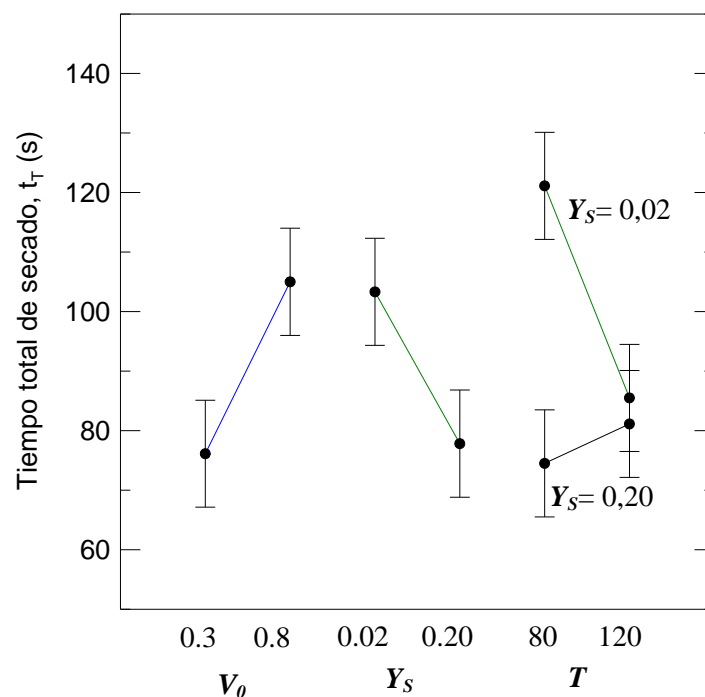


Figura 57. Efecto de V_0 , Y_S y $T \times Y_S$ sobre el tiempo total de secado.

El tiempo total de secado incluye el tiempo del primer periodo, en el que el agua se evapora libremente desde la superficie, y el tiempo del segundo periodo de secado, en el que la difusión del agua a través de la costra formada pasa a ser la etapa limitante de proceso. Por lo tanto, el tiempo total de secado dependerá de las variables que influyen en ambos periodos.

El volumen inicial de la gota ejerce un efecto de signo positivo sobre el tiempo total de secado. Como ya se ha comentado anteriormente, al aumentar el volumen de la gota aumenta el tiempo del primer periodo de secado cosa que implica un aumento en el tiempo total. Además, al aumentar el volumen y el número de partículas presentes en el interior de la gota, también aumenta el espesor de la costra tal y como se verá posteriormente. Este aumento de espesor da lugar a un segundo periodo de secado más lento de forma que si el tiempo de ambos periodos se ve incrementado, el tiempo total también lo hará.

En el caso del contenido en sólidos, su efecto es negativo de forma que el tiempo total disminuye al aumentar la cantidad de sólidos presentes en la gota. Este efecto es el mismo que resulta sobre el tiempo del primer periodo, y que predomina sobre el tiempo total de secado. En este caso, al aumentar el contenido en sólidos aumenta el espesor de la costra como se verá posteriormente, aumentando consecuentemente el tiempo del segundo periodo de secado. De estos dos efectos antagónicos, el predominante es el de disminución del tiempo de duración del periodo de velocidad de secado constante, dado que este tiempo representa en todo los casos estudiados entre el 60% y el 80% del tiempo total de secado.

Por último, la temperatura presenta un efecto cruzado de forma que su influencia depende del nivel del contenido en sólidos. Para contenidos en sólidos altos, la cantidad de agua a evaporar es tan baja que el tiempo de secado es independiente de la temperatura. Sin embargo, cuando el contenido en sólidos es bajo, el tiempo de secado sí que varía en función de la temperatura de secado empleada. En este caso, existe un efecto de signo negativo que implica que al aumentar la temperatura de secado disminuye el tiempo total de secado. Se trata también del mismo efecto que ejerce sobre el primer periodo de secado con lo que si al aumentar la temperatura se incrementa uno de los periodos, el tiempo total también se ve incrementado.

DIÁMETRO FINAL DEL GRÁNULO, d_{gr}

En la Tabla 22 se observa que las únicas variables de entrada que ejercen un efecto significativo sobre el diámetro final del gránulo son el contenido en sólidos y el volumen inicial de la gota. En la Figura 58 se muestra como varía el diámetro final del gránulo cuando las variables de entrada pasan del nivel inferior al superior.

Como se puede observar, ambos efectos son positivos de forma que al aumentar tanto el contenido en sólidos como el volumen inicial de la gota, el tamaño final del gránulo aumenta. En lo que respecta al contenido en sólidos, al incrementar su valor existe mayor número de partículas en el interior de la gota y por lo tanto el volumen final de sólido es mayor, dando lugar a gránulos más grandes. Por otra parte, a un contenido en sólidos fijo, las gotas más grandes también contienen una mayor cantidad de sólido que como resultado también da lugar a gránulo de mayor tamaño que para el caso de gotas pequeñas.

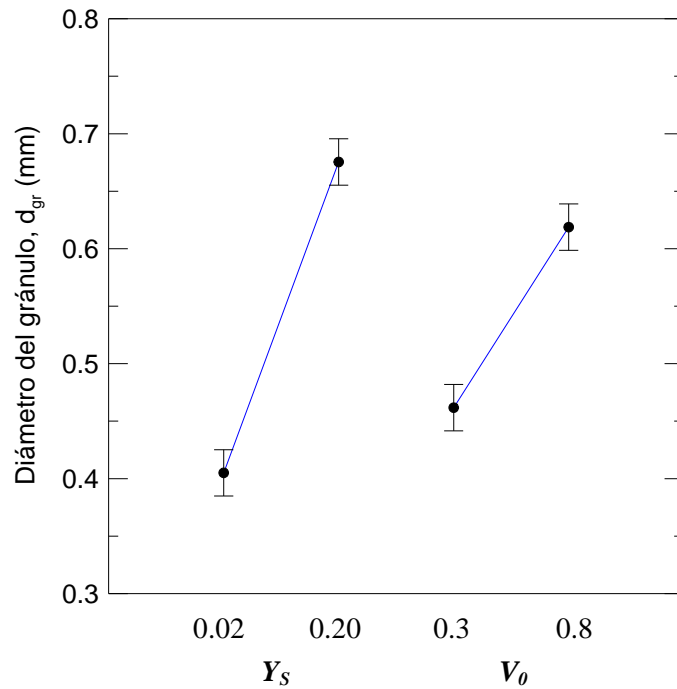


Figura 58. Efecto de Y_s y V_0 sobre el diámetro final del gránulo.

ESPESOR DE LA COSTRA, e

En la Tabla 22 se observa que las variables de entrada que influyen en el espesor de la costra con el contenido en sólidos y el volumen inicial de la gota. No solo su efecto simple es significativo sino que también lo es su interacción. En la Figura 59 se muestra como varía el espesor de la costra cuando las variables de entrada pasan del nivel inferior al superior dentro del rango estudiado, tanto para los efectos simples como para la interacción.

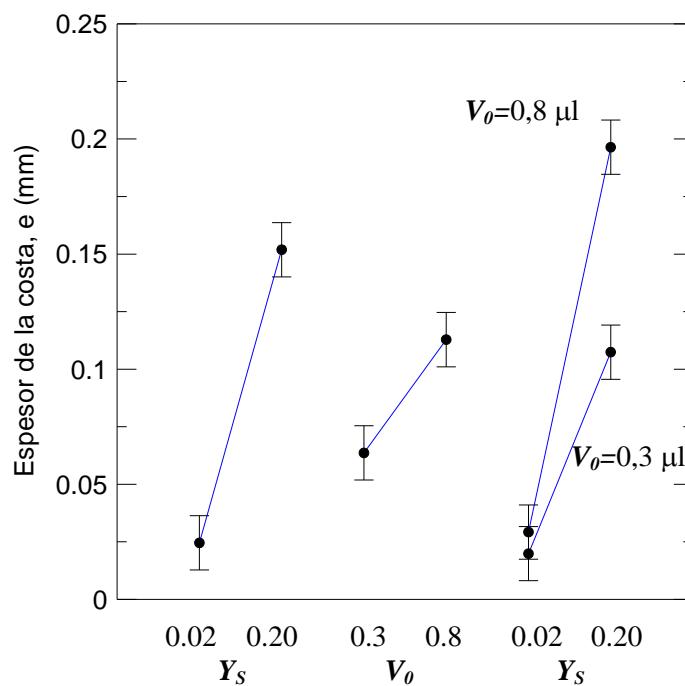


Figura 59. Efecto de Y_s , V_0 y $Y_s \times V_0$ sobre el espesor de la costra.

Como se puede ver en la figura, todos los efectos son positivos de forma que el espesor de la costra aumenta al pasar al nivel superior de la variable de entrada en cuestión. Al aumentar el contenido en sólidos aumenta la cantidad de partículas contenidas en el interior de la gota cuando se forma la costra. Como consecuencia de esta mayor cantidad de material, el espesor de la costra finalmente formada es superior.

Además, las gotas con un volumen inicial más grandes también contienen un mayor número de partículas de sólido dando lugar a un mayor espesor de la costra. A partir del efecto cruzado se puede observar que cuando el contenido en sólidos es muy bajo, el espesor es independiente del volumen de la gota. Sin embargo, es para altos contenidos en sólido cuando la influencia del volumen es importante, ya que aumenta considerablemente el número de partículas presentes en el interior de la gota.

FACTOR DE COMPACIDAD, e/r_{gr}

El factor de compacidad depende de los factores que influyan tanto sobre el espesor de la costra como del radio del final del gránulo. Cuando $e/r_{gr} \rightarrow 1$ el gránulo es compacto, mientras que cuando $e/r_{gr} \rightarrow 0$ el gránulo es completamente hueco. El factor de compacidad aumenta bajo aquellas condiciones que produzcan un aumento del espesor de la costra superior al aumento de tamaño de gránulo. En la Tabla 22 se puede observar que la única variable que cumple este requisito es el contenido en sólidos de la suspensión, cuya influencia se muestra en la Figura 60. Tal y como se ha expuesto anteriormente, al aumentar la cantidad de sólidos aumenta el espesor de la costra ya que existe un mayor número de partículas en el interior de la gota cuando se produce el colapso de las partículas y se inicia el segundo periodo de secado. Aunque el tamaño del gránulo también aumenta con el contenido en sólidos el incremento en el espesor de la costra es superior que en el diámetro, resultando ser el primero el factor predominante.

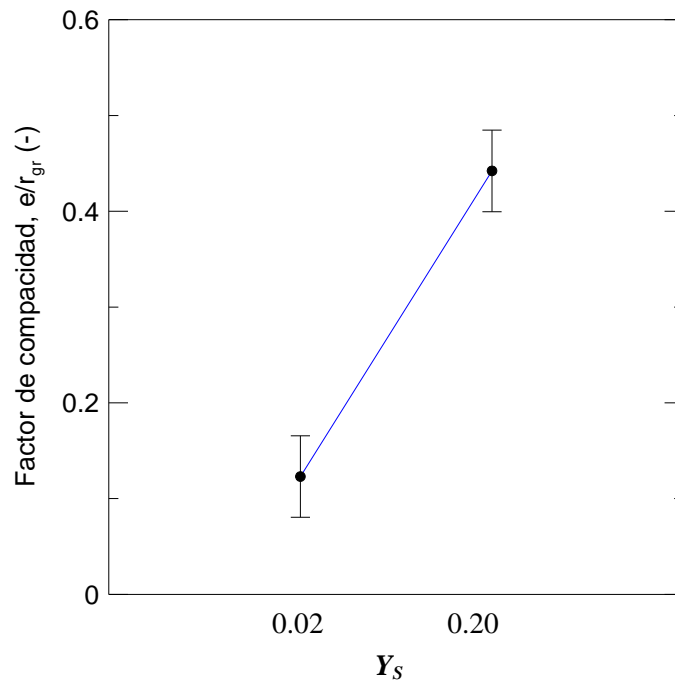


Figura 60. Efecto de Y_s sobre el factor de compacidad.

FUERZA RESISTIDA POR EL GRÁNULO, F

En la Tabla 22 se observa que las variables de entrada que ejercen un efecto significativo sobre la fuerza resistida por el gránulo antes de fractura son el contenido en sólidos, el volumen de la gota y el pH de la suspensión. No sólo los efectos simples son significativos, sino que también lo son las interacciones entre el contenido en sólidos y las otras dos variables. En la Figura 61 se muestra como varía el espesor de la costra cuando las variables de entrada pasan del nivel inferior al superior dentro del rango estudiado, tanto para los efectos simples como para las interacciones.

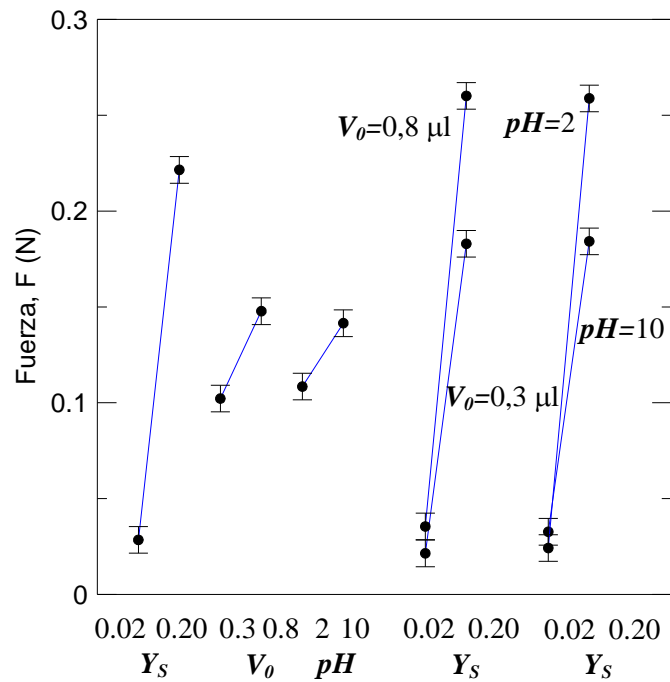


Figura 61. Efecto de Y_s , V_0 , pH , $Y_s \times V_0$ y $Y_s \times pH$ sobre la fuerza resistida por el gránulo.

Como se puede observar, todos los efectos simples son de signo positivo. La influencia del contenido en sólidos y del volumen inicial de la gota está relacionada con el efecto que estas dos variables ejercen sobre el espesor de la costra y la compacidad del gránulo. Como se ha comentado anteriormente, al aumentar tanto el contenido en sólidos como el volumen inicial de la gota, aumenta el espesor de la costra y por lo tanto los gránulos son más densos y resistentes. Al igual que ocurre con el espesor de la costra, el efecto del volumen de la gota es más importante para altos contenidos en sólidos.

El efecto del pH de la suspensión también depende del contenido en sólidos. Para contenidos bajos la resistencia mecánica del gránulo es independiente del pH del nanofluido. Sin embargo, para contenido en sólidos elevados la resistencia del gránulo aumenta con el pH. Esta tendencia está relacionada con la evolución de la solubilidad de las nanopartículas de sílice en agua (Iler, 1979; Maskara and Smith, 1997). La disolución de sílice en agua es en realidad un proceso de depolimerización e hidrólisis, de forma que la solubilidad se representa como la concentración de $Si(OH)_4$ en el medio. Para el sistema de sílice, la solubilidad en agua aumenta al hacer la suspensión más alcalina. Como resultado, al aumentar el pH, aumenta la velocidad de disolución y la cantidad de sólido disuelto y posteriormente precipitado formando cuellos de material sólido entre las partículas. La formación de estos cuellos aumenta la resistencia de la

unión entre partículas y del gránulo en general. La influencia del pH es más importante a contenidos en sólido elevados debido al mayor número de partículas implicadas en el proceso.

La influencia del pH y del espesor de la costra, que a su vez depende del contenido en sólidos y el volumen de la gota, se puede observar al representar la fuerza resistida por el gránulo en función del espesor de la costra para cada valor de pH. En la Figura 62, se observa y confirma la influencia de las variables analizadas anteriormente. En primer lugar, a medida que aumenta el espesor de la costra, y el gránulo se vuelve más compacto y denso, éste puede resistir una carga externa superior. En segundo lugar, para espesores de costra elevados (correspondientes a altos contenidos en sólido) la resistencia del gránulo aumenta con el pH.

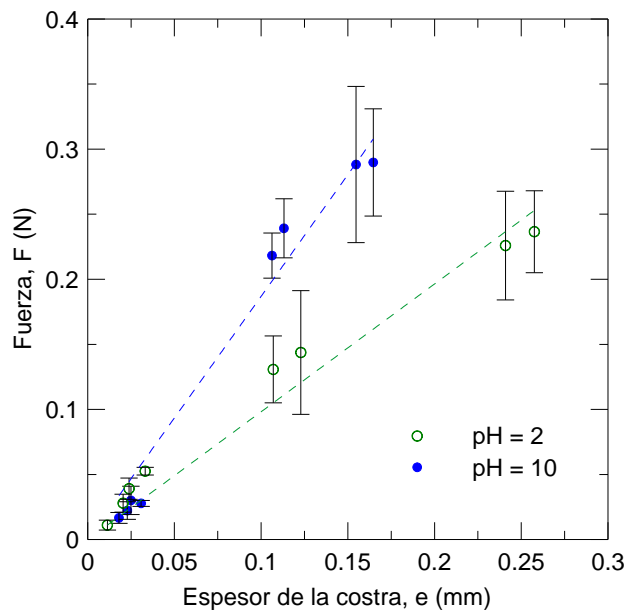


Figura 62. Evolución de la fuerza resistida por el gránulo con el espesor de la costra y el pH.

3.2 Modelado de la cinética de secado

3.2.1 Comportamiento en secado

Para cada uno de los ensayos de secado llevados a cabo de acuerdo con el diseño de experimentos del aparatado anterior se obtuvo la variación con el tiempo del diámetro de la gota/gránulo al cuadrado y de su posición. A partir de estas curvas se puede discernir la presencia de los diferentes periodos y la existencia del proceso de deformación o “buckling” del gránulo. En general, en todos los ensayos de secado se observa la existencia de primer periodo de secado, a velocidad de secado constante, y de segundo periodo de secado. Además, dependiendo del pH del nanofluido y de las interacciones entre partículas, aparece un periodo de transición en el cual tiene lugar la formación de una costra elástica que contrae produciéndose la deformación del gránulo.

En la Figura 63 se muestran las curvas correspondientes a dos condiciones experimentales diferentes, en las cuales los límites entre el primer periodo, el periodo de transición y el segundo periodo se encuentran marcados por líneas verticales. La forma de la gota a diferentes tiempos de secado también se muestra en la misma figura.

Durante el primer periodo de secado las partículas se desplazan hacia el interior de la gota para minimizar su energía superficial (Hadinoto et al., 2009). La energía superficial de la interfase líquido-vapor es menor que la correspondiente a la interfase sólido-vapor. Por lo tanto las partículas se desplazan permitiendo que la superficie se mantenga completamente saturada de humedad y que el líquido se evapore en dicha superficie. La contracción de la gota prosigue manteniendo su esfericidad. El inicio de la deformación tiene lugar cuando la superficie no puede ser mantenida saturada de agua por más tiempo y las partículas colapsan formando una costra elástica. El líquido que forma meniscos cóncavos entre las partículas da lugar a fuerzas capilares atractivas promoviendo la aceleración de la costra hacia el centro de la gota. Como resultado, la costra experimenta una tensión compresiva y contrae sumergiéndose en el líquido. El líquido es eliminado libremente una vez más y el diámetro disminuye continuamente. Como se puede observar, bajo las condiciones de la Figura 63a aparece un periodo de transición más largo e importante. En este caso, el nanofluido es estabilizado electrostáticamente ($pH = 10$) y las fuerzas de repulsión son importantes. Cuando el primer periodo de secado acaba y se forma la costra, las fuerzas capilares que mantienen las partículas juntas tienen que superar las fuerzas electrostáticas, favoreciendo el proceso de deformación y la existencia del periodo de transición. La forma final del gránulo es más irregular en este caso, como puede observarse en la figura.

Sin embargo, en la Figura 63b ($pH = 2$, punto isoeléctrico) cuando se forma la costra las fuerzas atractivas capilares y de Van der Waals hacen que las partículas se agreguen y la gota contrae isotrópicamente siendo el proceso de deformación menos significativo. En este caso, el gránulo final es más esférico. La contracción de la costra acaba cuando su resistencia es superior a las fuerzas capilares. En ese instante se inicia el segundo periodo de secado, en el cual el diámetro de la gota permanece constante mientras que el espesor de la costra aumenta debido a la incorporación continua de partículas a la misma. La eliminación posterior de agua tiene lugar a través de los poros de la costra, aumentando la dificultad de difusión del agua a medida que aumenta el espesor de la costra. Esta es la razón por la cual la tasa de evaporación disminuye continuamente y el proceso de secado se ralentiza en este periodo.

En lo que se refiere a la posición de la gota, la levitación de una gota individual tiene lugar debido a que la fuerza acústica contrarresta la fuerza gravitatoria, permitiendo una posición fija de la gota en el interior del levitador durante el proceso de secado. Ambos, el volumen y la densidad de la gota, afectan a la posición vertical de la misma en relación con el nodo de presión adyacente. Sin embargo, el cambio de densidad afecta a la posición en mayor medida que el cambio en volumen (Kastner, et al., 2000b). Durante el primer periodo de secado y los periodos en los que tiene lugar una contracción de la gota, el cuadrado del diámetro de la gota disminuye de forma lineal con el tiempo, y la disminución de volumen junto con la pérdida de masa dan lugar a una densidad prácticamente constante que proporciona una posición estable de la gota dentro del resonador. Durante el segundo periodo de secado el diámetro permanece constante, sin embargo la posición de la gota varía. Esta variación es debida al cambio de densidad de la gota, cuyo volumen permanece constante, mientras que la masa de líquido, y la del gránulo, disminuye debido a la evaporación.

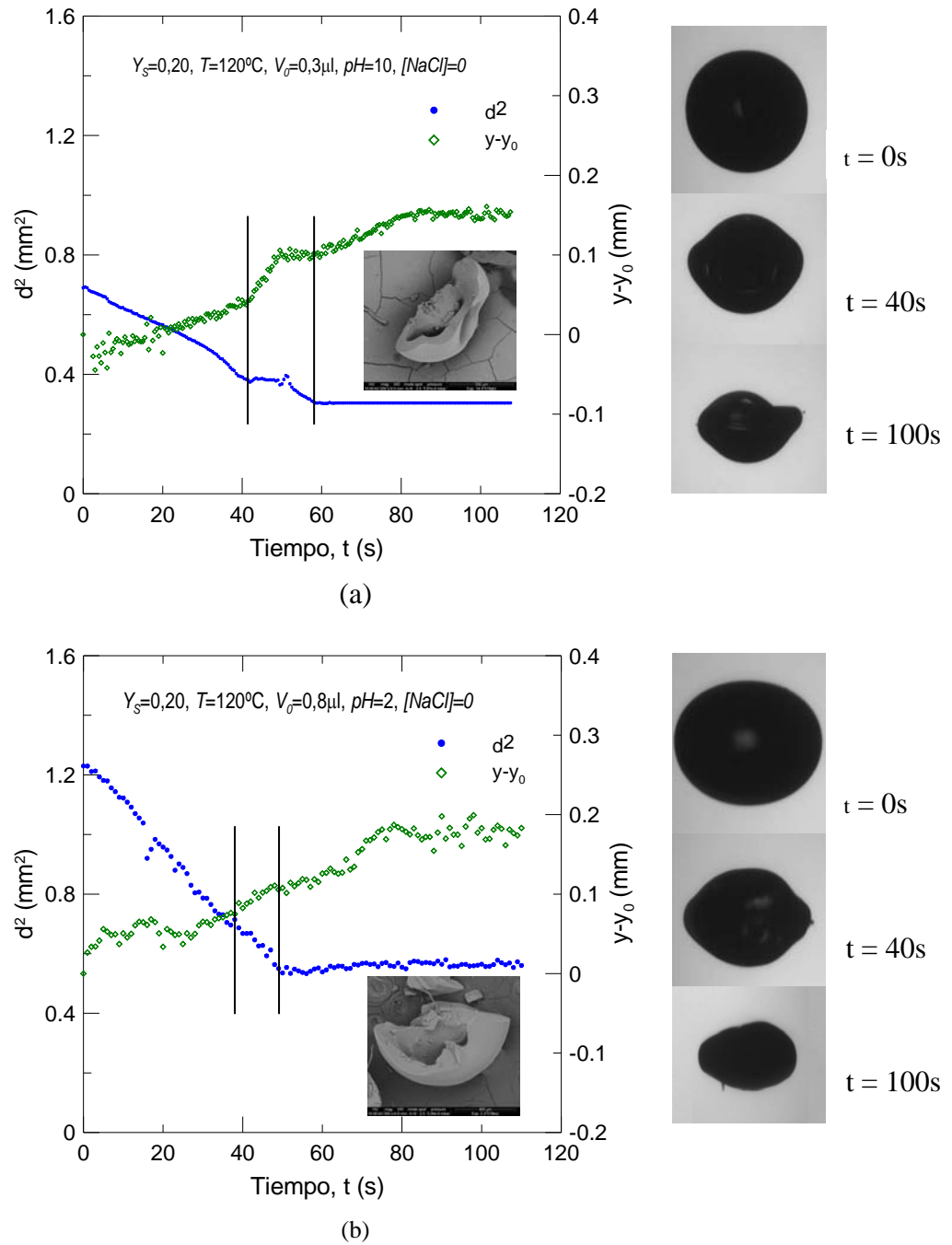
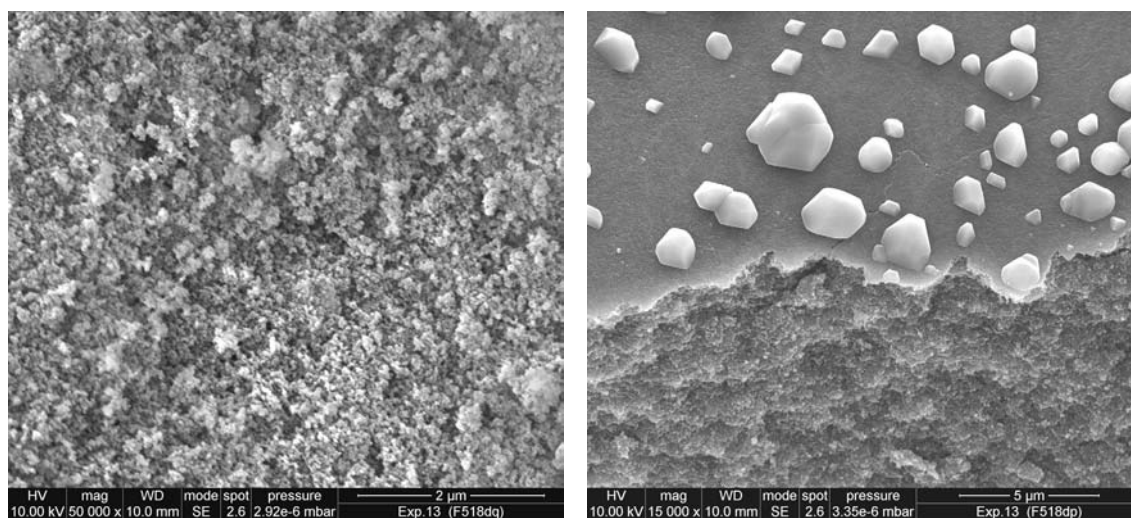


Figura 63. Evolución del diámetro al cuadrado de la gota y su posición en presencia de (a) fuerzas repulsivas y (b) fuerzas atractivas.

Tras el proceso de secado, la estructura interna de los gránulos fue observada mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 63 se muestran las micrografías tomadas para los gránulos resultantes de las respectivas condiciones de secado. Todas las condiciones experimentales estudiadas en este trabajo han dado lugar a gránulos huecos con formación de costra. El grado de compacidad depende de la capacidad de las partículas para reordenarse y difundirse hacia el interior de la gota durante el primer periodo de secado (Bertrand et al., 2003; Sen et al., 2009; Bahadur et al., 2010). La difusividad de las partículas depende principalmente de la viscosidad de medio, la cual depende a su vez del tamaño de partícula. En este caso, las suspensiones

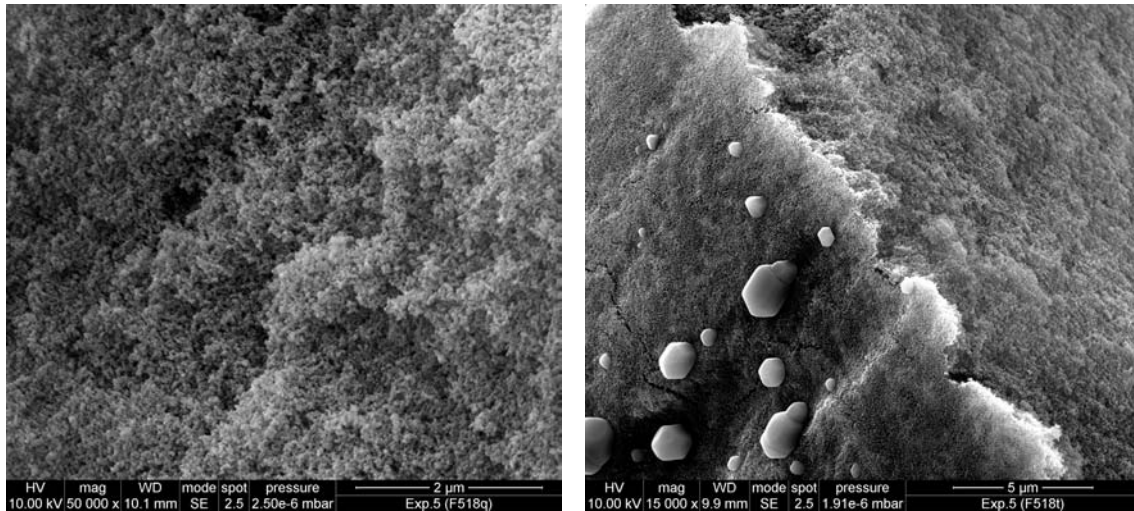
de nanopartículas presentan una viscosidad superior en comparación con las suspensiones de micropartículas preparadas con un mismo contenido en sólidos. Si las partículas no pueden difundirse con facilidad, la formación de la costra se produce con anterioridad siendo los gránulos obtenidos de mayor tamaño y más huecos.

Por otra parte, en todos los ensayos de secado en los que las nanopartículas fueron dispersadas en una solución salina de NaCl, las micrografías muestran que los cristales de sal únicamente están presentes en la superficie de los gránulos. En el proceso de secado, durante el segundo periodo, la posición del frente de evaporación depende de las condiciones de operación como puede ser la temperatura de secado. Como consecuencia, la difusión del agua a través de la costra puede producirse en fase líquida o en fase vapor. En el interior del levitador el campo acústico proporciona un secado más lento que en un secadero por atomización y, por lo tanto, el frente de evaporación en este trabajo ha resultado estar situado en la superficie del gránulo. Esto significa que el líquido tiene tiempo suficiente para difundirse a través de las partículas y evaporarse en la superficie del gránulo donde tiene lugar la cristalización de la sal. El tamaño y la forma de los cristales dependen de la temperatura y de las condiciones experimentales. En la Figura 64 se muestran imágenes de la microestructura interna de algunos gránulos y de su superficie secados bajo diferentes condiciones, en presencia de sal. En ellas se observa como los cristales únicamente están presentes en la superficie y no en el interior de los gránulos.

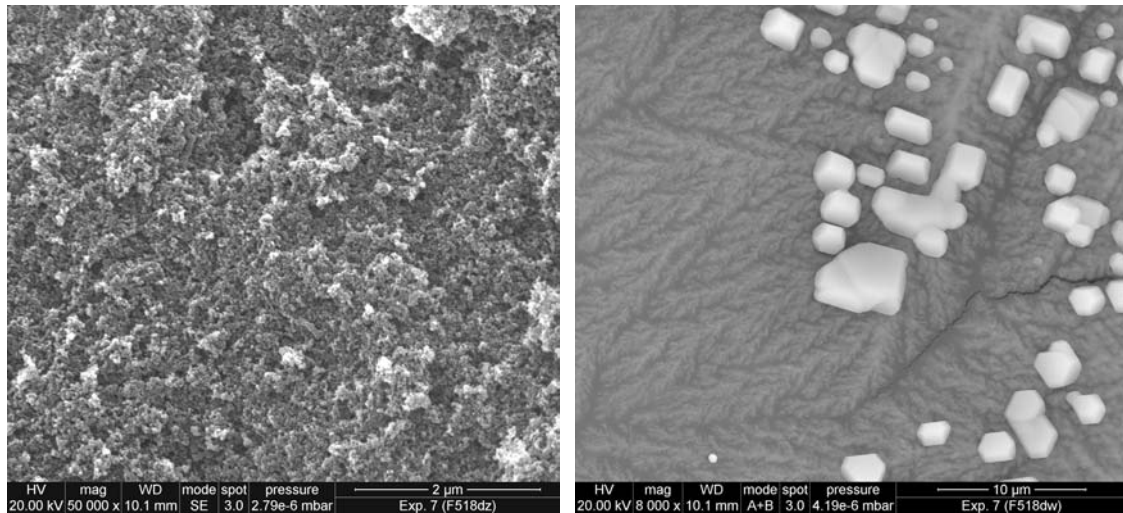


$$Y_S = 0,02, pH = 2, [NaCl] = 0,05 \text{ M}, T = 120^\circ\text{C}, V_0 = 0,8 \mu\text{l}$$

Figura 64. Microestructura interna de la costra (izquierda) y cristalización de sal en la superficie (derecha).



$$Y_S = 0,02, pH = 2, [NaCl] = 0,05 \text{ M}, T = 80^\circ\text{C}, V_0 = 0,3 \mu\text{l}$$



$$Y_S = 0,02, pH = 10, [NaCl] = 0,05, T = 80^\circ\text{C}, V_0 = 0,8 \mu\text{l}$$

Figura 64. Microestructura interna de la costra (izquierda) y cristalización de sal en la superficie (derecha). (Continuación)

3.2.2 Coeficientes de transferencia de materia y energía

La tasa de evaporación del líquido contenido en una gota individual es directamente proporcional al coeficiente de transferencia de materia desde la superficie de la gota hasta el aire que la rodea (Ec. 18). Por lo tanto, para poder realizar el modelado de las curvas de secado, es necesario conocer los valores de los coeficientes de transferencia de materia correspondientes a cada condición experimental.

En el secado de gotas levitadas acústicamente, la corriente acústica genera un mecanismo de secado más lento que la convección natural, de forma que predomina sobre éste y controla el proceso. Por lo tanto, las correlaciones propuestas por Ranz and Marshall (1952) para determinar el número de Sherwood (Ec. 30 y Ec. 32), y con ello el coeficiente de transferencia de materia, no pueden ser aplicadas para modelar el secado de gotas secadas en el levitador.

En 1999, Yarin et al. (1999) desarrollaron una correlación para el número de Sherwood que tiene en cuenta el campo acústico que rodea una gota levitada acústicamente. Sin embargo, para poder hacer uso de esta correlación es necesario conocer las características de la corriente acústica: nivel de presión acústica, amplitud de campo acústico incidente y frecuencia angular. Además, uno de los parámetros de la correlación cambia a medida que se evapora el líquido y debe ser recalculado continuamente. Factores todos ellos que hacen más tedioso el uso de dicha correlación.

En este trabajo, los coeficientes de transferencia de materia se han obtenido mediante un procedimiento más sencillo, de forma que los valores obtenidos pueden ser aplicados directamente al secado de gotas de suspensiones bajo las mismas condiciones experimentales. Como ya se ha expuesto en el Capítulo 1 (apartado 3.3) el coeficiente de transferencia de materia depende únicamente de la temperatura del aire de secado y del volumen de la gota. Por lo tanto, para cada una de las combinaciones de estas variables utilizadas en este trabajo se han determinado los coeficientes de transferencia a partir del secado de gotas de líquido puro. En la Figura 65 se muestra la evolución del diámetro durante el secado de gotas de agua pura bajo las seis combinaciones de temperatura del aire y volumen inicial de la gota analizados en este trabajo.

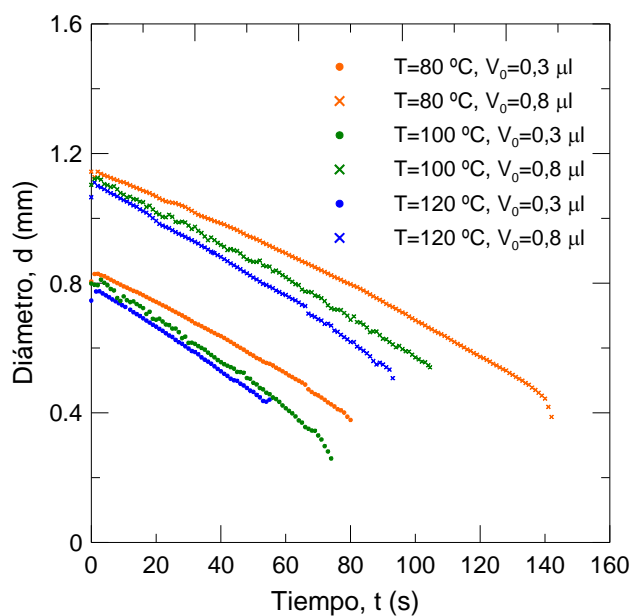


Figura 65. Evolución del diámetro con el tiempo para gotas de agua pura.

Del ajuste de los datos de la evolución del diámetro de la gota con el tiempo, a la Ec. 34, y de la correspondiente pendiente de las rectas, se ha obtenido para cada caso el coeficiente de transferencia de materia. Los números de Sherwood correspondientes al secado de gotas levitadas acústicamente se han obtenido haciendo uso de la Ec. 26. En la Tabla 24 se muestran los valores experimentales obtenidos juntos con los valores teóricos calculados mediante la Ec. 30 propuesta por Ranz and Marshall para el secado bajo convección natural. Se puede observar que el campo acústico proporciona un secado más lento que en el caso de la convección natural, dando lugar a valores del número de Sherwood inferiores.

Tabla 24. Coeficientes de transferencia de materia y número de Sherwood.

T (°C)	V_0 (μl)	h_m (m/s)	Sherwood, Sh (Ec. 26 y Ec. 34)	Sherwood, Sh (Ec. 30)
80	0,3	0,1094	3,48	5,26
	0,8	0,0857	3,58	5,78
100	0,3	0,0988	3,06	5,20
	0,8	0,0832	3,38	5,69
120	0,3	0,0798	2,42	5,16
	0,8	0,0796	3,16	5,65

Del mismo modo, se han obtenido los coeficientes de transferencia de energía necesarios para la obtención posteriormente de la temperatura de la gota. Los coeficientes se han hallado a partir del ajuste de los datos de la evolución del diámetro de la gota con el tiempo, a la Ec. 35, y de la correspondiente pendiente de las rectas. Los números de Nusselt correspondientes al secado de gotas levitadas acústicamente se han obtenido haciendo uso de la Ec. 27. En la Tabla 25 se muestran los valores experimentales obtenidos juntos con los valores teóricos calculados mediante la Ec. 31 propuesta por Ranz and Marshall para el secado bajo convección natural.

Tabla 25. Coeficientes de transferencia de energía y número de Nusselt.

T (°C)	V_0 (μl)	h_c (J/s·m ² ·K)	Nusselt, Nu (Ec. 27 y Ec. 35)	Nusselt, Nu (Ec. 31)
80	0,3	115,50	3,80	5,33
	0,8	90,47	3,96	5,83
100	0,3	102,99	3,28	5,23
	0,8	82,72	3,62	5,71
120	0,3	80,14	2,64	5,11
	0,8	79,89	3,50	5,59

3.2.3 Aplicación del modelo REA

A partir de la evolución del diámetro al cuadrado y de la posición de la gota durante el proceso de secado de nanofluidos, se han obtenido las **curvas de humedad** para los ensayos llevados a cabo de la matriz de experimentos utilizada para analizar la influencia de las variables implicadas en el proceso. Las curvas de humedad se han obtenido haciendo uso de las ecuaciones Ec. 64 a Ec. 72 tal y como se detalla en el Capítulo 3 de técnicas experimentales. Para el primer periodo de secado y los tramos de diámetro variable se ha utilizado la Ec. 64 para obtener la tasa de evaporación de agua, mientras que para el segundo periodo y los tramos de diámetro constante la tasa de evaporación se ha obtenido haciendo uso de la Ec. 65.

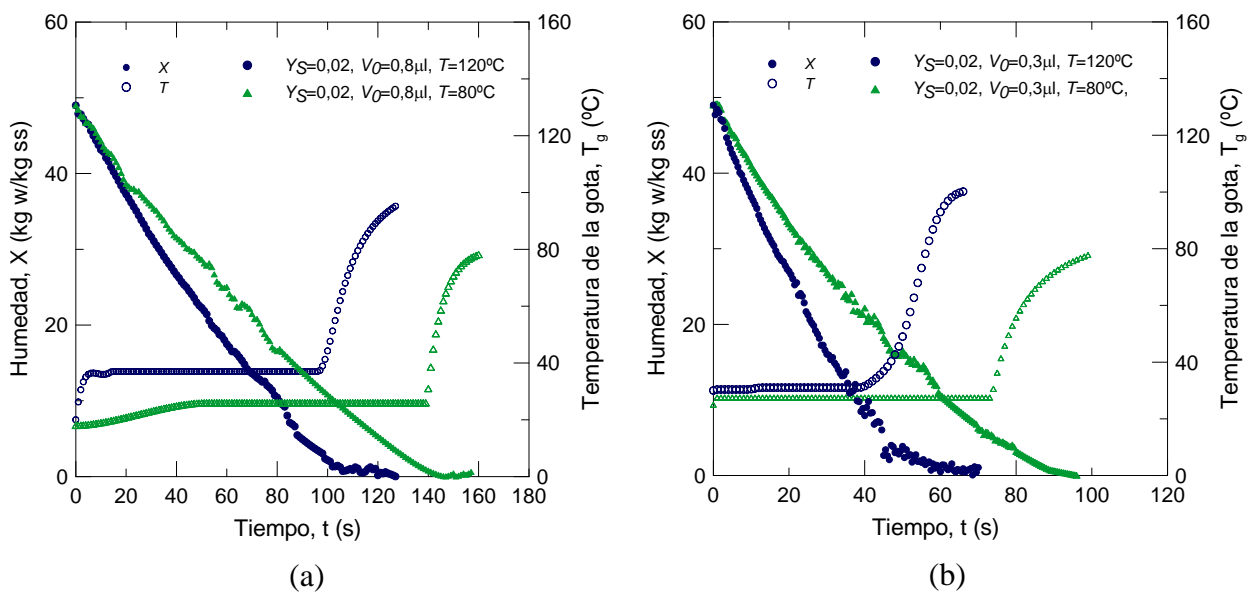
El proceso de secado de una gota individual tiene lugar como resultado de la transferencia simultánea de materia y energía entre la superficie de la gota y el aire que la rodea. Es por esto que para poder modelar la evolución de la humedad de la gota es necesario conocer la variación que experimenta su temperatura durante el proceso.

En todos los ensayos experimentales llevados a cabo el número de Biot es inferior a 0,07 y por lo tanto la temperatura puede considerarse uniforme en todo el volumen de la gota. Dicha temperatura se ha obtenido a partir del correspondiente balance de energía (Patel et al., 2005):

$$m_g \cdot C_{p,g} \cdot \frac{dT_g}{dt} = h_C \cdot A \cdot (T - T_g) + \Delta H_v \cdot \frac{dm_L}{dt} \quad (\text{Ec. 82})$$

donde T_g es la temperatura de la gota, T es la temperatura del aire de secado, m_g es la masa de la gota, $C_{p,g}$ es el calor específico de la gota, h_C es el coeficiente de transferencia de calor, A es el área de la gota, ΔH_v es la entalpía de vaporización del líquido a la temperatura de la gota y dm_g/dt es la variación de la masa de líquido con el tiempo.

Con los datos experimentales de variación de la masa y área de la gota correspondientes a cada condición de secado, se ha obtenido en cada caso la evolución de la temperatura de la gota. En la Figura 66 se muestra la evolución de la humedad y la temperatura de la gota para diferentes condiciones experimentales.



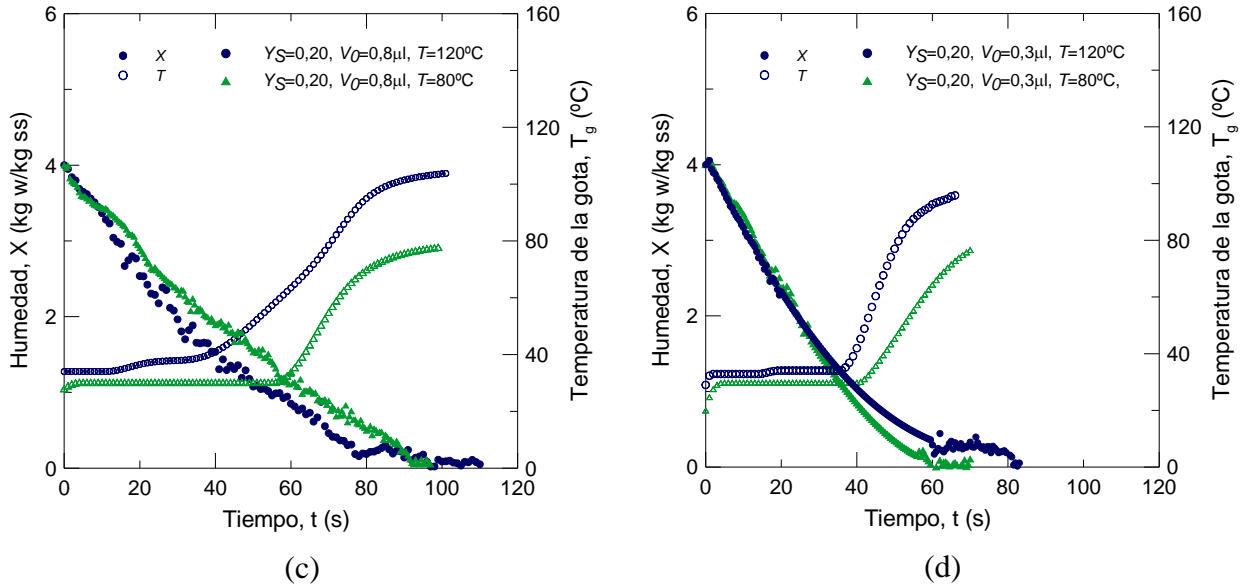


Figura 66. Evolución de la humedad y temperatura de la gota (a) $Y_S = 0,02$, $V_0 = 0,8 \mu\text{l}$, (b) $Y_S = 0,02$, $V_0 = 0,3 \mu\text{l}$, (c) $Y_S = 0,20$, $V_0 = 0,8 \mu\text{l}$, (d) $Y_S = 0,20$, $V_0 = 0,3 \mu\text{l}$.

Como se puede observar, durante el primer periodo de secado la temperatura de la gota permanece constante e igual a la temperatura húmeda del aire. Cuando se inicia el segundo periodo de secado la temperatura de la gota aumenta hasta alcanzar la temperatura del aire. Al comparar las curvas obtenidas a distintos contenidos en sólidos se aprecia que para suspensiones muy diluidas ($Y_S = 0,02$) prácticamente toda la humedad de la gota se elimina durante el primer periodo y el aumento de temperatura se produce de forma más brusca, mientras que para contenidos en sólido más elevados ($Y_S = 0,02$) la temperatura aumenta de forma gradual durante el segundo periodo.

En la Figura 67 se muestran las curvas de humedad obtenidas experimentalmente en cada ensayo de secado llevado a cabo. Se puede observar como al aumentar la temperatura de secado, y con ellos la tasa de evaporación, el tiempo de secado disminuye. También se puede observar que el secado es más lento para las gotas grandes en las que la cantidad de agua a evaporar es mayor. Lo mismo sucede en los casos en los que el contenido en sólidos es bajo y el contenido en humedad es superior.

Las curvas de secado se han modelado haciendo uso de la Ec. 22 representativa del modelo REA (Reaction Engineering Approach). Los coeficientes de transferencia de materia utilizados son los determinados experimentalmente para el secado de gotas en el levitado acústico. Finalmente, la energía de activación en cada ensayo ha sido ajustada a la Ec. 24, de forma que los parámetros de la misma han sido determinados experimentalmente para el secado de gotas de nanofluidos de sílice.

$$\Delta E_v = a \cdot \exp[-b \cdot (X - X_{eq})^c] \quad (\text{Ec. 24})$$

El parámetro a es constante, el parámetro c depende del contenido en sólidos, mientras que el parámetro b depende del contenido en sólidos y la temperatura. En la Figura 67 se muestran las curvas teóricas obtenidas junto con el valor del parámetro b que proporciona el mejor ajuste para cada condición experimental. En la Tabla 26 se muestran los valores medios de todos los parámetros utilizados en la Ec. 24, en función de las condiciones experimentales.

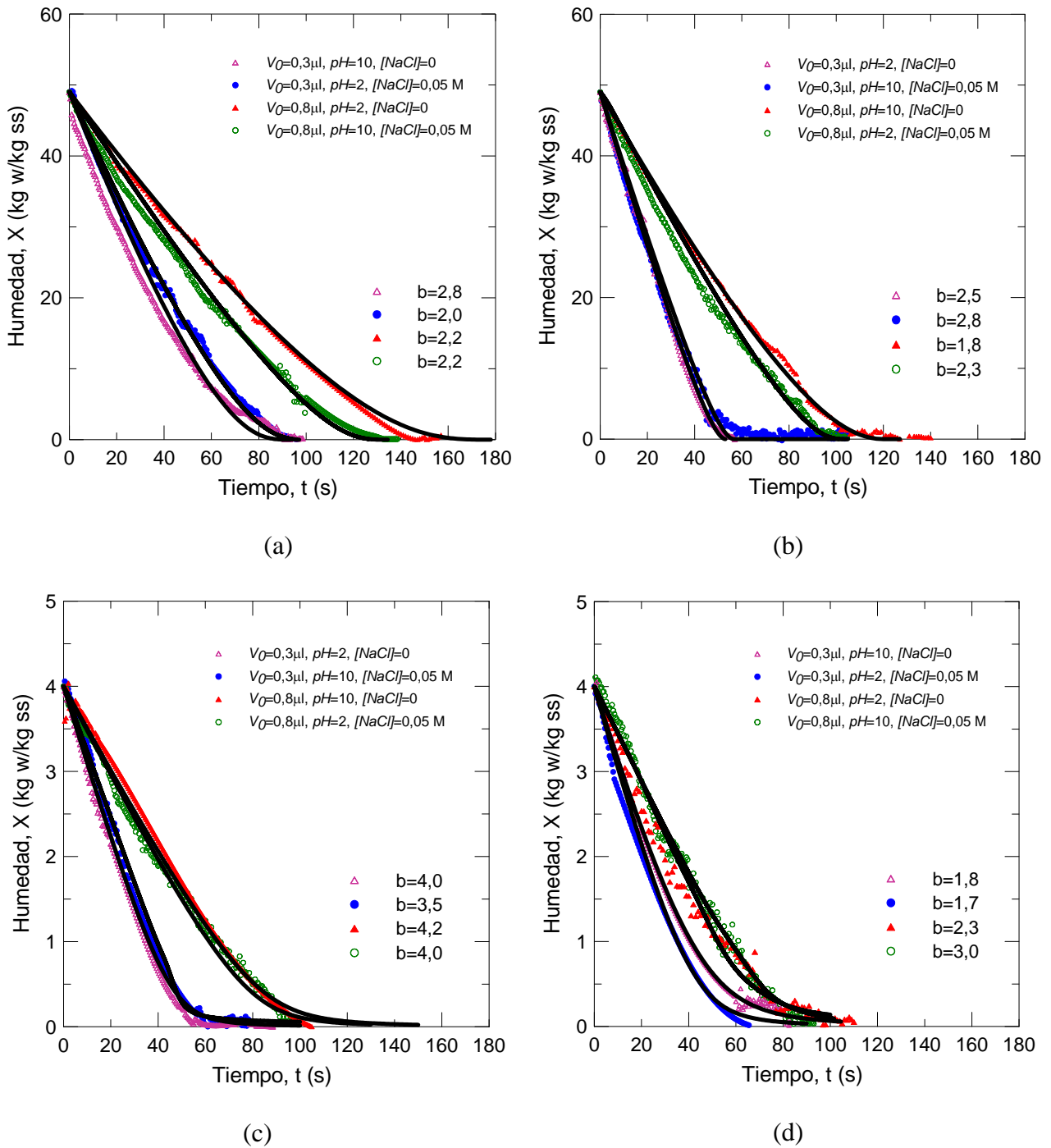


Figura 67. Curvas de secado: datos experimentales y modelo REA. (a) $Y_s=0,02, T=80^\circ\text{C}$, (b) $Y_s=0,02, T=120^\circ\text{C}$, (c) $Y_s=0,20, T=80^\circ\text{C}$, (d) $Y_s=0,20, T=120^\circ\text{C}$, (e) $Y_s=0,10, T=80^\circ\text{C}$, (f) $Y_s=0,10, T=120^\circ\text{C}$.

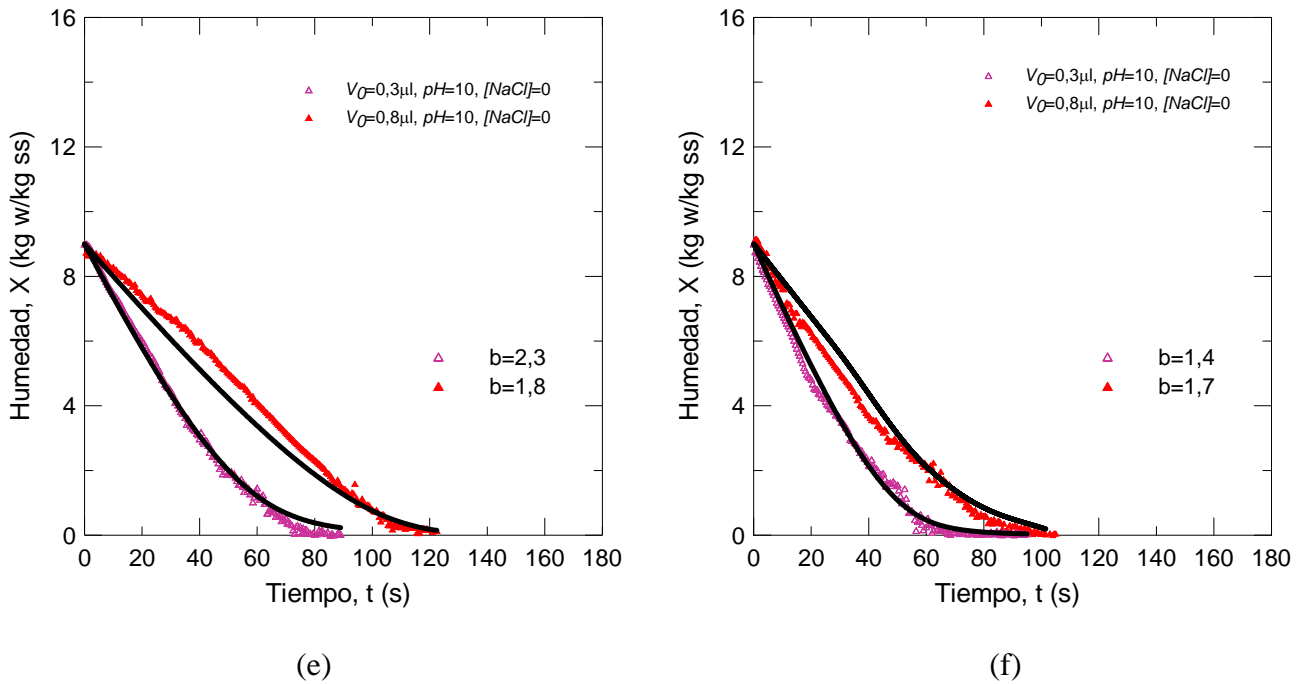


Figura 67 Curvas de secado: datos experimentales y modelo REA. (a) $Y_s=0,02$, $T=80^\circ\text{C}$, (b) $Y_s=0,02$, $T=120^\circ\text{C}$, (c) $Y_s=0,20$, $T=80^\circ\text{C}$, (d) $Y_s=0,20$, $T=120^\circ\text{C}$, (e) $Y_s=0,10$, $T=80^\circ\text{C}$, (f) $Y_s=0,10$, $T=120^\circ\text{C}$. (Continuación)

Tabla 26. Coeficientes de la ecuación de ajuste de la energía de activación.

Y_S (w/w)	T ($^\circ\text{C}$)	b	c	a
0,02	80	2,33	0,16	$3,15 \cdot 10^7$
	120			
0,10	80	2,20	0,69	
	120			
0,20	80	3,93	0,72	
	120			

En la Tabla 27 se muestran los parámetros obtenidos para los parámetros de la energía de activación de distintos materiales, secados bajo distintas condiciones experimentales. Como se puede observar, incluso para condiciones de secado similares, los parámetros dependen principalmente del material a secar. El proceso de secado depende no sólo de las condiciones de operación, sino también de las condiciones de la suspensión. Por lo tanto, las características del sólido (tamaño de partícula, distribución de tamaños de partícula y forma de las partículas) influyen en la viscosidad de la suspensión y el empaquetamiento de las partículas, y en consecuencia en el proceso de secado.

Tabla 27. Coeficientes de la energía de activación para diferentes materiales.

Material	Condiciones de secado	Referencia	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
Kiwi	$T = 90\text{ °C}$ $Y_s = 0,13$	Chen and Xie, 1997	1,00	1,02	$6,50 \cdot 10^5$
Leche	$T = 65-107\text{ °C}$ $Y_s = 0,20-0,30$	Chen and Lin, 2005	1,35	0,93	$2,43 \cdot 10^7$
Lactosa	$T = 80-100\text{ °C}$ $Y_s = 0,22$	Lin and Chen, 2006	1,68	1,02	$2,25 \cdot 10^7$

A partir de los datos experimentales se han obtenido correlaciones para los parámetros *b* y *c*, cuyos valores dependen de las condiciones de secado. Para ello se han realizado ensayos adicionales de secado a un contenido en sólidos intermedio entre los utilizados en el diseño de experimentos ($Y_s = 0,10$). Las curvas de secado correspondientes se muestran en la Figura 67e-f.

Para el parámetro *b* se ha realizado un ajuste multiparamétrico de todos los datos experimentales obtenidos para cada ensayo individual (20 datos), obteniéndose la siguiente correlación:

$$b = 1,22 + 29,19 Y_s + 9,23 \cdot 10^{-3} T - 0,25 Y_s T \quad R^2 = 0,912 \quad (\text{Ec. 83})$$

Para el parámetro *c* se ha realizado un ajuste potencial, en función del contenido en sólidos, obteniéndose la siguiente correlación:

$$c = 0,74 - 1,18 \cdot 10^{-3} Y_s^{-1,58} \quad R^2 = 0,999 \quad (\text{Ec. 84})$$

Con el fin de comprobar la aplicabilidad de las correlaciones obtenidas, se obtuvieron los parámetros correspondientes a $Y_s = 0,10$, $T = 100\text{ °C}$, resultando $b = 2,56$ y $c = 0,69$. Con estos datos se predijeron las curvas teóricas para $Y_s = 0,10$, $T = 100\text{ °C}$, $V_0 = 0,3 - 0,8\ \mu\text{l}$, $pH = 10$ y $[NaCl] = 0\text{ M}$. Dichas curvas teóricas fueron comparadas con los datos experimentales resultantes de los ensayos de secado llevados a cabo bajo estas condiciones. En la Figura 68 se muestran las curvas teóricas y experimentales, manifestando ambas un buen acuerdo y corroborando la aplicabilidad del modelo.

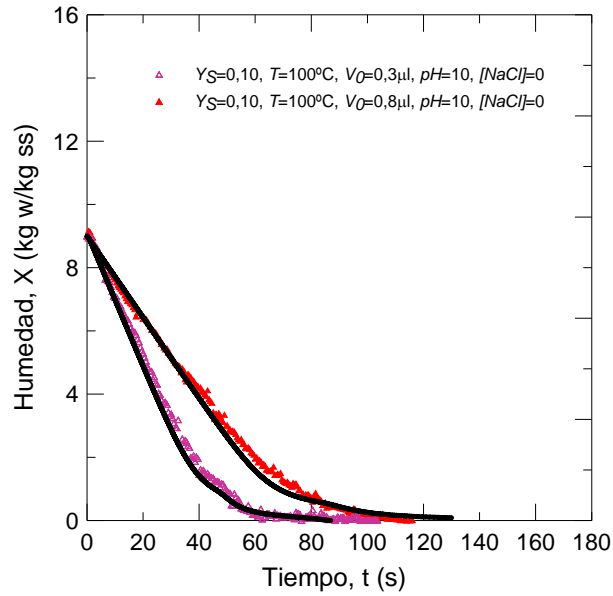


Figura 68. Curvas de secado: datos experimentales y modelo REA: $Y_S=0,10$, $T=100^\circ\text{C}$.

La humedad crítica en cada caso se puede obtener a partir de las curvas de secado. Dicha humedad corresponde al valor al cual se produce la transición entre el primer y el segundo periodo, instante en el que se produce el cambio de pendiente en las curvas. Para cada ensayo se ha obtenido la humedad crítica tanto teórica como experimental y se han representado en la Figura 69 para mostrar el buen acuerdo entre las curvas de secado obtenidas experimental y teóricamente. Como se puede observar, la pendiente del ajuste lineal es próxima a 1 mostrando la buena concordancia entre los datos.

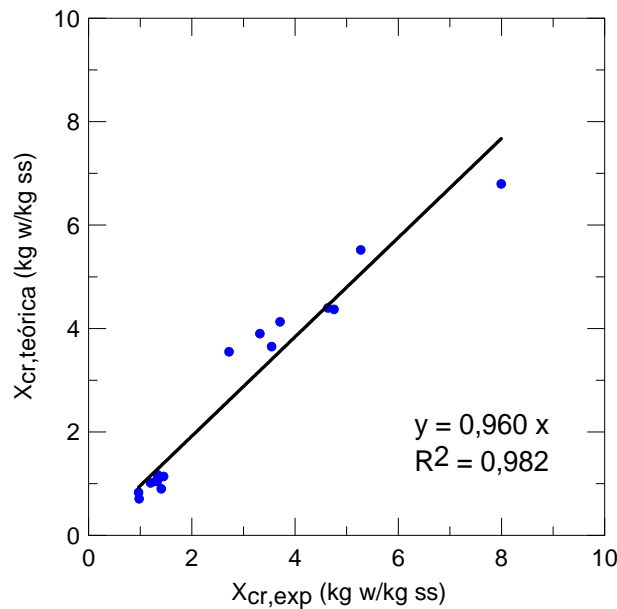


Figura 69. Humedad crítica determinada experimental y teóricamente.

Finalmente, el diámetro final del gránulo puede relacionarse con la humedad crítica mediante la Ec. 11. En la Figura 70 se representan los valores del diámetro final del gránulo, obtenidos teóricamente a partir de la humedad crítica teórica y la Ec. 11, y los valores obtenidos experimentalmente a partir del procesado de las imágenes. Como se puede observar, la pendiente del ajuste lineal es próxima a 1 indicando la buena concordancia entre los datos. Esto significa que la ecuación puede ser utilizada para predecir el diámetro final de los gránulos, conocida la humedad crítica. Esta propiedad es muy importante para estimar el grado de compacidad de los gránulos y otras propiedades físicas como las propiedades mecánicas y la capacidad de flujo de un polvo atomizado.

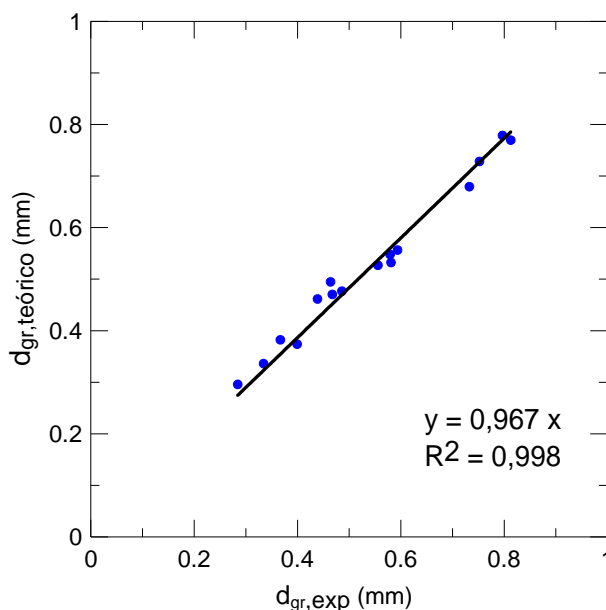


Figura 70. Diámetro final del gránulo determinado experimental y teóricamente.

3.3 Empaquetamiento de partículas en el interior del gránulo

Los ensayos de secado de gotas individuales llevados a cabo de acuerdo con la matriz de experimentos planteada, han sido utilizados para estudiar el empaquetamiento de las partículas en el interior de la costra y comprobar que la fracción de empaquetamiento para un sistema dado es constante e independiente de las condiciones experimentales.

Los valores del número de Peclet obtenidos en todos los ensayos de secado oscilan entre $8 \cdot 10^2$ y $2 \cdot 10^6$ tal y como se observa en la Tabla 28. Estos resultados han sido obtenidos haciendo uso de las ecuaciones Ec. 36 y Ec. 37, en las cuales se ha utilizado el radio de los aglomerados, que son los que se difunden realmente en el interior de la gota y no las partículas primarias. Para la temperatura de la gota se ha hecho uso de la temperatura húmeda del aire correspondiente en cada caso, y la viscosidad del nanofluido y el tiempo de secado se han determinado experimentalmente.

Tabla 28. Condiciones experimentales, viscosidad, tamaño de aglomerado, coeficiente de difusión y número de Peclet.

Exp	Y_S (w/w)	pH	[NaCl] (M)	T (°C)	V_0 (μ l)	$\eta \cdot 10^3$ (Pa·s)	d_p (nm)	$D_S \cdot 10^{14}$ (m ² /s)	Pe
1	0,02	2	0	80	0,8	1,12	234	166,86	$9,93 \cdot 10^2$
2	0,20	2	0	80	0,3	27,43	468	3,41	$7,34 \cdot 10^4$
3	0,02	10	0	80	0,3	1,24	205	172,35	$7,45 \cdot 10^2$
4	0,20	10	0	80	0,8	381,41	1004	0,11	$2,02 \cdot 10^6$
5	0,02	2	0,05	80	0,3	1,58	216	128,38	$8,17 \cdot 10^2$
6	0,20	2	0,05	80	0,8	3,45	521	24,37	$1,32 \cdot 10^4$
7	0,02	10	0,05	80	0,8	1,13	173	224,21	$1,19 \cdot 10^3$
8	0,20	10	0,05	80	0,3	8,50	288	2,32	$1,08 \cdot 10^5$
9	0,02	2	0	120	0,3	1,12	234	171,21	$1,29 \cdot 10^3$
10	0,20	2	0	120	0,8	27,43	468	3,50	$8,86 \cdot 10^4$
11	0,02	10	0	120	0,8	1,24	205	176,85	$1,26 \cdot 10^3$
12	0,20	10	0	120	0,3	381,41	1004	0,12	$2,26 \cdot 10^6$
13	0,02	2	0,05	120	0,8	1,58	216	131,72	$2,35 \cdot 10^3$
14	0,20	2	0,05	120	0,3	3,45	521	25,00	$9,86 \cdot 10^3$
15	0,02	10	0,05	120	0,3	1,13	173	230,06	$1,00 \cdot 10^3$
16	0,20	10	0,05	120	0,8	8,50	288	2,39	$1,48 \cdot 10^5$

Como se puede observar, el mínimo valor del Peclet se ha obtenido para un nanofluido con bajo contenido en sólidos ($Y_S = 0,02$), que presenta baja viscosidad ($\eta = 0,0012$ Pa·s), un tamaño medio de aglomerado pequeño ($d_p = 205$ nm) y por lo tanto un elevado coeficiente de difusión ($D_S = 1,72 \cdot 10^{-12}$ m²/s). Además, se trata de la temperatura de secado más baja ($T = 80^\circ\text{C}$) que da lugar a un secado más lento. Por otra parte, el máximo valor del Peclet corresponde al contenido en sólidos más alto ($Y_S = 0,20$), que da lugar a una viscosidad más elevada ($\eta = 0,381$ Pa·s), un mayor tamaño de aglomerado ($d_p = 1004$ nm) y por lo tanto un bajo coeficiente de difusión ($D_S = 1,17 \cdot 10^{-15}$ m²/s). Además se trata de la temperatura de secado más alta ($T = 120^\circ\text{C}$) que da lugar a un secado más rápido. Como consecuencia de los valores del número de Peclet tan elevados ($Pe \gg 1$) se han obtenido gránulo huecos con presencia de costra en todos los ensayos de secado realizados.

La fracción de empaquetamiento de las partículas en el interior de la costra, ϕ_C , puede expresarse como el ratio entre el volumen de sólido en el interior de la costra, V_S , y el volumen de la costra, V_C :

$$\phi_C = \frac{V_S}{V_C} = \frac{V_{0,g} \cdot Y_S \cdot \rho_{0,g} / \rho_S}{V_{gr} - V_h} \quad (\text{Ec. 85})$$

donde $V_{0,g}$ es el volumen inicial de la gota, V_{gr} es el volumen final del gránulo y V_h es el volumen del poro central.

La Ec. 85 puede reescribirse en función del radio inicial de la gota, $r_{0,g}$, el radio final del gránulo, r_{gr} y el radio del poro central, r_h :

$$\phi_C = \frac{r_{0,g}^3 \cdot Y_S \cdot \rho_{0,g} / \rho_S}{r_{gr}^3 - r_h^3} \quad (\text{Ec. 86})$$

A partir de la Ec. 86 se puede obtener el radio del poro central, r_h , y el espesor de la costra, e :

$$r_h = \left(r_{gr}^3 - \frac{r_{0,g}^3 \cdot Y_S \cdot \rho_{0,g} / \rho_S}{\phi_C} \right)^{1/3} \quad (\text{Ec. 87})$$

$$e = r_{gr} - \left(r_{gr}^3 - \frac{r_{0,g}^3 \cdot Y_S \cdot \rho_{0,g} / \rho_S}{\phi_C} \right)^{1/3} \quad (\text{Ec. 88})$$

En la Figura 71 se muestra el esquema de la microestructura de un gránulo seco y las principales dimensiones utilizadas en las ecuaciones anteriores.

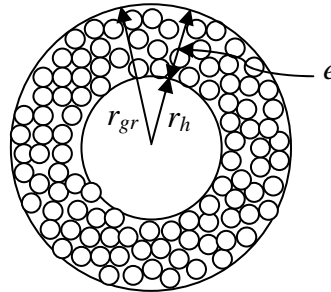
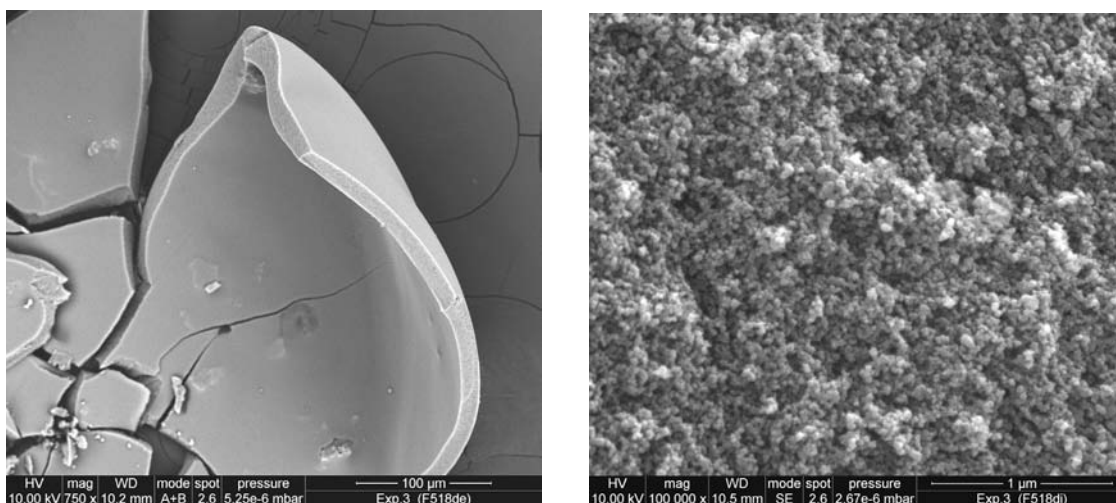


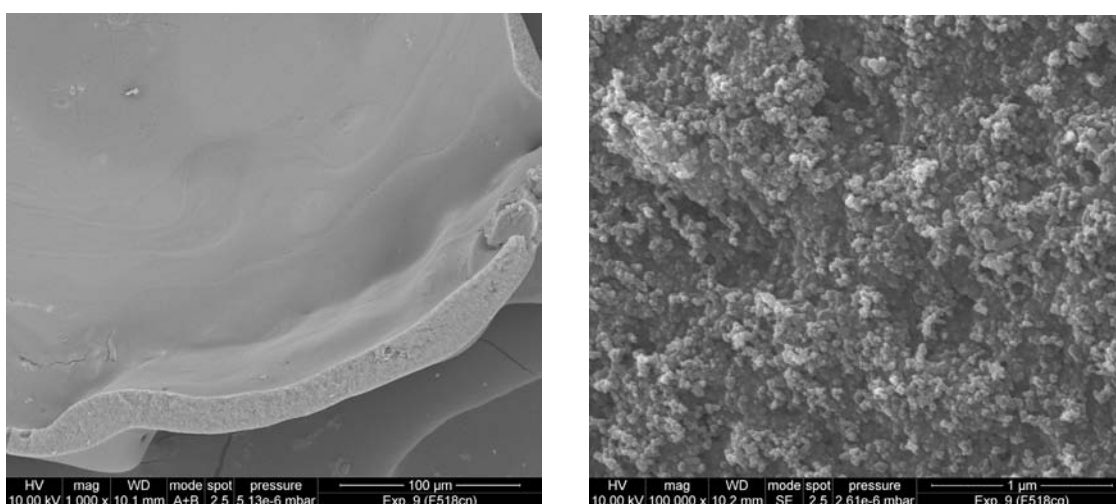
Figura 71. Microestructura interna de un gránulo seco.

Para poder calcular el espesor de la costra, es necesario conocer la fracción de empaquetamiento de las partículas en su interior. Cuando el líquido contenido en la gota se evapora, la concentración de sólidos de la misma aumenta progresivamente y las partículas se reordenan hasta alcanzar el límite de fluidez y con ello el máximo empaquetamiento posible. Por lo tanto, la fracción de empaquetamiento de las partículas en el interior de la costra corresponde con el límite de fluidez de la suspensión obtenido al modelar los datos de evolución de la viscosidad con el contenido en sólidos haciendo uso de la ecuación de Quemada. El máximo empaquetamiento posible se alcanza cuando el pH de la suspensión es igual al del punto isoeléctrico de forma que cuando el agua se elimina desaparecen los efectos de las fuerzas electrostáticas. Para el caso de las partículas nanométricas de sílice, se ha obtenido anteriormente una fracción máxima de empaquetamiento de $\phi_{max} = 0,33$.

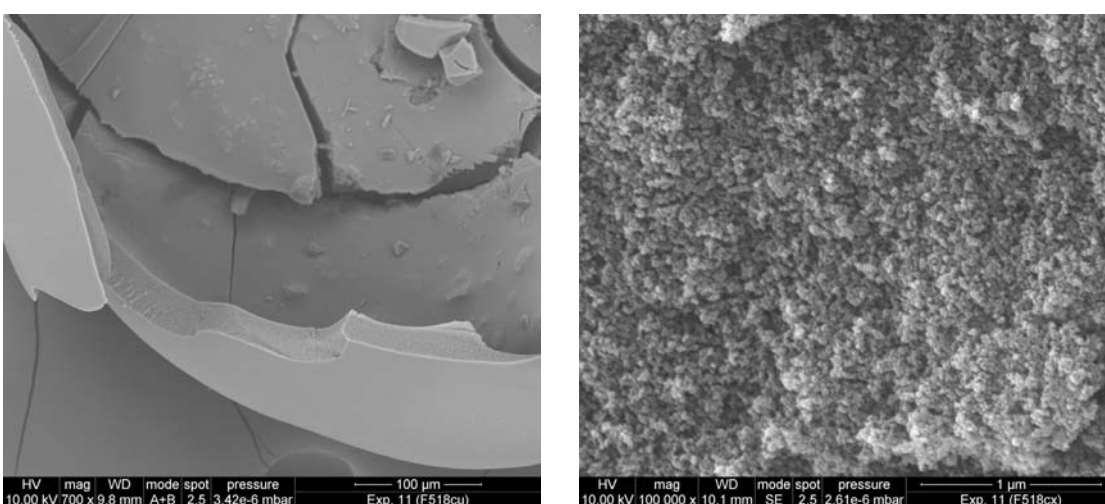
Con el fin de comprobar la validez de lo expuesto anteriormente y la constancia de la fracción de empaquetamiento para cualquier condición experimental de secado, se ha calculado el espesor de la costra mediante la Ec. 88, haciendo uso de la fracción de empaquetamiento de 0,33 y los diámetros de los gránulos obtenidos experimentalmente del procesado de las imágenes. Los valores de espesor resultante se han comparado con los datos experimentales. Éstos se han obtenido mediante la observación con microscopía electrónica de barrido (SEM) de secciones de los gránulos secos, de forma que se ha podido observar su microestructura interna y al mismo tiempo medir el espesor de la costra formada. En la Figura 72 se muestran algunos de los gránulos obtenidos, en los que se puede observar la estructura hueca y la costra formada en todos ellos.



$Y_S = 0,02$, $pH = 10$, $[NaCl]=0$, $T=80^{\circ}C$, $V_0=0,3 \mu l$

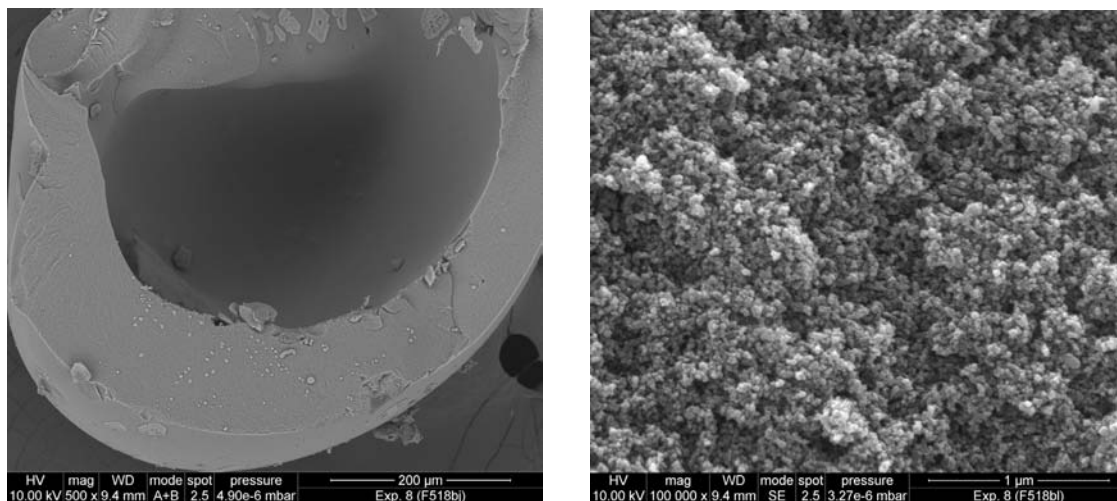


$Y_S = 0,02$, $pH = 2$, $[NaCl]=0$, $T=120^{\circ}C$, $V_0=0,3 \mu l$

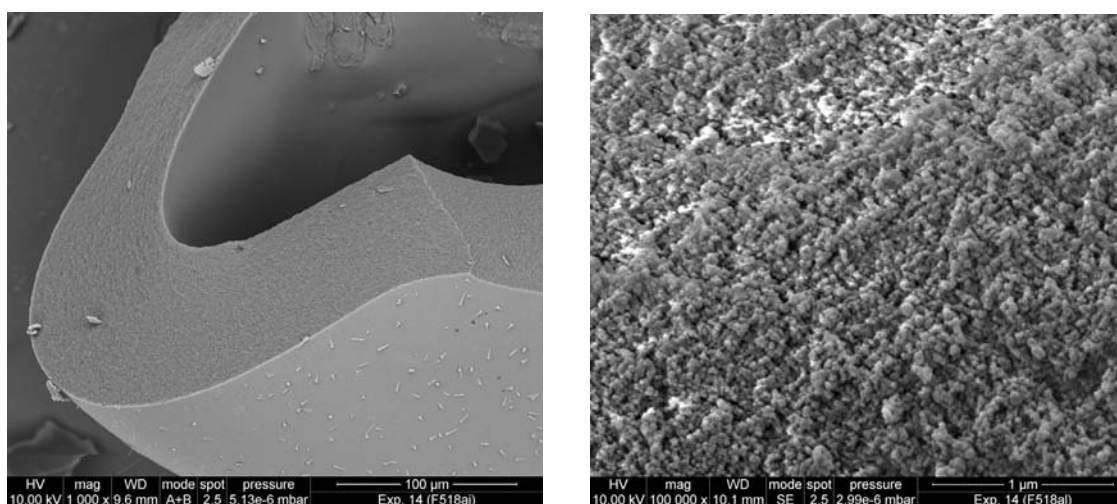


$Y_S = 0,02$, $pH = 10$, $[NaCl]=0$, $T=120^{\circ}C$, $V_0=0,8 \mu l$

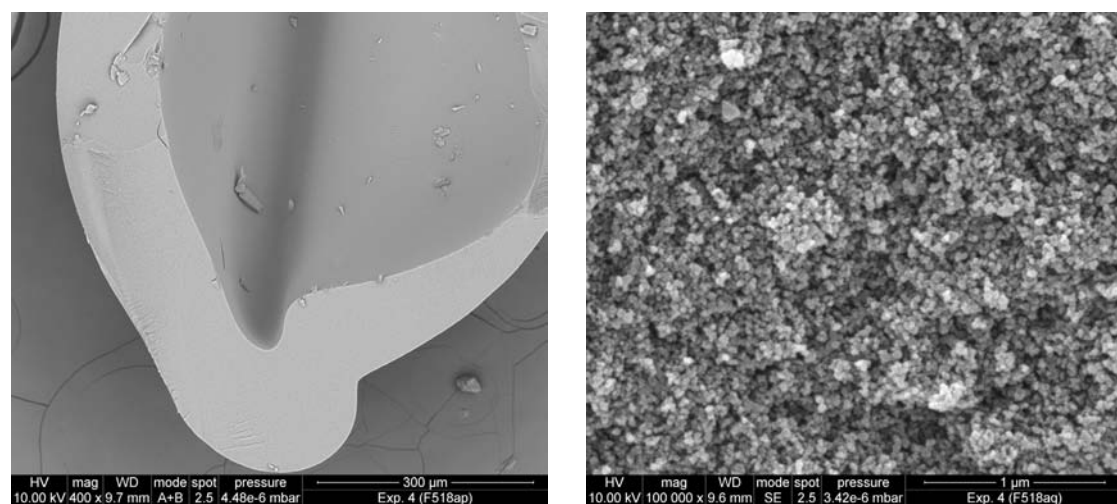
Figura 72. Microestructura interna de gránulos secados bajo distintas condiciones.



$Y_S = 0,20$, $pH = 10$, $[NaCl] = 0,05$ M, $T = 80^\circ\text{C}$, $V_0 = 0,3$ µl

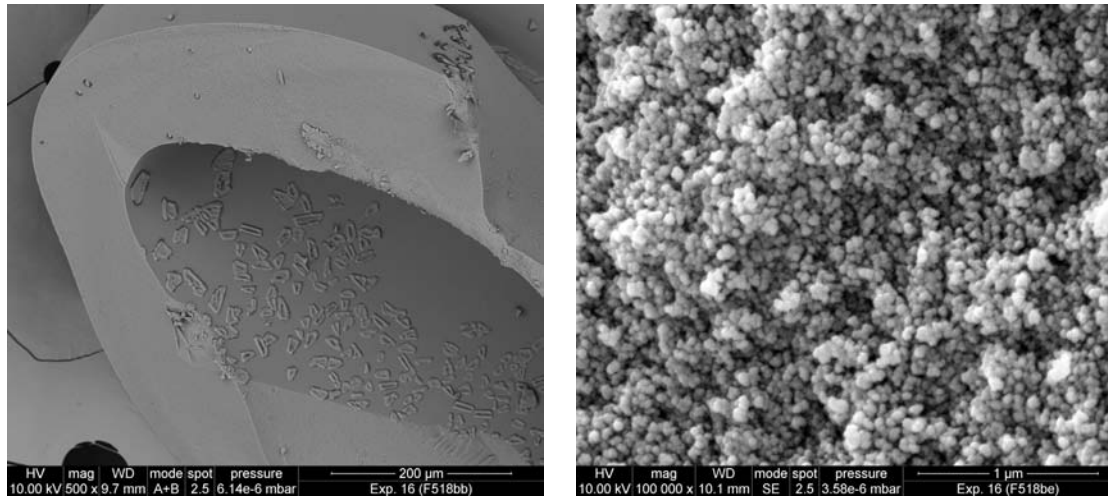


$Y_S = 0,20$, $pH = 2$, $[NaCl] = 0,05$ M, $T = 120^\circ\text{C}$, $V_0 = 0,3$ µl



$Y_S = 0,20$, $pH = 10$, $[NaCl] = 0$ M, $T = 80^\circ\text{C}$, $V_0 = 0,8$ µl

Figura 72. Microestructura interna de gránulos secados bajo distintas condiciones. (Continuación)



$$Y_S = 0,20, pH = 10, [NaCl] = 0,05 M, T = 120^\circ C, V_0 = 0,8 \mu l$$

Figura 72. Microestructura interna de gránulos secados bajo distintas condiciones. (Continuación)

Al comparar los valores del espesor de la costra obtenidos teóricamente a partir de la Ec. 88 con los obtenidos experimentalmente de la medición en secciones de gránulos secos, se observa una buena concordancia entre ambos. En la Figura 73 se muestra el ajuste, cuyo valor de la pendiente próximo a 1 es indicativo del buen acuerdo.

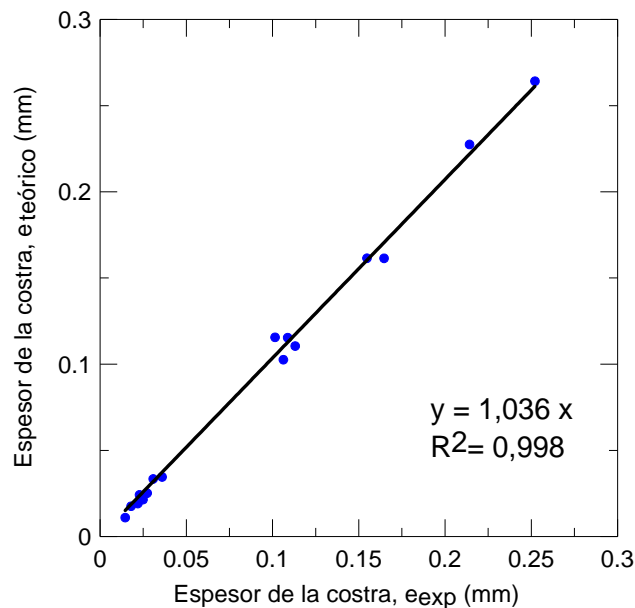


Figura 73. Espesor de la costra determinado experimental y teóricamente.

Por lo tanto, el empaquetamiento de la costra puede considerarse constante e igual al máximo empaquetamiento que las partículas pueden alcanzar: límite de fluidez (RCP). Esta fracción de empaquetamiento es independiente del contenido en sólidos, de la temperatura de secado, del pH de la suspensión, de la concentración de NaCl y del volumen inicial de la gota.

Así pues, de acuerdo con las Ec. 88, una vez se ha comprobado que la fracción de empaquetamiento de las partículas es constante, el espesor de la costra y el grado de

compacidad puede considerarse dependiente únicamente del contenido en sólidos, el volumen inicial de la gota y el diámetro final del gránulo, el cual se ha sabido a partir del análisis del diseño de experimentos, que depende a su vez de esas dos variables.

El diámetro final del gránulo ya se ha demostrado en el apartado 3.2 de este capítulo que se puede predecir correctamente a partir de la curva de secado y la humedad crítica. De este modo, en la Figura 74 se resume el procedimiento a seguir para determinar el grado de compacidad de los gránulos resultantes del proceso de secado, conociendo únicamente la cinética del proceso y la variación de la viscosidad con el contenido en sólidos.

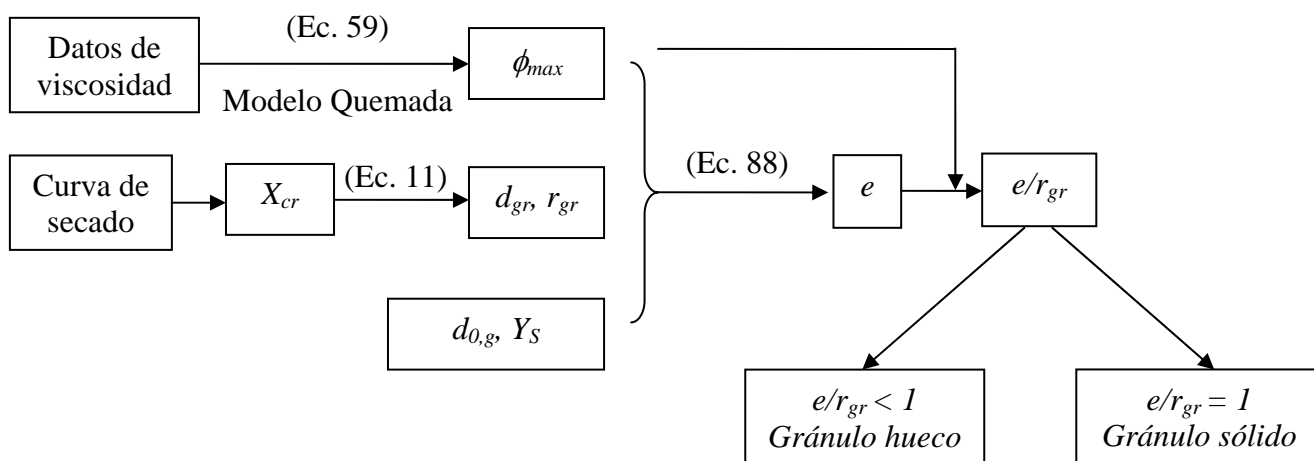


Figura 74. Procedimiento para determinar el grado de compacidad de los gránulos.

Como resultado, se han obtenido la influencia que ejercen las variables de entrada en la cinética de secado y en las propiedades finales del gránulo, siendo el volumen inicial de la gota, la temperatura y el contenido en sólidos las variables más significativas del proceso.

Se ha observado que el pH influye en el proceso de solubilización-precipitación de sílice, aumentándose la resistencia mecánica de los gránulos a pHs básicos, debido a la mayor resistencia de la unión entre partículas.

Por otra parte, se han obtenido y modelado las curvas de secado haciendo uso del modelo REA (Reaction Engineering Approach) y se han obtenido correlaciones para la energía de activación bajo diferentes condiciones de secado. Éstas han sido utilizadas para predecir curvas de secado bajo diferentes condiciones de secado proporcionando buenos resultados. A partir de las curvas de secado se puede obtener la humedad crítica y predecir el diámetro final del gránulo.

A partir del diámetro del gránulo, el contenido en sólidos de la suspensión y la fracción de empaquetamiento de las partículas en la costra (constante e igual al límite de fluidez del material), se ha establecido un procedimiento para determinar el grado de compacidad de los gránulos.

Los resultados obtenidos en esta fase del proyecto se encuentran publicados (Mondragón et al., 2011b, 2012d, e, 2013a).

4 SECADO DE SUSPENSIONES DE MEZCLAS DE NANOPARTÍCULAS Y MICROPARTÍCULAS

Una vez comprobado que el empaquetamiento de las partículas en el interior de la costra es constante e igual al límite de fluidez de las partículas, se ha decidido estudiar la influencia del tamaño de partícula en el proceso de secado y las propiedades finales del gránulo. El tamaño de partícula de las materias primas presentes en la suspensión es una variable que modifica notablemente el empaquetamiento de las partículas, y con ello la viscosidad de la suspensión. Por lo tanto, al modificar este parámetro es de esperar que tanto la cinética de secado como la microestructura interna del gránulo se vean alterados. En función de las propiedades finales deseadas para la aplicación posterior del material granulado (grado de compacidad y tamaño) se requerirá un tamaño de partícula primaria determinado.

Para analizar la influencia del tamaño de partícula se han secado gotas individuales de suspensiones de micropartículas y de mezclas de nanopartículas (componente fino) y micropartículas (componente grueso), con diferentes fracciones volumétricas, y se han comparado con los resultados obtenidos previamente para el secado de gotas de suspensiones de nanopartículas. En total se han secado suspensiones con cuatro fracciones de micropartículas diferentes: $x_G = 0; 0,40; 0,85; 1$, preparadas todas ellas con un contenido en sólidos del 20% en peso, para cada uno de los dos pHs estudiados en este trabajo ($pH = 2$ y $pH = 10$). Además, para cada suspensión se han secado gotas de dos volúmenes diferentes: $V_0 = 0,3 - 0,8 \mu\text{l}$. Todos los ensayos de secado se han llevado a cabo a 120°C . Se dispone de un total de 16 casos, de los cuales se han obtenido la cinética de secado, el empaquetamiento de las partículas y las propiedades mecánicas del gránulo.

En la Tabla 29 se muestran las condiciones de ensayo de todos los experimentos llevado a cabo.

Tabla 29. Matriz de experimentos.

Exp	x_G (-)	pH	V_0 (μl)
1	0	2	0,3
2	0	2	0,8
3	0	10	0,3
4	0	10	0,8
5	0,40	2	0,3
6	0,40	2	0,8
7	0,40	10	0,3
8	0,40	10	0,8
9	0,85	2	0,3
10	0,85	2	0,8
11	0,85	10	0,3
12	0,85	10	0,8
13	1	2	0,3
14	1	2	0,8
15	1	10	0,3
16	1	10	0,8

4.1 Comportamiento y modelado de la cinética de secado

Para cada uno de los experimentos llevados a cabo, se ha obtenido la evolución del diámetro al cuadrado y de la posición de la gota a partir del procesamiento de las imágenes. A partir de estos datos, y siguiendo el mismo proceso que en el caso de las suspensiones de nanopartículas, se han obtenido las curvas de secado correspondientes a cada condición experimental. Dichas curvas se muestran en la Figura 75.

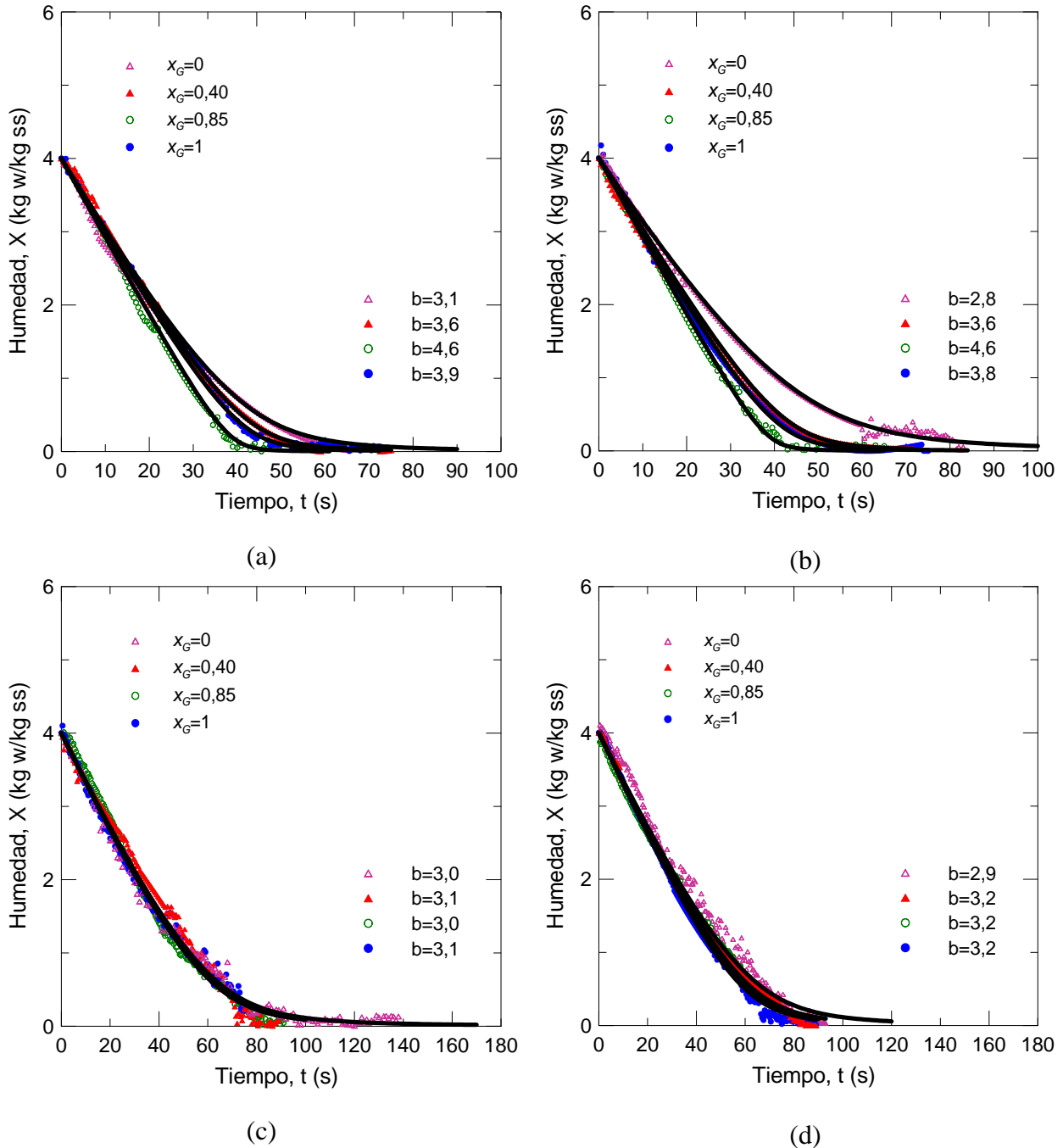


Figura 75. Curvas de secado: datos experimentales y modelo REA. (a) $V_0=0,3 \mu\text{l}, pH=2$, (b) $V_0=0,3 \mu\text{l}, pH=10$, (c) $V_0=0,8 \mu\text{l}, pH=2$, (d) $V_0=0,8 \mu\text{l}, pH=10$.

Como se puede observar, en el caso de gotas pequeñas ($V_0 = 0,3 \mu\text{l}$) su comportamiento durante el secado se modifica debido a la presencia de partículas de distintos tamaños (Figura 75a,b). En las suspensiones que contienen únicamente nanopartículas, éstas forman aglomerados poco compactos que dotan a la suspensión de una viscosidad más elevada, disminuyéndose como consecuencia la difusividad de las partículas en el medio acuoso. Esta mayor dificultad de las partículas para difundirse hacia el interior de la costra durante el primer periodo de secado hace que el colapso de las partículas y la formación de la costra se produzcan antes en el proceso de secado. Como resultado el primer periodo de secado es más corto y la mayor parte del agua es eliminada durante el segundo periodo a través de los poros de la costra. Como consecuencia la contracción de la gota es menor y el proceso global de secado es más lento.

Cuando se añaden micropartículas a la suspensión, el empaquetamiento de las partículas aumenta y la viscosidad disminuye (German, 1989; Dias et al., 2004), relación que ha sido corroborada experimentalmente y se muestra en detalle en la sección posterior 4.2 de empaquetamiento de partículas. Como consecuencia de la disminución de viscosidad, las partículas pueden difundirse más rápidamente hacia el centro de la gota, permitiendo que la saturación de la superficie se mantenga durante más tiempo. Por lo tanto, al aumentar la fracción de micropartículas, la duración del primer periodo también lo hace y la gota se seca antes. Además, la contracción de la gota es mayor y el tamaño final de los gránulos es menor.

A medida que aumenta la fracción de micropartículas, el empaquetamiento de las partículas aumenta hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual posteriores adiciones de micropartículas dan lugar a una reducción de la fracción de empaquetamiento. Los dos casos extremos para el sistema que está siendo analizado corresponden con las suspensiones de nanopartículas ($x_G = 0$) que proporcionan el peor empaquetamiento y las viscosidades más altas, y las suspensiones con la máxima fracción de empaquetamiento ($x_G = 0,85$) que proporciona la mínima viscosidad. Estas dos condiciones dan lugar al secado más lento y más rápido respectivamente, mientras que el resto de condiciones resultan ser intermedias y las curvas de secado se encuentran dentro del rango establecido por las condiciones límite.

Este comportamiento que se ha observado para las gotas pequeñas, independientemente del pH utilizado, no tiene lugar cuando se trata de gotas de mayor tamaño ($V_0 = 0,8 \mu\text{l}$). En este caso, la fracción de micropartículas presentes en la suspensión no ejerce ninguna influencia en el proceso de secado como se puede apreciar en la Figura 75c,d. Bajo estas condiciones, el gran volumen de la gota hace que el proceso de secado sea más lento y que las partículas tengan tiempo suficiente para difundirse hacia el interior de la gota independientemente su coeficiente de difusión.

Las curvas de secado obtenidas han sido modeladas haciendo uso del modelo REA (Ec. 22) al igual que en el caso de las suspensiones de nanopartículas. Para ello se ha obtenido la evolución de la temperatura de la gota haciendo uso de los datos experimentales de variación de la masa y el área de la gota, aplicando el balance de energía (Ec. 82). En la Figura 76 se muestra la evolución de la humedad y la temperatura de la gota para diferentes condiciones experimentales.

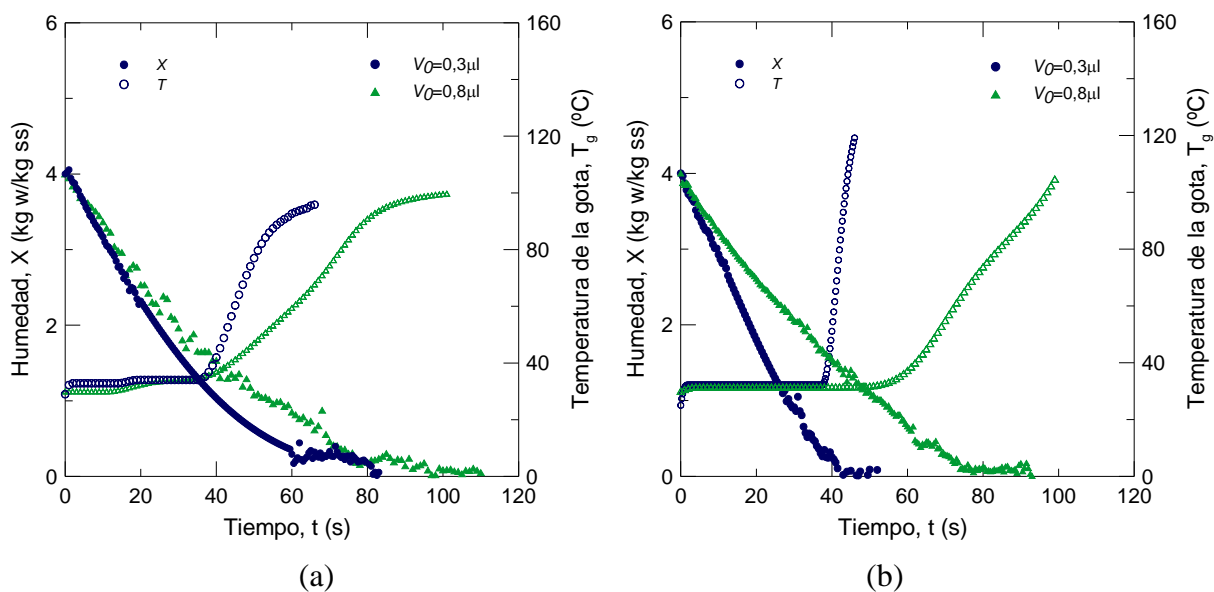


Figura 76. Evolución de la humedad y la temperatura de la gota para $Y_s = 0,20$, $T = 120^\circ\text{C}$
(a) $x_G = 0$, (b) $x_G = 0,85$.

Los coeficientes de transferencia de materia utilizados para el modelado de los datos han sido los obtenidos previamente para el secado de gotas levitadas acústicamente y que se muestran en la Tabla 24.

Para la energía de activación (Ec. 24), los parámetros a y c , para las condiciones de contenido en sólidos y temperatura de secado dadas, resultan ser constantes e igual a los obtenidos para el secado de suspensiones de nanopartículas. Sin embargo, el parámetro b es el que se ve influenciado por el tamaño de partícula del sólido en suspensión. En la Figura 75 se puede ver como para gotas grandes, cuyo comportamiento en secado ya se ha comentado anteriormente que era independiente del tamaño de partícula, el parámetro b es independiente de la fracción de micropartículas añadidas a la suspensión. Para gotas pequeñas, el parámetro b depende de la fracción de micropartículas, siendo su evolución la misma que para la fracción de empaquetamiento: aumenta al incrementar la proporción de partículas gruesas, hasta alcanzar un valor máximo y posteriormente disminuye, obteniéndose para el caso de micropartículas un valor intermedio entre los dos casos límite ($x_G = 0$ y $x_G = 0,85$). Al comparar los resultados del parámetro b con las curvas de secado, se deduce que cuanto mayor es el valor del parámetro, más cantidad de agua es eliminada durante el periodo de velocidad de secado constante y mayor es la contracción de la gota.

Como puede observarse también en la Figura 75, la influencia del pH es despreciable. Únicamente en el caso de suspensiones de nanopartículas, debido al pequeño tamaño y la magnitud de las fuerzas superficiales actuando sobre las partículas, el pH de la suspensión modifica la viscosidad de la misma y a $pH = 2$ (ausencia de fuerzas repulsivas), la disminución de la viscosidad favorece la difusión de las partículas y el secado es más rápido, efecto más notorio en el caso de gotas pequeñas. Sin embargo, en el rango de tamaños de gota estudiados en este trabajo, esta influencia puede considerarse no significativa.

Asimismo, en la Figura 77 se ha representado el valor del parámetro b en función de la fracción de micropartículas presentes en la suspensión para cada volumen de gota y cada uno de los valores de pH estudiados, poniéndose de manifiesto la influencia prácticamente nula del pH sobre este parámetro, y consecuentemente sobre el proceso

de secado de la gota, tal y como se ha comentado anteriormente. En la Tabla 30 se muestran los valores medios del parámetro b en función de la fracción de micropartículas presentes en la suspensión, para cada volumen de gota.

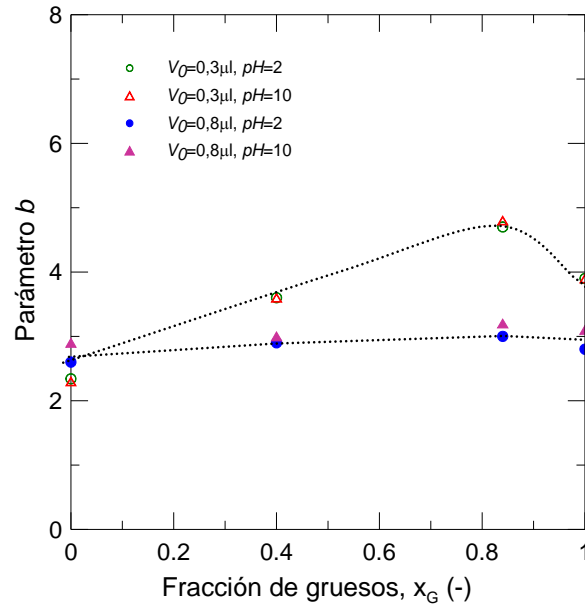


Figura 77. Evolución del parámetro b con la fracción de gruesos, el volumen de la gota y el pH.

Tabla 30. Parámetro b : variación con la fracción de gruesos y el volumen de la gota.

	Fracción de gruesos, x_G (-)			
	0	0,40	0,85	1
$V_0 = 0,3 \mu\text{l}$	2,50	3,60	4,75	3,90
$V_0 = 0,8 \mu\text{l}$	2,75	2,95	3,10	2,95

A partir de las curvas de secado se ha podido determinar el valor de la humedad crítica, X_{cr} , para cada caso estudiado. En la Figura 78 se muestran los resultados obtenidos, en los cuales se puede observar que únicamente en el caso del secado de gotas de menor tamaño, la fracción de micropartículas influye en el proceso de secado tal y como se ha expuesto anteriormente.

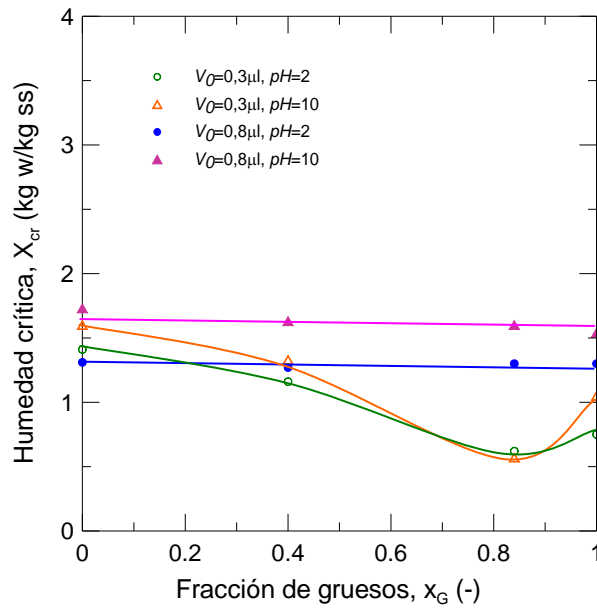


Figura 78. Evolución de la humedad crítica con la fracción de gruesos

4.2 Empaquetamiento de partículas en el interior del gránulo

Para obtener la fracción de empaquetamiento de las partículas en el interior de la costra del gránulo y comprobar que es independiente de las condiciones experimentales e igual al límite de fluidez de las suspensiones, se ha seguido el mismo procedimiento llevado a cabo para el secado de suspensiones de nanopartículas (apartado 3.3).

En primer lugar, siguiendo el procedimiento establecido en la Figura 74, se ha obtenido la fracción máxima de empaquetamiento para cada composición estudiada, ajustando los datos de variación de la viscosidad de las suspensiones con la fracción volumétrica efectiva de sólidos. Para ello se han preparado suspensiones a distintos contenido en sólido ($\phi = 0,02 - 0,47$), todas ellas a $\text{pH} = 2$, ya que se ha obtenido previamente que es a este pH, próximo al punto isoeléctrico, al que se alcanza la máxima compacidad. Para el caso $x_G = 0$ (nanofluidos) se han utilizado los resultados obtenidos previamente.

Para poder realizar el ajuste de los datos es necesario también hacer uso de fracciones volumétricas efectivas. Para suspensiones de mezclas binarias de partículas, la fracción volumétrica efectiva de sólidos se puede calcular a partir de la fracción volumétrica de cada uno de los dos materiales presentes en la suspensión (Qin and Zaman, 2003):

$$\phi_{eff} = \phi \cdot \left[\left(\frac{r_{eff,G}}{r_{p,G}} \right)^3 x_G + \left(\frac{r_{eff,F}}{r_{p,F}} \right)^3 (1 - x_G) \right] \quad (\text{Ec. 89})$$

donde:

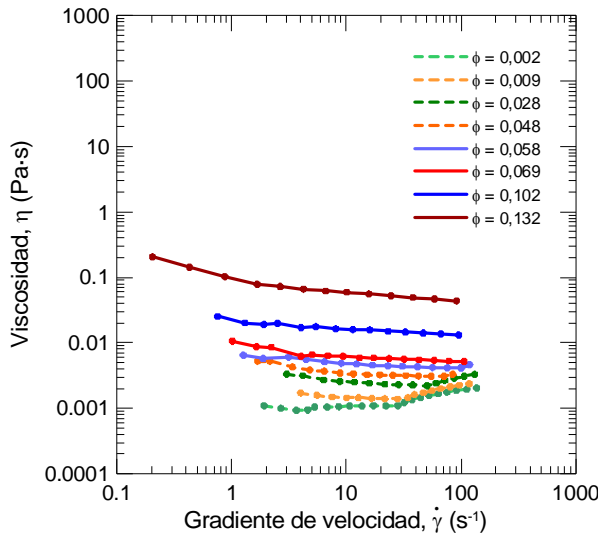
$$r_{eff,G} = r_{p,G} + \kappa^{-1} \quad (\text{Ec. 90})$$

$$r_{eff,F} = r_{p,F} + \kappa^{-1} \quad (\text{Ec. 91})$$

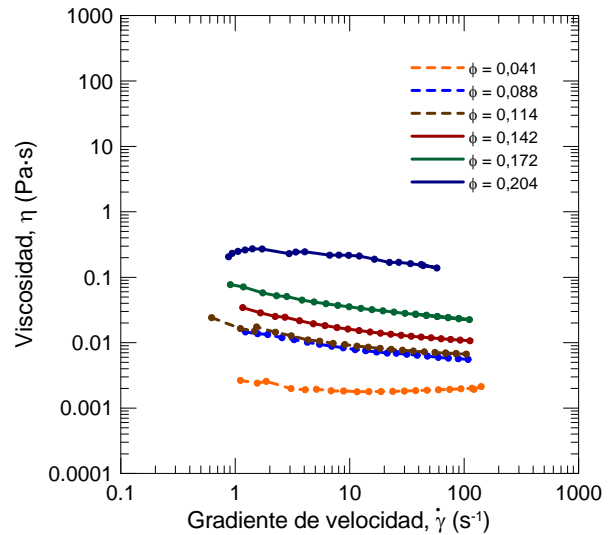
El espesor de la doble capa eléctrica, κ^{-1} , se ha calculado haciendo uso de la Ec. 74. Para ello se necesita conocer la fuerza iónica del medio, la cual se ha calculado previamente mediante la Ec. 75, haciendo uso de los valores de conductividad eléctrica de las suspensiones, lo cuales han sido medidos directamente.

La fracción volumétrica efectiva de sólidos se ha calculando tomando para el radio de las partículas nanométricas $r_{p,F} = 6$ nm, y para las partículas de tamaño micrométrico $r_{p,G} = 1,41$ μm (Figura 33b). En todos los casos se han obtenido espesores entre 0,75 nm y 1,60 nm, siendo del mismo orden de magnitud que el tamaño de las nanopartículas, pero despreciable con respecto al tamaño de las micropartículas. Por lo tanto el uso de fracciones volumétricas efectivas es más importante en los casos en los que hay presencia de nanopartículas.

En la Tabla 31 se muestran los resultados obtenidos para el espesor de la doble capa eléctrica y la fracción volumétrica efectiva de sólidos. También se incluyen los resultados de la viscosidad relativa obtenidos en los ensayos de reología llevados a cabo para todas las suspensiones, cuyos reogramas se muestran en la Figura 79. En este caso, al añadir micropartículas el comportamiento de las suspensiones a altas concentraciones de sólido resulta ser pseudoplástico y se ha tomado la viscosidad a altas cizallas ($\dot{\gamma} = 100$ s^{-1}) la cual proporciona los mejores resultados en la realización del ajuste al modelo.



(a)



(b)

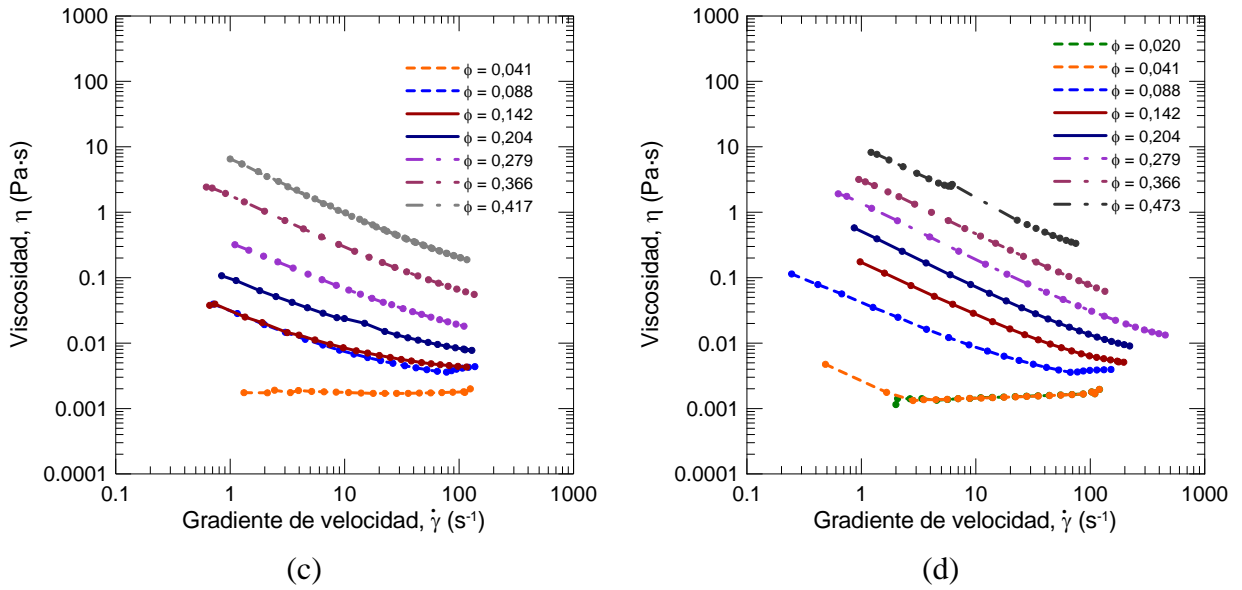


Figura 79. Reogramas de las suspensiones preparadas para (a) $x_G = 0$, (b) $x_G = 0,40$, (c) $x_G = 0,85$ y (d) $x_G = 1$

Tabla 31. Espesor de la doble capa, fracción volumétrica efectiva de sólidos y viscosidad relativa.

ϕ (v/v)	x_G (-)	κ^{-1} (nm)	ϕ_{eff} (v/v)	η_r (-)
0,002	0	2,10	0,006	1,11
0,009	0	0,69	0,013	1,58
0,028	0	1,47	0,054	3,15
0,048	0	1,32	0,087	4,82
0,058	0	1,47	0,113	6,45
0,069	0	1,44	0,131	10,44
0,102	0	2,09	0,250	27,43
0,132	0	1,83	0,293	102,58
0,041	0,40	0,93	0,054	1,89
0,088	0,40	1,06	0,121	5,55
0,114	0,40	1,05	0,156	6,70
0,142	0,40	0,94	0,188	10,70
0,172	0,40	1,12	0,241	22,52
0,204	0,40	1,51	0,322	138,53
0,041	0,85	0,94	0,045	1,76
0,088	0,85	1,14	0,098	3,38
0,142	0,85	1,00	0,155	4,41
0,204	0,85	1,11	0,226	8,10
0,279	0,85	1,25	0,314	19,53
0,366	0,85	1,45	0,420	60,78
0,417	0,85	1,58	0,485	202,66

Tabla 31. Espesor de la doble capa, fracción volumétrica efectiva de sólidos y viscosidad relativa. (Continuación)

ϕ (v/v)	x_G (-)	κ^{-1} (nm)	ϕ_{eff} (v/v)	η_r (-)
0,020	1	0,76	0,020	1,47
0,041	1	0,85	0,041	1,49
0,088	1	0,96	0,088	3,58
0,142	1	1,06	0,142	5,10
0,204	1	0,96	0,204	9,05
0,279	1	1,03	0,280	13,28
0,366	1	0,98	0,367	61,94
0,473	1	1,05	0,474	334,87

A diferencia de las suspensiones conteniendo únicamente nanopartículas, cuyos datos han podido ajustarse correctamente a la ecuación de Quemada (Ec. 59 con $q = 2$), en el resto de suspensiones conteniendo micropartículas los datos se han ajustado a la ecuación general de Krieger-Dougherty (Ec. 59). En la Tabla 32 se muestran los valores de la fracción máxima de empaquetamiento y del factor q obtenidos para cada composición, junto con la bondad de ajuste (R^2).

Tabla 32. Fracción máxima de empaquetamiento.

x_G	ϕ_{max}	q	R^2
0	0,33	2,00	0,981
0,40	0,49	4,53	1,000
0,85	0,89	6,63	0,998
1	0,86	7,26	0,999

Se puede observar que el peor empaquetamiento se alcanza para el caso en el que únicamente hay presentes en la suspensión nanopartículas. En estos sistemas, las fuerzas superficiales cohesivas de Van der Waals ejercen una influencia notable, de forma que restringen el movimiento de las partículas provocando la formación de aglomerados. Como consecuencia las partículas no se comportan individualmente a nivel macroscópico. Esto influye en el empaquetamiento de las partículas considerablemente, haciendo que la estructura del empaquetamiento final sea más abierta a medida que disminuye el tamaño de partícula y la presencia de fuerzas cohesivas provoca la formación de empaquetamientos de partículas agregadas e interconectadas con poros grandes.

A medida que aumenta la proporción de partículas de mayor tamaño, los grupos de partículas finas y los huecos creados entre ellas son eliminados y sustituidos por partículas de mayor tamaño. Debido a que las partículas grandes son compactas, se

produce un aumento de la densidad del sistema como resultado de la sustitución de los huecos formados entre las partículas pequeñas por partículas grandes.

El aumento de la compacidad del sistema continua hasta alcanzar un valor máximo en el instante en que las partículas grandes entran en contacto unas con otras. A continuación, la fracción de empaquetamiento disminuye hasta igualar a la fracción correspondiente a las partículas de tamaño micrométrico. En este caso se trata de un material con una distribución de tamaños continua en el que la presencia de componentes de distintos tamaños da lugar a una densidad de empaquetamiento elevada. Para distribuciones de tamaños infinitamente anchas, la fracción de empaquetamiento estimada se encuentra entre 0,82 y 0,96 (German, 1989).

En la Figura 80 se representa los resultados experimentales obtenidos (puntos) junto con las líneas correspondientes a las funciones teóricas de ajuste, para cada una de las composiciones estudiadas. Se puede observar como los modelos disponibles reproducen con precisión los resultados experimentales.

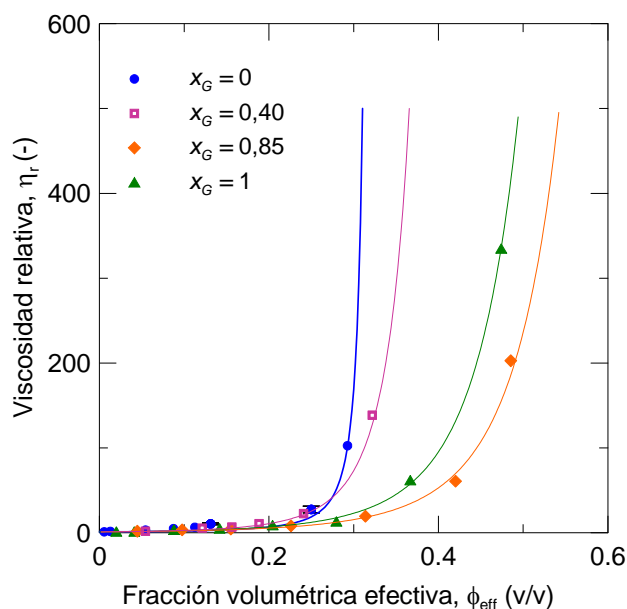


Figura 80. Viscosidad relativa en función de la fracción volumétrica efectiva de sólidos y la fracción de gruesos.

Una vez conocida la fracción de empaquetamiento de las partículas para cada composición, se ha calculado mediante la Ec. 11 el diámetro final del gránulo, haciendo uso de la humedad crítica obtenida en cada uno de los ensayos de secado llevado a cabo (Figura 78). Los resultados han sido comparados con los valores experimentales obtenidos partir del procesado de las imágenes y se muestran en la Figura 81. Se puede observar que la pendiente del ajuste lineal es próxima a 1, indicando la buena concordancia de los datos. Esto significa que la ecuación sigue siendo aplicable al secado de gotas de suspensiones cuyas composiciones están formadas por materiales con distinto tamaño de partícula.

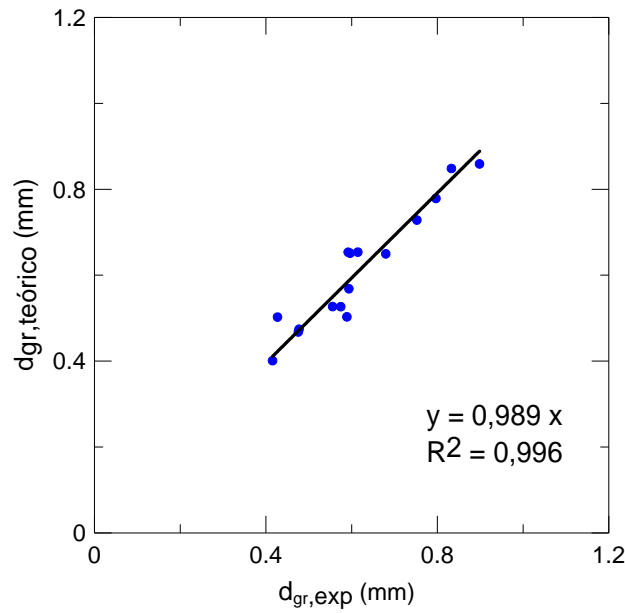
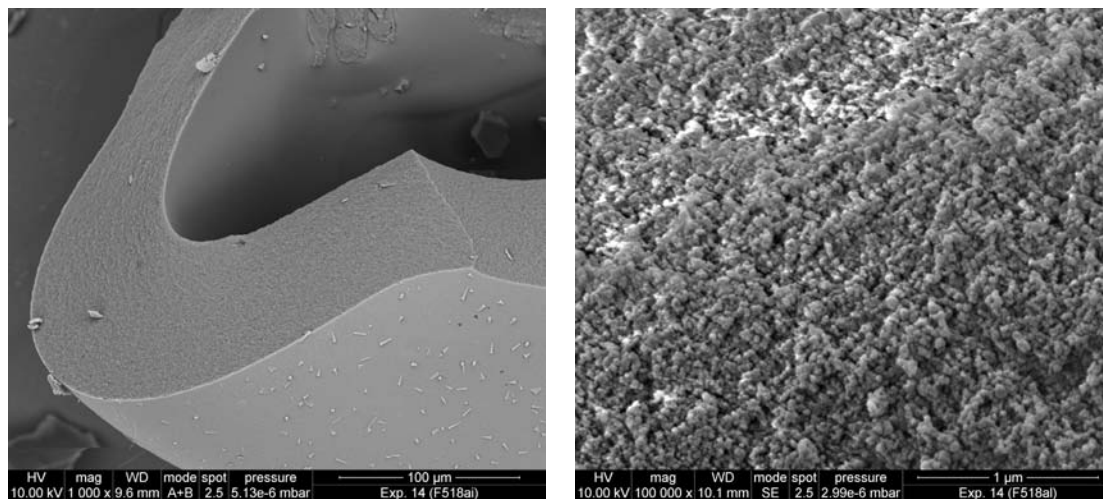
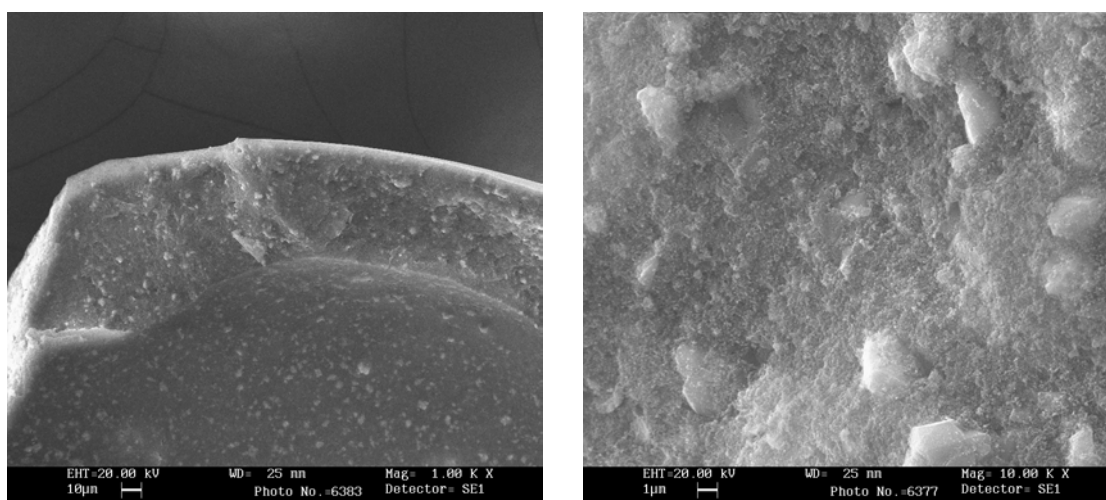


Figura 81. Diámetro final del gránulo determinado experimental y teóricamente.

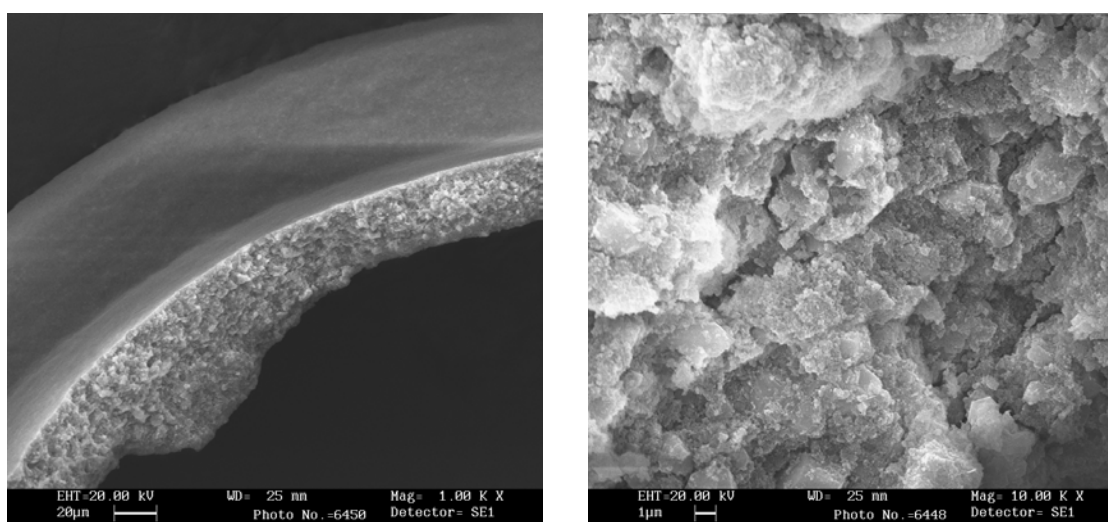
A continuación, siguiendo el procedimiento establecido, se ha calculado el espesor de la costra para cada una de las condiciones experimentales estudiadas, haciendo uso de la Ec. 88. Los valores de espesor resultante se han comparado con los datos experimentales. Éstos se han obtenido mediante la observación con microscopía electrónica de barrido (SEM) de secciones de los gránulos secos, de forma que se ha podido observar su microestructura interna y al mismo tiempo medir el espesor de la costra formada. En la Figura 82 se muestran algunos de los gránulos obtenidos, en los que se puede observar la estructura hueca y la costra formada en todos ellos.



$Y_S = 0,20, pH = 2, V_0 = 0,3 \mu l, x_c = 0$

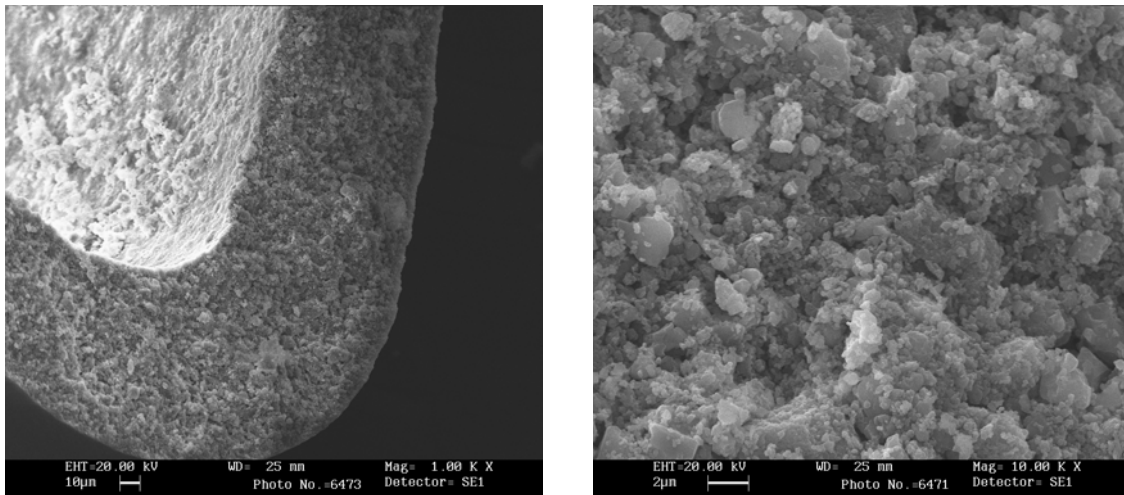


$Y_S = 0,20, pH = 2, V_0 = 0,3 \mu l, x_c = 0,40$



$Y_S = 0,20, pH = 2, V_0 = 0,8 \mu l, x_c = 0,85$

Figura 82. Microestructura interna de gránulo secados bajo diferentes condiciones experimentales.



$$Y_S = 0,20, pH = 2, V_0 = 0,8 \mu\text{l}, x_G = 1$$

Figura 82. Microestructura interna de gránulo secados bajo diferentes condiciones experimentales. (Continuación)

Al comparar los valores del espesor de la costra obtenidos teóricamente a partir de la Ec. 88 con los obtenidos experimentalmente de la medición en secciones de gránulos secos, se observa una buena concordancia entre ambos. En la Figura 83 se muestra el ajuste, cuyo valor de la pendiente próximo a 1 es indicativo del buen acuerdo.

Por lo tanto, se sigue cumpliendo que el empaquetamiento de la costra es constante e igual al máximo empaquetamiento que las partículas pueden alcanzar: límite de fluidez (RCP). Esta fracción de empaquetamiento depende del tamaño de partícula de la composición y puede obtenerse a partir del modelado de los datos de viscosidad mediante la ecuación de Krieger-Dougherty.

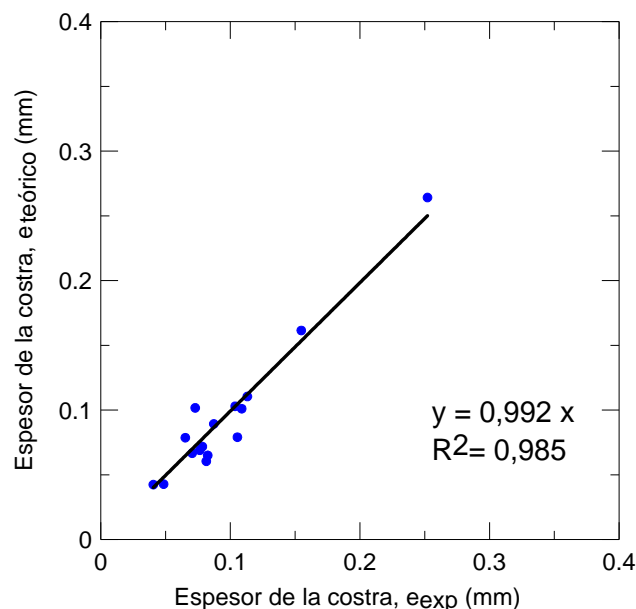


Figura 83. Espesor de la costra determinado experimental y teóricamente.

Tal y como se ha concluido en el apartado 3.3, una vez demostrado que la fracción de empaquetamiento en el interior del gránulo es constante, el espesor de la costra, para una contenido en sólidos constante, dependerá del volumen inicial de la gota, del diámetro final del gránulo y de las variables que influyan sobre esta última variable. En la Figura 84 se representa la evolución del espesor de la costra con la fracción de micropartículas, el volumen inicial de la gota y el pH de la suspensión.

Como se puede observar, al aumentar la fracción de empaquetamiento de las partículas, disminuye el espesor de la costra formada. Por lo tanto, para un diámetro de gránulo fijo cuanto mejor es el empaquetamiento de las partículas, la costra es más densa pero menos gruesa y el gránulo es más hueco. Como resultado, si lo que se desean es obtener gránulos sin poro central, es deseable producir gránulos de pequeño tamaño o disponer de composiciones con un empaquetamiento de las partículas lo suficientemente bajo de forma que el espesor de la costra sea próximo al radio del gránulo.

La influencia del volumen inicial de la gota sobre el espesor de la costra es la misma obtenida en el análisis de efectos realizados para las suspensiones de nanopartículas (análisis ANOVA). Las gotas más grandes contienen un mayor número de partículas que dan lugar a costras más espesas cuando se elimina el líquido contenido en la gota.

Finalmente, el efecto del pH está relacionado con la viscosidad de la suspensión, la difusión de las partículas durante el secado y el diámetro final alcanzado. A $pH = 10$, la repulsión electrostática y los efectos electroviscosos presentes aumentan la viscosidad de las suspensiones, dificultando la difusión de las partículas. En estos casos, la formación de la costra tiene lugar antes, dando lugar a gránulos de mayor tamaño que en el caso de suspensiones preparadas a $pH = 2$. El mayor tamaño de gránulo obtenido hace que las partículas empaqueten generando una costra más estrecha. Las diferencias son más significativas en el caso de suspensiones con gran cantidad de nanopartículas, ya que es a esta escala cuando las fuerzas de interacción son importantes.

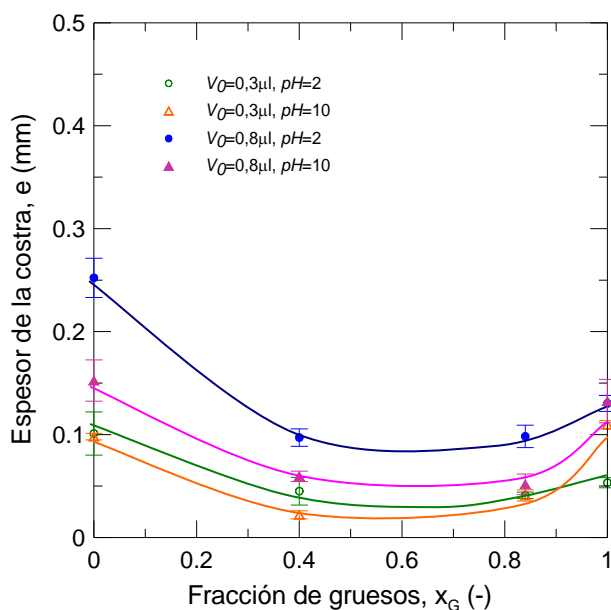


Figura 84. Evolución del espesor de la costra con la fracción de gruesos, el volumen inicial de la gota y el pH.

4.3 Propiedades mecánicas del gránulo

Los gránulos recogidos del secado de gotas bajo las diferentes condiciones experimentales ensayadas, han sido sometidos a ensayos de resistencia mecánica. Los ensayos han sido llevados a cabo con gránulo individuales siguiendo el procedimiento experimental detallado en el Capítulo 3. Para cada condición experimental de secado se ha obtenido la fuerza máxima resistida por el gránulo antes de fractura, directamente relacionada con la resistencia mecánica a la compresión del gránulo. En la Figura 85 se muestra la variación de la fuerza con la fracción de micropartículas, el volumen inicial de la gota y el pH de la suspensión.

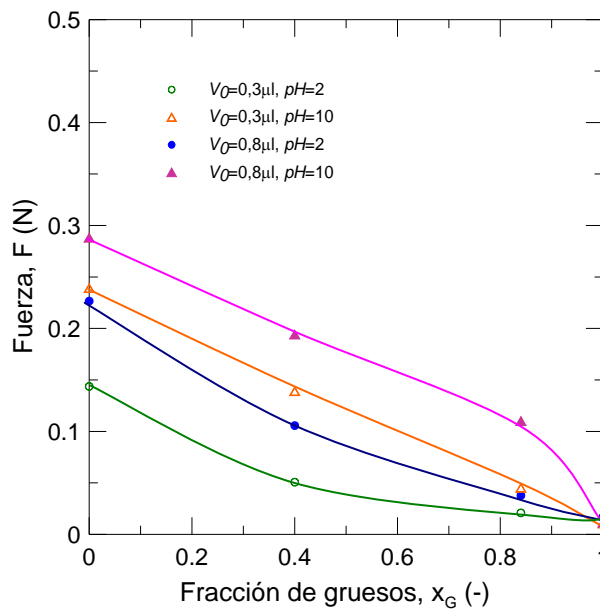


Figura 85. Evolución de la fuerza resistida por el gránulo antes de la fractura con la fracción de gruesos, el pH y el volumen de la gota.

Se puede observar como la resistencia mecánica de los gránulos aumenta al aumentar la cantidad de nanopartículas presentes. En materiales sólidos, la resistencia mecánica depende del tamaño de grieta crítica iniciadora de la fractura. Para materiales particulados, el tamaño de grieta crítica se asimila al tamaño de partícula y por lo tanto, cuando el tamaño de las partículas disminuye, el tamaño de grieta crítica es menor y la resistencia mecánica aumenta (Smith, 1993). Además, al disminuir el tamaño de partícula aumenta la superficie específica del material y el número de contactos entre las partículas. De hecho, uno de los mecanismos utilizados para aumentar la resistencia mecánica de materiales es la introducción de nanopartículas en una matriz de partículas de mayor tamaño (Poirier et al., 2010; Schilde et al., 2011).

Por otra parte, se observa también que la carga soportada por el gránulo depende del pH del medio y del volumen inicial de la gota, en aquellos casos en los que las composiciones contienen nanopartículas. Esta influencia aumenta al aumentar la presencia de partículas de tamaño nanométrico y está relacionada con la evolución de la solubilidad de las partículas de sílice en agua. Como ya se ha comentado anteriormente al analizar en detalle las suspensiones de nanopartículas (apartado 3.1) al aumentar el pH del medio, aumenta la tasa de solubilidad/precipitación formándose cuellos de

material sólido entre las partículas que fortalecen la unión de las mismas dando lugar a una mayor resistencia de los gránulos obtenidos.

Para un valor de pH dado, los gránulos obtenidos a partir de gotas más grandes resultan ser los más resistentes. Cuanto mayor es el volumen inicial de la gota, mayor es el tiempo de secado y por lo tanto, el tiempo para que el proceso de solubilidad/precipitación tenga lugar. En estos casos la cantidad de material que precipita en los cuellos entre partículas es superior aumentando su resistencia mecánica (Iler, 1979; Maskara and Smith, 1997).

La influencia tanto del pH como del volumen de la gota es más significativa a media que aumenta la fracción de nanopartículas en suspensión. Durante el proceso de solubilización, el material de la superficie de las partículas (curvatura positiva) se disuelve y precipita posteriormente en la zona formada por la unión entre partículas (curvatura negativa). La fuerza impulsora para la solubilización/precipitación es inversamente proporcional al tamaño de partícula. En consecuencia, en las suspensiones con presencia de nanopartículas la tasa de solubilidad aumenta haciendo los gránulos más resistentes. Cuando las suspensiones están formadas únicamente por micropartículas ($x_G = 1$) el tamaño de partícula es lo suficientemente grande como para no verse afectado por el proceso de solubilización.

Curiosamente, la tendencia obtenida en el presente trabajo para la evolución de la resistencia mecánica no guarda relación con la evolución del empaquetamiento de las partículas o el espesor de la costra. Esto implica que, aunque dichos parámetros deberían influir en las propiedades mecánicas de los gránulos, su efecto queda camuflado por el de otros factores más influyentes como son el tamaño de partícula primaria y la solubilidad.

5 VALIDACIÓN DE RESULTADOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO

Los resultados obtenidos del secado de gotas individuales en el levitador acústico han sido validados a escala de planta piloto. Para ello se han secado por atomización tres suspensiones, nombradas de ahora en adelante como (1) $x_G = 0$ y $pH = 10$; (2) $x_G = 0$ y $pH = 2$; y (3) $x_G = 0,85$ y $pH = 10$.

Aunque en el interior del secadero por atomización la convección proporciona unos coeficientes de transferencia de materia más elevados que en el interior del levitador, el comportamiento durante el secado y la influencia de las variables debe ser la misma. Al cambiar de escala, cambia la magnitud de los coeficientes de transferencia y los resultados en valor absoluto, pero se deben mantener las tendencias obtenidas en el levitador. Por otra parte, la boquilla del secadero por atomización genera un spray de gotas de tamaño inferior al estudiado en el levitador ($\sim 140 \mu\text{m}$). Por lo tanto, todos estos factores que dan lugar a un secado más rápido hacen que los efectos derivados de la difusividad de las partículas en el interior de la gota se magnifiquen, y que las diferencias obtenidas a escala de levitador, sean mucho más apreciables a escala de planta piloto.

En la Figura 86 se muestran las curvas de secado obtenidas previamente para el secado de gotas pequeñas en el levitador acústico correspondientes a las tres suspensiones que han sido secadas por atomización posteriormente. A partir de estas curvas, es de esperar que, si el tiempo de residencia de las gotas en el secadero es constante en los tres casos, la humedad final del polvo atomizado obtenido a partir de la suspensión 1 debe ser superior a la del polvo 2 y ambas superiores a la del polvo 3. Además, el tamaño de gránulo debe ser mayor en el caso 1 que en el caso 2 y ambos mayores que en el caso 3, de acuerdo con la duración del primero periodo de secado y la contracción de la gota.

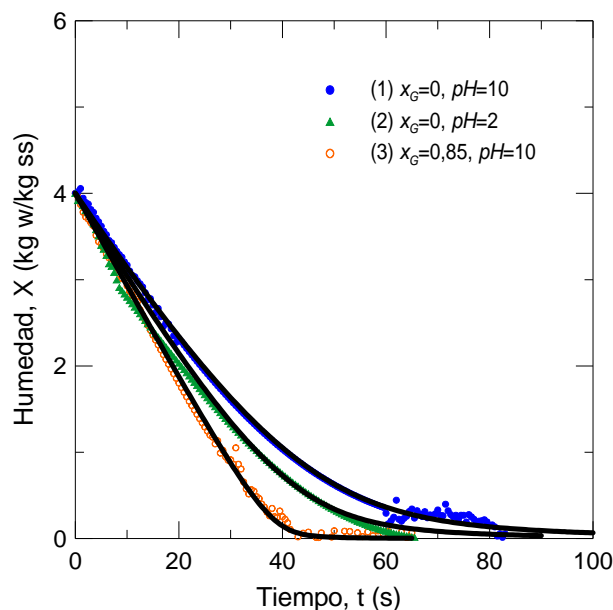


Figura 86. Curvas de secado de las suspensiones secadas por atomización.

Para cada una de las tres suspensiones secadas por atomización, se ha recogido tanto el polvo atomizado obtenido en la base del cono (producto final, grueso), como el polvo más fino retenido en el ciclón. La fracción másica de material grueso (w_G) y fino (w_F) recogido, con respecto del total obtenido, han sido calculadas y se muestran en la Tabla 33. Como se puede observar, la diferencia de cantidad de gruesos y finos entre los polvos atomizados 1 y 2 es despreciable. Aunque las curvas de secado son diferentes, y los tamaños deben serlo, el material es lo suficientemente grueso para ser recogido en la base del secadero en las mismas proporciones. Sin embargo, para la suspensión 3 la contracción de las gotas es tan elevada y el polvo atomizado resultante es tan fino que la mayoría es arrastrado por el aire y retenido en el ciclón.

También en la Tabla 33 se puede observar la humedad final de los polvos obtenidos. Tanto para el polvo grueso recogido en al base del secadero como para el polvo fino retenido en el ciclón, el obtenido a partir de la suspensión 1 es más húmedo que el de la suspensión 2 y ambos contienen más humedad que el obtenido a partir de la suspensión 3. De esta forma se confirma la tendencia obtenida en el secado de gotas individuales en el levitador acústico.

Tabla 33. Fracción másica de gruesos y finos, humedad y tamaño de gránulo.

	w_G (%)	w_F (%)	X_G (kg w/kg ss)	X_F (kg w/kg ss)	$d_{gr,50}$ (μm)
(1) $x_G = 0, pH = 10$	52,5	47,5	0,245	0,029	105,40
(2) $x_G = 0, pH = 2$	53,3	46,7	0,130	0,016	30,00
(3) $x_G = 0,85, pH = 10$	31,0	69,0	0,027	0,005	12,88

Debido a que el polvo retenido en el ciclón es tan fino que resulta prácticamente intangible, los análisis posteriores se han llevado a cabo con el material grueso obtenido en la base del secadero. En primer lugar se ha medido la distribución de tamaños de gránulo de los polvos atomizados resultantes. Dichas distribuciones se muestran en la Figura 87, mientras que en la Tabla 33 se detalla el tamaño medio de gránulo obtenido en cada caso. Como era de esperar, el polvo atomizado de menor tamaño de gránulo se obtiene a partir de la suspensión que contiene la mezcla de nanopartículas y micropartículas, confirmando la tendencia obtenida en los ensayos en el levitador.

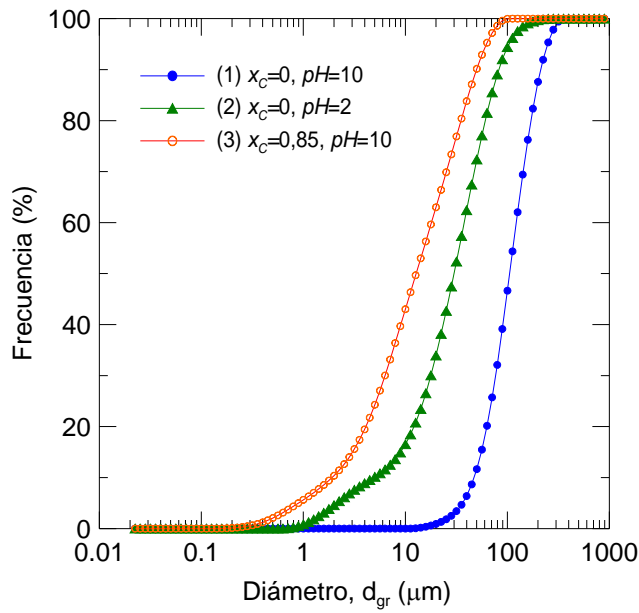


Figura 87. Distribución de tamaños de gránulo para los atomizados 1, 2 y 3.

La influencia del pH y del tamaño de partícula en las propiedades mecánicas de los gránulos se ha comprobado a través de la medida de la presión de fluencia de los distintos polvos atomizados producidos. Las medidas se han realizada de acuerdo al procedimiento expuesto en el Capítulo 3. En la Figura 88 se representa la evolución de la densidad del lecho compactado a medida que aumenta la presión de prensado aplicada.

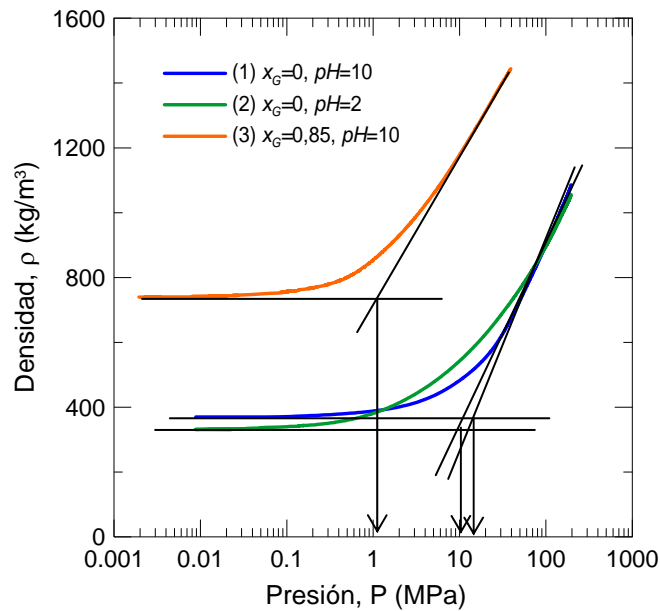


Figura 88. Evolución de la densidad de la probeta con la presión de prensado. Presión de fluencia.

Como se puede observar, el polvo atomizado que proporciona el material prensado más compacto es el polvo 3, formado por mezcla de nanopartículas y micropartículas. Sin embargo, este material deforma más fácilmente y la presión necesaria para provocar la deformación de los gránulos es menor, lo que supone una menor resistencia mecánica. Para los polvos atomizados 2 y 3 (conteniendo sólo nanopartículas) la densidad de las probetas prensadas es muy inferior debido al bajo empaquetamiento de este material. Sin embargo, la presión necesaria para deformar los gránulos, y con ellos su resistencia, es superior al polvo 3. Al comparar el polvo atomizado 1 ($pH = 10$) con el polvo atomizado 2 ($pH = 2$), se observa que este último deforma antes.

A partir de las curvas se ha obtenido la presión de fluencia correspondiente a cada polvo atomizado, cuyos resultados se muestran en la Tabla 34. Se puede ver que los resultados corroboran la influencia de variables obtenida en los ensayos de resistencia mecánica llevados a cabo con gránulos individuales resultantes del proceso de secado en el levitado acústico: la presión de fluencia, y con ello la resistencia mecánica, aumenta con la presencia de nanopartículas y al incrementar el pH de la suspensión.

Tabla 34. Presión de fluencia de los polvos atomizados.

	σ_Y (MPa)
(1) $x_G = 0, pH = 10$	15,09
(2) $x_G = 0, pH = 2$	10,19
(3) $x_G = 0,85, pH = 10$	1,13

Finalmente, se han observado mediante microscopía electrónica de barrido los tres atomizados producidos. En la Figura 89 se muestran las micrografías tomadas, en las que se puede apreciar la evolución del tamaño de los gránulos al introducir micropartículas en la suspensión. Como se puede ver, el polvo atomizado 3 (mezcla nano-micropartículas) presenta los gránulos con menor tamaño. Además, esta suspensión da lugar a gránulos de morfología más irregular.

En lo que respecta a la microestructura interna, al añadir micropartículas, el mejor empaquetamiento alcanzado da lugar a costras de menor espesor. Para gránulos de igual diámetro, esto implica que el poro central es de mayor tamaño y su compacidad es menor tal y como se puede observar.

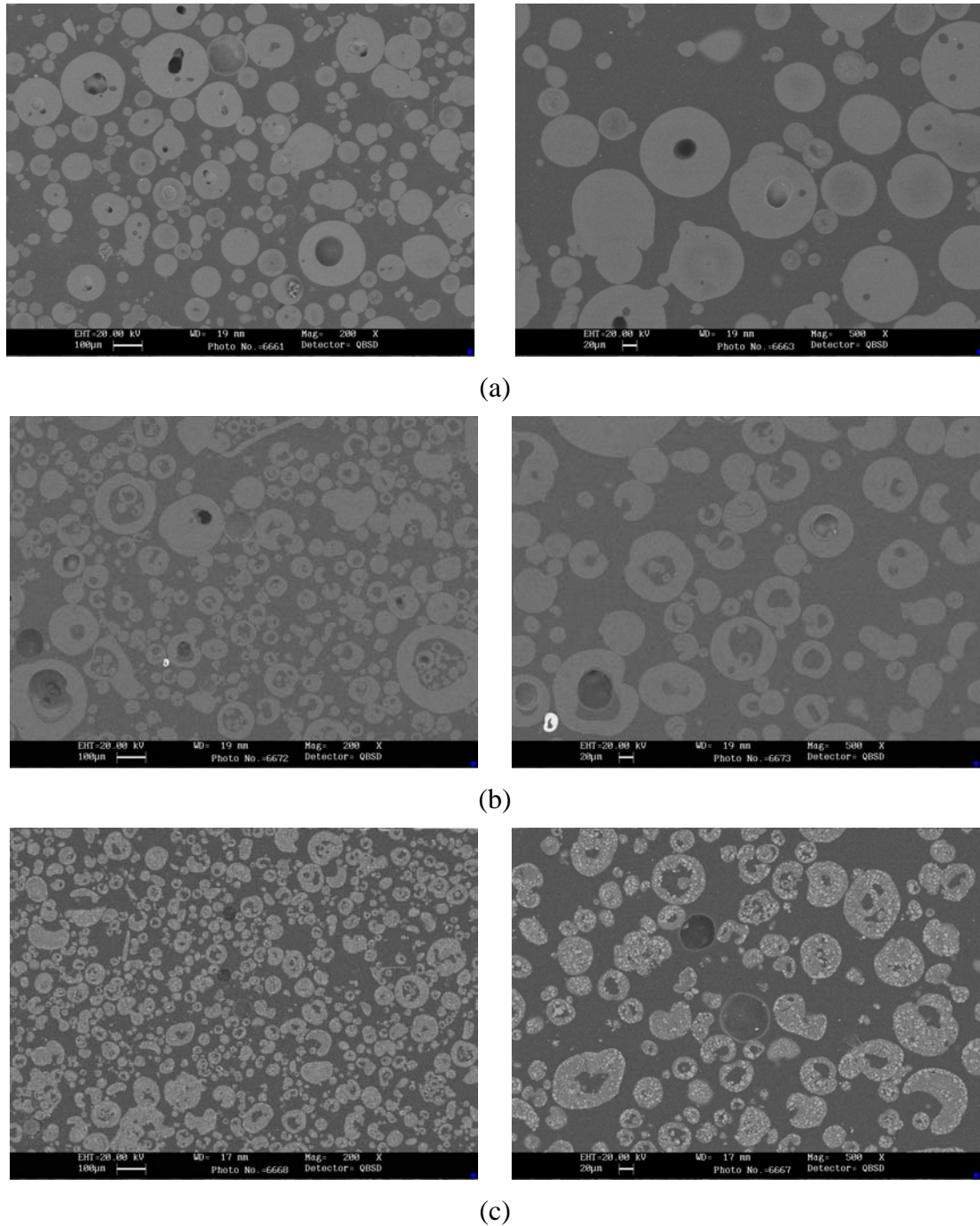


Figura 89. Micrografías de los polvos atomizados observados por SEM (a) (1) $x_G = 0$, $pH = 10$, (b) (2) $x_G = 0$, $pH = 2$ y (c) (3) $x_G = 0,85$, $pH = 10$.

Se puede concluir que los resultados obtenidos en el levitador acústico son extrapolables al secado por atomización a mayor escala. Se confirma la influencia que ejerce el tamaño de partícula y el pH del medio en la humedad final del polvo atomizado, la distribución de tamaños de gránulo y su resistencia mecánica.

Estos resultados se encuentran en proceso de publicación (Mondragón et al., 2013b, c).

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un estudio detallado del proceso de secado de gotas de suspensiones de sólidos de diferente tamaño de partícula, cuantificando el efecto de las variables del proceso sobre las características de las suspensiones, la cinética de secado y las propiedades del sólido granulado obtenido. Para ello se han llevado a cabo una serie de análisis cuyos principales resultados y conclusiones se muestran a continuación:

1. Se han caracterizado nanofluidos preparados bajo diferentes condiciones de contenido en sólidos, pH y concentración de sal y se han determinado las variables que influyen en el estado de aglomeración de las partículas y la estabilidad de las suspensiones.
 - 1.1. Se ha determinado que **la variable de la suspensión que ejercer la mayor influencia sobre las propiedades físicas de los nanofluidos es el contenido en sólidos**, de forma que, al aumentar el contenido en sólidos aumentan la viscosidad del nanofluido, el módulo viscoso, el tamaño de partícula y la turbidez de la suspensión.
 - 1.2. **El pH del nanofluido influye en el potencial zeta y la estabilidad** de los nanofluidos. A $pH = 2$ (punto isoeléctrico) las partículas no presentan carga superficial y se aglomeran cuando se aproximan debido al movimiento Browniano. A bajos contenidos en sólido los aglomerados sedimentan, mientras que para altos contenidos en sólido los aglomerados forman una red tridimensional que da lugar a un gel.
 - 1.3. Para preparar **nanofluidos de sílice estables** a un contenido en sólidos determinado, **con baja viscosidad y comportamiento como líquido** ($G'' > G'$), se requiere dispersar las nanopartículas con un sistema que proporcione una elevada energía, como es la sonda de ultrasonidos, medio básico ($pH > 7$) y sin necesidad de adicionar electrolitos al medio suspensionante. Se ha obtenido que bajo estas condiciones los nanofluidos son estables durante al menos 48 horas.
2. Se ha determinado el límite de fluidez de las suspensiones de nanopartículas de sílice y con ello la fracción máxima de empaquetamiento del sistema de partículas.
 - 2.1. Los datos experimentales de viscosidad han sido modelados haciendo **uso de la ecuación de Quemada obteniéndose la fracción máxima de empaquetamiento** del sistema y su viscosidad intrínseca. El empaquetamiento más compacto se alcanza **a $pH = 2$** cuando las partículas no se encuentran cargadas eléctricamente (punto isoeléctrico). La **ecuación de Quemada** ha sido también **utilizada para modelar** los datos experimentales de la **viscosidad compleja** medida.
 - 2.2. Una **ecuación similar a la de Krieger-Dougherty** ha sido **propuesta para modelar los datos de los módulos elástico y viscoso**, obteniéndose las mismas fracciones de empaquetamiento.
 - 2.3. En todos los casos, se ha obtenido que la **máxima fracción de empaquetamiento** para nanopartículas de sílice suspendidas en agua se alcanza a una fracción volumétrica de sólidos de $\phi = 0,33$.

3. Se ha determinado la influencia de los parámetros de secado en la cinética y las propiedades físicas y mecánicas de los gránulos obtenidos.
 - 3.1. **La temperatura del aire, el volumen inicial de la gota y el contenido en sólidos son los parámetros que influyen en la tasa de evaporación y los tiempos de secado**, debido al aumento del gradiente de temperatura entre la gota y el aire y el aumento del coeficiente de transferencia de materia como resultado del incremento del número de Reynolds.
 - 3.2. **El contenido en sólidos y el volumen inicial de la gota influyen positivamente sobre el diámetro final del gránulo, el espesor de la costra y la compacidad.**
 - 3.3. **La resistencia mecánica del gránulo depende del espesor de la costra** (y por lo tanto del contenido en sólidos y del volumen de la gota) **y del pH** del nanofluido. Unas condiciones alcalinas aumentan la solubilidad de las partículas de sílice dando lugar a la **formación de cuellos entre partículas** que fortalecen su unión.
 - 3.4. Las **curvas de secado** experimentales han sido **modeladas haciendo uso del modelo REA** (Reaction Engineering Approach). Se han obtenido correlaciones para la energía de activación del proceso que han sido utilizadas para predecir curvas de secado bajo diferentes condiciones de secado proporcionando buenos resultados. A partir de las curvas de secado se ha podido obtener la humedad crítica del sólido que se seca, y **predecir el diámetro final del gránulo.**
 - 3.5. El **empaquetamiento de las partículas** en el interior de la costra se ha comprobado que es **constante e igual al límite de fluidez del material** obtenido a partir del modelado de los datos de viscosidad haciendo uso de la Ecuación de Quemada.
 - 3.6. Se ha establecido un **procedimiento para determinar el grado de compacidad de los gránulos** a partir de las curvas de secado y la fracción de empaquetamiento.
4. Se han secado gotas de suspensiones conteniendo micropartículas y mezclas nanopartículas-micropartículas y se ha analizado el efecto del tamaño del sólido en la cinética de secado.
 - 4.1. Para **gotas grandes** ($V_0 = 0,8 \mu\text{l}$), **el tamaño de partícula de la composición no afecta a la cinética de secado** debido al secado más largo que proporciona tiempo suficiente a las partículas para difundirse hacia el interior de la gota, independientemente del coeficiente de difusión.
 - 4.2. Para **gotas pequeñas** ($V_0 = 0,3 \mu\text{l}$), **las suspensiones de nanopartículas** son las que **dan lugar a un secado más lento** ya que su viscosidad es mayor, las partículas no se difunden tan fácilmente y el primer periodo de secado acaba antes eliminándose la mayor parte del agua durante el segundo periodo.
 - 4.3. **A medida que se mejora el empaquetamiento de las partículas mediante la adición de micropartículas a la suspensión de nanopartículas**, la viscosidad disminuye y las partículas se difunden más fácilmente dando lugar a una mayor contracción y un **secado más rápido**. Los dos casos extremos de comportamiento en secado son el caso de nanopartículas ($x_G = 0$) y la mezcla que proporcional el mejor empaquetamiento ($x_G = 0,85$).

- 4.4. Las curvas **de secado se han modelado haciendo uso del modelo REA**. En la energía de activación el único parámetro que se ve influenciado por el tamaño de partícula es el parámetro b . La tendencia que sigue es la misma que para la fracción de empaquetamiento: aumenta al aumentar la fracción de sólidos hasta alcanzar un valor máximo y posteriormente disminuye.
- 4.5. Se ha demostrado válido el procedimiento propuesto para determinar el grado de compacidad de los gránulos. Para ello en primer lugar se han obtenido **los límites de fluidez** (fracción de empaquetamiento) **de las distintas composiciones** estudiadas, ajustando los datos de viscosidad a la ecuación de Krieger-Dougherty. Al introducir micropartículas en un sistema de nanopartículas la fracción de empaquetamiento aumenta hasta alcanzar un valor máximo, disminuyendo con las adiciones posteriores de sólidos micrométricos.
- 4.6. Se ha corroborado que la **fracción de empaquetamiento de las partículas** en el interior de la costra es **constante e igual al límite de fluidez** de las suspensiones. El espesor de la costra depende de la fracción de empaquetamiento, de forma que **al aumentar ésta el espesor de la costra disminuye y el gránulo es menos compacto**.
- 4.7. La resistencia mecánica de los gránulos se ha constatado que depende del tamaño de partícula. **Cuanto mayor es el contenido en nanopartículas, mayor es la resistencia de los gránulos** debido al aumento del número de contactos entre partículas y la disminución del tamaño de grieta crítica. Por otra parte, **condiciones alcalinas aumentan el proceso de solubilización/precipitación dando lugar a gránulos más resistentes**, siendo este proceso más significativo al disminuir el tamaño de partícula.
- 4.8. Se ha demostrado que el **sistema formado por partículas de tamaño nanométrico** proporciona el peor empaquetamiento, dando lugar a un espesor de costra mayor obteniéndose **gránulos más homogéneos**. Estos gránulos nanoestructurados presentan la **mayor resistencia mecánica** obtenida.
5. Los **resultados** obtenidos para las propiedades finales de los gránulos resultantes del secado **en el levitador acústico han sido validados a escala de planta piloto** mediante el secado por atomización de diferentes suspensiones.
- 5.1. Se ha determinado la humedad final, la distribución de tamaño de gránulos, la resistencia mecánica y la microestructura interna de los polvos atomizados confirmándose que: 1) la suspensión preparada a $x_G = 0,85$ (máximo empaquetamiento) produce el polvo atomizado con el menor contenido en humedad, el tamaño de gránulo más pequeño y la menor compacidad; 2) las suspensiones de nanopartículas producen el polvo atomizado con mayor resistencia; 3) al aumentar el pH del medio, en las nanofluidos, aumenta la resistencia mecánica del material resultante.
- 5.2. Se ha demostrado mediante la validación de los resultados a escala de planta piloto que **el secado de gotas individuales en un levitador acústico puede utilizarse para predecir el comportamiento en secado y las propiedades finales de gránulo obtenidos a partir del secado por atomización de suspensiones a mayor escala**, reduciéndose de esta forma el tiempo y el coste requeridos para la experimentación.

Capítulo 7

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Amiri, A., Oye, G., Sjöblom, J., 2009. *Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 349, 43-54.

Amoros, J.L., Berltran, V., Sanz, V., Jarque, J.C., 2010. *Electrokinetic and rheological properties of highly concentrated kaolin dispersions: influence of particle volume fraction and dispersant concentration*. Applied Clay Science 49, 33-43.

Anoop, K.B., Kabelac, S., Sundararajan, T., Das, S.K., 2009. *Rheological and flow characteristics of nanofluids: influence of electroviscous effects and particle agglomeration*. Journal of Applied Physics 106, 034909.

Bahadur, J., Sen, D., Mazumder, S., Paul, B., Khan, A., Ghosh, G., 2010. *Evaporation-induced self assembly of nanoparticles in non-buckling regime: volume fraction dependent packing*. Journal of Colloid and Interface Science 351, 357-364.

Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, D.K., 1989. *An introduction to rheology*. Elsevier.

Bergna, H.E., Roberts, W.O., 2006. *Colloidal silica: Fundamentals and applications*. CRC Taylor & Francis.

Bertrand, G., Filiatare, C., Mahdjoub, H., Foissy, A., Coddet, C., 2003. *Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders*. Journal of the European Ceramic Society 23, 263-271.

Bertrand, G., Roy, P., Filiatare, C., Coddet, C., 2005. *Spray-dried ceramic powders: a quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules*. Chemical Engineering Science 60, 95-102.

Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., 1978. *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*. John Wiley & Sons Inc.

Brenn, G., Kastner, O., Rensink, D., Tropea, C., 1999. *Evaporation and drying of multicomponent and multiphase droplets in a tube levitator*. Proceedings of the 15th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ILASS Europe), Toulouse, Francia.

Carty, W.M., 1994. *Colloidal processing of ceramics and rheology of particle systems*. Curso impartido en el Instituto de Tecnología Cerámica.

Charlesworth, C.H., Marshall, W.R., 1960. *Evaporation from drops containing dissolved solids*. AIChE Journal 6, 9-23.

Chen, S., Oye, G., Sjöblom, J., 2005. *Rheological properties of aqueous silica particle suspensions*. Journal of Dispersion Science and Technology 26, 495-501.

Chen, S., Oye, G., Sjöblom, J., 2007. *Effect of pH and salt on rheological properties of aerosol suspensions*. Journal of Dispersion Science and Technology 28, 845-853.

Chen, X.D., Xie, G.Z., 1997. *Fingerprints of the drying behaviour of particulate or thin layer food materials established using a reaction engineering model*. Food and Bioproducts Processing 75, 213-222.

Chen, X.D., Lin, S.X.Q., 2005. *Air drying of milk droplet under constant and time-dependent conditions*. AIChE Journal 51, 1790-1799.

Chen, X.D., 2008. *The basics of a reaction engineering approach to modelling air-drying of small droplets or thin-layer materials*. Drying technology 26, 627-639.

Choi, U.S., 1995. *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles*. ASME FED 231, 99-103.

Crosby, E.J. and Marshall, W.R., 1958. *Effects of drying conditions on the properties of spray-dried particles*. Chemical Engineering Progress 54, 56-63.

Dias, R.P., Teixeira, J.A., Mota, M.G., Yelshin, A.I., 2004. *Particulate binary mixtures: dependence of packing porosity on particle size ratio*. Industrial and Engineering Chemistry Research 43, 7912-7919.

Diddle, D., Walldal, C., Wall, S., 1996. *Characterization of colloidal silica particles with respect to size and shape by means of viscosity and dynamic light scattering measurements*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 118, 89-95.

Ding, P., Pacek, A.W., 2008. *De-agglomeration of silica nanoparticles in the presence of surfactants*. Journal of Dispersion Science and Technology 29, 593-599.

Ding, P., Orwa, M.G., Pacek, A.W., 2009. *De-agglomeration of hydrophobic and hydrophilic silica nano-powders in a high shear mixer*. Powder Technology 195, 221-226.

Dong, K.J., Yang, R.Y., Zou, R.P., Yu, A.B., 2006. *Role of interparticle forces in the formation of random loose packing*. Physical Review Letters 96, 145505.

Duffie, J.A., Marshall, W.R., 1953a. *Factors influencing the properties of spray-dried materials, Part I*. Chemical Engineering Progress 49, 417-423.

Duffie, J.A., Marshall, W.R., 1953b. *Factors influencing the properties of spray-dried materials, Part II*. Chemical Engineering Progress 49, 480-486.

Elperin, T., Krasovitev, B., 1995. *Evaporation of liquid droplets containing small solid particles*. International Journal of Heat and Mass Transfer 38, 2259-2267.

Fair, G.E., Lange, F.F., 2004. *Effect of interparticle potential on forming solid, spherical agglomerates during drying*. Journal of the American Ceramic Society 87, 4-9.

Farid, M., 2003. *A new approach to modelling of single droplet drying*. Chemical Engineering Science 58, 2985-2993.

- Fazio, S., Guzman, J., Colomer, M.T., Salomoni, A., Moreno, R., 2008. *Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions*. Journal of the European Ceramic Society 28, 2171-2176.
- Feng, C.L., Yu, A.B., 1998. *Effect of liquid addition on the packing of mono-sized coarse spheres*. Powder Technology 99, 22-28.
- Feng, C.L., Yu, A.B., 2000. *Quantification of the relationship between porosity and interparticle forces for the packing of wet uniform spheres*. Journal of Colloid and Interface Science 231, 136-142.
- Fisher, M.L., Colic, M., Rao, M.P., Lange, F.F., 2001. *Effect of silica nanoparticles size on the stability of alumina/silica suspensions*. Journal of the American Ceramic Society 84, 713-718.
- Forsyth, A.J., Hulton, S.R., Osborne, C.F., Rhodes, M.J., 2001. *Effects of interparticle force on the packing of spherical granular material*. Physical Review Letters 87, 244301.
- Fyhr, C., Kemp, I.C., 1998. *Comparison of different drying kinetic models for single particles*. Drying Technology 16, 1339-1369.
- Fu, N., Woo, M.W., Lin, S.X.Q., Zhou, Z., Chen, X.D., 2011. *Reaction engineering approach (REA) to model the drying kinetics of droplets with different initial sizes-experiments and analyses*. Chemical Engineering Science 66, 1738-1747.
- German, R.M., 1989. *Particle packing characteristics*. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ.
- Griffin, G.P., Jurinak, J.J., 1973. *Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts*. Soil Science 116, 26-30.
- Hadinoto, K., Phanapavudhikul, P., Kewu, Z., Tan, R.B.H., 2006. *Novel formulation of large hollow nanoparticles aggregates as potential carriers in inhaled delivery of nanoparticle drugs*. Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 3697-3706.
- Hadinoto, K., Cheow, W.S., 2009. *Hollow spherical nanoparticulate aggregates as potential ultrasound contrast agent: shell thickness characterization*. Drug Development and Industrial Pharmacy 35, 1169-1179.
- Handscomb, C.S., Kraft, M., Bayly, A.E., 2009a. *A new model for the drying of droplets containing suspended solids after shell formation*. Chemical Engineering Science 64, 228-246.
- Handscomb, C.S., Kraft, M., Bayly, A.E., 2009b. *A new model for the drying of droplets containing suspended solids*. Chemical Engineering Science 64, 628-637.
- Handscomb, C.S., Kraft, M., 2010. *Simulating the structural evolution of droplets following shell formation*. Chemical Engineering Science 65, 713-725.

Hecht, J.P., King, C.J., 2000a. *Spray drying: influence of developing drop morphology on drying rates and retention of volatile substances. 1. Single –drop experiments*. Industrial and Engineering Chemistry Research 39, 1756-1765.

Hecht, J.P., King, C.J., 2000b. *Spray drying: influence of developing drop morphology on drying rates and retention of volatile substances. 2. Modeling*. Industrial and Engineering Chemistry Research 39, 1766-1774.

Hunter, R.J., 1988. *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*. Academic Press Limited.

Iler, R.K., 1979. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. John Wiley & Sons.

Iskandar, F., Gradon, L., Okuyama, K., 2003. *Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol*. Journal of Colloid and Interface Science 265, 296-303.

Kastner, O., Brenn, G., Rensink, D., Tropea, C., Yarin, A.L., 2000a. *Investigation of the drying behaviour of suspension droplets in an acoustic tube levitator*. Proceedings of the 16th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ILASS Europe), Darmstadt, Alemania.

Kastner, O., Brenn, G., Rensink, D., Tropea, C., 2000b. *Mass transfer from multiphase droplets during drying in a tube levitator*. Proceedings of the 8th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS), Pasadena, EEUU.

Kastner, O., Brenn, G., Rensink, D., Tropea, C., 2001a. *The acoustic tube levitator: a novel device for determining the drying kinetics of single droplets*. Chemical Engineering Technology 24, 335-339.

Kastner, O., Brenn, G., Tropea, C., 2001b. *The drying time of single suspension droplets under various conditions*. Proceedings of the Conference “Spray Drying and Related Processes”, Dortmund, Alemania.

Kawahara, N., Yarin, A.L., Brenn, G., Kastner, O., Durst, F., 2000. *Effect of acoustic streaming on the mass transfer of a sublimating sphere*. Physics of Fluids 12, 912-923.

Kim, J., Wilhelm, O., Pratsinis, S.E., 2002. *Nanoparticle packaging*. Advanced Engineering Materials 4, 494-496.

Kim, C.S., Ahn, K.W., Rah, S.C., Kim, S-G., 2008. *Preparation of silica nanostructures spheres by sol spray drying*. Drying Technology 26, 260-264.

Krieger, I.M., Dougherty, T.J., 1959. *A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres*. Transactions of the Society of Rheology 3, 137-152.

Kumar, R., Tijerino, E., Saha, A., Basu, S., 2010. *Structural morphology of acoustically levitated and heated nanosilica droplet*. Applied Physics Letters 97, 123106.

- Langrish, T.A.G., Kockel, T.K., 2001. *The assessment of a characteristic drying curve for milk powder for use in computational fluid dynamics modelling*. Chemical Engineering Journal 84, 69-74.
- Lapasin, R., Grassi, M., Pricl, S., 1996. *Rheological modelling of fractal and dense suspensions*. The Chemical Engineering Journal 64, 99-106.
- Lee, J-H., Hwang, K.S., Jang, S.P., Lee, B.H., Kim, J.H., Choi, S.U.S., Choi, C.J., 2008. *Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of Al₂O₃ nanoparticles*. International Journal of Heat and Mass Transfer 51, 2651-2656.
- Lin, S.X.Q., Chen, X.D., 2006. *A model for drying and aqueous lactose droplet using the reaction engineering approach*. Drying Technology 24, 1329-1334.
- Lin, S.X.Q., Chen, X.D., 2007. *The reaction engineering approach to modelling cream and whey protein concentrate droplet drying*. Chemical Engineering and Processing 46, 437-443.
- Lukasiewicz, S.J., 1989. *Spray-drying ceramic powders*. Journal of the American Ceramic Society 72, 617-624.
- Lyonnard, S., Bartlett, J.R., Sizgek, E., Finnie, K.S., Zemb, Th., Woolfrey, J.L., 2002. *Role of interparticle potential in controlling the morphology of spray-dried powders from aqueous nanoparticle sols*. Langmuir 18, 10386-10397.
- Maskara, A., Smith, D.M., 1997. *Agglomeration during the drying of fine silica powders, part II: the role of particle solubility*. Journal of the American Ceramic Society 80, 1715-1722.
- Masters, K., 1991. *Spray Drying Handbook*. Longman Scientific and Technical.
- Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., 2007. *Theoretical drying model of single droplets containing insoluble or dissolved solids*. Drying Technology 25, 1035-1042.
- Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., 2008a. *Heat and mass transfer of single/wet particle drying*. Chemical Engineering Science 63, 12-23.
- Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., 2008b. *Modelling of particles breakage during drying*. Chemical Engineering and Processing 47, 1404-1411.
- Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., 2010. *Theoretical models of single droplet drying kinetics: a review*. Drying Technology 28, 278-293.
- Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., 2011. *Modelling the morphological evolution of nanosuspension droplet in constant-rate drying stage*. Chemical Engineering Science 66, 884-896.
- Mondragón, R., Hernández, L., Juliá, J.E., Chiva, S., Jarque, J.C., Cantavella, V., 2009. *Study of the Drying Behavior of High Load Multiphase Droplets in an Acoustic Levitator at High Temperature Conditions*. Proceedings of the 11th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS), Vail, USA.

Mondragón, R., Hernández, L., Juliá, J.E., Jarque, J.C., Chiva, S., Zaitone, B., Tropea, C., 2011a. *Study of the drying behavior of high load multiphase droplets in an acoustic levitator at high temperature conditions*. Chemical Engineering Science 66, 2734-2744.

Mondragón, R., Jarque, J.C., Juliá, J.E., Hernández, L., Chiva, S., 2011b. *Influence of variables on the drying behavior of single droplets of nanofluids in an acoustic levitator*. Proceedings of the 24th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ILASS-Europe), Estoril, Portugal.

Mondragón, R., Jarque, J.C., Juliá, J.E., Hernández, L., Barba, A., 2012a. *Effect of slurry properties and operational conditions on the structure and properties of porcelain tile granules dried in an acoustic levitator*. Journal of the European Ceramic Society 32, 59-70.

Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2012b. *Characterization of silica-water nanofluids dispersed with an ultrasound probe: A study of their physical properties and stability*. Powder Technology 224, 138-146.

Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2012c. *Determination of the parking fraction of silica nanoparticles from the rheological and viscoelastic measurements of nanofluids*. Chemical Engineering Science 80, 119-127.

Mondragón, R., Jarque, J.C., Juliá, J.E., Hernández, L., 2012d. *Drying kinetics and packing of particles of silica-water nanofluid droplets dried in an acoustic levitator*. Proceedings of the 12th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS), Heidelberg, Germany.

Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2012e. *Microstructure and mechanical properties of grains of silica nanofluids dried in an acoustic levitator*. Journal of the European Ceramic Society 32, 4295-4304.

Mondragón, R., Juliá, J.E., Hernández, L., Jarque, J.C., 2013a. *Modelling of drying curves of silica nanofluid droplets dried in an acoustic levitator using the Reaction Engineering Approach (REA) model*. Drying Technology. Aceptado, en proceso de publicación.

Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2013b. *Influence of the particle size on the microstructure and mechanical properties of grains containing mixtures of nanoparticles and microparticles. Levitator tests and pilot-scaled validation*. Journal of the European Ceramic Society. Aceptado, en proceso de publicación.

Mondragón, R., Juliá, J.E., Hernández, L., Jarque, J.C., 2013c. *Influence of the particle size on the drying kinetics of single droplets containing mixtures of nanoparticles and microparticles. Modeling and pilot-scaled validation*. Drying Technology. Aceptado, en proceso de publicación.

Omrane, A., Santesson, S., Alden, M., Nilsson, S., 2004. *Laser techniques in acoustically levitated micro droplets*. Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology 4, 287-291.

- Pacek, A.W., Ding, P., Utomo, A.T., 2007. *Effect of energy density, pH and temperature on de-aggregation in nano-particles/water suspensions in high shear mixer*. Powder technology 173, 203-210.
- Paik, U., Yul Kim, J., Hackley, V.A., 2005. *Rheological and electrokinetic behaviour associated with concentrated nanosized silica hydrosols*. Materials Chemistry and Physics 91, 205-211.
- Pastoriza-Gallego, M.J., Casanova, C., Paramo, R., Barbes, B., Legido, J.L., Piñeiro, M.M., 2009. *A study on stability and thermophysical properties (density and viscosity) of Al₂O₃ in water nanofluid*. Journal of Applied Physics 106, 064301.
- Patel, K.C., Chen, X.D., 2005. *Prediction of spray-dried product quality using two simple drying kinetics models*. Journal of Food Process Engineering 28, 567-594.
- Patel, K.C., Chen, X.D., Lin, S.X.Q., 2009. *A composite reaction engineering approach to drying of aqueous droplets containing sucrose, maltodextrin (DE6) and their mixtures*. AIChE Journal 55, 217-231.
- Patel, K.C., Chen, X.D., Kar, S., 2005. *The temperature uniformity during air drying of a colloidal liquid droplet*. Drying Technology 23, 2337-2363.
- Petzold, G., Rojas-Reyna, R., Mende, M., Schwarz, S., 2009. *Application relevant characterization of aqueous silica nanodispersions*. Journal of Dispersion Science and Technology 30, 1216-1222.
- Poirier, D., Drew, R.A.L., Trudeau, M.L., Gauvin, R., 2010. *Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites*. Materials Science and Engineering A 527, 7605-7614.
- Quemada, D., 1977. *Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. I. Viscosity-concentration relationship*. Rheological Acta 16, 82-94.
- Quemada, D., 1998. *Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revised*. The European Physical Journal - Applied Physics, 1, 119-127.
- Quemada, D., Berli, C., 2002. *Energy of interaction in colloids and its implication in rheological modelling*. Advances in Colloid and Interface Science 98, 51-85.
- Qin, K., Zaman, A.A., 2003. *Viscosity of concentrated colloidal suspensions: comparison of bidisperse models*. Journal of Colloid and Interface Science 266, 461-467.
- Ranz, W.E., Marshall J.R., 1952a. *Evaporation from drops 1*. Chemical Engineering Progress 48, 141-146.
- Ranz, W.E., Marshall J.R., 1952b. *Evaporation from drops 2*. Chemical Engineering Progress 48, 173-180.

Rubio-Hernandez, F.J., Ayucar-Rubio, M.F., Velazquez-Navarro, J.F., Galindo-Rosales, F.J., 2006. *Intrinsic viscosity of SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ aqueous suspensions*. Journal of colloid and interface science 298, 967-972.

Rueb, C.J., 1994. *Flow properties of a colloidal gel*. Universidad de Illinois. Tesis Doctoral.

Russel, W.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R., 1989. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press.

Rutgers, I.R., 1962a. *Relative viscosity and concentration*. Rheological Acta 2, 305-348.

Rutgers, I.R., 1962b. *Relative viscosity of suspensions of rigid spheres in Newtonian liquids*. Rheological Acta 2, 202-210.

Saha, A., Basu, S., Suryanarayana, C., Kumar, R., 2010. *Experimental analysis on thermo-physical processes in acoustically levitated heated droplets*. International Journal of Heat and Mass Transfer 53, 5663-5674.

Saha, A., Basu, S., Kumar, R., 2011. *Particle image velocimetry and infrared thermography in a levitated droplet with nanosilica suspensions*. Experiments in Fluids 52, 795-807.

Sano, Y., Keey, R.B., 1982. *The drying of a spherical particle containing colloidal material into a hollow sphere*. Chemical Engineering Science 37, 881-889.

Santacruz, I., Anapoorani, K., Binner, J., 2008. *Preparation of high solid content nanozirconia suspensions*. Journal of the American Ceramic Society 91, 398-405.

Sanz, V., 2001. *Comportamiento reológico de las suspensions arcillosas concentradas*. Universitat Jaume I. Tesis Doctoral.

Schiffter, H., Lee, G., 2007a. *Single-droplet evaporation kinetics and particle formation in an acoustic levitator. Part 1: evaporation of water microdroplets assessed using boundary-layer and acoustic levitation theories*. Journal of Pharmaceutical Sciences 96, 2274-2283.

Schiffter, H., Lee, G., 2007b. *Single-droplet evaporation kinetics and particle formation in an acoustic levitator. Part 2: drying kinetics and particle formation from microdroplets of aqueous mannitol, trehalose, or catalasa*. Journal of Pharmaceutical Sciences 96, 2284-2295.

Schilde, C., Beinert, S., Kwade, A., 2011. *Comparison of the micromechanical aggregate properties of nanostructured aggregates with the stress conditions during media milling*. Chemical Engineering Science 66, 4943-4952.

Sen, D., Spalla, O., Tache, O., Haltebourg, P., Thill, A., 2007. *Slow drying of a spray of nanoparticles dispersion. In situ SAXS investigation*. Langmuir 23, 4296-4302.

Sen, D., Mazumder, S., Melo, J.S., Khan, A., Bhattyacharya, S., D'Souza, D.F., 2009. *Evaporation driven self-assembly of a colloidal dispersion during spray drying: volume fraction dependent morphological transition*. Langmuir 25, 6690-6695.

- Sen, D., Khan, A., Bahadur, J., Mazumder, S., Sapra, B.K., 2010. *Use of small-angle neutron scattering to investigate modifications of internal structure in self-assembled grains of nanoparticles synthesized by spray drying*. Journal of Colloid and Interface Science 347, 25-30.
- Schijnemakers, A., Andre, S., Lumay, G., Vandewalle, N., Boschini, F., Cloots, R., Vertruyen, B., 2009. *Mullite coatings on ceramic substrates: stabilisation of Al₂O₃-SiO₂ suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spray*. Journal of the European Ceramic Society 29, 2169-2175.
- Shapiro, A.P., Probstein, R.F., 1992. *Random packings of spheres and fluidity limits of monodisperse and bidisperse suspensions*. Physical Review Letters 68, 1422-1425.
- Song, S., Peng, C., 2005. *Thickness of salvation layers on nano-scale silica dispersed in water and ethanol*. Journal of Dispersion Science and Technology 26, 197-201.
- Smith, W.F., 1993. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.
- Taguchi, G., 1987. *System of experimental design*. New York: UNIPUB/Kraus International.
- Takahashi, H., Shinohara, N., Okumiya, M., 1995. *Influence of slurry flocculation on the character and compaction of spray-dried silicon nitride granules*. Journal of the American Ceramic Society 78, 903-908.
- Tsapis, N., Dufresne, E.R., Sinha, S.S., Riera, C.S., Hutchinson, J.W., Mahadevan, L., Weitz, D.A., 2005. *Onset of buckling in drying droplets of colloidal suspensions*. Physical Review Letters 94, 018302.
- Valverde, J.M., Castellanos, A., 2006. *Random loose packing of cohesive granular materials*. Europhysics Letters 75, 985-991.
- Vehring, R., Foss, W.R., Lechuga-Balesteros, D., 2007. *Particle formation in spray drying*. Aerosol Science 38, 728-746.
- Wadsworth, H.M., 1990. *Handbook of statistical methods for engineers and scientists*. McGraw-Hill.
- Walker, W.J., Reed, J.S., Verma, S.K., 1999. *Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules*. Journal of the American Ceramic Society 82, 1711-1719.
- Wang, W-N., Lenggoro, I.W., Okuyama, K., 2005. *Dispersion and aggregation of nanoparticles derived from colloidal droplets under low-pressure conditions*. Journal of Colloidal and Interface Science 288, 423-432.
- Woo, M.W., Wan Daud, W.R., Mujumdar, A.S., Meor Talib, M.Z., Hua, W.Z., Tasirin, S.M., 2008. *Comparative study of droplet drying models for CFD modelling*. Chemical Engineering Research and Design 86, 1038-1048.

Wulsten, E., Lee, G., 2008. *Surface temperature of acoustically levitated water microdroplets measured using infra-red thermography*. Chemical Engineering Science 63, 5420-5424.

Xu, J.Q., Zou, R.P., Yu, A.B., 2004. *Packing structure of cohesive spheres*. Physical Review E 69, 032301.

Yang, R.Y., Zou, R.P., Yu, A.B., Choi, S.K., 2006. *Pore structure of the packing of fine particles*. Journal of Colloid and Interface Science 299, 719-725.

Yarin, A.L., Brenn, G., Kastner, O., Rensink, D., Tropea, C., 1999. *Evaporation of acoustically levitated droplets*. Journal of Fluid Mechanics 399, 151-204.

Yarin, A.L., Weiss, D.A., Brenn, G., Rensink, D., 2002a. *Acoustically levitated drops: drop oscillation and break-up driven by ultrasound modulation*. International Journal of Multiphase Flow 28, 887-910.

Yarin, A.L., Brenn, G., Kastner, O., Tropea, C., 2002b. *Drying of acoustically levitated droplets of liquid-solid suspensions: evaporation and crust formation*. Physics of Fluids 14, 2289-2298.

Yu, A.B., Zou, R.P., Standish, N., 1996. *Modifying the linear packing model for predicting the porosity of nonspherical particle mixtures*. Industrial and Engineering Chemical Research 35, 3730-3741.

Yu, A.B., Bridgwater, J., Burbidge, A., 1997. *On the modelling of fine particles*. Powder Technology 92, 185-194.

Yu, A.B., Feng, C.L., Zou, R.P., Yang, R.Y., 2003. *On the relationship between porosity and interparticle forces*. Powder Technology 130, 70-76.

Zainuddin, M.I., Tanaka, S., Furushima, R., Uematsu, K., 2010. *Correlation between slurry properties and structures and properties of granules*. Journal of the European Ceramic Society 30, 3291-3296.

ANEXO

- A) Programas para el procesado de imágenes con Matlab.**
- B) Contribuciones a congresos.**
- C) Publicaciones de carácter científico.**

A) Programas para el procesamiento de imágenes con Matlab.

- ✓ Función: video_LEVITADOR.m
- ✓ Función: procesado_1imagen.m


```

function video_LEVITADOR(IMini,IMfin,NUMminPIX, saltoImAGEN)

%IMini = numero de imagen en el video donde empiezo a procesar
%IMfin = numero de imagen en el video donde termino de procesar
%NUMminPIX=50 eliminar los objetos con un area menos de NUMminPIX pixeles

%Lee el avi que contiene el fondo
IF=aviread('fondo.avi',[1]); %solo lee la primera imagen
F0=IF(1,1).cdata;

% Lee el avi de la pelicula

I=aviread('p1.avi', [IMini:saltoImAGEN:IMfin]);
[nada,NUMframesCARGADOS]=size(I);

%sacamos información del avi
MM=aviinfo('p1.avi');
nframs=MM(1).FramesPerSecond;
numframes=MM(1).NumFrames;

%PROCESA LOS DATOS DE CADA IMAGEN

for imag=1:NUMframesCARGADOS % si se carga con aviread y INDEX
    imag
    F1=I(1,imag).cdata;
    [Fdata_1b]=procesado_1imagen(F1,F0,imag,NUMminPIX);
    Fdata_TOTAL{imag}=Fdata_1b;
    save Fdata_TOTAL_levitador Fdata_TOTAL
end

% GUARDA LOS DATOS DE Fdata_TOTAL EN FORMATO ascii
matriz_salida=[];
K=1; %numera filas del fichero salida de resultados
num_bub=1;
for i=IMini:length(Fdata_TOTAL)-1
    i;
    for j=1:length(Fdata_TOTAL{1,i})
        j;
        Area=Fdata_TOTAL{1,i}.Area(j).Area;
        centroids=cat(1,Fdata_TOTAL{1,i}.Centroid.Centroid);
        Xcg_burbujas=centroids(j,1);
        Ycg_burbujas=centroids(j,2);
        EjeMayor=Fdata_TOTAL{1,i}.MajorAxisLength(j).MajorAxisLength;
        EjeMenor=Fdata_TOTAL{1,i}.MinorAxisLength(j).MinorAxisLength;
        DiamEquiv=Fdata_TOTAL{1,i}.EquivDiameter(j).EquivDiameter;

matriz_salida(K,:)=i,j,Area,Xcg_burbujas,Ycg_burbujas,EjeMenor,EjeMayor,DiamEquiv];
        K=K+1;

    end
    save mat_sal_LEVITADOR matriz_salida -ascii
end

```



```

function [Fdata_1b]=procesado_1imagen(F1,F0,i,NUMminPIX)

%elimina el fondo
F1c=imabsdiff(F1,F0);
%pasa a BW binario
level=graythresh(F1c);
F1c3=im2bw(F1c,level);

%identifica datos Area y centroide
[la,lb]=bwlabel(F1c3,4);

%la: matriz con las etiquetas de los componentes conectados que aparecen en la imagen F1c3
%lb es el número de objetos

%Fdata=regionprops(la, 'all');
Fdata_1.Area=regionprops(la, 'Area');
Fdata_1.Perimeter=regionprops(la, 'Perimeter');
Fdata_1.Centroid=regionprops(la, 'Centroid');
Fdata_1.MajorAxisLength=regionprops(la, 'MajorAxisLength');
Fdata_1.MinorAxisLength=regionprops(la, 'MinorAxisLength');
Fdata_1.EquivDiameter=regionprops(la, 'EquivDiameter');

%rellena los huecos
F1c4= imfill(F1c3,'holes');

%detecta los bordes
[B_bound, L_bound ,N_bound] = bwboundaries(F1c4);

for k=1:length(B_bound),
    boundary = B_bound{k};
    if(k > N_bound)
        plot(boundary(:,2), boundary(:,1), 'g','LineWidth',2);
    else
        plot(boundary(:,2), boundary(:,1), 'r','LineWidth',2);
    end
end

Fdata_1.B_bound=[B_bound];

% Se intenta eliminar los objetos con un area menos de 50 pixeles
% (sabiendo q los objetos se guardan en Fdata ordenados por tamaño)
[num_buble,kkk]=size(Fdata_1.Area);
hhh=0;
for kk=1:num_buble,
    if Fdata_1.Area(kk,1).Area>NUMminPIX,
        hhh=hhh+1;
        Fdata_1b.Area(hhh,1)=Fdata_1.Area(kk,1);
        Fdata_1b.Perimeter(hhh,1)=Fdata_1.Perimeter(kk,1);
        Fdata_1b.Centroid(hhh,1)=Fdata_1.Centroid(kk,1);
        Fdata_1b.MajorAxisLength(hhh,1)=Fdata_1.MajorAxisLength(kk,1);
        Fdata_1b.MinorAxisLength(hhh,1)=Fdata_1.MinorAxisLength(kk,1);
        Fdata_1b.EquivDiameter(hhh,1)=Fdata_1.EquivDiameter(kk,1);
        Fdata_1b.B_bound=Fdata_1.B_bound;
    end
end

%kk: numero de elementos detectados en la imagen
%hhh: numero de elementos detectados y con area > NUMminPIX
%parametros imagen uno

```


B) Contribuciones a congresos.

- ✓ Mondragón, R., Hernández, L., Juliá, J.E., Chiva, S., Jarque, J.C., Cantavella, V., 2009. *Study of the Drying Behavior of High Load Multiphase Droplets in an Acoustic Levitator at High Temperature Conditions*. Proceedings of the 11th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS), Vail, USA.
- ✓ Mondragón, R., Jarque, J.C., Juliá, J.E., Hernández, L., Chiva, S., 2011b. *Influence of variables on the drying behavior of single droplets of nanofluids in an acoustic levitator*. Proceedings of the 24th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ILASS-Europe), Estoril, Portugal.
- ✓ Mondragón, R., Jarque, J.C., Juliá, J.E., Hernández, L., 2012d. *Drying kinetics and packing of particles of silica-water nanofluid droplets dried in an acoustic levitator*. Proceedings of the 12th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS), Heidelberg, Germany.

Study of the Drying Behavior of High Load Multiphase Droplets in an Acoustic Levitator at High Temperature Conditions

Rosa Mondragón, Leonor Hernández, J. Enrique Juliá* and Sergio Chiva
Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción
Universitat Jaume I
Campus de Riu Sec. 12071-Castellon de la Plana. Spain

Juan Carlos Jarque and Vicent Cantavella
Instituto de Tecnología Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas
Universitat Jaume I
Campus de Riu Sec. 12071-Castellon de la Plana. Spain

Abstract

Experimental data on the drying behavior of suspension droplets is limited, although its importance in industrial applications for the material processing, chemical or food industry involving sprays dryers. This fact is particularly significant for high load and temperature conditions close to those found in the mentioned industrial applications. In this work, the drying behavior of acoustically levitated multiphase droplets has been experimentally investigated. The experiments have been performed using water-glass particles suspensions. The glass particles have a mean particle size and relative density of 30 μm and 2.5 respectively. The acoustic tube levitator has been modified in order to allow experiments at high temperature conditions. The flow rate, temperature and relative humidity of this air stream can be controlled by an air conditioning system. A CCD camera and a back-light illumination system are used to measure the droplet cross-sectional area and vertical position of the droplet during the drying process. The effect of the initial droplet volume ($0.05 \mu\text{l} < V_0 < 0.7 \mu\text{l}$), initial solid mass load ($0.01 < Y_S < 0.5$), ambient air relative humidity ($0.05 < HR < 0.45$) and ambient air temperature ($60^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$) on the mean porosity of the grain and first drying period duration has been studied. An experimental correlation that predicts the final porosity of the dried grain has been obtained. The most important parameters to be considered for the porosity are the initial solid mass load and the initial droplet volume. The relative humidity of the air presents a moderate influence on the drying behavior of the droplet and the temperature is the parameter that presents a lower impact on the mean porosity. In addition, particular attention should be given to the drying behavior of small droplets that present a very low mean porosity values for high solid mass loads.

Introduction

Drying behavior of droplets of liquid-solid suspensions in a gas is of significant importance for many applications in the chemical, food and material processing industries [1]. In these industrial applications powder products are produced by spray dryings of liquid-solid suspensions. The spray drying is a complex industrial process that includes physical processes such as spray atomization, heat and mass transport from the droplets to the surrounding gas, drop-wall interactions, etc. There is a great interest in modeling the complete spray drying process, where sub-models are used to describe the individual processes mentioned before. In particular, droplet drying models can be used to relate the final powder properties (such as the grain diameter distribution, mean porosity, morphology, etc) with the spray dryer design and process parameters. The drying process of a liquid-solid suspension droplet is characterized by two drying periods. In the first period, the evaporation is produced in the droplet surface and the droplet diameter, d , decreases following the d^2 law. In the second drying period a crust is formed in the droplet surface and the evaporation is produced through the pores of the crust. In this stage the droplet (or grain) diameter is constant and a droplet collapse, hollow or explosion can occur, modifying the final grain morphology.

It is not possible to obtain detailed information about the droplet drying process in industrial or laboratory-scaled dryers. For the study of the drying behavior of the suspension droplets single droplets experiments are needed. In this regard levitator tubes (ultrasonic, optical, electrodynamic and aerodynamic types) present some ad-

*Corresponding author

vantages with respect to conventional methods since there is no contact between the droplet and the solid. However, the influence of the levitation method on the drying droplet should be considered in order to interpret the experimental results. In the case of the ultrasonic levitator tubes, the acoustic streaming in the gas provides a convective mechanism much stronger than the Stefan flow or natural convection and dominates the evaporation process [2, 3].

In the last decades acoustic levitator tubes have been extensively used to study the drying behavior of pure liquid, multi-component liquid and liquid-solid suspension droplets. In this regard, Yarin et al. [4] predicted the droplet shape and evaporation rate of acoustic levitated liquid droplets. Kastner et al. [5] developed the experimental procedure to measure evaporation rates in both drying periods. Yarin et al. [6] modeled the drying behavior, obtaining the duration of the first drying period, t_1 , and an experimental correlation for the final grain porosity (ε). Finally, Brenn [7] modeled the solid concentration fields inside the droplet; predicting the appearance of hollow grains. All these correlations and models need experimental data in order to support its initial hypothesis as well as for validating its final results. Most of the available data on the drying behavior of suspension droplets in acoustic levitators were obtained for moderate temperatures ($T < 80^\circ\text{C}$), initial droplet volumes (V_0) higher than $0.25\ \mu\text{l}$, solid mass loads (Y_S) lower than 0.3 and low relative humidity conditions ($HR < 4\%$) [8-9]. However, higher temperature, solid mass load and relative humidity conditions can be found in important industrial applications such as tile clay, detergents, electro-porcelain, milky products, abrasives, fertilizers production [1].

In this work we present experimental data on the drying behavior of liquid-solid suspension droplets in an acoustic levitator with experimental conditions closer to those found in industrial applications (Y_S , T and HR maximum values of 0.5, 120°C and 0.45, respectively and minimum V_0 value of $0.05\ \mu\text{l}$). In order to meet this requirement a standard levitator tube has been modified in order to work at high temperature conditions. The influence of the temperature, initial droplet volume, mass fraction, and relative humidity on the final characteristics of the dried grain (mean porosity and diameter) and the duration of the process (first drying stage) have been studied. In addition, an experimental correlation that predicts the final porosity of the dried grain has been obtained in a wider range of experimental conditions.

Experimental Setup and Measurement Techniques

The experimental setup is composed of 4 systems (see Fig. 1 a): (1) an acoustic levitator consisting of an ultrasonic 58 kHz horn and a concave reflector, (2) an optical system consisting of a white light source with a diffuser and a CMOS camera with a macro lens, (3) a gas conditioning system (not shown in the Figure) controlling the temperature, flow rate and relative humidity of the air inside the levitator tube.

The levitator tube (tec5 AG Sensorik und Systemtechnik) produces a standing wave and pressure nodes and the droplet goes there. In addition, the levitator tube has been modified in order to allow experiments at high temperature conditions (see Fig. 1b). In this way, two separated metallic chambers can be found in the levitator tube. The identified as "cold chamber" contains the ultrasonic transducer of the levitator. The temperature of this chamber can not be higher than 60°C in order to prevent damages in the piezoelectric transducer and it is controlled by forced convection using cold air. The identified as "hot chamber" contains the levitator reflector and the multiphase droplet. The temperature of this chamber is controlled by an electric heater at the wall and an air stream that enters to the levitator tube through an array of holes located in the reflector. The flow rate of the air stream is set to $0.5\ \text{l/min}$ and it is used to ensure constant drying conditions around the droplet and deplete the acoustic vortex system around the droplet from liquid vapor [5]. The droplet is inserted into the acoustic field with a syringe. The needle of the syringe can be introduced into the acoustic field using a hole centred in the horn. Using this levitator tube configuration it is possible to work with temperatures up to 150°C . However, the droplet insertion method limits the maximum temperature working condition to 120°C (for higher temperatures the droplet is dried before it is expelled from the syringe tip).

The air conditioning system (CEM System W-202A, Bronkhorst High-Tech B.V) is composed of an air-drying cartridge, a 2 mass flow controllers and a mixer/evaporation unit. This system allows temperatures up to 200°C and a humidity up to a dew point of $T = 80^\circ\text{C}$. In order to prevent the air stream cooling from the conditioning system to the levitator tube the tube that connects both devices as well as the reflector need to be heated using electric heaters.

A CCD camera (UI-1220M, IDS-Imaging Development Systems GMBH) (752×480 pixels, 87 frames per second) and a back-light illumination system are used to measure the droplet cross-sectional area and vertical position of the droplet during the drying process. The spatial resolution of the images can be varied with the macro lens. A resolution range between 250 and 500 pixels/mm has been used in the experiments depending on the initial droplet volume value. The image processing of the images has been implemented in Matlab. With this information it is possible to obtain the duration of the two drying stages as well as the mass transfer rate and the mean porosity of the droplet [5]. The mean porosity can be obtained using the following equation:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_S}{V_G} \quad (1)$$

where V_S and V_G are the volumes occupied by the solid phase and the dried grain, respectively and,

$$V_S = V_0 Y_S \frac{\rho_D}{\rho_S} \quad (2)$$

where ρ_D and ρ_S are the densities of the liquid-solid suspension and solid phase respectively.

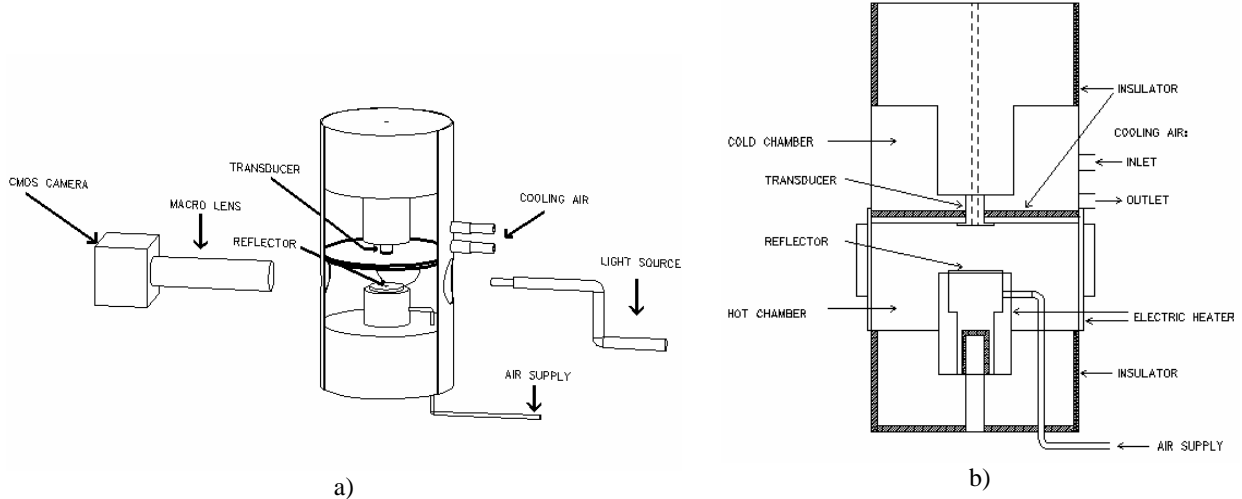


Figure 1. a) General sketch of the experimental set-up, b) acoustic levitator tube.

Results and Discussion

The effect of the initial droplet volume ($0.05 \mu\text{l} < V_0 < 0.7 \mu\text{l}$), initial solid mass load ($0.01 < Y_S < 0.5$), ambient air relative humidity ($0.05 < HR < 0.045$) and ambient air temperature ($60^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$) on the drying behavior of the droplet has been studied. All the experiments were carried out with suspension droplets containing water and solid glass particles (particle mean diameter, d_p , $30\mu\text{m}$ and $\rho_S=2500 \text{ kg/m}^3$). The effect of the studied parameters on the porosity of the dried grain and duration of the first drying period are presented in the next Figures.

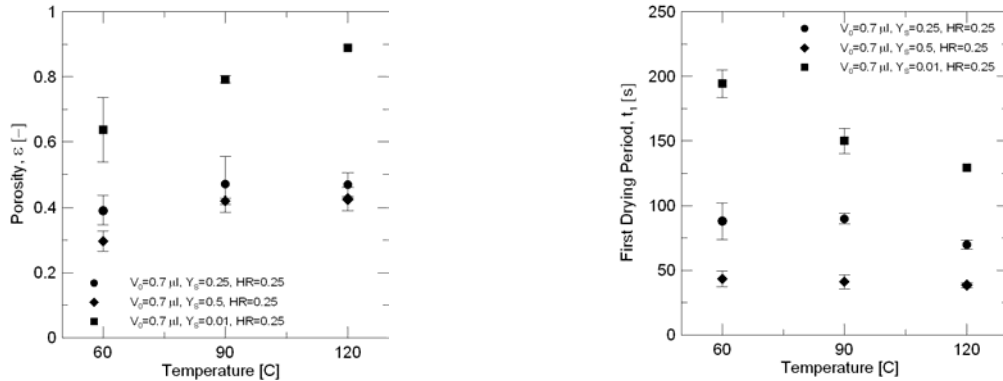


Figure 2. a) The mean porosity of the dried and, b) the first drying period duration as a function of the air temperature.

Figure 2 shows the effect produced by the variation of the air temperature that surrounds the droplet on the mean porosity of the dried grain and the duration of the first drying period. As a general rule, it is possible to observe that the increment in the air temperature produces an increment in the grain porosity (Fig. 2a). However, the influence is stronger for low solid load values (45 % increment in ε for air temperatures from 60°C to 120°C for $Y_S=0.01$) than for high solid load values (25 % averaged increment in ε for the same range of air temperature and Y_S values of 0.25 and 0.5). In addition, the increment in the porosity is not proportional with the air temperature. In

particular, for high solid load values the mean porosity value can be considered almost constant for air temperatures higher than 90°C. The increment of the air temperature causes a decrement in the first drying period duration (Fig. 2 b) and, consequently, the higher liquid evaporation rate increments the mean porosity of the dried grain. If the maximum porosity value for compact grains given by the percolation theory is accepted [9, 10], $\varepsilon_{\max}=0.8$, almost all the drying conditions showed in Fig. 2 result in compact grains.

The effect of the initial droplet volume value on the mean porosity of the dried grain and the duration of the first drying period is presented in Fig. 3. It is possible to observe that the dependency showed by the mean porosity with V_0 is highly dependant on the solid mass load (Fig. 3 a). For low solid mass load values the porosity can be considered as constant with respect to V_0 . However, for Y_S values higher than 0.25 the mean porosity drops to values lower than 0.1 for small droplets (V_0 values of 0.05 μl). In these conditions the first drying period duration is not dependant on the Y_S value. Additional experimental data with V_0 values between 0.05 μl and 0.4 μl is needed in order to study this dependency in detail. The available experimental data [9] shows that this porosity drop is produced for V_0 values lower than 0.25 μl . All the drying conditions showed in Fig. 3 result in compact grains.

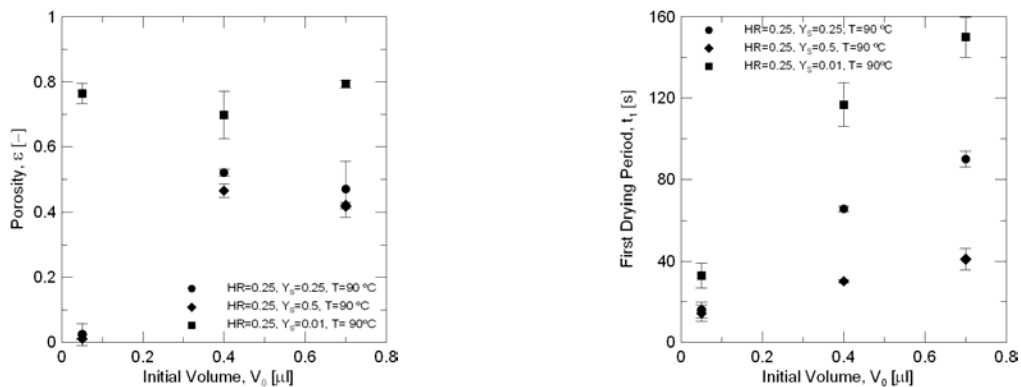


Figure 3. a) The mean porosity of the grain and, b) the first drying period duration as a function of the initial volume of the droplet.

Figure 4 shows the effect produced by the variation of the initial solid mass fraction on the mean porosity of the dried grain and the duration of the first drying period. As a general rule, it is possible to observe that the increment in the solid mass load produces a decrement in the grain porosity (Fig. 4a). The influence is especially important for low V_0 values. In addition, the decrement of the porosity and the first drying period duration (Fig. 4 b) is not proportional with the solid mass load, being more important for the low Y_S range. All the drying conditions showed in Fig. 4 result in compact grains.

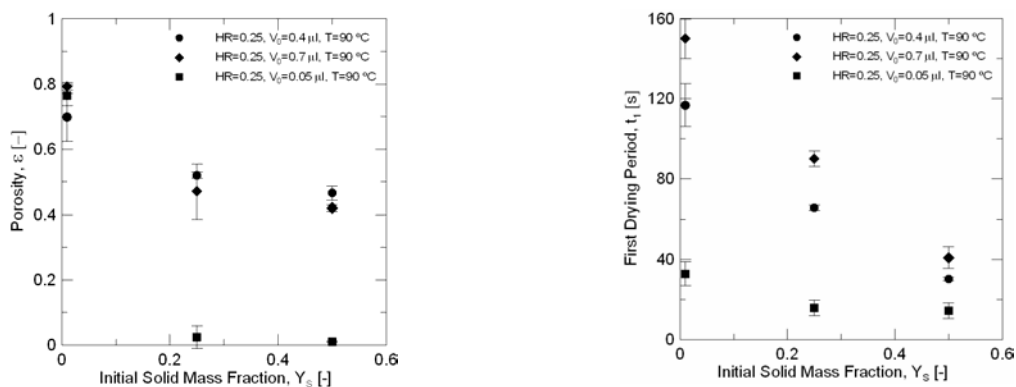


Figure 4. a) The mean porosity of the grain and, b) the first drying period duration as a function of the initial solid mass load.

The effect of relative humidity of the air that surrounds the on the mean porosity of the dried grain and the duration of the first drying period is presented in Fig. 5. As a general rule, it is possible to observe that the increment in the air temperature produces an increment in the grain porosity (Fig. 5a). The influence is stronger for low high solid mass load values (34 % averaged decrement in ε for HR values between 0.05 and 0.45 and Y_S values of 0.25 and 0.5)

than for low solid mass load values (13 % decrement in ε for the same range of relative humidity and for $Y_S=0.01$). The decrement in the porosity is almost proportional to the HR value. However, the increment in the first drying period duration is more important for HR values higher than 0.25. All the drying conditions showed in Fig. 5 result in compact grains

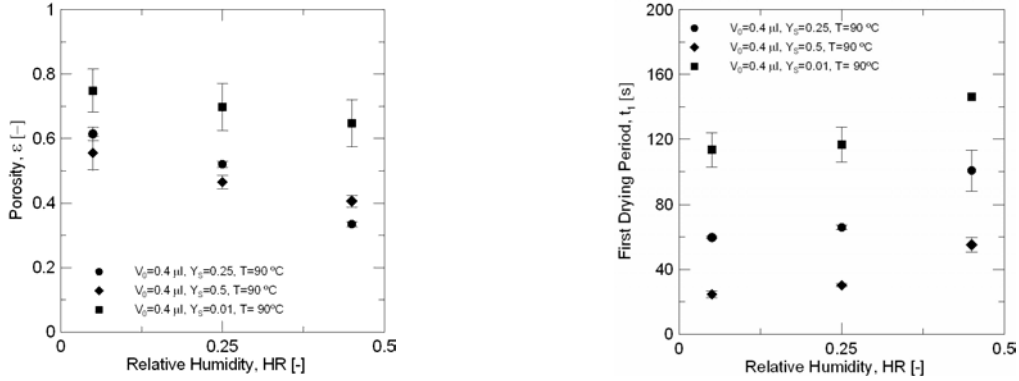


Figure 5. a) The mean porosity of the grain and, b) the first drying period duration as a function of the relative humidity of the air.

An experimental correlation for the mean porosity of the dried grain has been obtained in order to quantify the dependence of the different parameters analyzed in the previous paragraphs. Genetic algorithms (GA) have been used as the optimization technique to fit the coefficient and the exponents in of the correlation. In these algorithms, the search for a global minimum is performed through the application of reproduction operators and “survival of the fittest” strategies. Moreover, the mutation operator introduces the possibility of exploring the whole search space, an interesting ability that reduces the risk of finding a local minimum [11, 12]. The main target of the optimization process was to minimise the predicting error of the correlation. The GA was implemented in Matlab, using a population size of 1000 individuals and stopping conditions of 100 generations, confirming that any improvement in the results was observed during the last generations. Input and output data were preprocessed so that their range of variation lies within zero and one. This fact allows an easier fitting of the parameters in the adjusted equation and an easier interpretation of the results. The obtained correlation is given by equation (3) and Fig. 6 shows the prediction results given by the correlation,

$$\varepsilon = 0.37 V_0^{0.293} T^{-0.0182} Y_S^{-0.339} HR^{0.061} \quad (3)$$

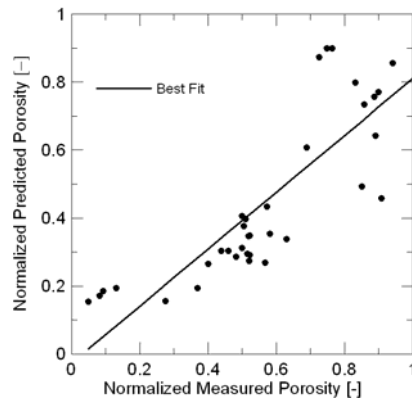


Figure 6. Prediction results given by equation (3)..

As expected, the more important parameters to be considered for the porosity are the initial solid mass load, Y_S , and the initial droplet volume, V_0 . The relative humidity of the air, HR , presents a moderate influence on the drying behavior of the droplet and the temperature is the parameter that presents a lower impact on the mean porosity. The predicting error of equation (3) is quite high. However this fact can be explained by the simple functional form chosen for the correlation and the wide experimental range used in the experiments.

Conclusions

The drying behavior of liquid-solid suspension droplets has been investigated in an experimental condition range closer to those found in important industrial applications. In this way, a standard acoustic levitator tube has been modified in order to work up to 120 °C. The effect of the air temperature, initial volume of the droplet, initial solid mass load and relative humidity of the air on the mean porosity of the grain and first drying period duration has been analyzed:

- The air temperature presents a low effect on the mean porosity, with an increment of ε with respect to T . The porosity can be considered almost constant for $T \geq 90^\circ\text{C}$ and $Y_S \geq 0.25$.
- The initial droplet volume has a major impact on the mean porosity, but only for high solid mass loads ($Y_S \geq 0.25$) and small droplet volumes ($V_0 \approx 0.05 \mu\text{l}$). The dependence of the mean porosity with the initial droplet volume in the range of $0.2 \mu\text{l} \geq V_0 \geq 0.05 \mu\text{l}$ and high solid mass loads needs to be analyzed with additional experimental data.
- The initial solid mass load has a major impact on the mean porosity, with a decrement of ε with respect to Y_S .
- The air relative humidity presents a moderate effect on the mean porosity, with a decrement of ε with respect to HR .

Nomenclature

d	diameter
HR	air relative humidity
T	air temperature
V	volume
Y	mass fraction
ε	mean porosity
ρ	density

Subscripts

D	droplet
G	grain
max	maximum
p	particle
S	solid
0	initial

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from Fundació Caixa Castelló-Bancaixa (project: P11B2006-37).

References

1. Masters, K., *Spray Drying Handbook*, Longman Scientific and Technical, 1991.
2. Burdukov, A.P. and Nakoryakov, V. E., *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 6:51-xx (1965).
3. Kawahara, N., Yarin, A.L., Brenn, G., Kastner, O. and Durst, F., *Phys. Fluids* 12:912-xxx (2000).
4. Yarin, A. L., Brenn, G., Kastner, O., Rensink, D. and Tropea, C., *J. Fluid Mech.* 399: 15-xxx (1999).
5. Kastner, O., Brenn, G., Rensink, D., and Tropea, C., *Chem. Eng. Technol.* 24: 335-xxx (2001).
6. Yarin, A. L., Brenn, G., Kastner, O., and Tropea, C., *Phys. Fluids* 14:2289-2298 (2002).
7. Brenn, G., *Int. J. Heat Mass Transf.* 48: 395-402 (2005).
8. Kastner, O. Brenn, G., Rensink, D., and Tropea, C., Mass Transfer from Multiphase Droplets during Drying in a Tube Levitator, *Eight International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, Pasadena, USA, July 2000.
9. Kastner, O. Brenn, G., Rensink, D., Tropea, C., and Yarin, A. L., Investigation of the Drying Behavior of Suspension Droplets in an Acoustic Tube Levitator, *16th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, Darmstadt, Germany, September 2000.
10. Satuffer, D., and Amnon, A., *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, 1992.
11. Wright, A. H., Genetic algorithms for real parameter optimization, in *Foundations of Genetic Algorithms*. San Mateo, CA:, pp. 205–218, 1991.
12. Davis, L., *The Handbook of Genetic Algorithms*, Van Nostrand, Reingold, 1992.

Influence of variables on the drying behavior of single droplets of nanofluids in an acoustic levitator

R. Mondragón¹, J. C. Jarque¹, J. E. Juliá^{*2}, L. Hernández² and S. Chiva²

1: Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Spain

2: Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Spain

Abstract

In recent years the spray drying of nanofluids has become of great interest. This process allows obtaining nanostructured grains which preserve the chemical, mechanical, optical and electrical properties of nanoparticles. In this work, single droplets of SiO₂-water nanofluids have been dried in an acoustic levitator modified to work at high temperatures under different experimental conditions. The influence of different variables on the drying behaviour and the grain properties has been studied. A commercial fumed silica powder with a diameter of 12 nm (Aerosil-200) has been used to prepare all the suspension tested. The evolution of the droplet position and diameter during the drying process has been recorded with a CMOS camera. With this information the drying curves and the mean final grain porosity have been calculated. The effect of the solid mass load ($0.02 \text{ w/w} < Y_S < 0.20 \text{ w/w}$), suspension pH ($2 < pH < 10$), salt concentration ($0 \text{ M} < [NaCl] < 0.05 \text{ M}$), ambient air temperature ($80^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$) and initial droplet volume ($0.3 \mu\text{l} < V_0 < 0.8 \mu\text{l}$) on the first period mass transfer rate and the final grain porosity has been studied.

Introduction

Nanoparticles are considered as important raw materials for future nanotechnology applications due to their excellent electrical, optical and mechanical properties and their unique characteristics because of their reduced dimension. However, it is the small size that makes nanoparticles difficult to handle during production and processing [1, 2]. The process of obtaining micrometric solid particles with internal nanostructures is of potential interest for a variety of practical applications. Spray-drying is an established industrial process for size enlargement of fine particles. The production of nanostructured granules via spray drying is of interest due to the fact that the prepared granules preserve properties that allow their use in various fields, such as catalysis, chromatography, pigments, advanced ceramics, pharmaceuticals, etc.

Spray drying is by definition the transformation of a given feedstock from a fluid state into a dried particulate structure by spraying the feed into discrete droplets in a hot drying medium [3]. The spray drying is a complex industrial process that includes physical processes such as spray atomization, heat and mass transport from the droplets to the surrounding gas, drop-wall interactions, etc. The large surface area-to-volume ratio of the droplets allows rapid water evaporation and the resulting dry powder is separated from the hot air and stored for later use.

Drying behavior of droplets of liquid-solid suspensions in a gas is of significant importance. The drying process of a liquid-solid suspension droplet is characterized by two drying periods [4]. In the first period, moisture migrates from the droplet interior rapidly enough to maintain surface saturation. As a consequence, the droplet surface is fully wetted and the liquid evaporates at the droplet surface. The diameter, d , decreases following the d^2 -relation. This period is called the constant rate period and the maximum drying rate value is achieved. At the critical moisture content, the entire droplet surface cannot longer be maintained saturated by moisture migration and the second drying period begins. In this period, called falling rate period, a shell is formed on the droplet surface and the evaporation occurs through the pores of the shell with the vapour diffusing out to the surface.

In the drying process of a small droplet containing nanoparticles, evaporation drives the shrinkage of the droplets and the particles get assembled via capillary forces. Just after the shell formation at the end of the first drying period, the liquid forms concave menisci between particles that produce attractive capillary forces between the shell particles promoting the acceleration of that shell towards the droplet centre [5]. As a result, a transition period between first and second drying stages appears. Due to the liquid menisci on the outer shell surface, the shell undergoes compressive stress and shrinks leading the shell to submerge into the liquid. That liquid covers again the droplet surface and evaporates freely until its level is reduced to create menisci between particles. These menisci lead the shell to shrink again. The process of evaporation in the transition period com-

* Corresponding author: bolivar@emc.uji.es

prises series of surface evaporation and shell shrinking processes. When the shell strength becomes greater than the capillary forces, due to its thickness, the shell shrinking stops and the second drying period begins.

The competing interaction between attractive capillary forces and repulsive electrostatic forces on the particle shell influence the final grain morphology. If the shell stress is less than the repulsive force between particles the shell present viscoelastic behaviour the droplet shrinks in an isotropic manner and the final grain remains spherical. Drying, in this case, takes place in non-buckling regime. However, if the capillary forces driving the deformation overcome the electrostatic forces stabilizing the particles, the shell behaves as an elastic shell and the deformation or buckling occurs, which leads to a nonspherical shape of the final grain. Drying, in this case, occurs in buckling regime [1, 6-9]. The strength of drying is quantitative represented by the Peclet number, Pe , that represents the relative importance of the time scale for diffusion (R_D^2/D_S) with respect to that of the convective drying rate (t). If Peclet number $Pe \gg 1$ the drying is said to be fast or in buckling regime and there is a formation of hollow or crumpled grain. In this case, the time for the liquid to evaporate is shorter than the time required to homogenize the droplet. In contrast, if $Pe \ll 1$ the drying is regarded as slow process or in non-buckling regime and the droplets shrink isotropically resulting into spherical grains.

Wherever spray drying is used, the operating parameters and the properties of suspensions must be chosen to obtain the desired properties in the final product. For the spray drying of nanofluids, the drying process and the final grain properties depend not only on the drying conditions but also on the conditions that influence the interparticle forces and surface charges. In general, the primary particle size, the addition of electrolytes (like NaCl), the pH of nanofluids, the initial solid mass load, the viscosity, the droplet size and the drying temperature are crucial parameters that affect the drying process and the microstructure and morphology of the obtained grains. Their influence has been previously studied in spray dryers [6, 10-15].

However, it is not possible to obtain detailed information about the droplet drying process in industrial or laboratory-scaled dryers. For the study of the drying behavior of the suspension droplets, single droplets experiments are needed. In this regard levitator tubes present some advantages with respect to conventional methods since there is no contact between the droplet and the device and have been extensively used in the last decades [16-18].

In this work an acoustic tube levitator modified in order to allow experiments at high temperature conditions [19] has been used to study the drying behaviour and the final properties of single droplets of silica nanofluids. A CMOS camera and a back-light illumination system are used to measure the droplet cross-sectional area and vertical position of the droplet during the drying process. The effect of the suspension conditions (salt concentration, pH and solid mass load) and the drying parameters (ambient air temperature and initial droplet volume) on the first drying period mass transfer rate and the mean grain porosity has been analyzed.

Materials and Methods

All the experiments performed in this study have been carried out with silica-water nanofluids. Commercial fumed silica provided by Degussa has been purchased in dry powder. Specifically, the silica chosen has been an Aerosil 200 consisting in amorphous hydrophilic silica nanoparticles with primary units of 12 nm, a specific surface of 200 m²/g and a density of 2200 kg/m³ according to the manufacturer. The isoelectric point (IEP) has been established at $pH = 2$ from the measurement of the zeta potential at different pH values using a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Nanofluids with different particle concentrations were prepared by adding distilled water containing different concentration of NaCl salt to the defined amounts of nanoparticles. In this method, known as the two-step method, the nanoparticles are purchased in dry powder and then dispersed in the liquid medium. From all the dispersion methods available, the dispersion with ultrasonic probes has been checked to be the most effective one. Therefore, in this work the dispersion has been performed using an ultrasonic probe (UP400s from Hielscher Company). Initially, the mixture of nanoparticles with the water or salt solution is submitted to a 3-minute sonication treatment. After this, the pH of the nanofluid is modified adding HCl or NaOH solutions (0.01 w/w). The quantities added to the nanofluids are so small that they are negligible and does not affect the total final volume. Finally, to ensure a correct dispersion of all the components, the nanofluids are submitted to a second sonication treatment during 2 minutes.

Single droplets have been dried in an ultrasonic levitator modified in order to work at high temperature conditions. The experimental set-up has been detailed previously [19] and can be seen in Figure 1. The entire system is composed of an ultrasonic levitator in which the chamber that contains the droplet is heated by electric heaters. This chamber is isolated from the one that contains the piezoelectric transducer which is cooled by forced convection to ensure temperatures lower than 60 °C and avoid damages in the transducer. An optical system consisting of a CMOS camera and back-light illumination system are used to record and measure the droplet cross-sectional area and vertical position of the droplet during the drying process. Finally, a gas conditioning system (not shown in the figure) is used to control the temperature, flow rate and relative humidity of the air inside the levitator tube.

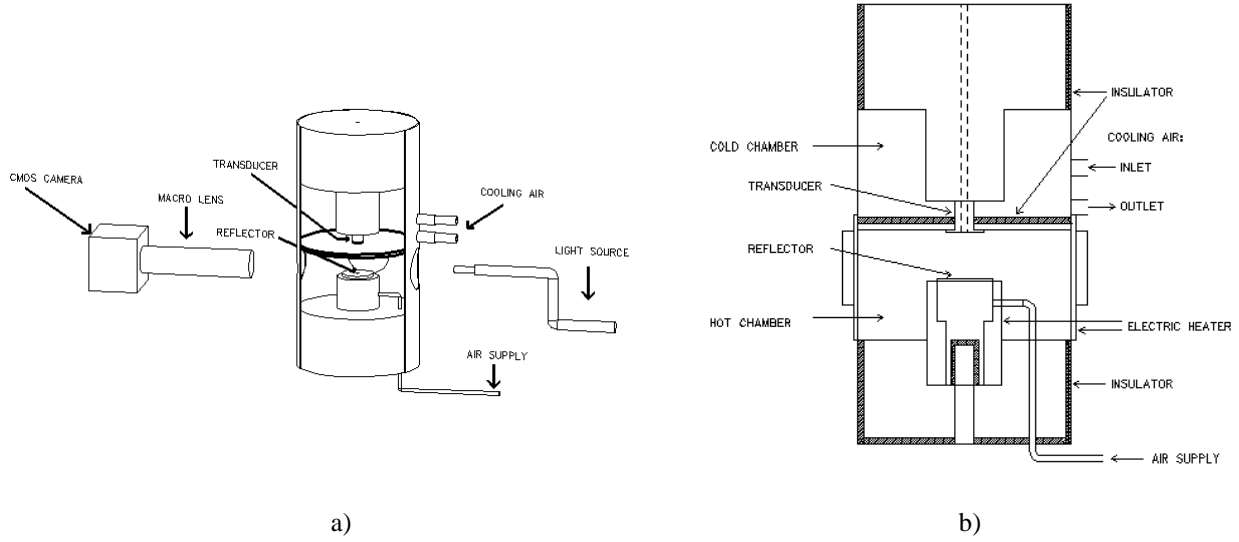


Figure 1. a) General sketch of the experimental set-up, b) modified acoustic levitator tube

The images of the drying process recorded with the camera have been processed with Matlab. Thus, the equivalent diameter and position of the droplet during all the drying stages have been obtained.

The instantaneous mass transfer rate for the first drying period (m_L) is calculated by the decrease of the droplet diameter according to the d^2 -law. This mass transfer rate is defined as,

$$m_L = -\frac{\pi}{6} \rho_L \frac{d_1^3 - d_2^3}{t_1 - t_2} \quad (1)$$

where ρ_L is the liquid density and the sub-indexes 1 and 2 denote two consecutive instants during the drying process.

The mass transfer rate of the second drying period ($m_{L,2}$) is calculated using the position of the droplet inside the acoustic field. If this position is assumed to be dependent on the droplet density, the mass transfer rate during this period can be calculated as,

$$m_{L,2} = \frac{m_{21}}{t - t_{21}} \cdot \frac{y(t) - y_{21}}{y_{22} - y_{21}} \quad (2)$$

where y_{21} and y_{22} are the droplet positions at the beginning and end of the second drying period respectively, $y(t)$ is the instantaneous position of the droplet, and m_{21} is the liquid mass content in the droplet at the end of the first drying period previous to the shell formation.

From the initial and final diameters and the properties of nanofluids, a mean grain porosity of the grains (ε) can be calculated with the following equations:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_S}{V_G} \quad (3)$$

where V_S and V_G are the volumes occupied by the solid phase and the dried grain, respectively and,

$$V_S = V_0 Y_S \frac{\rho_D}{\rho_S} \quad (4)$$

where Y_S is the initial mass load of the nanofluid, and ρ_D and ρ_S are the densities of the suspension and solid phase respectively.

Results and Discussion

The effect of the solid mass load ($0.02 \text{ w/w} < Y_S < 0.20 \text{ w/w}$), pH of nanofluids ($2 < pH < 10$), salt concentration ($0 \text{ M} < [NaCl] < 0.05 \text{ M}$), ambient air temperature ($80^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$) and initial droplet volume ($0.3 \mu\text{l} < V_0 < 0.8 \mu\text{l}$) on the first period mass transfer rate and the final mean grain porosity has been studied. Design of Experiments methodology has been used to elaborate the experimental matrix and to obtain the effect of the input variables on the output variables. A matrix based in a fractional factorial design, 2^{k-1} , for the five input vari-

ables has been carried out with a total number of 16 tests. All the results have been analyzed using Anova method by means of Statgraphics.

For each experiment, the evolution of the squared-diameter and the position of the droplet have been measured. Figure 2 shows the curves obtained for two different drying conditions: $Y_s=0.20$, $pH=10$, $[NaCl]=0$, $T=120^\circ C$, $V_0=0.3\mu l$; and $Y_s=0.20$, $pH=2$, $[NaCl]=0$, $T=120^\circ C$, $V_0=0.8\mu l$). It can be seen that a longer and more important transition period appears at the conditions of Figure 2 a). In this case the nanofluid is electrostatically stabilized ($pH = 10$) and the repulsion forces are important. When the first drying period ends and the shell is formed, the capillary forces that maintain the particles together have to overcome the electrostatic ones and the buckling process and the transition period are enhanced. However, in Figure 2 b) ($pH = 2$, IEP) when the shell is formed, capillary and Van der Waals attractive forces lead the particles to aggregate and buckle in a less significant way.

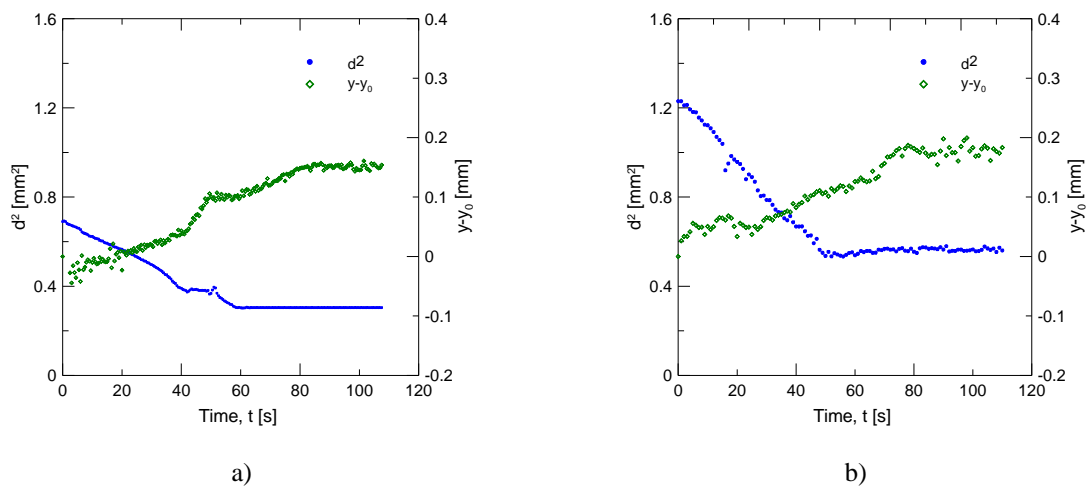


Figure 2. Evolution of the squared-diameter and the position of a silica nanofluid droplet. a) $Y_s=0.20$, $pH=10$, $[NaCl]=0$, $T=120^\circ C$, $V_0=0.3\mu l$. b) $Y_s=0.20$, $pH=2$, $[NaCl]=0$, $T=120^\circ C$, $V_0=0.8\mu l$.

From the evolution of the squared-diameter and the droplet position, the drying curves have been obtained. For the first drying period and intervals of diameter variation, equation (1) has been used to obtain the mass transfer rate. For the second drying period and intervals of constant diameter, the mass transfer rate has been obtained from the evolution of position by means of equation (2). With the initial moisture content and the water evaporation along the process, the droplet/grain moisture content has been obtained. Figure 3 shows the evolution of the moisture content referred to the initial moisture for droplets dried under several experimental conditions.

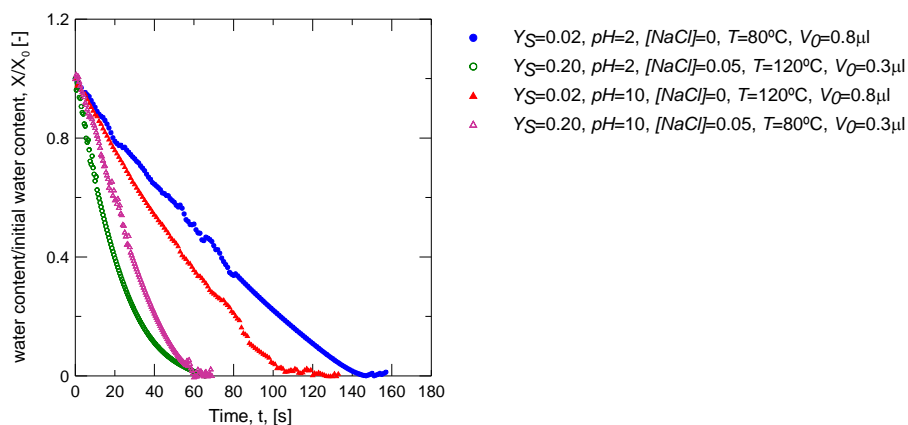


Figure 3. Drying curves under different conditions.

As can be seen in Figure 3, the shortest drying takes place for high temperature conditions and small droplets while for low temperature and big droplets the drying is the longest. All the other experiments carried out present intermediate results. All the performed experiments have resulted in high Peclet values, so all the obtained grains present hollow morphology.

For each test, the mass transfer rate for the first drying period and the mean final porosity have been calculated by means of equations (1) and (3) respectively. All the results have been analyzed by Anova method and the effect of the input variables on the two output variables has been obtained. In the Pareto charts the most sensitive input variables can be identified. Each of these graphs shows an ordered bar chart of the absolute effects scaled by P-values, essentially the number of standardized effects beyond the mean response. The line at 2.31 P-value represents a significant level for achieving 95% confidence that a given effect did not just occur by chance.

Figure 4 a) shows the Pareto chart for the porosity where only the single effects have been included. From the analysis any cross effect result significantly for the mean porosity.

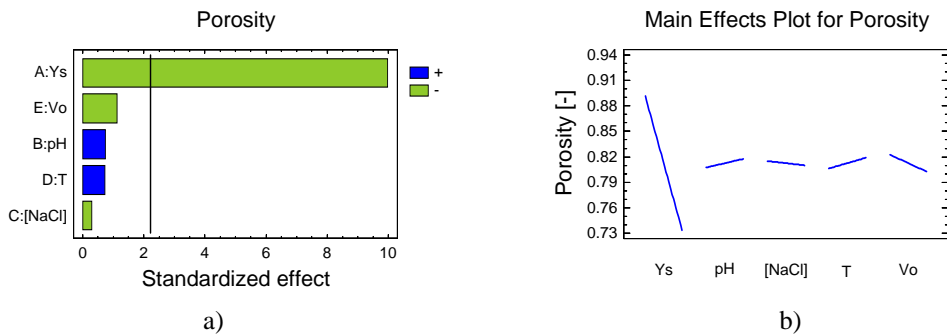


Figure 4. a) Standardized effects and b) main effects for porosity.

Among all the single effects, it can be seen that the only one which is statistically of significance is the initial solid mass load. Its effect is negative and an increase in its value leads to a decrease in the porosity. Figure 4 b) shows the variation of the porosity when input variables change from the lower to the upper level. For the solid mass load, a porosity reduction of 18% can be achieved increasing the solid content from 0.02 to 0.20 w/w.

In this case where all grains present hollow morphology, concentration difference between the surface and the centre of the droplet is present. During the drying process, the particles attach the shell up to achieve the maximum packing fraction. When increasing the solid content, the number density of particles inside the droplet is higher and the final thickness of the shell increases. As a result, the volume of the central pore and the mean grain porosity decrease.

If the lowest porosity is established as the optimum value, the required conditions are those in which the nanofluid has the higher solid mass load (0.20 w/w). Under these conditions, a mean porosity of 0.71 is expected from the Anova.

When drying nanofluids, the final grains present high porosities. The small size of particles and the presence of attractive and repulsive surface forces result in bad packages. In the case where attractive forces (capillary or Van der Waals) are predominant, particles agglomerate and they cannot move freely to form a dense packing. On the other hand, when electrostatic repulsive forces are the predominant, electroviscous effects appears due to the overlap of the electrical double layers that surround the particles. As a result, the packing of the shell is always lower than the random close packing for bigger spherical particles (packing fraction, ϕ , of 0.64) and the porosity is higher. This high porosity of the shell together with the hollow morphology lead to very high mean grain porosities.

Figure 5 a) shows the Pareto chart for the mass transfer rate where only the single effects have been included. Any cross effect result significant for the mass transfer rate in the analysis.

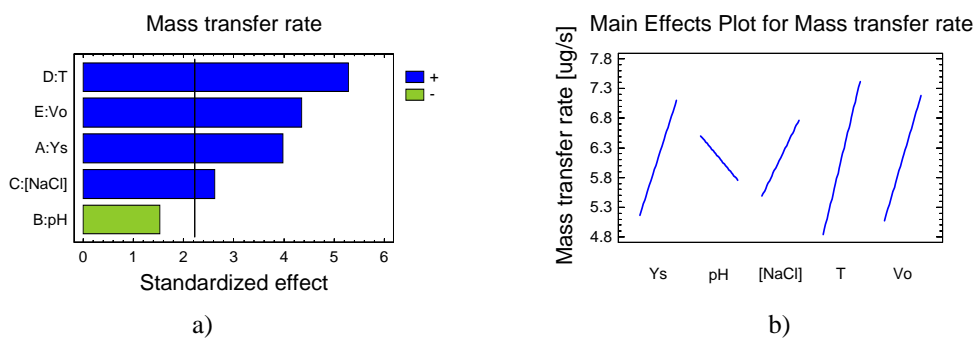


Figure 5. a) Standardized effects and b) main effects for mass transfer rate.

It can be seen that the input variables that are of significance for the first period mass transfer rate are the air temperature, the initial droplet volume, the solid mass load and the salt concentration. All of them have a positive effect. An increase in their values leads to an increase in the mass transfer rate for the first drying period. Figure 5 b) shows the variation of the mass transfer rate when input variables change from the lower to the upper level.

As expected, an increase in the drying air temperature leads to a higher temperature gradient between the heat carrier and the droplet surface, increasing the driving force for the drying to take place. As a result, the mass transfer rate in the first drying period increases.

The mass transfer rate also increases when increasing the initial droplet volume. The mass transfer rate is proportional to the mass transfer coefficient which, in turns, is proportional to the Reynolds number. An increase in the droplet volume leads to an increase in the Reynolds number and, as a result, the mass transfer coefficient and the first drying period mass transfer rate also increase.

Finally, the initial mass load and the addition of an electrolyte have the same effect that the input variables explained above. An increase in the solid content or in the salt content leads to a change in the physical properties of the droplets and the drying process is faster in the first period.

From the Anova, the maximum mass transfer is achieved with the levels of the input variables that provide the higher value. Under these conditions the mass transfer rate obtained was 10.44 $\mu\text{g/s}$. On the contrary, if a slow drying is desirable the levels of the input variables have to be those which provide the lower value. Under these conditions the mass transfer rate obtained was 1.82 $\mu\text{g/s}$.

Conclusions

The drying behaviour of single droplets of silica nanofluids has been studied under different experimental conditions. All tests have been carried out in an acoustic levitator modified to work at high temperature conditions.

The evolution of the squared-diameter and the droplet position during all the drying process has been obtained. It has been observed that a transition period in which the shell formed shrinks and the droplet buckle takes place. This transition period depends on the nanofluid conditions and the surface force acting on it, being more important when electrostatic repulsive forces are predominant.

The influence of all the drying and nanofluid properties on the final mean grain porosity and the first drying period mass transfer rate has been analyzed by Anova method:

- The only important variable that affects the porosity is the initial solid mass load. High values are needed to achieve low porosities. However, for nanostructured grains the final porosities are always very high due to the interparticle forces between nanoparticles that avoid their rearrangement.

- For the mass transfer rate, the input variables that present a significant effect are the air temperature, the initial droplet volume, the solid mass load and the salt concentration. All of them have a positive effect. An increase in their values leads to an increase in the mass transfer rate for the first drying period.

Acknowledgments

R. Mondragón thanks the Spanish Ministry of Education for a pre-doctoral fellowship (FPU program, Ref. AP2008-01077).

Nomenclature

d	diameter
D	diffusion coefficient
m	mass transfer rate
Pe	Peclet number
R	radius
t	drying time
T	air temperature
V	volume
y	droplet position
Y	mass fraction
ε	mean porosity
ϕ	volume fraction
ρ	density

Subscripts

<i>D</i>	droplet
<i>G</i>	grain
<i>L</i>	liquid
<i>S</i>	solid
0	initial
1	first drying period
2	second drying period
21	beginning of the second drying period
22	end of the second drying period

References

- [1] Bahadur, J., Sen, D., Mazumder, S., Bhaskar Paul, Arshad Khan, Ghosh, G., *Journal of Colloid and Interface Science* 351:357-364 (2010).
- [2] Kim, J., Wilhelm, O., Pratsinis, S.E., *Advanced Engineering Materials* 4:494-496 (2002).
- [3] Masters, K., *Spray Drying Handbook*, Longman Scientific and Technical, 1991.
- [4] Kastner O, Brenn G, Rensink D, Tropea C., *Chemical Engineering and Technology* 24:335-339 (2001).
- [5] Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., *Chemical Engineering Science* 66:884-896 (2011).
- [6] Hadinoto, K., Phanapavudhikul, P., Kewu, Z., Tan, R.B.H., *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45:3697-3706 (2006).
- [7] Hadinoto, K., Cheow, W.S., *Drug Development and Industrial Pharmacy* 35 (10):1167-1179 (2009).
- [8] Sen, D., Mazumder, S., Melo, J.S., Khan, A., Bhattyacharya, S., D'Souza, S.F., *Langmuir* 25 (12):6690-6695 (2009).
- [9] Tsapis, N., Dufresne, E.R., Sinha, S.S., Riera, C.S., Hutchinson, J.W., Mahadevan, L., Weitz, D.A., *Physical Review Letters* 94:018302 (2005).
- [10] Iskandar, F., Gradon, L., Okuyama, K., *Journal of Colloid and Interface Science* 265:296-303 (2003).
- [11] Wang, W.-N., Lenggono, I.W., Okuyama, K., *Journal of Colloid and Interface Science* 288:423-431 (2005).
- [12] Fair, G.E., Lange, F.F., *Journal of the American Ceramic Society* 87(1) 4-9 (2004).
- [13] Hadinoto, K., Cheow, W.S., *Drug Development and Industrial Pharmacy* 35 (10):1167-1179 (2009).
- [14] Sen, D., Mazumder, S., Melo, J.S., Khan, A., Bhattyacharya, S., D'Souza, S.F., *Langmuir* 25 (12):6690-6695 (2009).
- [15] Kim, C.S., Ahn, K.W., Rah, S.C., Kim, S.-G., *Drying Technology* 26:260-264 (2008).
- [16] Yarin, A.L., Brenn, G., Kastner, O., Rensink, D. and Tropea, C., *Journal of Fluid Mechanics* 399:151-204 (1999).
- [17] Kastner, O., Brenn, G., Rensink, D and Tropea, C., *Chemical Engineering and Technology* 24:335-339 (2001).
- [18] Yarin, A.L., Brenn, G., Kastner, O. and Tropea, C., *Physics of Fluids* 14:2289-2298 (2002).
- [19] Mondragon, R., Hernandez, L., Julia, J.E., Jarque, J.C., Chiva, S., Zaitone, B., Tropea, C., *Chemical Engineering Science* 66:2734-2744 (2011).

Drying kinetics and packing of particles of silica-water nanofluid droplets dried in an acoustic levitator

R. Mondragón¹, J. C. Jarque¹, J. E. Juliá^{2*}, L. Hernández²

¹Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Spain

²Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Spain
rosa.mondragon@itc.uji.es, juancarlos.jarque@itc.uji.es, bolivar@emc.uji.es and
lhernand@emc.uji.es

Abstract

The spray drying process is used in many industrial applications to produce powders with different characteristics. Drying models based on the reaction engineering approach (REA) have been found promising due to its simplicity and high accuracy at different drying conditions. In this work single droplets of silica-water nanofluids were dried in an acoustic levitator under different experimental conditions of initial solid mass fraction ($0.02 < Y_s < 0.20$), *pH* value ($2 < pH < 10$), salt concentration ($0 \text{ M} < [NaCl] < 0.05 \text{ M}$), air temperature ($80^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$), and initial droplet volume ($0.3 \mu\text{l} < V_0 < 0.8 \mu\text{l}$). The drying curves ($X=f(t)$) were experimentally obtained for each test conducted and the REA model was used to model the experimental data. The grains were collected and observed by SEM in order to measure the thickness of the shell formed. Finally, the packing of particles inside the droplet was checked to be constant and equal to the random close packing. This packing can be obtained from the modelling of the viscosity data to the Quemada equation. The final diameter and the packing fraction were used to calculate the shell thickness. Experimental results from the SEM micrographs and theoretical results show a good agreement.

Introduction

In many industrial applications such as ceramics, food products, detergents and pharmaceuticals, the spray drying process is used to produce powders with different characteristics. The main objective of the researchers in this field is to know the effect of the variables that influence the drying process on the final properties to be able to control them and therefore to produce granules of desired characteristics suitable for each application.

Depending on the final application of these grains and their later handling and processing, different microstructures can be required. That makes of great importance to know the influence of all the variables involved in the drying process on the crust formation, the packing of the particles, the hollowness of the final grain, etc.

The drying behaviour of a liquid-solid suspension droplet can be divided into two stages [1-3]. In the first stage, also known as constant rate period, particles move towards the inner part of the droplet to minimize its surface energy [4, 5]. The surface energy of the liquid-vapor interface is lower than the solid-vapor one so, particles move allowing the droplet surface to be fully wetted and the liquid to evaporate at the droplet surface. As a consequence, the mass transfer rate equals that of an equally sized pure liquid droplet. The diameter, *d*, decreases following the d^2 -relation and the maximum drying rate value is achieved. At the critical moisture content, the entire droplet surface cannot longer be maintained saturated by moisture migration and the second drying period begins. In this period, called falling rate period, a shell is formed at the droplet surface and the evaporation occurs through the pores of the shell. The drying rate continues to decrease as the thickness of the shell increases. If the particles have been able to move or they have had enough time to diffuse inside the droplet before the shell formation, a compact grain will be formed. However, if the particles cannot easily move due to the suspension characteristics or the drying is so fast that there is no time for the particles to diffuse, they will remain in the outer part of the droplet and the external shell will be formed before. As a result, the grains will have a hollow morphology and a higher diameter.

Authors have found the drying models based on reaction engineering approach (REA) promising due to its simplicity and high accuracy at different drying conditions [6-12]. The main theory of the model considers the drying as an activation process in which an energy barrier has to be overcome for moisture removal to occur. In the mathematical expression of the model, the vapor concentration gradient is considered the driving force for the drying. The water removal process is represented by an activation energy which value is zero when the solid is fully covered by water, and increases as the moisture content decreases, due to the difficulty of water removal

* Corresponding author: bolivar@emc.uji.es

for low contents. However, the model uses a correlation for the activation energy that depends on the material and drying conditions, and has to be determined experimentally.

Drying models predicting the drying kinetics of single droplets can be used to relate the final powder properties (such as the final grain diameter, mean porosity, compacity, morphology, microstructure, etc.), with the spray dryer design and process parameters. From the drying kinetics the critical moisture content can be determined and the final grain diameter can be calculated [13]. If the packing fraction of the particles inside the shell is known, the degree of hollowness can be predicted.

The packing fraction of the particles in the shell is constant and closer to the maximum packing that particles can achieve, i.e. the random close packing [14, 15]. The maximum packing fraction that the nanoparticles system can achieve (RCP) corresponds to the fluidity limit, ϕ_m . Below this value the nanofluid behaves like a liquid while above the fluidity limit the nanofluid has the properties of a solid. The graphical representation of viscosity versus the volume fraction allows obtaining the fluidity limit, concentration at which the viscosity takes infinite value. Krieger and Dougherty, and Quemada [16, 17] proposed equations to model the viscosity of numerous suspensions with particles different in nature, that allows the knowledge of the fluidity limit, and hence the random close packing, for each particulate system.

In this work single droplets of silica-water nanofluids were dried in an acoustic levitator under different experimental conditions of initial solid mass fraction, Y_s , pH value, salt concentration, $[NaCl]$, air temperature, T , and initial droplet volume, V_0 . The drying curves ($X=f(t)$) were experimentally obtained for each test conducted and the REA model was used to model the experimental data. The fluidity limit and the maximum packing fraction were obtained for this system using the Quemada equation to model the viscosity data. The packing fraction and the final diameter were used to calculate the shell thickness. The dried grains were collected to observe the internal microstructure by means of scattering electron microscopy and the shell thickness was measured and compared to that previously calculated.

Materials and Experimental Methods

All the experiments performed in this study were carried out with silica-water nanofluids. Commercial fumed silica (Aerosil 200 with primary units of 12 nm) provided by Degussa was purchased in dry powder. The isoelectric point (IEP) was established at $pH = 2$ from the measurement of the zeta potential at different pH values using a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Nanofluids with different particle concentrations were prepared by adding distilled water containing different concentration of NaCl salt to the defined amounts of nanoparticles. The dispersion was performed using an ultrasonic probe (UP400s from Hielscher Company). Initially, the mixture of nanoparticles with the water or salt solution is submitted to a 3-minute sonication treatment. After this, the pH of the nanofluid is modified adding HCl or NaOH solutions. Finally, to ensure a correct dispersion of all the components, the nanofluids are submitted to a second sonication treatment during 2 minutes.

The viscosity of the nanofluids was obtained at 25°C by conducting tests under steady state conditions using a Bohlin CVO-120 rheometer (Malvern Instruments Ltd., UK). A double gap (DG 40/50) device composed of two concentric cylinders suitable for low viscosity suspensions was used. Before each test, a pre-treatment, in which the samples are submitted to a constant shear stress, was applied to the nanofluids for 30 seconds to ensure similar starting conditions for all of them.

Single droplets were dried in an ultrasonic levitator modified in order to work at high temperature conditions. The experimental set-up was described elsewhere [18]. The entire system is composed of an ultrasonic levitator in which the chamber that contains the droplet is heated by electric heaters. This chamber is isolated from the one that contains the piezoelectric transducer which is cooled by forced convection to ensure temperatures lower than 60 °C and avoid damages in the transducer. An optical system consisting of a CMOS camera and back-light illumination system are used to record and measure the droplet cross-sectional area and vertical position of the droplet during the drying process. Finally, a gas conditioning system is used to control the temperature, flow rate and relative humidity of the air inside the levitator tube.

The images of the drying process recorded with the camera were processed with Matlab. Thus, the equivalent diameter and position of the droplet during all the drying stages were obtained.

The instantaneous mass transfer rate for the first drying period ($m_{L,1}$) was calculated from the decrease of the droplet diameter. This mass transfer rate is defined as,

$$m_{L,1} = -\frac{\pi}{6} \rho_L \frac{d_1^3 - d_2^3}{t_1 - t_2} \quad (1)$$

where ρ_L is the liquid density and the sub-indexes 1 and 2 denote two consecutive instants during the drying process.

The mass transfer rate of the second drying period ($m_{L,2}$) is calculated using the position of the droplet inside the acoustic field. If this position is assumed to be dependent on the droplet density, the mass transfer rate during this period can be calculated as,

$$m_{L,2} = \frac{M_{21}}{t - t_{21}} \frac{y(t) - y_{21}}{y_{22} - y_{21}} \quad (2)$$

where y_{21} and y_{22} are the droplet positions at the beginning and the end of the second drying period respectively, $y(t)$ is the instantaneous position of the droplet, and M_{21} is the liquid mass content in the droplet at the end of the first drying period previous to the shell formation.

With the initial water content and the liquid evaporation rates, the quantity of water present in the droplet/grain at each moment, can be easily calculated. The dry basis moisture, X , is defined as the ratio between the water and solid contents:

$$X = \frac{M_L(t)}{M_S} \quad (3)$$

where M_L is the mass of water and M_S is the mass of solid present in the droplet, which remains constant during all the drying process.

Finally, the internal microstructure of the grains obtained was observed by means of Scattering Electron Microscopy using a FEI Quanta 200F microscope. The grains were cut and coated with platinum in order to obtain cross sections and to observe the internal shell formed during the drying process, to measure it. Images of the shell and the arrangement of the nanoparticles in it were taken.

Results and Discussion

Drying tests were carried out under different experimental conditions: initial solid mass fraction ($0.02 < Y_S < 0.20$), pH value ($2 < pH < 10$), salt concentration ($0 \text{ M} < [NaCl] < 0.05 \text{ M}$), air temperature ($80^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$), and initial droplet volume ($0.3 \text{ }\mu\text{l} < V_0 < 0.8 \text{ }\mu\text{l}$). For each of the measured experiments, the evolution of the squared-diameter and the position of the droplet were obtained.

For the first drying period and intervals of diameter variation, Equation 1 was used to obtain the mass transfer rate. For the second drying period and intervals of constant diameter, the mass transfer rate was obtained from the evolution of position by means of Equation 2. With the initial moisture content and the water evaporation along the process, the droplet/grain moisture content was obtained by means of Equation 3.

Drying curves were modeled using the REA model (Reaction Engineering Approach):

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{h_m A}{M_S} \left[\rho_{v,sat} \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{R T_d}\right) - \rho_{v,a} \right] \quad (4)$$

where X is the dry basis moisture content, h_m is the mass transfer coefficient, A is the droplet area, R is the gas constant, T_d is the droplet temperature, $\rho_{v,a}$ is the vapor density in the drying air, $\rho_{v,sat}$ is the saturation vapor concentration (evaluated at the droplet temperature, T_d) and ΔE_V is the activation energy for the drying process to take place, which depends on the material and the drying conditions.

The mass transfer coefficients were previously obtained experimentally from the evolution of the diameter of pure water droplets under the experimental conditions tested in this work. The values obtained were used to model the drying curves of the nanofluids.

Figure 1 shows the experimental data and the theoretical curves obtained by means of REA model.

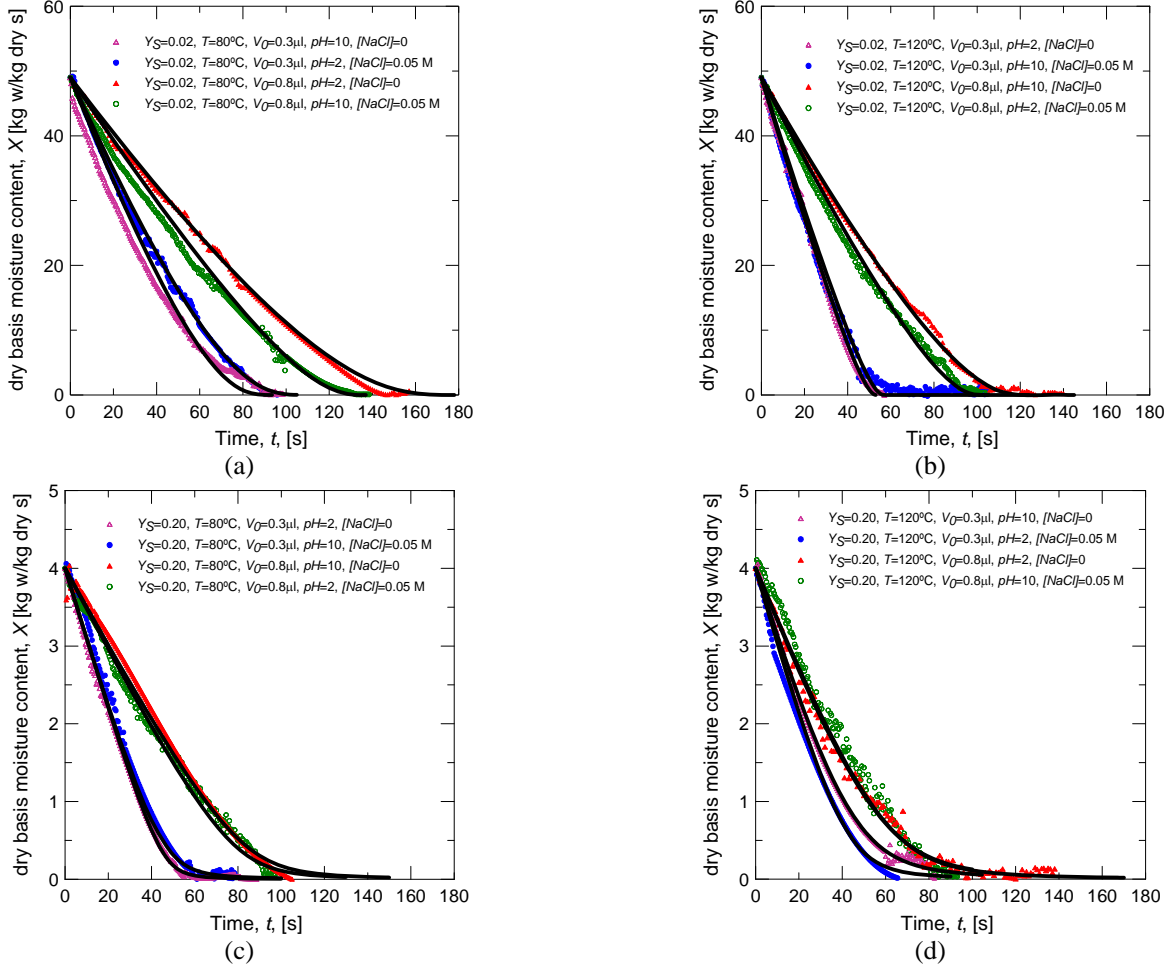


Figure 1 Drying curves: experimental data and REA model. (a) $Y_S=0.02, T=80^\circ\text{C}$, (b) $Y_S=0.02, T=120^\circ\text{C}$, (c) $Y_S=0.20, T=80^\circ\text{C}$, (d) $Y_S=0.20, T=120^\circ\text{C}$.

The dried grains were collected and observed by Scattering Electron Microscopy. Figure 2 shows grains obtained from the drying of droplets under different experimental conditions. The shell thickness for all grains collected in each experiment was measured.

The shell thickness, s , can be theoretically calculated with the Equation 5. However, the packing fraction of the particles inside is needed.

$$s = r_G - \left(r_G^3 - \frac{r_{0,d}^3 \cdot Y_S \cdot \rho_{0,d}}{\phi_{Shell}} \right)^{1/3} \quad (5)$$

where r_G is the grain radius, $r_{0,d}$ is the initial droplet radius, $\rho_{0,d}$ is the initial density of the droplet, Y_S is the solid mass fraction and ϕ_{shell} is the packing fraction.

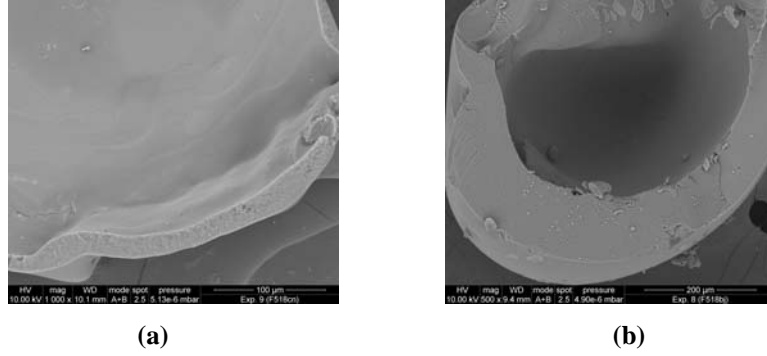


Figure 2 Grains dried at different drying conditions: (a) $Y_S = 0.02$, $pH = 2$, $[NaCl] = 0$, $T = 120^\circ\text{C}$, $V_0 = 0.3 \mu\text{l}$, (b) $Y_S = 0.20$, $pH = 10$, $[NaCl] = 0.05 \text{ M}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $V_0 = 0.3 \mu\text{l}$.

In order to calculate the fluidity limits and the maximum packing fraction of the particles, Quemada equation was used to model the viscosity data at different solid contents for the two pH values studied (2 and 10).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_F} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (6)$$

where η_r is the relative viscosity, η is the viscosity of the nanofluid, η_F is the viscosity of the base fluid and ϕ_m is the fluidity limit.

Nanofluids were prepared at volume fractions ranging from 0.002 to 0.132, which corresponds to mass fractions from 0.005 to 0.25. These solid contents cover a wide range of viscosities and that makes possible the fitting of the data to the equation. To model the evolution of the viscosity results with the solid content, effective volume fractions are needed [19].

$$\phi_{eff} = \phi \left(\frac{r_p + \kappa^{-1}}{r_p} \right)^3 \quad (7)$$

where r_p is the radius of the primary particles and κ^{-1} is the thickness of the electrical double layer which can be calculated from the ionic strength of the medium, I :

$$\kappa^{-1} = 0.215 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{I} \quad (8)$$

In Figure 3 experimental data are represented together with the theoretical curves corresponding to the Quemada equation. It can be seen that the viscosity results are in good agreement with the model.

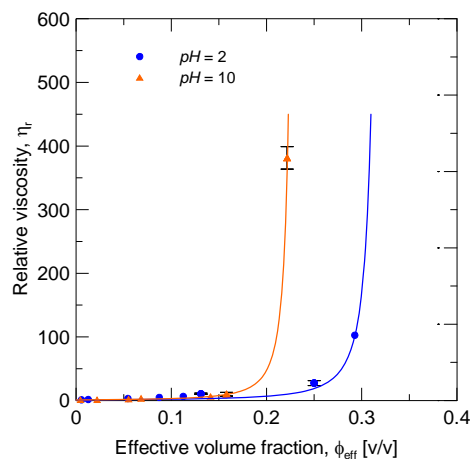


Figure 3 Evolution of relative viscosity with effective volume fraction and pH . Experimental data and modelled curve.

As can be seen, at $pH=2$ (IEP) the maximum value for the fluidity limit is achieved ($\phi_m = 0.33$), which represents the Random Close Packing and equals the packing fraction of the particles inside the shell formed. In this case Van der Waals cohesive forces are predominant. These forces restrict the relative movement of particles resulting in agglomerates with presence of large pores and worst packings than in the case of hard spheres. When the pH value is increased, particles get negative charge and an electrical layer is formed around them. The repulsion generated between particles leads them to remain apart from each other resulting in higher viscosities (secondary electroviscous effect) and less compact packings.

Results obtained from Equation 5 for the shell thickness were plotted versus the ones measured from the micrographs. Figure 4 shows the fitting of the data in which a very good agreement between theoretical and experimental results can be observed.

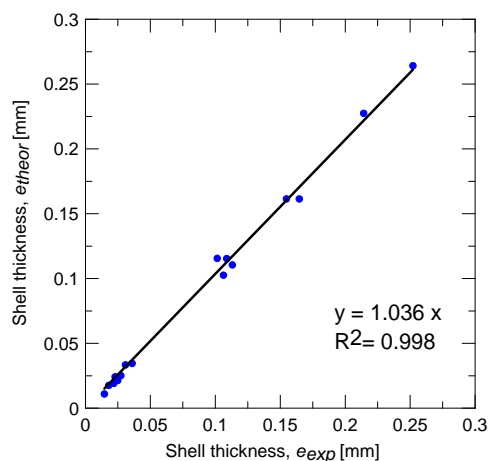


Figure 4 Shell thickness determined experimentally and theoretically.

Therefore, the packing of the particles in the shell can be said to be constant and equal to the maximum packing that particles can achieve: random close packing. The packing fraction is independent on the solid content, the drying temperature, the pH of the suspension, the salt content and the initial droplet volume.

Summary and Conclusions

Single droplets of silica-water nanofluids were dried under different experimental conditions of solid content, *pH* value, salt concentration, drying temperature and droplet volume. Experimental drying curves were modeled using the REA model. Theoretical curves showed a good agreement with the experimental data.

All the grains collected were observed by means of SEM and the shell thickness was measured. In order to calculate the theoretical thickness, the packing fraction was needed. This packing of particles inside the droplet was checked to be constant for a particular system and equal to the random close packing. Its value can be obtained from the modelling of the viscosity data to the Quemada equation. For nanoparticles the value of the packing fraction is lower than for hard microparticles due to the presence of cohesive forces that difficult the movement and rearrangement of particles.

Finally, experimental and theoretical results for the shell thickness were compared and the results showed a good agreement.

As a conclusion, from the drying curves, knowing the packing of the particles in the shell, the final grain diameter and the shell thickness can be obtained in order to evaluate the degree of hollowness of the grains produced.

Acknowledgements

R. Mondragón thanks the Spanish Ministry of Education for a pre-doctoral fellowship (FPU program, Ref. AP2008-01077).

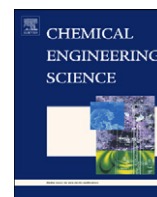
The authors gratefully acknowledge the financial support from Fundació Caixa Castelló-Bancaixa (project: P11B2009-27) and the Spanish Ministry of Science and Innovation (project: CTQ2010-21321-C02-01).

References

- [1] Masters, K., *Spray drying handbook*, Longman Scientific and Technical, 1991.
- [2] Kastner, O., Brenn, G., Rensink, D., Tropea, C., *Chemical Engineering and Technology* 24: 335-339 (2001).
- [3] Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., *Drying Technology* 28: 278-293 (2010).
- [4] Hadinoto, K., Phanapavudhikul, P., Kewu, Z., Tan, R.B.H., *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45: 3697-3706 (2006).
- [5] Hadinoto, K., Cheow, W.S., *Drug Development and Industrial Pharmacy* 35: 1169-1179 (2009).
- [6] Chen, X.D., *Drying Technology* 26: 627-639 (2008).
- [7] Chen, X.D., Lin, S.X.Q., *AIChE Journal* 51: 1790-1799 (2005).
- [8] Chen, X.D., Xie, G.Z., *Food and Bioprocesses* 75: 213-222 (1997).
- [9] Fu, N., Woo, M.W., Lin, S.X.Q., Zhou, Z., Chen, X.D., *Chemical Engineering Science* 66: 1738-1747 (2011).
- [10] Lin, S.X.Q., Chen, X.D., *Drying Technology* 24: 1329-1334 (2006).
- [11] Patel, K.C., Chen, X.D., *Journal of Food Process Engineering* 28: 567-594 (2005).
- [12] Woo, M.W., Wan Daud, W.R., Mujumdar, A.S., Meor Talib, M.Z., Hua, W.Z., Tasirin, S.M., *Chemical Engineering Research and Design* 86: 1038-1048 (2008).
- [13] Mezhericher, M., Levy, A., Borde, I., *Drying Technology* 25: 1035-1042 (2007).
- [14] Sen, D., Khan, A., Bahadur, J., Mazumder, S., Sapra, B.K., *Journal of Colloid and Interface Science* 347: 25-30 (2010).
- [15] Bahadur, J., Sen, D., Mazumder, S., Paul, B., Khan, A., Ghosh, G., *Journal of Colloid and Interface Science* 351: 357-364 (2010).
- [16] Krieger, I.M., Dougherty, T.J., *Transactions of the Society of Rheology* 3: 137-152 (1959).
- [17] Quemada, D., *Rheological Acta* 16: 82-94 (1977).
- [18] Mondragon, R., Hernandez, L., Julia, J.E., Jarque, J.C., Chiva, S., Zaitone, B., Tropea, C., *Chemical Engineering Science* 66: 2734-2744 (2011).
- [19] Quemada, D., *European Physical Journal of Applied Physics* 1: 119-127 (1998).

C) Publicaciones de carácter científico.

- ✓ Mondragón, R., Hernández, L., Juliá, J.E., Jarque, J.C., Chiva, S., Zaitone, B., Tropea, C., 2011a. *Study of the drying behavior of high load multiphase droplets in an acoustic levitator at high temperature conditions*. Chemical Engineering Science 66, 2734-2744.
- ✓ Mondragón, R., Jarque, J.C., Juliá, J.E., Hernández, L., Barba, A., 2012a. *Effect of slurry properties and operational conditions on the structure and properties of porcelain tile granules dried in an acoustic levitator*. Journal of the European Ceramic Society 32, 59-70.
- ✓ Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2012b. *Characterization of silica–water nanofluids dispersed with an ultrasound probe: A study of their physical properties and stability*. Powder Technology 224, 138–146.
- ✓ Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2012c. *Determination of the parking fraction of silica nanoparticles from the rheological and viscoelastic measurements of nanofluids*. Chemical Engineering Science 80, 119–127.
- ✓ Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2012e. *Microstructure and mechanical properties of grains of silica nanofluids dried in an acoustic levitator*. Journal of the European Ceramic Society 32, 4295-4304.
- ✓ Mondragón, R., Juliá, J.E., Hernández, L., Jarque, J.C., 2013a. *Modelling of drying curves of silica nanofluid droplets dried in an acoustic levitator using the Reaction Engineering Approach (REA) model*. Drying Technology. Aceptado, en proceso de publicación.
- ✓ Mondragón, R., Juliá, J.E., Barba, A., Jarque, J.C., 2013b. *Influence of the particle size on the microstructure and mechanical properties of grains containing mixtures of nanoparticles and microparticles. Levitator tests and pilot-scaled validation*. Journal of the European Ceramic Society. Aceptado, en proceso de publicación.
- ✓ Mondragón, R., Juliá, J.E., Hernández, L., Jarque, J.C., 2013c. *Influence of the particle size on the drying kinetics of single droplets containing mixtures of nanoparticles and microparticles. Modeling and pilot-scaled validation*. Drying Technology. Aceptado, en proceso de publicación.



Study of the drying behavior of high load multiphase droplets in an acoustic levitator at high temperature conditions

Rosa Mondragon^a, Leonor Hernandez^b, J. Enrique Julia^{b,*}, Juan Carlos Jarque^a, Sergio Chiva^b, Belal Zaitone^c, Cameron Tropea^d

^a Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071-Castellón de la Plana, Spain

^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071-Castellón de la Plana, Spain

^c Department of Pharmaceutical Technology, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 3, 53121 Bonn, Germany

^d Institute of Fluid Mechanics and Aerodynamics, Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 30, 64287 Darmstadt, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 May 2010

Received in revised form

4 March 2011

Accepted 15 March 2011

Available online 26 March 2011

Keywords:

Mass transfer

Spray drying

Multiphase droplet

Drying kinetics

Acoustic levitator

ANOVA

ABSTRACT

Experimental data on the drying behavior of suspension droplets is limited, despite its importance in industrial applications for material processing, chemical or the food industry involving spray dryers. This fact is particularly significant for high load and temperature conditions, as found in such industrial applications. In this work, the drying behavior of acoustically levitated multiphase droplets has been experimentally investigated. The acoustic tube levitator has been modified in order to allow experiments to be performed at high temperature conditions. The flow rate, temperature and relative humidity of this air stream can be controlled by an air conditioning system. A CMOS camera and a back-light illumination system are used to measure the droplet cross-sectional area and vertical position of the droplet during the drying process. The experiments have been performed using water–glass particle suspensions. The glass particles have a mean particle size and relative density of 13 μm and 2.5, respectively. The effect of the air temperature ($60^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$), initial volume of the droplet ($0.05 \mu\text{l} < V_0 < 0.7 \mu\text{l}$), initial solid mass load ($0.01 < Y_S < 0.5$) and relative humidity of the air ($0.05 < HR < 0.45$) on the mean porosity of the grain, first drying period duration and liquid evaporation rate has been analyzed by means of a parametric screening matrix and also by means of a central composite design (CCD) experimental design. The most important parameters to be considered for the porosity and the drying behavior in the range of variables analyzed are the initial solid mass load and the initial droplet volume. The relative humidity of the air exerts a moderate influence on the drying behavior of the droplet and the temperature has only a very low impact on the mean porosity. In addition, particular attention should be given to the drying behavior of small droplets, which result in a very low mean porosity values for high solid mass loads. The CCD confirms that the initial droplet volume, the solid mass load and their interaction exert significant influence on the three responses.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The drying behavior of droplets of liquid–solid suspensions is of significant importance for many applications in the chemical, food and material processing industries (Masters, 1991). In these industrial applications, powder products are produced by spray drying of liquid–solid suspensions. Among all the industrial types of available dryers, there are few that accept pumpable fluids as feeding material at the dryer inlet and discharge dry particulates at the outlet. Among those few, spray dryers are the only ones which are able to produce powders of specific particle size and

moisture content, regardless of the dryer capacity and the product heat sensitivity. These advantages have established spray dryers as the most important industrial fluid drying system today. Their applications range from aseptic pharmaceutical processing to mining operations, and they handle feed rates varying from a few kilograms per hour to 100 tons per hour per dryer.

The spray drying is a complex industrial process that includes physical processes such as spray atomization, heat and mass transport from the droplets to the surrounding gas, drop–wall interactions, etc. There is a great interest in modeling the complete spray drying process, where different sub-models are used to describe each individual process. In particular, droplet drying models can be used to relate the final powder properties (such as the grain diameter distribution, mean porosity, morphology, etc.), with the spray dryer design and process parameters.

* Corresponding author. Tel.: +34 964 728139; fax: +34 964 728106.
E-mail address: bolivar@emc.uji.es (J. Enrique Julia).



Effect of slurry properties and operational conditions on the structure and properties of porcelain tile granules dried in an acoustic levitator

Rosa Mondragon^a, Juan Carlos Jarque^{a,*}, J. Enrique Julia^b, Leonor Hernandez^b, Antonio Barba^a

^a Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castellón de la Plana, Spain

^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castellón de la Plana, Spain

Received 15 April 2011; received in revised form 19 July 2011; accepted 24 July 2011

Abstract

Spray-drying is a unit operation highly important in many industrial applications. In this work, the influence of the drying conditions on the final grain properties has been investigated in single droplet experiments. Porcelain tile suspensions like those used in industry have been used. The experiments have been carried out in an acoustic levitator modified to work at high temperature conditions. The effect of the flocculation state, initial solid mass load, primary particle size, air temperature and initial droplet volume on the mean porosity of the grain and its mechanical strength has been studied. The most important parameters to be considered for the porosity are the primary particle size, the initial solid mass load and the flocculation state. For the mechanical strength the significant effects are the primary particle size, the initial solid mass load, the air temperature and the cross effect of flocculation state and initial solid mass load.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Drying; Suspensions; Porosity; Strength; Porcelain; Acoustic levitator

1. Introduction

Porcelain tile is a very compact product, characterized by low water absorption (usually less than 0.1%).¹ It is a product with excellent technical characteristics (zero or almost zero apparent porosity, high mechanical strength and frost resistance, high hardness, and high chemical and stain resistance, etc.). The major raw materials are white-firing clays, and sodium and sodium–potassium feldspars. Other raw materials, used in minor quantities, are silica and feldspar sands, kaolins, and potassium feldspars. To enhance tile aesthetic qualities, much of the porcelain tile production is polished to provide a high-gloss surface finish, causing that certain closed pores in the tile body become visible. This apparent porosity of the polished tile, which had been closed porosity before polishing, sometimes lowers the product's stain resistance.

The industrial processing of porcelain tile includes four main stages: wet milling and homogenisation of raw materials; spray-drying of the resulting suspension to form granules; pressing of

the spray-dried powder to make green compacts; and fast firing to obtain maximum densification. The slurry characteristics affect the morphology and mechanical properties of the granules which influence their compression response and therefore the structure and properties of the green and sintered bodies.

The presence of large pores in fired porcelain tile is related to the inner voids of the spray-dried powder granules. As a consequence, to produce pressed porcelain tile bodies with adequate microstructure and no defects associated with the pressing operation, high flow powders of dense and deformable granules are required. For a better understanding of the parameters affecting the granules characteristics, it is necessary to consider the development of the powder packing structure during spray drying.

Spray drying is the transformation of a given feedstock from a fluid state into a dried particulate structure by spraying the feed into a hot drying medium. Among all the industrial types of available dryers, there are few that accept pumpable fluids as feeding material at the dryer inlet and discharge dry particulates at the outlet. Among those few, spray dryers are the only ones that are able to produce powders of specific granule size and moisture content, regardless of the dryer capacity and the product heat sensitivity. These advantages have established spray dryers

* Corresponding author. Tel.: +34 964 342424; fax: +34 964 342425.
E-mail address: juancarlos.jarque@itc.uji.es (J.C. Jarque).



Characterization of silica–water nanofluids dispersed with an ultrasound probe: A study of their physical properties and stability

Rosa Mondragon ^a, J. Enrique Julia ^b, Antonio Barba ^a, Juan Carlos Jarque ^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec. 12071, Castellón de la Plana, Spain

^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec. 12071, Castellón de la Plana, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2011

Received in revised form 26 January 2012

Accepted 19 February 2012

Available online 23 February 2012

Keywords:

Suspensions
Nanoparticles
Dispersion
Properties
Stability

ABSTRACT

The stability and agglomeration state of nanofluids are key parameters for their use in different applications. Silica nanofluids were prepared by dispersing the nanoparticles in distilled water using an ultrasonic probe, which has proved to be the most effective system and gives the best results when compared with previous works. Results were obtained concerning the influence of the solid content, *pH* and salt concentration on the zeta potential, electrical double layer, viscosity, elastic and viscous moduli, particle size and light back-scattering. Measurement of all these properties provides information about the colloidal state of nanofluids. The most important variable is the solid content. Despite the agglomeration due to high concentration, nanofluids with low viscosity and behaving like liquid were prepared at 20% of mass load thanks to the good dispersion achieved with the ultrasonic treatment. The *pH* of the medium can be used to control the stability, since the nanofluids are more stable under basic conditions far from the isoelectric point (IEP) and settle at *pH* = 2. Therefore, stable nanofluids for at least 48 h, with high solid content, can be prepared at high *pH* value (*pH* > 7) due to the electrostatic repulsion between particles.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Aqueous suspensions of particles with particle size in the 5-nm to about the 100-nm range are of great interest in many applications due to their high stability, for example in paints, dyes, ceramics and coatings. These suspensions (called “nanofluids” for the first time by Choi [1] to refer to fluids with suspended nanoparticles) can remain for very prolonged periods of time without significant settling or loss of stability [2]. Stability in colloid science is used not only in the thermodynamic sense but also in a strictly colloidal sense. “Colloidally stable” means that the colloidal particles do not settle and do not agglomerate at a significant rate.

The dispersion of dry particles in liquids has been the most frequently used method to produce nanofluids (two-step method) [3,4]. To make stable dispersions it is necessary to disperse the large agglomerates that form the initial dry powder into primary particles. The equipment used to disperse nanoparticles includes ultrasonic bath [5–9], ultrasonic probe [10–12], magnetic stirrer, high-shear mixer [13], homogenizer and ball mill. Both the processing time and the energy influence the dispersion effect. It has been demonstrated that the ultrasonic probe is the most effective dispersion system due to its higher energy density that breaks the agglomerates more easily than the other mechanisms [11,14,15]. Only 2–4 min (depending on

the conditions of the nanofluid) is needed to obtain well-dispersed suspensions.

After dispersion, primary nanoparticles have a tendency to re-agglomerate due to the nature of the forces present among them. The classical DLVO theory predicts the stability of the nanofluids by knowing the total energy of interaction between two particles [2,16–18]. In the range of sizes of nanofluids, the ratio *particle surface to particle volume* is so high that all the interactions are controlled by short-range forces like Van der Waals attraction and surface forces. When nanoparticles come into contact due to their Brownian motion, they will remain together as a consequence of the Van der Waals attractive force unless a longer-range repulsive force acts to prevent particles from approaching each other. The classical theory only takes into account the electrostatic repulsion [19]. Steric repulsion forces and repulsive solvation forces may be also present in the system [20].

In aqueous media, interparticle interactions at a given concentration can be changed by varying the ionic strength and the *pH* of the suspension [17,18]. Electrostatic repulsion is preferred for these systems. Knowing the influence that each of the above-mentioned variables has on the interactions makes it possible to predict the stability and the behaviour of nanofluids prepared under different conditions.

When solids are suspended in water, the surface charge acquired depends on the *pH* of the medium. For each system and chemical substance there is a *pH* value at which the surface charge in the shear plane that surrounds the particle takes a value of zero. This *pH* is

* Corresponding author. Tel.: +34 964 342424; fax: +34 964 342425.
E-mail address: juancarlos.jarque@tc.uji.es (J.C. Jarque).

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](#)

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

Determination of the packing fraction of silica nanoparticles from the rheological and viscoelastic measurements of nanofluids

Rosa Mondragon^a, J. Enrique Julia^b, Antonio Barba^a, Juan Carlos Jarque^{a,*}^a Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec. 12071-Castellón de la Plana, Spain, Castellón 12071, Spain^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec. 12071-Castellón de la Plana, Spain, Castellón 12071, Spain

HIGHLIGHTS

- ▶ Rheological and viscoelastic behaviour of silica nanofluids was measured.
- ▶ Packing fraction of nanoparticles was obtained from the rheological measurements.
- ▶ Equations similar to the Quemada one were proposed to fit the moduli data.
- ▶ Same packing fraction was obtained from all the properties measured.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 February 2012

Received in revised form

28 May 2012

Accepted 5 June 2012

Available online 14 June 2012

Keywords:

Nanofluids

Rheology

Viscoelasticity

Particle packing

Nanostructure

Silica

ABSTRACT

Nanofluids have become of great interest due to the excellent properties and reduced size of nanoparticles making them useful for different applications. The agglomeration of nanoparticles depends on the interparticle interactions. To determine the degree of agglomeration of particles in silica nanofluids the rheological and viscoelastic behavior was used. Nanofluids at different volume fractions ($\phi=0.002$ – 0.132) and pH values (2, 7 and 10) were prepared. Final packing of particles at each pH condition was obtained from the modeling of viscosity data to the Quemada equation using effective volume fractions for the first time. Similar equations were proposed by the authors to model the elastic and viscous moduli and the same packing fractions were obtained. The densest packing is achieved at the isoelectric point where particles are uncharged ($\phi_m=0.33$). Higher surface charges generate looser packing. Packings are always lower than for hard spheres due to the cohesive forces.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nanoparticles are considered as important raw materials for future nanotechnology applications due to their excellent electrical, optical and mechanical properties and their unique characteristics because of their reduced dimension. Nanofluids (fluids with suspended nanoparticles (Choi, 1995)) have become of great importance in many applications because of their high stability (Bergna and Roberts, 2006; Iler, 1979). The fact of remaining for very prolonged periods of time without significant settling or loss of stability has made nanofluids suitable for paints, dyes, ceramics, coatings, etc.

In the range size of the nanofluids, the ratio particle surface to particle volume is so high that all the interactions are controlled by short-range forces: Van der Waals attraction, electrostatic

repulsion, steric repulsion and solvation forces. The stability and agglomeration of particles depend on the total interparticle interactions which can be changed by modifying the ionic strength and the pH of the suspension (Bergna and Roberts, 2006; Iler, 1979; Quemada and Berli, 2002; Shaw, 1991).

The rheological and viscoelastic behavior of nanofluids is affected by the colloidal forces present between particles (Amiri et al., 2009; Quemada and Berli, 2002). When solid content is increased there are more particles per unit volume and the colloidal interactions increase due to the proximity of neighbour particles. Hence, the key parameter characterizing the microstructure is the volume fraction, ϕ which represents the volume space occupied by the particles in relation to the total volume.

At low volume fractions the mean distance between particles is large compared to the particle radius. Thus particles are able to move freely driven by the Brownian motion. Under these conditions nanofluids behave Newtonian (the viscosity is independent of the shear rate applied) and 'like liquid' (the viscous modulus, G'' , is higher than the elastic modulus, G'). At high volume

* Corresponding author. Tel.: +34 964342424; fax: +34 964342425.
E-mail address: juancarlos.jarque@itc.uji.es (J.C. Jarque).



Microstructure and mechanical properties of grains of silica nanofluids dried in an acoustic levitator

Rosa Mondragon^a, J. Enrique Julia^b, Antonio Barba^a, Juan Carlos Jarque^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castellón de la Plana, Spain

^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castellón de la Plana, Spain

Received 28 May 2012; received in revised form 4 July 2012; accepted 10 July 2012

Available online 4 August 2012

Abstract

The microstructure and mechanical properties of spray-dried grains are key factors in many applications. In this work single droplets of silica nanofluids were dried in an acoustic levitator under different experimental conditions of solid mass fraction, pH value, salt concentration, drying temperature and initial droplet volume. ANOVA method was used to determine their influence on the final grain diameter, the shell thickness and the mechanical strength. The solid content and the droplet volume are the variables that exert an influence on these three properties. In addition, the mechanical strength is influenced by the pH value. The maximum packing fraction of the particles inside the shell was obtained by modeling the viscosity data with the Quemada equation. The packing fraction was then used to calculate the shell thickness. The internal microstructure of the grains was observed by SEM and the shell thickness was measured. Experimental and calculated results show good agreement.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Drying; Nanofluids; Microstructure; Strength; Acoustic levitator

1. Introduction

In many industrial applications such as ceramics, food products, detergents and pharmaceuticals, spray drying is used to produce powders with different characteristics. This process causes the solvent of the droplets to evaporate, leading to the formation of dried grains.¹ Depending on the final application of these grains and their later handling and processing, different microstructures may be required. This makes it of great importance to know how all the variables involved in the drying process affect the crust formation, the packing of the particles, the hollowness of the final grain, and so forth. A good knowledge and control of these parameters can lead to the production of grains with suitable characteristics for each application.

The drying behavior of a liquid–solid suspension droplet can be divided into two stages.^{1–3} In the first stage, also known as the constant rate period, particles move toward the inner part of the droplet to minimize its surface energy.^{4,5} The surface energy of the liquid–vapour interface is lower than that of the solid–vapour

one and so the particles move, thus allowing the droplet surface to be completely wetted and the liquid to evaporate at the droplet surface. When the critical moisture content is reached, the entire droplet surface can no longer be kept saturated by moisture migration and the second drying period begins. In this period, called the falling rate period, a shell is formed on the droplet surface and the evaporation occurs through the pores of the shell.

When the second drying period starts, the liquid menisci formed between particles create a capillary force that makes them approach each other and keep together.⁶ Moreover, the latent heat of water evaporation has a high value. When a small amount of water evaporates, a strong flux of heat is transmitted from the surface of the droplet into the gas stream and local temperature gradients are created on the droplet surface. This causes the thermophoretic displacement of the particles toward the surface of the droplet.^{7,8} As a result, the shell thickness increases due to the progressive incorporation of particles into the shell.

The packing fraction of the particles in the shell is constant and closer to the maximum packing that particles can achieve, i.e. random close packing.^{6,9} In particulate systems, two packings are possible: random close packing (RCP) represents the densest packing state that uniform spheres can achieve when randomly packed, while random loose packing (RLP) refers to

* Corresponding author. Tel.: +34 964 342424; fax: +34 964 342425.
E-mail address: juancarlos.jarque@itc.uji.es (J.C. Jarque).

Modelling of drying curves of silica nanofluid droplets dried in an acoustic levitator using the Reaction Engineering Approach (REA) model

Rosa Mondragón¹, J. Enrique Juliá², Leonor Hernández², Juan Carlos Jarque^{1,*}

¹ *Instituto de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón de la Plana. Spain*

² *Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción. Universitat Jaume I. Castellón de la Plana. Spain*

ABSTRACT

The use of nanoparticles has become of great interest in different industrial applications. The spray drying of nanofluids forms nanostructured grains preserving the nanoparticle properties. In this work, individual droplets of silica nanofluids were dried in an acoustic levitator. Tests were carried out under different experimental conditions to study the influence of the variables on the drying process. The drying curves were experimentally obtained and REA model was used to obtain the theoretical curves and the correlations for the activation energy. The critical moisture content theoretically obtained was used to predict the grain diameter.

Key words: Drying, kinetics, mass transfer, nanofluids, acoustic levitator

INTRODUCTION

In industry, spray drying is an essential unit operation for the production of granular powders with specific characteristics, granule size and moisture content, regardless of the dryer capacity and the product heat sensitivity. Spray drying is the transformation of a given feedstock from a fluid state into a dried particulate structure by spraying the feed into a hot drying medium. This causes the evaporation of the droplet solvent, leading to formation of particulates [1]. This process is used in the manufacture of many industrial products such as ceramics, food products, detergents and pharmaceuticals.

The drying behavior of a liquid-solid suspension droplet can be divided into two stages [1-3], whose kinetics are shown in Figure 1. In the first stage, the droplet containing large amount of liquid content enters the hot medium, undergoes sensible heating up to wet bulb temperature and then evaporation from the droplet surface starts (AB section) resulting in the droplet shrinking. The moisture migrates from the inner part of the droplet, rapidly enough to maintain surface saturation. As a consequence, the droplet surface is fully wetted and the liquid evaporates at the droplet surface. This stage is also known as the constant rate drying stage, since the change of droplet moisture per unit time remains steady (BC section). The diameter, d , decreases following the d^2 -relation, and the maximum drying rate value is achieved. At the critical moisture content (point C), the entire droplet surface cannot longer be maintained saturated by moisture migration and the second drying period begins. In this period, called falling rate period, a shell is formed on the droplet surface and the evaporation occurs through the pores of that shell, with the vapor diffusing out to the surface (CE section). The drying rate decreases as the thickness of the shell increases. Two sub-sections can appear in this period depending on the material that is being dried (CD and DE sections). The drying process ends when the granule achieves the equilibrium moisture content with the surrounding medium.

In the drying process of a small droplet containing nanoparticles, just after the shell formation at the end of the first drying period, the liquid forms concave menisci between



Influence of the particle size on the microstructure and mechanical properties of grains containing mixtures of nanoparticles and microparticles: Levitator tests and pilot-scaled validation

Rosa Mondragón^a, J. Enrique Juliá^b, Antonio Barba^a, Juan Carlos Jarque^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castellón de la Plana, Spain

^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castellón de la Plana, Spain

Received 4 November 2012; received in revised form 10 December 2012; accepted 16 December 2012

Abstract

The spray drying process is used in many industrial applications. However, different grain properties can be desirable depending on the later use of the powders produced. In this work the influence of the particle size on the particle packing fraction and the mechanical strength of grains containing silica nanoparticles, microparticles and their mixtures, was analyzed. Single droplet tests were carried out in an acoustic levitator at 120 °C. The shell thickness was calculated using the fluidity limits obtained from the modelling of the viscosity data. Results obtained showed good agreement with the experimentally measured ones. The addition of nanoparticles and high pH values produce an increase in the mechanical strength of the grains. Finally, different suspensions were dried in a pilot-scaled spray dryer. The results obtained for the mechanical strength of the spray dried powders confirm the results obtained in the levitator test.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Drying; Packing; Microstructure; Strength; Acoustic levitator

1. Introduction

Powders obtained by spray drying are used in different industrial applications such as ceramics, pharmacology, detergents, etc. However, the internal microstructure of the grains varies depending on the final use of the powders. For instance, hollow grains are desirable in the pharmacy industry as potential carriers in inhaled delivery of nanoparticle drugs.¹ In contrast, dense agglomerate powders are required in plasma spraying to optimize the process.² Also in detergents the internal porosity must be suitable to ensure the optimum uptake of the various active agents used (surfactants, perfumes, bleaches, etc.).³ Recently, spray drying process has been widely used for synthesizing spherical mesoporous particles with high surface areas and different compositions, size and internal structures.^{4–8}

Therefore, it is of great importance to know how the spray drying conditions influence the internal microstructure of the grains in order to control it and to obtain grains with optimal

properties. During the first drying period of a single droplet, particles move towards the inner part of the droplet to minimize its surface energy.⁹ The surface energy of the liquid–vapour interface is lower than that of the solid–vapour one and so the particles move, thus allowing the droplet surface to be completely wetted and the liquid to evaporate at the droplet surface. When the critical moisture content is reached, the entire droplet surface can no longer be kept saturated by moisture migration and the second drying period begins. In this period, called the falling rate period, a shell is formed on the droplet surface and the evaporation occurs through the pores of the shell. When the second drying period starts, the liquid menisci formed between particles create a capillary force that makes them approach each other and keep together.¹⁰ Moreover, the latent heat of water evaporation has a high value. When a small amount of water evaporates, a strong flux of heat is transmitted from the surface of the droplet into the gas stream and local temperature gradients are created on the droplet surface. This causes the thermophoretic displacement of the particles towards the surface of the droplet.^{11,12} As a result, the shell thickness increases due to the progressive incorporation of particles into the shell.

* Corresponding author. Tel.: +34 964342424; fax: +34 964342425.
E-mail address: juancarlos.jarque@itc.uji.es (J.C. Jarque).

Influence of the particle size on the drying kinetics of single droplets containing mixtures of nanoparticles and microparticles. Modeling and pilot-scaled validation.

Rosa Mondragón¹, J. Enrique Juliá², Leonor Hernández², Juan Carlos Jarque^{1,*}

¹ *Instituto de Tecnología Cerámica. Universitat Jaume I. Castellón de la Plana. Spain*

² *Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción. Universitat Jaume I. Castellón de la Plana. Spain*

ABSTRACT

The particle size of the primary particles is an important parameter influencing the drying behavior of droplets. In this work the influence of the particle size on the drying kinetics and the grain properties has been analyzed for droplets containing silica, microparticles and their mixtures. The presence of microparticles has been found to increase the drying rate and the shrinkage of the droplet. The drying curves have been modeled using the REA model. Finally, different suspensions were dried in a pilot-scaled spray dryer in order to prove the influence of the particle size obtained in the levitator tests.

Key words: Drying, droplets, nanoparticles, microparticles, acoustic levitator

INTRODUCTION

In many industrial applications (detergents, food products, etc.) it is very important to control the drying behavior and the final microstructure of the powder obtained by spray drying [1]. This powder is usually the final product which must be optimal to ensure a correct further use. Depending on the final application, different microstructures and physical properties can be required: degree of hollowness, porosity, grain size, mechanical properties, etc.

One of the properties of the suspensions to be dried, which can be modified in order to improve the spray drying process, is the particle

size of the raw materials. It is well known that the particle size distribution of the primary particles influences the packing of the particles and the viscosity of the suspension [2-4]. In mixtures of particles of different sizes, the final packing fraction depends on the absolute size of each sort of particle, the size ratio and the fraction of coarse and fine particles.

The drying behavior and the final properties of powders obtained from traditional slurries containing microparticles can be improved by adding nanoparticles, as this modifies the particle packing. In polydisperse suspensions, the packing fraction is increased as fine particles are added to the coarse particles, because the small ones can occupy the voids between the larger ones. The packing is improved up to a maximum packing fraction, when all the voids are filled. Further additions of solid force the coarse particles apart and the packing is no longer improved. The evolution of the viscosity with the fraction of fine or coarse particles, present an inverse trend to the evolution of the packing density. When the packing of particles is increased, voids are removed and fine particles act as lubricant for the coarse particles, reducing the viscosities of the suspensions.

The influence of the particle size on the drying kinetics can be explained through the Peclet number, Pe , which characterizes the relative importance of the time scale for

