

RECUBRIMIENTO DE MALLAS METÁLICAS DE ACERO INOXIDABLE CON
SÍLICA POR ELECTRODEPOSICIÓN UTILIZANDO EL MÉTODO SOL-GEL.

AURA VICTORIA BARRERA NAVARRO

LIZETH PAOLA GALLARDO VEGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2004

RECUBRIMIENTO DE MALLAS METÁLICAS DE ACERO INOXIDABLE CON
SÍLICA POR ELECTRODEPOSICIÓN UTILIZANDO EL MÉTODO SOL-GEL.

AURA VICTORIA BARRERA NAVARRO
LIZETH PAOLA GALLARDO VEGA

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director:

RAMIRO MARTINEZ REY

Ph.D. Ingeniero Químico

Codirector:

HERMANN RAUL VARGAS TORRES

Ingeniero Electricista

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2004

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ramiro Martínez Rey Ingeniero Químico Ph.D y Hermman Raúl Vargas Ingeniero Electricista Directores de la investigación por su orientación.

Eduardo Carreño y Wilson Carreño Técnicos del Laboratorio de Operaciones Unitarias de Ingeniería Química por la colaboración brindada.

Adolfo Hernández y Alejandro Niño Técnicos de la Escuela de Química.

Wilson Vesga y Ambrosio Carrillo Técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica

Holger Mendoza Técnico del Laboratorio de Biometalúrgica (Guatigura).

A todas las personas que hacen parte del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por permitirnos trabajar en sus instalaciones y acogernos durante la realización de este proyecto.

A cada una de las personas que de una u otra forma hicieron parte de esta investigación.

A Dios por permitirme cumplir un sueño

*A mis padres por brindarme su apoyo incondicional y por
guiarme permanentemente en el transcurso de mi vida*

Y a mi familia

A Dios por permitirme alcanzar esta meta

A mi Familia por su cariño y apoyo permanente

Y al profesor Aristóbulo Centeno por el apoyo recibido

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 GENERALIDADES	4
1.2 ELECTRÓLISIS	6
1.2.1 Influencia de la densidad de corriente.	8
1.2.2 Influencia de la agitación del baño.	9
1.2.3 Influencia de la temperatura.	9
1.2.4 Influencia de los coloides.	10
1.2.5 Influencia del pH.	10
1.3 OPERACIONES PREVIAS AL RECUBRIMIENTO	11
1.4 DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA	13
1.4.1 Electrodeposición anódica.	16
1.4.2 Electrodeposición catódica.	17
1.4.3 Medios de suspensión.	18
1.5 PROCESO SOL-GEL	19
1.5.1 Preparación del sol-gel.	21
1.5.1.1 Hidrólisis de alcoxisilanos.	21

1.5.1.2 Condensación.	22
1.5.2 Ventajas del proceso sol-gel.	24
1.5.3 Empleo del proceso sol-gel.	26
1.6 MONOLITOS	26
2. METODOLOGÍA	29
2.1 DISEÑO Y MONTAJE DEL EQUIPO	29
2.2 PREPARACIÓN DEL SOL-GEL	31
2.3 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA SOLUCIÓN	32
2.4 PREPARACIÓN Y ADECUACIÓN DE LOS ELECTRODOS	33
2.5 EJECUCIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES	36
2.5.1 Cantidad de masa de SiO ₂ depositada.	37
2.5.2 Cinética de electrodeposición.	39
2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	40
2.6.1 Adherencia.	40
2.6.2 Microscopia óptica.	41
2.6.3 Calcinación.	41
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1 ESTUDIO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE SiO ₂ EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO (TEMPERATURA, TIEMPO Y CORRIENTE)	42
3.1.1 Masa depositada vs. tiempo a tres niveles diferentes de temperatura (30, 35 y 40 °C).	42

3.1.1.1 Cantidad de masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) sin resistencia externa.	42
3.1.1.2 Cantidad de masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 100Ω conectada al circuito.	44
3.1.1.3 Cantidad de masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 200Ω conectada al circuito.	45
3.1.2 Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω).	46
3.1.2.1 Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 30 °C.	46
3.1.2.2 Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 35 °C.	47
3.1.2.3 Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 40 °C.	48
3.2 CINÉTICA DE ELECTRODEPOSICIÓN DEL PROCESO	50
3.3 PORCENTAJE DE MASA PERDIDA DEL DEPOSITO DE SiO ₂ SOBRE LA MALLA DE ACERO INOXIDABLE	58

3.3.1 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C).	59
3.3.1.1 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) sin resistencia externa.	59
3.3.1.2 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 100Ω conectada al circuito.	60
3.3.1.3 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 200Ω conectada al circuito.	61
3.3.2 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω).	62
3.3.2.1 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω) a 30°C.	62
3.3.2.2 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω) a 35°C.	63
3.3.2.3 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω) a 40°C.	64
3.4 HOMOGENEIDAD	65

3.5 RESISTENCIA TÉRMICA	67
3.6 ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE	69
4. CONCLUSIONES	71
5. RECOMENDACIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXOS	I

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Variación del tamaño de partícula con el pH	11
Figura 2. Diagrama del proceso de electrodeposición anódica	16
Figura 3. Diagrama del proceso de electrodeposición catódica	17
Figura 4. Variación de la velocidad relativa de hidrólisis y condensación con el pH	23
Figura 5. Monolitos	27
Figura 6. Esquema del montaje de electrodeposición de sílica sobre una malla de acero inoxidable	30
Figura 7. Esquema de la malla de acero inoxidable en forma de paleta	34
Figura 8. Esquema de los electrodos de grafito utilizados como ánodos	36
Figura 9. Esquema del circuito empleado para la electrodeposición utilizando una resistencia externa de 100Ω	38
Figura 10. Esquema del circuito empleado para la electrodeposición utilizando dos resistencia externa de 100Ω en serie	39
Figura 11. Masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) sin resistencia externa	43
Figura 12. Masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de	

temperatura (30, 35 y 40 °C) con una resistencia externa de 100Ω	44
Figura 13. Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con una resistencia externa de 200Ω	45
Figura 14. Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 30 °C	47
Figura 15. Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 35 °C	48
Figura 16. Masa depositada de SiO ₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 40 °C	49
Figura 17. Cinética de deposición a corriente constante y temperatura variable	51
Figura 18. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia externa de 100Ω	52
Figura 19. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia externa de 200Ω	52
Figura 20. Ln <i>K</i> contra 1/ <i>T</i>	57
Figura 21. Porcentaje de masa perdida variando el intervalo de temperatura y el tiempo de deposición para un sistema sin resistencia externa	59

Figura 22. Porcentaje de masa perdida conectando al circuito una resistencia externa de 100Ω	60
Figura 23. Porcentaje de masa perdida conectando al circuito una resistencia externa de 200Ω	61
Figura 24. Porcentaje de masa perdida a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$	63
Figura 25. Porcentaje de masa perdida a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$	64
Figura 26. Porcentaje de masa perdida a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$	65
Figura 27. Fotografías por microscopia óptica de las mallas seleccionadas	66
Figura 28. Pruebas de calcinación, fotografías por microscopia óptica	68
Figura 29. Variación de la densidad de corriente con la temperatura para sistemas con diversas resistencias externas	69

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Reactivos utilizados en la preparación del sol-gel	31
Tabla 2. Especificaciones del cátodo (malla de acero inoxidable)	35
Tabla 3. Rangos de trabajo de las variables seleccionadas	37
Tabla 4. Cinética de deposición variando temperatura para un sistema sin resistencia externa	53
Tabla 5. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia externa de 100Ω	54
Tabla 6. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia externa de 200Ω	54
Tabla 7. Constantes de velocidad de deposición para las temperaturas promedio en cada circuito	56
Tabla 8. Valores de E y A	57

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO 1 MONTAJE PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN	I
ANEXO 2 ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS	III
ANEXO 3 DATOS EXPERIMENTALES	VI
ANEXO 4 ANALISIS DE RESULTADOS	IX
ANEXO 5 MUESTRA FOTOGRÁFICA DE LAS MALLAS RECUBIERTAS	XI

TITULO: RECUBRIMIENTO DE MALLAS METÁLICAS DE ACERO INOXIDABLE CON SÍLICA POR ELECTRODEPOSICIÓN UTILIZANDO EL MÉTODO SOL-GEL*.

AUTORES: Aura Victoria Barrera Navarro y Lizeth Paola Gallardo Vega**

Palabras claves: Electrodeposición (EPD), sol-gel, sílica, monolitos.

Las soluciones sol-gel preparadas para formar los recubrimientos de sílica se realizaron a partir de geles monofásicos empleando como precursores tetraetilortosilicato (TEOS) y una solución de etanol-agua ($C_2H_5OH-H_2O$) en condiciones básicas. Como sustrato se emplearon mallas de acero inoxidable AISI 304, las cuales fueron desengrasadas primero en una solución jabonosa y posteriormente en baño de ultrasonido a temperatura ambiente.

Se realizaron pruebas para establecer el rango de tensión de la solución y el pH del medio. Se estudiaron los parámetros físicos asociados a la EPD, tales como el tiempo de deposición, corriente y temperatura, manteniendo los demás parámetros del proceso constantes tales como la tensión, la agitación, el pH, la concentración de la solución y la distancia entre electrodos. El secado de las mallas se llevo a cabo bajo condiciones normales de presión y temperatura, posteriormente los recubrimientos se han caracterizado mediante microscopía óptica, calcinado e impacto.

Se encontró que a determinadas temperaturas y tiempos de deposición se obtiene el depósito con mayor homogeneidad, sin fisuras superficiales aparentes, con buena adherencia y buena resistencia a altas temperaturas. El objetivo del trabajo fue simular los monolitos tipo espuma para que en un futuro el sistema malla-monolito se utilice como catalizador o soporte de catalizador.

* Trabajo de grado

** Facultad de Escuelas Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Ph.D. Ramiro Martínez

TITLE: COATING OF METALLIC MESHES OF STAINLESS STEEL WITH SILICA FOR ELECTRODEPOSITION USING THE MÉTODO SOL-GEL* .

AUTHORS: Aura Victoria Barrera Navarro and Lizeth Paola Gallardo Vega**

Key words: Electrodeposition (EPD), sol-gel, silica, monoliths.

The solutions sol-gel to form the silica coatings were prepared starting from monofasic gels using as precursors tetraethyl orthosilane (TEOS) and a solution of ethanol-water ($C_2H_5OH-H_2O$) under basic conditions. As substratum meshes of stainless steel AISI 304 was used, which were degreased first in a soapy solution and later in ultrasonic bathroom to ambient temperature.

They were carried out tests to establish the range of tension of the solution and the middle pH. The physical parameters associated to the EPD were studied, such as the time of deposition, current and temperature, maintaining the other parameters of the process constants such as the tension, the agitation, the pH, the concentration of the solution and the distance among electrodes. The drying of the meshes you take to end under normal conditions of pressure and temperature, later on the coatings have been characterized by means of optic, roasted microscopy and I impact.

It was found that at certain temperatures and times of deposition the deposit is obtained with more homogeneity, without apparent superficial fissures, with good adherence and good resistance to high temperatures. The objective of the work is to simulate the monoliths type it foam so that in a future the system mesh-monolith is used like catalyst support or catalyst.

* Degree work

** Faculty of Physical-chemical Schools, School of Chemical Engineering, Ph.D. Ramiro Martínez

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha observado cierta ineficiencia en los procesos donde intervienen catalizadores monolíticos. Como es el caso de la síntesis de cetenas a partir de ácidos carboxílicos, donde la distribución de temperaturas no es lo suficientemente homogénea para lograr mayores eficiencias en la reacción [23]. Por tal motivo es posible realizar estudios encaminados a la optimización de sistemas catalíticos que permitan eliminar estas deficiencias.

Se ha reportado un solo estudio [31] donde los autores (Vorob'eva, M.P. et. all.) intentan depositar materiales cerámicos (soportes catalíticos: alúmina, sílica, zeolita) sobre mallas metálicas por deposición electroforética. En éste estudio se presentan inconvenientes tales como problemas de deposición, porosidad, adhesión y uniformidad en el recubrimiento; por tal motivo el presente estudio se encamina a realizar depósitos de sílica sobre mallas de acero inoxidable por electrodeposición utilizando el método sol-gel, para obtener recubrimientos que simulen o representen un monolito el cual servirá como soporte catalítico.

Los monolitos son estructuras unitarias que constituyen una nueva concepción en el diseño de catalizadores y adsorbentes, y han sido una de las principales innovaciones aparecidas en las últimas décadas en el campo de la catálisis. Usualmente se clasifican en monolitos de canales paralelos y monolitos tipo

espuma en los cuales los canales internos están entrecruzados y distribuidos al azar. Los monolitos se utilizan en procesos catalíticos por sus propiedades como: bajas caídas de presión, buena conductividad térmica, excelente medio para la transferencia de masa, manejo de grandes flujos y tiempos de contacto cortos.

Los monolitos normalmente se elaboran de materiales cerámicos limitándose su uso debido a su fragilidad mecánica. Los materiales cerámicos son usualmente refractarios y por lo tanto inducen gradientes axiales y radiales de temperatura. Este es el caso observado por Martínez [23] en deshidratación catalítica de ácidos carboxílicos sobre monolitos de sílica funcionalizados, donde se observó gradientes axiales y radiales de temperatura. Estos gradientes se presentaron debido al carácter cerámico del material usado en la fabricación de estos catalizadores monolíticos.

Si se hace un corte transversal al eje axial de un monolito tipo espuma, dicho corte se puede visualizar como una malla. Por lo tanto en este estudio se propone utilizar una malla metálica recubierta de un material cerámico (SiO_2) que servirá para modelar la fabricación y el comportamiento de los monolitos en bloque.

Se espera que esta malla presente mejores propiedades que las ofrecidas por los monolitos en bloque, tales como:

1. Obtención de perfiles de temperatura más homogéneos en el sistema debido a que el núcleo metálico de la malla permite el calentamiento interno por medio de la corriente eléctrica.
2. Aumento de la resistencia mecánica del sistema, debido al núcleo metálico.
3. optimización de la cantidad de material cerámico (SiO_2) usado para el recubrimiento.
4. Posibilidad de obtener diversas formas de catalizadores aprovechando la maleabilidad del metal frente a cualquier óxido.

El análisis del depósito a altas temperaturas es de especial interés ya que con esto se podrá demostrar en estudios futuros que es posible emplear el sistema diseñado en procesos donde se necesiten soportes catalíticos con buena resistencia a altas temperaturas, como es el caso de la síntesis de cetenas a partir de ácidos carboxílicos. Para esto se debe garantizar que el depósito sea homogéneo y no presente fisuras a causa de posibles reacciones del metal que sirve como soporte con los reactivos.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES

Los avances en la optimización de procesos plantean la necesidad de emplear materiales más ligeros y con mayores propiedades mecánicas a temperaturas cada vez mayores. Dentro de este grupo de materiales novedosos se encuentran los materiales cerámicos monolíticos, los materiales compuestos de matriz cerámica y los intermetálicos [2].

En el grupo de materiales cerámicos, los óxidos son por naturaleza más resistentes a la oxidación, pero los no óxidos tienen en general mejores propiedades mecánicas a alta temperatura, mayor resistencia al choque térmico al poseer menor coeficiente de expansión térmica, mayor módulo de Young y mayor resistencia mecánica [2]. Para mejorar las condiciones de estos materiales y lograr mayor aplicabilidad industrial actualmente se intenta diseñar sistemas metal-cerámico empleando diversos métodos electroquímicos como la electropolimerización, la polimerización electroiniciada y la electrodeposición.

La mayor parte de los materiales orgánicos y minerales se pueden procesar por electrodeposición, siendo la mayor dificultad la selección de la suspensión

y el ajuste de las condiciones experimentales al sistema seleccionado. Esta suspensión debe ser estable y de determinadas características eléctricas. En este sentido el uso de suspensiones orgánicas tiene grandes ventajas, pues evita en gran medida los procesos electrolíticos que puedan afectar la homogeneidad y la contaminación del recubrimiento.

Todos los procesos electrolíticos para recubrir involucran el paso de corriente a través de una celda, la cual contiene un medio conductor bajo condiciones tales que el recubrimiento se depositará en uno de los electrodos.

En el proceso de electrodeposición, la pieza a recubrir se coloca dentro de un baño conductor y bajo un potencial electrolítico. Esto hace que sea recubierta con una película. La película comenzará a depositarse en la sección del electrodo más cercana al electrodo de polaridad opuesta. Si la capa formada ofrece una resistencia eléctrica más alta que el substrato metálico, la corriente buscará la menor resistencia y la electrodeposición se llevará a cabo en las áreas todavía no recubiertas, hasta que la superficie entera del substrato sea recubierta [4, 5].

Inicialmente el proceso de electrodeposición fue el anódico, después aparece el catódico que mejora los niveles de protección contra la corrosión. Estos se llevan a cabo en tres etapas: Primero, la formación de la capa límite. Una vez formada, el crecimiento de la película depende del número de equivalentes electroquímicos requeridos para neutralizar los grupos de iones solubilizantes, de la tensión y de

las características de la conducción de la capa. Por último la finalización del crecimiento; este fenómeno ocurre cuando la corriente que pasa a través del baño es cercana a cero debido a que el recubrimiento (película) aísla la pieza.

Los factores que normalmente se tienen en cuenta en el proceso de electrodeposición son pH, tensión, tiempo, agitación, corriente, temperatura, tipo de celda, tipo de solución, tipo de sustrato metálico y concentración de especies activas.

1.2 ELECTRÓLISIS

La utilización de la tecnología del recubrimiento electrolítico data de mediados del siglo XIX, apareciendo las primeras industrias electroquímicas en 1840 en Inglaterra y expandiéndose posteriormente por todo el mundo [22].

La formación electrolítica de un depósito metálico uniforme sobre otro material metálico con el objeto de protegerlo contra la corrosión, el desgaste o para mejorar su aspecto superficial, se conoce como galvanostegia; mientras que la electrólisis es el fenómeno en virtud del cual tiene lugar transformaciones químicas motivadas por la migración y descarga iónica de acuerdo con las leyes de Faraday. Los procesos electrolíticos se basan en la transferencia de electrones de un átomo a otro.

Una sustancia capaz de ser descompuesta mediante la electricidad, se conoce como electrolito y como tal es un medio conductor a través del cual la corriente efectúa cambios químicos. Usualmente la energía eléctrica se aplica a las soluciones electrolíticas mediante dos placas que conducen la electricidad sin llegar a descomponerse. Los cambios químicos originados por la corriente eléctrica tienen lugar dentro de la solución y más exactamente sobre la superficie sumergida de las placas.

La placa positiva dentro de la solución electrolítica, es decir la que se conecta al positivo de la fuente generadora de corriente eléctrica, se conoce como ánodo. Los ánodos pueden ser solubles o insolubles en el electrolito. Los ánodos insolubles se emplean cuando se desea descomponer un electrolito, separándolo en sus distintos componentes, sin agregar otro elemento. Estos ánodos están formados por elementos que no son solubles en la solución, fabricándose generalmente de platino o carbón. Los ánodos solubles se utilizan cuando se desea mantener el electrolito en su composición original, manteniendo en el electrolito la misma cantidad de material después de efectuado el trabajo [4, 5].

El electrodo que se conecta al polo negativo de la fuente generadora de electricidad, denominando cátodo, está formado por el objeto que se desea recubrir.

Los métodos por los cuales el operador puede cambiar la estructura del depósito son [5]: variación de las condiciones de deposición y alteración de la composición del baño. Las variables que se pueden estudiar en estos métodos son principalmente:

- La velocidad de deposición (densidad de corriente).
- El método y grado de agitación.
- La temperatura.

1.2.1 Influencia de la densidad de corriente.

En la mayoría de los metales los depósitos se consiguen aplicando pequeñas densidades de corriente; pero en la práctica se tiende a trabajar con las máximas densidades posibles para ahorrar tiempo y dinero. Si la densidad de corriente máxima posible se sobrepasa, la coherencia de los cristales se debilita y el brillo se reduce; también puede producirse recubrimientos esponjosos, especialmente en los bordes, puntas y esquinas, debido que en aquellos lugares se concentra la mayor densidad de corriente. Si la densidad de corriente límite se sobrepasa en el respectivo electrolito, los recubrimientos que se obtienen son ásperos, grumosos o dendríticos.

1.2.2 Influencia de la agitación del baño.

La agitación del baño facilita la difusión de los iones a través de la película catódica, lo que posibilita el empleo de mayores densidades de corriente sin que se llegue a producir perturbaciones en el aspecto exterior del depósito. Otra de sus ventajas es que barre las burbujas de gases, las cuales pueden causar malformaciones. En general, la agitación permite utilizar densidades de corriente mayores para producir depósitos de una cierta estructura y aumenta el límite de densidad de corriente para depósitos duros.

El inconveniente que presenta la agitación son los remolinos que se levantan del baño o la translación de lodos del ánodo al cátodo. Para mantener la claridad del electrolito, es usualmente necesario filtrar el electrolito o envolver los ánodos con fundas.

1.2.3 Influencia de la temperatura.

Una alta temperatura incrementa la movilidad de los iones metálicos, disminuye la viscosidad de la solución de modo tal que la película sobre el cátodo se reemplaza más fácilmente. Otras ventajas de usar temperaturas más elevadas son la reducción de las tensiones internas y una disminución de la tendencia del depósito a agrietarse.

Los depósitos lisos de grano fino, son producidos por soluciones intencionalmente calentadas, dado que a mayores temperaturas se permiten densidades de corriente mayores. La densidad de corriente tiene el efecto contrario a la elevación de la temperatura.

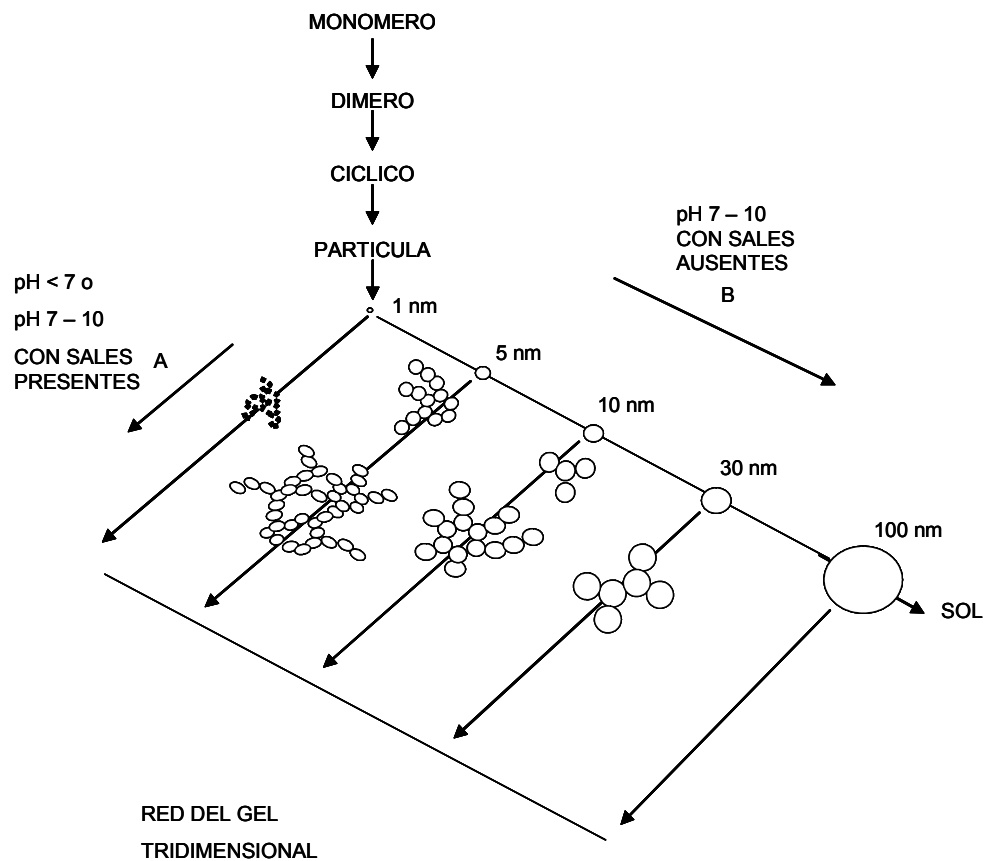
1.2.4 Influencia de los coloides.

Las sustancias coloidales han demostrado ser especialmente activas en su influencia sobre la estructura de los depósitos metálicos. Los coloides reciben en el baño, por absorción de iones, una carga eléctrica y se mueven bajo la influencia del campo eléctrico. La mayoría de los coloides orgánicos e inorgánicos producen el efecto de alisado y abrillantado en los depósitos metálicos.

1.2.5 Influencia del pH.

Si el valor del pH del baño alcanza el valor con el cual los hidróxidos metálicos forman grumos, no solo se enturbia la solución, sino que también aumentarán las combinaciones de óxidos e hidróxidos en el depósito; como consecuencia de que estos óxidos hidratados están finamente divididos, se producen durezas y asperezas que no pueden eliminarse con el pulido. En la Figura 1 se puede observar como varía el tamaño de las partículas con la variación del pH.

Figura 1. Variación del tamaño de partícula con el pH



Studies in surface and catalysis 93. Characterization and chemical modification of silica surface. p. 20.

1.3 OPERACIONES PREVIAS AL RECUBRIMIENTO

Antes de aplicar un depósito sobre un objeto, es de imperativa necesidad conferir a la superficie base una uniformidad que ha de ser esencial para la obtención de un buen acabado sobre la superficie del material depositado.

Para realizar el recubrimiento electrolítico es necesario prestar atención especial a la limpieza del objeto a recubrir ya sea de forma mecánica o química. La limpieza mecánica básicamente consiste en operaciones de esmerilado y pulido para dar a la superficie base uniformidad que ha de ser esencial para la obtención de un buen acabado sobre la superficie. Para ello se utilizan abrasivos como esmeril, granate y alúmina. La limpieza química se basa en diversas técnicas destinadas a disolver o arrastrar compuestos grasos.

Los métodos de preparación de superficies son extremadamente numerosos, variando en función del material base, de la suciedad que lo recubre y del grado de limpieza requerido [4, 5].

La preparación de la superficie consta de dos fases: El desengrasado que eliminará las materias primas de transformación y el decapado que disolverá los productos de la transformación.

El desengrasado se divide en dos grandes tipos: a) Los predesengrasados, que tienen por fin eliminar de las superficies la parte esencial de las grasas, sin llegar a su eliminación total y b) Los desengrasados finales, que eliminarán totalmente todo resto de grasa.

1.4 DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

El método de deposición electroforética (Electrophoretic deposition, EPD) o electrodeposición se basa en el movimiento de las partículas cargadas en un medio líquido, originado por un campo eléctrico aplicado sobre una suspensión coloidal estable [11]. Este fenómeno electrocinético está directamente relacionado con las propiedades electroquímicas superficiales que adquieren las partículas cuando se hallan inmersas en un medio líquido. En general, las partículas suspendidas en un líquido polar se cargan superficialmente.

Alrededor de la partícula cargada se crea una doble capa iónica según establece la teoría de Stern [11]. Esta teoría propone que la partícula cargada superficialmente genera un potencial superficial, debido a lo cual atrae iones de signo contrario o contraiones. Los contraiones rodean la partícula formando una monocapa fuertemente adherida a la superficie de la misma, que recibe el nombre de capa rígida. Alrededor de esta monocapa, se crea una nube de iones de ambos signos que forman la capa difusa, en la que la concentración de contraiones va decreciendo al ir aumentando la distancia a la superficie de la partícula.

Para asegurar un flujo uniforme de partículas y potencialmente depositables sobre un substrato se debe tener en cuenta:

- Que la suspensión sea suficientemente estable, dotando a las partículas de una elevada movilidad electrocinética, permitiendo la reproducibilidad y la optimización de los parámetros de procesamiento.
- Que el campo eléctrico creado en la suspensión sea homogéneo, en función de la geometría del sistema, y lo suficientemente elevado para hacer que las partículas se muevan en la dirección deseada, aplicando la densidad de corriente adecuada [11].

Para que las partículas se depositen formando una capa compacta con cohesión interna, la suspensión debe hacerse inestable en el entorno del electrodo. La pérdida de estabilidad se traduce en la disminución del espesor de la doble capa de las partículas que llegan al entorno del electrodo.

En la formación del depósito sobre el electrodo intervienen varios fenómenos paralelos. En relación con la suspensión propiamente dicha, la distorsión que sufre la doble capa al desplazarse la partícula en el líquido, el aumento del contenido en sólidos por acumulación de partículas cerca del electrodo y la reformación de las moléculas del electrolito y de los aditivos, son los principales responsables de la pérdida de estabilidad de la suspensión, por lo tanto de la formación del depósito.

En un sentido estricto, el mecanismo de deposición propiamente dicho se basa en la pérdida de estabilidad de la suspensión y en la formación de un depósito con

cohesión interna. La elección de un determinado sistema, como el tipo de electrodo utilizado (metálico, semiconductor, etc.) o el medio en el que se suspenden las partículas (orgánico o acuoso), puede dar lugar a varios mecanismos que favorezcan la descarga de la doble capa [11].

La EPD puede llevarse a cabo en condiciones potencioestáticas ó galvanostáticas. Las pruebas potencioestáticas se realizan aplicando un potencial constante al electrodo de trabajo y se mide la variación de la corriente con el tiempo. En estas circunstancias la formación de la capa puede generar un efecto resistivo en el sistema lo cual provoca una caída de la densidad de corriente con el tiempo frenando la velocidad de deposición e incluso llegando a detener el proceso. En consecuencia, la masa depositada deja de ser una función lineal del tiempo [9].

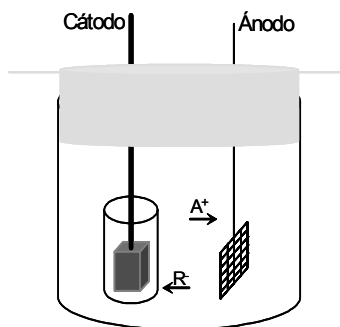
Los ensayos galvanostáticos ocurren cuando se aplica una corriente constante y se determina la variación del potencial con el tiempo. En estos casos también se puede producir un efecto resistivo en el sistema que se traduce en un aumento del potencial dado que la densidad de corriente no varía. Por otro lado si los valores de densidad de corriente son elevados se puede producir la descomposición electrolítica del medio y del sustrato afectando el recubrimiento y la estabilidad de la suspensión [9].

1.4.1 Electrodeposición anódica.

En este proceso la pieza de trabajo es el ánodo y las partículas a depositar tienen carga negativa. Cuando la corriente pasa a través del baño ellas emigran al ánodo. La Figura 2 presenta un esquema del proceso de EPD anódico.

El mecanismo de deposición de estos sistemas ha sido estudiado por diferentes autores y generalmente se acepta que la deposición toma lugar por el mecanismo de destrucción de carga. El proceso de deshidratación y compactación de la película es debido al transporte de iones y a la electro-ósmosis [22].

Figura 2. Diagrama del proceso de electrodeposición anódica

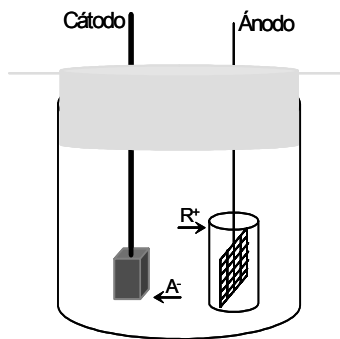


La EPD anódica presenta varios problemas: la superficie metálica se corroe mientras el recubrimiento está siendo aplicado y parte del substrato metálico llega a ser parte integral de la película.

1.4.2 Electrodeposición catódica.

En este tipo de EPD la pieza de trabajo es el cátodo y las partículas deben llevar carga positiva. La Figura 3 presenta un esquema del proceso de EPD catódica.

Figura 3. Diagrama del proceso de electrodeposición catódica

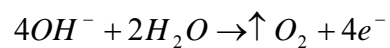
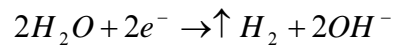


Mientras muchos investigadores afirman que no hay disolución del metal durante la EPD catódica, Murphy and Anderson [22] demostraron que la disolución si ocurre pero en una proporción mucho menor que en la anódica.

Sin embargo se observó un mejoramiento en el desempeño de la protección de la corrosión de las películas depositadas catódicamente. El contenido de material en la película es menor que en el anódico (2.5 – 14%). La capa límite alcalina puede permitir la reacción química con el metal.

1.4.3 Medios de suspensión.

Los medios de suspensión acuosa son preferibles, por su bajo costo en el procesamiento por EPD de materiales cerámicos. Sin embargo, se pueden presentar dificultades asociadas a la descomposición electroquímica del agua en los electrodos (electrólisis). Dependiendo de la polaridad del electrodo pueden ocurrir las siguientes reacciones:



La producción de H₂ en el cátodo y de O₂ en el ánodo provoca burbujas en los electrodos, los cuales puede dañar el depósito de forma irreversible.

Otros medios de suspensión utilizados son los solventes orgánicos. Estos medios presentan una constante dieléctrica baja disminuyendo el efecto de la electrólisis, por lo que se pueden obtener recubrimientos más homogéneos que en medios acuosos. Sin embargo, debido a su elevada resistividad, es necesario aplicar potenciales eléctricos relativamente altos, que pueden sobrepasar el potencial de casi cualquier metal, generando también problemas en los electrodos. Este problema consiste principalmente en la degradación del electrodo por efecto electroquímico, provocando el desprendimiento de iones metálicos, y por lo tanto, la posible contaminación del depósito o bien de la interfase depósito–substrato.

Además interfiere con el proceso de deposición reduciendo la eficiencia de la corriente. Dentro de este tipo de medios los más utilizados son el etanol y el isopropanol.

En la técnica EPD usualmente, se preparan suspensiones coloidales de bajo contenido en sólidos [17] (5% al 20% en peso, aunque excepcionalmente se ha utilizado hasta un 60%). En general, las partículas suspendidas como pigmentos, resinas, metales [9] (Al, Zn, Ni y Fe) y cerámicos (sílica) se cargan superficialmente de manera positiva en un líquido polar. En otras palabras la electrofóresis es un fenómeno electrocinético por el cual las partículas (con diámetros entre 1mm y 1nm) en suspensión en un medio líquido (coloide estable) migran hacia el electrodo de signo contrario al de su carga superficial mediante la aplicación de un campo eléctrico.

1.5 PROCESO SOL – GEL

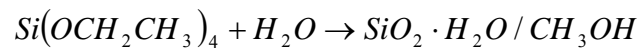
El proceso sol–gel implica la transición de un sistema de un líquido “sol” (solución coloidal de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para mantenerse en suspensión gracias al movimiento Browniano), en una fase sólida tipo “gel” (sólido consistente en dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida).

Los materiales usados en la preparación del “sol” son sales inorgánicas de un metal o compuestos orgánicos de un metal tales como los alcóxidos. En un proceso típico de sol–gel, el precursor se sujeta a una serie de reacciones de hidrólisis para formar una suspensión coloidal (sol); generalmente se utiliza un ácido o una base como catalizadores para ayudar a la formación de partículas sólidas en un líquido (solvente orgánico acuoso). Las partículas sólidas son tan pequeñas (1 – 1,000nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones son dominadas principalmente por las fuerzas de van der Waals.

Se puede distinguir entre sol–gel en fase acuosa (precursores ionizados) y el sol–gel en fase orgánica a partir de alcóxidos de un metal (precursores no ionizados), siendo estos los más utilizados debido a que reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción se denomina hidrólisis. Adicionalmente dos moléculas de reactivo parcialmente hidrolizadas (monómeros), pueden unirse mediante una reacción de condensación. Si los monómeros pueden formar más de dos enlaces no hay límite en el tamaño de la molécula que puede constituirse, de manera que si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas excediéndose a través de toda la solución, se forma el gel.

La ruta sol–gel es la técnica más usada para preparar las partículas de sílica suspendidas en diversos líquidos. Como precursores se utilizan silicato de sodio o alcoxisilanos ($\text{Si}(\text{OR})_4$) [24] como se ve en la reacción. La hidrólisis y la condensación ocurren simultáneamente en soluciones acuosas. Por condensación

se forman las partículas de siloxano de tamaño estable; la reacción de condensación puede ser influenciada por la adición de un electrolito o por cambios en el pH. Al controlar ambos factores se puede favorecer el crecimiento de las partículas, lo cual está acompañado por el incremento de la viscosidad del medio.



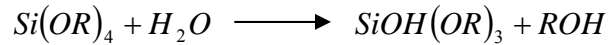
La estructura del hidrogel o alcogel (según el solvente empleado) se controla por la temperatura, el pH del medio, la naturaleza del solvente, la naturaleza del electrolito adicionado y el tipo de sal precursora o alcóxido.

1.5.1 Preparación del sol-gel.

1.5.1.1 Hidrólisis de alcosexilanos.

La fórmula general de los alcosexilanos es $Si(OR)_4$. En la mayoría de los casos el grupo orgánico R es un metil o un etil. Debido a que los alcosexilanos no son miscibles en agua, se utilizan alcoholes como agentes homogenizantes. Sin embargo los alcóxidos se pueden preparar desde mezclas alcóxidos-agua con adición de un solvente. El alcohol producido como un subproducto de la reacción

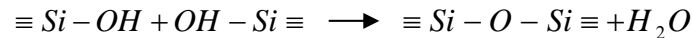
de hidrólisis es suficiente para homogenizar la fase inicial del sistema preparado [30].



La hidrólisis ocurre de forma rápida y completa pudiéndose emplear un ácido o una base como catalizador. En ambos casos la reacción ocurre por ataque nucleofílico del oxígeno del agua al átomo de silicio. En la Figura 4 se puede observar la variación de la velocidad relativa de hidrólisis y condensación con respecto al pH.

1.5.1.2 Condensación.

Las moléculas del ácido silícico se condensan para formar enlaces siloxano con relación al agua.



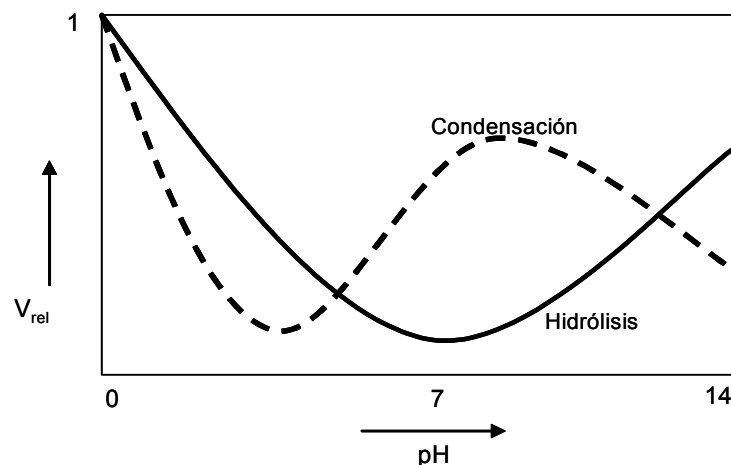
La condensación también puede proceder por la reacción del alcóxilano con un grupo silanol, produciendo un alcohol.



La condensación se puede catalizar con ácido o base. La reacción se realiza completamente en solventes próticos, mientras en solventes apróticos no hay equilibrio.

Suspensiones coloidales de esferas sólidas de sílica son preparadas por el método Stöber. Este método consiste en la condensación del tetraetilortosilicato (TEOS) en solución alcohólica de agua y amoníaco. El crecimiento de las partículas tiene una razón limitada por la producción de moléculas monoméricas hidrolizadas. Esto envuelve una superficie de condensación de monómeros y oligómeros, mientras la agregación de partículas está sólo ocurriendo en el estado cercano de la condensación.

Figura 4. Variación de la velocidad relativa de hidrólisis y condensación con el pH



ANGARIRTA, Henny. ARIAS, Jorge. Obtención de Aerogeles de Sílica mediante secado supercrítico con CO_2 . Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2003; pág. 15.

Cuando el sol se estabiliza, se obtiene un gel, el cual debe ser secado y tratado mecánica y térmicamente según el producto deseado. En este estudio el paso de gelificación es omitido debido a que la viscosidad del sol aumenta rápidamente disminuyendo el flujo de corriente a través de la solución afectando así el proceso de electrodeposición.

1.5.2 Ventajas del proceso sol–gel.

La obtención de recubrimientos por sol–gel presenta una serie de ventajas respecto de otros métodos de deposición por capas, entre los que se destacan:

- Muy baja porosidad remanente debido a las bajas temperaturas de sinterización.
- Uniformidad en la distribución del tamaño de partículas debido al grado de homogeneidad de la mezcla de los precursores y de la microestructura.
- Una excelente adhesión al sustrato.
- Posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.

- Además la posibilidad de incorporar moléculas orgánicas en la estructura de la capa (recubrimientos híbridos) permite tanto dotar a las mismas de una mayor flexibilidad, hidrofobicidad, etc., como obtener espesores críticos (máximo espesor libre de fisura) significativamente mayores que los obtenidos para las composiciones inorgánicas correspondientes.

- Permite controlar la pureza de los reactivos, el grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura.

Otra innovación importante consiste en poder preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad, que no siempre se pueden conseguir por los métodos tradicionales. Un ejemplo de ello es el aerogel empleado en el espacio para capturar polvo estelar y el xerogel utilizado como matriz en biosensores y en los materiales del láser de la alta energía.

Sin embargo, el procesamiento vía sol-gel de óxidos mixtos debe ser particularmente cuidadoso. Para la obtención de un sistema homogéneo, las velocidades de hidrólisis de los distintos precursores deben ser equivalentes. En el caso particular de los precursores de SiO_2 (específicamente alcóxidos y alquilalcóxidos de Si) la velocidad de hidrólisis es muy inferior a la que presentan los alcóxidos de otros metales. Sin embargo es posible controlar la reactividad de los alcóxidos mediante la modificación de grupos alquílicos utilizando solventes no alcohólicos o bien empleando agentes complejantes.

1.5.3 Empleo del proceso sol–gel.

El empleo para los productos sol–gel es elevado. Una de las áreas de aplicación más importante está en la fabricación de capas y películas finas utilizadas en componentes y dispositivos electrónicos, ópticos y electro-ópticos, tales como condensadores, dispositivos de memoria, y detectores IR. Las capas antirreflejos también se utilizan en automotores y aplicaciones arquitectónicas. Las capas protectoras y decorativas están aun bajo investigación.

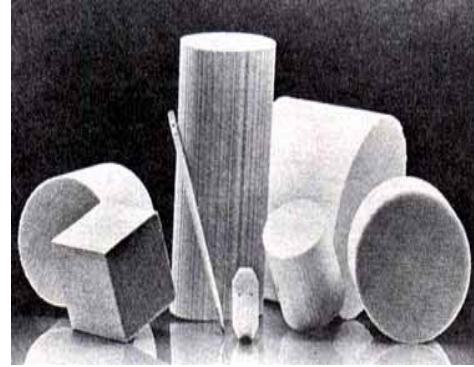
Los híbridos inorgánicos y orgánicos están en el desarrollo para lentes, los filtros ópticos, los sensores químicos, los láser, entre otros. Las membranas para procesos de separación y de la filtración también se están investigando, así como catalizadores. Más recientemente los usos en biotecnología han sido extensamente estudiados, las aplicaciones incluyen pruebas ambientales, transformación de alimentos, etc.

1.6 MONOLITOS

Los monolitos (Figura 5) son catalizadores formados por estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales en su interior. Estos se clasifican en:

- Monolitos de canales paralelos
- Monolitos tipo espuma en las cuales los canales internos están entrecruzados y distribuidos al azar.

Figura 5. Monolitos



Al comparar los monolitos con los catalizadores convencionales, se comprueba que además de poseer una estructura compacta que facilita su manejo permite libertad de orientación en el reactor y reduce sensiblemente los problemas de atrición de los catalizadores granulares. Las principales propiedades de los monolitos son:

- Pequeñas caídas de presión
- Flujo de reactivos alto y uniforme
- Reducción de limitaciones causadas por transferencia de materia
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos
- Bajos tiempos de contacto.

Los monolitos, en el campo de la catálisis [16], son utilizados principalmente en procesos de depuración de gases procedentes de automóviles y de centrales térmicas. Con respecto a procesos de absorción, los monolitos de carbón activado son cada vez más empleados en procesos de depuración de gases y en la recuperación de disolventes orgánicos.

En el caso de los monolitos de sílica, los cuales se han utilizado en la síntesis de cetenas a partir de ácido carboxílico, específicamente Martínez [23] ha reportado que ácidos carboxílicos de bajo peso molecular se deshidratan catalíticamente a altas temperaturas (aproximadamente entre 773 – 873K) en presencia de monolitos de sílica.

La idea de crear los sistemas de sílica soportados en mallas metálicas, surgió a partir de inconvenientes que presentan los monolitos de sílica pura en la reacción de síntesis de cetenas. En esta reacción se observa que los monolitos provocan gradientes de temperatura radial y axial (aproximadamente 10 – 20K). Con el sistema de mallas metálicas recubiertas con sílica se espera obtener una distribución de temperatura más homogénea, controlar el tiempo de contacto y aumentar el área de transferencia.

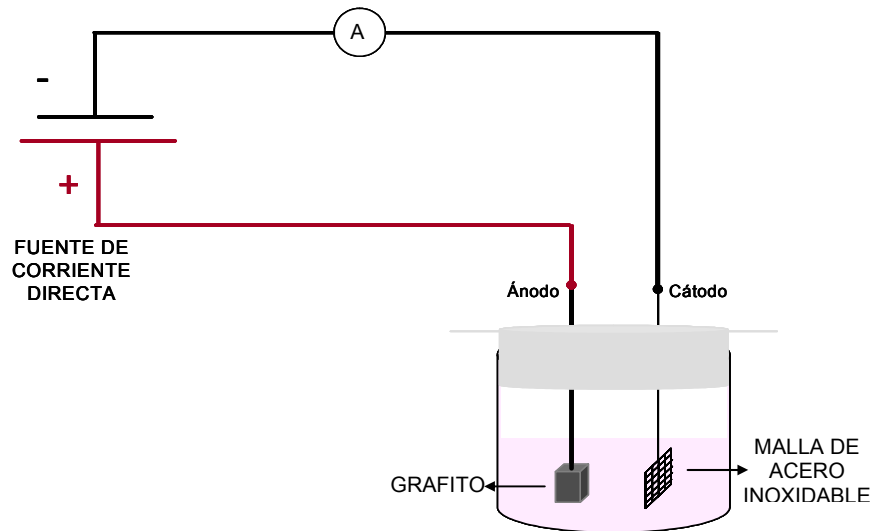
2. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de esta investigación se procedió de la siguiente forma:

2.1 DISEÑO Y MONTAJE DEL EQUIPO

La celda de electrodeposición consiste en un recipiente en el que se introduce la suspensión sol-gel y los electrodos. Se utilizó un vaso de precipitado de vidrio de 100 ml con el fin de reducir el consumo de los reactivos. Se utilizaron dos electrodos: una barra de grafito como ánodo y una malla de acero inoxidable AISI 304 como cátodo. Los electrodos están sujetos mecánicamente a una lámina de icopor y con una separación de 2 cm. entre los electrodos de manera que se mantenga constante la geometría del sistema (Anexo 1). De esta forma se asegura una intensidad de campo eléctrico constante con una distribución homogénea en el volumen de suspensión que se encuentra entre ambos electrodos. En la Figura 6 se muestra un esquema general del montaje del proceso de electrodeposición de sílica sobre una malla de acero inoxidable.

Figura 6. Esquema del montaje de electrodeposición de sílica sobre una malla de acero inoxidable



Adicionalmente se utilizó una fuente de tensión (Anexo 2) que mantiene las condiciones eléctricas del proceso, una plancha de calentamiento con agitación magnética (Schott) que permite agitar y variar la temperatura, un agitador magnético recubierto con teflón de $\frac{3}{8}$ de pulgada para evitar la posible sedimentación de partículas por acción de la gravedad y un multímetro (MODEL) para reportar la corriente y la tensión durante el proceso de electrodeposición. Las especificaciones de los equipos utilizados son reportadas en el Anexo 2.

2.2 PREPARACIÓN DEL SOL-GEL

El solvente utilizado fue etanol (EtOH, C₂H₅OH, absoluto, Merck) y el precursor fue el ortosilicato de tetraetilo (TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄, 98% de pureza, Aldrich). Como catalizador se utilizó hidróxido de amonio (NH₄OH, 23% de pureza Merck) y ácido nítrico (HNO₃, 90% de pureza Merck). Como surfactante se empleó sulfato dodecílico de sodio (sodium dodecyl sulfate, SDS, CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, 99% de pureza, Merck) para prevenir la disolución anódica del acero. La preparación se llevó a cabo con soporte en la literatura [1, 2, 4, 8] junto con modificaciones propias.

Las relaciones molares de $\frac{H_2O}{TEOS}$ y $\frac{ETANOL}{TEOS}$ fueron seleccionadas siguiendo las recomendaciones de Ocaña y Col. [8] y el volumen empleado de catalizador se seleccionó según el pH de la solución. Las relaciones molares utilizadas para la formación del gel se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la preparación del sol-gel

SUSTANCIA	FUNCION	RELACION MOLAR (SUSTANCIA / TEOS)
TEOS	Precursor alcóxido	1
EtOH	Solvente	7.7
Agua	Reactivo	4

SUSTANCIA	FUNCION	RELACION MOLAR (SUSTANCIA / TEOS)
NH ₃ OH	Catalizador	–
HNO ₃	Catalizador	–
SDS	Surfactante	0.066

El sol de sílica se preparó en dos pasos utilizando un vaso de precipitado de vidrio de 100 ml; en el primer paso se mezcló 55 ml de etanol, 13 ml de agua y 0.4 g de SDS agitándose magnéticamente durante 15 minutos con un agitador Schott a 350 rpm. En el segundo paso se adicionó a la solución 6 ml de TEOS y se ajustó el pH primero con amoníaco y luego con ácido nítrico de manera independiente con un medidor de pH Schott. Esta solución se agitó magnéticamente durante 15 minutos a 350 rpm. Luego se dejó reposar durante 10 minutos, en un recipiente cuidadosamente sellado para evitar la evaporación del etanol.

2.3 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA SOLUCIÓN

Preparada la solución sol–gel se midió el potencial de equilibrio de la solución con el medidor de pH Schott, encontrándose valores entre -120 y -130 milivoltios. Posteriormente se realizaron pruebas de tensión para establecer el rango de trabajo. Estas pruebas consistían en variar la tensión del proceso, observando los

cambios ocurridos en la solución y el recubrimiento obtenido en un intervalo de tiempo entre 0 – 25 minutos; con estos ensayos se encontró un rango de 3 – 9 voltios. El valor óptimo de la tensión de trabajo se fijó en 7 voltios por ser este el que presentaba mayor masa adherida en menor tiempo de deposición.

Para establecer el pH de la solución se hicieron pruebas preliminares. Se seleccionó el medio básico en un rango de 8 – 9.8 estableciéndose el valor óptimo en 9, por ser este el que permitía observar una mejor adherencia y un menor tiempo de deposición, debido a que la etapa predominante durante la electrodeposición es la hidrólisis, resultando geles coloidales de partículas y poros grandes.

Se fijó la distancia entre electrodos en 2 cm. conforme a lo sugerido en la literatura [9]. La concentración de la solución no fue variada y la agitación se mantuvo constante para evitar la sedimentación de partículas durante la realización de las diferentes pruebas.

2.4 PREPARACIÓN Y ADECUACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Las mallas de acero inoxidable AISI 304 (Tabla 2) fueron cortadas en forma de paleta con un área total aproximada de trabajo de 21.78 cm² como se muestra en la Figura 7. Las mallas se sometieron inicialmente a un tratamiento de limpieza para disolver los compuestos grasos. Este procedimiento se llevó a cabo en los

siguientes pasos: a) Se desengrasaron con una solución de agua destilada y detergente comercial (10 g/L) durante 12 horas, friccionándolas con un cepillo. b) Se sometieron a ultrasonido (Ultrasonic LC 30H) en una solución alcalina de soda cáustica (20 g/L) por un periodo de 30 minutos y se enjuagaron posteriormente con agua destilada. c) Después del tratamiento alcalino se mantuvieron sumergidas en agua destilada en un recipiente sellado hasta el momento del secado. d) Por último se secaron en un horno durante 15 minutos.

Figura 7. Esquema de la malla de acero inoxidable en forma de paleta

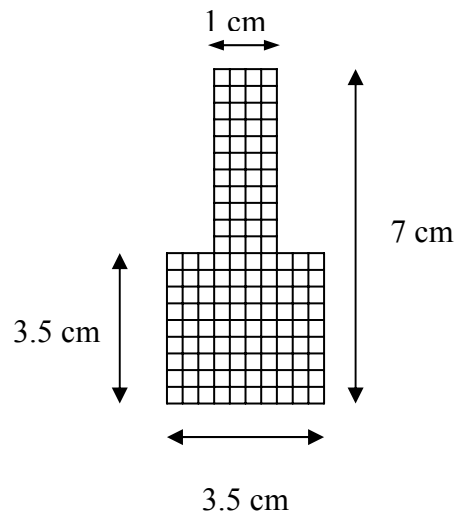


Tabla 2. Especificaciones del cátodo (malla de acero inoxidable)

PROPIEDAD	VALOR
Mesh	30
Tipo de acero	AISI 304
Diámetro de hilo	0.55 mm.
Abertura	1.25 mm.

Los ánodos de grafito empleados fueron cortados en dos geometrías, una cuadrada y otra circular, tratando de mantener la misma área superficial promedio como se representa en la Figura 8. Para permitir el contacto eléctrico entre la fuente y el grafito se empleó un alambre de cobre de $\frac{3}{8}$ de pulgada aislado, el cual se unió por medio de una rosca al grafito. Los ánodos fueron sometidos a un tratamiento de limpieza basado en la disolución de compuestos grasos. Este procedimiento se realizó en los siguientes pasos: a) Se desengrasaron en una solución jabonosa (10g/L) durante 30 minutos. b) Se sometieron a ultrasonido (Ultrasonic LC 30H) en agua destilada por un periodo de 15 minutos y se enjuagaron con agua destilada. c) Por último se secaron bajo condiciones ambientales de temperatura (25 °C) y presión (0.895 atm).

A pesar del tratamiento de limpieza al cual fueron sometidos, los ánodos desprendían pequeñas partículas de carbón, por lo que se hizo necesario cubrirlos con fundas de interlón. Anexo 1.

Figura 8. Esquema de los electrodos de grafito utilizados como ánodos



2.5 EJECUCIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES

Durante el proceso de electrodeposición se realizaron diferentes pruebas manipulando el tiempo de deposición, la temperatura y la corriente manteniendo constante la concentración del sol, el pH, la tensión aplicada, la distancia entre electrodos y la agitación. Después del período de deposición las mallas se sometieron a envejecimiento en una solución agua-etanol (50:50) durante 10 horas, con el fin de mejorar la estructura del recubrimiento. Una vez finalizado la etapa de envejecimiento, las mallas fueron secadas bajo condiciones ambientales de presión y temperatura durante 12 horas. Secas las mallas se procedió a

pesarlas y a realizar los respectivos análisis de caracterización. Los rangos de trabajo de las variables son referenciadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Rangos de trabajo de las variables seleccionadas

VARIABLE	RANGO DE TRABAJO
Tiempo	0 – 25 min.
Temperatura	28 – 44 °C
Corriente	16 – 56 mA

2.5.1 Cantidad de masa de SiO₂ depositada.

Se realizaron pruebas independientes de deposición para cada una de las variables tomadas como referencia dentro de los rangos de trabajo establecidos; es decir para cada tiempo y cada temperatura se preparaba una solución nueva.

Para el estudio de la cantidad de masa de SiO₂ depositada sobre mallas de acero inoxidable los experimentos se realizaron en dos fases, en la primera se obtuvo la masa depositada vs. tiempo a tres niveles diferentes de temperatura (30, 35 y 40 °C). En la segunda fase se obtuvo la masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, resistencia externa de 100Ω y resistencia externa de 200Ω).

La Figura 9 muestra el montaje utilizado para las pruebas de deposición de SiO_2 sobre mallas de acero inoxidable sin resistencia externa conectada al circuito. Para la variación de la corriente se utilizaron resistencias externas (100Ω y 200Ω) conectadas al circuito, los montajes correspondientes se exponen en las Figuras 9 y 10.

Figura 9. Esquema del circuito empleado para la electrodeposición utilizando una resistencia externa de 100Ω

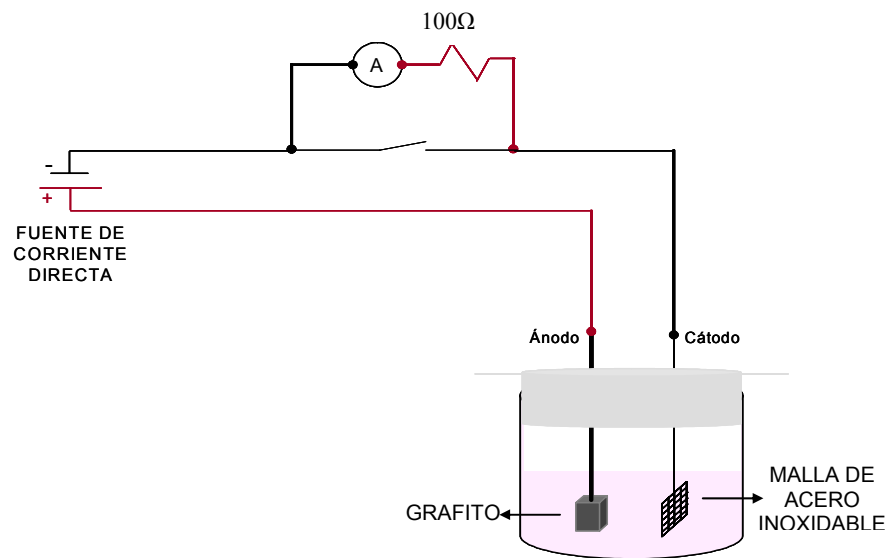
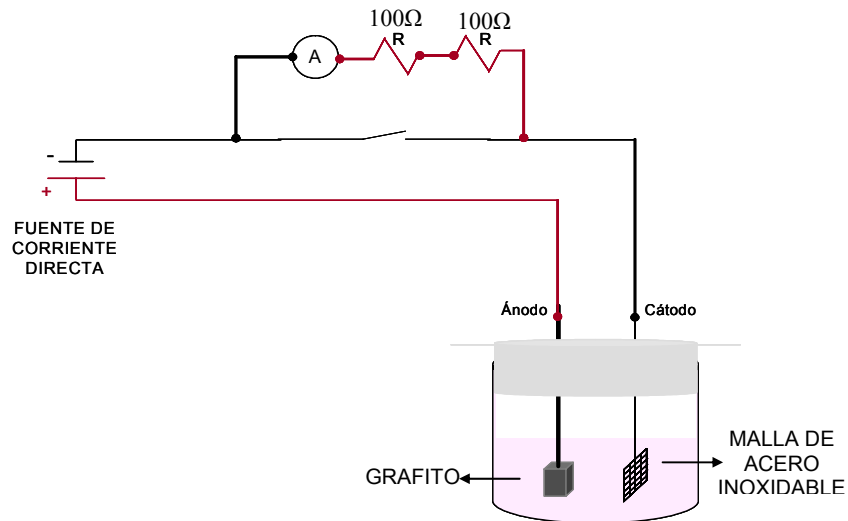


Figura 10. Esquema del circuito empleado para la electrodeposición utilizando dos resistencias externas de 100Ω en serie



Una vez terminadas las fases mencionadas anteriormente, las mallas se conservaron en la solución de envejecimiento por un periodo de 10 horas y posteriormente se secaron a condiciones ambientales de temperatura y presión. Por último se obtiene la masa depositada por diferencia entre el peso de la malla sin recubrimiento y el peso de la malla después de haber sido sometida a EPD.

2.5.2 Cinética de electrodeposición.

Los ensayos de EPD para evaluar la cinética fueron desarrollados a diferentes temperaturas y tiempos de deposición manteniendo las condiciones establecidas en la preparación del sol, corriente y la geometría del sistema. Cada prueba se

desarrolló de forma independiente, de modo que para cada tiempo de deposición y cada temperatura se preparó soluciones nuevas. Estos ensayos se realizaron ascendentemente para los valores de las dos variables dentro de los rangos de trabajo indicados en la Tabla 3.

Por último se realizó un análisis de la temperatura y la corriente en cada sistema, es decir, entre el circuito sin resistencia y los dos circuitos que fueron modificados con resistencias de 100Ω y 200Ω para saber como se comportaban dichas variables al interactuar simultáneamente durante el proceso de electrodeposición.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

Las mallas se sometieron a ensayos de adherencia, microscopia óptica y calcinación para determinar la resistencia mecánica, la homogeneidad y la resistencia térmica del recubrimiento.

2.6.1 Adherencia.

Los ensayos de adherencia se efectuaron sometiendo la malla metálica depositada con sílica a esfuerzo físico–mecánico (impacto), para este análisis se dejó caer la malla recubierta sobre una superficie plana a una altura aproximada de 30 cm. luego se procedió a pesar la malla recubierta y por diferencia de peso se determinó la cantidad perdida.

2.6.2 Microscopia óptica.

Para observar la homogeneidad del recubrimiento se observaron y se tomaron fotografías a las mallas usando un microscopio Leica. Estas fotos fueron la pauta para clasificar las que presentaban menor área sin electrodepositar, sin aglomeraciones puntuales y sin fisuras.

2.6.3 Calcinación.

La prueba de calcinación se realizó a las mallas clasificadas según los análisis anteriores. Éstas se introdujeron en un horno a 500 °C durante 3 horas, finalizadas las 3 horas, las mallas se dejaron enfriar y se pesaron para evaluar el efecto de la temperatura sobre la resistencia mecánica y térmica del recubrimiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ESTUDIO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE SiO_2 EN FUNCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO (TEMPERATURA, TIEMPO Y CORRIENTE)

Para el estudio de la cantidad de masa de SiO_2 depositada sobre mallas de acero inoxidable el análisis de los experimentos se realizó en dos grupos principales, en el primer grupo se analizó la masa depositada vs. tiempo a tres niveles diferentes de temperatura (30, 35 y 40 °C). Las variables del primer grupo se muestran en la sección 3.1.1. En el segundo grupo se analizó la masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia, resistencia de 100 Ω y resistencia de 200 Ω). Las variables de éste grupo se muestran en la sección 3.1.2.

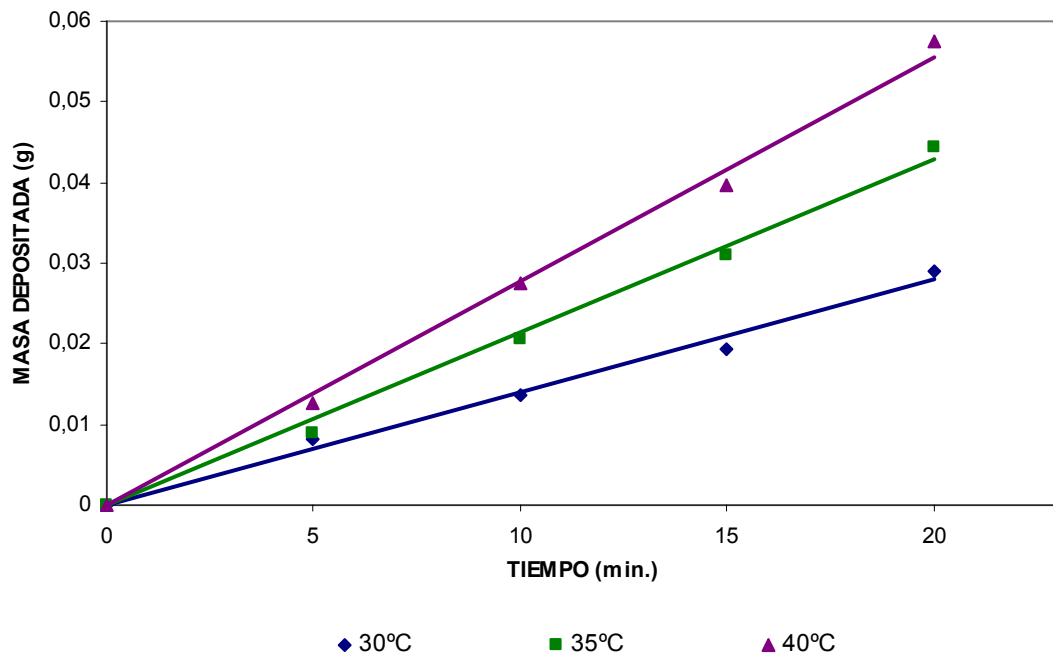
3.1.1 Masa depositada vs. tiempo a tres niveles diferentes de temperatura (30, 35 y 40°C).

3.1.1.1 Cantidad masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) sin resistencia externa.

Se realizaron pruebas de deposición de SiO_2 variando la temperatura

(28 – 44 °C) y el tiempo de deposición (5 – 20 minutos), manteniendo la tensión y la concentración constante para el sistema que se muestra en la Figura 6. La representación gráfica de los datos experimentales obtenidos se muestra en la Figura 11.

Figura 11. Masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) sin resistencia externa



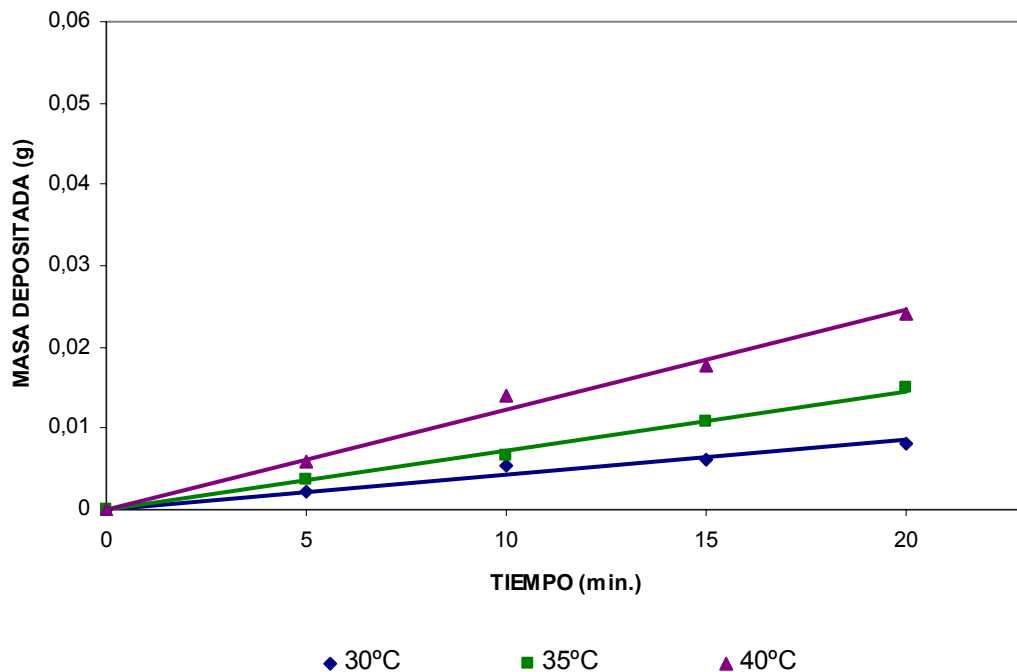
En la figura 11 se observa que la cantidad de masa depositada de SiO₂ para un sistema sin resistencia externa, variando la temperatura y el tiempo de deposición sigue un comportamiento lineal con respecto al tiempo, a mayor temperatura y

tiempo de deposición la pendiente tiende a aumentar por lo tanto la cantidad de masa depositada de SiO_2 sobre la malla de acero inoxidable.

3.1.1.2 Cantidad masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 100Ω conectada al circuito.

Se interrumpió el circuito original con una resistencia de 100Ω para variar la corriente, como se ve en la Figura 9. Los datos obtenidos durante la experimentación se representan en la Figura 12.

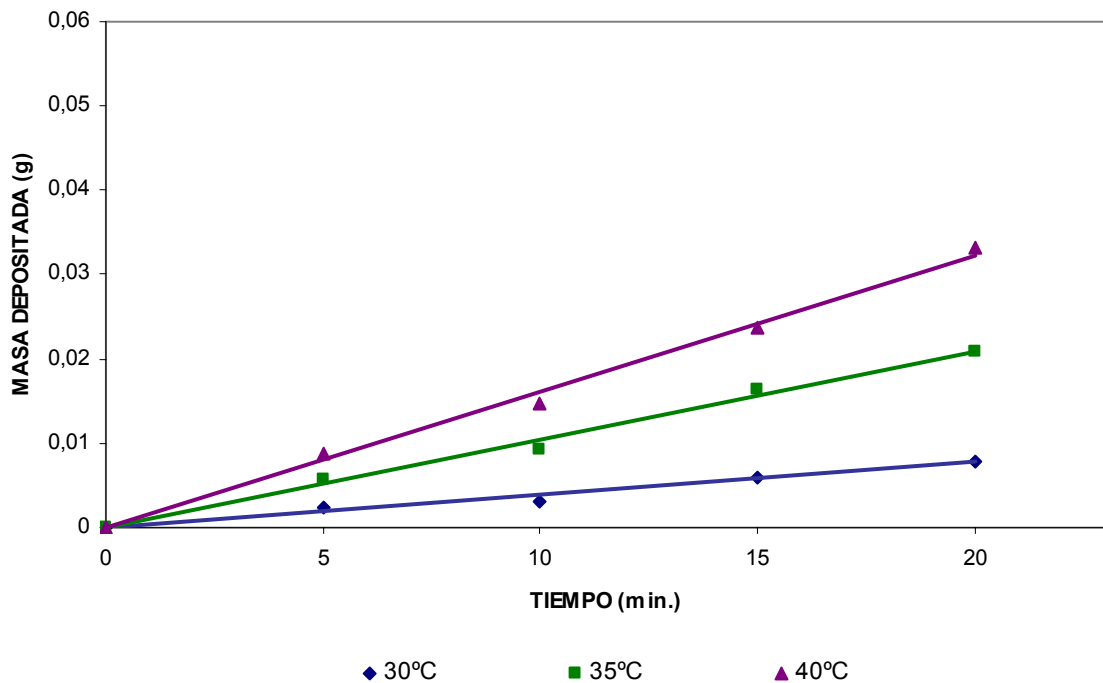
Figura 12. Masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con una resistencia externa de 100Ω



3.1.1.3 Cantidad masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 200Ω conectada al circuito.

Se interrumpió el circuito con dos resistencias de 100Ω conectadas en serie como se puede ver en la Figura 10. La figura 13 representa los datos experimentales de las pruebas realizadas.

Figura 13. Masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con una resistencia externa de 200Ω



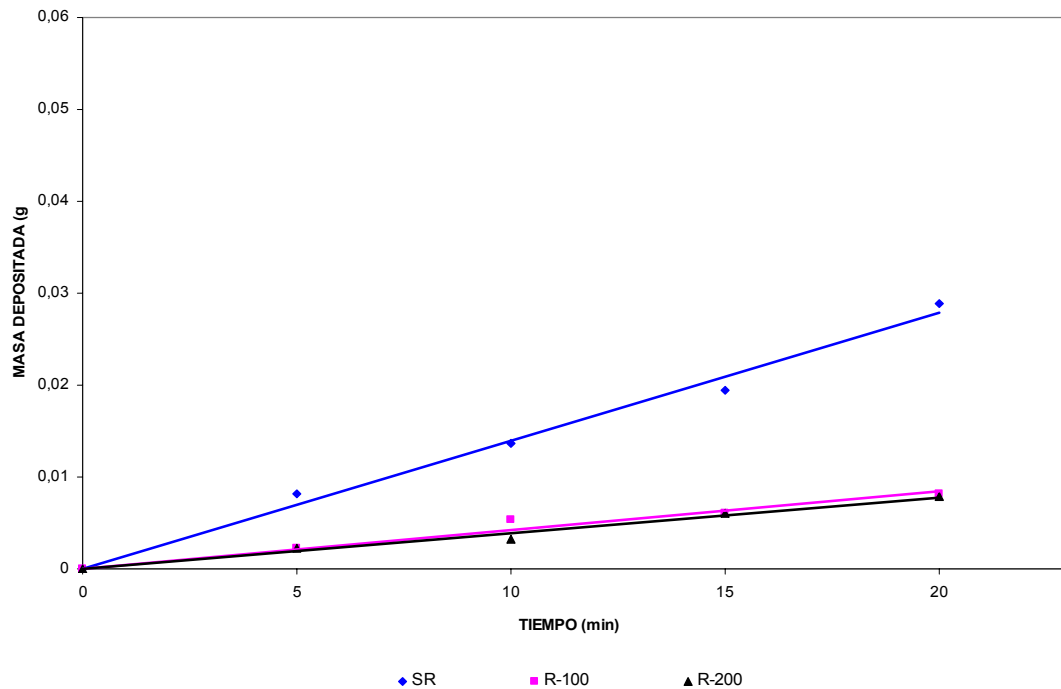
En las Figuras 12 y 13 se observa que la cantidad de masa depositada de SiO_2 sobre mallas de acero inoxidable con presencia de resistencias externas, presenta una tendencia lineal con respecto al tiempo similar a la presentada por la experimentación sin resistencia externa, aunque las pendientes de las Figuras 12 y 13 son menores con respecto a la Figura 11, evidenciando una menor masa depositada de SiO_2 para los sistemas en los cuales se emplean resistencias externas.

3.1.2 Masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω).

3.1.2.1 Masa depositada de SiO_2 vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 30°C .

En la Figura 14 se muestra la influencia de la corriente sobre depósito de SiO_2 a 30°C .

Figura 14. Masa depositada de SiO₂ vs. Tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 30°C

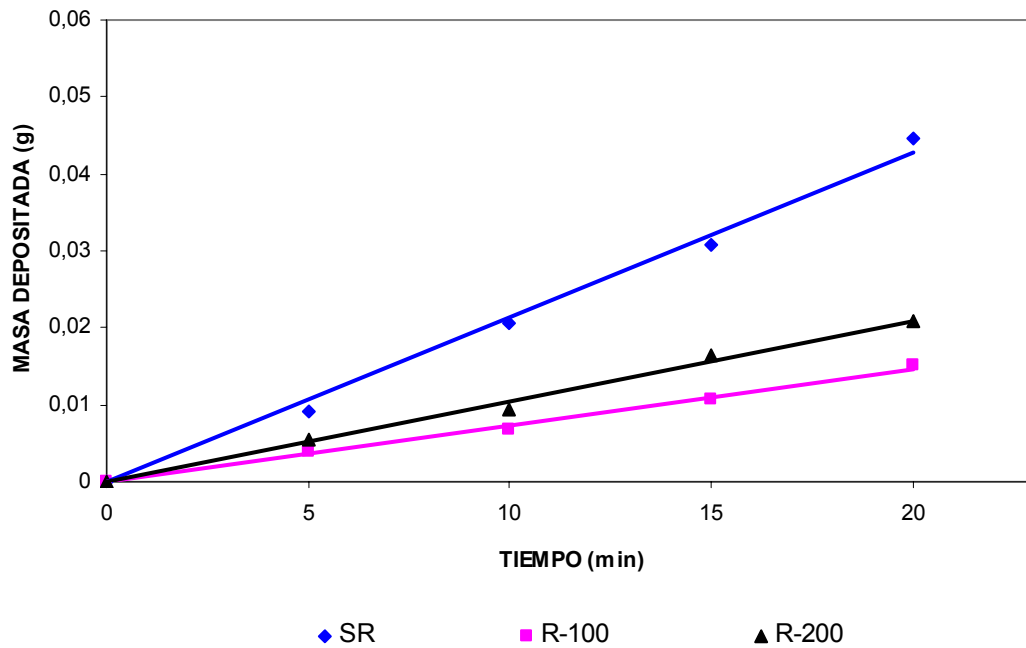


SR = Sistema sin resistencias externas, R-100 = Sistema con una resistencia externa de 100Ω, R-200 = Sistema con una resistencia externa de 200Ω.

3.1.2.2 Masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 35 °C.

En la Figura 15 se muestra la influencia de la corriente sobre depósito de SiO₂ a 35 °C.

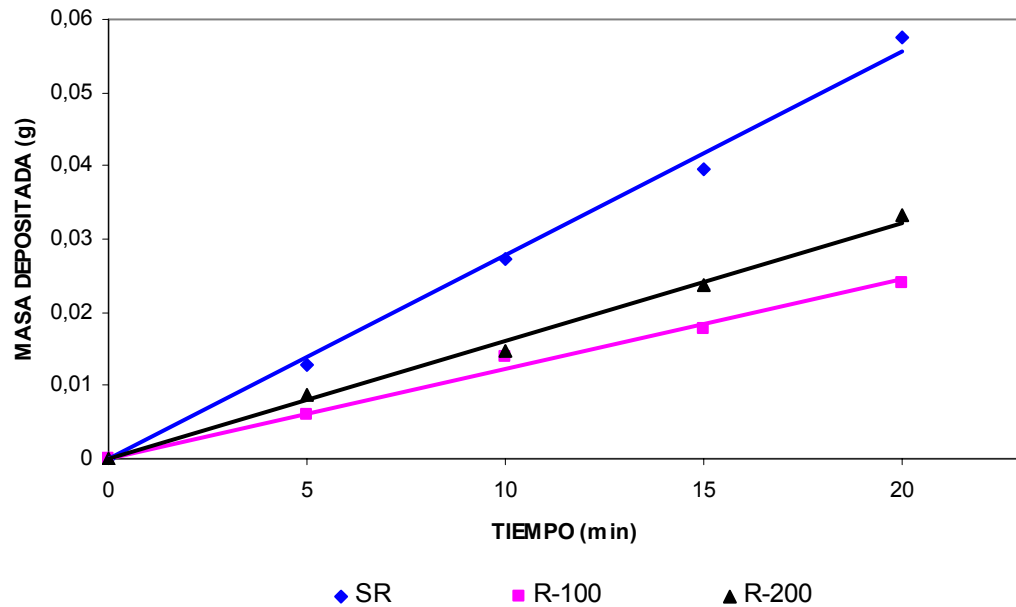
Figura 15. Masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 35 °C



3.1.2.3 Masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 40 °C.

En la Figura 16 se muestra la influencia de la corriente sobre depósito de SiO₂ a 40 °C.

Figura 16. Masa depositada de SiO₂ vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencias externas de 100Ω y 200Ω) a 40 °C



En las Figuras 14, 15 y 16 se observa el comportamiento de los datos reportados analizados a temperatura constante, este análisis demuestra un comportamiento lineal de los datos obtenidos, vemos que a las tres temperaturas de trabajo el sistema sin resistencia externa presenta una mayor pendiente y por lo tanto una mayor cantidad de masa depositada.

El rango de trabajo donde se observó una mayor masa depositada fue a una temperatura de 40 °C, tiempo de deposición 20 minutos y para sistemas sin resistencias, esto debido a que al aumentar la temperatura se incrementa el

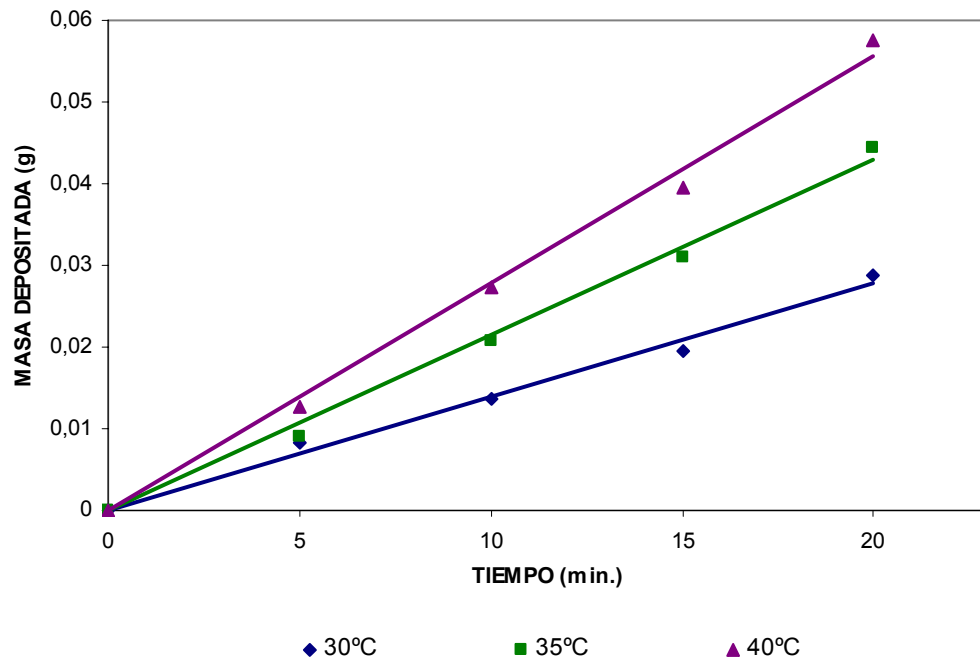
movimiento de las partículas provocando una deposición más rápida y permitiendo que se adhiriera más masa en los mismos rangos de trabajo.

3.2 CINÉTICA DE ELECTRODEPOSICIÓN DEL PROCESO

Se observó la evolución de la masa depositada con el tiempo manteniendo la tensión, la concentración, el pH, la agitación y la distancia entre electrodos constantes. Las variables que se tomaron en cuenta para evaluar la cinética de deposición fueron la temperatura y el tiempo, como se mencionó anteriormente.

La Figura 17 presenta los resultados para la masa de SiO_2 depositada sobre la malla de acero inoxidable como función del tiempo de deposición y de la temperatura. Estos experimentos se hicieron aproximadamente a corriente constante (la variación de la corriente con respecto a cada temperatura se muestran en el Anexo 3) y sin resistencia externa.

Figura 17. Cinética de deposición a corriente constante y temperatura variable



La Figura 17 muestra un comportamiento lineal con respecto al tiempo para la electrodeposición del SiO_2 en los intervalos de tiempo y temperaturas utilizados. Se observa además que a medida que se incrementa la temperatura la pendiente de la masa depositada aumenta.

La Figura 18 y 19 presentan los resultados de la cinética para la deposición de SiO_2 sobre mallas de acero inoxidable utilizando resistencias externas de 100Ω y 200Ω respectivamente. Estos experimentos también se realizaron a corriente aproximadamente constante (la variación de la corriente con respecto a cada temperatura de cada circuito se muestran en el Anexo 3).

Figura 18. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia externa de 100Ω

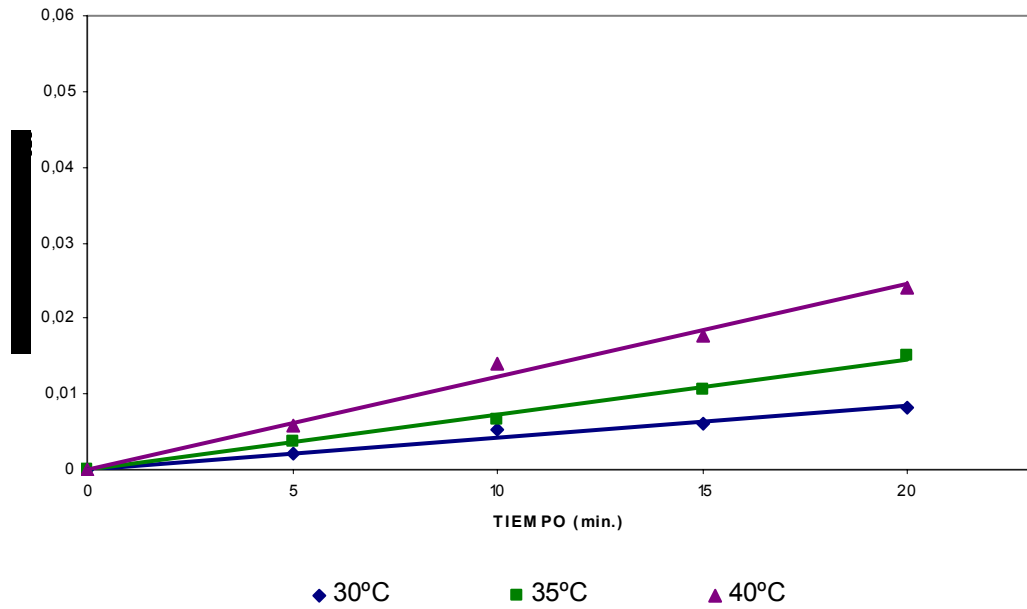
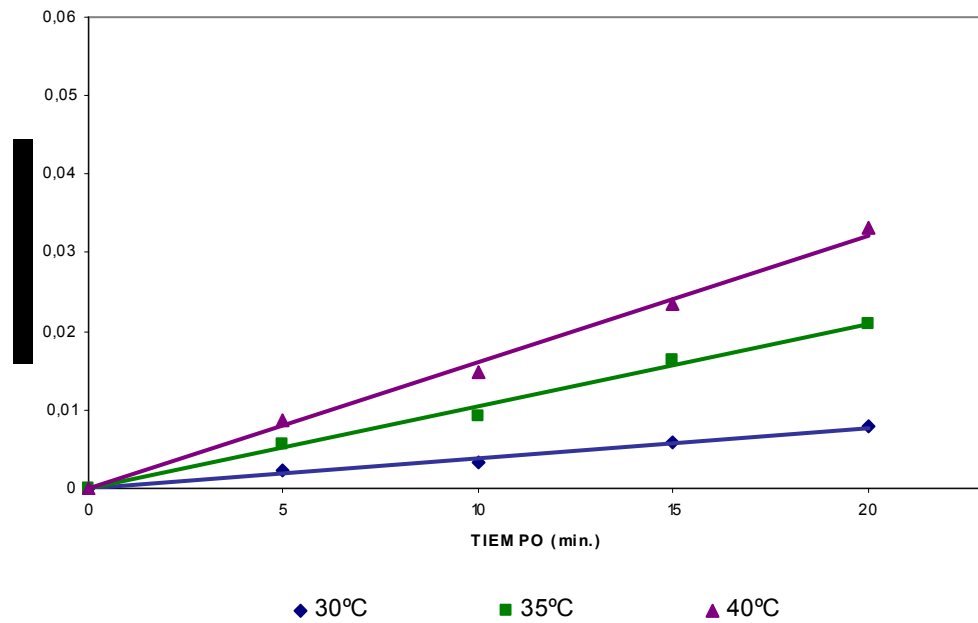


Figura 19. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia externa de 200Ω



Las figuras 18 y 19 muestran un comportamiento lineal parecido al presentado por los experimentos sin resistencia externa. Además se observa que las pendientes de las ecuaciones correspondientes disminuyen a causa de la disminución de la masa depositada de SiO₂ como consecuencia de la baja corriente que circula por el circuito.

Para cada uno de ellos se formula una ecuación del proceso sometiendo los datos registrados experimentalmente a una regresión por mínimos cuadrados obteniendo las ecuaciones reportadas en las Tablas 4, 5 y 6 con sus respectivos factores de correlación.

Tabla 4. Cinética de deposición variando temperatura para un sistema sin resistencia externa

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TEMPERATURA PROMEDIO (°C)	ECUACIÓN	FACTORES DE CORRELACIÓN
27 – 32	30	$m = 0.00134t$	0.9862
32 – 37	35	$m = 0.002256t$	0.9955
37 – 44	40	$m = 0.002898t$	0.9954

Tabla 5. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia de 100Ω

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TEMPERATURA PROMEDIO (°C)	ECUACIÓN	FACTOR DE CORRELACIÓN
27 – 32	30	$m = 0.000406t$	0.9866
32 – 37	35	$m = 0.000754t$	0.9892
37 – 44	40	$m = 0.001202t$	0.9953

Tabla 6. Cinética de deposición a temperatura variable y conectando al circuito una resistencia externa de 200Ω

INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	TEMPERATURA PROMEDIO (°C)	ECUACIÓN	FACTOR DE CORRELACIÓN
27 – 32	30	$m = 0.00039t$	0.9916
32 – 37	35	$m = 0.00104t$	0.9949
37 – 44	40	$m = 0.001626t$	0.9972

Donde:

m = masa depositada (g)

t = tiempo de deposición (min.)

Los resultados anteriores muestran claramente que la cinética de electrodeposición de sílica sobre mallas de acero inoxidable es de orden cero, sugiriendo que la electrodeposición es un fenómeno afectado por la temperatura y la corriente aplicada, dando lugar a que la constante k sea una función de la temperatura y de la corriente aplicada durante el proceso. Entonces

$$\frac{dm}{dt} = k$$

Una vez obtenidas las constantes en cada intervalo de temperatura para cada circuito, se consideran que éstas constantes siguen la ley de Arrhenius con el objetivo de encontrar la energía de activación del proceso.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Donde:

A = Factor de frecuencia (g/s)

E = Energía de activación (J/mol)

R = Constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K)

T = Temperatura absoluta (K)

Con los datos tabulados en la Tabla 7 se realiza la gráfica semilogarítmica $\ln K$ contra $1/T$ mostrada en la Figura 20, encontrando la pendiente de la gráfica que corresponde al valor de energía de activación (E) y el punto de corte que representa el factor de frecuencia (A).

Tabla 7. Constantes de velocidad de electrodeposición para las temperaturas promedio en cada circuito

TEMPERATURA PROMEDIO (K)	K SIN RESISTENCIA (g/min)	K CON UNA RESISTENCIA (g/min)	K CON DOS RESISTENCIAS (g/min)
303	0.00134	0.000406	0.00039
308	0.002256	0.000754	0.00104
313	0.002898	0.001202	0.001626

En la Tabla 8 se muestran los valores de la energía de activación (E) y del factor de frecuencia (A) correspondientes a los obtenidos a partir de la Figura 20.

Figura 20. Ln K contra $1/T$

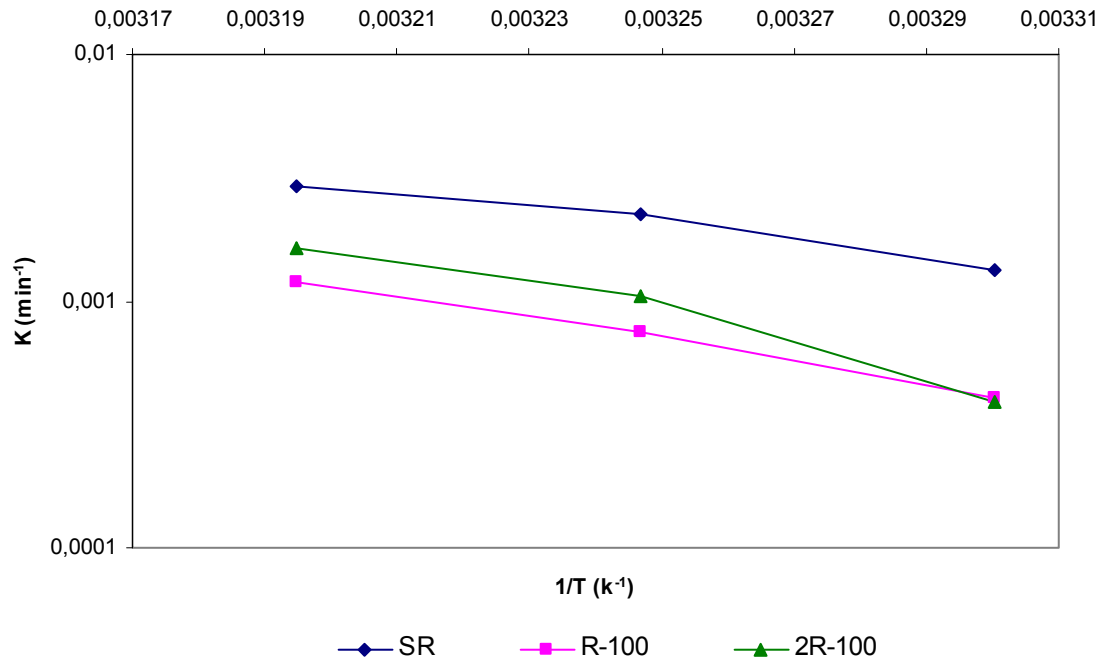


Tabla 8. Valores de E y A

	SIN RESISTENCIA	CON UNA RESISTENCIA	CON DOS RESISTENCIAS
E (J/mol)	14.789	7.5434	11.724
A (g/min)	0.0502	0.0253	0.0391

Los datos de la Tabla 8 muestran que el circuito sin resistencia externa presenta la mayor energía de activación. El análisis cinético arrojó que las pruebas realizadas con el circuito sin resistencias requieren una mayor energía de activación lo cual no garantiza mayor cantidad de masa depositada como se demuestra en las Figuras 17, 18 y 19.

Se observó experimentalmente una desviación mínima del comportamiento lineal de la cinética con respecto al tiempo como se reporta en la literatura [4], las condiciones de trabajo que presentan una menor desviación de dicha linealidad es la prueba realizada a una temperatura promedio de 40 °C y una resistencia externa de 200Ω conectadas en serie, debido a que el circuito utilizado permite obtener menos variaciones en el sistema por las bajas corrientes que circulan a través de él.

3.3 PORCENTAJE DE MASA PERDIDA DEL DEPÓSITO DE SiO₂ SOBRE LA MALLA DE ACERO INOXIDABLE

En ésta sección se tomaron las mallas de acero inoxidable depositadas con SiO₂ después de ser sometidas a impacto y nuevamente pesadas, el análisis de las variables se desarrolló de forma similar al numeral 3.1.

En el primer grupo se analizó la masa perdida vs. tiempo a tres niveles diferentes de temperatura (30, 35 y 40 °C), en la sección 3.3.1 se muestra el análisis del

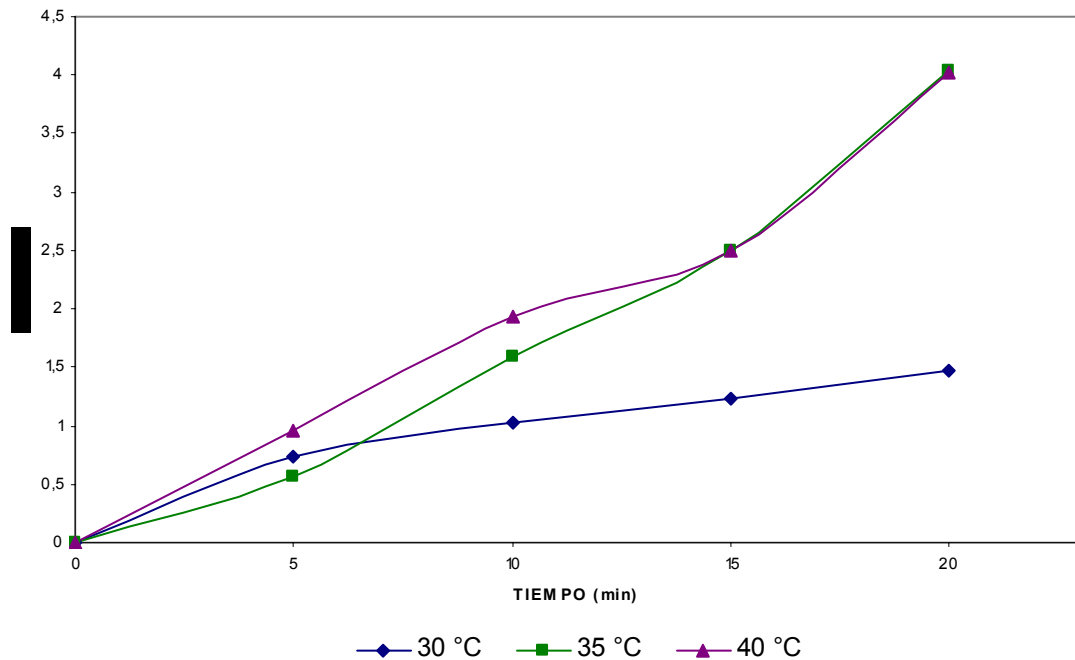
primer grupo. En el segundo grupo se analizó la masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia, con resistencias de 100Ω y 200Ω), en la sección 3.3.2 se muestra el análisis del segundo grupo.

3.3.1 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.3.1.1 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) sin resistencia externa.

Se realizaron pruebas de adherencia variando el intervalo de temperatura y el tiempo de deposición, manteniendo la tensión y la concentración constante. La representación grafica se muestra en la figura 21.

Figura 21. Porcentaje de masa perdida variando el intervalo de temperatura y el tiempo de deposición para un sistema sin resistencia externa

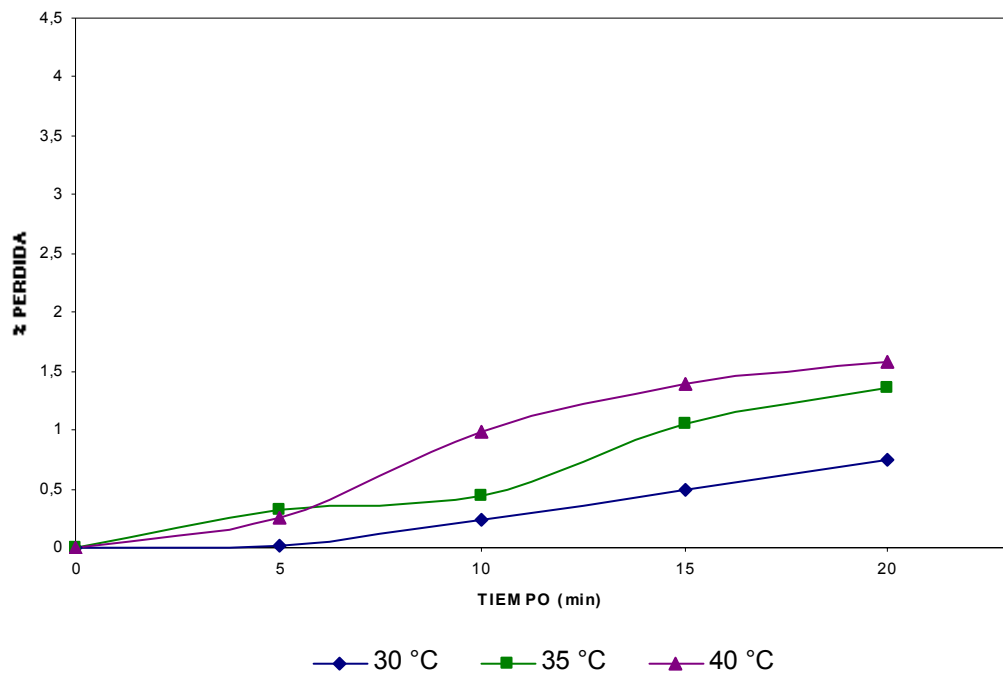


En la Figura 21 se observa que a mayores temperaturas y mayores tiempos de deposición, el porcentaje de masa perdida de SiO_2 para un sistema sin resistencia externa aumenta. Además se ve que a 30 °C el porcentaje de masa perdida es la menor.

3.3.1.2 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 100Ω conectada al circuito.

La Figura 22 representa los datos obtenidos para el análisis del porcentaje de masa perdida de SiO_2 sobre la malla de acero inoxidable.

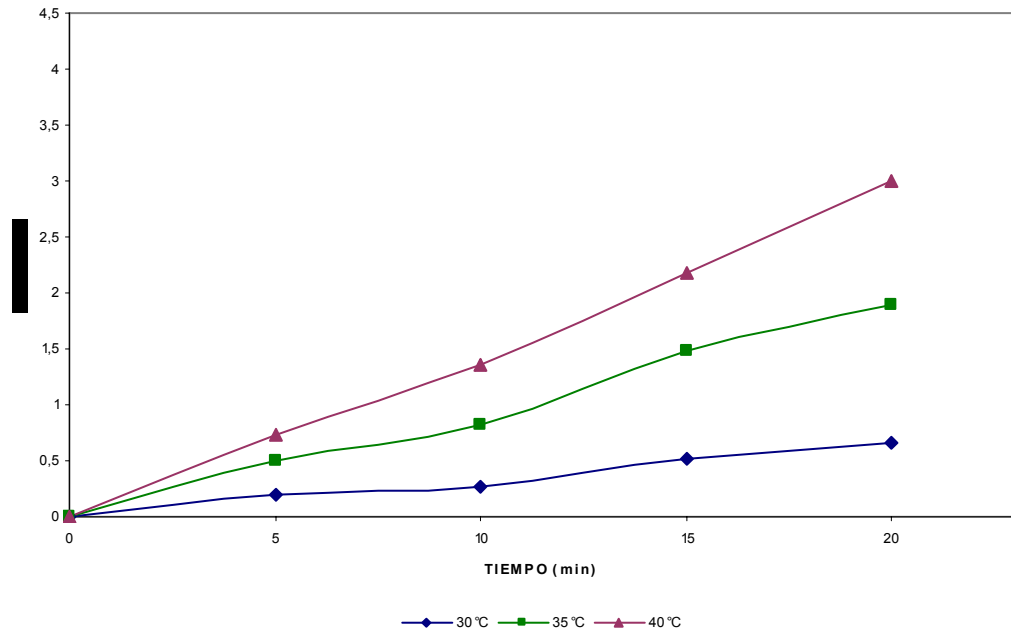
Figura 22. Porcentaje de masa perdida conectando al circuito una resistencia externa de 100Ω



3.3.1.3 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de temperatura (30, 35 y 40 °C) con resistencia externa de 200Ω conectada al circuito.

La Figura 23 representa los datos obtenidos de las mallas recubiertas con SiO_2 luego de ser sometidas a impacto.

Figura 23. Porcentaje de masa perdida conectando al circuito una resistencia externa de 200Ω



Las Figuras 22 y 23 muestran que a mayores temperaturas se presenta un mayor porcentaje de masa perdida, y a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ el porcentaje de perdida de SiO_2 es menor para los sistemas con resistencias externas.

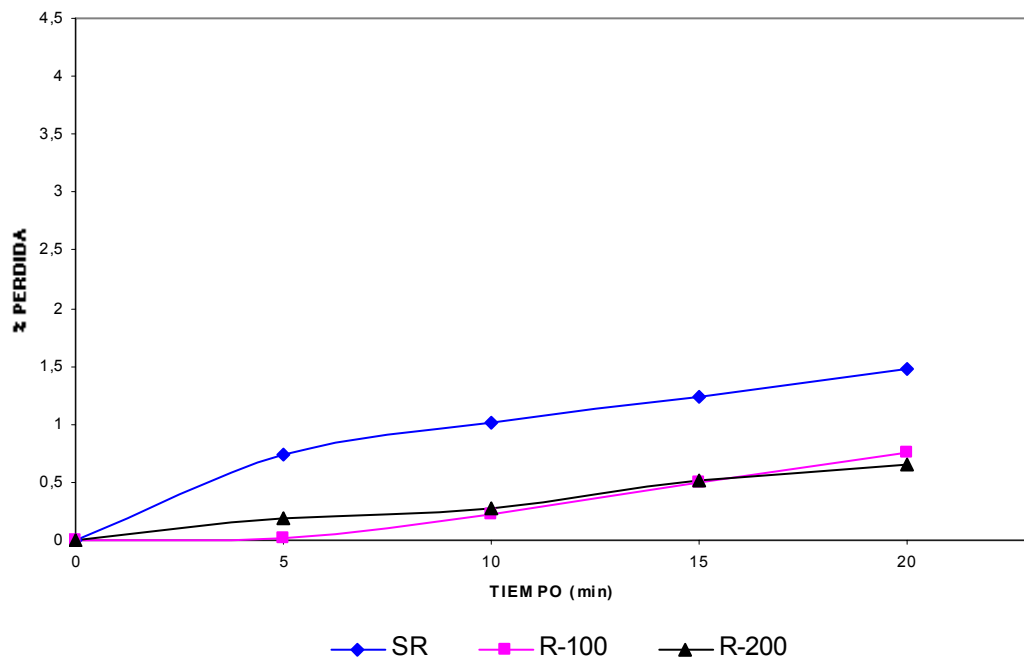
Comparando las pruebas realizadas de los diferentes circuitos (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y de 200Ω), se percibe que en los circuitos donde hay presencia de resistencias externas (Figura 22 y 23) el porcentaje de perdida es menor con respecto al circuito sin resistencia externa (Figura 21).

3.3.2 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω).

3.3.2.1 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω) a 30°C .

La Figura 24 deja ver la influencia de la corriente sobre el porcentaje de perdida de masa de SiO_2 .

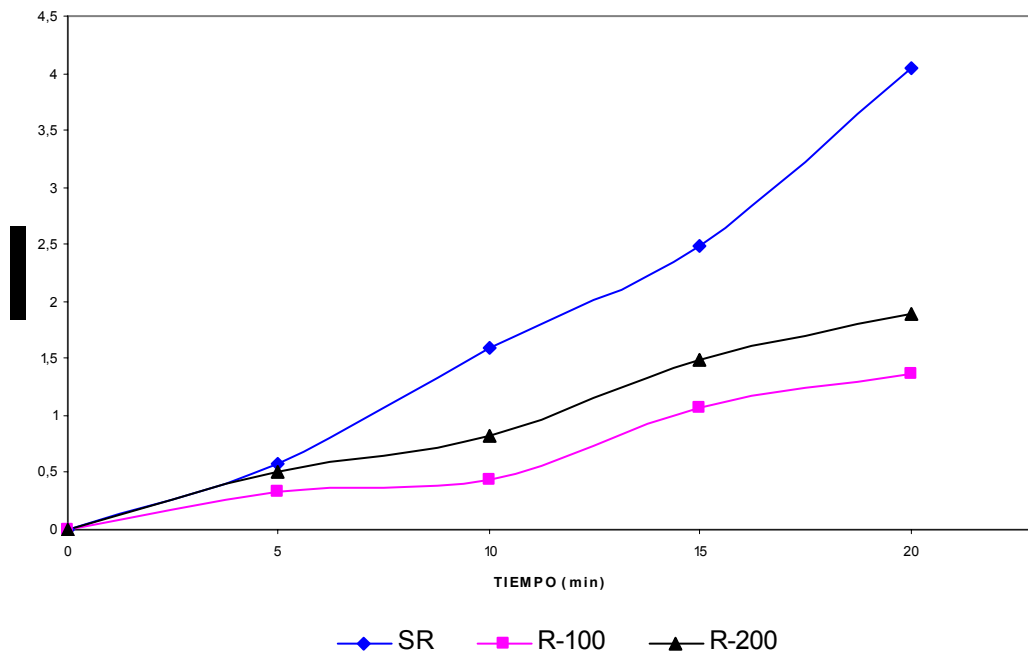
Figura 24. Porcentaje de masa perdida a 30°C



3.3.2.2 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω) a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Figura 25 muestra la influencia de la corriente sobre el porcentaje de perdida de masa de SiO_2 a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

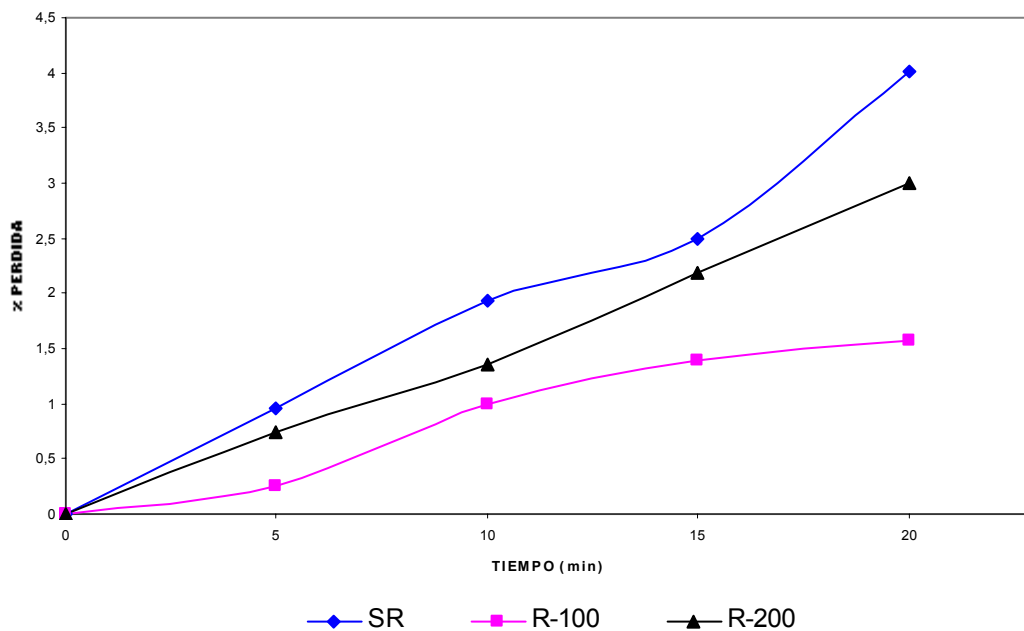
Figura 25. Porcentaje de masa perdida a 35°C



3.3.2.3 Porcentaje de masa perdida vs. tiempo a tres niveles de corriente (sin resistencia externa, con resistencia externa de 100Ω y 200Ω) a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Figura 26 muestra la influencia de la corriente sobre el porcentaje de perdida de masa de SiO_2 .

Figura 26. Porcentaje de masa perdida a 40 °C



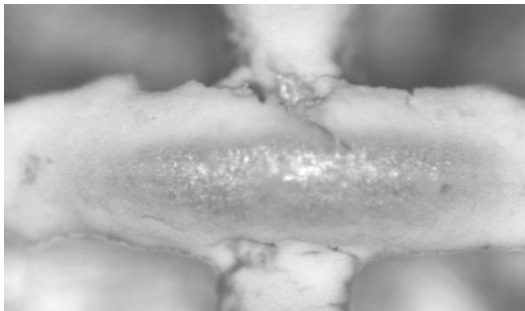
Las Figuras 24, 25 y 26 revelan que en el sistema sin resistencia externa hubo mayor porcentaje de perdida de masa de SiO_2 a temperatura constante, mientras que en los sistemas alterados con las resistencias externas disminuye el porcentaje de masa perdida.

3.4 HOMOGENEIDAD

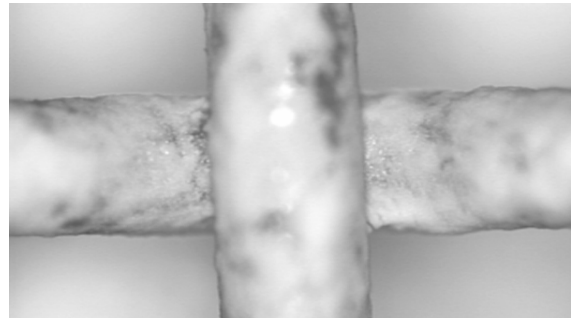
Se analizó la homogeneidad, la presencia de fisuras en la estructura depositada y la dificultad de deposición que existe en las zonas de entrecruzamiento de los hilos de la malla, observando el depósito sobre las mallas de acero inoxidable

usando microscopia óptica (Microscopio Olympus, software Leica), se determinó experimentalmente que a menores tiempos de deposición, menores temperaturas y a medida que desciende la corriente, la homogeneidad es mejor. En la Figura 27 se presentan las mallas depositas con SiO_2 que con mejor homogeneidad.

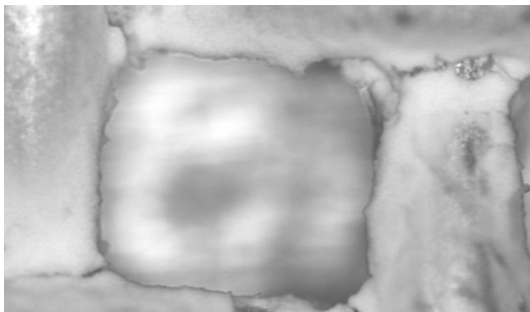
Figura 27. Fotografías por microscopia óptica de las mallas seleccionadas



(a)



(b)



(c)



(d)

La Figura 27 muestra cuatro fotografías a diferentes condiciones de trabajo. La malla que aparece en (a) se trabajó con el circuito conectado a una resistencia externa de 200Ω y electrodepositada por cinco minutos a una temperatura de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las mallas de las fotos (b) y (c) fueron depositadas con el circuito conectado a una resistencia externa de 200Ω por quince minutos a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la foto (d) se observa una malla depositada en un circuito conectado a una resistencia externa de 100Ω durante 15 minutos a temperatura de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las demás mallas observadas presentaban pérdidas del material depositado, fisuras en la estructura del depósito y problemas de deposición en los entrecruzamientos de los hilos.

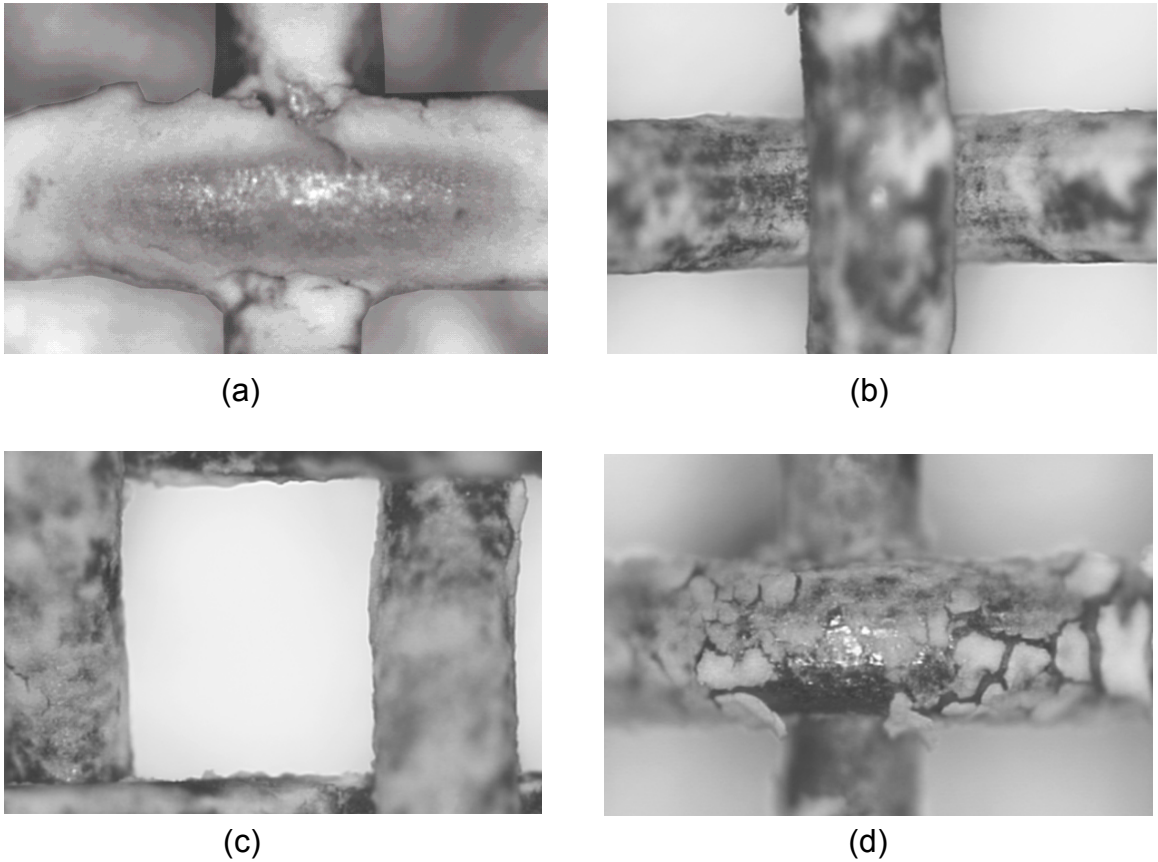
Con las fotografías Figura 27 se evidencia que la mejor homogeneidad se logró en un rango de temperatura entre 30 y $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempos de deposición entre 5 y 15 minutos y a bajas corrientes (circuitos con resistencias externas).

3.5 RESISTENCIA TÉRMICA

Las mallas de la Figura 27 se sometieron a temperaturas altas, colocándolas en una mufla a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un periodo de 3 horas, con éste ensayo se pudo observar que la adherencia no es afectada al ser expuesta la malla de acero inoxidable a altas temperaturas, ya que no se presentó desprendimiento del SiO_2 depositado.

Las muestras calcinadas se observan en la Figura 28.

Figura 28. Prueba de calcinación, fotografías por microscopía óptica

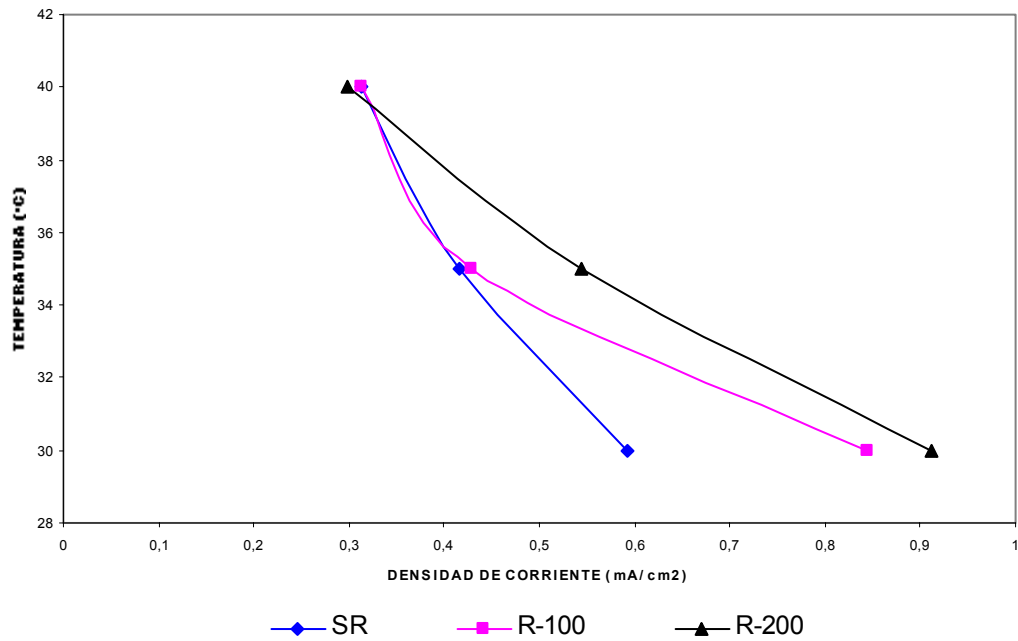


Las imágenes de la Figura 28 permitieron observar que en la malla de la fotografía (d) aumentan las fisuras, mientras que en las mallas de las fotos (a), (b) y (c) no se identifican cambios aparentes, es decir no hay desprendimiento del material depositado ni presencia de fisuras.

3.6 ANÁLISIS DE LA TEMPERATURA Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE

El comportamiento de la temperatura y la densidad de corriente ejercen gran influencia en la calidad del proceso de electrodeposición debido a que ambas variables afectan la viscosidad de la solución, permitiendo o inhibiendo el movimiento de las partículas en la celda. La Figura 29 muestra el comportamiento de estas variables.

Figura 29. Variación de la densidad de corriente con la temperatura para sistemas con diversas resistencias externas



La figura 29 muestra que a medida que el rango de temperatura aumenta, la densidad de corriente disminuye, debido a que las altas interacciones de los iones al aumentar la temperatura hace que se requiera menos flujo de corriente para lograr la deposición.

4. CONCLUSIONES

Se implementó el equipo necesario para preparar recubrimientos por electrodeposición a partir de soluciones sol-gel, observándose un buen desempeño del sistema.

El pH de trabajo que permitió observar mejores resultados durante las pruebas se estableció entre 9 – 9.3.

Se realizaron las distintas pruebas de electrodeposición de sílica sobre la mallas de acero inoxidable 304, vía sol-gel, con el fin de estudiar cualitativamente la influencia de las variables seleccionadas (tiempo de deposición, temperatura e intensidad de corriente) durante cada prueba. Con esto se logró determinar la variación del proceso ante cambios en estas variables.

La cantidad de masa depositada es directamente proporcional a la carga suministrada al sistema. Esta carga depende de la corriente y el tiempo de deposición. Además la masa depositada es influenciada por la temperatura.

Se demostró que la cinética de deposición es de orden cero, indicando que este fenómeno es controlado por las propiedades eléctricas.

Se comprobó experimentalmente que existen desviaciones en el comportamiento lineal teórico entre la masa depositada y el tiempo que se mantiene el campo eléctrico aplicado sobre la suspensión. Esto debido principalmente a la disminución de la concentración de sólidos de la suspensión durante el ensayo y a la caída de la corriente que la atraviesa, cuando el ensayo es realizado aplicando una diferencia de potencial constante entre los electrodos. Estos dos problemas derivan del crecimiento del depósito sobre el electrodo a medida que el ensayo progresa.

Se observó experimentalmente que a temperaturas entre 32 – 37 °C, intervalos de tiempo de 5 – 15 minutos y rangos de corriente de 20 – 30 mA, se obtiene el depósito con mayor homogeneidad, sin fisuras superficiales aparentes, con una buena adherencia y buena resistencia a altas temperaturas.

Se determinó que a mayores temperaturas y mayor tiempo de deposición la cantidad de masa depositada es mayor, pero presenta mala adherencia, homogeneidad y fisuras en la estructura del depósito.

El trabajo realizado permite establecer una metodología para la electrodeposición vía sol-gel, de materiales cerámicos sobre una base metal, demostrando experimentalmente que es posible obtener recubrimientos por electrodeposición vía sol-gel con determinados parámetros de trabajo.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar y profundizar en la investigación sobre recubrimientos con sílica por electrodeposición utilizando el método sol-gel, ya que en este estudio quedó demostrado que es posible obtener recubrimientos de sílica sobre mallas de acero inoxidable vía sol-gel, bajo determinados parámetros.

Se recomienda adquirir los equipos necesarios para efectuar esta clase de estudios electroquímicos en la escuela de Ingeniería Química, ya que los equipos utilizados fueron adquiridos en otras dependencias (Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Centro de investigaciones en catálisis (CICAT), Laboratorio de Biometalúrgica (Guatigura) e Ingeniería Eléctrica), dificultando el desarrollo de las pruebas y la continuidad del proyecto.

Experimentar la obtención de recubrimientos cerámicos con otras relaciones molares que permitan obtener mejores depósitos y economizar los reactivos usados.

Se recomienda realizar el depósito sobre mallas de acero inoxidable perforadas para poder analizar los espesores obtenidos, ya que estas estructuras son

completamente planas y se podrían utilizar las técnicas existentes en el laboratorio tales como microscopía electrónica de barrido (SEM), palpadores y microscopía electrónica.

Experimentar con las demás variables que se deben tener en cuenta en esta clase de investigaciones (electrodeposiciones) tales como distancia entre electrodos, concentración del electrolito, tipo de celda, geometría de los electrodos, también se debe profundizar en los recubrimientos en medio ácido para tratar de optimizar el recubrimiento, para realizar comparaciones con los realizados en medio básico.

Se recomienda realizar los ensayos de tipo galvanostáticos, para determinar las diferencias existentes con los ensayos potencioestáticos.

Se recomienda experimentar otro tipo de secados para las mallas tales como secado subcrítico, liofilización y supercrítico, para determinar la influencia del secado.

BIBLIOGRAFÍA

1. **ANGARIRTA, Henny. ARIAS, Jorge.** Obtención de Aerogeles de Sílica mediante secado supercrítico con CO₂. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2003.
2. **APARICIO, M. VILLEGAS, M. A, DURÁN, A.** Protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (3, Marzo, 1997); p. 119 - 122.
3. **ARRIAGADA, F.J. and OSSEO ASARE, K.** Synthesis of nanosize silica in a water-in-oil microemulsion: effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration. En: Journal of Colloid and Interface Science, Bergen, Norway. (18, Noviembre, 1999); p. 210 - 220.
4. **BERMONT. Victor,** Galvanostegia I Conceptos básicos. En: Ingeniería Química, Madrid (Octubre 1992); p. 119 – 123.

5. -----, Galvanostegia II Operaciones preliminares al recubrimiento. En: Ingeniería Química, Madrid (Noviembre 1992); p. 220 – 223.

6. **BETRIÁN J, ABELLÀ J. y VITORI L.** Caracterización electroquímica de recubrimientos de Cr₂O₃ y de ZrO₂. En: Afinidad. (Enero – Febrero 2001), p. 8 – 14.

7. **BLANCO J., AVILA P. y ALVAREZ E.** Diseño de monolitos cerámicos de porosidad controlada. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (3, Marzo, 1997); p.195 - 197.

8. **BJØRNAR HAUKNES, Pettersen, NODLAN, Egil and SJÖBLOM, Johan.** A multivariate analysis on the sedimentation of aqueous silica suspensions as studied by means of time domain dielectric spectroscopy. En: Journal of Colloid and Interface Science, Bergen, Norway. (16, Febrero, 1999); p. 1-7.

9. **CONDE. A, DURÁN. A. y DAMBORENEA, J.** Protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio mediante recubrimientos sol-gel. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (2002); p. 319 – 323.

- 10. FERRARI B, MORENO R.** Conformado de materiales cerámicos por electroforesis en medios acuosos. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (1998); p.369 – 381.
- 11. FIGUEIREDO, F. FRADE, J. and MARQUES, F.** Role of the reference position of overpotential measurements. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (6, Noviembre, 1999); p.639 - 642.
- 12. FORKER, Wolfgangy.** Cinética electroquímica. Buenos Aires. Eodeba (1971); p. 41 – 48.
- 13. GALLARDO, J. GALLIANO, P. y DURÁN A.** Estructura y porosidad de recubrimientos híbridos de SiO₂. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (3, Febrero, 1997); p. 31 -35.
- 14. HELEN J, Wilson, PIETRASZEWSK, Lorraine A. and ROBERT H, Davis.** Aggregation of charged particles under electrophoresis or gravity at arbitrary Péclet numbers. En: Journal of Colloid and Interface Science, Bergen, Norway. (12, Noviembre, 2000); p. 87 - 103.
- 15. JAMES B, Laughlin. CASSADY, Carolyn J. and COX, James A.** Matrix-assisted laser desorption/ionization of small biomolecules impregnated in

silica prepared by a sol-gel process. En: Rapid Communications in Mass Spectrometry. (11, Agosto, 1997); p. 1505 – 1508.

16. JIN JOON, Taeghwan Hyeon and JINGYU HYEON, Lee. Fabrication of novel mesoporous dimethylsiloxane-incorporate silicas. En: Chem. Commun. (2000); p. 1487 – 1488.

17. KATSUKI KUSAKABE, Seiki Yoneshige and SHIGEHARU MOROOKA. Separation of benzene/cyclohexane mixtures using polyurethane-silica hybrid membranes. En: Journal Membrane Science. (27, Abril 1998); p. 29 – 37.

18. KITAHARA A. and WATANABE A. Electrical phenomena at interfaces. Dekker. New York, (1984); p. 394 – 395.

19. LENCH BRUCE, E. Applied industrial catalysis. Vol. 3. New York, (1984); p. 43 – 61.

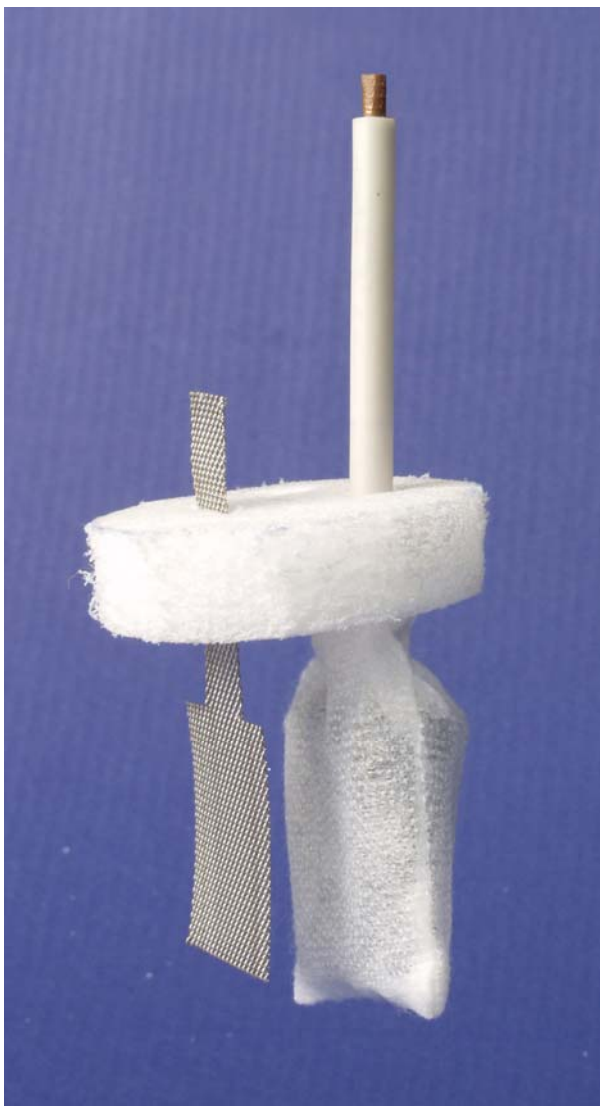
20. LÓPEZ, A. C. GALLARDO, J. y DURÁN A. Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de ZrO₂-SiO₂ obtenidos por sol-gel. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (2001); p. 429 – 434.

- 21. MACHUCA, Fiderman.** Estudio del proceso de electrodeposición de Emulsiones poliméricas. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander.1997.
- 22. MARCIN OPALLO, Joanna Kukulka-Walkiewicz.** The electrochemical redox reaction in silica sol-gel glass monoliths and films with embedded organic electrolyte. En: Electrochimica Acta. (2001); p. 4235 – 4242.
- 23. MARTINEZ R.** Catalytic synthesis of ketenes on silica monoliths at short contact-time. Tesis Doctoral. University of Delaware. 2001.
- 24. MOTONARI ADACHI.** Formation processes of silica nanotubes through a surfactant-assisted templating mechanism in laurylamine hydrochloride/tetraethoxysilane system. En: Langmuir. (2000); p. 2376 – 2384.
- 25. OCAÑA E, VELASCO, M. J.** Obtención de materiales vítreos de SiO₂ – Al₂O₃ a partir de geles monofásicos y bifásicos. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (5, Septiembre, 1996); p.349 - 352.
- 26. OLIVEIRA, F.J. SILVA, R. F. and VIEIRA, J.M.** Chemical interaction silicon nitride ceramics and iron alloys. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (6, Noviembre, 2000); p.711 - 715.

- 27. Oxtoby D. W., Naditried N. H. and Freeman W. A.** Principles of modern Chemistry. New York: Saunders, 1986. p. 126 -128.
- 28. PAUL R. KUST, Robert A. and MARKOWITZ. Michel A.** Effect of surfactant and oil type on the solution synthesis of nanosized silica. En: Colloids and Surfaces. (2000); p. 207 – 214.
- 29.** Studies in surface and catalysis 93. Characterization and chemical modification of silica surface. p. 3 - 30
- 30. VARGAS G, MUÑOS A, MENDEZ y J.** Deposición electroforética de una porcelana dental sobre acero inoxidable austenítico 304. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid. (1, Enero, 2003); p.21 - 26.
- 31. VOROB'EVA, M.P., GREISH, A.A., STAKHEEV, A.** New Catalyst support and catalytic systems on the basis of metallic gauzes coated with II - IV group element oxides. En: Studies in Surface Science and catalysis. (2000); p. 1127 – 1132.
- 32. WERNER. S, Arthur Fink.** Controlled growth of monodisperse silica sphere in the micron size range. En: Journal of Colloid and interface science. (1968); p. 62 – 69.

ANEXO 1

MONTAJE PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN



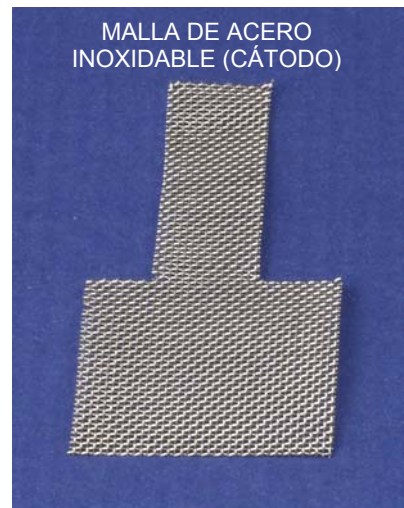
GRAFITO
(ÁNODO)



FUNDA



MALLA DE ACERO
INOXIDABLE (CÁTODO)





ANEXO 2

ESPECIFICACIONES DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS

1. FUENTE DE PODER (PROTEK 3006)



- 0 to 60Volts @ 0 to 1.5 Amps output
- Excellent Load, Line and Ripple specifications
- Led display for both current and voltage
- Indicators for Constant Voltage and Constant Current modes
- Short circuit and Overload protected

2. ULTRASONIDO (ELMA ULTRASONICS MODEL LC-30H)



- Capacity: 3 quarts/2.75 liters
- Heat: Preset (range is 140° - 180°)
- Interior Dimension: 9 1/2"L x 5 1/3"W x 4"H
- Exterior Dimension: 10 1/2"L x 7"W x 8 1/2"H
- Connected Power: 240 watts
- Weight: 9 lbs

3. TRITOLINE – ALPHA



The Standard suppli range of Trito Line alpha consists of: the basic unit wiyh either an 10, 20 or 50 mi dosing unit, operating software, power unit and mains cable, stirrer cable and mini keyboard. If the memory card containing the operating has not been installed, install it according to manual. Afterwards power unit and keyboard can be connected.

Double platinum electrodes, i.e. for water determination according Kart-Fischer, will be connected via cable K1NN to the sockets signed with “KF”. If a temperature sensor is used, connect it to the sockets signed with “Pt 1000”.

ANEXO 3

DATOS EXPERIMENTALES

Tabla 1. Datos obtenidos en la experimentación para un sistema sin resistencias externas

*t = Tiempo de deposición, V_{sin} = Voltaje de la solución, I = Corriente del sistema, M1 = Peso de la malla sin depositar, M2 = Peso de la malla depositada, M3 = Peso de la malla después de ser sometida a impacto

SIN RESISTENCIAS						
T = 30°C						
t (min)	pH _{sin}	V _{sin} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,06	-121,6	18,2	2,033	2,0412	2,0403
10	9,044	-121,4	23,1	2,0895	2,1031	2,0997
15	9,044	-121,5	20,7	2,0824	2,1018	2,0948
20	9,107	-125,4	20,9	2,0052	2,0341	2,0199

T = 35°C						
t(min.)	pH _{sin}	V _{sin} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,053	-122	30	2,0643	2,0733	2,07
10	9,019	-119,9	29,8	2,0051	2,0258	2,021
15	9,117	-126,2	29,4	2,0441	2,075	2,069
20	9,058	-122,8	29,1	2,0366	2,0811	2,077

T = 40°C						
t (min.)	pH _{sin}	V _{sin} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,244	-133,2	32,9	2,1041	2,1168	2,1137
10	9,137	-126,8	32,5	2,1247	2,1521	2,144
15	9,146	-127,5	31,5	2,0108	2,0504	2,0358
20	9,175	-129,17	30,6	2,0798	2,1373	2,12

Tabla 2. Datos obtenidos en la experimentación para un sistema con resistencia externa de 100Ω

RESISTENCIA = 100Ω						
T = 30°C						
t (min.)	pH _{sin}	V _{sin} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,015	-119,7	14,2	1,9848	1,987	1,985
10	9,066	-122,7	17,3	2,2039	2,2092	2,2062
15	9,002	-118,8	12,2	2,1724	2,1785	2,1774
20	9,018	-119,9		2,1104	2,1186	2,1179

T = 35°C						
t (min.)	pH _{sin}	V _{sin} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,278	-135,2	15,3	2,2055	2,2093	2,2088
10	9,059	-122,3	13,2	2,1744	2,1811	2,1788
15	9,044	-121,4	16,5	2,101	2,1117	2,1116
20	9,043	-121,2		2,1898	2,2049	2,2034

T = 40°C						
t (min.)	pH _{sin}	V _{sin} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,151	-127,6	16,8	2,2396	2,2455	2,2422
10	9,185	-129,7	20,3	2,2012	2,2152	2,2111
15	9,069	-122,5	20	2,2154	2,2332	2,2293
20	9,142	-128,4		2,2011	2,2252	2,2169

Tabla 3. Datos obtenidos en la experimentación para un sistema con resistencia externa de 200Ω

2 RESISTENCIA DE 100Ω EN SERIE						
T = 30°C						
TIEMPO (min.)	pH _{sln}	V _{sln} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,031	-120,6	12,8	2,0918	2,0941	2,0937
10	9,255	-133,7	12,4	2,1547	2,1579	2,1574
15	9,175	-129,1	9,6	2,1916	2,1976	2,1968
20	9,168	-128,1	9,1	2,1471	2,155	2,1537

T = 35°C						
TIEMPO (min.)	pH _{sln}	V _{sln} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,197	-130,4	12,4	2,0929	2,0985	2,0979
10	9,171	-127,9	11,5	2,2508	2,2601	2,259
15	9,094	-124,2	10,2	2,1302	2,1466	2,1451
20	9,101	-123,9	9,8	2,14	2,1609	2,1589

T = 40°C						
TIEMPO (min.)	pH _{sln}	V _{sln} (mV)	I (mA)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)
0	0	0	0	0	0	0
5	9,124	-126	10,9	2,1655	2,1742	2,1729
10	9,036	-120,9	10,5	2,2765	2,2912	2,2901
15	9,001	-1165,7	10,3	2,1019	2,1255	2,1237
20	9,029	-119,8	10,1	2,1781	2,2113	2,2081

ANEXO 4

ANALISIS DE RESULTADOS

Tabla 4. Resultados de de masa ganada y porcentaje de masa perdida para un sistema sin resistencias

ADHERENCIA (g)				% PERDIDA		
t (min.)	30°C	35°C	40°C	% 30°C	% 35°C	% 40°C
0	0	0	0	0	0	0
5	0,0082	0,009	0,0127	0,73	0,57	0,96
10	0,0136	0,0207	0,0274	1,02	1,59	1,93
15	0,0194	0,0309	0,0396	1,24	2,49	2,5
20	0,0289	0,0445	0,0575	1,47	4,04	4,02

Tabla 5. Resultados de de masa ganada y porcentaje de masa perdida para un sistema con una resistencia de 100Ω

ADHERENCIA (g)				% PERDIDA		
t (min.)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)	% 30°C	% 35°C	% 40°C
0	0	0	0	0	0	0
5	0,0022	0,0038	0,0059	0,02	0,33	0,26
10	0,0053	0,0067	0,014	0,23	0,44	0,99
15	0,0061	0,0107	0,0178	0,5	1,06	1,39
20	0,0082	0,0151	0,0241	0,75	1,36	1,58

Tabla 6. Resultados de de masa ganada y porcentaje de masa perdida para un sistema con una resistencia de 200Ω

TIEMPO (min.)	ADHERENCIA (g)			% PERDIDA		
	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)	% 30°C	% 35°C	% 40°C
0	0	0	0	0	0	0
5	0,0023	0,0056	0,0087	0,19	0,5	0,74
10	0,0032	0,0093	0,0147	0,27	0,82	1,36
15	0,006	0,0164	0,0236	0,52	1,49	2,18
20	0,0079	0,0209	0,0332	0,0013	0,002	0,0032

Tabla 4. Valores del análisis de la corriente y la temperatura

$A_{\text{superf-ara}}$ (cm ²)	34,98		
T (°C)	CORRIENTE (mA)		
	SR	R = 100Ω	R = 200Ω
30	0,5925	0,4164	0,3138
35	0,8455	0,4288	0,3138
40	0,9112	0,5441	0,2987

ANEXO 5

MUESTRA FOTOGRÁFICA DE LAS MALLAS RECUBIERTAS

