

Que la Universidad de Sevilla esta Tesis Doctoral  
al folio 82 número 56 del libro  
correspondiente a  
Sevilla, 17 NOV. 1988

En cara del Negociado de Tesis,

*Elea Laffite*

R.4249

+  
369  
(I)



CARACTERIZACION REOLOGICA EN ESTADO ESTACIONARIO  
DE PASTAS PARA DETERGENTES QUE CONTIENEN  
TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO



MEMORIA que presenta Antonio Francisco  
GUERRERO CONEJO, LICENCIADO EN QUIMICA,  
para aspirar al grado de Doctor en  
Química.

Sevilla, Noviembre de 1988

Fdo.: Antonio F. GUERRERO CONEJO

A los Profesores Dr. Crispulo GALLEGOS y Dr. Juan M. RODRIGUEZ PATINO por su dirección, ayuda constante y valiosas sugerencias.

Al Profesor Dr. Vicente FLORES LUQUE por el apadrinamiento de esta Tesis Doctoral, así como por sus importantes consejos.

A los compañeros de la línea de investigación Manuel BERJANO NUÑEZ, Francisco GARCIA NAVARRO, Antonio MELGAR HIRALDO y José MUÑOZ GARCIA por su apoyo y colaboración.

A Nieves TERCERO ORDÓÑEZ por su inestimable ayuda al realizar el trabajo mecanográfico.

A los restantes miembros del Departamento de Ingeniería Química.

A todos, mi más sincero agradecimiento.

A Cindy

# INDICE

1. INTRODUCCION .....	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS .....	8
2.1. DETERGENTES .....	9
2.1.1. GENERALIDADES .....	9
2.1.2. TENSIOACTIVOS .....	10
2.1.2.1. TENSIOACTIVOS ANIONICOS .....	12
2.1.2.2. TENSIOACTIVOS NO IONICOS .....	14
2.1.2.3. TENSIOACTIVOS CATIONICOS .....	15
2.1.2.4. TENSIOACTIVOS ANFOTERICOS .....	15
2.1.3. COMPONENTES COMPLEMENTARIOS .....	15
2.1.3.1. COADYUVANTES .....	15
2.1.3.2. REFORZADORES .....	16
2.1.3.3. ADITIVOS .....	16
a) Agentes de blanqueo .....	16
b) Agentes de antirredeposición ....	17
c) Hidrótropos .....	17
d) Inhibidores de corrosión .....	19
e) Blanqueantes ópticos .....	19
f) Enzimas .....	20
2.1.3.4. CARGAS .....	20
2.1.4. TIPOS PRINCIPALES DE DETERGENTES COMERCIALES .	20
2.1.4.1. DETERGENTES PARA LAVADO DE ROPA A MAQUINA .....	21
2.1.4.2. DETERGENTES PARA LAVADO A MANO .....	22
2.1.4.3. DETERGENTES PARA SUPERFICIES DURAS .	23
2.1.4.4. DETERGENTES PARA LAVAVAJILLAS AUTOMATICOS .....	24
2.1.5. FABRICACION DE DETERGENTES .....	24
2.2. COADYUVANTES .....	30
2.2.1. GENERALIDADES .....	30
2.2.2. EL TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO .....	35
2.2.2.1. DESCRIPCION .....	35
2.2.2.2. OBTENCION .....	37
2.2.2.3. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS .....	39
a) Solubilidad del TPP .....	39
b) Hidrólisis del TPP .....	41

c) Hidratación del TPP .....	42
2. 2. 2. 4. PROPIEDADES COMO COADYUVANTE .....	44
a) Poder secuestrante .....	44
b) Poder de solubilización .....	48
c) Poder de emulsificación y peptización .....	48
d) Poder de dispersión y antirredeposición .....	48
e) Sinergismo con los tensioactivos	51
f) Acción tampón .....	52
2. 2. 2. 5. PROBLEMAS QUE PLANTEA EL USO DE TPP COMO COADYUVANTE .....	53
a) Eutroficación .....	53
b) Hidrólisis .....	57
c) Consistencia de las pastas que contienen TPP .....	58
2. 2. 3. SUSTITUTOS DEL TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO ...	60
2. 2. 3. 1. ZEOLITA SODICA (TIPO A) .....	60
2. 2. 3. 2. SALES SODICAS DE ACIDOS HIDROXICARBOXILICOS .....	67
2. 3. CONCEPTOS BASICOS DE REOLOGIA .....	70
2. 3. 1. INTRODUCCION .....	70
2. 3. 2. CIZALLA SIMPLE .....	71
2. 3. 3. ESFUERZO Y DEFORMACION .....	73
2. 3. 4. FLUJO VISCOSIMETRICO .....	77
2. 3. 5. FLUIDOS NEWTONIANOS .....	79
2. 3. 6. FLUIDOS NO NEWTONIANOS .....	79
2. 3. 6. 1. FLUIDOS PSEUDOPLASTICOS .....	80
2. 3. 6. 2. FLUIDOS DILATANTES .....	83
2. 3. 6. 3. ESFUERZO UMBRAL .....	84
2. 3. 7. MODELOS EMPIRICOS PARA COMPORTAMIENTO NO NEWTONIAN .....	87
2. 4. REOLOGIA DE SUSPENSIONES .....	99
2. 4. 1. INTRODUCCION .....	99
2. 4. 2. INTERACCIONES ENTRE PARTICULAS .....	100
2. 4. 3. INFLUENCIA DE LA FRACCION EN VOLUMEN DE SOLIDO .....	101

2. 4. 4.	SUSPENSIONES NO NEWTONIANAS .....	107
2. 4. 4. 1.	VISCOSIDAD APARENTE .....	107
2. 4. 4. 2.	ESFUERZO UMBRAL .....	117
2. 4. 4. 3.	DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE CIZALLA ..	120
2. 4. 5.	INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA .....	123
2. 4. 6.	INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULAS .....	123
2. 4. 7.	INFLUENCIA DE LA FORMA DE LA PARTICULA .....	127
2. 4. 8.	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA .....	129
2. 4. 9.	REPRODUCIBILIDAD EN REOLOGIA DE SUSPENSIONES	130
2. 5.	REOMETRIA .....	132
2. 5. 1.	INTRODUCCION .....	132
2. 5. 2.	TEORIA DE LA VISCOSIMETRIA ROTACIONAL .....	134
2. 5. 2. 1.	EXPRESION DE LA VELOCIDAD DE CIZALLA EN FLUIDOS NEWTONIANOS .....	142
2. 5. 2. 2.	EXPRESION DE LA VELOCIDAD DE CIZALLA PARA EL MODELO DE OSTWALD-DE WAELE .	143
2. 5. 2. 3.	EXPRESIONES PARA COMPORTAMIENTO PLASTICO .....	145
2. 5. 2. 4.	DESARROLLO DE YANG Y KRIEGER PARA UN CASO GENERAL .....	146
2. 5. 3.	REOMETROS DE PAR DE TORSION .....	149
3.	PARTE EXPERIMENTAL .....	151
3. 1.	CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS .....	152
3. 2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	156
3. 2. 1.	PREPARACION DE LAS MUESTRAS .....	156
3. 2. 2.	VARIABLES ESTUDIADAS .....	157
3. 3.	METODO EXPERIMENTAL .....	167
3. 3. 1.	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL .....	167
3. 3. 2.	CALIBRADO DEL PLASTOGRAFO .....	172
3. 3. 2. 1.	FLUIDO DE COMPORTAMIENTO NEWTONIANO	173
3. 3. 2. 2.	FLUIDO PSEUDOPLASTICO AJUSTABLE AL MODELO DE OSTWALD-DE WAELE .....	176
3. 4.	TRATAMIENTO DE RESULTADOS .....	186
3. 4. 1.	CALCULO DE LOS PARAMETROS DEL MODELO DE CASSON	187

3. 4. 2.	CALCULO DE LOS PARAMETROS DEL MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY .....	189
4.	RESULTADOS Y DISCUSION .....	192
4. 1.	INFLUENCIA DE LA RELACION FASE I/FASE II DEL TPP ...	197
4. 2.	PRODUCTO BASE .....	206
4. 2. 1.	PARAMETROS REOLOGICOS .....	206
4. 2. 1. 1.	ESFUERZO CORTANTE UMBRAL .....	206
4. 2. 1. 2.	INDICE DE FLUJO .....	207
4. 2. 1. 3.	VISCOSIDADES APARENTES .....	210
4. 2. 2.	REPETIBILIDAD EN EL PRODUCTO BASE .....	214
4. 2. 2. 1.	ESFUERZO CORTANTE UMBRAL .....	219
4. 2. 2. 2.	INDICE DE FLUJO .....	219
4. 2. 2. 3.	VISCOSIDADES APARENTES .....	221
4. 3.	INFLUENCIA DEL CONTENIDO Y NATURALEZA DEL HIDROTROPO	223
4. 3. 1.	SISTEMAS CON TSNa .....	223
4. 3. 1. 1.	ESFUERZO CORTANTE UMBRAL .....	223
4. 3. 1. 2.	INDICE DE FLUJO .....	226
4. 3. 1. 3.	VISCOSIDADES APARENTES .....	227
4. 3. 2.	SISTEMAS CON XSNa .....	228
4. 3. 3.	SISTEMAS CON TEA .....	233
4. 3. 4.	COMPARACION DEL PODER HIDROTROPO DE LOS DISTINTOS PRODUCTOS UTILIZADOS .....	237
4. 3. 4. 1.	ESFUERZO CORTANTE UMBRAL .....	237
4. 3. 4. 2.	INDICE DE FLUJO .....	239
4. 3. 4. 3.	VISCOSIDADES APARENTES .....	242
4. 4.	INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y DEL CONTENIDO DE JABON	248
4. 4. 1.	SISTEMAS CON JABON DE SODIO .....	248
4. 4. 1. 1.	ESFUERZO CORTANTE UMBRAL .....	248
4. 4. 1. 2.	INDICE DE FLUJO .....	250
4. 4. 1. 3.	VISCOSIDADES APARENTES .....	252
4. 4. 2.	SISTEMAS CON JABON DE TRIETANOLAMONIO .....	254
4. 4. 2. 1.	ESFUERZO CORTANTE UMBRAL .....	254
4. 4. 2. 2.	INDICE DE FLUJO .....	254
4. 4. 2. 3.	VISCOSIDADES APARENTES .....	257
4. 4. 3.	INFLUENCIA DEL ION CONTRARIO DEL JABON .....	260



4. 5.	INFLUENCIA DE LA SUSTITUCION TOTAL O PARCIAL DEL TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO POR OTRO COADYUVANTE . . . .	266
4. 5. 1.	SISTEMAS CON ZEOLITA A . . . . .	266
4. 5. 1. 1.	INFLUENCIA DE LA FRACCION Z Y DE LA TEMPERATURA . . . . .	266
4. 5. 1. 2.	INFLUENCIA DE LA FRACCION EN PESO DE ZANa Y DE LA CONCENTRACION DE SUSTANCIAS NO ACUOSAS . . . . .	274
4. 5. 2.	SISTEMAS CON CITRATO DE SODIO . . . . .	278
4. 5. 2. 1.	INFLUENCIA DE LA FRACCION EN PESO DE CTNa (Z) Y DE LA TEMPERATURA (T) . . . .	278
4. 5. 2. 2.	INFLUENCIA DE LA FRACCION EN PESO DE CTNa (Z) Y DE LA CONCENTRACION DE SUSTANCIAS NO ACUOSAS (W) . . . . .	287
4. 5. 3.	SISTEMAS CON TARTRATO DE SODIO . . . . .	292
4. 5. 3. 1.	INFLUENCIA DE LA FRACCION EN PESO DE TNa (Z) Y DE LA TEMPERATURA (T) . . . .	292
4. 5. 3. 2.	INFLUENCIA DE LA FRACCION EN PESO DE TNa (Z) Y DE LA CONCENTRACION DE SUSTANCIAS NO ACUOSAS (W) . . . . .	297
4. 5. 4.	SISTEMAS QUE CONTIENEN TRIPOLIFOSFATO, CITRATO Y ZEOLITA SODICOS COMO COADYUVANTE . . . . .	302
4. 5. 4. 1.	FORMULACIONES QUE CONTIENEN UN 15% DE TPP . . . . .	302
4. 5. 4. 2.	FORMULACIONES QUE CONTIENEN UN 15% DE CTNa . . . . .	308
4. 5. 4. 3.	FORMULACIONES QUE CONTIENEN UN 15% DE ZANa . . . . .	312
4. 5. 5.	COMPARACION ENTRE LOS DISTINTOS COADYUVANTES DEL TPP . . . . .	316
4. 5. 5. 1.	SISTEMAS BINARIOS . . . . .	316
4. 5. 5. 2.	SISTEMAS TERNARIOS . . . . .	318
5.	CONSIDERACIONES GENERALES . . . . .	323
6.	CONCLUSIONES . . . . .	335

# 1 . I N T R O D U C C I O N

## 1. INTRODUCCION

Las propiedades deterativas de los detergentes dependen de la concentración de iones alcalino-térreos en el medio de lavado. Para su eliminación por secuestro o precipitación se incluyen en sus formulaciones compuestos que actúan como coadyuvantes, de los cuales el más empleado es el tripolifosfato pentasódico. No obstante, a pesar de sus indudables ventajas y de que en la actualidad, la casi totalidad de los procesos de fabricación de detergentes se apoyan en la utilización de este compuesto, existen una serie de problemas que dificultan o tienden a limitar su uso.

Por una parte, se culpa al tripolifosfato pentasódico de intensificar los problemas ecológicos derivados del incremento de la eutroficación de las aguas próximas a regiones muy pobladas y de elevado nivel de vida, ya sea en aguas dulces, en aguas costeras, en bahías o en el mar abierto. Como consecuencia de ello se ha intensificado recientemente la promulgación de medidas legislativas o voluntarias, a nivel regional o nacional, en numerosos países occidentales, que tienden a limitar el contenido de fósforo en las formulaciones de detergentes.

Desde otro punto de vista, la incorporación del tripolifosfato pentasódico a una formulación detergente presenta problemas técnicos en las instalaciones industriales en las que se procesa, relacionados con la hidratación del producto en la pasta, previa a la atomización. De hecho, una hidratación no controlada del tripolifosfato pentasódico puede conferir malas propiedades de fluencia y almacenamiento al producto acabado, potenciar la descomposición hidrolítica del tripolifosfato pentasódico u ocasionar una elevada viscosidad de la pasta, que afectaría negativamente a su manipulación y al rendimiento de la instalación. En efecto, la consistencia de la pasta incide sobre las operaciones de mezclado, transporte y atomización que forman parte del citado proceso, propiedad cuyo conocimiento es esencial para la manipulación de la misma.

Ante los problemas planteados, la estrategia a seguir por la industria de detergentes ha de centrarse, al menos, en los siguientes puntos:

(1) Intensificar la investigación tendente a la búsqueda de posibles sustituyentes parciales o totales del tripolifosfato pentasódico. Esta situación ha conducido en la última década a la dedicación de un gran esfuerzo a nivel de investigación, examinándose numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas. No obstante, los requerimientos de carácter tecnológicos, económicos, ecológicos y toxicológicos han centrado el interés comercial únicamente en dos agentes complejantes (las sales sódicas de los ácidos cítrico y nitriloacético), un agente precipitante del ión calcio (carbonato sódico) y un cambiador de catión inorgánico (zeolita A). Estas sustancias o mezclas de ellas han dado buenos resultados en el proceso de lavado cuando se incorporan, solas o sustituyendo parcialmente al tripolifosfato pentasódico, en formulaciones de detergentes en polvo.

(2) Control del proceso de fabricación, que ha de orientarse a una doble finalidad:

\* En primer lugar hay que asegurar que el fósforo autorizado y presente en el producto acabado esté en su forma óptima, es decir, en forma de tripolifosfato pentasódico hexahidratado. Ello exige completar el conocimiento que se tiene sobre su hidratación, tema que ha sido objeto de numerosas investigaciones por el elevado número de variables que intervienen, y estudiar la incidencia que los distintos sustituyentes pueden ejercer sobre el proceso de hidratación.

\* Por otra parte deben caracterizarse reológicamente las pastas de detergente que contienen tripolifosfato, así como aquellas formulaciones en las que se sustituya dicho producto por otros coadyuvantes. Además, debido a la importancia que

presenta la consistencia de la pasta en el proceso de fabricación de detergentes en polvo, este ha de ser un factor a considerar en la elección de aquellos coadyuvantes que puedan ser sustituyentes potenciales del tripolifosfato en las formulaciones. En efecto, una reducción de la consistencia de la pasta es un factor a considerar favorablemente por los siguientes motivos:

- La disminución de la consistencia de la formulación favorecería la reacción de hidratación, reduciendo el tiempo de exposición del producto anhidro en un medio fuertemente alcalino y atenuando su descomposición hidrolítica.
- Una reducción de la consistencia de la pasta, bien por la utilización de algún sustituyente, bien por alguna modificación en la composición de la formulación, como el incremento de concentración de hidrótopo o la reducción del contenido de jabón, permitiría operar con pastas de elevada concentración de sustancias sólidas, lo cual disminuiría considerablemente los gastos energéticos en las torres de atomización.

Los estudios programados en la presente Memoria, cuya finalidad se centra en la posibilidad de sustituir parcial o totalmente el tripolifosfato pentasódico por otros coadyuvantes, implican la modificación de las formulaciones detergentes, para lo cual, se intentan aportar los conocimientos básicos que permitan cuantificar las consecuencias de tales modificaciones sobre la manipulación de los productos intermedios en el proceso de fabricación de un detergente en polvo. En consecuencia, pueden establecerse los siguientes objetivos:

- A) Caracterización reológica de pastas de detergentes que contienen tripolifosfato pentasódico.
- B) Estudio de la influencia que ejerce la sustitución parcial o total de dicho producto por otros coadyuvantes sobre las características reológicas de estas pastas.

C) Optimización de la composición de formulaciones detergentes en función de su consistencia reológica. Este objetivo se centrará en el estudio del tipo y concentración de hidrótrofo y en el tipo de catión y concentración de jabón.

Las experiencias encaminadas a la consecución de tales objetivos se han realizado en un reómetro de par de torsión (Plastógrafo Brabender, modelo PL3S), dispositivo que proporciona una agitación y mezclas suficientes para evitar la tendencia a la separación de fases en la pasta durante las medidas. La utilización de este dispositivo experimental ha exigido la realización de un calibrado previo para transformar los resultados de sus registros en magnitudes reológicas absolutas.

Las variables consideradas en este estudio, las cuales se encuentran entre los factores de mayor incidencia en las propiedades reológicas de estas pastas, han sido las siguientes:

\* Composición de la pasta. Las medidas reológicas han sido realizadas tras la hidratación del tripolifosfato pentasódico añadido a una pasta cuya composición refleja la situación media existente en el sector. La proporción de componentes no acuosos en las pastas se ha modificado a lo largo de las experiencias, estudiándose valores que se encuentran entre el 55 y el 80%.

\* Temperatura del sistema. La caracterización reológica de las pastas se ha realizado isotérmicamente, modificando la temperatura en el intervalo comprendido entre 45 y 80°C.

\* Sustituyentes del tripolifosfato pentasódico. Se han estudiado distintas proporciones de las siguientes mezclas de coadyuvantes: tripolifosfato pentasódico-zeolita A sódica, tripolifosfato pentasódico-citrato sódico, tripolifosfato pentasódico-tartrato sódico y tripolifosfato pentasódico-zeolita-citrato sódico.

\* Hidrótropo. Se han comparado las características reológicas de las pastas de detergentes en cuyas formulaciones se incluye uno de los siguientes hidrótropos: tolueno sulfonato sódico, xileno sulfonato sódico o trietanolamina. La proporción de hidrótropo estudiada, con respecto al total de sustancias secas está comprendida entre 0 y 5%.

\* Jabón. Se han estudiado las características reológicas de las formulaciones que contienen entre el 0 y el 5% de jabón de sodio o de trietanolamonio.

Del análisis de los resultados experimentales se deduce que en todos los casos, las pastas estudiadas, sometidas a cizalla estacionaria, presentan un comportamiento reológico plástico que puede cuantificarse mediante los modelos de Casson y de Herschel-Bulkley.

La discusión de los resultados experimentales se ha realizado en base a la influencia de la temperatura (T), concentración de sustancias no acuosas y concentración de alguno de los componentes de la pasta, sobre los valores de los siguientes parámetros reológicos deducidos para los modelos citados previamente:

- \* Esfuerzo cortante umbral obtenido a partir del modelo de Casson ( $\tau_0$ ).
- \* Índice de flujo del modelo de Herschel-Bulkley (n).
- \* Viscosidad aparente calculada a partir del modelo de Casson  $\eta(\dot{\gamma})$ .

La dependencia entre el esfuerzo cortante umbral ( $\tau_{0C}$ ), o la viscosidad aparente ( $\eta(\dot{\gamma})$ ) y las variables estudiadas se ha cuantificado mediante las siguientes expresiones:

$$\tau_0 = k_0 \exp(b/T + cW)$$

$$\eta[\gamma] = k \exp(E/RT + cW); \quad E, c = f(\gamma)$$

donde  $k_0$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $k$ , y  $E$  son parámetros dependientes de las características de la formulación estudiada y  $W$  representa la concentración de sustancias no acuosas en la pasta o la concentración de hidrótrofo, según los casos.

Como conclusión final de los estudios realizados se puede afirmar que la consistencia de la pasta se reduce cuando:

- A) Aumenta la temperatura.
- B) Disminuye la concentración de sustancias no acuosas.
- C) Se sustituye el tripolifosfato pentasódico por otro coadyuvante.
- D) Aumenta el contenido de hidrótrofo o se sustituye la trietanolamina por tolueno sulfonato sódico o xileno sulfonato sódico.
- E) Disminuye el contenido de jabón o se sustituye el jabón de sodio por el de trietanolamonio.



2. ANTECEDENTES  
BIBLIOGRAFICOS

## 2.1. DETERGENTES.

### 2.1.1. Generalidades.

El lavado de textiles en disolución acuosa constituye un proceso complejo en el que intervienen numerosos factores físicos y químicos. Esta complejidad proviene de la diversidad de la naturaleza de los elementos integrantes, de cuyas características depende el resultado final del lavado.

Estas características son:

- las propiedades del sustrato textil que se pretende limpiar;
- la naturaleza de la suciedad que debe ser eliminada;
- la composición de las sustancias acompañantes del agua como medio de lavado;
- las características técnicas del lavado (mecanismo de la lavadora, temperatura y tiempo de lavado);
- y por último, la composición del agente encargado de separar la suciedad del tejido que es el detergente.

La presente introducción bibliográfica se ha centrado en el estudio de los detergentes y sus componentes, dedicando especial atención a los coadyuvantes, si bien se hará referencia a algunos de los factores que han sido expuestos.

La definición de detergente aceptada por la "Organización Internacional de Normalización, (ISO/DPR 862, 1980) es la siguiente:

"Un detergente es un producto cuya composición ha sido establecida especialmente para una operación de limpieza mediante el desarrollo de los fenómenos de detergencia" (1-2).

La detergencia se define como "Proceso por el cual las suciedades son separadas del sustrato sobre el que estaban

retenidas, y puestas en estado de disolución o dispersión (2).

Un detergente contiene un conjunto de sustancias de propiedades físico-químicas diversas, cada una de las cuales ejerce una función específica para complementar el proceso global de lavado, facilitar su fabricación o simplemente conferir al producto una serie de propiedades que favorezcan su aceptación comercial. Con tales objetivos, el detergente suele estar formado por uno o varios tensioactivos, que constituyen la denominada materia activa, y por un conjunto de componentes complementarios que pueden ser: coadyuvantes ("builders"); reforzadores ("boosters"); aditivos ("ancillary") y cargas ("fillers" o "processing aids").

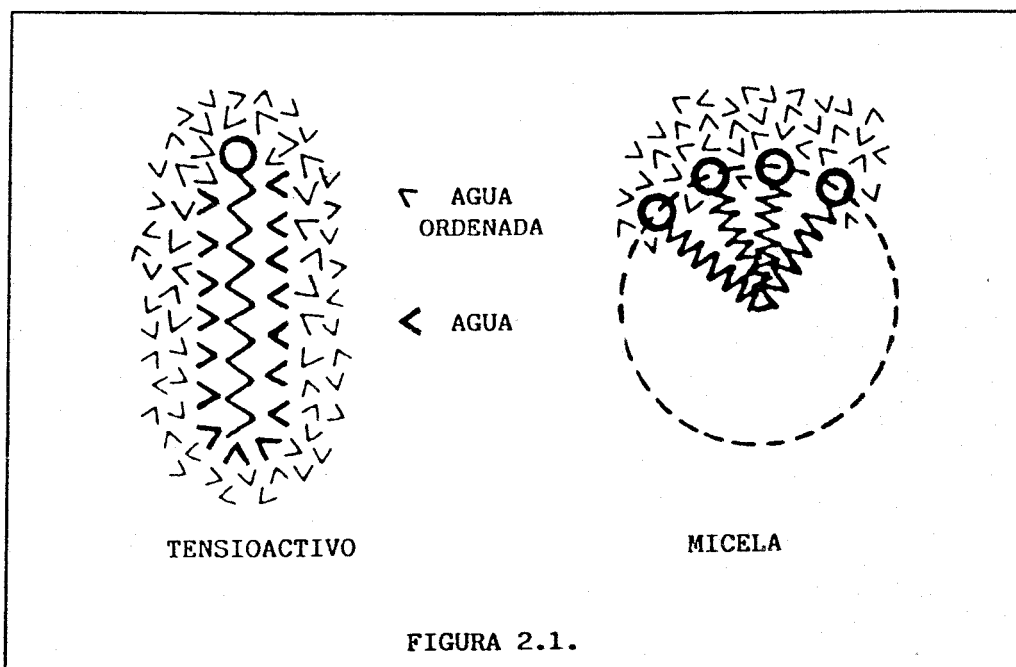
#### 2.1.2. Tensioactivos.

Los tensioactivos son compuestos que disueltos o dispersos en un líquido se adsorben preferentemente en una interfaz dando lugar a un conjunto de propiedades químicas o físico-químicas de interés práctico (3). Dicha adsorción se produce gracias a la estructura molecular característica de los tensioactivos, constituida por dos grupos de diferente afinidad (anfifilia). Uno de ellos, denominado grupo hidrófilo, tiende a asociarse con el agua mediante enlaces de hidrógeno, a causa de la polaridad eléctrica, o por ambos mecanismos. El grupo restante denominado grupo hidrófobo o lipófilo es altamente insoluble en agua y está constituido por al menos una cadena hidrocarbonada cuya permanencia en agua es solo posible si está unida a un grupo fuertemente hidrófilo.

Así, en disolución acuosa, la parte hidrófila de la molécula se orienta hacia el interior de la solución, mientras que la cadena lipófila lo hace hacia la superficie. Como consecuencia de la acumulación de moléculas de tensioactivo en la interfaz, la tensión interfacial disminuye y lo hace además proporcionalmente al aumento de concentración de tensioactivo hasta que se alcanza un determinado valor en el cual la interfaz se encuentra

saturada. Este valor recibe el nombre de concentración micelar crítica ( $C_{mc}$ ), ya que superada ésta comienzan a formarse asociaciones de moléculas o iones anfifílicos denominadas micelas, en las que se evita el contacto entre las cadenas lipófilas y el agua.

La micela forma una unidad diferenciada de dimensiones coloidales que se encuentra dispersa en el medio acuoso y está constituida por un núcleo micelar donde se sitúan preferentemente las cadenas lipófilas y una corteza micelar formada por los grupos hidrófilos en contacto con el agua. (Figura 2.1).



Pues bien, tanto la adsorción en las interfaces como la micelización tienen consecuencias muy importantes durante el proceso de lavado, al ser responsables de una serie de propiedades de los tensioactivos necesarias para la detergencia. Entre estas propiedades hay que mencionar las siguientes:

A) Poder humectante. La capacidad de adsorción de las moléculas de tensioactivo en las interfaces y las consiguientes

reducciones de la tensión superficial del agua (interficie agua/aceite) y de la tensión interfacial agua/sustrato facilita el mojado del tejido, que constituye el paso previo en el mecanismo complejo de la detergencia.

B) Poder de solubilización. La solubilización en un sistema acuoso se define como la disolución espontánea de una sustancia, normalmente insoluble, por una disolución relativamente diluida de tensioactivo (4). La solubilización de parte de la suciedad, una vez que esta ha sido separada del sustrato, en el interior de las micelas contribuye a evitar su redeposición sobre el tejido.

C) Aumento de los potenciales negativos zeta de suciedad y sustrato, haciendo más hidrófilas a las superficies de las partículas sólidas de la suciedad, que así son atraídas con mayor facilidad por las moléculas de agua (4).

D) Capacidad de suspender la grasa en gotitas para evitar la redeposición de ésta sobre la ropa.

De acuerdo con la naturaleza química del grupo o grupos hidrófilos, los tensioactivos pueden clasificarse, según se comporten en disolución acuosa, en tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfotéricos (3, 5-6).

#### 2.1.2.1. Tensioactivos aniónicos.

Constituye el grupo de tensioactivos más extensamente utilizado en formulaciones detergentes. Estos compuestos poseen uno o más grupos que se disocian en agua para formar aniones anfifílicos. Los más utilizados son los alquilbencenosulfonatos de cadena grasa lineal (LAS) y los alquiléter sulfatos (AES). También se emplean, aunque en menor medida, los alquilsulfatos lineales (AS), los alcanosulfonatos secundarios (SAS) y los  $\alpha$ -olefinsulfonatos (AOS). Las fórmulas generales de las sales sódicas de estos tensioactivos, se presentan en la Tabla 2.1, donde R representa una cadena alquímica lineal, corrientemente de

12 a 14 átomos de carbono y n suele tomar un valor de 2 ó 3.

Sus principales propiedades son las siguientes:

- Poseen una elevada eficacia detergente.
- Eliminan muy bien la suciedad sólida.
- Son los más adecuados para el lavado de fibras naturales.
- Resultan efectivos a altas temperaturas.
- Son fácilmente atomizables en el proceso de elaboración de detergentes en polvo.

Todo ello, unido a su menor coste de fabricación en comparación con el resto de los tensioactivos, les hace ser el grupo más utilizado y entre ellos el LAS-Na. Sin embargo, presentan, como inconveniente principal, una alta sensibilidad al agua dura, por lo cual han de ir acompañados de coadyuvantes.

Un tipo de tensioactivo aniónico muy importante por ser el más clásico, y que parece recobrar interés desde el punto de vista de su utilización en detergentes comerciales, especialmente líquidos, es el constituido por los jabones. Estos son generalmente sales sódicas o potásicas de ácidos grasos y se emplean principalmente como controladores de espuma cuando se usan en lavadoras automáticas (7).

Así, los detergentes integrales modernos contienen como mezcla más corriente de materias activas, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y jabón.

TABLA 2.1. Fórmula general de algunos de los tensioactivos más frecuentes.

<u>Tensioactivos Aniónicos</u>	<u>Fórmula General</u>
Alquilbenceno sulfonato lineal (LAS)	$R-C_6H_4-SO_3Na$
Alquil éter sulfato (AES)	$R-(O-CH_2-CH_2)_n-O-SO_3Na$
Alquilsulfato lineal (AS)	$R-O-SO_3Na$
Alcanosulfonato secundario (SAS)	$R'-CH-SO_3Na$   R
$\alpha$ -olefín sulfonato (AOS):	
60% $\gamma$ - $\delta$ -olefinsulfonato	$R-CH=CH-(CH_2)_2-SO_3Na$
40% hidroxialcanosulfonato	$R-CH(OH)-(CH_2)_n-CH(CH_3)-SO_3Na$
Sulfosuccinato	$R-O-C-CH_2-CH-COONa$          O     SO <sub>3</sub> Na
<u>Tensioactivos No iónicos:</u>	
Alcohol polietoxilado	$R-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$
Alquilfenol polietoxilado	$R-C_6H_4-(O-CH_2-CH_2)_m-OH$

#### 2.1.2.2. Tensioactivos no iónicos.

Estos compuestos no se disocian electrolíticamente cuando se disuelven en agua. Permanecen inafectados por la dureza del agua y separan muy bien las suciedades oleosas por solubilización. Poseen, además, una baja  $C_{mc}$  y contribuyen a la reducción de la  $C_{mc}$  de los tensioactivos aniónicos por formación de micelas mixtas. El incremento en el uso de los detergentes líquidos para lavado automático, así como la extensión de los productos granulados exentos de fosfatos, han contribuido a un aumento en el empleo de los tensioactivos no iónicos, a pesar de que resultan poco efectivos a alta temperatura y su atomización es

singularmente difícil. Los más utilizados son los alcoholes polietoxilados aunque también suelen emplearse alquilfenoles polietoxilados. Sus fórmulas generales, respectivas, aparecen en la Tabla 2.1, en la que m suele encontrarse entre 6 y 20.

#### 2.1.2.3. Tensioactivos catiónicos.

Estos compuestos forman, al disociarse en disolución acuosa, cationes anfifílicos. Su utilización como materia activa de detergentes para textiles es limitada puesto que en comparación con los tensioactivos aniónicos o los no iónicos su detergencia es relativamente pobre y su coste alto, resultando además, en la mayoría de los casos, incompatibles con los aniónicos. Sus aplicaciones más corrientes suelen ser como suavizantes para tejidos, como desinfectantes de superficies duras, o como formadores de emulsiones (3). Suelen ser compuestos que presentan un grupo amonio cuaternario (8).

#### 2.1.2.4. Tensioactivos anfotéricos.

Son compuestos anfifílicos que, según las condiciones del medio, se ionizan en disolución acuosa tomando carácter de tensioactivo aniónico o catiónico. En disoluciones ácidas se comportan principalmente como catiónicos, mientras que en medio alcalino su carácter es predominantemente aniónico. Suelen estar formados por grupos sulfonatos, sulfatos, o combinados carboxílicos, con grupos de amonio cuaternario. No se suelen utilizar como materia prima de detergentes sino más bien en algún limpiador ácido o algún champú neutro.

### 2.1.3. Componentes complementarios.

#### 2.1.3.1. Coadyuvantes.

Son compuestos que, en lo referente a la acción detergiva, añaden sus propiedades particulares a las de los componentes esenciales. De entre los componentes complementarios de un



detergente, los coadyuvantes constituyen el grupo de mayor interés y actualidad. Los más importantes son, entre otros, los polifosfatos, silicatos, carbonatos, citratos, zeolitas, etc. Las funciones que desempeñan los coadyuvantes son numerosas, estando todas relacionadas con la mejora o la protección de la eficacia detergente del tensioactivo. Si se utiliza en la formulación de tensioactivos aniónicos han de incluirse los coadyuvantes, según se ha citado previamente (apartado 2.1.2.1.). Su estudio se realiza en mayor profundidad en el apartado 2.2.)

#### 2.1.3.2. Reforzadores.

Un reforzador es un componente complementario, generalmente orgánico, que mejora algunas de las propiedades características de los componentes esenciales (tensioactivos). Como ejemplos pueden citarse las alcanolamidas, o los óxidos de aminas. Ambos compuestos presentan, por sí solos, ciertas propiedades superficiales, pero se utilizan como reforzadores de otros productos tensioactivos. Pueden actuar incrementando la formación y estabilidad de la espuma y la eficacia detergente (9). Por otro lado, contrarrestan la tendencia de los tensioactivos a retirar la grasa de la piel, actuando, pues, como protectores de la piel. Su inclusión en detergentes en polvo no resulta aconsejable y en detergentes líquidos produce incrementos de viscosidad (3, 7).

#### 2.1.3.3. Aditivos.

Los aditivos son sustancias que aportan propiedades ajenas a la acción propiamente detergente. Se encuentran en concentraciones pequeñas, y los más utilizados son los agentes de blanqueo, agentes antirredeposición, inhibidores de corrosión, blanqueantes ópticos, enzimas, colorantes, perfumes, etc.

##### A) AGENTES DE BLANQUEO.

Pueden añadirse independientemente al baño de lavado (agentes de tipo clorado) o incorporarse a la formulación (agentes de tipo oxigenado). Se utilizan para eliminar ciertas manchas de color de

los tejidos. Esta eliminación se consigue por descomposición oxidativa de las moléculas de colorante. En Europa se utilizan preferentemente agentes de tipo oxigenado, en especial el perborato sódico, mientras que los agentes de tipo clorado, y entre ellos el hipoclorito sódico, se suelen usar en Estados Unidos.

#### B) AGENTES DE ANTIRREDEPOSICION.

Son ingredientes muy importantes en los detergentes para textiles, pues impiden que las suciedades separadas durante el lavado vuelvan a depositarse sobre los tejidos. El agente de antirredeposición más usado es la carboximetilcelulosa sódica (CMC). Aunque su mecanismo de actuación no es bien conocido, se sabe que al adsorberse sobre el tejido evita, gracias a su elevada carga eléctrica negativa, que se produzca la redeposición de las suciedades separadas previamente.

La suciedad suele presentar en el baño de lavado cierta carga negativa como consecuencia de la elevada constante dieléctrica del agua. La carboximetilcelulosa tiene una atracción preferencial hacia la celulosa en comparación con las partículas de suciedad, por lo cual presenta una mayor efectividad en tejidos de algodón. Puede ser también utilizada como agente espesante en detergentes líquidos no transparentes, en cosméticos, o en pastas para fabricación de detergentes en polvo, ya que forma con el agua un gel de elevada consistencia reológica que evita la separación de fases (3).

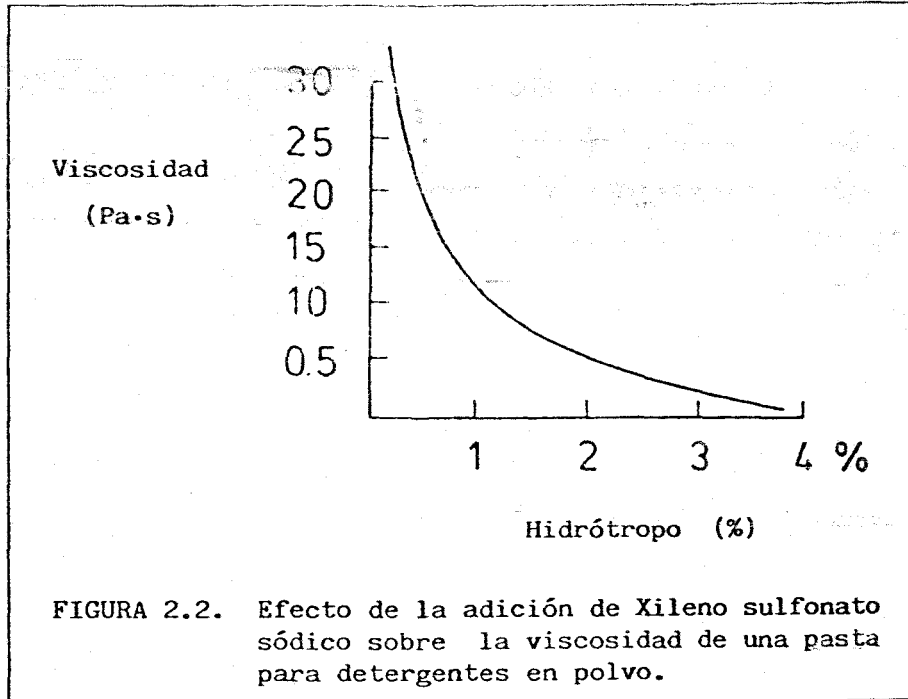
#### C) HIDROTROPOS.

Son sustancias que poseen la propiedad de incrementar la solubilidad de algunos compuestos que se muestran por sí solos poco solubles en agua. Los hidrotropos producen además descensos importantes en la consistencia reológica del producto. Se añaden a menudo tanto a detergentes líquidos como a pastas para atomización.

Entre los hidrótropos más comunes se encuentran la urea, algunos alcoholes como el etanol o el isopropanol, éteres de polietilenglicol (con un peso molecular medio entre 200 y 1000) y sobre todo las sales sódicas o potásicas de xileno, tolueno o cumeno sulfonatos (7). La acción hidrotrópica de estos últimos compuestos puede ser explicada en base al efecto que ejercen sobre el equilibrio disolución micelar isotropa/cristal líquido que se produce a partir de cierta concentración de tensioactivo. Las cortas pero voluminosas moléculas de estos hidrótropos aromáticos no encajan en las estructuras líquido-cristalinas formadas por las largas cadenas hidrocarbonadas de tensioactivo, impidiendo su mutua estabilización y desplazando, por consiguiente, el equilibrio hacia formaciones micelares hidrótropas de gran poder de solubilización y de menor viscosidad (10-11).

Una acción hidrotrópica similar ha sido investigada más recientemente por Friberg y colaboradores (12-13) en un ácido dicarboxílico con 21 átomos de carbono y una estructura bastante diferente a la del xileno, tolueno o cumeno sulfonato.

Por otro lado, cuando se adiciona hidrotropo a una pasta antes de su atomización, la consistencia se reduce considerablemente, como puede observarse en la Figura 2.2 (14). Esto significa que en la preparación del "slurry" puede emplearse menos agua con el consiguiente aumento en la producción del detergente en polvo que ello conlleva. Para esta aplicación se recomienda generalmente el uso de tolueno sulfonato ya que evita el apelmazamiento del producto final. También es necesario el uso de hidrótropos (tolueno sulfonato, xileno sulfonato o sulfosuccinato sódicos) en polvos con alta concentración de LAS para paliar la tendencia de éste a aglutinarse (3).



#### D) INHIBIDORES DE CORROSION.

Tanto el agua como los distintos componentes del detergente provocan efectos de corrosión sobre las partes metálicas de las máquinas lavadoras, que es necesario evitar. Para proteger estas piezas se añaden pequeñas cantidades de agentes inhibidores de la corrosión. Entre ellos, los más extendidos son los silicatos sódicos con una relación  $(\text{SiO}_2/\text{NaO})=2$ .

Los silicatos poseen además otras propiedades que hacen interesante su inclusión en formulaciones de detergentes. Así, contribuyen a reducir la dureza del baño de lavado por formación de precipitados con los iones  $\text{Ca}^{++}$  y especialmente  $\text{Mg}^{++}$  sin que muestren tendencia a depositarse sobre el tejido. Por otro lado, los silicatos forman una delgada capa sobre las prendas, actuando de esta forma como agente antirredeposición (15).

#### E) BLANQUEANTES OPTICOS.

Se emplean en el proceso de lavado para compensar la disminución del grado de blancura de las prendas sometidas a

continuos lavados. Tienen la propiedad de absorber radiaciones ultravioletas, parte de cuya energía la emiten luego en forma de radiaciones de color azul, creando así, un efecto de blancura por fluorescencia.

#### F) ENZIMAS.

En ciertas ocasiones se añaden a la formulación detergente enzimas amilolíticas, proteolíticas o lipolíticas, con objeto de transformar las suciedades amiláceas, proteicas u oleosas en compuestos químicos más sencillos y fáciles de eliminar por algunos de los restantes componentes de la formulación.

#### 2.1.3.4. Cargas.

Una carga es un producto inorgánico u orgánico, generalmente inactivo, que se emplea para comunicar a un detergente la forma de presentación deseada. Entre las cargas más frecuentes se encuentran el sulfato sódico, y el agua (3, 7).

El sulfato sódico se emplea corrientemente en formulaciones para detergentes en polvo, ya que evita el apelmazamiento de éste, mejora sus propiedades de escurrido y normaliza la densidad del detergente. Esta normalización asegura que el producto acabado suministra la cantidad adecuada de materia activa por unidad de masa de detergente. Consecuentemente, además de la reducción de costes que supone el empleo de sulfato, se añade a las formulaciones detergentes por razones de manejabilidad, tanto de la pasta para atomizado, como del producto acabado.

#### 2.1.4. Tipos principales de detergentes comerciales.

En la actualidad hay tal variedad de detergentes que puede afirmarse que existe una formulación para cada uso específico. Sin embargo, los de uso más frecuente, ya sean líquidos o en polvo, pueden incluirse en alguno de los cuatro grupos que se presentarán a continuación.

#### 2.1.4.1. Detergentes para lavado de ropa a máquina.

Los detergentes que integran este grupo son conocidos como "Heavy Duty Detergents" y pueden ser utilizados para eliminación de suciedades de diferente naturaleza en condiciones de temperaturas muy diversas. Constituyen formulaciones muy complejas, cuya preparación exige grandes cuidados. Normalmente contienen uno o varios tensioactivos, coadyuvantes, agente de antirredeposición, blanqueante fluorescente, inhibidor de la corrosión, hidrótrópo, carga y perfume. Los detergentes europeos precisan además de la adición de algún antiespumante o controlador de espuma, corrientemente jabón de cadena larga, ya que el sistema de agitación de las lavadoras europeas produce abundante espuma.

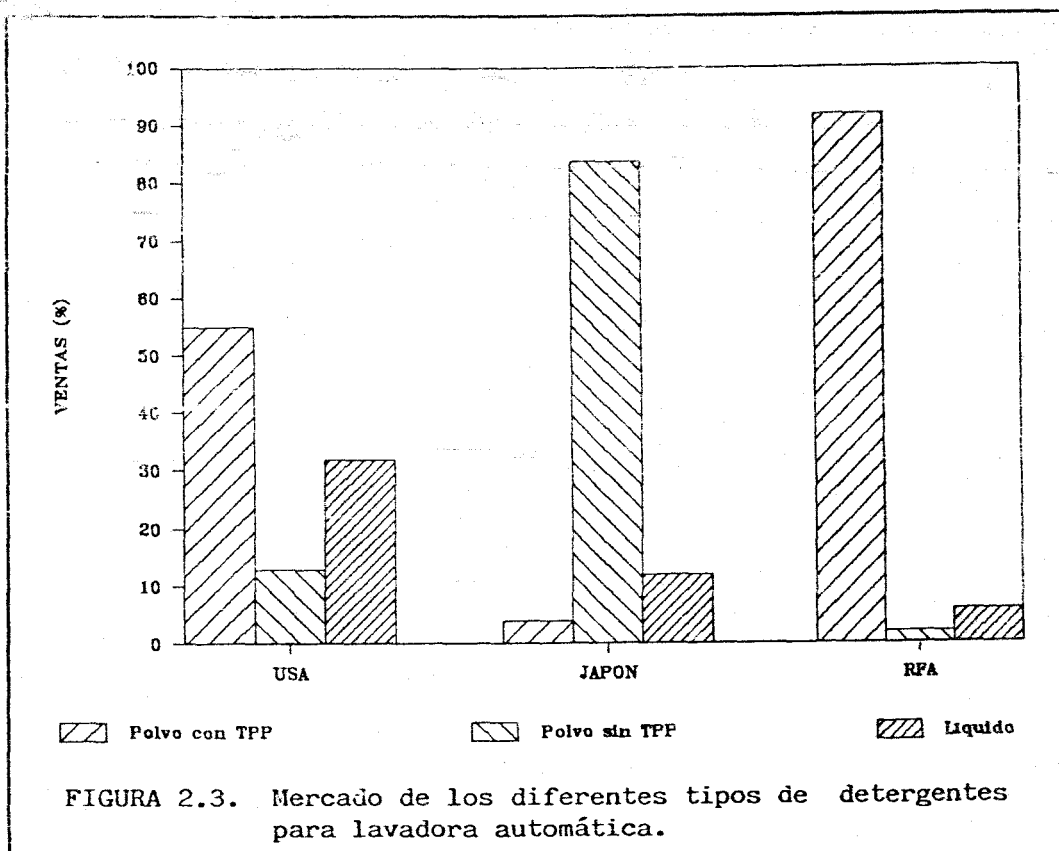
Estos detergentes se subdividen a su vez en:

- Detergentes en polvo que contienen TPP
- Detergentes en polvo exentos de fosfatos
- Detergentes líquidos

La situación del mercado de estos tres tipos de detergentes para USA, Japón y RFA, en 1985, viene reflejada en la Figura 2.3 (7).

En la mayoría de los países europeos, al igual que en RFA, los detergentes en polvo con TPP predominan aún casi absolutamente. Cabe destacar también el importante nivel que los detergentes líquidos ("Heavy Duty Liquid Detergents") están adquiriendo en el mercado USA.

En la Tabla 2.2 se indican los intervalos de composiciones de cada ingrediente que pueden encontrarse en un detergente en polvo tanto en USA como en Europa Occidental. Los detergentes europeos pueden incorporar además hasta un 20 ó 30% de perborato sódico tetrahidratado como blanqueante químico.



#### 2.1.4.2. Detergentes para lavado a mano.

Estos detergentes suelen ser formulaciones líquidas destinadas a la limpieza manual de vajillas, ropa poco sucia o prendas delicadas. También existen algunas formulaciones comercializadas en polvo.

Estas formulaciones se componen principalmente de tensioactivos aniónicos, con buenas características espumantes, aunque también pueden contener tensioactivos no iónicos. Otros ingredientes usados a veces son etanol, reforzadores y estabilizadores de espuma, colorantes y agentes que comuniquen opalescencia al líquido.

TABLA 2.2. Composiciones de detergentes en polvo para lavadora automática.

COMPONENTES	PRODUCTOS MAS COMUNES	PROPORCION (%)
Tensioactivos	Alquilbenceno sulfonato Alcohol graso etoxilado Jabón	10-20
Coadyuvantes	Tripolifosfato	25-40
Agentes de antirredeposicion	Carboximetilcelulosa	1-2
Inhibidores de corrosión	Silicato sódico	5-10
Enzimas	Proteasas	0'1-1
Blanqueantes fluorescentes	-----	0'1
Perfumes	-----	0'2
Carga	Sulfato sódico	5-45

#### 2.1.4.3. Detergentes para superficies duras.

Estos detergentes son formulaciones destinadas a usos domésticos, tales como limpieza de suelos, plásticos, metales,



porcelana, vidrio, etc. En todos los casos, las formulaciones son muy específicas según la finalidad para la que se emplee.

Los productos en polvo suelen basarse en compuestos alcalinos y en "ablandadores" del agua para reducir la formación de películas e incrustaciones sobre los sustratos. Los que son líquidos están muy especializados, aunque suelen contener un tensioactivo base, "ablandadores" del agua y coadyuvantes alcalinos.

#### 2.1.4.4. Detergentes para lavavajillas automáticos.

Este tipo de detergentes debe producir muy poca o ninguna espuma, ya que ésta inhibe los efectos mecánicos de la limpieza al evitar que los chorros de líquido lleguen con fuerza a las superficies sucias. Por otra parte, deben eliminar la dureza del agua, reducir la tensión superficial, emulsionar grasas y aceites, destruir la espuma formada por la suciedad de origen proteico, facilitar el escurrido del agua sobre los platos y proteger las superficies metálicas, cerámicas y de vidrio.

La formulación típica de un detergente para lavavajillas automáticos contiene uno o más tensioactivos no iónicos, tripolifosfato sódico, silicato sódico, compuestos que desprenden cloro y en algunos casos cargas y perfumes.

#### 2.1.5. Fabricación de los detergentes.

Existen distintos procedimientos para fabricar los detergentes a escala industrial según la forma física que haya de presentar el producto acabado (16-20). Los productos líquidos se preparan generalmente por medio de una operación de mezclado, mientras que los productos en polvo pueden obtenerse por medio de dos métodos principales: el "atomizado" (spray drying), en el que se parte de una pasta, y el "mezclado en seco" (dry mixing), en el que los componentes se mezclan sin que se produzca prácticamente ningún cambio en su estado de agregación.

Entre un 80 y un 90% de los detergentes en polvo fabricados en todo el mundo se obtienen por el método de atomización (17). El término atomización hace referencia a la subdivisión de un líquido en finas gotas y su distribución en el seno de un gas, con el fin de que la superficie de contacto líquido-gas sea considerable. La atomización se utiliza precisamente para conseguir una transferencia de calor y de materia elevada entre un líquido y un gas.

En la Figura 2.4 se muestra un esquema del proceso de fabricación de detergentes por atomización (7). Este proceso comienza con el mezclado de las materias primas líquidas, procedentes de los tanques (a), y sólidas, almacenadas en los silos (b), para obtener una suspensión densa y viscosa ("slurry"). En la preparación de esta pasta no se añade, por razones económicas, más agua que la requerida para el control de la consistencia reológica. Esta cantidad dependerá, naturalmente, de los componentes empleados. Debe tenerse en cuenta el incremento de consistencia producido por la hidratación del tripolifosfato, si este se incluye en la formulación. La pasta procedente del mezclador (e) pasa a un tanque intermedio (f) donde, con agitación suave, permanece durante un período de maduración. Desde allí se bombea hasta la parte superior de la torre de atomización (n) donde es inyectada a través de unas toberas (k) con pequeños orificios (0,1-1 mm) a presión elevada, de hasta aproximadamente 80 bares, y a una temperatura entre 60 y 80°C.

La pasta penetra en la torre en forma de gotas finísimas que durante la caída reciben los efectos de una corriente ascendente de aire a unos 250-350°C. Esta corriente va evaporando el agua de las gotas, con lo que se forma un polvo compuesto por pequeñas esferas huecas ("beads").

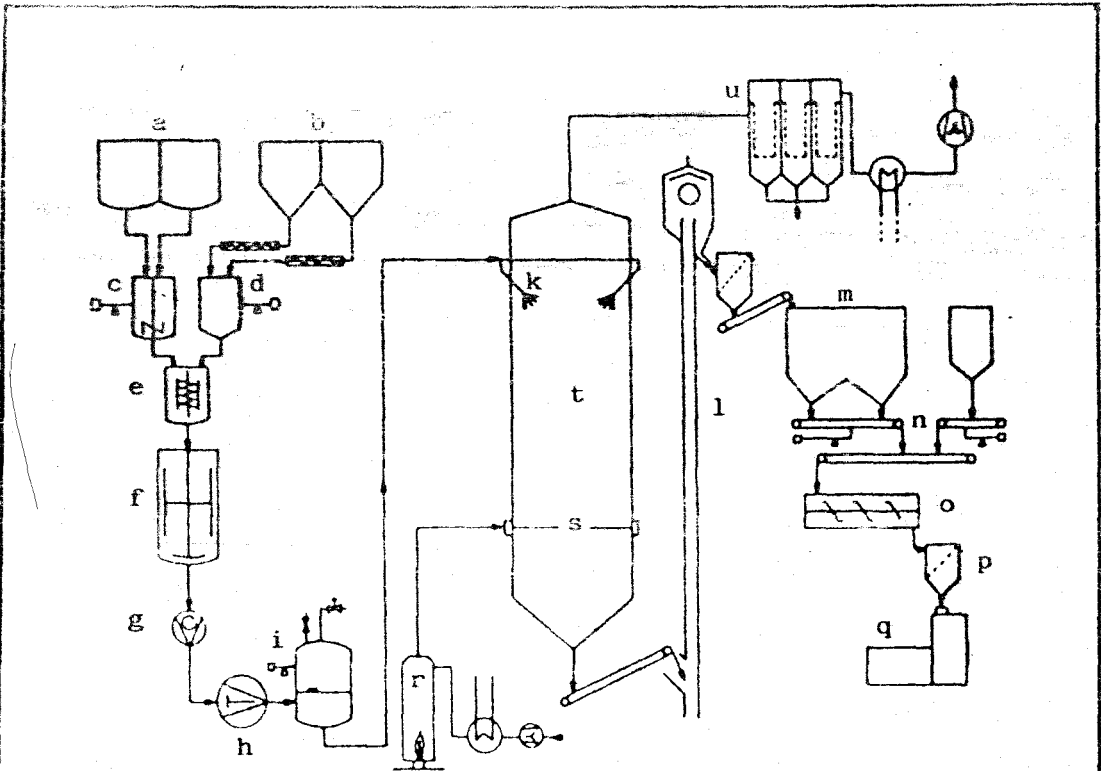


FIGURA 2.4. Esquema de un proceso de atomización para detergentes

- a) Tanques de almacenamiento de materias primas líquidas
- b) Silos de almacenamiento para materias primas sólidas
- c) Dosificador de líquidos
- d) Dosificador de sólidos
- e) Mezclador
- f) Tanque de maduración
- g) Bomba
- h) Bomba de alta presión
- i) Regulador de presión
- k) Toberas
- l) Canal para transporte neumático
- m) Tanque de almacenamiento de polvo
- n) Cintas transportadoras
- o) Mezclador de polvos
- p) Tamiz
- q) Empaquetadora para el producto acabado
- r) Quemador
- s) Inyectores de aire
- t) Torre de atomización
- u) Filtro de bolsas

El proceso que tiene lugar en el interior de la torre puede observarse simplificado en la Figura 2.5. La cantidad de agua disminuye a lo largo de la torre desde un 30-40% hasta un 6-10% correspondiente al producto de salida, y mientras esta disminución tiene lugar, se produce la formación de esferas huecas y posteriormente la cristalización de los componentes del detergente.

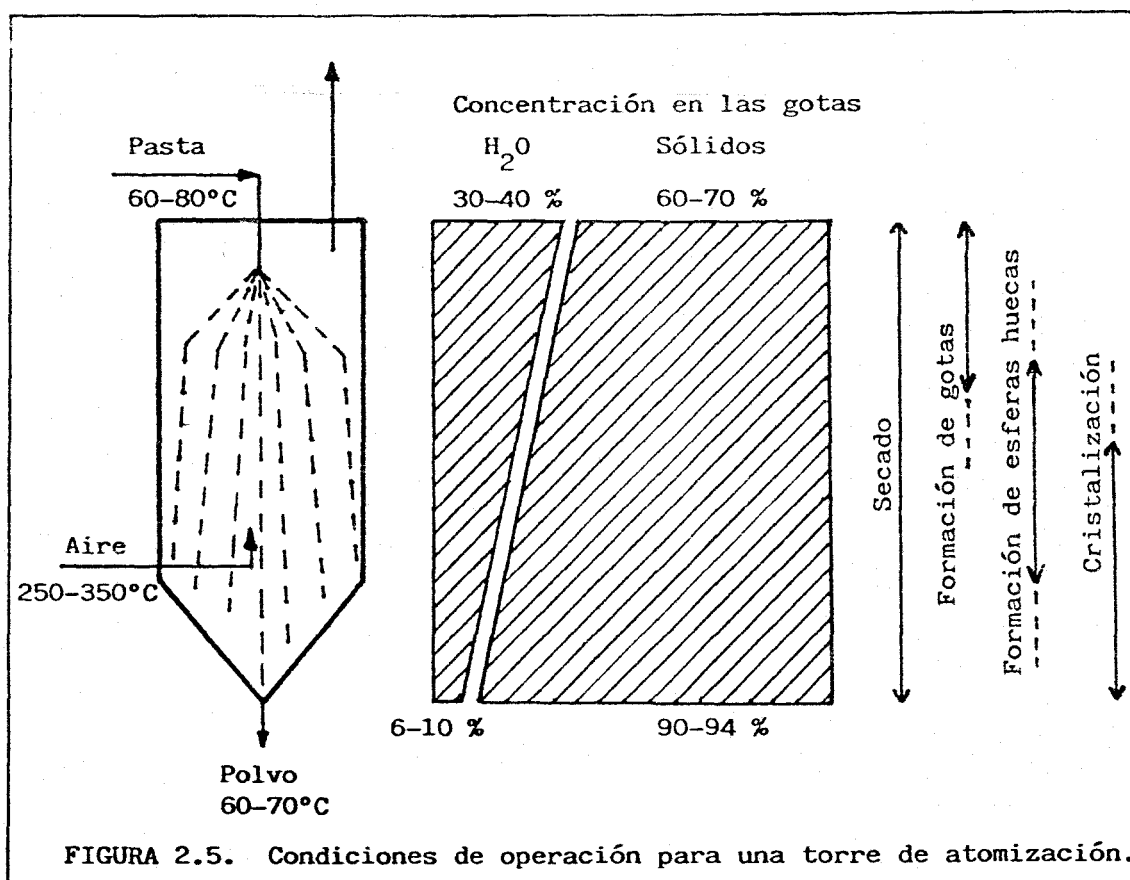


FIGURA 2.5. Condiciones de operación para una torre de atomización.

Las pequeñas esferas de detergente recogidas en la parte inferior de la torre son a continuación tamizadas para seleccionar las que presenten un tamaño adecuado. Una vez enfriado el polvo, son añadidos los ingredientes que no son estables a las altas temperaturas de la etapa de atomización. Este es el caso de los agentes blanqueantes, enzimas y perfumes (18).

En este proceso, para que el rendimiento de la planta sea satisfactorio, es deseable que el contenido de sólidos de la pasta sea lo más alto posible, de manera que pueda reducirse la energía necesaria para evaporar el agua en la torre (17).

El secado por atomización requiere un aporte energético grande, proporciona altos rendimientos de producción y precisa una inversión de capital elevada.

Por el contrario, la técnica del mezclado en seco requiere instalaciones relativamente pequeñas, consumo bajo de energía e inversiones relativamente reducidas para el procesado. En este tipo de plantas, las materias primas se mezclan en tanques especiales para formar los granos del detergente. En primer lugar se introducen en el mezclador las sustancias sólidas en forma de polvo, y sobre éstas se pulverizan las sustancias pastosas, previamente fundidas a 60-80°C en otro recipiente. Con los líquidos y los perfumes se procede de manera similar, pero sin calentarlos, continuándose el mezclado hasta la obtención de un polvo uniforme y fluido.

La técnica del mezclado en seco presenta la ventaja de que durante las operaciones de mezcla no se requieren temperaturas elevadas. Sin embargo, presenta el inconveniente de la separación por gravedad de los componentes sólidos del detergente acabado.

La fabricación de los detergentes líquidos se realiza en grandes tanques mezcladores, a los cuales se hacen llegar los ingredientes, tanto sólidos como líquidos. Una instalación para obtener detergentes líquidos es mucho más sencilla y barata que una instalación de atomizado, aunque un detergente líquido exige unas condiciones de almacenamiento mucho más difíciles que uno en polvo.

La producción de jabones, detergentes y productos de limpieza supera actualmente los 30 millones de toneladas anuales (21-25),

de los cuales la tercera parte, es decir, 10 millones de toneladas aproximadamente, corresponden a los detergentes en polvo (16). La producción se distribuye entre los distintos países como se muestra a continuación (24-25):

TABLA 2.3

Tm.10<sup>-3</sup>

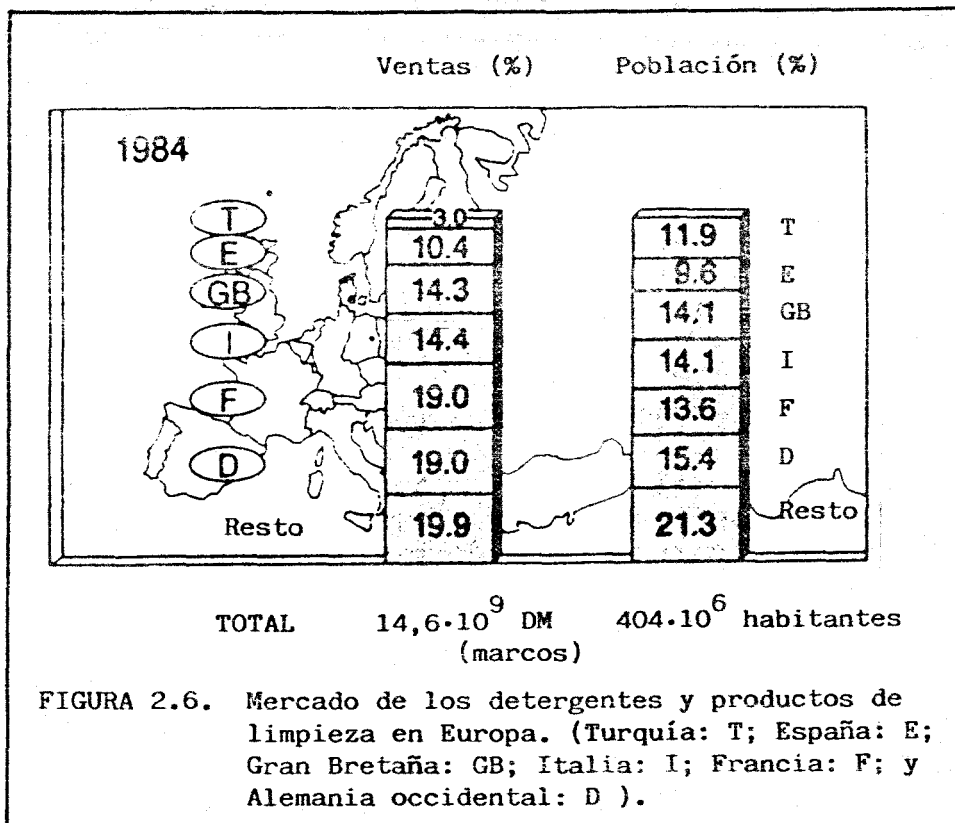

---

CANADA	300
ESTADOS UNIDOS	7700
EUROPA OCCIDENTAL	8000
JAPON	968
RESTO DEL MUNDO	13000

---

Con relación a Europa Occidental, durante el año 1984, cinco de las diecisiete naciones que la integran (Francia, Alemania, Italia, Gran Bretaña y España) fabricaban aproximadamente el 80% de los detergentes del mercado, como puede observarse en la Figura 2.6. Existe, por consiguiente, una desproporcionalidad con respecto a su población, ya que esta comprende un 60% del total (23).

El futuro de la producción y consumo de estos productos durante los próximos años va a estar fuertemente condicionado por factores energéticos y ecológicos, dependiendo en gran parte de decisiones políticas. Sin embargo, las previsiones indican un incremento medio anual en el mercado de los detergentes que oscila entre el 2,5% y el 6,5%, en función de los países. En Estados Unidos y Europa Occidental el crecimiento anual durante la presente década se puede situar entre el 2% y el 3%, mientras que en Japón puede superar el 4%.



## 2.2. COADYUVANTES.

### 2.2.1. Generalidades.

Los coadyuvantes son, en importancia, el segundo componente de las formulaciones de detergentes en polvo. No en vano, los coadyuvantes inorgánicos han formado parte de los detergentes sintéticos desde sus principios. De hecho, el empleo de formulaciones exentas de coadyuvantes es poco común. En la actualidad se emplea una gran variedad de coadyuvantes orgánicos e inorgánicos con el fin de proporcionar a los detergentes las características específicas necesarias para cada fin y, en general, para conseguir mejoras en la acción detergente de las materias activas, siendo determinante su presencia en las formulaciones, particularmente en regiones o países con aguas duras o muy duras.

La función del coadyuvante es triple (26):

- Proporcionar la forma física adecuada al detergente para su manipulación y almacenamiento.
- Abaratar el producto.
- Y, sobre todo, mejorar la acción de lavado.

Las dos primeras son funciones propias de la carga de un detergente, especialmente en polvo. Con respecto a la última función, cabe decir que la mejora en el lavado no es el resultado de una propiedad física o química aislada, sino que es debida a una combinación de varios efectos. De hecho, existe una gran concordancia de criterios en lo referente a las principales propiedades y funciones que un coadyuvante cumple durante el proceso de lavado.

De ellas, la más destacable es la eliminación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , procedentes de la dureza del agua, e incluso de la misma suciedad. Estos iones son perjudiciales por tres motivos fundamentales: precipitan el tensioactivo aniónico, favorecen la redeposición de la suciedad al combinarse químicamente con ella,

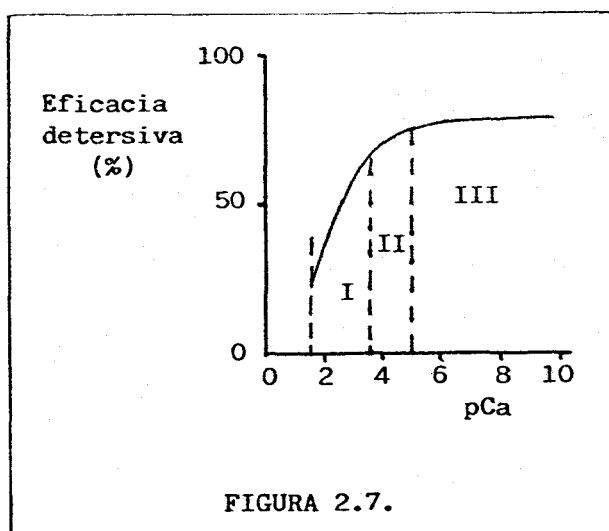


y por último, reaccionan con la suciedad de carácter graso (sebo) formando un compuesto que es difícil de separar y que además actúa como barrera para la penetración del tensioactivo (27).

La relación entre la eficacia detergente de una formulación que contiene un tensioactivo aniónico y la concentración de aniones  $\text{Ca}^{2+}$  del medio, expresada por:

$$p\text{Ca} = -\log[\text{Ca}^{++}]$$

se representa en la Figura 2.7. Puede observarse que cuando la concentración de iones calcio libres es muy baja,  $[\text{Ca}^{++}] < 10^{-5}$  mol/L, el resultado del lavado es bueno (zona III). Si esta concentración es elevada,  $[\text{Ca}^{++}] > 10^{-4}$  mol/L, precipita el tensioactivo aniónico (zona I) y como resultado se obtiene una pobre eficacia detergente. Para valores intermedios de la concentración de iones  $\text{Ca}^{++}$  (zona II), la eficacia detergente es moderada (27).



La eliminación de la dureza del agua puede llevarse a cabo mediante la formación de complejos solubles, cambio iónico o precipitación. De los tres mecanismos, el más deseable es el

primero, ya que no se forman compuestos insolubles que puedan depositarse sobre los tejidos.

La acción de mejora del lavado que provoca el coadyuvante no se limita a ablandar el agua, sino que también proporciona el pH adecuado para el lavado (entre 9 y 10,5), y lo mantiene por su acción tampón. Los resultados son obvios en el caso de los coadyuvantes alcalinos, puesto que las mismas suciedades grasas tienden a saponificarse, con la formación "in situ" de jabón.

Por otra parte, los coadyuvantes, y en especial los que poseen aniones polivalentes, reducen la tensión interfacial entre las disoluciones de detergentes y las grasas, lo que facilita la extracción de la suciedad oleosa por emulsificación (26).

Otra propiedad importante de los coadyuvantes es la de reducir de manera acusada la concentración micelar crítica (26-28), facilitando de esta manera la solubilización de la materia oleosa.

Además, los coadyuvantes no sólo ayudan a separar la suciedad, sino que también evitan que se redeposite, estabilizando la dispersión por adsorción específica sobre la suciedad y el sustrato, con lo que se producen fuerzas repulsivas que contribuyen a la defloculación de la suciedad.

Finalmente, a las propiedades mencionadas anteriormente deben unirse las características que se enumeran a continuación como exigencia a cualquier coadyuvante de una formulación detergente moderna (7):

- Eliminación de los iones alcalinotérreos de:
  - el agua,
  - los textiles,
  - la suciedad.

- Actuación para un sólo ciclo de lavado:
  - alta especificidad detergente sobre pigmentos y grasas,
  - diferente detergencia sobre fibras específicas,
  - mejora de las propiedades de los tensioactivos,
  - dispersión de la suciedad en disoluciones de detergente,
  - influencia favorable sobre las propiedades espumantes.
  
- Actuación para un ciclo múltiple de lavado:
  - buena capacidad de antirredeposición de la suciedad,
  - acción preventiva de las incrustaciones en los tejidos,
  - acción preventiva contra los depósitos en las lavadoras,
  - propiedades anticorrosión favorables.
  
- Propiedades técnicas:
  - estabilidad química,
  - manejabilidad,
  - higroscopicidad nula o despreciable,
  - buenas cualidades en cuanto a color y olor,
  - compatibilidad con otros ingredientes del detergente,
  - estabilidad para el almacenamiento,
  - disponibilidad de materias primas.
  
- Seguridad en relación a posibles repercusiones toxicológicas.
  
- Seguridad ambiental:
  - facilidad de eliminación por degradación biológica, adsorción, u otro mecanismo.
  - ausencia de repercusiones negativas sobre los sistemas biológicos, en plantas de tratamiento de residuos, y en la superficie del agua,
  - ausencia de acumulaciones incontroladas,
  - falta de capacidad para removilizar metales pesados,
  - ausencia de eutroficación,
  - carencia de efectos que vayan en detrimento de la calidad del agua potable.
  
- Economía.

En la Tabla 2.4 se presentan los coadyuvantes actualmente más utilizados, clasificados según su naturaleza química (29).

---

TABLA 2.4. Coadyuvantes utilizados en formulaciones detergentes.

---

Inorgánicos	Fosfatos	Tripolifosfato sódico (TPP)
		Pirofosfato potásico (KPF)
		Carbonato sódico
		Silicato sódico
		Zeolitas (insolubles)
Orgánicos		Acido etilendiaminotetracético (AEDT)
		Acido cítrico (CA)
		Acido nitrilotriacético (NTA)
		Oligómero del ácido maleico (MAO)
		Acido poliacrílico (PAA)
		Carboximetiloxisuccinato sódico (CMOS)
		Acido dipicolínico (DPA)
		Carboximetiloximalonato (CMOM)
		Tartrato sódico
	Mezcla de sales sódicas de ácidos policarboxílicos sulfonados	

---

En cuanto al mecanismo por el cual se retiran los iones responsables de la dureza del agua, pueden considerarse tres tipos de coadyuvantes:

- Alkalís, que precipitan los iones metálicos presentes en el baño de lavado. Además, al elevar el pH, incrementan el potencial zeta de fibra y suciedad y pueden neutralizar los

ácidos grasos de la suciedad. No obstante, pueden causar depósitos de las sales cálcicas y magnésicas sobre los tejidos y los elementos de la máquina; es por ello que actualmente son considerados técnicamente obsoletos y tan solo se usan en combinación con otros coadyuvantes. Los más importantes son el carbonato sódico y el silicato sódico.

- Secuestrantes o formadores de complejos estables con los iones alcalino-térreos e incluso con los metales pesados. La eliminación se produce, por tanto, por secuestro en forma de complejos solubles. El más importante dentro de este grupo es, sin lugar a dudas, el TPP que se describirá en detalle más adelante. También actúan como secuestrantes los citratos, tartratos, NTA, AEDT y otros.

- Cambiadores de iones. Son compuestos sólidos que forman estructuras con huecos a través de los cuales los iones sodio de su molécula pueden moverse relativamente libres. Estos iones sodio son intercambiados por iones más pesados como  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  u otros iones metálicos. Los cambiadores de iones más utilizados como coadyuvantes son las zeolitas.

A continuación se realizará una descripción de aquellos coadyuvantes que han sido utilizados en la presente investigación.

## 2.2.2. Tripolifosfato pentasódico.

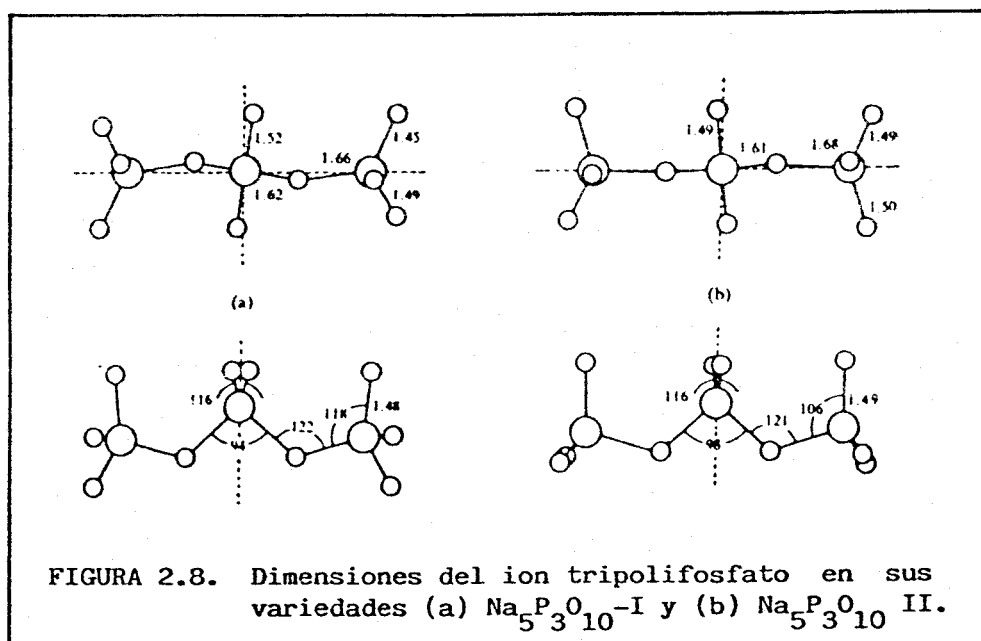
### 2.2.2.1. Descripción.

El tripolifosfato pentasódico ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) fue descrito por primera vez en 1895 por Schwartz (Van Wazer, 1958), quien lo obtuvo relativamente puro al fundir las proporciones adecuadas de pirofosfato tetrasódico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) y de metafosfato sódico ( $\text{NaPO}_3$ ), dejando que la mezcla se enfriara lentamente. Sin embargo, la existencia real de esta sal fue cuestionada durante

algún tiempo, hasta que a finales de la década de los 30 se publicaron los trabajos de Huber y de Andress y Wüst (30), que eliminaron completamente cualquier duda a este respecto.

El tripolifosfato sódico anhidro puede presentarse en dos formas cristalinas, denominadas fase I o variedad de alta temperatura y fase II o variedad de baja temperatura. Al hidratarse, ambas fases producen un único hidrato, el hexahidrato ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (30).

La estructura y dimensiones de los aniones de las dos variedades del tripolifosfato se muestran en la Figura 2.8. En ella pueden apreciarse las tres estructuras tetraédricas de  $\text{PO}_4$  condensadas que conforman los aniones (31).



La principal diferencia entre las estructuras de las fases I y II radica en la coordinación de los iones  $\text{Na}^+$ . En la fase II, todos los iones  $\text{Na}^+$  están coordinados octaédricamente por el oxígeno, mientras que en la fase I algunos de ellos están rodeados únicamente por cuatro átomos de oxígeno (32).

De los datos obtenidos por análisis de rayos X puede decirse con certeza que la celda unidad de las dos variedades anhidras están compuestas por cuatro moléculas (31).

La temperatura de transición de fase es de 417,8°C (33). Sin embargo, ésta es tan caprichosa que resulta difícil obtener cada fase pura; lo normal es conseguir una mezcla de ambas.

#### 2.2.2.2. Obtención del tripolifosfato sódico.

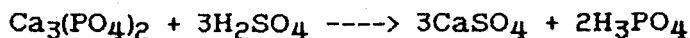
Dadas las ventajas que presenta el tripolifosfato sódico sobre los otros fosfatos y la tendencia actual a reducir el contenido de fósforo en los detergentes, ha sido necesario el desarrollo de procesos de alta tecnología para la producción de tripolifosfato con un alto grado de pureza (98-99%). Estos procesos se basan en la condensación de disoluciones o de mezclas sólidas de ortofosfatos monosódico y disódico mediante la separación o evaporación de su agua asociada.

La obtención del tripolifosfato sódico se realiza en tres etapas, cada una de las cuales tiene una importancia especial en la calidad del producto que se obtiene (16, 19-20).

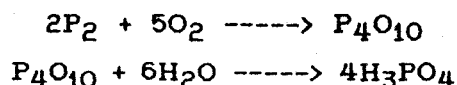
#### ETAPA 1.- Preparación del ácido fosfórico.

Según la materia prima de que se disponga, el ácido fosfórico puede obtenerse de dos formas distintas:

- Proceso 1; "Acido húmedo", mediante la reacción de los fosfatos con el ácido sulfúrico.

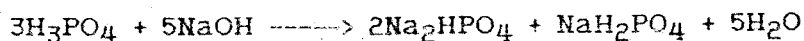


- Proceso 2; "Acido térmico", por oxidación del fósforo elemental.



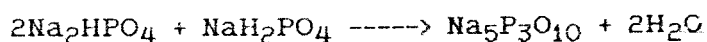
## ETAPA 2.- Preparación de la disolución de fosfatos.

La disolución de los fosfatos monosódico y disódico se obtiene mediante neutralización del ácido con sosa o con carbonato.



## ETAPA 3.- Obtención del tripolifosfato sódico.

Los fosfatos se deshidratan y condensan según la ecuación:



La etapa 1 influye decisivamente en la pureza del TPP. En caso de emplearse roca fosfática como materia prima, es inevitable la presencia de sulfato sódico y de metales pesados, por lo que habrá que poner en práctica procesos especiales de purificación. Por el contrario, el peligro de impurezas es menor en el ácido obtenido por vía térmica, ya que el fósforo puede conseguirse muy puro (16).

En la etapa 3 es donde propiamente tiene lugar la formación del tripolifosfato sódico. Dependiendo de la temperatura empleada, se obtendrá mayor cantidad de fase I o de fase II. Entre los 350 y los 400°C, se forma principalmente la fase II, mientras que entre los 400 y los 500°C la forma predominante es la fase I. En cualquier caso, el producto comercial está constituido por una mezcla de ambas fases.

Los procesos para la obtención del tripolifosfato pentasódico pueden realizarse en una o dos etapas. Para ello, se emplean hornos tubulares giratorios y/o torres de inyección. Ambos procesos permiten ajustar la relación fase I/fase II como se desee.

Debido a los diferentes procesos de acabado de los detergentes en polvo, se ofrecen distintas variedades comerciales de tripolifosfato pentasódico en las que además del contenido de



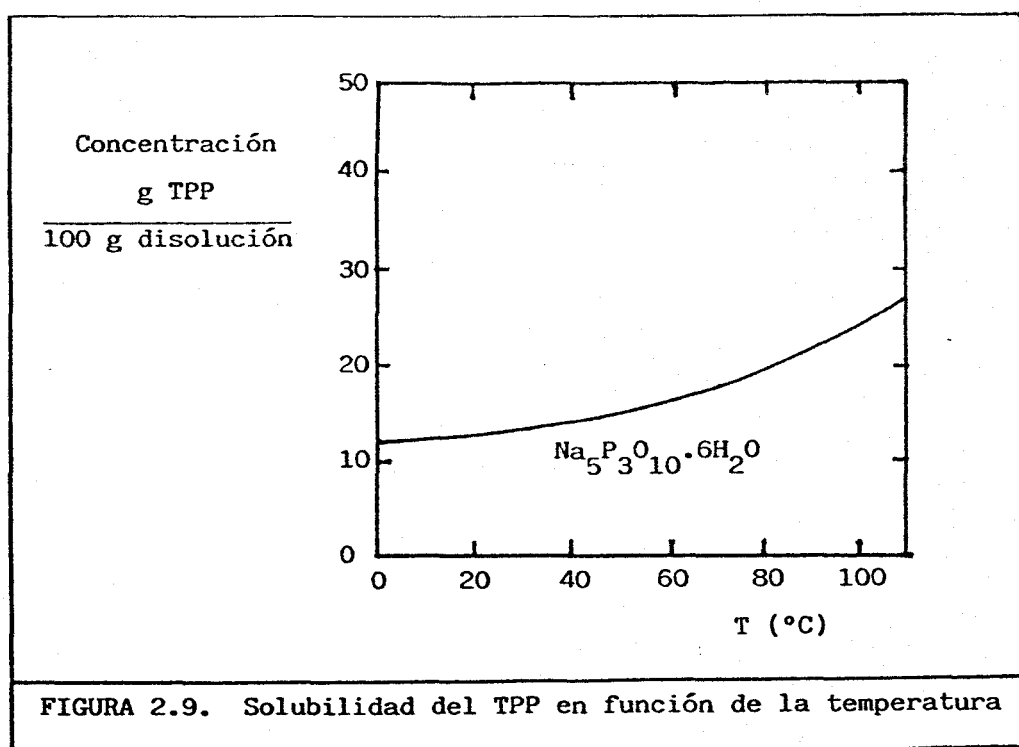
cada fase varía el grado de hidratación o la densidad del producto. Este es un ejemplo de las posibilidades de los modernos procesos de fabricación de este tipo de fosfatos.

### 2.2.2.3. Propiedades físicas y químicas.

El tripolifosfato sódico, en presencia del agua, puede reaccionar de tres formas distintas: puede disolverse, hidratarse o hidrolizarse. Estas tres "reacciones" no transcurren independientemente unas de otras, sino que se influyen mutuamente.

#### A) SOLUBILIDAD DEL TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO.

La solubilidad del tripolifosfato sódico es función de la temperatura, como puede apreciarse en la Figura 2.9 (34).



La temperatura del eutéctico, a la que coexisten en equilibrio hielo y  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con una disolución saturada que contiene un

13,9% de hexahidrato es de  $-1,4^{\circ}\text{C}$  (30). A presión atmosférica y partiendo de la disolución acuosa, no puede cristalizarse el producto anhidro, ya que en el intervalo comprendido entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , éste es metaestable y la fase cristalina saturada es el hexahidrato.

Puesto que la fase I forma cristales de hexahidrato muy rápidamente (34), su elevada solubilidad inicial decrece casi inmediatamente hasta igualarse a la del hexahidrato. Por otra parte, la fase II forma el hexahidrato a una velocidad mucho menor, por lo que la solubilidad disminuye lentamente y no alcanza la solubilidad de equilibrio del hexahidrato hasta después de transcurridos unos minutos.

La presencia de sustancias extrañas al tripolifosfato pentasódico anhidro afecta en gran medida a la velocidad de nucleación del hexahidrato. Estas sustancias, en especial otros fosfatos, se encuentran normalmente en el tripolifosfato pentasódico comercial, y actúan retardando la velocidad de hidratación del producto (30, 32).

La disolución de las dos fases del tripolifosfato sódico anhidro es fuertemente exotérmica, mientras que la del hexahidrato es ligeramente endotérmica. En la Tabla 2.5 se presentan los calores de disolución estándar, a dilución infinita ( $\Delta H_d$ ) y en una disolución saturada ( $\Delta H_{\infty}$ ) de los distintos tipos de tripolifosfato pentasódico, además de los valores de otras propiedades físicas como la capacidad calorífica ( $C_p$ ) y la densidad ( $\rho$ ), a  $273,15\text{ K}$  (32, 35).

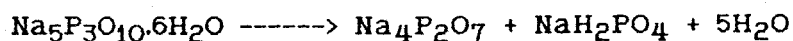
TABLA 2. 5.

	$C_p$ (cal/mol·C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta H_d$ (Kcal/mol)	$\Delta H_\infty$ (Kcal/mol)
Fase I	78,16	2,62	-16,1	-18,5
Fase II	77,2	2,57	-14,0	-16,9
Hexahidrato	137,1	--	2,6	--

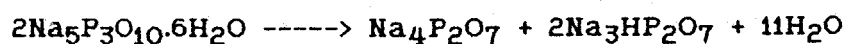
#### B) HIDROLISIS DEL TRIPOLIFOSFATO PENTASODICO.

Cuando el tripolifosfato se encuentra disuelto en agua, inevitablemente tiene lugar su descomposición hidrolítica. Este tipo de hidrólisis depende fundamentalmente de la temperatura, el pH y en menor medida de la concentración (30, 36-37). Como puede comprobarse en el nomograma de la Figura 2.10 (32), esta dependencia es tan marcada que la vida media del tripolifosfato pentasódico a temperaturas próximas a las de congelación del agua y pH alto es del orden de 10 millones de veces mayor que si la temperatura está cercana a la de ebullición y el pH es bajo.

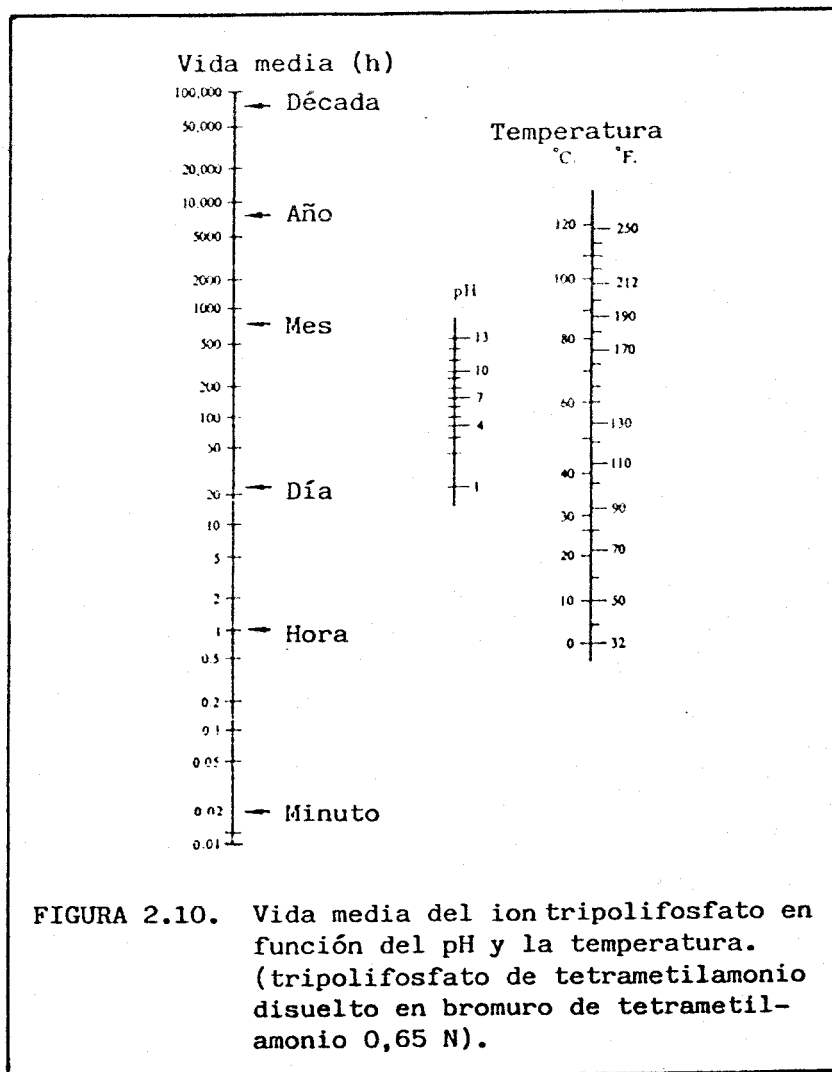
La hidrólisis en disolución acuosa produce una mezcla equimolar de piro y ortofosfato, según la ecuación:



La hidrólisis producida por deshidratación de cristales de hexahidrato depende en gran medida de las condiciones en que tenga lugar. A menudo, la relación piro/ortofosfato es mayor que la unidad. Se han propuesto distintas ecuaciones para explicar este tipo de hidrólisis (36, 38):



El hexahidrato no puede ser deshidratado por debajo de los 100-110°C sin que se produzca la hidrólisis de la molécula. Cuando la temperatura es superior a 120°C comienzan a recondensar los productos para formar la fase II del tripolifosfato pentasódico, aunque hasta que no se alcanzan los 200°C la reacción no tiene lugar de manera apreciable (30).



### C) HIDRATACIÓN DEL TRIPOLIFOSFATO SÓDICO.

En la fabricación de los detergentes mediante atomizado, la hidratación del tripolifosfato sódico en la pasta es una etapa clave para conseguir un producto de las características deseadas. Esto es debido a que la hidratación determina en gran medida las

propiedades físicas de la pasta, y, además, la automatización en las operaciones de producción y empaquetamiento exige que la viscosidad, densidad y otras propiedades se mantengan constantes en unos valores determinados, de manera que los rendimientos en la planta y la calidad del producto sean los adecuados.

Así pues, si la hidratación es incompleta, el polvo resultante puede formar aglomerados y causar problemas durante el empaquetamiento y distribución del detergente. Por otra parte, si la hidratación tiene lugar de manera lenta, disminuye la capacidad de producción de la planta, mientras que si, por el contrario, ésta fuese demasiado rápida, la pasta adquiriría una viscosidad excesivamente alta y se formarían partículas duras que dificultarían el lavado (39).

La importancia de la reacción de hidratación del tripolifosfato pentasódico ha impulsado a la industria química a desarrollar nuevos productos comerciales con las características óptimas de hidratación para cada caso concreto, aprovechando el hecho de que esta está influenciada por multitud de factores. Dichos factores pueden estar relacionados con el tipo de fosfato o con el mismo proceso de fabricación del detergente (17):

\* Dependientes del tipo de fosfato:

- Relación fase I/fase II (32, 35, 39-42).
- Contenido de cristales de hexahidrato (39-41, 43).
- Area superficial (35, 39, 44).
- Contenido de pirofosfato y de otras sustancias (32, 40, 44).

\* Dependientes del proceso de fabricación:

- Temperatura de trabajo (42, 45).
- pH de la pasta (40).
- Tensión superficial de la pasta.
- Contenido de sólidos de la pasta (40).
- Agitación (39).

\* Temperatura de trabajo.

#### 2.2.2.4. Propiedades del TPP como coadyuvante.

El tripolifosfato pentasódico comenzó a utilizarse como coadyuvante en 1940 y, en la actualidad, es la sustancia más utilizada para tal fin en formulaciones de detergentes en polvo. Ello es debido a una serie de propiedades que se enumeran seguidamente:

##### A) PODER SECUESTRANTE.

En el proceso de lavado, la capacidad de secuestro del TPP, tiene un efecto primordial, ya que produce la movilización de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , en forma de complejos solubles para impedir la formación de incrustaciones tanto sobre la ropa, como sobre los elementos de las máquinas lavadoras. Esta capacidad secuestrante depende de factores tales como concentración de TPP, pH, fuerza iónica o temperatura (46).

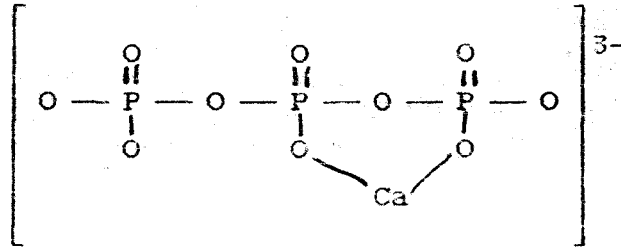
\* Dependencia de la concentración.

Los tripolifosfatos en disolución dan precipitados con muchos iones metálicos divalentes, trivalentes, etc., pero estos precipitados, frecuentemente, son solubles en exceso de tripolifosfato, lo que sugiere (y así ha sido confirmado) que se forman complejos.

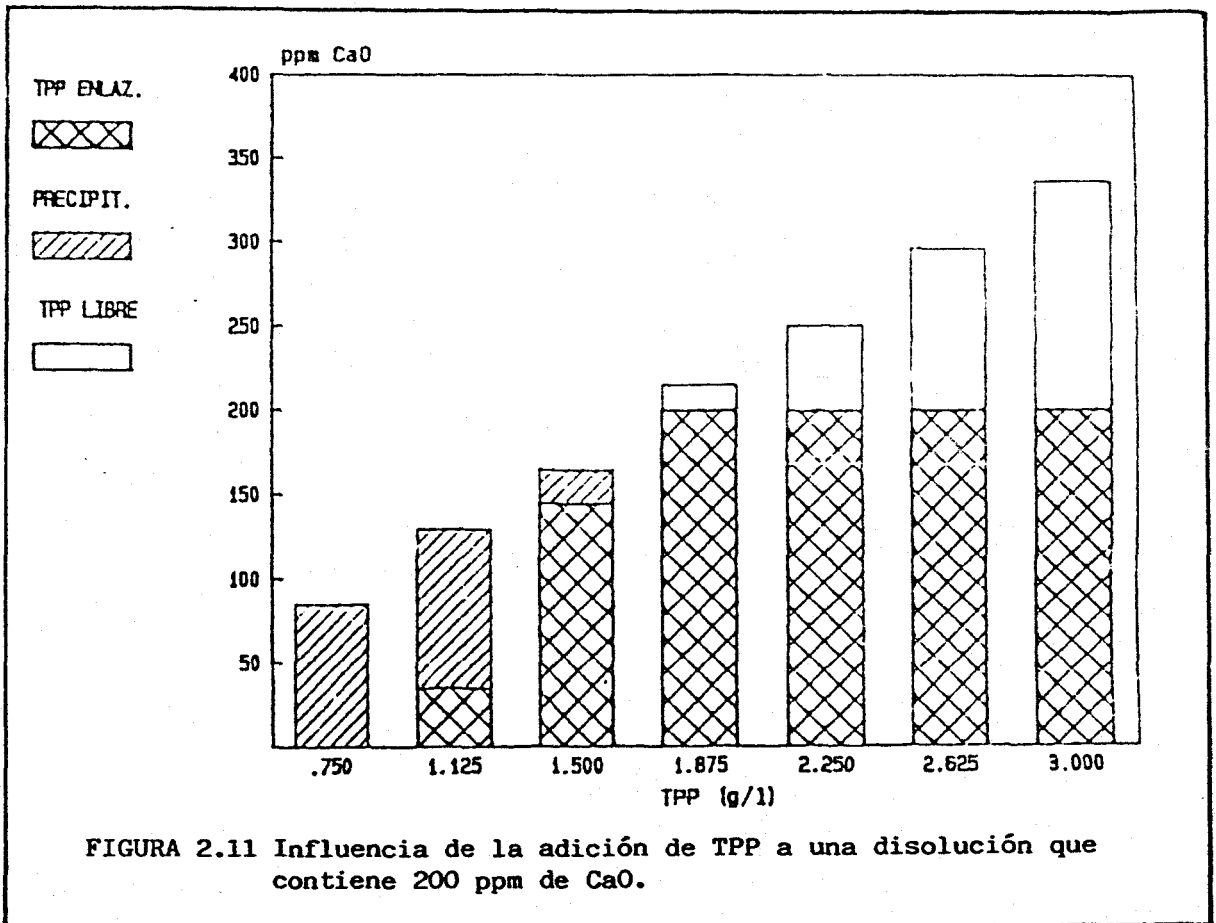
Con los iones metálicos  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , el TPP tiene el siguiente comportamiento:

- Para una relación de concentraciones molares (CALCIO/TPP) mayor que la unidad, tiene lugar el secuestro del calcio por formación de sales insolubles del tipo  $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ . La limitación a estos valores mayores que 1, viene impuesta por el producto de solubilidad de la sal.

- Para (CALCIO/TPP) < 1, el calcio es secuestrado en forma de complejo hidrosoluble, generalmente del tipo 1:1, para el que cabe admitir la siguiente estructura:

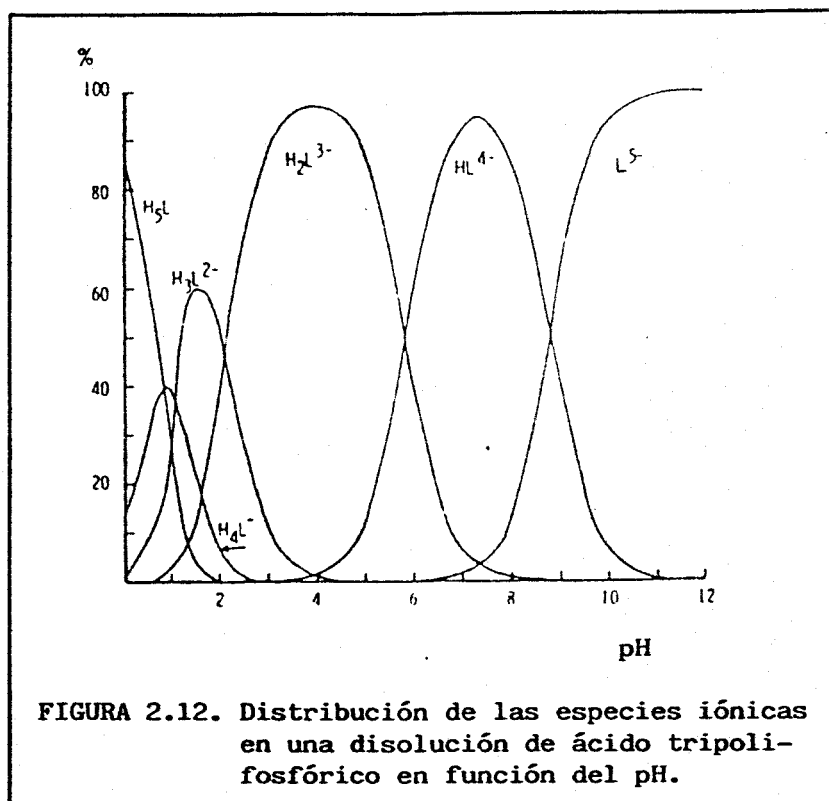


En la Figura 2.11 puede observarse lo expuesto anteriormente. A medida que disminuye la relación (CALCIO/TPP) desaparecen las sales insolubles, formándose el complejo TPP.Ca, incluso si esta relación es pequeña el TPP se encontrará en exceso (47).



\* Dependencia del pH.

El poder secuestrante depende estrechamente de la concentración de iones  $H^+$ , en cuanto que existe competencia entre los cationes metálicos  $M^{n+}$  y aquéllos, para ligarse con la parte aniónica del agente quelatante. Según se indica en la Figura 2.12, el secuestro más eficaz tiene lugar con un ligando totalmente ionizado (especie  $L^{5-}$ ). Se deduce por tanto que el TPP alcanza su máxima capacidad de secuestro a partir de un pH 9 (4).

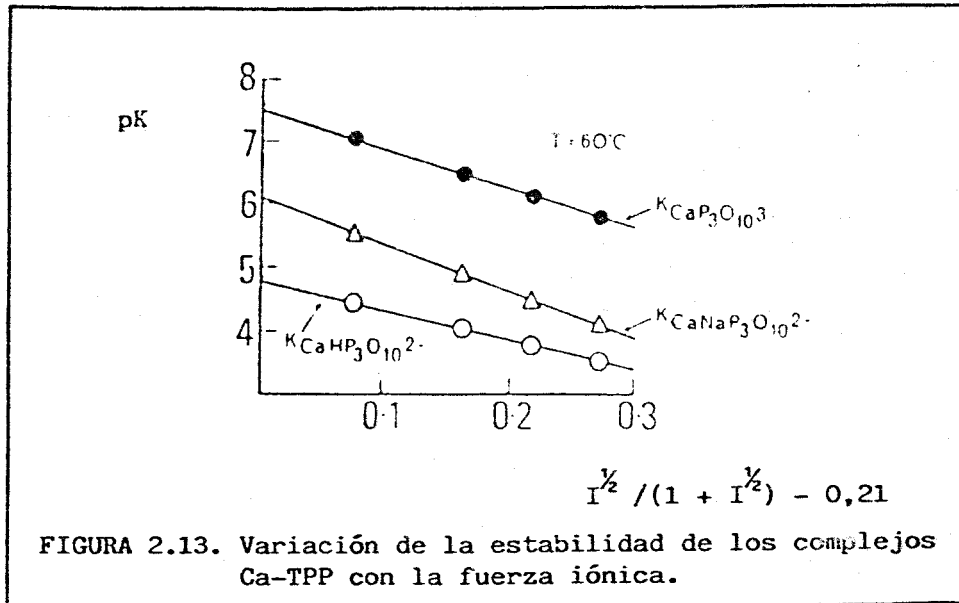


\* Dependencia de la fuerza iónica.

La variación del logaritmo de la constante de estabilidad en función de la fuerza iónica, y por tanto, la variación de la afinidad del TPP por el calcio, es la representada en la Figura 2.13 (27).



Por lo tanto, la interacción del TPP con los iones  $\text{Na}^+$ , que conduce a la formación del complejo  $\text{CaNaP}_3\text{O}_{10}^{2-}$ , y la reducción de su capacidad de secuestro al aumentar la fuerza iónica imponen un límite evidente a su capacidad potencial de disminuir la concentración de calcio libre.



Teniendo en cuenta que en los baños de lavado, la concentración de sodio suele ser 20 veces mayor que la de calcio, es importante no despreciar la influencia que tiene la formación del complejo  $\text{CaNaP}_3\text{O}_{10}^{2-}$  sobre la capacidad de secuestro del calcio (48).

Tanto las constantes de formación del complejo, para los metales alcalinotérreos como para los metales pesados, se sitúan en torno a  $\text{pK} = 6$  en el caso del TPP. Este hecho es de suma importancia para la posibilidad de utilización de una sustancia como coadyuvante. Así, un  $\text{pK}$  más alto acarrearía consecuencias negativas, ya que favorecería la corrosión de determinados elementos de máquinas lavadoras, podría conducir al deterioro de algunas prendas de color constituidas por complejos organometálicos.

Y ocasionaría la formación de complejos estables con metales pesados, como el mercurio o el cadmio, contribuyendo a su transporte a los sistemas de alcantarillado (49).

#### B) PODER DE SOLUBILIZACION.

La aptitud del TPP para disolver sales normalmente insolubles retenidas por la suciedad y el tejido, pasándolas al estado de complejos solubles, es puesta de manifiesto durante el proceso de lavado al redisolver los depósitos de sales alcalinotérreas formadas con anterioridad a la adición del TPP sobre las prendas a lavar. Estas sales son generalmente carbonatos cálcico o magnésico, lo que conduce al término, de uso común en algunos países, "dureza de la suciedad y del tejido". La contribución de ésta a la dureza total del baño de lavado suele presentar valores medios comprendidos entre 180 y 270 mg/L, expresados como carbonato de calcio (50-51).

#### C) PODER DE EMULSIFICACION Y PEPTIZACION.

Los fosfatos tienen la propiedad de emulsificar materiales aceitosos y son también capaces de deflocular y poner en suspensión materias insolubles como la arcilla. En relación con esta propiedad de la defloculación está la de descomponer emulsiones de partículas grandes en pequeñas, fenómeno conocido como peptización. Gracias a estas propiedades el TPP colabora con el tensioactivo y con los demás componentes del detergente en conseguir la separación de la suciedad retenida en el tejido y en producir la disgregación de las porciones de suciedad en otras más pequeñas. De esta forma se pueden conseguir suspensiones o emulsiones más estables (4, 49).

#### D) PODER DE DISPERSION Y ANTIRREDEPOSICION.

La estabilidad de suspensiones o emulsiones se ve favorecida por el TPP no solo por efectos de disminución de tamaños sino gracias a su poder de dispersión de partículas y a que evita la redeposición de éstas sobre la ropa. Este efecto de antirredeposición se refuerza mucho gracias al aumento de la

densidad de carga eléctrica negativa de las superficies de los tejidos polares que provoca la adsorción sobre los mismos de los aniones polivalentes del coadyuvante (52).

Las interacciones energéticas que afectan significativamente la dispersión de las partículas en un medio o la adherencia de una partícula a un sustrato pueden describirse con la ayuda de la teoría de la estabilidad coloidal debida a Derjaguin y London (53) y a Verwey y Overbeek (54), conocida también como teoría DLVO. De acuerdo con esta teoría la estabilidad de una emulsión o dispersión coloidal viene establecida por la combinación de interacciones independientes entre dos gotas o partículas supuestas esféricas y del mismo tamaño. Estas interacciones, representadas en la Figura 2.14, son:

- fuerzas de London-Van der Waals atractivas, de energía potencial  $V_A$ , y
- repulsiones electrostáticas, cuya energía potencial se representa por  $V_R$ .

La resultante de estas interacciones,  $V$ , aparece en dicha figura en función de la distancia entre las partículas (55). La barrera energética producida impide la agregación de las partículas. Esta barrera debe ser, además, superior a la energía térmica de las partículas, ya que de lo contrario se producirá floculación (partículas sólidas) o coalescencia (gotas emulsionadas).

La energía de repulsión,  $V_R$ , depende en gran medida de los electrólitos presentes en el medio. Así, como puede observarse en la Figura 2.14,  $V_R$  disminuye apreciablemente al aumentar el contenido de electrólito. Este efecto se debe a la compresión de la zona difusa de la doble capa eléctrica que rodea la partícula. La barrera energética se va reduciendo progresivamente hasta que las partículas forman finalmente un flóculo o una gota de mayor tamaño (coalescencia). Es más, la compresión de la doble capa aumenta con la valencia de los cationes presentes en el medio y, como consecuencia, la estabilidad se verá reducida

significativamente en presencia de cationes polivalentes. La adición de TPF retira iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  del medio favoreciendo la estabilidad de la dispersión.

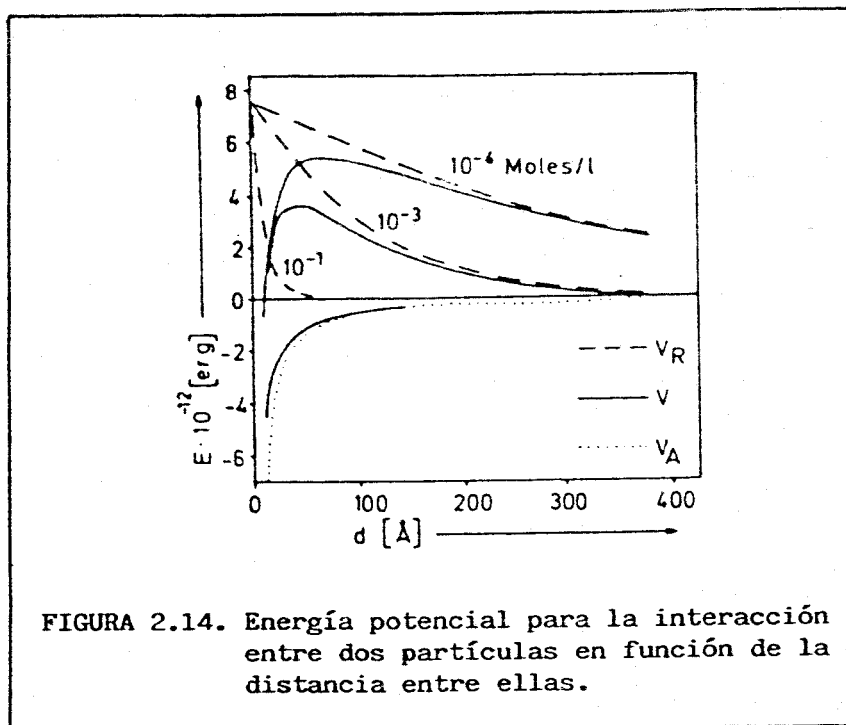


FIGURA 2.14. Energía potencial para la interacción entre dos partículas en función de la distancia entre ellas.

Esta teoría debe ser modificada para que sea aplicable al proceso de lavado (56). Inicialmente, puede considerarse una doble capa eléctrica común a la superficie de la fibra y a la partícula de suciedad. Sin embargo, en el transcurso del proceso de lavado se forman nuevas dobles capas difusas. Así, a medida que la distancia entre la partícula y el sustrato aumenta, se forma una doble capa en ambas superficies que favorece la separación por repulsión. A la energía potencial resultante en este caso habrá que deducirle la energía libre para la formación de la doble capa eléctrica, y mientras mayor sea ésta, mayor será la barrera energética que hay que vencer para que la redeposición se produzca, o dicho de otro modo, la barrera energética para separar las partículas del sustrato será menor (55).

Generalmente, las fibras y suciedades se encuentran cargadas negativamente en agua. Esta carga negativa es incrementada con el aumento de pH y con la adsorción de aniones tales como los aniones monovalentes de tensioactivo y el anión polivalente de TPP, aumentando notablemente las fuerzas repulsivas entre suciedad y sustrato y como consecuencia los efectos de antirredeposición.

#### E) SINERGISMO CON LOS TENSIOACTIVOS.

Anteriormente se ha descrito el proceso mediante el cual la suciedad es separada del tejido por repulsiones electrostáticas. También se ha comentado como estas repulsiones son incrementadas por la presencia de TPP que, por consiguiente facilitará el desprendimiento de la suciedad o lo que es lo mismo aumentará la eficacia detergente del producto.

Otro efecto detergente importante viene ejercido por los coadyuvantes, como consecuencia de su capacidad para secuestrar cationes metálicos polivalentes. Estos cationes suelen situarse con algunas de sus valencias positivas orientadas hacia la superficie cargada negativamente del tejido, mientras que las restantes valencias positivas están dirigidas hacia la superficie negativamente cargada de la suciedad, formándose por consiguiente enlaces electrostáticos muy fuertes al entrar en contacto el tejido sucio con el baño de lavado.

Si el coadyuvante anula efectivamente los cationes metálicos polivalentes libres, este nuevo tipo de enlace entre tejido y suciedad no se produce o queda roto durante los primeros momentos del lavado.

En cualquier caso, se produce una mejora del poder detergente cuando el tensioactivo es combinado con TPP. A este efecto se le conoce por el nombre de sinergismo y viene ilustrado en la Figura 2.15 (18).

#### F) ACCION TAMPON.

El TPP, gracias a la elevada valencia de su anión, actúa como un sistema tampón que mantiene el pH en una zona de alcalinidad óptima para los efectos deterativos del baño de lavado. Esta alcalinidad es un factor muy importante, dado que los aniones  $\text{OH}^-$  impiden la transformación de los aniones carboxilatos de los jabones en ácidos grasos libres, insolubles en el agua del baño y que pueden convertirse en una suciedad más. Esta acción tampón también constituye una ventaja porque evita la corrosión de las partes metálicas y establece las condiciones idóneas para la formación de jabones "in situ" entre los ácidos grasos libres existentes en la mayoría de las suciedades oleosas y la alcalinidad tamponada que el coadyuvantes comunica al baño de lavado.

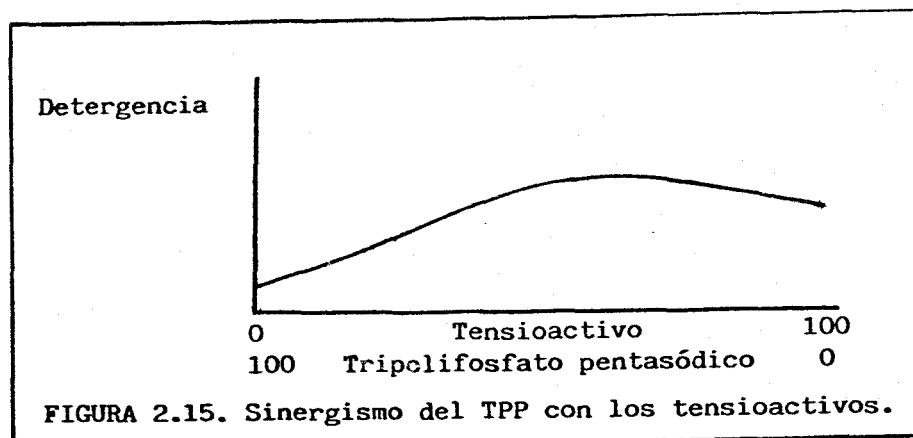


FIGURA 2.15. Sinergismo del TPP con los tensioactivos.

Las propiedades del tripolifosfato no se limitan a su actuación durante el lavado, sino que ya en el proceso de fabricación del detergente actúa como "soporte" (20), permitiendo la obtención de un polvo fluido que permanece estable una vez almacenado, que no se desmorona ni aglomera durante el transporte, y que es resistente a los agentes oxidantes. Además, estos detergentes en polvo pueden dosificarse fácilmente por el consumidor y se disuelven con rapidez una vez introducidos en la lavadora (16).

Otras características propias del TPP que presentan cierto interés en su utilización en detergentes son las siguientes (21, 57):

- No es tóxico para los seres humanos, animales ni plantas.
- No irrita la piel ni las membranas mucosas.
- No es corrosivo ni abrasivo con el utillaje de la lavadora.
- Seguro para los tejidos, tanto para fibras como para tintes.
- Compatible en las instalaciones de tratamiento de aguas residuales; no implica demanda alguna de oxígeno en una planta depuradora y puede ser eliminado fácilmente por precipitación.
- Compatible con los otros componentes del detergente.
- Económico para el fabricante y el consumidor.

#### 2.2.2.5. Problemas que plantea el uso del tripolifosfato pentasódico como coadyuvante.

A pesar de las indudables ventajas que ofrece la utilización del TPP como coadyuvante en formulaciones de detergentes, existe una serie de dificultades tanto ecológicas, tendentes a limitar su uso, como técnicas, que repercuten en los citados procesos. A continuación se realiza un comentario de cada una de estas dificultades.

##### A) EUTROFICACION.

Los problemas relacionados con el uso de detergentes comerciales que contienen fosfatos no se derivan de que exista escasez de recursos de sus materias primas ni de la existencia de productos alternativos más adecuados, sino que se trata simplemente de las posibles consecuencias para el medio ambiente de la descarga de fosfatos tras su uso con fines domésticos.

La contribución del uso de fosfatos en detergentes a la eutroficación de las aguas es bien conocida desde hace años. Esta se define como el enriquecimiento de nutrientes en las aguas superficiales que da lugar a un desarrollo exuberante de la microflora y en especial de las algas. Se trata pues de una

superfertilización que se pone de manifiesto principalmente en aguas estancadas y de curso lento (58). Esta incidencia de los fosfatos de los detergentes sobre la eutroficación ha sido discutida en los últimos años en un elevado número de publicaciones técnicas, algunas de las cuales se citan (59-63).

El incremento de nutrientes como consecuencia de los vertidos puede acelerar el crecimiento de las plantas acuáticas, y al servir éstas como alimento, también de la vida animal. A pesar de ello, la mayoría de las consecuencias producidas por la eutroficación son perjudiciales: la proliferación de ciertas algas, que al descomponerse provocan un gran consumo de oxígeno, puede conducir a condiciones anaerobias muy peligrosas debido al desprendimiento de  $\text{SH}_2$  y  $\text{NH}_3$ . Estas condiciones resultan particularmente nocivas para algunas especies, como los salmónidos, produciendo además en el agua olor y sabor desagradables (1, 32, 57).

Las zonas más afectadas por este problema se encuentran en la región de los Grandes Lagos de Estados Unidos y Canadá, y en las naciones de Europa en las que abundan los lagos, como son los países escandinavos, Suiza, Holanda y algunas regiones de Italia y de la República Federal Alemana. En España, se ha observado eutroficación en algunas zonas muy localizadas como el puerto de Castellón (58).

Aunque las algas necesitan de 15 a 20 elementos nutrientes para desarrollarse (57), la estrategia actual para combatir la eutroficación consiste en impedir que uno de estos elementos, o a lo sumo dos, estén presentes en las aguas. De entre todos ellos, la restricción se ha centrado en el fósforo, que parece ser el de mayor importancia (21, 39, 58), ya que cuando se produce la eutroficación, el contenido de fosfatos disminuye; además los fosfatos pueden eliminarse fácilmente por precipitación, y por último, las fuentes de fósforo están bastante bien localizadas, lo que permite actuar directamente sobre ellas: alrededor de la tercera parte de los fosfatos provienen de los detergentes, otro



tercio procede de los excrementos humanos y el último tercio de los abonos arrastrados por las aguas de los arroyos, residuos agrícolas, etc. (1, 22, 58).

Dada la imposibilidad de eliminar el fósforo de las fuentes difusas, la tendencia actual es la de hacerlo en los vertidos urbanos. Esto se puede conseguir mediante dos tipos de actuaciones (16):

1) La primera consiste en eliminar o reducir el contenido de fosfatos en los detergentes. Este tipo de medidas puede consistir en limitaciones reguladas por el Gobierno (RFA, Italia, Suiza), o voluntarias de los propios fabricantes (Holanda, Suecia, Noruega) (17, 21-22, 64-66). En la Tabla 2.6 se indica la situación en la que se encuentra la legislación sobre la limitación del uso de fosfatos en muchos países que, como puede observarse, se caracteriza por una gran diversidad de criterios.

Si bien en Suiza la prohibición del uso de fosfatos en detergentes ha sido total desde el 1-7-1986, en otros países se han establecido límites, legales o voluntarios, al contenido máximo de fósforo en las formulaciones. Es de suponer que en los restantes países europeos se establecerán regulaciones similares en un futuro no muy lejano.

En lo referente a Norteamérica, mientras que Canadá tiene establecido mediante acuerdo el límite de fósforo en un 2,2% (8,6% de TPP), un USA tales limitaciones dependen de la legislación para cada estado, existiendo algunos estados en los que la prohibición es total. Además, alrededor del 26% de su territorio tiene impuesta una limitación al contenido de fósforo en detergentes que oscila entre el 0,5% y el 8,7%.

TABLA 2.6. Legislación sobre la limitación de fosfatos en detergentes (23-24).

	EUROPA	NORTEAMERICA	OTROS
SIN REGULACION	BELGICA DINAMARCA ESPAÑA FRANCIA GRECIA LUXEMBURGO PORTUGAL		
DISCUSION	GRAN BRETAÑA		
ACUERDO VOLUNTARIO	FINLANDIA HOLANDA NORUEGA SUECIA		JAPON
REGULACION	AUSTRIA ITALIA RFA	CANADA USA	
PROHIBICION	SUIZA	USA	

2) La segunda actuación consiste en tratar las aguas residuales en plantas que incluyen la precipitación de los fosfatos (1, 16, 21, 58, 64, 67). Con ello se consigue no sólo separar el fósforo procedente de los detergentes, sino el contenido en los excrementos humanos y animales. La eficacia de

este procedimiento ha sido comprobada en Suecia, donde con unas mil plantas de tratamiento de aguas puede considerarse resuelto el problema de la eutroficación (1).

#### B) HIDROLISIS DEL TPP.

Como se ha comentado en el apartado 2.2.2.3.b, el TPP tiene la tendencia a descomponerse hidrolíticamente en mono y difosfato, lo cual se produce en las condiciones en que se desarrolla el proceso de atomización. Esta hidrólisis puede controlarse y mantenerse dentro de unos límites dependiendo del tipo específico de TPP de que se trate, de la calidad técnica de la instalación de atomización y de la formulación final del detergente a la que se quiere llegar. No obstante, hasta el comienzo de esta década el grado de hidrólisis del fosfato no ha sido considerado como criterio para enjuiciar la calidad de un detergente, manteniéndose, a veces, en unos márgenes muy amplios (43).

Con la entrada en vigor de medidas legales para la reducción de fosfatos en detergentes en algunos países industrializados, el fenómeno de la hidrólisis ha adquirido gran importancia. Dado que las disposiciones y leyes conocidas promueven la limitación de las concentraciones de fósforo presentes en las aguas de lavado, el fósforo autorizado debe ir, cuando menos, en la forma óptima, es decir, en forma de tripolifosfato para asegurar la calidad del detergente (68-70).

Ante estas exigencias, se han elegido dos caminos para intentar solucionar el problema:

1. Optimización y/o modificación del comportamiento de hidratación de los tripolifosfatos en el "slurry" de los detergentes en polvo. Para ello se han ofrecido diversas alternativas:

- \* Adición del TPP en el "slurry" durante la etapa final de mezclado (71).
- \* Adición de cera dispersada en agua, en pequeñas proporciones (72).
- \* Adición de TPP y vapor de agua durante la etapa final de

secado (73).

- \* Utilización de un TPP con una rápida velocidad de hidratación, pero sin los inconvenientes de los productos con elevado contenido de fase I (brusca elevación de la viscosidad y aplemazamiento del "slurry" durante el mezclado). En este sentido, son interesantes los intentos realizados para la fabricación de diversas calidades de TPP, algunas de las cuales se han estudiado a nivel de planta piloto, con las que se ha conseguido reducir el tiempo de hidratación del producto sin que ello repercuta negativamente sobre la manipulación del "slurry" (47, 49, 43, 74).

2. Realizar un mezclado secundario del fosfato con el producto atomizado, con lo cual se evita la exposición térmica del TPP durante la preparación del "slurry" y la posterior atomización. En este sentido, se han ofrecido, igualmente, distintas alternativas:

- \* Adición del TPP o de la mezcla  $\text{TPP-SO}_4\text{Na}_2$  al producto atomizado (75). Ello tiene el inconveniente de que al ser el TPP muy higroscópico puede apelmazar al producto empaquetado. Además, deben utilizarse fosfatos cuyo peso específico, distribución de tamaño de grano y resistencia a la rotura, se asemejen a los productos resultantes del atomizado, para evitar la separación del fosfato (17, 43).
- \* Adición del TPP hidratado, a temperaturas moderadas y con una densidad adecuada, al producto atomizado (76).
- \* Usar una mezcla TPP-zeolita para mezclado en seco con el detergente (77).

### C) CONSISTENCIA DE LAS PASTAS DE DETERGENTES QUE CONTIENEN TPP.

Como se ha citado en el apartado 2.2.2.3.c, el uso de TPP ejerce una gran influencia sobre el proceso de atomización utilizado para la fabricación de detergentes en polvo. En el citado proceso se parte de una pasta acuosa en la que tiene lugar la reacción entre el TPP y el agua presente. Esta reacción de

hidratación depende de diversos factores y afecta a la eficacia del proceso, a las propiedades del detergente y a la consistencia reológica de la pasta, propiedad cuyo conocimiento es esencial para la manipulación de la misma. En efecto, la consistencia de la pasta incide sobre el diseño y control de las operaciones de mezclado, transporte y atomización, que forman parte del citado proceso.

Es difícil hacer predicciones sobre el comportamiento reológico de una pasta de detergente debido a las siguientes razones:

- \* Existe un gran número de sales suspendidas parcialmente.
- \* Las propiedades de productos solubilizados no están bien definidas en un sistema tan complejo y que sin duda presenta gran número de interacciones.
- \* Tiene lugar la formación del hexahidrato.
- \* Pueden producirse efectos tixotrópicos.
- \* Tras la adición del TPP se producen grandes incrementos en la consistencia de la pasta, que ocasionan graves problemas técnicos en las instalaciones (45).

De todo lo expuesto puede concluirse que el control de la hidratación del TPP, bien mediante la modificación del proceso o el uso del producto con características específicas, (17), y la caracterización reológica de las pastas que la contienen son factores claves en la fabricación de detergentes en polvo.

Finalmente, la necesidad de regular la elevada consistencia reológica de las pastas de detergentes que contienen TPP es un factor a considerar en la elección de aquellos coadyuvantes que pueden ser sustituyentes parciales o totales del mismo en las formulaciones.

### 2.2.3. Sustitutos del tripolifosfato pentasódico.

Un sustituto aceptable del TPP en formulaciones de detergentes en polvo ha de poseer una combinación de propiedades como las que se han enumerado en el apartado 2.2.1. Esta combinación de propiedades es extremadamente difícil de satisfacer por completo y pocos han sido los compuestos seleccionados como sustituyentes potenciales del TPP. De hecho, los requerimientos de carácter tecnológico, económico, ecológico y toxicológico han centrado el interés comercial únicamente en dos agentes complejantes (las sales sódicas de los ácidos cítrico y nitrilotriacético), un agente precipitante del ion calcio (carbonato sódico) y un cambiador de catión inorgánico (zeolita A) (29, 49, 78-79).

En los apartados siguientes se realizará una descripción de los coadyuvantes, que como sustitutos actuales o potenciales del TPP, se han estudiado en esta Memoria.

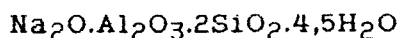
#### 2.2.3.1. Zeolita sódica (tipo A).

Se conocen alrededor de 30 variedades de zeolitas naturales y más de 90 sintéticas que pueden ser obtenidas a partir de materiales fácilmente accesibles en todo el mundo (80). Entre las últimas se encuentra la zeolita tipo A que es actualmente el sustituto del TPP más importante. Así, como puede observarse en la Figura 2.3, más del 90% de los detergentes de venta en Japón se formulan utilizando únicamente zeolita A como coadyuvante.

La zeolita A fue propuesta por vez primera para detergencia en 1973, sin embargo hasta transcurridos unos años no se comenzó la fabricación de detergentes con este coadyuvante, el primero de los cuales contenía un 20% de TPP y un 20% de zeolita A (81). Su utilización supuso una innovación en las formulaciones deterativas por dos motivos. El primero se debe al hecho de que resulta insoluble en agua y por tanto la zeolita permanece dispersa en forma de polvo en el baño de lavado. El segundo se refiere al modo de acción, pues mientras que el TPP forma complejos solubles

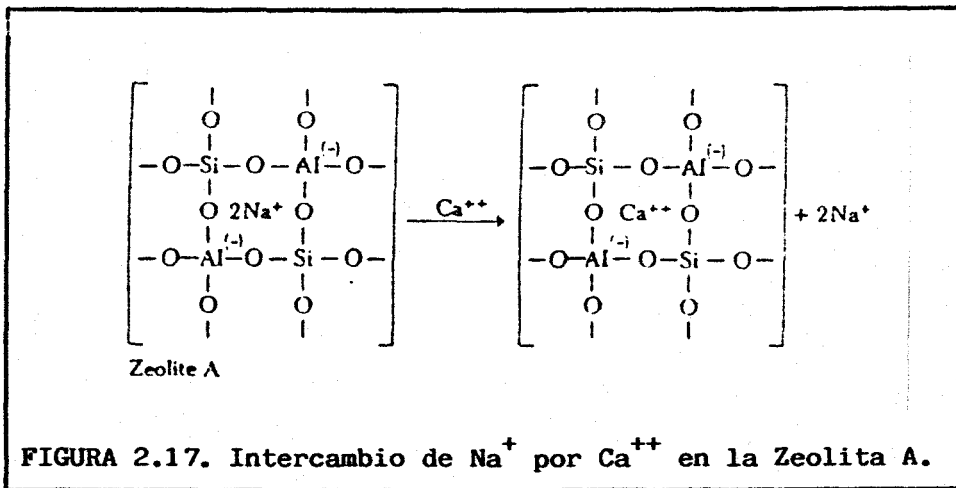
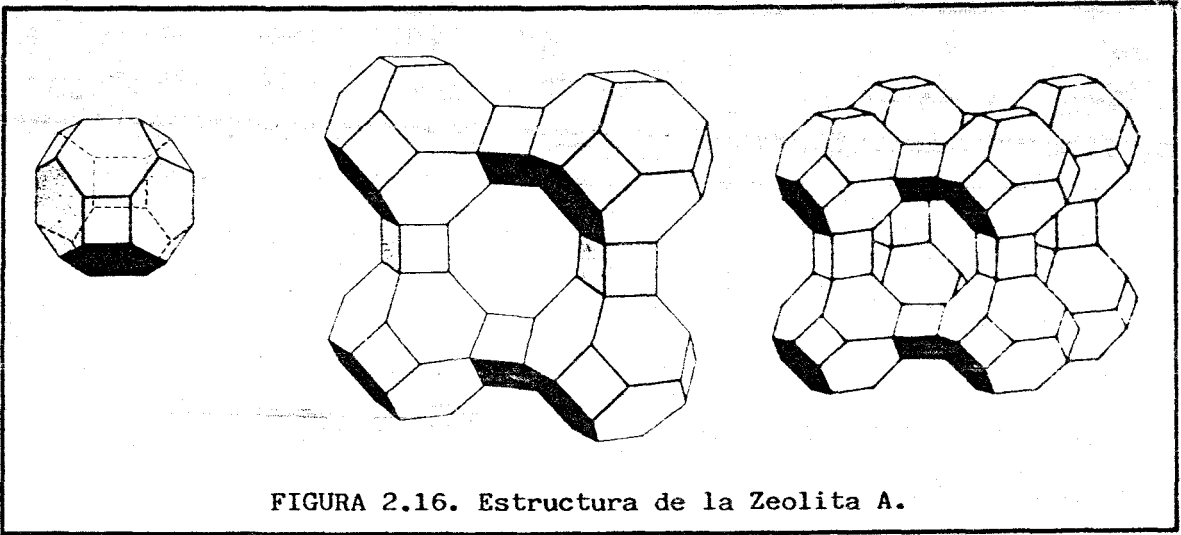
con los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ , la zeolita A actúa como cambiador de iones (82).

Desde el punto de vista químico, la zeolita A es un aluminosilicato sódico con una estructura cristalina formando poros en su interior, como puede observarse en la Figura 2.16 y cuya fórmula es:



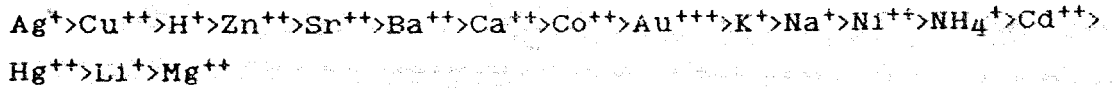
La presencia de aluminio en el entramado conduce a la existencia de cargas negativas, una por cada átomo de aluminio. Estas cargas son neutralizadas por los cationes  $\text{Na}^+$  que se encuentran en las cavidades de la estructura zeolítica. Los iones  $\text{Na}^+$  que presentan una relativa movilidad en dichas cavidades o poros, cuyo diámetro oscila entre 2. y 4 Å, pueden ser intercambiados por otros cationes polivalentes que quedarían incorporados en el interior de la estructura (Figura 2.17), aunque con menor movilidad (15). Así, la Zeolita A es eficaz en la eliminación de iones calcio del medio de lavado pero no resulta muy operativa para el intercambio con los iones magnesio. La máxima capacidad de intercambio de iones calcio, expresada en mg de CaO por cada g de zeolita, es aproximadamente de 200 a una temperatura de 90°C y tan solo de 150 a 20°C para disoluciones exentas de ion sodio. En este sentido la zeolita se comporta de distinta forma que el TPP, puesto que la capacidad de secuestro de este último disminuye con la temperatura. La capacidad de intercambio de la zeolita A con un catión metálico dado depende de los siguientes factores, además de la temperatura: tamaño de partícula, concentración de zeolita, pH del medio y tiempo de operación (82-87).

De cualquier forma, los detergentes que contienen zeolita son formulados de forma que la capacidad de intercambio ejercida al final del lavado tan sólo llegue a ser del 20 al 30% (85).





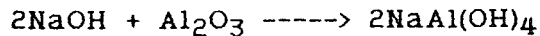
La selectividad de la zeolita A por los iones metálicos sigue la siguiente secuencia:



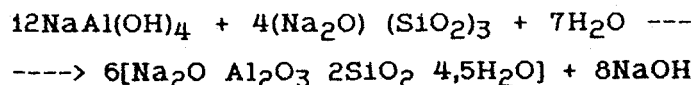
Sin embargo, estas selectividades termodinámicas pueden ser de importancia secundaria puesto que varían con factores tales como la concentración de iones metálicos en el medio, la dureza del agua, la temperatura, el pH y naturalmente la concentración de zeolita (88).

Existen, según Schweiker (15) dos métodos principales para la producción de zeolita A:

- El primero de ellos consiste en un proceso continuo en el que se parte de silicato sódico y alúmina trihidratada. En una primera etapa se hace reaccionar la alúmina con sosa, para obtener aluminato sódico según la reacción:



A continuación se mezclan bien el silicato y el aluminato sódicos, formándose un producto amorfo que se calienta entre 77 y 110°C. De esta mezcla cristaliza posteriormente (1 a 8 horas) la zeolita A sódica:

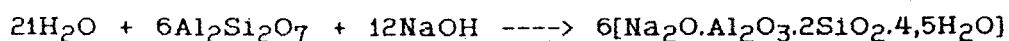
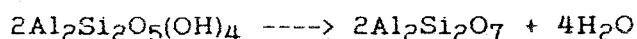


Por último, después que la cristalización ha sido completada, es preciso secar el producto.

Otras fuentes de silicio, diferentes de la disolución de silicato sódico empleada en este proceso, pueden ser utilizadas pero con mayores desventajas económicas.

- El segundo proceso parte del caolín como materia prima, que es una arcilla similar a la zeolita A. Es necesario, en primer lugar, calcinar el caolín a unos 500 ó 600°C para, de esta forma, obtener una especie más reactiva, amorfa, denominada metacaolín.

Posteriormente se realiza la digestión del metacaolín con una disolución acuosa de NaOH para obtener aluminosilicato amorfo, del cual cristaliza la zeolita entre 90 y 110°C. Las reacciones que se dan en este caso son:



En comparación con el TPP la utilización de zeolita A presenta una serie de inconvenientes aunque también aporta algunas ventajas.

a) Inconvenientes derivados del uso de zeolita A.

Una de las desventajas frente a la utilización de TPP ha sido ya citada y es la de la escasa capacidad de intercambio para el ion  $\text{Mg}^{++}$ . Otro inconveniente muy importante radica en que para que se produzca intercambio, los iones metálicos deben estar en disolución, es decir, la zeolita no es capaz de retirar los iones adheridos a superficies sólidas tales como las fibras o la suciedad. Para paliar este inconveniente, se requiere la presencia de algún agente complejante soluble cuya función sería simplemente la de transportador de iones (29, 87, 89). Así, los iones metálicos son separados de la suciedad adherida al sustrato por desorción y secuestro y, como consecuencia, la suciedad es desprendida del tejido más fácilmente. A continuación los iones que se encuentran en el medio en forma de complejos pasan al interior de la estructura de la zeolita (90). El agente secuestrante utilizado como transportador de iones (TPP, citrato, NTA, fosfonatos, ácidos policarboxílicos entre otros) recibe el nombre de "co-builder" y provoca un efecto sinérgico en la eficacia detergente de formulaciones con zeolita (55). Este efecto sinérgico entre un secuestrante y un cambiador de iones está

basado en el incremento de la velocidad de disolución de los iones bivalentes de suciedad y tejido, así como en la eliminación de los iones magnesio por parte del secuestrante. El efecto del "cobuilder" se ha estudiado frecuentemente (81-82, 86-87, 91), aunque desde un punto de vista práctico, y en numerosas ocasiones la conveniencia de su uso fue establecida por pruebas de detergencia.

Otro inconveniente de la zeolita A se deriva de su insolubilidad en agua que le hace inadecuada para su utilización en detergentes líquidos. En detergentes en polvo se han de tomar también precauciones para que, una vez en el baño de lavado, las partículas se mantengan en suspensión y no se depositen sobre los tejidos. Esto se consigue con un tamaño de partículas pequeño, pero no tan pequeño que perjudique excesivamente su capacidad de intercambio. El tamaño de partícula que suele emplearse en detergentes es de 0,2 a 5  $\mu\text{m}$  (84).

Otras desventajas que presenta la zeolita A en comparación con el TPP son:

- No presentan poder de dispersión.
- No ejercen acción tampón.

No obstante, estas propiedades son fáciles de suplir con la adición de otros productos.

#### b) Ventajas del uso de zeolita A.

La principal propiedad de la zeolita A es su capacidad de intercambio para algunos iones metálicos entre los que se encuentra el  $\text{Ca}^{++}$ . Esta capacidad es similar, y en muchos casos superior, al poder secuestrante del TPP, especialmente a temperatura alta en la que la zeolita A alcanza su efectividad máxima (aproximadamente 90°C).

Además, la zeolita A proporciona otros efectos derivados de la introducción de una fase heterogénea en el sistema de lavado (7):

- Adsorción de la materia molecular dispersa, entre las cuales pueden encontrarse sustancias coloreadas que de otra forma podrían provocar coloraciones indeseables de la ropa.
- Heterocoagulación de pigmentos. Son capaces de fijar sales insolubles que, de no ser así, se depositarían sobre los tejidos.
- Capacidad de actuar como sustrato de cristalización de aquellos compuestos que, aunque solubles, se encuentran presentes en exceso.

Todo ello contribuye a impedir que se produzcan incrustaciones sobre las prendas, actuando además como inhibidores del agrisamiento de la ropa.

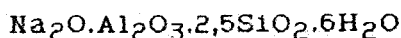
Por otra parte la estructura zeolítica no se ve alterada durante el proceso de atomización, como le sucedía parcialmente al TPP.

Con respecto al posible impacto ambiental del uso de zeolitas en detergentes debe hacerse constancia de lo siguiente:

- No producen la removilización de los metales pesados sedimentados (92).
- No taponan los conductos por los que circulan las aguas residuales (93).
- No ejercen influencia negativa en las plantas depuradoras de aguas residuales. Es más, las zeolitas pueden ser fácilmente eliminadas durante el tratamiento primario de sedimentación, ejerciendo incluso un efecto positivo, pues disminuye la concentración de iones metálicos en dichas aguas (94-95).
- Resultan toxicológicamente inocuas y no producen interferencia alguna con el medio (29, 81-82, 93).

Existen, además de la zeolita A descrita previamente, otros tipos de zeolitas que pueden ser utilizadas en detergencia. Así, la zeolita X presenta buenas propiedades como coadyuvante pues

posee al igual que la zeolita A una gran capacidad de intercambio iónico. Su fórmula es:

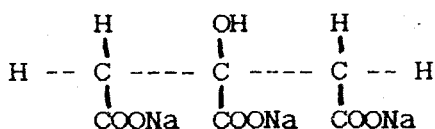


y presenta poros de mayor diámetro (entre 2 y 7,5 Å), por lo demás es bastante similar a la zeolita A.

### 2.2.3.2. Sales sódicas de ácidos hidroxycarboxílicos.

Otra alternativa posible al uso de TPP consiste en el empleo de citrato trisódico como coadyuvante de detergentes. El citrato forma complejos solubles con los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$ . Sin embargo, a pesar de que desde el punto de vista ecológico resulta totalmente compatible con el medio ambiente, presenta una serie de inconvenientes que limitan sensiblemente sus posibilidades de comercialización.

La fórmula del citrato sódico es la siguiente:



Entre las propiedades favorables a su utilización se encuentran las siguientes:

- Es altamente soluble en agua, lo cual le hace adecuado para ser utilizado como secuestrante "co-builder" de la zeolita A.
- Presenta cierto poder antirredeposición debido a que retira los cationes polivalentes del medio por formación de complejos solubles, con lo cual las repulsiones electrostáticas partícula-tejido se hacen más importantes. Por otra parte, estas repulsiones pueden verse incrementadas por la adsorción de los aniones trivalentes que el citrato forma en disolución acuosa sobre las

superficies de la suciedad y el tejido. Este poder antirredeposición es sin embargo inferior al que exhibe el TPP. Según Buosi (46), se necesita una masa de citrato trisódico de 1,3 a 1,6 veces superior a la de TPP, dependiendo de la naturaleza del tejido utilizado, para conseguir el mismo efecto antirredeposición.

- Es químicamente compatible con cualquier otro ingrediente de la formulación.
- No es en absoluto tóxico y resulta fácil y altamente biodegradable.
- A temperaturas no muy altas, la adición de citrato como "co-builder" mejora la eficacia detergente de detergentes que contienen zeolita como coadyuvante (84).

En lo referente a las desventajas del citrato sódico pueden citarse las siguientes:

- Aunque presenta un poder secuestrante que a baja temperatura puede ser comparado al de otros agentes complejantes como el TPP o el NTA, este disminuye considerablemente al aumentar la temperatura. Así, el intervalo de temperatura a la que el citrato presenta su máxima acción secuestrante está entre 20 y 50°C (3, 46).
- En la actualidad el citrato sódico resulta caro y no abunda en los mercados como producto químico de calidad técnica.

La aplicación del citrato sódico como coadyuvante se limita por estos motivos a detergentes en los que la temperatura del lavado no resulte excesiva, como los detergentes para lavado a mano. Su solubilidad además, le hace idóneo para detergentes líquidos.

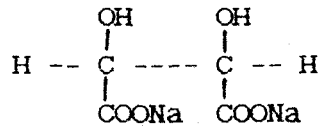
En detergentes en polvo puede ser utilizado en combinación con otros coadyuvantes, en especial como "cobuilder" de la zeolita A.

Las sales alcalinas de otros ácidos hidroxycarboxílicos con el glucónico o el tartárico presentan también un interés

considerable como agentes secuestrantes, si bien su utilización en detergentes comerciales no es tan frecuente como en el caso del citrato sódico. No obstante, existen estudios recientes en los que se han encontrado formulaciones detergentes estables a la dureza del agua, que incluyen como coadyuvantes mezclas de ácidos málico o tartárico y TPP (96).

Por otro lado, el mecanismo por el cual los compuestos hidroxycarboxílicos evitan la formación de sales insolubles con los iones metálicos presentes en el medio no ha sido completamente clarificado. En cualquier caso, el poder secuestrante de los iones calcio para estos compuestos es más pronunciado en soluciones alcalinas (97).

El tartrato sódico presenta características muy similares a las descritas para el citrato sódico. Su fórmula general es la siguiente:



Este compuesto presenta el atractivo de que puede obtenerse a partir de las aguas residuales de vinificación (vinazas) procedentes de las industrias vitivinícolas ubicadas en nuestra región.

## 2.3. CONCEPTOS BASICOS DE REOLOGIA.

### 2.3.1. Introducción.

En la actualidad se admite la siguiente definición:

"La Reología es el estudio de las propiedades de los materiales que gobiernan las relaciones entre esfuerzo y deformación" (98). Generalmente, se clasifica como una rama de la Mecánica, ya que es por aplicación de las leyes básicas de la Mecánica como se determinan las propiedades reológicas.

Todos los materiales se deforman, en una extensión mayor o menor, cuando son sometidos a un sistema de fuerzas externas. Si el material es un fluido, se deformará continuamente o fluirá. La cantidad matemática que representa las fuerzas físicas que causan el movimiento es el esfuerzo, el cual representa una "concentración de fuerza", con dimensiones de fuerza por unidad de área, mientras que el efecto producido se cuantifica por las variables deformación y velocidad de deformación. Así la deformación es determinada por gradientes de desplazamiento, y la velocidad de deformación por gradientes de velocidad.

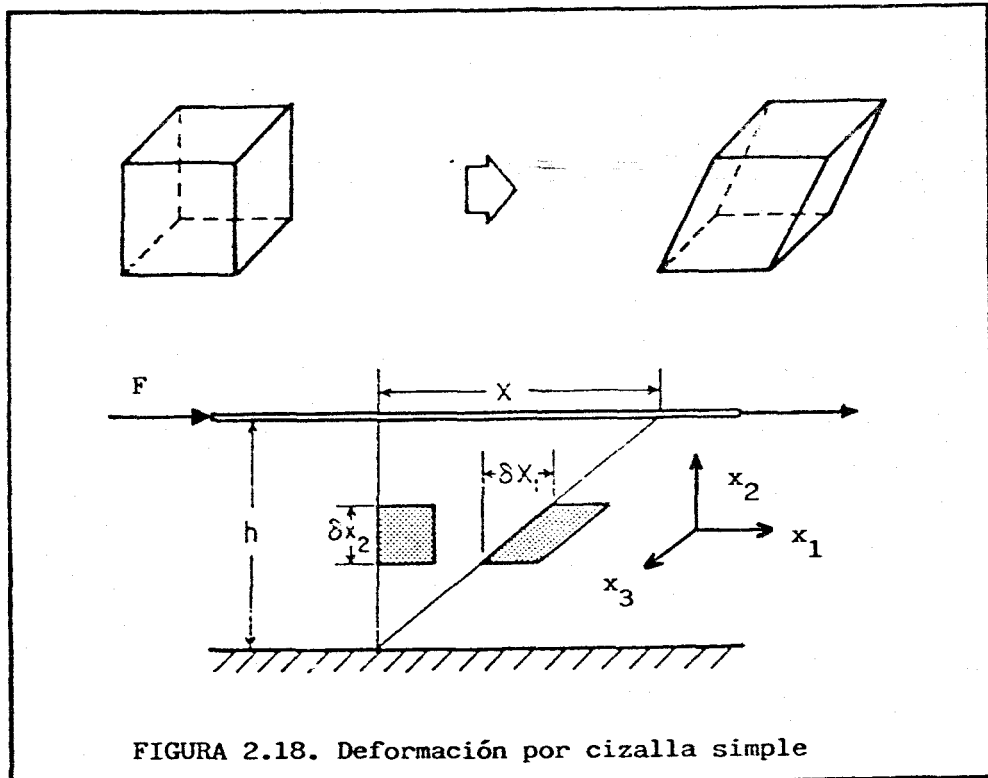
La relación específica entre un esfuerzo aplicado y la deformación resultante de un material es una función única del material. Precisamente esta relación entre esfuerzo y deformación es la que va a determinar las propiedades reológicas del material.

Para asimilar el concepto de "propiedades reológicas de un material" es necesario entender correctamente los términos "deformación" y "esfuerzo" (99). Para ello se comenzará analizando uno de los casos más sencillos de deformación, que se denomina cizalla simple.



### 2.3.2. Cizalla simple.

La cizalla simple es un tipo de deformación que presenta una gran importancia en reología. Puede representarse mediante la Figura 2.18.



Este es además el tipo de deformación generada cuando un material está situado en el espacio comprendido entre dos placas paralelas de forma que la placa superior es sometida a una fuerza "F" que le obliga a desplazarse linealmente una distancia  $x$ , según se observa en la figura (100), mientras que la placa inferior se mantiene en reposo.

Si no hay deslizamiento en la superficie de las placas, y si pueden desprejarse los efectos de inercia, cada elemento del material será sometido a la misma deformación local. Una medida cuantitativa de esta deformación es la definida por:

$$\gamma = dx_1/dx_2$$

que se denomina deformación por cizalla, siendo  $dx_1$  el desplazamiento de la superficie superior del elemento considerado con respecto a la superficie inferior en la dirección  $x_1$  y  $dx_2$  la altura del elemento.

Puesto que además la deformación es uniforme, el gradiente de desplazamiento es independiente del tamaño del elemento y por consiguiente puede escribirse en función de la distancia entre las placas,  $h$ , y el desplazamiento de la placa superior  $x$ .

$$\gamma = x/h$$

Para el estudio de fluidos, se suele someter al material a cizalla continua a una velocidad constante. Esto se consigue aplicando a la placa superior una fuerza constante,  $F$ , en la dirección  $x_1$  que de esta forma adquiere una velocidad que permanece constante,  $v$ .

Así, si la velocidad de un elemento material cualquiera puede escribirse como:

$$dv = dx_1/dt$$

la velocidad de deformación por cizalla o velocidad de cizalla para ese elemento vendrá dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{d(dx_1/dx_2)}{dt} = \frac{d(dx_1/dx_2)}{dx_2} = \frac{dv}{dx_2}$$

Análogamente, para la placa superior:

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{d(x/h)}{dt} = \frac{dx/dt}{h} = \frac{V}{h}$$

Puede afirmarse por tanto que, para una placa que se mueve a una velocidad constante, el gradiente de velocidad en cizalla simple es también constante y uniforme a través del material. Así la deformación por cizalla es idéntica al gradiente de desplazamiento y la velocidad de cizalla es el gradiente de velocidad, siendo homogéneos ambos para un material homogéneo sometido a cizalla simple en estado estacionario.

Adviértase que tanto  $v$  como  $h$  pueden ser medidos directamente sin perturbar el flujo. De esta forma, en principio, es sencillo someter un material a una deformación uniforme con una velocidad de cizalla conocida y fácilmente controlable. Sin embargo, para producir un movimiento por cizalla simple completamente uniforme, es necesario que las dos placas paralelas sean de extensión infinita.

Estos conceptos de deformación por cizalla o velocidad de cizalla pueden ser extendidos directamente a cualquier deformación unidimensional, ya sea o no homogénea, en términos de gradientes de desplazamiento o de velocidad referidos a un punto determinado dentro de un medio continuo.

$$\gamma = dx_1/dx_2$$

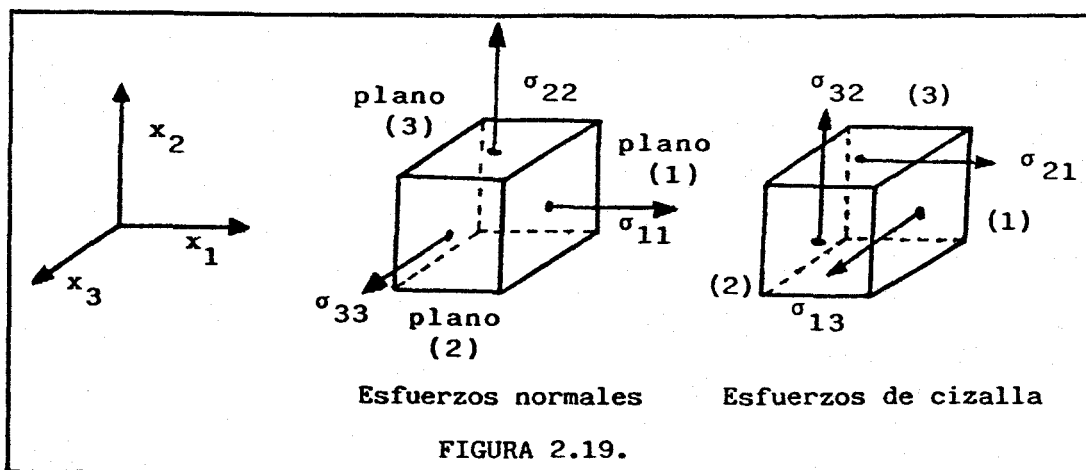
$$\dot{\gamma} = dv/dx_2$$

### 2.3.3. Esfuerzo y deformación.

El esfuerzo se define mediante una relación entre una fuerza y una superficie. Así para el caso de cizalla simple se denomina esfuerzo cortante o de cizalla al cociente entre la fuerza,  $F$ , aplicada a la placa superior y su área,  $A$ . Este esfuerzo es

uniforme a través del material en estado estacionario.

Sin embargo, ya que tanto la fuerza como el área tienen características direccionales y de magnitud, pueden ser representadas por sendos vectores cada uno de los cuales tiene tres componentes en un espacio tridimensional. Por ello, para definir completamente el estado del esfuerzo en las proximidades de un punto de un material es necesario especificar nueve componentes que representan las actuaciones de cada uno de los tres componentes del vector fuerza sobre cada uno de los tres componentes del vector área en dicho punto. El esfuerzo debe definirse, por tanto, por un tensor de segundo orden y se representa por  $\sigma_{ij}$ . El subíndice  $i$  se refiere a la orientación del plano sobre el que actúa la fuerza, mientras que el subíndice  $j$  indica la dirección de dicha fuerza. De hecho existen dos tipos de esfuerzos que pueden actuar sobre un elemento material (Figura 2.19). Estos son "esfuerzos normales" en dirección perpendicular a un plano del material ( $i=j$ ) y "esfuerzos cortantes o de cizalla" en dirección tangencial a dicho plano ( $i \neq j$ ).



El tensor esfuerzo puede expresarse en forma matricial:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Este tensor es además simétrico ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) con lo cual sólo seis de los nueve componentes del esfuerzo son independientes.

En cizalla simple no existen esfuerzos normales ( $\sigma_{ii} = 0$ ), y solo existe una fuerza aplicada en la dirección  $x_1$  sobre el plano perpendicular a  $x_2$ , que corresponde al componente  $\sigma_{21}$ . El tensor esfuerzo para cizalla simple será por tanto:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_{21} & 0 \\ \sigma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

En cualquier caso, sólo los esfuerzos cortantes o las diferencias entre esfuerzos normales que actúan en direcciones diferentes tienen significado reológico.

En lugar del esfuerzo real total  $\sigma_{ij}$ , suele utilizarse otro tensor denominado esfuerzo viscoso,  $\tau_{ij}$ , que representa la parte isótropa del anterior y difiere del primero en un esfuerzo isótropo arbitrario, sin componentes de cizalla:

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij} + \pi \delta_{ij}$$

donde  $\delta_{ij}$  es el tensor unitario o delta de Kronecker, cuyos componentes son:

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 0 \text{ si } i \neq j \\ \delta_{ij} &= 1 \text{ si } i = j \end{aligned}$$

Así, tanto para las diferencias de esfuerzos normales como para los esfuerzos cortantes, la aportación del esfuerzo isótropo no tiene ninguna influencia:

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \tau_{11} - \tau_{22}$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \tau_{22} - \tau_{33}$$

$$\sigma_{12} = \tau_{12}$$

$$\sigma_{13} = \tau_{13}$$

$$\sigma_{23} = \tau_{23}$$

Análogamente, la deformación real total de un material puede expresarse como una magnitud tensorial  $e_{ij}$  que incluye cambios en volumen y forma, es decir puede descomponerse en una parte isótropa  $e_{ij}$  y otra anisótropa  $\gamma_{ij}$ .

$$e_{ij} = \gamma_{ij} + \bar{e} \delta_{ij}$$

Para un material incompresible, es decir que no está sometido a cambios de volumen,  $\bar{e} = 0$  y resulta:  $e_{ij} = \gamma_{ij}$

Para cizalla simple este tensor deformación y el de velocidad de deformación adquieren las siguientes expresiones:

$$\gamma_{1j} = \begin{bmatrix} 0 & dx_1/dx_2 & 0 \\ dx_1/dx_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\dot{\gamma}_{1j} = \begin{bmatrix} 0 & dv_1/dx_2 & 0 \\ dv_1/dx_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, al estudiar la relación entre esfuerzo y deformación, hay que distinguir lo

siguiente:

Ecuación constitutiva. Es aquella que relaciona todos los componentes del esfuerzo ( $\tau_{ij}$ ) y de la deformación ( $\gamma_{ij}$ ) o de la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}_{ij}$ ). Como es una característica única del material describe su comportamiento para cualquier tipo de deformación o de flujo. Representa la descripción más general del comportamiento de un material y cualquier otra representación de éste debe ser considerada como un caso particular de la ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado.

Función del material. Constituye una relación entre ciertos componentes específicos del esfuerzo y de la deformación y es por ello una particularización de la ecuación constitutiva. Las funciones del material son determinadas directamente a partir de medidas de laboratorio de componentes específicos de fuerza y desplazamiento y a menudo se expresan en términos de ecuaciones empíricas que relacionan los componentes correspondientes del esfuerzo y la deformación.

Propiedad de un material. Las propiedades reológicas o bien mecánicas de un material son los valores de los parámetros escalares que se requieren para definir la relación entre esfuerzo y deformación. Así, son definidas por un "modelo" correspondiente a una función medible del material (98).

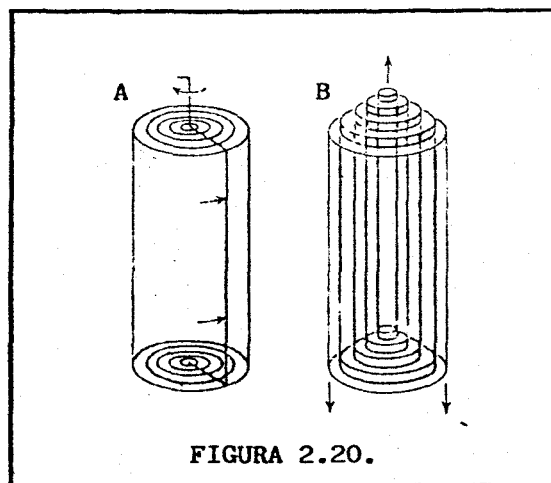
#### 2.3.4. Flujo viscosimétrico.

Para un fluido, las funciones del material que relacionan el esfuerzo y la velocidad de deformación son características del propio fluido, y por ello válidas en cualquier punto dado dentro del material, sin tener en cuenta la distribución de los componentes del esfuerzo y la deformación.

Para campos de flujo, en general, las cantidades de estos componentes varían de un punto a otro. Para cizalla simple, sin embargo, el esfuerzo y la deformación están distribuidos de forma

homogénea. Así, los componentes del esfuerzo y de la deformación están relacionados de forma simple a fuerzas externas y a desplazamientos medibles directamente. Desgraciadamente, la cizalla simple es una situación idealizada que no puede ser reproducida en el laboratorio. Hay que acudir, por consiguiente, a flujos reales que se acerquen a las condiciones de cizalla simple.

Se denomina flujo viscosimétrico a aquel en el que la deformación experimentada por un elemento dado de fluido es indistinguible de la experimentada en cizalla simple estacionaria. Obviamente, la cizalla simple estacionaria es, en sí misma, un flujo viscosimétrico, pero el uso de dos placas de extensión infinita no puede ser una base práctica para una medida de laboratorio. Entre los flujos viscosimétricos útiles en el laboratorio pueden destacarse el flujo entre dos cilindros concéntricos uno de los cuales se encuentra girando (Figura 2.20 A) y el flujo a través de un tubo, lejos de los límites de éste (Figura 2.20 B).



En estas condiciones las funciones del material van a venir definidas en términos de los componentes  $\tau_{21}$  y  $\dot{\gamma}_{21}$  del esfuerzo cortante y de la velocidad de cizalla, que pueden considerarse relativas a la deformación por cizalla simple. Por



ello pueden omitirse los subíndices, sobreentendiéndose que los componentes implicados son los citados y establecerse, para un fluido viscoso puro, una ecuación del tipo:

$$\tau = \tau(\dot{\gamma})$$

### 2.3.5. Fluidos newtonianos.

Para muchos fluidos las medidas de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla (a diversas magnitudes de ambos) indican una proporcionalidad directa entre los dos:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad [2.1]$$

donde " $\mu$ " es el coeficiente de proporcionalidad que, por tanto, constituye una propiedad reológica del material denominada viscosidad dinámica o simplemente viscosidad.

Las unidades del esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla en el S.I. son respectivamente [Pa] y [ $s^{-1}$ ], por tanto la viscosidad se medirá en [Pa s].

Tales materiales, para los que la viscosidad es independiente de la magnitud del esfuerzo cortante o de la velocidad de cizalla, se denominan newtonianos. La mayoría de los fluidos de estructura sencilla, compuestos de moléculas relativamente simples en una sola fase, se comportan como fluidos newtonianos.

### 2.3.6. Fluidos no newtonianos.

Cualquier fluido para el que la relación entre esfuerzo cortante y velocidad de cizalla no puede ser descrita por la ecuación anterior, se define como no newtoniano. Muchos fluidos complejos, incluyendo aquellos que contienen grandes moléculas (polímeros), suspensiones, emulsiones, etc. presentan características no newtonianas.

Para comprender mejor el comportamiento reológico, en cizalla estacionaria, de estos sistemas es preciso introducir el concepto de viscosidad aparente también denominada función de viscosidad. La viscosidad aparente, representada por  $\eta(\dot{\gamma})$ , se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla para cada valor de la velocidad de cizalla:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau/\dot{\gamma}$$

Estos fluidos pueden ser clasificados por la forma en que el esfuerzo cortante varía con la velocidad de cizalla, como se observa en la Figura 2.21, o mejor aún, atendiendo a la variación de la viscosidad aparente con el esfuerzo cortante o con la velocidad de cizalla (Figura 2.22).

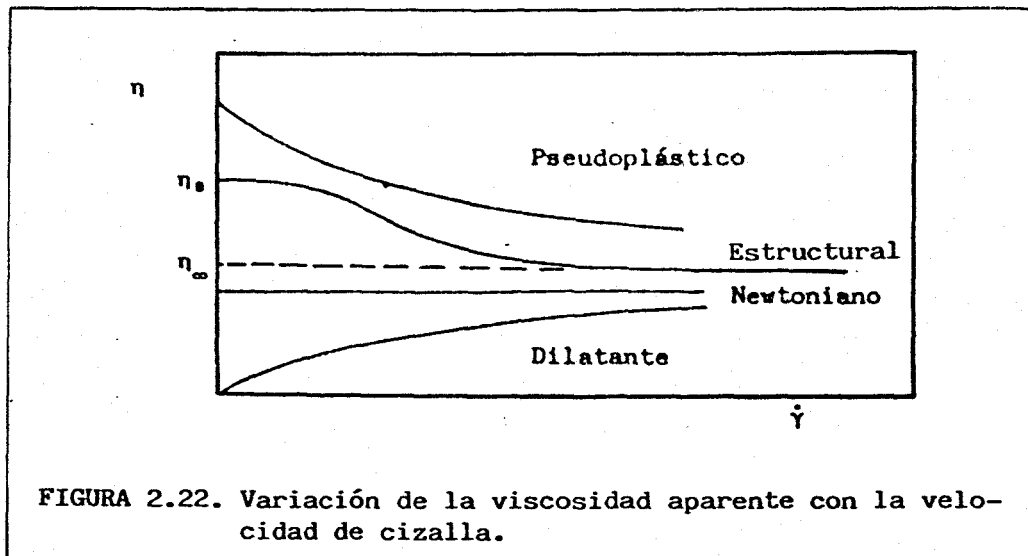
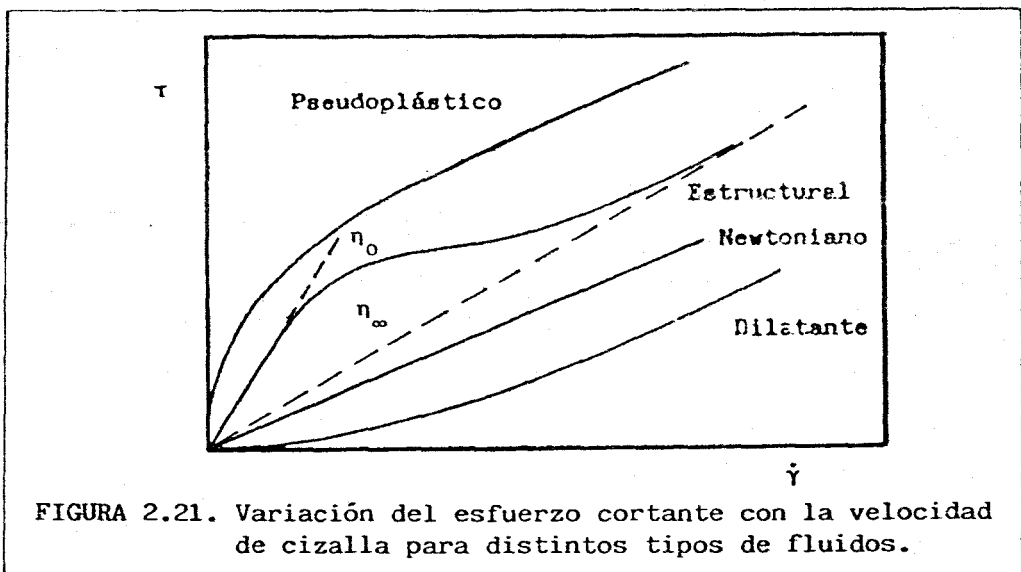
#### 2.3.6.1. Fluidos pseudoplásticos.

Estos materiales muestran un descenso de viscosidad cuando aumenta la velocidad de cizalla ("shear thinning"). Desde un punto de vista técnico, esto significa que el aporte de energía que hay que comunicar a un fluido pseudoplástico para aumentar su caudal una cantidad determinada será cada vez menor.

Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en diversos grados, y representa probablemente el tipo de comportamiento no newtoniano más común. Así, numerosas sustancias que se encuentran formando emulsiones, suspensiones, o dispersiones, disoluciones de polímeros, fases micelares de disoluciones de tensioactivo, etc., presentan comportamiento pseudoplástico.

No obstante, las características pseudoplásticas de un material no tienen porqué ser uniformes en todo el rango de velocidades de cizalla. De hecho, existe un tipo de comportamiento muy generalizado, que se denomina estructural, en el que se presentan tres regiones bien diferenciadas, como se muestra en las Figuras 2.21 y 2.22:

- Una región newtoniana a bajas velocidades de cizalla, caracterizada por una viscosidad independiente de  $\dot{\gamma}$  que se denomina viscosidad límite a velocidad de cizalla cero ( $\eta_0$ ).



- Una región no lineal a velocidades de cizalla intermedias que corresponde a la zona de comportamiento pseudoplástico  $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ .

- Otra región lineal, que se caracteriza por una viscosidad límite ( $\eta_{\infty}$ ) a velocidades de cizalla suficientemente altas.

Estas regiones diferentes pueden ser relacionadas con posibles cambios en la estructura del material como función de la velocidad de cizalla, de aquí que se utilice el término de "viscosidad estructural".

Muchos productos líquidos que aparentan ser completamente homogéneos están formados realmente por varios componentes tales como partículas de forma irregular, asociaciones no esféricas de moléculas (micelas cilíndricas), gotas emulsionadas en la fase continua, asociaciones de partículas formando flóculos, etc. Existen además soluciones de polímeros con largas cadenas ramificadas que pueden entrelazarse mutuamente. En ausencia de sollicitación los componentes de estos materiales están distribuidos al azar y las macromoléculas se encuentran plegadas sobre sí mismas. En cualquier caso, existe una tendencia a mantener su estado altamente desordenado, lo cual origina una cierta resistencia interna al flujo, es decir una alta viscosidad.

Bajo la acción de la cizalla, las partículas, gotas, asociaciones de moléculas, flóculos o macromoléculas, dispersas en la fase continua tienden a orientarse en la dirección del esfuerzo aplicado. Las moléculas poliméricas pueden además desenredarse y desplegarse en la dirección del flujo; los flóculos pueden disgregarse en partículas; y las gotas emulsionadas pueden deformarse adquiriendo una forma alargada. Todo ello es esquematizado en la Figura 2.23. Gracias a la orientación y disposición en forma más o menos lineal de las partículas o moléculas, que será tanto mayor cuanto más elevado sea el esfuerzo, estas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad, lo cual se traduce en un menor rozamiento interno y,

por tanto, en un descenso de la viscosidad aparente. Este es el caso correspondiente a la región pseudoplástica a velocidades de cizalla media. Inicialmente, cuando la tensión aplicada es suficientemente pequeña, no se produce orientación preferencial alguna, lo que da lugar al comportamiento newtoniano en la zona de bajas velocidades de cizalla, con una viscosidad aparente igual a  $\eta_0$ .

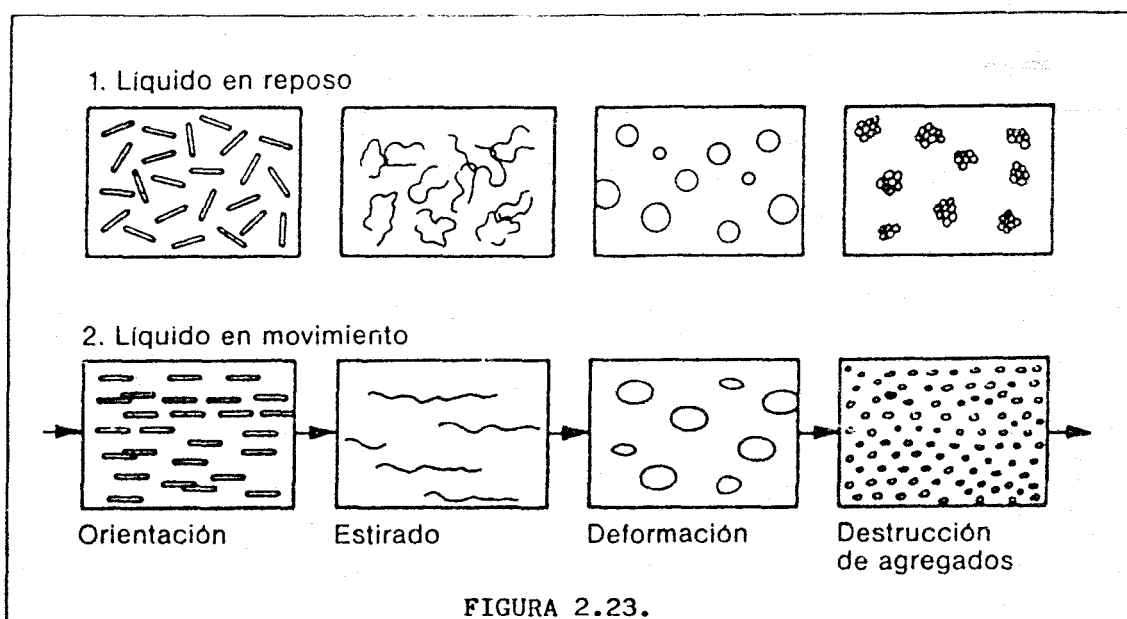


FIGURA 2.23.

A velocidades de cizalla elevadas las unidades presentes en la fase continua estarán totalmente orientadas. No es posible en estas condiciones obtener ninguna otra disposición que conduzca a un nuevo descenso de la viscosidad aparente, que por ello se mantiene en un valor límite  $\eta_{\infty}$  (101).

#### 2.3.6.2. Fluidos dilatantes.

Existen algunos materiales que parecen expandirse o "dilatarse" cuando se les somete a determinados valores del esfuerzo cortante. Estos materiales tienden a aumentar su viscosidad aparente ("shear thickening") con la velocidad de

cizalla a causa de esta dilatación. Este tipo de comportamiento es relativamente raro comparado con el pseudoplástico, pero se encuentra en algunas suspensiones acuosas concentradas de partículas sólidas, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y de detergentes. Así, si una suspensión suficientemente concentrada se encuentra en reposo, las partículas tienden a adoptar una disposición tal que no exista contacto directo entre ellas. Cuando la velocidad de cizalla es muy pequeña las partículas pueden desplazarse fácilmente sin que se produzcan rozamientos sólidos considerables. Sin embargo, cuando la velocidad de cizalla aumenta las partículas se presionan entre sí, separándose y provocando así un incremento del volumen de sólidos. En esta situación el líquido presente resulta insuficiente para lubricar todos los huecos entre partículas y la suspensión presenta mayor viscosidad aparente (102).

Puesto que la dilatación se refiere a un efecto volumétrico y la "dilatación" a un efecto de flujo o cizalla, los dos fenómenos son en realidad distintos. Sin embargo, ya que ambos efectos aparecen en un material conjuntamente, estos términos son usados a menudo de forma indistinta.

Este comportamiento resulta en definitiva perjudicial en un proceso de producción ya que precisa de aportes energéticos superiores para conseguir flujos más elevados.

Por ello, resulta con frecuencia aconsejable reducir la dilatación mediante modificaciones tales como disminución de la concentración de sólido, aumento del grado de polidispersión del tamaño de partículas (103), etc.

### 2.3.6.3. Materiales que presentan esfuerzo umbral.

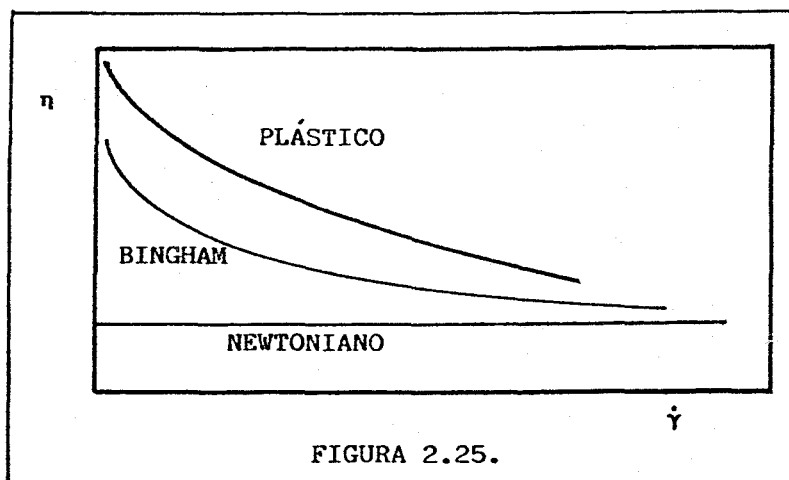
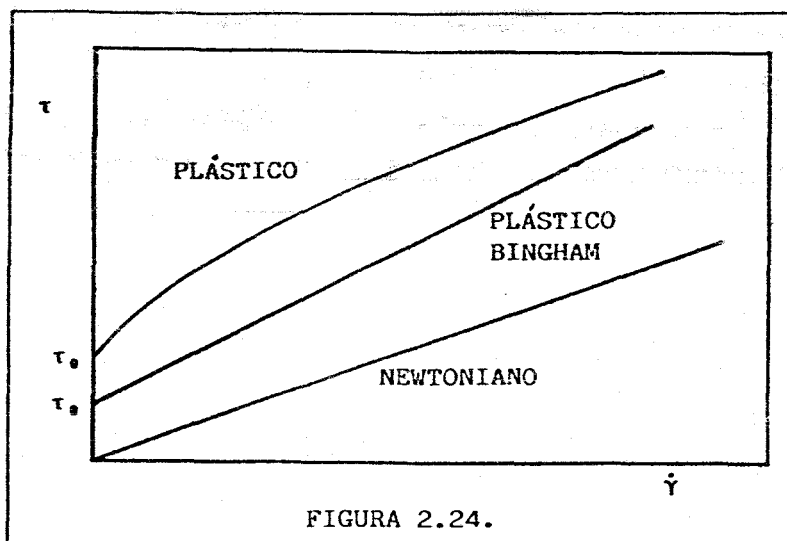
Un fenómeno importante conectado con el flujo de un material es la existencia de un esfuerzo umbral. Algunos materiales cuando son sometidos a un esfuerzo cortante suficientemente elevado se deforman continuamente como un fluido. Sin embargo, no fluyen por

debajo de cierto valor denominado esfuerzo umbral ( $\tau_0$ ). Estos materiales, denominados plásticos, se comportan por debajo del valor umbral como sólidos elásticos capaces de almacenar cierta cantidad de esfuerzo. Una vez que el esfuerzo umbral ha sido superado el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla pueden ser proporcionales, en cuyo caso se trata de un plástico de Bingham, o pueden seguir una función no lineal (Figura 2.24 y Figura 2.25).

Como ejemplo de comportamiento plástico pueden citarse algunas pinturas, pastas, cristales líquidos, suspensiones, etc.

La existencia de un esfuerzo umbral ha sido atribuida usualmente a la acción de las fuerzas atractivas entre partículas o moléculas (por ejemplo, enlaces polares o fuerzas de Van der Waals) que en estado de reposo forman una estructura o entramado. Esta estructura impide, en ausencia de sollicitación, el movimiento de las unidades que la componen, confiriéndole a la sustancia un carácter de cuerpo sólido con una viscosidad casi infinita (101). Si las fuerzas externas son menores que las que forman la red o estructura tridimensional, sólo se produce una deformación elástica de dicha estructura. Cuando, por el contrario, las fuerzas aplicadas son tan grandes que pueden sobrepasar las fuerzas de unión en el entramado, este se desmorona y el material, sobrepasado el valor del esfuerzo umbral, fluye.

En contraposición con lo expuesto hasta ahora, existe una publicación reciente de Barnes y Walters (1985) en la que se discute la existencia real del esfuerzo umbral como propiedad reológica. Estos autores sostienen que utilizando un reómetro capaz de medir en intervalos de velocidades de cizalla del orden de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  puede observarse el flujo de sustancias de comportamiento supuestamente plástico. Este comportamiento correspondería, por tanto, al de un fluido estructural que en lugar de esfuerzo umbral,  $\tau_0$ , presenta una viscosidad límite,  $\eta_0$ , muy elevada.





En cualquier caso, el esfuerzo umbral puede ser considerado al menos como un parámetro empírico que puede calcularse como resultado de un ajuste a alguno de los modelos reológicos existentes.

### 2.3.7. Modelos empíricos para comportamiento no newtoniano.

Los intentos de descripción de la relación esfuerzo cortante-velocidad de cizalla, en cizalla estacionaria, de fluidos no newtonianos han sido fundamentalmente empíricos. Sería mucho más satisfactorio si se pudiesen derivar estas funciones a partir de teorías basadas en la estructura molecular, pero la mayoría de los materiales de mayor interés práctico son extremadamente complejos y actualmente las teorías moleculares están muy simplificadas y son inadecuadas para describir el comportamiento real. De aquí que, hasta el momento, las observaciones empíricas representen la fuente más fiable de información reológica.

A continuación se estudiarán algunos de los modelos empíricos en cizalla estacionaria más utilizados para representar los diversos tipos de comportamiento no newtoniano observados, dedicando especial atención a los de uso frecuente en suspensiones.

- Modelo de Ostwald-de Waele o Ley Potencial.

$$\tau = k' \dot{\gamma}^m \quad [2.2]$$

Es un modelo de dos parámetros en el que  $k'$  y  $m$  son los índices de consistencia y flujo, respectivamente.

- \* Para  $m=1$ , el modelo representa el comportamiento newtoniano, donde  $k' = \mu$ .
- \* Para  $m>1$ , el modelo sigue un comportamiento dilatante.
- \* Para  $m<1$ , el modelo sirve para comportamiento de tipo pseudoplástico.

Debido a que las dimensiones de  $k'$  dependen del valor de  $m$  es preferible escribirlo en la forma:

$$\tau = \eta_p [\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p]^{m-1} \dot{\gamma}$$

donde  $\eta_p$  es la viscosidad aparente a la velocidad de cizalla de referencia  $\dot{\gamma}_p$ .

La viscosidad aparente en este modelo se expresa como:

$$\eta = \eta_p [\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_p]^{m-1}$$

Este modelo es el más ampliamente utilizado, ya que es relativamente fácil de incorporar en soluciones analíticas para problemas de flujo. Sin embargo, presenta dos serios problemas: para valores constantes de  $m$  y  $\eta_p$ , predice aumentos o descensos sin límites de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla; y predice un valor nulo de la viscosidad límite para cizalla cero cuando  $n$  es mayor que 1, o infinito si  $n$  es menor que la unidad, respectivamente.

- Modelo de Ley Potencial Truncada (98).

$$\text{Para } \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1 : \tau = \eta_p \dot{\gamma}$$

$$\text{Para } \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_1 : \tau = \eta_p (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_1)^{m-1} \dot{\gamma}$$

Este modelo evita una de las objeciones que se planteaban al modelo de Ostwald-de Waele y utiliza tres parámetros,  $\eta_p$ ,  $m$  y  $\dot{\gamma}_1$ . Este último parámetro determina el punto de transición entre el comportamiento newtoniano inicial y el de Ostwald-de Waele.

- Modelo de Ellis (98).

$$\eta = \eta_0 / [1 + (\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}] \quad [2.3]$$

El parámetro  $\tau_{1/2}$  representa el valor del esfuerzo cortante para el que  $\eta = \eta_0/2$ . Este modelo cumple las siguientes

condiciones:

- \* Para  $\tau \rightarrow 0$ , se reduce a la ley de Newton ( $\eta = \eta_0$ ).
- \* Si  $\eta \ll \eta_0$ , el modelo se simplifica obteniéndose la ley Potencial con  $m = 1/\alpha$  y  $k' = [\eta_0 \tau_{1/2}^{\alpha-1}]^{1/\alpha}$ .

- Modelo de Ree-Eyring (98).

La relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla es del tipo:

$$\tau = \eta_0 B \operatorname{arc} \operatorname{senh} (\dot{\gamma}/B)$$

Es un modelo para comportamiento pseudoplástico con una viscosidad límite a baja velocidad de cizalla:

$$\text{Cuando } \dot{\gamma} \rightarrow 0, \quad \eta = \eta_0.$$

Maron y Pierce (105) adaptaron este modelo para su utilización en suspensiones considerando solo dos tipos de unidades de flujo, un componente no newtoniano que corresponde a la partícula y otro newtoniano que corresponde al medio. El modelo queda de la siguiente forma:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) (\dot{\gamma}/B)^{-1} \operatorname{arc} \operatorname{senh} (\dot{\gamma}/B) \quad [2.4]$$

Donde  $\eta$  representa la viscosidad límite a alta velocidad de cizalla. Así, la ecuación corresponde a un fluido estructural.

- Modelo de Reiner-Philipoff (98).

Corresponde también a un modelo de tres parámetros,  $\eta_0$ ,  $\eta$  y  $\tau_S$ , que representa un comportamiento estructural:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) / [1 + (\tau/\tau_S)^2] \quad [2.5]$$

Como puede observarse en la Figura 2.22 las representaciones de la viscosidad aparente en función de  $\dot{\gamma}$  o  $\tau$  pueden presentar un punto de inflexión. Dicho punto se obtiene en este

modelo para el siguiente valor de  $r$ :

$$r = r_s (3\eta_0/\eta_\infty)^{1/2}$$

- Modelo de Dougherty y Krieger (106).

Es un modelo análogo al anterior, que ha sido desarrollado para su utilización en sistemas dispersos, considerando el efecto que la cizalla produce sobre la transición entre dobletes y partículas o flóculos simples:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)/(1 + r/r_c) \quad [2.6]$$

donde  $r_c$  es un esfuerzo de cizalla característico que es proporcional a  $kT/a^3$ , siendo  $kT$  la energía térmica ( $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta) y  $a$  el radio de las partículas.

- Modelo de Cross (107).

La dependencia entre  $\eta$  y  $\dot{\gamma}$  del modelo de Dougherty y Krieger resulta pequeña en suspensiones en las que existen agregados de varios flóculos o de varias partículas. Estos agregados pueden ser reducidos de tamaño por acción de la cizalla. Cross propuso una proporcionalidad entre la velocidad de rotura de los agregados y  $\dot{\gamma}^p$ , con lo que se obtiene la ecuación:

$$\eta = \eta + (\eta_0 - \eta_\infty)/[1 + (\dot{\gamma} t_1)^p] \quad [2.7]$$

Es por tanto un modelo de cuatro parámetros,  $\eta$ ,  $\eta_0$ ,  $t_1$  y  $p$ . Para valores de  $\dot{\gamma}$  intermedios ( $\eta_0 \gg \eta \gg \eta_\infty$ ) el modelo se reduce a la ley potencial en la que  $m=1-p$  y  $k'=\eta_0 t_1^{-p}$ . El parámetro  $t_1$  es una constante de tiempo característico, y equivale a la inversa del valor de  $\dot{\gamma}$  en el que se cumple que  $\eta = (\eta_0 + \eta_\infty)/2$ .

En la Figura 2.26 se comparan las variaciones de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla obtenidas para algunos de los modelos descritos.

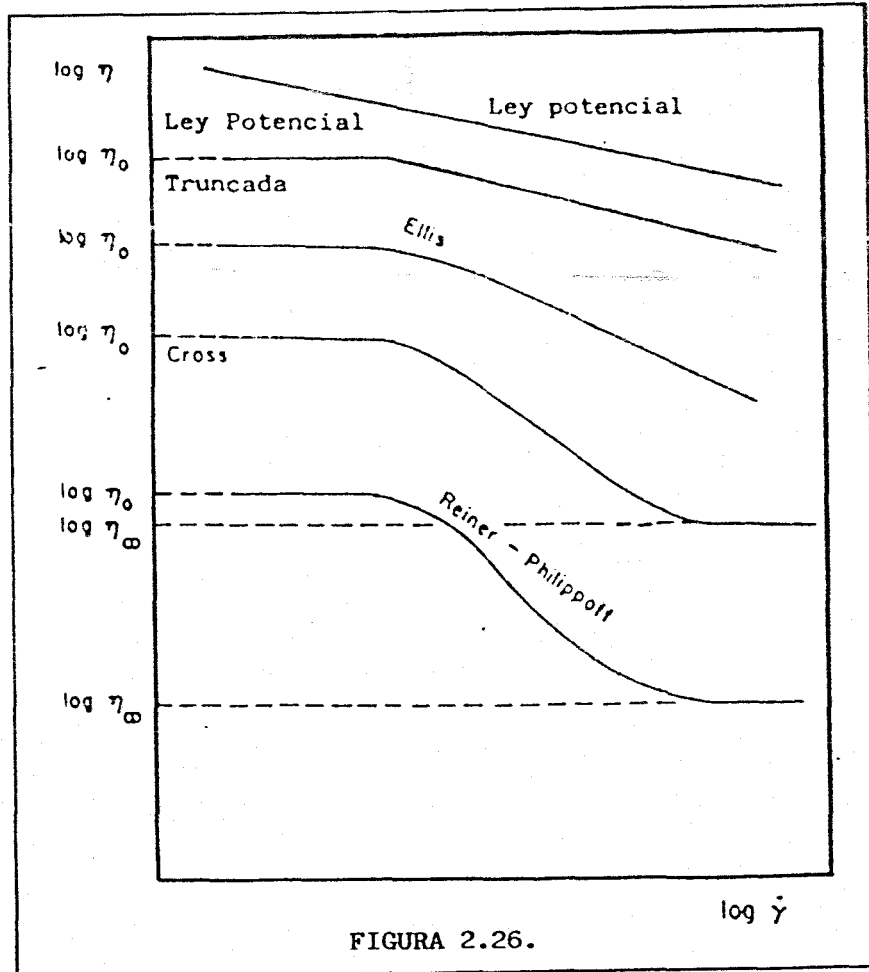


FIGURA 2.26.

Estos modelos corresponden a comportamientos pseudoplásticos o estructurales y en algún caso pueden ser aplicados a fluidos con características dilatantes, pero en ninguno de ellos se contempla la existencia de esfuerzo umbral. A continuación se estudia una serie de modelos para comportamiento plástico que, por tanto, incluyen un esfuerzo umbral.

- Modelo de Bingham (108).

Bingham y Green propusieron un modelo que se ajustaba al

comportamiento plástico de ciertas pinturas.

$$\begin{aligned} \text{Si } \tau < \tau_0, & \quad \tau = \tau_{0b} + \mu_0 \dot{\gamma} \\ \text{Si } \tau \geq \tau_0, & \quad \dot{\gamma} = 0 \end{aligned} \quad [2.8]$$

Se trata pues de un modelo con dos parámetros,  $\tau_{0b}$  o esfuerzo umbral de Bingham y  $\mu_0$  que se denomina viscosidad plástica.

La viscosidad aparente vendrá definida por:

$$\begin{aligned} \text{Si } \tau < \tau_0, & \quad \eta = \eta_0 + \tau_{0b}/\dot{\gamma} \\ \text{Si } \tau \geq \tau_0, & \quad \eta = \infty \end{aligned}$$

- Modelo de Casson (109).

La relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla es de la forma:

$$\tau^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} + \mu_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad [2.9]$$

donde " $\tau_{0c}$ " y " $\mu_c$ " tienen el mismo significado que en el modelo anterior.

Es un modelo de dos parámetros semiempíricos utilizado fundamentalmente en suspensiones de partículas que interaccionan en un medio newtoniano. Según este modelo las partículas floculadas de la suspensión forman largas cadenas debido a fuerzas atractivas que las mantienen unidas. Al someterlas a un pequeño esfuerzo (aunque superior al esfuerzo umbral) estas cadenas de partículas fluyen sin romperse, pero al aumentar dicha tensión se romperán, dando lugar a unidades más pequeñas, pudiendo llegar a disgregarse totalmente si el esfuerzo aplicado es suficientemente grande. Puesto que la viscosidad depende del tamaño de dichos grupos de partículas y éste del esfuerzo aplicado, se puede decir que la viscosidad dependerá del esfuerzo, tendiendo hacia un valor constante cuando los esfuerzos sean suficientemente grandes como para disgregar la cadena en sus partículas elementales.

Sobre esta base y realizando algunas simplificaciones, como la de despreciar el efecto del movimiento browniano, Casson obtuvo su modelo en el que los parámetros  $\tau_{0c}$  y  $\mu_c$  vienen expresados de la siguiente forma:

$$\tau_{0c}^{1/2} = f\beta / (f\alpha - 1) [1 / (1 - c)^{f\alpha - 1/2} - 1]$$

$$\mu_c = \eta_s / (1 - c)^{f\alpha - 1}$$

donde  $f$  es una constante,  $\alpha$  es una función de la asimetría de las partículas,  $\beta$  es función de la interacción entre las partículas,  $c$  es la concentración volumétrica del material suspendido y  $\eta_s$  es la viscosidad del disolvente (110).

El valor de la viscosidad aparente es:

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \tau / \eta = \tau_0 / \dot{\gamma} + \mu_c + 2(\tau_0 \mu_c / \dot{\gamma})^{1/2}$$

Así pues, la viscosidad aparente  $\eta_{\dot{\gamma}}$  disminuye al aumentar  $\dot{\gamma}$ , verificándose que:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta_{\dot{\gamma}} = \mu_c$$

La viscosidad diferencial, que se define como el valor de la pendiente que resulta de representar el esfuerzo frente a la velocidad de cizalla en cada punto, sería:

$$\eta_{dif} = \tau / \eta = \mu_c + (\tau_0 \mu_c / \dot{\gamma})^{1/2}$$

siendo:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta_{dif} = \mu_c$$

Así pues, para altas velocidades de deformación se cumple:

$$\eta_{\dot{\gamma}} = \eta_{dif} = \eta_c = cte$$

comportándose el fluido como newtoniano. Esto, como ya se ha dicho, refleja el hecho de que se ha producido la disgregación total de las partículas.

- Modelo de Mizrahi y Berk (110).

Es una extensión del modelo de Casson al caso más general de suspensiones en medios no-newtonianos que siguen la ley potencial:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + k_m \dot{\gamma}^{m'} \quad [2.10]$$

Este modelo incorpora, por tanto, un tercer parámetro  $m'$  que está relacionado con el valor del índice de flujo de la ley potencial para el medio ( $m_s$ ).

$\tau_0$  tiene la misma expresión que en el modelo de Casson y  $k_m$  equivale a  $\mu_c^{1/2}$ :

$$k_m = [\eta_s / (1 - c)^{f\alpha-1}]^{1/2}$$

pero como ahora se cumple la ley potencial para el medio:

$$k_m = [k'_s \dot{\gamma}^{m_s-1} / (1 - c)^{f\alpha-1}]^{1/2}$$

Si se sustituye en el modelo de Casson se obtiene el de Mizrahi y Berk:

$$\tau_1^{1/2} = \tau_0^{1/2} + [k'_s / (1 - c)^{f\alpha-1}]^{1/2} \dot{\gamma}^{m_s/2}$$

De hecho, si el medio es newtoniano ( $m_s = 1$  y  $k'_s = \eta_s$ ) el modelo se transforma en el de Casson:

$$m = m_s/2 = 1/2$$

$$k_m = [k'_s / (1 - c)^{f\alpha-1}]^{1/2} = \mu_c^{1/2}$$



- Modelo de Herschel-Bulkley (111).

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad [2.11]$$

donde  $k$  es un índice de consistencia y  $n$  es el índice de flujo. Constituye también un modelo muy extendido puesto que, sin que su tratamiento matemático resulte excesivamente complejo, puede representar satisfactoriamente el comportamiento de un gran número de materiales.

- Modelo de Vocadlo (98).

Es similar al anterior aunque su utilización está mucho menos extendida:

$$\tau = (\tau_0^{1/n} + k \dot{\gamma})^n \quad [2.12]$$

Emplea además, los mismos parámetros que el modelo de Herschel-Bulkley.

- Modelo de Chen (112).

Es un modelo generalizado que engloba los modelos de Newton, Ostwald-de Waele, Bingham, Herschel-Bulkley y Casson:

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} + k'' \dot{\gamma}^n \quad [2.13]$$

Así, en la Tabla 2.7 se realiza una comparación entre todos estos modelos atendiendo a la expresión de la viscosidad diferencial:

TABLA 2.7. Expresión de la viscosidad diferencial para distintos modelos reológicos.

NEWTON	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	$\eta_{dif} = \mu$
OSTWALD-DE WAELE	$\tau = k' \dot{\gamma}^m$	$\eta_{dif} = k' \dot{\gamma}^{m-1}$
BINGHAM	$\tau = \tau_0 + \mu_b \dot{\gamma}$	$\eta_{dif} = \mu_b$
CASSON	$\tau_{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\mu_c \dot{\gamma})^{1/2}$	$\eta_{dif} = \mu_c + (\tau_0 \mu_c / \dot{\gamma})^{1/2}$
HERSCHEL-BULKLEY	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$	$\eta_{dif} = k n \dot{\gamma}^{n-1}$

En general, para el modelo de Chen puede escribirse:

$$\eta_{dif} = \eta_0 A \dot{\gamma}^{-B}$$

Estos parámetros reológicos,  $\eta_0$  (viscosidad límite), A y B toman valores o expresiones que dependen del modelo considerado, como se muestra en la Tabla 2.8.

TABLA 2.8. Equivalencias entre los parámetros del modelo de Cheng y los parámetros reológicos de otros modelos.

NEWTON	$\mu$	0	0
OSTWALD-DE WAELE	0	$k' \cdot m$	$1 - m$
BINGHAM	$\mu_b$	0	0
CASSON	$\mu_c$	$(\mu_c \cdot \tau_0)^{1/2}$	$1/2$
HERSCHEL-BULKLEY	0	$k \cdot n$	$1 - n$

Integrando la ecuación para la viscosidad diferencial  $\eta_{dif} = dr/d\dot{\gamma}$ , se obtiene la ecuación del modelo de Chen:

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} + A/(1 - B) \dot{\gamma}^{(1-B)}$$

en el que  $k'' = A/(1 - B)$ ; y  $n'' = 1 - B$ .

- Modelo de Michaels y Bolger (113).

Explica el comportamiento reológico de ciertos materiales en base a tres parámetros que tienen un significado físico concreto. Para ello, estos autores consideran, de acuerdo con el modelo estructural, que una suspensión floculada en reposo se compone de flóculos rígidos que tienden a asociarse en agregados de mayor tamaño pero unidos más débilmente. Los agregados forman una estructura reticular, aún a baja velocidad de cizalla, sin embargo, la cohesión del entramado será mayor en reposo.

A velocidad de cizalla alta, los agregados llegan a separarse completamente en flóculos individuales. Dichos flóculos aún se atraen entre sí pero las fuerzas de cizalla rompen inmediatamente las asociaciones formadas, y solo pueden existir algunos dobletes o tripletes temporalmente. De esta forma el esfuerzo aplicado para que una suspensión fluya puede descomponerse en la suma de tres componentes:

$$\tau = \tau_n + \tau_{cr} + \tau_v \quad [2.14]$$

\*  $\tau_n$  se define como el esfuerzo necesario para romper la estructura reticular formada por los agregados, a cualquier velocidad de cizalla:

- Si  $\dot{\gamma} = 0$ ,  $\tau_n$  presenta su valor máximo y coincide con el esfuerzo umbral  $\tau_0$ .
- Mientras  $\dot{\gamma}$  es baja  $\tau_n$  tiene cierto valor pero  $\tau_n < \tau_0$ .
- Si  $\dot{\gamma}$  es alta,  $\tau_n = 0$ .

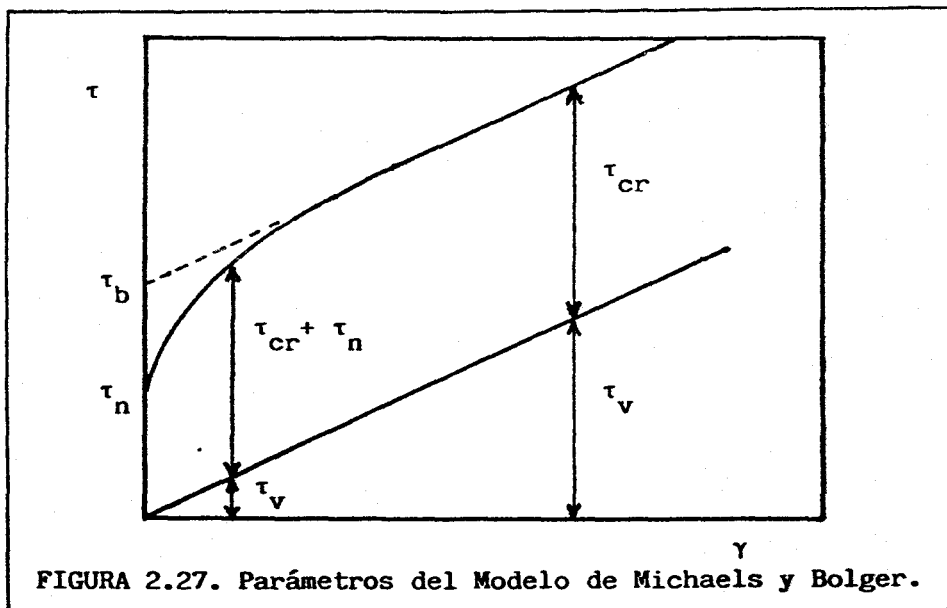
\*  $\tau_{cr}$  es el esfuerzo necesario para romper los enlaces entre los flóculos, es decir para separar los agregados. Este esfuerzo alcanzará su valor máximo cuando todos los agregados hayan sido

separados. En este caso, que corresponde a velocidad de cizalla alta,  $\tau_{cr}$  coincide con el esfuerzo umbral definido por el modelo de Bingham,  $\tau_b$ , como puede observarse en la Figura 2.27 (114, 115). Para  $\dot{\gamma}$  existen muchos agregados que no han sido separados y en consecuencia  $\tau_{cr}$  tendrá un valor bajo.

\*  $\tau_v$  es la porción de esfuerzo que se requiere para vencer las fuerzas puramente viscosas y puede por tanto expresarse por:

$$\tau_v = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Los parámetros  $\tau_n$  y  $\tau_{cr}$  fueron relacionados por estos autores con las propiedades coloidales del sistema, sin embargo, el cálculo del esfuerzo umbral  $\tau_0$ , a partir de éstas solo consigue precisar el orden de magnitud (115).



## 2.4. REOLOGIA DE SUSPENSIONES.

### 2.4.1. Introducción.

En la Industria Química existen numerosos procesos y operaciones en los que se manipulan suspensiones de partículas sólidas en líquidos. Para favorecer el diseño eficiente de operaciones tales como bombeo, flujo a través de tuberías, mezclado, transferencia de calor, etc, es necesario usar datos reológicos de estos sistemas dispersos (116).

Las propiedades reológicas de las suspensiones vienen generalmente determinadas por los siguientes factores (117):

- La concentración de la fase dispersa, que se suele expresar como la fracción en volumen de partículas ( $\phi$ ) en relación al volumen total del sistema.
- La variedad y magnitud de las fuerzas de interacción que intervienen y que van a ser determinantes de la estabilidad de la suspensión.
- La estructura de las asociaciones de partículas formadas (flóculos) que pueden ser destruidas por la cizalla y regeneradas cuando ésta cesa.

Otros factores tales como tamaño, forma y distribución de tamaños de partícula, naturaleza del disolvente o temperatura ejercen una influencia que debe ser considerada en un estudio reológico de estos sistemas (115).

Generalmente las suspensiones a partir de cierta concentración son sistemas no-newtonianos, tanto si el medio es o no newtoniano. Así, las partículas suspendidas en un fluido newtoniano les confieren, como resultado de su interacción, propiedades no-newtonianas, mientras que si el fluido no es newtoniano la desviación de tal comportamiento se intensifica con la presencia de partículas (117).

La mayoría de las suspensiones concentradas muestran comportamientos reológicos complejos pudiendo presentar componentes viscosos y elásticos. Por encima de cierta fracción en volumen crítica muchos sistemas presentan una región dilatante que se hace más importante a medida que aumentan la velocidad de cizalla o la fracción de sólidos (118). Ciertos sistemas presentan propiedades dependientes del tiempo de cizalla (tixotropía y antitixotropía).

#### 2.4.2. Interacciones entre partículas.

En una suspensión en reposo, la naturaleza y magnitud de las interacciones entre partículas en relación al movimiento browniano determinan la estabilidad del sistema (115).

Así, a grandes rasgos, una suspensión puede presentar (117):

- Estabilidad neutra, que corresponde al uso más simple y fácil de interpretar desde el punto de vista reológico. Las únicas interacciones que se producen son debidas a la repulsión de las nubes electrónicas entre las moléculas de la superficie de las partículas (interacciones fuertes) pero sólo tienen efecto cuando éstas están muy próximas. Tadros considera esferas imaginarias cuyo radio ( $R_{HS}$ ) sería suma del radio de la partícula ( $a$ ) y de la distancia a la que se produce la interacción. Añade que  $R_{HS}$  es sólo ligeramente superior a " $a$ ". Si la concentración es tal que las partículas se ven forzadas a situarse a distancias muy cortas, la viscosidad tiende a infinito (concentración muy próxima a la de empaquetamiento máximo). Si no se alcanzan tales distancias no existe en la suspensión interacción alguna.

- Estabilidad electrostática, que se produce generalmente en medios polares, a baja concentración de electrólitos por repulsión entre la doble capa eléctrica de cada partícula. La acción de estas repulsiones puede extenderse a una distancia de varias veces el radio de la partícula (interacciones débiles). Estas interacciones son las responsables de los efectos electroviscosos que tienen lugar bajo cizalla, dando lugar a

valores de viscosidad más altos que en los casos de estabilidad neutra. Si la concentración de electrólitos aumenta, la viscosidad aparente de la suspensión disminuye (119) debido a que la extensión de la doble capa se reduce pudiéndose alcanzar situaciones similares a la del apartado anterior.

- Estabilidad estérica, que corresponde al caso en que las partículas están rodeadas por una capa de tensioactivo o macromoléculas. Si el espesor de la capa adsorbida es pequeño en relación al radio de la partícula, las interacciones se asemejan a las interacciones fuertes de la estabilidad neutra (este es el caso de capas de macromoléculas o de tensioactivo no-iónico con suficiente cantidad de electrólitos en el medio para evitar la aparición de dobles capas). En caso contrario, las interacciones pueden producirse a mayor distancia. Las suspensiones estabilizadas estérica o electrostáticamente, presentan características viscoelásticas.

Por otro lado, como interacciones desestabilizadoras se encuentran las fuerzas atractivas de Van der Waals (de rango largo), tendentes a la formación de flóculos o agregados.

Bajo la acción de la cizalla, además de las interacciones entre partículas y el movimiento browniano, habrá que considerar las interacciones hidrodinámicas, es decir, las fuerzas viscosas originadas entre el medio y la partícula que serán más importantes cuanto mayor sea la viscosidad del medio (120). Todas ellas van a incidir sobre las características reológicas de una suspensión.

#### **2.4.3. Influencia de la fracción en volumen de sólido.**

Consideraremos en primer lugar aquellas suspensiones con una distribución estrecha de tamaños de partículas, denominadas, en general, sistemas monodispersos. Además, limitaremos el análisis a valores bajos de velocidades de cizalla, de forma que pueda considerarse una única viscosidad (dinámica si el sistema es

newtoniano o límite a baja velocidad de cizalla, si el comportamiento es no-newtoniano).

En estas condiciones las características del flujo de la suspensión vienen esencialmente determinadas por la viscosidad del sistema o, mejor aún, por el cociente entre la viscosidad de la suspensión ( $\eta$ ) y la del medio ( $\eta_s$ ), denominado viscosidad relativa ( $\eta_r$ ):

$$\eta_r = \eta/\eta_s$$

La viscosidad relativa ha sido relacionada con la fracción en volumen de sólidos ( $\phi$ ) utilizando una gran variedad de ecuaciones tanto teóricas como empíricas. La primera de estas ecuaciones fue desarrollada por Einstein (121):

$$\eta_r = 1 + [\eta] \phi \quad [2.15]$$

en la que  $[\eta]$  se denomina viscosidad intrínseca y representa la contribución de una partícula aislada a la viscosidad de la dispersión. Su valor depende principalmente de la forma y de la deformabilidad de la partícula. La viscosidad intrínseca se expresa como:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} d\eta_r/d\phi$$

corresponde por tanto a la pendiente en el origen de la curva que resulta de representar  $\eta_r$  frente a  $\phi$  (Figura 2.28).

Einstein obtuvo para esferas rígidas, sin carga, en un medio newtoniano, un valor teórico de  $[\eta] = 2.5$ , independientemente del tamaño de la partícula. Este valor ha sido corroborado teóricamente por Simha (122) y experimentalmente por otros muchos autores.



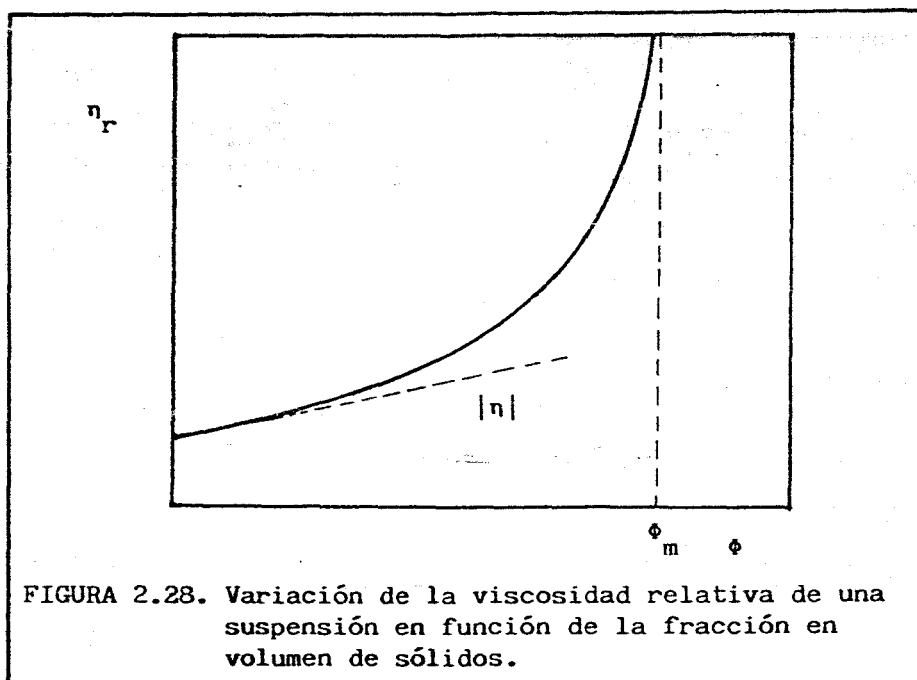


FIGURA 2.28. Variación de la viscosidad relativa de una suspensión en función de la fracción en volumen de sólidos.

También se han realizado desarrollos teóricos para el cálculo de  $[\eta]$  con partículas de distintas formas. Así, por ejemplo, Kuhn y Kuhn (123) relacionaron  $[\eta]$  con la relación de ejes  $r = b/a$  de un elipsoide de revolución, siendo "a" la longitud del eje de revolución y "b" la del eje perpendicular al anterior.

$$\text{si } r < 1 \quad [\eta] = 5/2 + 32(1-r)/(15\pi r) - 0,628(1-r)/(1-0,075r)$$

$$\text{si } r > 1 \quad [\eta] = 5/2 + 0,475 \cdot (r-1)^{1,508}$$

Otros factores que afectan a la viscosidad intrínseca son:

\* La adsorción de una capa de tensioactivo en la superficie de las partículas, en cuyo caso  $[\eta]$  será función del espesor de dicha capa ( $\delta$ ):

$$[\eta] = 2,5[1 + \delta/a]^3$$

siendo a el radio de la partícula.

\* La existencia de carga en la superficie de las partículas, que produce una doble capa eléctrica deformable por acción de la cizalla. Esto representa una interacción partícula-medio que se traduce en un incremento de viscosidad intrínseca, si bien ese es muy pequeño en la mayoría de las condiciones (124).

Sin embargo, la ecuación de Einstein es sólo válida para suspensiones muy diluidas, como puede observarse en la Figura 2.28. Cuando la fracción en volumen se aproxima a un determinado valor,  $\bar{\phi}_m$ , la viscosidad relativa aumenta considerablemente tendiendo a infinito. Definiéndose  $\bar{\phi}_m$  como la fracción en volumen máxima a la que el sistema aún puede fluir. Para esferas  $\bar{\phi}_m$  suele tener un valor de 0.6 que está próximo al que se encuentra en un empaquetamiento de esferas al azar.

La dependencia funcional entre  $\eta_r$  y  $\bar{\phi}$  puede ser representada además por un desarrollo en serie de la forma:

$$\eta_r = 1 + b_1\bar{\phi} + b_2\bar{\phi}^2 + b_3\bar{\phi}^3 + \dots$$

así, la expresión para la viscosidad intrínseca será:

$$[\eta] = \lim_{\bar{\phi} \rightarrow 0} d\eta_r/d\bar{\phi} = \lim_{\bar{\phi} \rightarrow 0} [b_1 + b_2\bar{\phi} + 3b_3\bar{\phi}^2 + \dots] = b_1$$

La ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$\eta_r = 1 + [\eta]\bar{\phi} + b_2\bar{\phi}^2 + b_3\bar{\phi}^3 + \dots \quad [2.16]$$

Para evaluar los términos consecutivos a partir de  $b_1$ , deben considerarse simultáneamente las interacciones hidrodinámicas de  $i$  partículas, lo cual dificulta considerablemente su cálculo teórico, aún en el caso de esferas rígidas (119).

Muchos autores han evaluado el segundo coeficiente  $b_2$  en base a distintas consideraciones (interacciones hidrodinámicas, rotación de partículas, colisiones, formación de dobletes,

etc...). El valor de  $b_2$  oscila, según estos cálculos, entre 6 y 14, en el caso de esferas rígidas, mientras que los coeficientes posteriores no han podido ser evaluados teóricamente. Según las estimaciones de Thomas (125) utilizando sólo dos coeficientes ( $[\eta]$  y  $b_2$ ) se obtienen errores del 10% o superior si el valor de  $\bar{\phi}$  excede de 0.15 ó 0.20. La inclusión de un valor naturalmente empírico, para el coeficiente  $b_3$  puede extender la validez de la ecuación [2.16] hasta  $\bar{\phi} \approx 0.4$ .

Es conveniente, por tanto, acudir a otros tipos de ecuaciones que reflejen la dependencia entre  $\eta_r$  y  $\bar{\phi}$  en rangos más elevados de valores de  $\bar{\phi}$ . Entre estas ecuaciones citaremos las más importantes, aunque existen más de un centenar de ellas:

\* Mooney (126) obtuvo una ecuación que ajusta los datos experimentales de suspensiones que contienen esferas rígidas hasta  $\bar{\phi} \approx 0.35$ . Para ello, considera dos adiciones sucesivas de esferas a un fluido. Así, una porción  $k\bar{\phi}_1$  de volumen denominada co-volumen, es inaccesible al segundo grupo de esferas y análogamente otra fracción  $k\bar{\phi}_2$  no puede ser utilizada por el primer grupo cuando se produce la adición. Se llega así a una ecuación funcional del tipo:

$$\eta_r(\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2) = \eta_r[\bar{\phi}_1/(1 - \bar{\phi}_2)] \eta_r[\bar{\phi}_2/(1 - k\bar{\phi}_1)]$$

siendo aquí  $k = 1/\bar{\phi}_m$ . La solución de la ecuación es:

$$\eta_r = \exp\{[\eta]\bar{\phi}/(1 - \bar{\phi}/\bar{\phi}_m)\} \quad [2.17]$$

\* Dougherty y Krieger (106) modificaron el análisis anterior considerando el efecto del co-volumen una sola vez:

$$\eta_r(\bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2) = \eta_r(\bar{\phi}_1) \cdot \bar{\phi}_2/(1 - k\bar{\phi}_1) = \eta_r(\bar{\phi}_2) \cdot \bar{\phi}_1/(1 - k\bar{\phi}_2)$$

ecuación que tiene por solución:

$$\eta_r = (1 - \bar{\phi}/\bar{\phi}_m)^{-[\eta]\bar{\phi}_m} \quad [2.18]$$

Esta ecuación da buenos ajustes, con valores razonables de  $[\eta]$  y  $\bar{\phi}_m$ , hasta  $\bar{\phi} = 0,5$ .

\* Eilers (127) propuso una modificación empírica de la ecuación [2.18] que produce igualmente buenos ajustes:

$$\eta_r = [1 + (1/2) [\eta]\bar{\phi}/(1 - \bar{\phi}/\bar{\phi}_m)]^2 \quad [2.19]$$

\* Otra modificación empírica a la ecuación [2.18], destacable por su sencillez y buenos ajustes se debe a Maron y Pierce (105).

$$\eta_r = [1 - \bar{\phi}/A]^{-2} \quad [2.20]$$

en la que A toma un valor de 0,68 para esferas. Esta última ecuación ha sido muy utilizada ya que requiere tan sólo un parámetro empírico.

\* Aunque muchos análisis predicen el comportamiento de  $\eta_r$  en las regiones media y baja de valores de  $\bar{\phi}$ , tan sólo se ha propuesto una ecuación teórica que represente correctamente la región de concentraciones altas, a pesar de la poca concordancia entre los distintos valores experimentales encontrados en la bibliografía para esta región. Esta es la ecuación de Frankel y Acrivos (128) basada sólo en las interacciones hidrodinámicas de las esferas adyacentes:

$$\eta_r = (9/8) \cdot (\bar{\phi}/\bar{\phi}_m)^{1/3} / [1 - (\bar{\phi}/\bar{\phi}_m)^{1/3}] \quad [2.21]$$

Según estos autores las causas de esta baja reproducibilidad para las concentraciones elevadas de esferas rígidas hay que buscarlas en factores tales como efectos de pared en viscosímetros capilares, deslizamientos en la superficie de las partículas; falta de homogeneidad en la dispersión; adsorciones; sedimentación; desviación del comportamiento newtoniano; etc.

#### 2.4.4. Suspensiones no newtonianas.

Hasta ahora el estudio se ha referido a suspensiones newtonianas o a velocidades de cizalla muy bajas. En este apartado se analizará la influencia que la velocidad de cizalla ejerce sobre las propiedades reológicas de las suspensiones.

##### 2.4.4.1. Viscosidad aparente.

Las suspensiones presentan comportamiento newtoniano tan solo a bajos valores de la fracción en volumen, y se apartan de tal comportamiento a medida que aumenta la concentración de sólidos. Cuando esto sucede, la viscosidad relativa depende de la velocidad de cizalla. Existen varios procedimientos para estudiar el comportamiento reológico de las suspensiones no-newtonianas:

A.- Establecer una relación entre viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) y concentración ( $\bar{\phi}$ ) cuyos parámetros dependerían de la velocidad de cizalla. Así, en los modelos de dos parámetros,  $\bar{\phi}_m$  soportaría toda la dependencia ya que  $[\eta]$  es prácticamente independiente de la cizalla. En este sentido, Wildemuth y Williams (129) representaron  $\eta_r$  para sistemas tanto newtonianos como no newtonianos a distintos valores de  $\tau$ , frente a la fracción en volumen reducida  $\bar{\phi}/\bar{\phi}_m$ . Para cada  $\tau$  se calculó un valor de  $\bar{\phi}_m$  utilizando el modelo de Eilers (ecuación [2.19]). Para ello utilizaron una gran diversidad de datos con suspensiones de partículas esféricas de distinta naturaleza, en distintos medios y con tamaños de partículas entre 0.055 y 65  $\mu\text{m}$ , obteniendo una única curva. Por consiguiente, en las condiciones estudiadas por estos autores, se cumple que:

$$\eta_r = f [\bar{\phi}/\bar{\phi}_m(\tau)]$$

Esto es cierto si nos limitamos a considerar suspensiones en medios newtonianos. Por otro lado, Sikdar y Oré (130-131), encontraron para sus sistemas una dependencia lineal entre  $\bar{\phi}_m$  y  $\dot{\gamma}$  aunque sólo para velocidades de cizalla comprendidas entre 1 y 12.5  $\text{s}^{-1}$ .

B.- Es mucho más corriente ajustar los datos experimentales a uno de los numerosos modelos reológicos empíricos que ya han sido descritos en el apartado 2.3.7., para después desarrollar una dependencia funcional de los parámetros reológicos, obtenidos a partir de los modelos aplicados, con la fracción en volumen de sólidos.

Darby y Rogers (132), por ejemplo, estudiando suspensiones de partículas de lignito en metanol para fracciones en volumen entre 0.32 y 0.52, ajustaron los resultados a los modelos Potencial, de Bingham y de Casson (ecuaciones [2.2], [2.8] y [2.9]). Cada parámetro  $P_K$ , exceptuando el índice de flujo del modelo potencial que resultaba independiente de  $\phi$ , fue expresado como función exponencial de  $\phi$ :

$$P_K = P_{K0} \cdot \exp(18,3 \cdot \phi)$$

Krieger y colaboradores (133-134) obtuvieron ecuaciones empíricas que correlacionaban las viscosidades relativas límites correspondientes al modelo reológico de Dougherty y Krieger (ecuación [2.6]) con  $\phi$  para suspensiones de esferas monodispersas.

$$\eta_{r0} = (1 - 1,75 \cdot \phi)^{-1,50}$$

$$\eta_{r\infty} = (1 - 1,47 \cdot \phi)^{-1,82}$$

Alessandrini y colaboradores (135), estudiando suspensiones de partículas de carbón en distintos disolventes, encontraron las siguientes variaciones para los parámetros reológicos de los modelos de Herschel-Bulkley y Ostwald-de Waele (ecuaciones [2.11] y [2.2]):

- Los índices de flujo de ambos modelos ( $n$ ) resultaban independientes de  $\phi$ .

- Los índices de consistencia seguían una correlación exponencial:

$$k = a \cdot \exp(b \cdot \bar{\phi})$$

- El esfuerzo umbral del modelo de Herschel-Bulkley fue ajustado a una ecuación similar a la deducida por Michaels y Bolger (131):

$$\tau_{0b} = C \cdot (\bar{\phi} - \bar{\phi}_0)^3$$

donde  $\bar{\phi}_0$  es la fracción en volumen límite por encima de la cual existe esfuerzo umbral.

Otros autores también han correlacionado algunos de estos parámetros, en especial las viscosidades límites a baja y alta velocidad de cizalla de alguno de los modelos estructurales ( $\eta_0$  y  $\eta_\infty$ ), con la fracción en volumen de partículas por algunos de los métodos ya citados (125, 136, 138-139) ampliando, incluso, a todo el rango de  $\bar{\phi}$  posible.

C.- Un procedimiento alternativo consiste en realizar aproximaciones semiempíricas, tales como las propuestas por Quemada (140-142) o por Smith y Bruce (143), para obtener modelos en los que la viscosidad relativa de una suspensión pueda ser correlacionada con la fracción en volumen de la fase dispersa y con la velocidad de cizalla,  $\eta_r = f(\bar{\phi}, \dot{\gamma})$ , a través de un parámetro que caracteriza el estado de agregación de la fase dispersa. Tal parámetro puede ser el denominado coeficiente de agregación (140):

$$\alpha = \bar{\phi}_{ef} / \bar{\phi}$$

donde  $\bar{\phi}_{ef}$  representa la fracción en volumen de sólidos efectiva. Este coeficiente, salvo en sistemas de alta polidispersión en los que  $\alpha \approx 1$ , será mayor que la unidad puesto que  $\bar{\phi}_{ef} > \bar{\phi}$  debido a la existencia de fluido atrapado en los huecos formados por los

agregados. Cuando la velocidad de cizalla aumenta se produce una reducción del tamaño de los agregados y por tanto el parámetro  $\alpha$  disminuye.

En el modelo de Quemada la dependencia de  $\alpha$  con la velocidad de cizalla se deriva de una ecuación cinética en la que se expresa el balance entre los agregados formados a causa de las colisiones y los destruidos por la cizalla. Así, se obtiene una expresión:

$$\alpha = [\alpha_0 + \alpha_\infty(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^p] / [1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^p]$$

en la que  $\alpha_0$  y  $\alpha_\infty$  son los valores límites de  $\alpha$  para alta y baja velocidad de cizalla;  $\dot{\gamma}_c$  es una velocidad de cizalla crítica; y  $p$  es un parámetro empírico que tiene en cuenta la forma de las partículas. El modelo desarrollado por Quemada queda pues de la siguiente forma:

$$\eta_r = [1 - [\eta] \alpha(\dot{\gamma}) \bar{\phi}/2]^{-2} \quad [2.22]$$

El modelo propuesto por Smith y Bruce resulta de una combinación entre la ecuación de Mooney ([2.17]) corregida para tener en cuenta la fracción  $\bar{\phi}_{ef}$ :

$$\eta_r = \exp[\alpha(\dot{\gamma}) \cdot [\eta] \bar{\phi} / (1 - \bar{\phi}/\bar{\phi}_m)]$$

y la relación:

$$\alpha(\dot{\gamma}) = \alpha_\infty + k(\dot{\gamma}^{-N} - \dot{\gamma}_c^{-N})$$

Esta relación fue derivada suponiendo un sistema en el que todas las partículas se encuentran formando agregados esféricos cuyo radio es proporcional a  $\dot{\gamma}^{-\beta}$  ( $0.3 < \beta < 1$ ) y aplicando la ecuación de Einstein a dicha suspensión de agregados.  $N$  es un parámetro función de  $\beta$  que puede tomar valores entre 0,089 y 1 y  $\dot{\gamma}_c$  es una velocidad de cizalla crítica a la que  $\alpha$  se hace independiente de  $\dot{\gamma}$ . Así, si  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$ , se cumple que  $\alpha = \alpha_\infty$ .



La expresión general del modelo será pues:

$$\eta_r = \exp[(\alpha_{\infty} + k(\dot{\gamma}^{-N} - \dot{\gamma}_c^{-N})) (\eta) \dot{\gamma} / (1 - \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_m)] \quad [2.23]$$

Este modelo puede ser simplificado suponiendo un valor infinito para  $\dot{\gamma}_c$ , con lo cual desaparecería el término  $(-\dot{\gamma}_c^{-N})$ .

D.- Establecer relaciones entre grupos adimensionales, resultantes de la aplicación de un análisis dimensional en el que se incluyan todas las variables influyentes. Krieger (119) utilizó este procedimiento para una dispersión de partículas esféricas, uniformes, en un medio newtoniano. Las variables consideradas se presentan en la Tabla 2.9.

El número de grupos adimensionales que habrá que utilizar será 6 (nº variables - nº dimensiones), que pueden ser las que se presentan en la Tabla 2.10.

---

TABLA 2.9. Dimensiones de las variables que intervienen en el estudio reológico de una suspensión no newtoniana.

Viscosidad de la dispersión	$\eta$	$ML^{-1}T^{-1}$
Viscosidad del medio	$\eta_s$	$ML^{-1}T^{-1}$
Densidad del medio	$\rho_s$	$ML^{-3}$
Densidad de la partícula	$\rho_p$	$ML^{-3}$
Radio de la partícula	$r_p$	L
Densidad numérica de partículas	$N_p$	$L^{-3}$
Velocidad de cizalla	$\dot{\gamma}$	$T^{-1}$
Tiempo de cizalla	t	T
Energía térmica	KT	$ML^2T^{-2}$

---

TABLA 2.10. Grupos adimensionales para el estudio reológico de suspensiones.

Viscosidad relativa	$\eta_r$	$\eta/\eta_s$
Fracción en volumen	$\phi$	$4\pi N_p r_p^3/3$
Densidad relativa	$\rho_r$	$\rho/\rho_s$
Número de Peclet	Pe	$\eta_s \dot{\gamma} r_p^3 / (kT)$
Tiempo reducido	$t_r$	$kTt / (\eta_s r_p^3)$
Número de Reynolds interno	Re	$r_p^2 \dot{\gamma} \rho_s / \eta_s$

Krieger prefiere utilizar un esfuerzo adimensional que denomina esfuerzo reducido ( $\tau_r$ ) en lugar de una velocidad de cizalla adimensional (número de Peclet, Pe). La viscosidad relativa será el cociente entre estas dos variables adimensionales:

$$\eta_r = \eta/\eta_s = \tau_r/Pe = \tau_r / [\eta_s \dot{\gamma} r_p^3 / (kT)]$$

$$\tau_r = \eta \dot{\gamma} r_p^3 / (kT)$$

y como  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ , la expresión queda:

$$\tau_r = \tau \cdot r_p^3 / (kT)$$

Para flujo lento ( $Re \rightarrow 0$ ) en estado estacionario ( $t \rightarrow \infty$ ) de una dispersión de partículas esféricas neutras y estabilizadas ( $\rho_r \rightarrow 1$ ), el problema se simplifica al estudio de tres variables adimensionales:

$$\eta_r = f(\phi, Pe)$$

o bien

$$\eta_r = f(\phi, \tau_r)$$

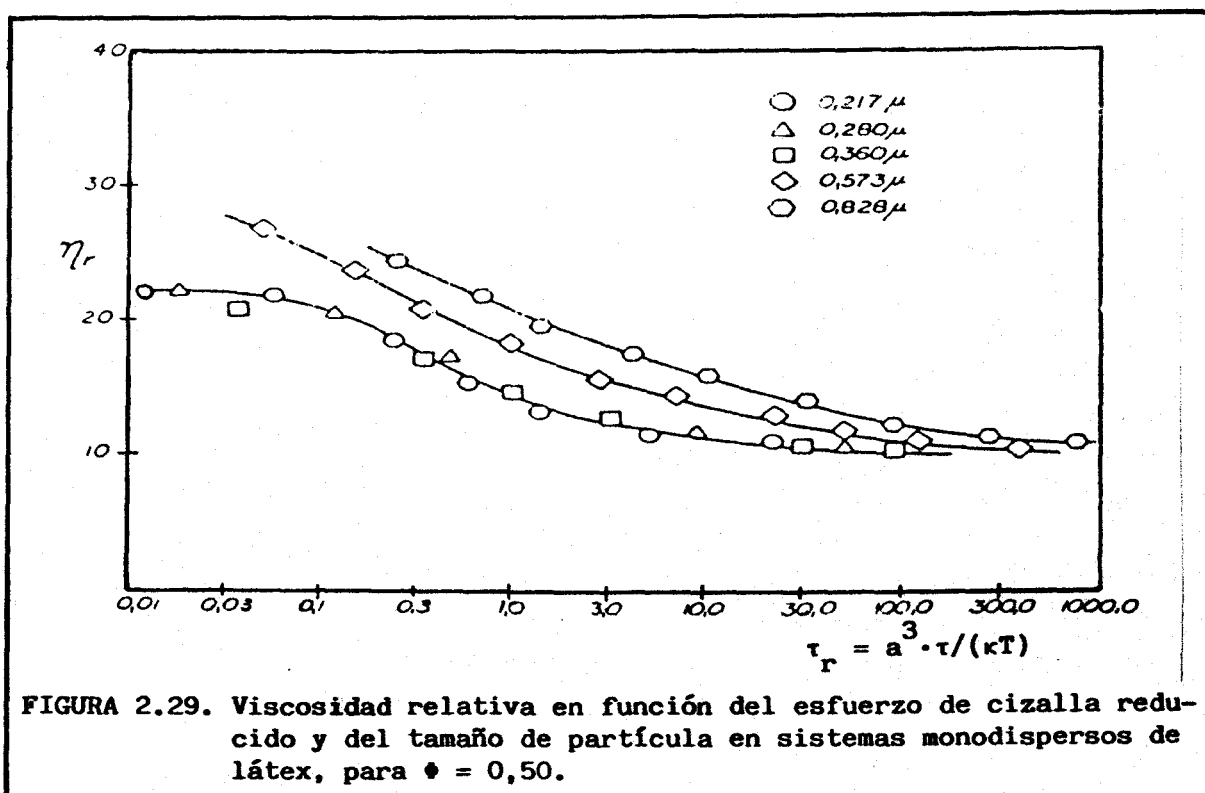
[2.24]

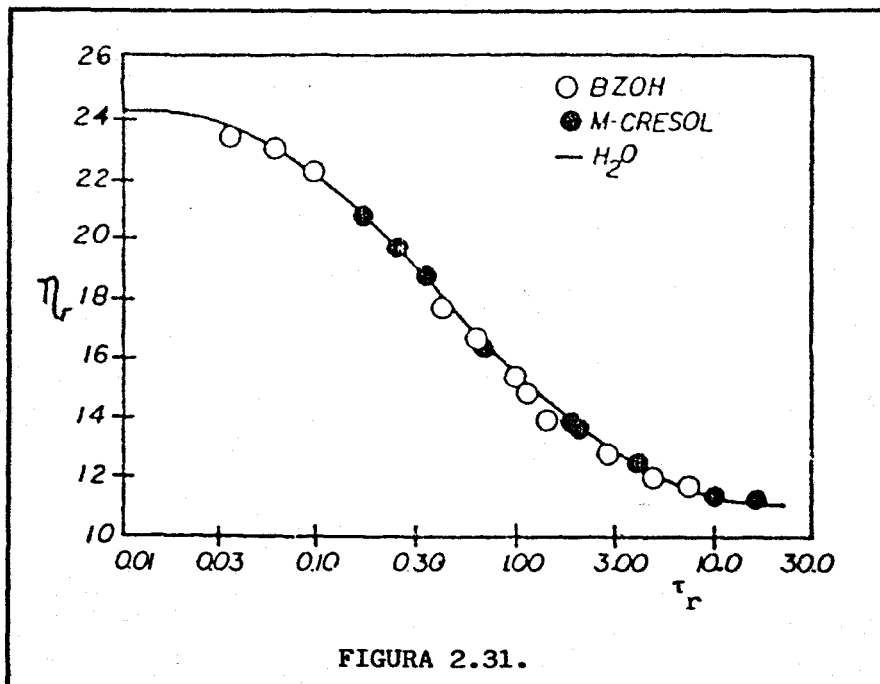
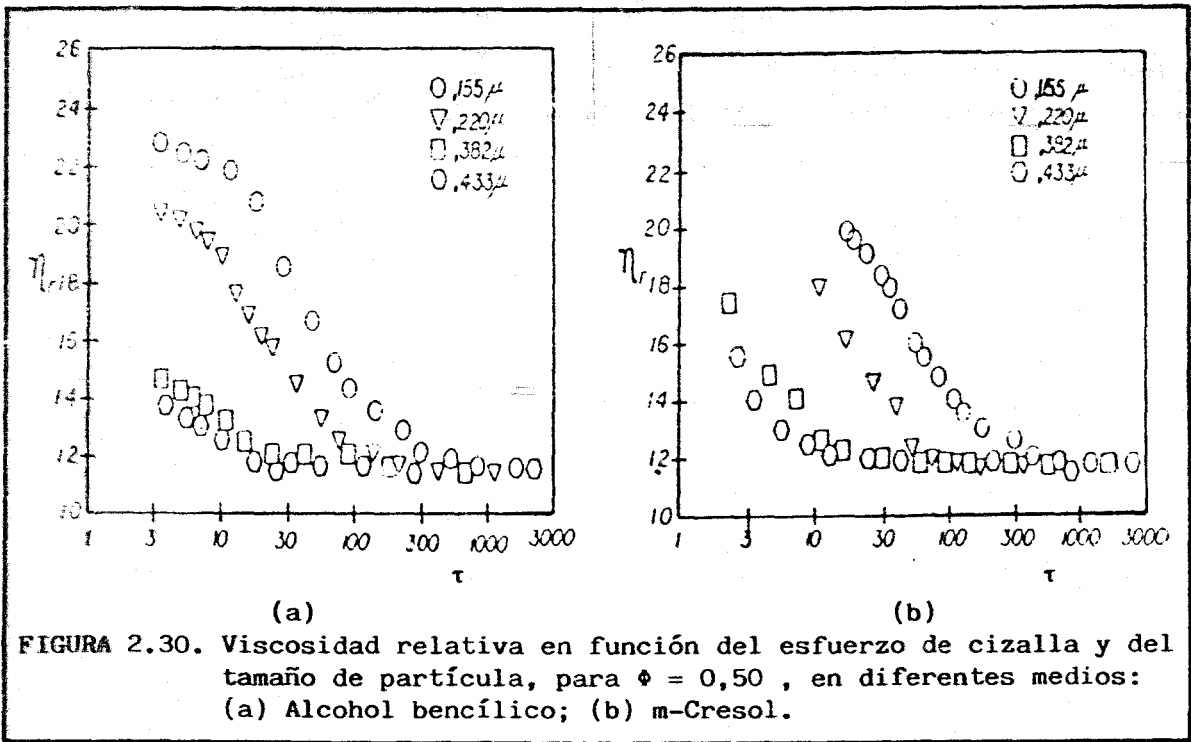
En estas condiciones si se representa la viscosidad relativa frente a los grupos adimensionales  $\tau_r$  o Pe para una fracción en

volumen constante la curva obtenida debe ser independiente del medio utilizado y del tamaño de las partículas. Esto es lo que puede deducirse además de los resultados experimentales de Krieger y colaboradores (119) presentados en las Figuras 29, 30a, 30b y 31, para  $\phi = 0,5$ .

En la Figura 29, sin embargo, las partículas de mayor tamaño se desvían del comportamiento general. Este hecho fue atribuido a la importancia de las fuerzas de London-Van der Waals, por encima de ciertos tamaños, ya que este tipo de interacción no ha sido tratado en el presente análisis.

En la Figura 31 se incluyen los datos de las Figuras 30a y 30b (para distintos disolventes y distintos tamaños) y de la Figura 29 (excluyendo los de mayor tamaño). Estas suspensiones de partículas esféricas de poliestireno siguen un comportamiento estructural con dos zonas newtonianas de viscosidades  $\eta_0$  y  $\eta_{\infty}$  (viscosidades límites a baja y alta velocidad de cizalla).

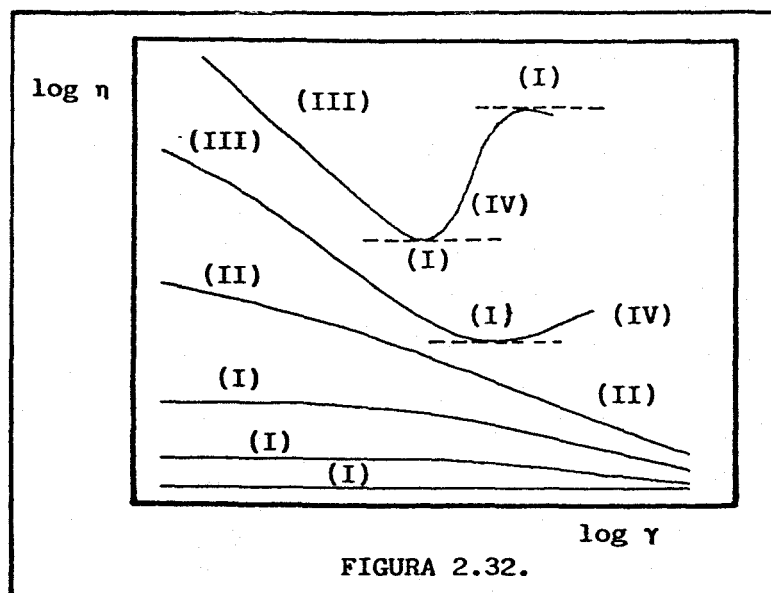




El estudio de la viscosidad de una suspensión en función de  $\dot{\gamma}$  y de  $\dot{\gamma}$  es particularmente importante cuando existen interacciones entre partículas (favorecidas por medios polares, poco viscosos, con baja concentración de electrólitos, ...). Así, según Metzner (120), pueden encontrarse comportamientos reológicos más complejos en medios poco viscosos que en aquellos en los que la viscosidad es alta, debido a que las interacciones hidrodinámicas, en este último caso, superan a las de tipo electrostático. Esta variedad de comportamiento complejo fue contemplada por Mewis y Spaul (118) y es presentada en la Figura 32:

\* A bajas concentraciones, si el medio es newtoniano, la viscosidad es prácticamente independiente de  $\dot{\gamma}$ .

\* Si aumenta la concentración existe una zona newtoniana (I) a baja velocidad de cizalla y otra zona pseudoplástica en la que la viscosidad disminuye con  $\dot{\gamma}$  (II). La zona newtoniana va desapareciendo a medida que aumenta la concentración y es más sensible a tales aumentos que la zona pseudoplástica (115, 118, 144).



\* A concentración alta, según Mewis y Spaul, aparece con relativa frecuencia una zona (III) en la que la viscosidad es inversamente proporcional a la velocidad de cizalla y como consecuencia el esfuerzo de cizalla se independiza de  $\dot{\gamma}$ . Esta zona es designada por estos autores como región plástica.

\* A partir de una concentración crítica, que para partículas aproximadamente esféricas está alrededor del 40%, aparece una zona dilatante (IV), que se hace más pronunciada a mayor concentración.

\* Cuando la velocidad de cizalla es suficientemente alta, a las concentraciones más elevadas, aparece un límite superior para esta dilatación por encima del cual el material se comporta como un fluido newtoniano o pseudoplástico (V).

Cuando se alcanza el límite de concentración correspondiente al empaquetamiento máximo, no resulta posible realizar medidas de viscosidad.

En los distintos sistemas particulares pueden encontrarse algunas desviaciones de estos comportamientos generales. Así, en algunos casos no aparecen las zonas dilatante, plástica, o el límite superior de dilatación, en especial cuando no se producen interacciones electrostáticas o estéricas entre las partículas (120).

La zona III supone un comportamiento poco usual, aunque puede ser reflejado por el modelo de Saint Venant, mediante el cual una vez superado un límite de plasticidad el material fluye sin ningún esfuerzo adicional. Corresponde más a un comportamiento sólido que líquido.

Hoffmann (103) combinando medidas de difracción óptica y reológicas ha propuesto un mecanismo, basado en la formación de estructuras en capas, que sirve para explicar estas zonas. Si la velocidad de cizalla es baja, el sistema presenta una especie de

disposición tridimensional (región I). Cuando  $\dot{\gamma}$  va aumentando se produce una transformación en estructuras bidimensionales formadas por capas hexagonales, con el consiguiente descenso de viscosidad (región II). Frecuentemente aparece una zona posterior newtoniana que correspondería a la estructura en capas perfectamente definidas, cuya viscosidad suele designarse por  $\eta_{00}$ . La región IV se produce por desestabilización de las estructuras en capas que van ondulándose e interaccionando. La última zona corresponde a capas ordenadas en las que las partículas están rotando.

#### 2.4.4.2. Esfuerzo umbral.

Una propiedad reológica muy importante en suspensiones, especialmente para el diseño de sistemas de bombeo (145), es la existencia de un esfuerzo umbral ( $\tau_0$ ) por debajo del cual la suspensión se comporta como un sólido. Esta propiedad característica de comportamientos plásticos ha sido detectada en numerosas suspensiones concentradas tales como pastas de cemento (146), suspensiones de caolín o arcillas (113, 147), de partículas de carbón (132, 135, 148-149), estiercol o pastas de desechos (150-153), pastas de detergentes (196), pinturas y recubrimientos (154-155), sistemas poliméricos (156), zumos o purés de frutas (110, 157-160), chocolate (161), pasta de tomate (162), etc.

A concentraciones suficientemente altas las partículas pueden enlazarse y formar estructuras que pueden presentar resistencia a fluir hasta que se alcanza un esfuerzo suficiente para romper dicha estructura (115).

La forma más generalizada de determinar el valor del esfuerzo umbral en una suspensión consiste en ajustar los datos experimentales, o sólo los correspondientes a las menores velocidades de cizalla, a alguno de los modelos reológicos correspondientes a fluidos plásticos. De entre todos estos modelos, los que sin lugar a dudas han sido más extensamente

utilizados para caracterizar el comportamiento reológico de sistemas dispersos han sido los modelos de Casson y de Herschel-Bulkley.

Puesto que el  $\tau_0$  se debe a enlaces entre partículas, cualquier factor que afecte a la fuerza de esos enlaces, afectará al valor de este parámetro.

El factor que más influye en el valor del parámetro  $\tau_0$  es naturalmente la concentración de sólidos. De hecho, por encima de cierta concentración crítica, que depende del sistema, la suspensión puede presentar esfuerzo umbral. Así, en general, para una fracción en volumen de 0,4 hay grandes posibilidades de que una suspensión presente comportamiento plástico (115, 163-164). El esfuerzo umbral aumenta, además, con la concentración de sólidos, pero este aumento depende del tipo y magnitud de las interacciones entre partículas (165).

Existen en la bibliografía numerosos intentos de establecer dependencias entre el esfuerzo umbral y la concentración de la fase dispersa. El esfuerzo umbral utilizado para estos fines suele ser el obtenido a partir de algún modelo, principalmente de Bingham  $\tau_0$  o esfuerzo umbral dinámico, de Casson  $\tau_{0c}$  o de Herschel-Bulkley  $\tau_{0h}$ ; mientras que la concentración puede venir expresada como fracción en volumen,  $\phi$ , o porcentaje en peso,  $W$ . Tales intentos han sido a veces semiempíricos, calculándose el esfuerzo umbral a partir de las propiedades coloidales del sistema, como es el caso de las relaciones desarrolladas por Michaels y Bolger (113):

$$\tau_0 = f(\phi^3)$$

$$\tau_{0b} = f(\phi^2)$$

o por Hunter y colaboradores que expresaron  $\tau_b$  como función lineal más o menos compleja de  $\phi$  o de  $\phi^2$  (115, 166-167). Sin embargo, dado que los resultados conseguidos hasta ahora no justifican la dificultad de tales relaciones es preferible acudir



a correlaciones empíricas como las que ya han sido citadas, de Darby y Rogers (132):

$$\tau_{ob} = A \cdot \exp(B \cdot \bar{Q})$$

$$\tau_{oc} = C \cdot \exp(B \cdot \bar{Q})$$

o de Alessandrini y colaboradores (135):

$$\tau_{oh} = D \cdot (\bar{Q} - \bar{Q}_0)^3$$

A estas correlaciones pueden añadirse las propuestas por Onogi y colaboradores (168):

$$\tau_{ob} = k \cdot W \cdot \exp(a \cdot W)$$

o por Wildemuth y Williams (129):

$$\tau_o = [A(\bar{Q}_{m\infty}/\bar{Q}_{mo})(\bar{Q}-\bar{Q}_{mo})/(\bar{Q}_{m\infty}-\bar{Q})]^{1/m}$$

donde  $\bar{Q}_{mo}$  y  $\bar{Q}_{m\infty}$  son los valores límites a baja y alta velocidad de cizalla para la fracción en volumen de sólidos máxima,  $\bar{Q}_m(\dot{\gamma})$ . Esta ecuación, que resulta aplicable en el rango  $\bar{Q}_{m\infty} > \bar{Q} > \bar{Q}_{mo}$ , cumple las siguientes condiciones:

$$\text{si } \tau_o \rightarrow 0: \quad \bar{Q} \rightarrow \bar{Q}_{mo}$$

$$\text{si } \bar{Q} \rightarrow \bar{Q}_{m\infty}: \quad \tau \rightarrow \infty$$

Por lo general cualquier factor que afecte directamente a la estabilidad de las suspensiones o a las interacciones que se producen entre las partículas, afectará también a los valores del esfuerzo umbral. Entre estos factores pueden citarse los siguientes:

\* **Temperatura.** Normalmente, a medida que aumenta la temperatura disminuye el valor de  $\tau_o$  puesto que el movimiento debido a la agitación térmica se va haciendo más importante con respecto a las interacciones entre partículas, y como resultado

se producirá destrucción de estructura. No obstante, si cambia el mecanismo de flujo, el  $\tau_0$  puede permanecer invariable con la temperatura (110) e incluso puede llegar a experimentar incrementos con esta (161).

\* Tamaño de partículas. La consistencia reológica de una suspensión en general y el esfuerzo umbral en particular, muestran corrientemente incrementos en sus valores cuando disminuye el tamaño de las partículas (168-169).

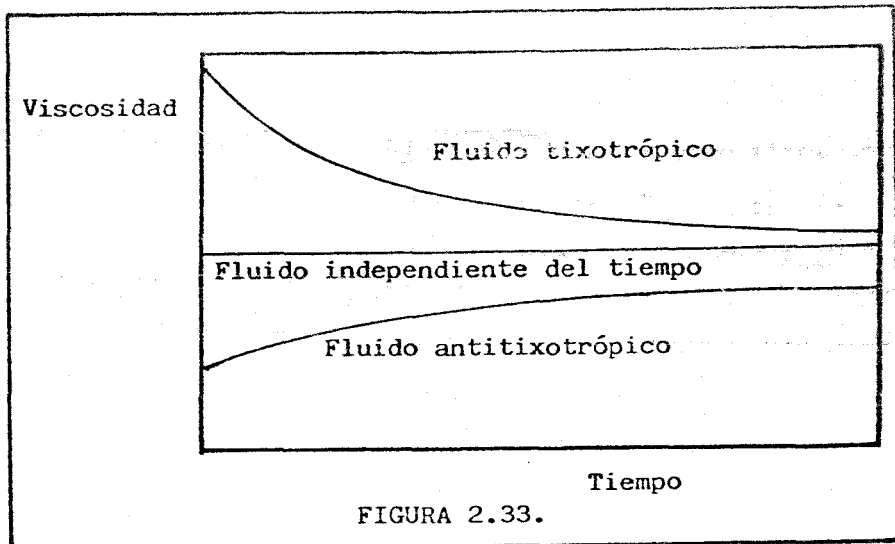
\* Fuerza iónica. De acuerdo con el primer efecto electroviscoso, la consistencia y por ello el esfuerzo umbral disminuye al aumentar la concentración de electrólitos, como consecuencia del apantallamiento de las interacciones (165).

\* pH. El valor del pH puede modificar las propiedades superficiales de las partículas, afectando por tanto a sus interacciones. En este sentido, Street (170) observó que en suspensiones de caolín el esfuerzo umbral aumentaba al disminuir el valor del pH.

#### 2.4.4.3. Dependencia del tiempo de cizalla.

La existencia de partículas en suspensión no sólo causa dependencia de la consistencia con la velocidad de cizalla sino también con el tiempo de cizalla.

Existen suspensiones cuya consistencia decrece con el tiempo y otras que por el contrario aumentan en consistencia, recuperándose en ambos casos tras cierto tiempo después de que la cizalla ha cesado. Son fenómenos de tixotropía y antitixotropía, respectivamente. En la Figura 2.33 se comparan estos fenómenos con el de un fluido de comportamiento newtoniano.



Las causas de tales dependencias del tiempo fueron expuestas por Cheng (171). La recuperación estructural se produce generalmente por aglomeración o floculación de las especies microscópicas o submicroscópicas presentes en un fluido. Esta tendencia está gobernada por:

- fuerzas intermoleculares que actúan entre partículas;
- frecuencia de colisión entre las partículas bajo la acción del movimiento browniano y de la cizalla.

Las colisiones pueden tener además, dos efectos opuestos:

- \* poner en contacto partículas individuales y así promover la formación de estructuras;
- \* romper los flóculos existentes, lo cual conduciría a la destrucción estructural.

De esta forma y dependiendo de los factores citados previamente (fuerzas intermoleculares, movimiento browniano, cizalla) el resultado puede ser la existencia de tixotropía o de antitixotropía.

La antitixotropía, aunque ha sido observada en algunos sistemas (dispersiones de polímeros especialmente) (171) no es corriente en suspensiones.

La tixotropía es mucho más frecuente en suspensiones y de hecho se presenta en materiales muy comunes tales como pinturas, tintas, suspensiones de arcillas, dispersiones de fibras, ceras y grasas, suspensiones o pastas alimentarias, etc. (115, 172).

Existen en la bibliografía modelos basados en la mecánica del continuo y cinética química para intentar explicar el mecanismo de la tixotropía. Si bien no existe ninguno que sea completamente satisfactorio, parece ser que el más aceptado es el modelo estructural de Cheng y Evans (173). Los modelos estructurales se basan en los principios de la cinética estructural, para la que la variación de los parámetros reológicos con el tiempo es debida a transformaciones en la estructura interna del material (174).

Quemada (136-137) aplicó el modelo de Cheng y Evans a suspensiones concentradas. Así, llegó a definir un parámetro estructural,  $\lambda$ , a partir de la ecuación [2.22]:

$$\eta/\eta_s = (1 - K \bar{Q}/2)^{-2}$$

donde  $K = K(\bar{Q}, \eta, t)$  representa la viscosidad intrínseca efectiva. El citado parámetro estructural, cuyos valores están comprendidos entre 0 y 1, adquiere la expresión:

$$\lambda = (K - K_{\infty}) / (K_0 - K_{\infty})$$

Las variaciones de la estructura del sistema con el tiempo de cizalla pueden representarse por una función del tipo:

$$d\lambda/dt = f(\lambda, \dot{\gamma})$$

Lin (115) utilizó también un modelo estructural en suspensiones que presentaban esfuerzo umbral. El parámetro estructural en este caso estaba definido por:

$$F = (\bar{Q} - \bar{Q}_{\infty}) / (\bar{Q}_0 - \bar{Q}_{\infty})$$

y aplicando un modelo del tipo:

$$\eta/\eta_s = (1-\phi)^{-(v-2)}$$

donde  $v$  toma un valor de 4,65; se llega a la expresión:

$$F = 1 - (\eta/\eta_s)^{-1/(n-2)}$$

#### 2.4.5. Influencia del tamaño de partícula

En general, las partículas más pequeñas son las que ejercen un efecto más acusado sobre el comportamiento del flujo de suspensiones (118). La magnitud de este efecto depende además del tipo de interacciones presentes en el sistema. Así, si existen interacciones electrostáticas o estéricas entre las partículas, esta dependencia puede explicarse de la siguiente forma:

\* En primer lugar como un efecto electroviscoso. La doble capa iónica del medio alrededor de las esferas incrementará la concentración efectiva de las partículas, tanto más cuanto menor sean dichas partículas, puesto que el número de partículas será mayor para la misma concentración (interacciones electrostáticas).

\* En segundo término por la adsorción de fluido sobre la superficie de las partículas que incrementará la fracción en volumen efectiva. Este incremento será mayor si la superficie específica lo es, es decir, si las partículas son más pequeñas (interacciones estéricas). Esto ha sido comprobado por estudios microfotográficos sobre los flóculos de esferas de vidrio suspendidas en una disolución polimérica (115).

#### 2.4.6. Influencia de la distribución de tamaños de partículas.

Se considerará a continuación el efecto que produce la

polidispersión de tamaños sobre la consistencia reológica.

\* En suspensiones diluidas la distribución de tamaños ejerce poca influencia sobre la viscosidad relativa. Según Metzner la fracción en volumen por debajo de la cual puede despreciarse este efecto es aproximadamente de  $\phi < 0,20$  (120). Kovar y Fortelny (175), en cambio, mediante cálculos teóricos para suspensiones bimodales de esferas rígidas de muy diferente tamaño, dedujeron que este valor debe ser de  $\phi < 0,35$ .

\* En suspensiones concentradas, por el contrario, la influencia es considerable y puede ser explicada principalmente por el aumento que la polidispersión produce sobre la fracción de empaquetamiento máxima posible ( $\phi_m$ ). Así las partículas más pequeñas pueden ocupar los huecos existentes entre las partículas grandes.

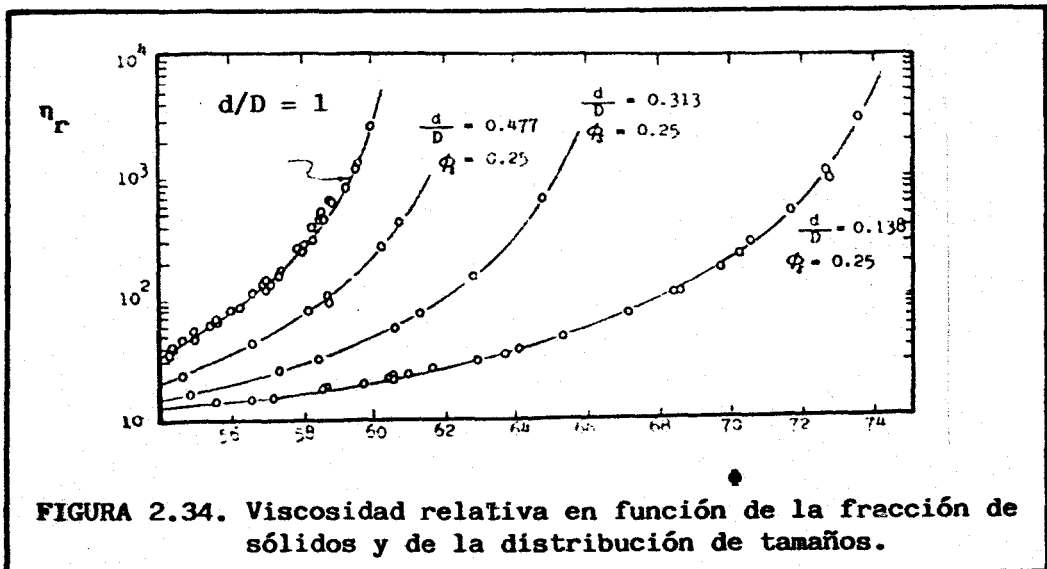
Un parámetro a tener en cuenta en este caso es la relación de tamaños mínimo,  $d$ , y máximo,  $D$ . Así, si se quiere conseguir una concentración de sólidos alta, debe utilizarse un valor de  $d/D$  pequeño.

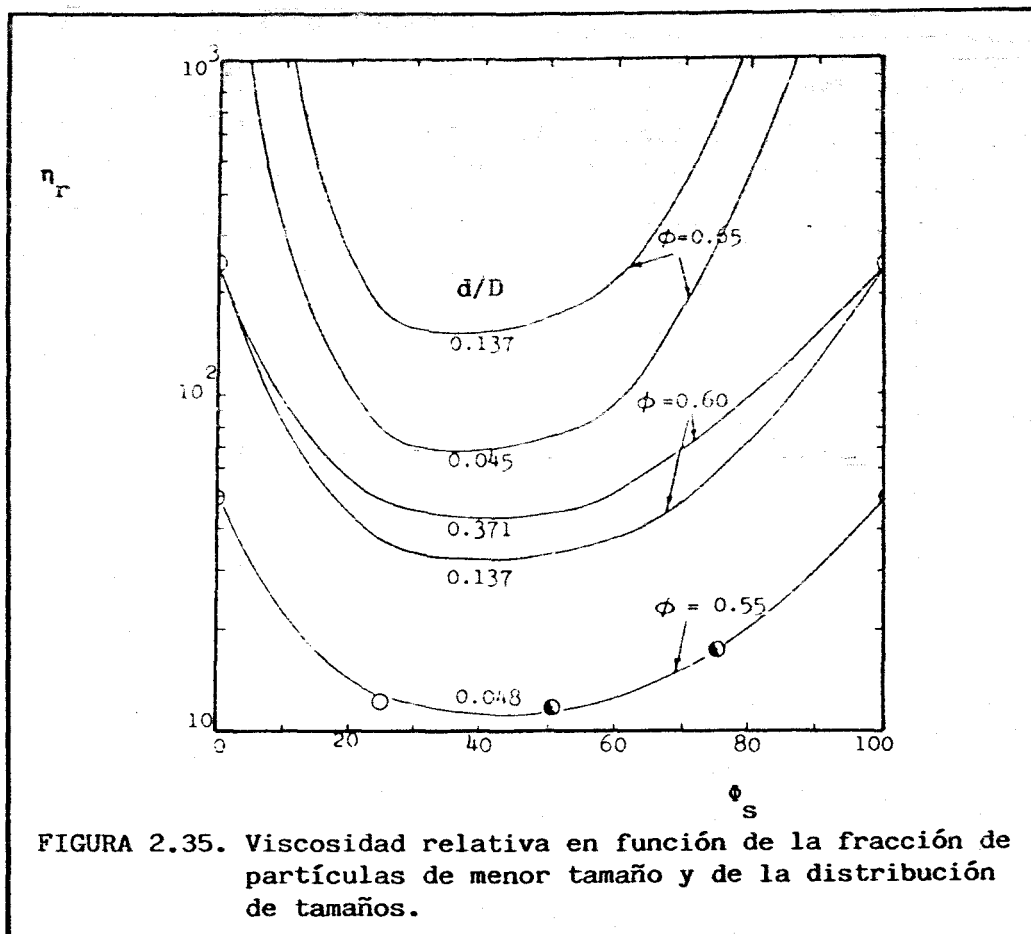
El número de tamaños diferentes, es decir la modalidad de la dispersión, también puede influir como puede deducirse de los datos presentados en la Tabla 2.11. El descenso de viscosidad relativa es mucho menos importante a medida que la multimodalidad aumenta. Así, y por razones de simplicidad, la influencia de la distribución de tamaños se suele estudiar sobre suspensiones bimodales.

TABLA 2.11. Influencia de la modalidad de la dispersión sobre la viscosidad relativa.

DISTRIBUCION	$\eta_r$
Unimodal (Monodisperso)	1200
Bimodal	51
Trimodal	30
Tetramodal	23

En la Figura 2.34 puede observarse el efecto pronunciado que ejerce el cambio progresivo de la relación  $d/D$  sobre la viscosidad relativa de una suspensión bimodal, comparándola con la monodispersión correspondiente. La fracción de partículas pequeñas en la muestra ha sido mantenida constante ( $\phi_s=0,25$ ) (176). Según lo expuesto, si se pretende reducir la consistencia para conseguir una suspensión más fácilmente procesable, es aconsejable utilizar un sistema bimodal en el que la relación  $d/D$  sea baja. Esta misma conclusión puede deducirse de los cálculos





realizados por Kovar y Fortenly (175). Dichos autores obtuvieron además, para suspensiones en los que  $d \ll D$ , un máximo empaquetamiento de  $\phi_m = 0,868$  para una polidispersión que corresponde a un valor de la relación  $\bar{d}/\bar{d}_s = 0,266$ . A esta relación deben corresponderle por tanto las viscosidades relativas mínimas.

En la Figura 2.35 se representa la viscosidad relativa frente a  $\phi_s$ . En todas las curvas, de diferente  $\bar{d}$  o  $d/D$ , aparece un mínimo para  $\phi_s \approx 0,4$ . Así, por ejemplo, para una concentración del 60% de sólidos  $\eta_r$  desciende desde un valor de 250 hasta 43 si la relación de tamaños es de 0,371 y si esta vale 0,137 hay un descenso adicional hasta un valor de 32.

Pero el uso de suspensiones multimodales no es solo útil por el descenso de viscosidad que supone sino que contribuye a



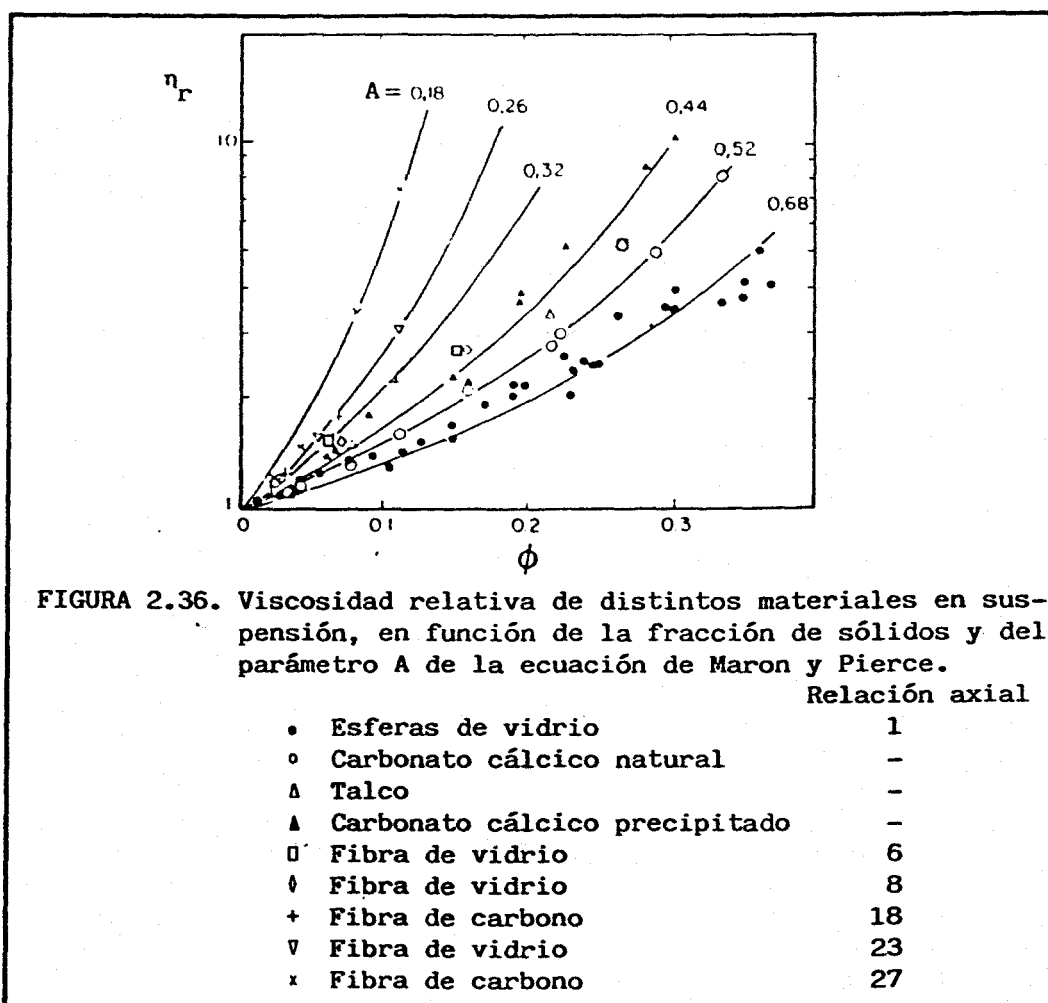
eliminar el comportamiento reológico dilatante que aparece frecuentemente en suspensiones concentradas (177).

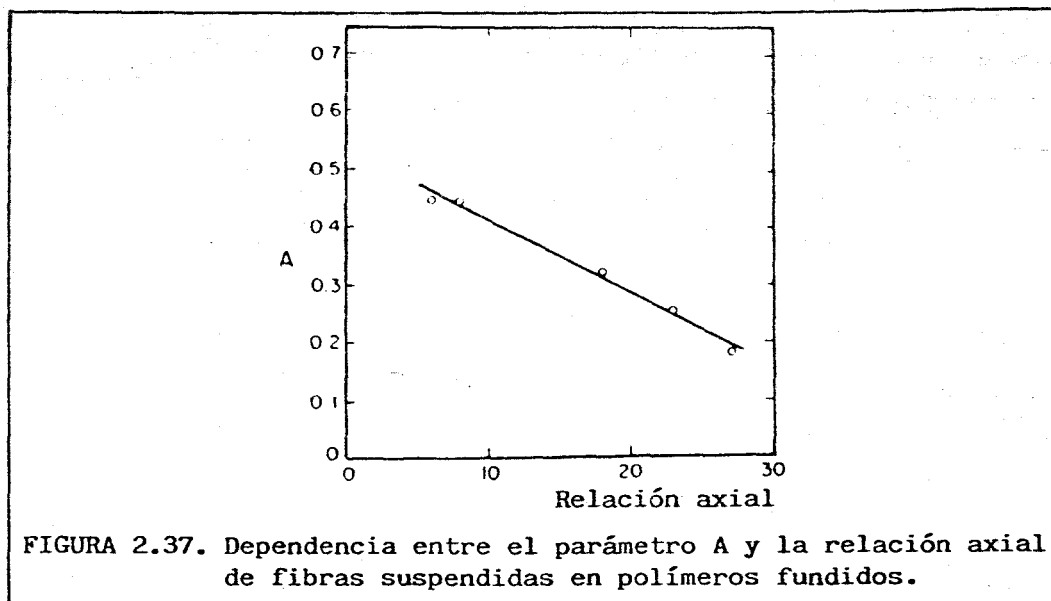
No obstante, el efecto de la distribución de tamaños no ha sido suficientemente estudiado y habrá que investigar aún más en este terreno antes de que puedan hacerse predicciones fiables.

#### 2.4.7. Influencia de la forma de las partículas.

La forma de las partículas tiene gran influencia sobre la viscosidad relativa de una suspensión como puede deducirse de la Figura 2.36 (120). Las curvas que aparecen en dicha gráfica corresponden a correlaciones efectuadas con la ecuación de Maron y Pierce:

$$\eta_r = (1 - \phi/A)^{-2}$$





Los valores del parámetro A correspondientes a cada caso son presentados en la Tabla 2.12.

TABLA 2.12. Valores del parámetro A del modelo de Maron y Pierce.

<u>Relación de ejes</u>	<u>A</u>	<u>Partículas</u>
1	0,68	esferas lisas
1	0,44	esferas rugosas
6	0,44	fibra de vidrio
8	0,44	fibra de vidrio
18	0,32	fibra de carbón
23	0,26	fibra de vidrio
27	0,18	fibra de carbón

Estos valores pueden además correlacionarse linealmente según se observa en la Figura 2.37. Debe advertirse, no obstante, que existen muy pocos datos disponibles en la bibliografía y que por tanto las extrapolaciones a otro tipo de suspensiones pueden conducir a error. Sin embargo, según Metzner, puede recomendarse el uso de la ecuación empírica de Maron y Pierce para suspensiones de partículas de forma irregular (120).

#### 2.4.8. Influencia de la temperatura.

Las propiedades reológicas de las suspensiones presentan, por regla general, una fuerte dependencia de la temperatura, lo cual hace que su control sea de una gran importancia para la ingeniería de procesos.

La ecuación más extendida para relacionar la consistencia reológica de los sistemas líquidos y gran parte de los sistemas dispersos con la temperatura es una función del tipo de la de Arrhenius (110, 115, 161, 178-179). Esta ecuación se aplica tanto a viscosidades newtonianas o dinámicas como aparentes, e incluso puede aplicarse a índices de consistencia o a esfuerzos umbrales. Su expresión es:

$$\eta = A \cdot \exp[E/(RT)] \quad [2.25]$$

donde A es una constante característica del sistema con dimensiones de viscosidad, que representa la viscosidad dinámica o aparente a temperatura infinita; E representa una energía de activación para el flujo viscoso; R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

La variación de la viscosidad de una suspensión con la temperatura puede ser, sin embargo, más complicada que en el caso de un líquido. Hay que tener en cuenta que la temperatura ejerce un doble efecto (115):

- descenso de la viscosidad de la fase líquida;
- aumento del grado de floculación de las partículas.

En suspensiones en las que gran parte de la resistencia al flujo se debe a interacciones de tipo mecánico entre partículas, la dependencia de la viscosidad con la temperatura es pequeña, ya que estas interacciones no se ven tan afectadas como la viscosidad del disolvente.

Respecto a los demás parámetros reológicos, por lo general puede afirmarse lo siguiente:

\* Tanto el índice de consistencia como el esfuerzo umbral suelen disminuir significativamente con el aumento de la temperatura (110, 115).

\* El índice de flujo está poco influenciado o incluso resulta independiente de la temperatura (110, 160, 180).

A menudo se suelen utilizar ecuaciones que combinan la influencia de la temperatura y otros factores, como la concentración de sólidos, sobre las propiedades reológicas (viscosidades límites, aparentes o esfuerzo umbral). Pueden destacarse, por su carácter general, las dos expresiones siguientes, en las que C representa la concentración de sólidos (156, 178, 181):

$$\eta = k_1 \cdot C^{k_2} \cdot \exp[E/(RT)] \quad [2.26]$$

$$\eta = k_3 \cdot \exp[E/(RT) + k_4 \cdot C] \quad [2.27]$$

#### 2.4.9. Reproducibilidad en reología de suspensiones.

La medida de las propiedades reológicas de una suspensión concentrada, para concentraciones superiores al 30 ó al 35% en volumen, presenta según Cheng (182) una pobre reproducibilidad. Las curvas reológicas son en realidad bandas cuyas medias y desviaciones típicas son función de:

- la concentración de sólidos;
- la distribución de tamaños de partículas;

- la geometría y dimensiones del reómetro.

La desviación típica de las medidas aumenta cuando se eleva la concentración de sólidos y cuando disminuye la relación entre los diámetros del hueco del sistema de medidas y de la partícula. Las causas que producen esta baja reproducibilidad hay que buscarlas en los factores siguientes:

\* Mala reproducibilidad de la concentración y sobre todo de la distribución de tamaños en la preparación de las muestras.

\* Baja reproducibilidad durante el empaquetamiento de las partículas a igualdad de las restantes condiciones, especialmente durante el flujo, en el que pueden producirse los siguientes efectos:

- migración de partículas;
- rozamientos con las paredes del sistema de medidas;
- floculación de partículas.

Todos estos efectos pueden describirse como diferentes manifestaciones de cambios estructurales y dependen claramente de la geometría del sistema sensor, y más concretamente de la relación:

$$f \equiv (\text{diámetro de la partícula})/(\text{dimensión del hueco de medidas})$$

\* Para partículas finas ( $f$  pequeña) el comportamiento estructural será insensible a cambios dimensionales, es decir, las medidas reológicas serán independientes del sistema sensor.

\* Si aumenta el tamaño de partícula, puede llegarse a una relación en la que diferentes reómetros produzcan diferentes valores.

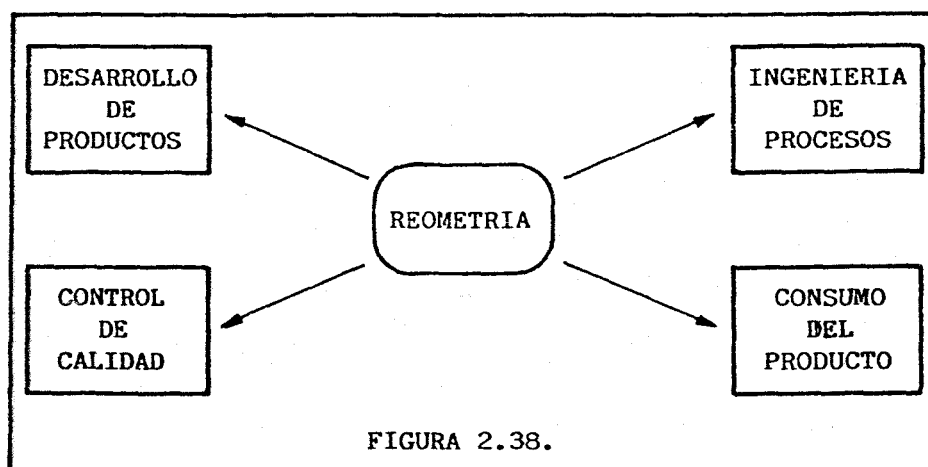
\* Cuando  $f$  tiende a la unidad la viscosidad observada tenderá a un valor  $\infty$  debido a que se producen atascos de las partículas.

## 2.5. REOMETRIA.

### 2.5.1. Introducción.

La Reometría es la parte de la Reología que se ocupa de la determinación experimental de las características reológicas de la materia, así como de los aparatos y técnicas que se utilizan en su medida (98).

La industria química, en general, y, naturalmente, la industria de detergentes hace uso de la reometría a diversos niveles, con el fin de extraer información para diferentes propósitos, según se esquematiza en la Figura 2.38 (14):



Es importante conocer el uso final de la información que suministra la medida reológica, puesto que hay que establecer el rango de regímenes de deformación y velocidades previamente.

- Control de calidad: el propósito de la Reometría en este caso es asegurar que el producto que sale de la factoría se encuentra dentro de las especificaciones reológicas necesarias. La tarea es realizada a menudo en la etapa de fabricación, donde el operador de planta lleva a cabo una prueba simple.

- Desarrollo del producto: aquí el propósito de la Reometría es relacionar la microestructura del material con su Reología, de forma que se puedan establecer las condiciones para producir un producto con un comportamiento reológico deseado. Desde luego, requiere la ayuda de otras técnicas de investigación como espectroscopia, microscopía, etc. Esto ha permitido obtener nuevos materiales con propiedades especiales que han revolucionado muchos aspectos de la tecnología.

- Ingeniería de procesos: la Reometría debe proporcionar una ecuación reológica que defina el comportamiento de un fluido de forma que puedan establecerse los requerimientos energéticos de las operaciones de molturación, mezcla o transporte y los coeficientes de transmisión de calor y materia.

- Consumo del producto: en este caso el problema consiste en encontrar la forma por la que el consumidor juzga el producto y la velocidad de deformación adecuada para proporcionar al producto las cualidades acordes con las exigencias del consumidor (14).

En lo concerniente a los dispositivos de medida o reómetros, estos suelen ser aparatos en los que la variable independiente es una magnitud ligada al esfuerzo cortante, correspondiente a un determinado recinto elemental de muestra, y la variable dependiente es otra magnitud ligada a la velocidad de cizalla en el mismo recinto. También existen reómetros muy útiles para ciertos ensayos en los que se da la situación inversa, es decir, la variable independiente es la que está ligada a la velocidad de cizalla.

Existen numerosos tipos de reómetros con mecanismos de funcionamiento diversos, que miden distintas variables, y que operan en muy diferentes rangos de deformaciones o velocidades.

En la presente memoria se tratará exclusivamente con reómetros de tipo rotatorio, en los que las variables relacionadas con el

esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla, que se precisan para una caracterización reológica de un material, son respectivamente el par de torsión y la velocidad angular. Dentro de estos viscosímetros rotatorios se describirán el denominado "reómetro de par de torsión", de geometría compleja, y el sistema de cilindros coaxiales con el cual se establece una analogía para poder interpretar los datos obtenidos por el primer reómetro.

#### 2.5.2. Teoría de la viscosimetría rotacional. (98-99, 183).

Si bien la teoría de la viscosimetría rotacional puede ser aplicada a distintos tipos de geometría, en lo sucesivo, por motivos de simplicidad y siempre que no se mencione lo contrario, se hará referencia a reómetros rotatorios con una geometría de cilindros coaxiales, en los que la variable que se fija es la velocidad angular y que, además, emplean sistemas de medida tipo "Searle". En estos sistemas el elemento que gira es el cilindro interior.

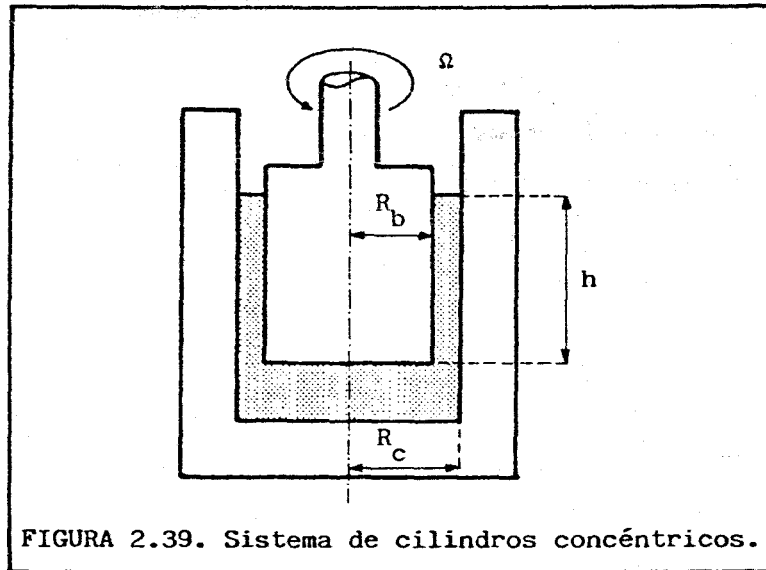
La principal ventaja de los viscosímetros rotatorios es que a una velocidad de cizalla o a un esfuerzo cortante determinado, se pueden realizar medidas continuas durante largos períodos de tiempo. Así pues, se pueden realizar diferentes medidas a distintas condiciones, usando la misma muestra y aparato. De este modo, es factible estudiar, por ejemplo, la dependencia del comportamiento reológico con el tiempo.

Las características básicas de un sistema de cilindros concéntricos pueden ser observadas en la Figura 2.39. Un parámetro característico de la geometría del sistema es la relación de radios:

$$a = R_D/R_C$$

donde  $R_C$  es el radio correspondiente al cilindro externo y  $R_D$  el del interno o rotor.





El fluido se encuentra en el espacio comprendido entre ambos cilindros. El cilindro exterior, permanece en reposo mientras que el interior gira a la velocidad angular,  $\Omega$ , especificada, que provoca el flujo laminar del líquido ensayado. La variable medida, que será función de la resistencia que el líquido ofrece al flujo, es el par de torsión en la superficie del cilindro interior. El flujo viscosimétrico que se obtiene de esta forma corresponde a una cizalla en la que las placas paralelas no son planas sino curvadas formando cilindros de radio variable. Por consiguiente para esta geometría las variables esfuerzo cortante y velocidad de cizalla serán función del radio, es decir de la posición que se considere dentro de la muestra.

Además, al rotar un cuerpo en el seno de un fluido experimenta una resistencia viscosa al movimiento, que es función de la velocidad de giro del cuerpo. Por consiguiente, la caracterización reológica de un sistema en cizalla estacionaria, se obtiene mediante análisis de la curva experimental que relaciona el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla, denominada reograma.

Se ha mencionado que los valores de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla varían con la posición dentro de la muestra. Es por tanto obvio que sólo deben compararse valores tomados en la misma posición. Lo más conveniente es escoger la posición de uno de los límites; por ejemplo, en un sistema de medidas de cilindros coaxiales se puede escoger como posición de referencia la superficie del cilindro interno, cuya longitud es "h", donde se puede calcular el esfuerzo cortante en función del valor de par de torsión, M, que ofrece el aparato (184).

$$\tau = c M/r^2$$

donde  $c = 1/(2\pi h)$ .

El esfuerzo cortante se puede medir en cualquier otra posición sustituyendo el valor del radio "r" por el apropiado a cada caso.

Es de significar que la distribución del esfuerzo cortante entre la superficie interior y exterior no depende de las propiedades de la muestra. Por el contrario, la velocidad de cizalla no puede ser tan fácilmente calculada.

En la Figura 2.40, se muestra, para distintos comportamientos, el perfil de un flujo laminar en un viscosímetro rotatorio de cilindros coaxiales, incluyendo algunos puntos de referencia a fin de marcar los desplazamientos relativos entre las diferentes "láminas" de la muestra.

- Comportamiento newtoniano: en el caso de comportamiento newtoniano, la velocidad de cizalla disminuye linealmente con la inversa del cuadrado del radio (Figura 2.40b). Esto es fácil de comprender, ya que teniendo en cuenta la expresión matemática del comportamiento newtoniano y la expresión correspondiente al esfuerzo cortante, se llega a:

$$\dot{\gamma} = c M/(r^2\mu)$$

Lógicamente, la velocidad en la superficie del cilindro interno, que es el que gira, es mayor que en el externo. La estimación de una velocidad media en viscosímetros con una relación de radios,  $R_b/R_c$ , relativamente baja, conduciría a grandes errores. Como además, el esfuerzo cortante, en viscosímetros de cilindros coaxiales, también decrece en función de la inversa del cuadrado del radio, cuando el comportamiento es newtoniano la variación del esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla es de la misma forma.

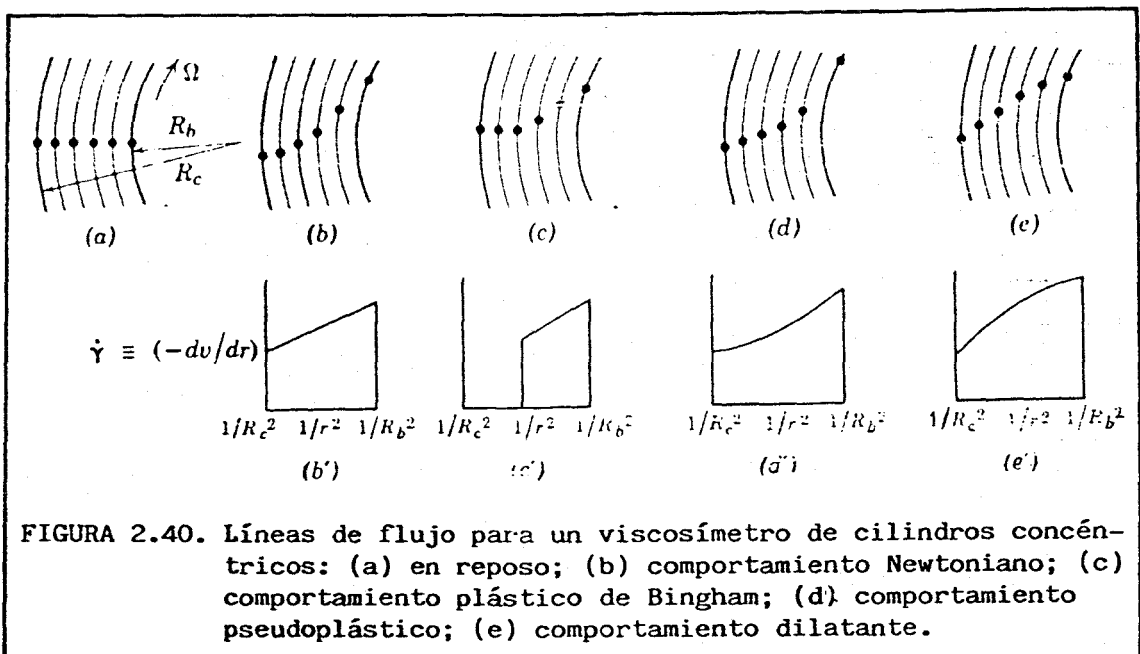


FIGURA 2.40. Líneas de flujo para un viscosímetro de cilindros concéntricos: (a) en reposo; (b) comportamiento Newtoniano; (c) comportamiento plástico de Bingham; (d) comportamiento pseudoplástico; (e) comportamiento dilatante.

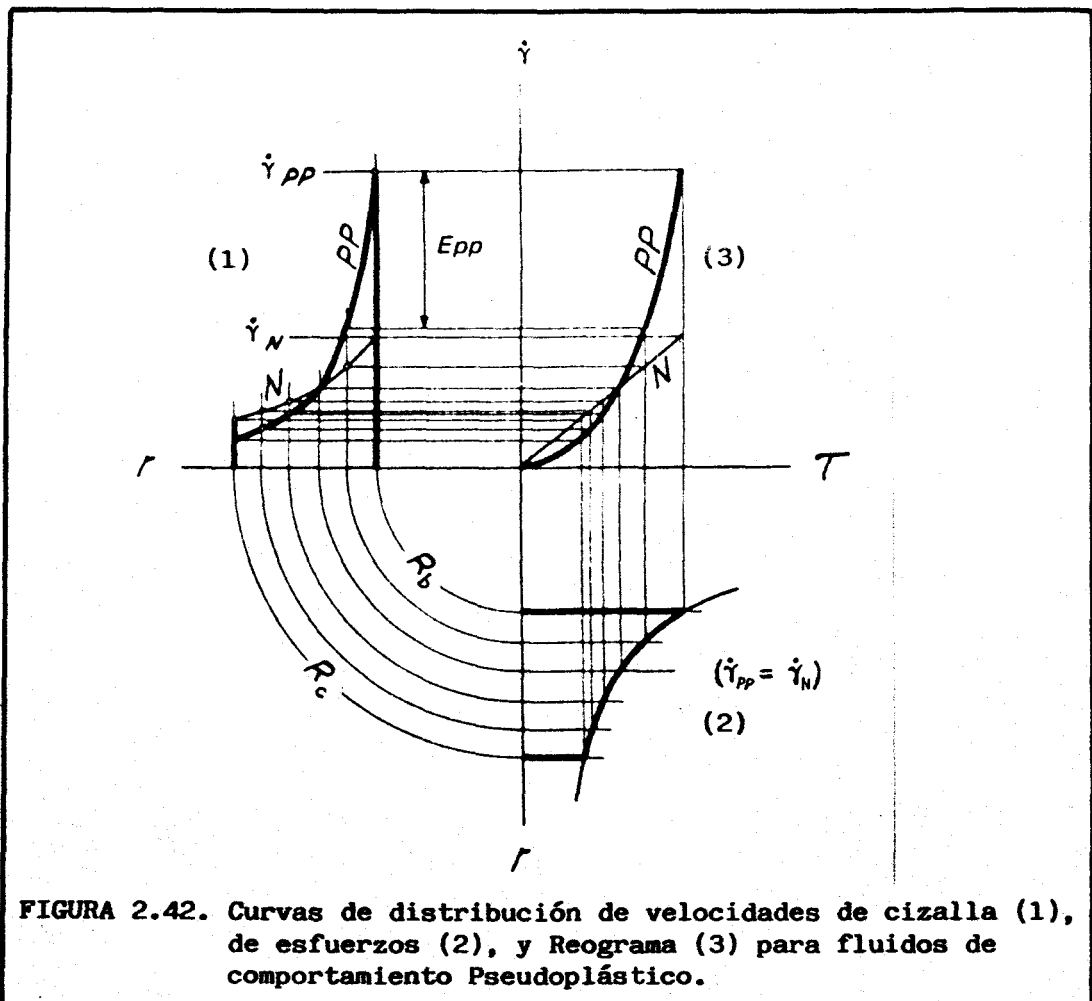
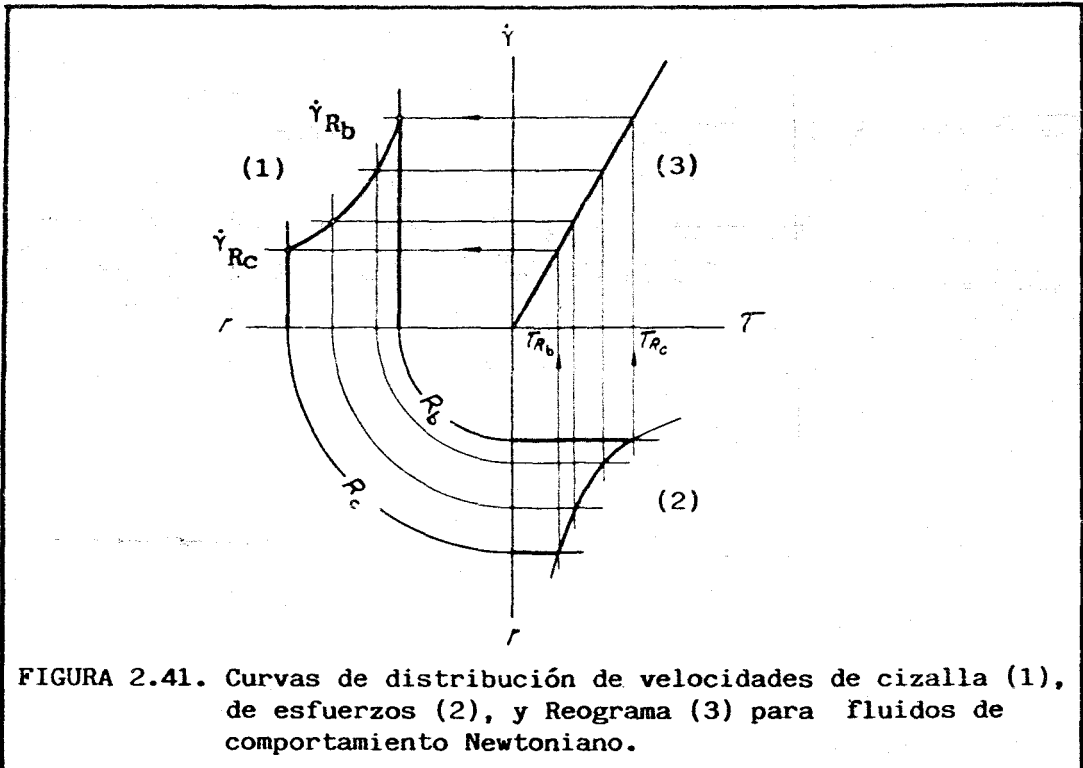
- Comportamiento plástico (de Bingham): el esfuerzo cortante en la pared externa es inferior al umbral de fluencia y por tanto no hay movimiento alguno ( $\dot{\gamma} = 0$ ). Para un radio denominado crítico el esfuerzo iguala el valor del umbral de fluencia ( $\tau = \tau_0$ ) y el movimiento empieza a producirse. A valores inferiores a dicho radio, si el material bajo estudio es un cuerpo de Bingham, el comportamiento sería aparentemente newtoniano (Figura 2.43 c).

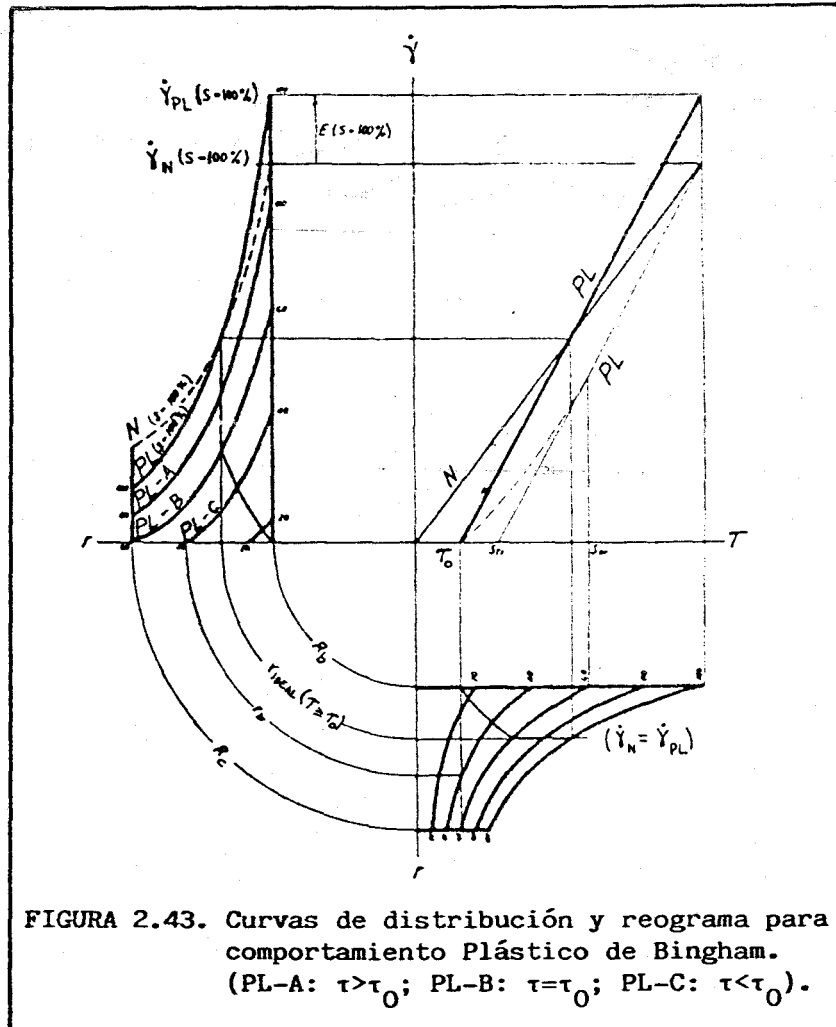
- Comportamiento pseudoplástico: cuando se trata de un material pseudoplástico, tanto la velocidad de cizalla como el esfuerzo cortante presentan sus valores máximos junto a la superficie interna y como puede observarse en la Figura 2.40d, la disminución de  $\dot{\gamma}$  no es lineal. El grado de desviación con

respecto a la línea recta dependerá de las propiedades reológicas del material.

- Comportamiento dilatante: la forma general de variación de  $\dot{\gamma}$  en relación a la inversa del cuadrado del radio para este tipo de comportamiento es mostrada en la Figura 2.40e. La extensión en que tal curva se desvía de la forma recta representa el grado de alejamiento del comportamiento newtoniano.

El principal problema que se plantea en la viscosimetría rotacional es conseguir una aproximación suficientemente aceptable para el valor de la velocidad de cizalla en cualquier posición del espacio existente entre las superficies interna y externa. No obstante, cuando el comportamiento reológico es newtoniano o de Bingham, la solución es fácil desde el momento en que la viscosidad dinámica o la viscosidad plástica no serán función de  $\dot{\gamma}$ . Para los restantes comportamientos, la dificultad reside en la existencia de una dependencia funcional entre la viscosidad y la velocidad de cizalla, que imposibilita el cálculo de la velocidad de cizalla real. Este problema queda ilustrado en las Figuras 2.41, 2.42 y 2.43 en las que se muestra la distribución de velocidades de cizalla en el espacio comprendido entre los dos cilindros para los casos de comportamientos reológicos: newtoniano, pseudoplástico de Ostwald-de Waele y plástico (cuerpo de Bingham). También se incluyen los distintos reogramas tipo y la distribución del esfuerzo cortante (185). Como puede observarse, la distribución de velocidades de cizalla no sólo depende de las dimensiones del sistema de medidas, o de la relación de radios, sino de la desviación que el fluido presenta con respecto al comportamiento newtoniano. Para solucionar el problema se han propuesto varias aproximaciones tendentes a estimar el valor de  $\dot{\gamma}_{\text{real}}$  en cada punto, algunas de las cuales serán expuestas posteriormente.





A continuación se van a deducir las expresiones correspondientes al esfuerzo cortante y a la velocidad de cizalla para comportamiento newtoniano y no newtoniano en función de las dimensiones del sistema y de las variables de medida,  $\Omega$  y  $M$ , para un viscosímetro de cilindros coaxiales.

El par de torsión "M" de una lámina de fluido situada a una distancia "r" del eje, siendo " $\tau_r$ " el esfuerzo cortante, será:

$$M = \tau_r 2\pi r h r$$

por consiguiente la expresión del esfuerzo cortante correspondiente a esa lámina es:

$$\tau_r = M/(2\pi hr^2) \quad [2.28]$$

La velocidad de cizalla, en la región inmediata a dicha lámina es:

$$\dot{\gamma}_r = -r \, d\omega_r/dr \quad [2.29]$$

siendo " $\omega_r$ " la velocidad angular en ese punto.

Si se toman logaritmos y se diferencia en la ecuación [2.28] se tiene:

$$\ln \tau_r = \ln(M/2\pi h) - 2 \ln r$$

$$d \tau_r/\tau_r = -2 \, dr/r$$

pero por la ecuación [2.29] conduce a:

$$dr/r = -d\omega/\dot{\gamma}_r$$

y sustituyendo se llega a la expresión siguiente:

$$d\tau_r/\tau_r = 2 \, d\omega_r/\dot{\gamma}_r$$

Como además la velocidad de cizalla es una función del esfuerzo cortante, que depende del comportamiento del fluido:

$$\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma}(\tau_r)$$

puede expresarse la velocidad angular de una lámina situada a una distancia  $r$  del eje en función del esfuerzo cortante en dicha lámina:

$$d\omega_r = \dot{\gamma}(\tau_r) \, d\tau_r/(2 \tau_r)$$

Si ahora se integra para los límites correspondientes al hueco de medidas teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned} \text{para } r = R_D, \quad \omega_r = \Omega \text{ y } \tau_r = \tau_D \\ \text{y para } r = R_C, \quad \omega_r = 0 \text{ y } \tau_r = \tau_C \end{aligned}$$

se obtiene:

$$\int_0^{\Omega} d\omega_r = \Omega = 1/2 \int_{\tau_C}^{\tau_D} [\dot{\gamma}(\tau_r)/\tau_r] dr_r$$

Esta expresión es la ecuación general de la viscosimetría de cilindros coaxiales deducida por Krieger y Elrod (186). Para poder integrarla debe conocerse la función  $\dot{\gamma}(\tau_r)$  o dicho de otro modo, es preciso conocer la ecuación reológica del sistema.

#### 2.5.2.1. Expresión de la velocidad de cizalla en fluidos newtonianos.

La función  $\dot{\gamma}(\tau_r)$  en este caso corresponde a la ley de Newton:

$$\dot{\gamma}_r = \tau_r/\mu$$

sustituyendo en la ecuación [2.30] se obtiene:

$$\Omega = \int_{\tau_C}^{\tau_D} dr_r / (2\mu)$$

Si ahora se diferencia en la ecuación [2.28]:

$$d\tau_r = - M dr / (\pi hr^3)$$

de las dos expresiones anteriores se llega a la siguiente

$$\Omega = - M / (2\pi h\mu) \int_{R_C}^{R_D} dr/r^3$$

cuya solución es la ecuación:



$$\Omega = M [1/R_b^2 - 1/R_c^2] / (4\pi h \mu)$$

que es la conocida ecuación de Margules para comportamiento newtoniano en un sistema de cilindros coaxiales (99-100):

$$\mu = M[1/R_b^2 - 1/R_c^2] / 4\pi h \Omega \quad [2.31]$$

Aplicando la ecuación [2.28] a la superficie del cilindro interior, se obtiene el valor del esfuerzo cortante correspondiente al registro del reómetro:

$$\tau = M / (2\pi h R_b^2)$$

que puede combinarse con la ecuación [2.31] para obtener una expresión del esfuerzo cortante particularizada al caso newtoniano:

$$\tau = 2\Omega \mu / (1 - R_b^2/R_c^2) \quad [2.32]$$

Por consiguiente, la expresión de la velocidad de cizalla en la región inmediata a la superficie del cilindro interno será:

$$\dot{\gamma}_b = 2\Omega / (1 - R_b^2/R_c^2) \quad [2.33]$$

#### 2.5.2.2. Expresión de la velocidad de cizalla para el modelo de Ostwald-de Waele.

El primer comportamiento no newtoniano que va a estudiarse será, por su simplicidad, el caso de un comportamiento ajustable al modelo de Ostwald-de Waele cuya expresión viene dada por la ecuación [2.2]:

$$\tau = k' \dot{\gamma}^m$$

o bien

$$\dot{\gamma} = (\tau/k')^{1/m}$$

Si se sustituye esta función en la ecuación diferencial

correspondiente a la geometría de cilindros coaxiales (ecuación [2.30]) se obtiene:

$$\Omega = \int_{r_c}^{r_b} \left( \frac{\tau}{k'} \right)^{1/m} / (2\tau_r) \, dr_r$$

En esta ecuación pueden sustituirse  $\tau_r$  y  $dr_r$  por sus expresiones respectivas (ecuación [2.28] y [2.29] en forma diferencial):

$$\Omega = \int_{R_c}^{R_b} [-M / (\pi h r^3)] \, dr / [2k'^{1/m} (M / (2\pi h r^2))^{1-1/m}]$$

que una vez simplificada conduce a la expresión:

$$\Omega = -[M / (2\pi h k')]^{1/m} \int_{R_c}^{R_b} (1/r)^{1+2/m} \, dr$$

cuya solución da lugar a la expresión de  $\Omega$  correspondiente al modelo Potencial:

$$\Omega = (m/2) (M/2\pi h k')^{1/m} [(1/R_b)^{2/m} - 1/(R_c)^{2/m}] \quad [2.34]$$

que también puede ser escrita en función del esfuerzo cortante en la pared del cilindro interno:

$$\Omega = (m/2) (\tau/k')^{1/m} [1 - (R_b/R_c)^{2/m}]$$

Esta misma expresión, en forma logarítmica quedaría:

$$\ln \Omega = (1/m) \ln \tau + \ln [(m/2) k'^{1/m} (1 - (R_b/R_c)^{2/m})]$$

Así, a partir de los datos experimentales,  $\Omega$  y  $M$ , calculando el valor del esfuerzo cortante en el rotor,  $\tau$ , puede representarse gráficamente  $\ln \Omega$  frente a  $\ln \tau$  para obtener una línea recta cuya

pendiente es:

$$d(\ln\Omega)/d(\ln r) = 1/m$$

Una vez calculado el valor de  $m$  puede obtenerse el valor del índice de consistencia  $k'$ , a partir de la ordenada en el origen. En cuanto a la velocidad de cizalla, puede ser determinada, en cualquier caso, despejándola del propio modelo de Ostwald-de Waele (ecuación [2.2]) (99).

Así, como se cumple que:

$$\dot{\gamma} = (\tau/k')^{1/m}$$

$$\Omega = (m/2) (\tau/k')^{1/m} (1 - a^{2/m})$$

sustituyendo y despejando se llega a:

$$\dot{\gamma} = 2\Omega/[m(1 - a^{2/m})] \quad [2.35]$$

### 2.5.2.3. Expresiones para comportamiento plástico.

De nuevo, el cálculo habrá que referirlo a un modelo específico. En el caso de que se trate del modelo de Bingham el cálculo sería sencillo y la integral que se obtendría a partir de la ecuación [2.30] sería inmediata. En cuanto al tratamiento correspondiente al modelo de Casson (ecuación [2.9]), éste puede llevarse a cabo mediante la aproximación de Steiner (161) y será descrito en el apartado 3.2.4.

Sin embargo, el cálculo correspondiente al modelo de Herschel-Bulkley representado por la ecuación [2.11]:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

presenta bastantes dificultades como se verá a continuación.

Si se sustituye la expresión de  $\dot{\gamma}$  correspondiente a dicho modelo, en la ecuación [2.30] se obtiene:

$$\Omega = \int_{r_c}^{r_b} \left[ (\tau_r - \tau_o)/K \right]^{1/n} \frac{dr_r}{2r_r}$$

sustituyendo  $\tau_r$  y  $dr_r$  por sus valores y simplificando se llega a la ecuación:

$$\Omega = (1/K)^{1/n} \int_{R_c}^{R_b} [M/(2\pi Lr^2) - \tau_o]^{1/n} \frac{dr}{r}$$

que puede ser escrita del siguiente modo:

$$\Omega = (\tau_o/K)^{1/n} \int_{R_c}^{R_b} [1/(\xi r^2) - 1]^{1/n} \frac{dr}{r} \quad [2.36]$$

donde  $\xi = \tau_o 2\pi h/M$ .

Para calcular los parámetros  $n$  y  $k$  sería preciso en primer lugar determinar o estimar un valor para el esfuerzo umbral. Si ello es posible, habría que representar  $\ln \Omega$  frente a  $\ln(r - r_o)$  con lo que se obtendría  $n$ . Por último, para calcular  $k$  sería necesario resolver la integral de la ecuación [2.36], pero como esto puede resultar bastante laborioso es recomendable acudir a un procedimiento general (99).

#### 2.5.2.4. Desarrollo de Yang y Krieger para un caso general. (187).

Las diversas aproximaciones que existen para estimar la expresión de la velocidad de cizalla cuando un fluido no newtoniano es cizallado entre dos cilindros coaxiales tienen su origen en soluciones en serie de la ecuación [2.30].

En esta ecuación, la velocidad de cizalla  $\dot{\gamma}(\tau_r)$  puede

expresarse por un desarrollo en serie de infinitos términos, usando el método de Euler-Maclaurin para conseguir que esa converga rápidamente. La convergencia rápida de la serie es deseable para que el uso de soluciones truncadas, que son las que tienen aplicaciones prácticas, constituya una buena aproximación. Así, la estrategia a seguir consiste en escribir la serie de forma que, con el menor número de términos, el error cometido sea mínimo (197). Yang y Krieger (187), expresaron la solución de Euler-Mclaurin por medio de una serie constituida por una combinación de subseries sumables, llegando a la conclusión de que entre los desarrollos propuestos en la bibliografía éste era el de mayor utilidad. Los primeros términos de dicha serie son:

$$\dot{\gamma}(\tau_P) = 2N\Omega/(1 - a^{2N}) [1 + N(1)f_1(x)/N^2 + 3N^2(1)f_3(x)/N^4 + N(2)f_2(x)/N^3 + \dots] \quad [2.37]$$

donde las variables utilizadas han sido:

$$N = d(\ln\Omega)/d(\ln r)$$

$$N(1) = dN/d(\ln r)$$

$$N(2) = d^2N/d(\ln r)^2$$

$$f_1(x) = \ln x [(x+1) \ln x + 2x + 2]/[2(x-1)^2]$$

$$f_2(x) = \ln^2 x [-(x^2 + 4x + 1) \ln x + 3x^2 - 3]/[6(x-1)^3]$$

$$f_3(x) = \ln^3 x [(x^3 + 11x^2 + 11x + 1) \ln x - 4x^3 - 12x^2 + 12x + 4]/[24(x-1)^4]$$

$$x = a \exp(-2N)$$

Conviene resaltar que si la serie se trunca en el primer término, se obtiene una expresión para la velocidad de cizalla que coincide con la de la ecuación [2.35] correspondiente al modelo potencial, para el que  $N = 1/m$ :

$$\dot{\gamma}[\tau_r] = 2N\Omega / (1 - a^{2N}) \quad [2.38]$$

La adaptabilidad de esta ecuación y las de las demás series truncadas hasta el cuarto término fueron evaluadas por Yang y Krieger (187) en comparación con los valores de la velocidad de cizalla calculados a partir de los modelos de Dougherty-Krieger (ecuación [2.6]) y de Bingham (ecuación [2.8]), para el caso de  $a = R_D/R_C = 0,5$ .

Este análisis fue ampliado por Darby (197), estudiando fluidos plásticos de Bingham y Casson (ecuación [2.9]), para valores de  $a$  comprendidos entre 0.1 y 0.9.

Yang y Krieger llegaron a la conclusión de que en ausencia de esfuerzo umbral, la ecuación [2.38] alcanza una precisión dada por un error medio del 0.38% cuyo máximo se sitúa entorno al 1%. Este resultado además corresponde a un caso desfavorable en el que  $a = 0.5$ . Dado que el error cometido al limitar la serie [2.37] a un número determinado de términos es función de la relación de radios,  $a$ , el error anterior puede aún ser reducido. Para ello deben utilizarse reómetros con un valor de  $a$  próximo a la unidad (99). Por el contrario, para comportamiento plástico, la ecuación [2.38], referida siempre a un valor de  $a = 0.5$ , presentaba errores inaceptables, en una región próxima a aquella en la que la muestra permanece inmóvil.

Sin embargo, tal aproximación parece razonable si la relación  $\tau/\tau_0$  es suficientemente alta, es decir si se produce el movimiento de toda la muestra.

Los resultados expuestos en este sentido por Darby fueron más concluyentes. Según este autor, los errores obtenidos al usar la aproximación local del modelo potencial (ecuación [2.38]) para materiales con esfuerzo umbral dependen del comportamiento constitutivo exacto del material, de la relación de radios del sistema y del valor del esfuerzo aplicado relativo al esfuerzo

umbral. El error máximo cometido en la estimación de la velocidad de cizalla o de la viscosidad se produce en el punto de discontinuidad en el que  $\tau_b$  coincide con  $\tau_0$ , para el caso de un plástico de Bingham, o para valores de  $\tau_b$  ligeramente superiores, si el material es de Casson. Para los valores de viscosidad el error máximo obtenido en los casos más desfavorables es inferior al 6% para un plástico de Bingham, que corresponda a un valor de  $a = 0,6$  y se mantiene por debajo del 2% para un plástico de Casson, que corresponde al valor de  $a = 0,5$ . Para el resto de las condiciones el error es significativamente menor. Así, el error que se cometería en el cálculo de la viscosidad de un plástico de Casson al utilizar la ecuación [2.38] para un reómetro de cilindros coaxiales con una relación de radios de  $a = 0,9$  y aplicando un esfuerzo  $\tau = 2 \tau_0$  sería, según los cálculos efectuados por Darby, inferior al 0,3%. Las condiciones descritas en este caso son bastante similares a las utilizadas en la experimentación llevada a cabo en la presente memoria.

En general, según Darby (1985), la aproximación local del modelo potencial, obtenida por Yang y Krieger, proporciona una precisión aceptable de la evaluación de la velocidad de cizalla para la determinación de la viscosidad aparente, en materiales con esfuerzo umbral, bajo la mayoría de las condiciones prácticas encontradas.

No obstante, si se pretende obtener una precisión aún mayor en el cálculo de la velocidad de cizalla en fluidos que se desvían en gran medida del comportamiento newtoniano, deben utilizarse, según las recomendaciones de Yang y Krieger, alguno de los términos sucesivos expuestos en la ecuación [2.37].

### 2.5.3. Reómetros de par de torsión.

Un tipo popular de reómetro muy utilizado en la industria química, especialmente en el procesado de plásticos (188-190) y de pastas de alimentos (191) cuyas aplicaciones van desde el desarrollo de productos hasta el control de calidad, es el

constituido por los denominados reómetros de par de torsión.

Como se verá en el apartado 3.2.1., en el que se realiza una descripción detallada del reómetro de par de torsión utilizado en las determinaciones experimentales de la presente Memoria, estos dispositivos utilizan sistemas de medida con dos elementos rotatorios de geometría compleja. Tal complejidad dificulta en gran medida la de por sí difícil interpretación reológica de los datos que aporta el aparato. Los valores que se obtienen directamente de sus registros permiten obtener indicaciones cualitativas o comparativas de la consistencia del sistema, pero no valores absolutos de los parámetros reológicos, ni extrapolar dichos valores a operaciones específicas de procesado.

Sin embargo, estos datos de par de torsión total y de velocidad angular del rotor lento han podido ser transformados en valores de esfuerzos cortantes y velocidades de cizalla mediante el uso de métodos aproximados, empleándose para ello técnicas comparativas con datos obtenidos en otros reómetros de geometría sencilla (192-195).

El procedimiento, que será analizado en el apartado 3.2.2., parte del establecimiento de una analogía entre el reómetro de par de torsión y dos viscosímetros rotatorios adyacentes, realizada en primer lugar por Goodrich y Porter (192). Estos autores, utilizando un fluido newtoniano de viscosidad conocida, propusieron un método de evaluación de un radio denominado "radio efectivo o equivalente" del sistema sensor. Este radio equivalente corresponde al radio del cilindro interior imaginario del sistema de cilindros coaxiales con el que se establece la analogía.

Blyler y Daane (193) y posteriormente Lee y Purdon (194), propusieron sendos métodos de calibrado haciendo uso de polímeros, cuyo comportamiento reológico se ajustaba al modelo de Ostwald-de Waele, y en los que el índice de flujo era conocido. Otro procedimiento de calibrado, basado como los anteriores en el



tratamiento utilizado por Goodrich y Porter, ha sido desarrollado por Laguna y colaboradores (190, 195). Con éste último procedimiento los registros de un reómetro de par de torsión pueden ser transformados en unidades reológicas fundamentales sin que para ello sea preciso acudir a técnicas ajenas a la reometría de par de torsión.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

## 3.1. CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS.

Las características de los productos de calidad técnica que han sido utilizados en la preparación de las muestras correspondientes al producto base fueron las siguientes:

	<u>PARTIDA I</u>	<u>PARTIDA II</u>
- Tensioactivo aniónico.		
Dodecilbenceno sulfonato sódico ..	39,8 ± 0,2%	41,8%
Insulfonado .....	0,2%	10,2%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	6,5 ± 1%	4,3%
H <sub>2</sub> O .....	53,5%	53,7%
- Hidrótropo.		
Toluensulfonato sódico .....	90%	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	9%	
H <sub>2</sub> O .....	1%	
- Hidróxido sódico.		
NaOH .....	97%	
- Acido graso.		
Acidos grasos de sebo hidrogenado (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ); P.m. = 271		
- Tensioactivo no iónico.		
Alcohol graso oxietilenado (C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> ) con 7 moles de óxido de etileno.		
	<u>PARTIDA I</u>	<u>PARTIDA II</u>
- Silicato sódico.		
SiO <sub>2</sub> .....	24,9%	31,1%

Na <sub>2</sub> O .....	12, 7%	15, 6%
H <sub>2</sub> O .....	62, 4%	53, 3%

- Carboximetilcelulosa.

Riqueza .....	63%
NaCl .....	18%
H <sub>2</sub> O .....	6%
Glicolato .....	13%
Grado de sustitución .....	0, 6%

- Tripolifosfato sódico.

Se han empleado tres tipos de la misma calidad química, pero con distinto contenido de fase I y fase II: A (20% de fase I), B (10% de fase I) y C (igual al B, pero parcialmente hidratado).

Riqueza .....	94-96%
Pirofosfato .....	1-2%
Metafosfato .....	0, 5%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	2, 5%
CaO .....	350 ppm
MgO .....	550 ppm
Fe .....	180 ppm

En relación a su granulometría, el tripolifosfato pentasódico presenta las características siguientes:

Rechazo tamiz 0, 417 mm .....	0, 5%
Rechazo tamiz 0, 147 mm .....	25%
Rechazo tamiz 0, 074 mm .....	55%

En el desarrollo del presente trabajo, además de las preparaciones correspondientes al producto base cuya composición aparece en la Tabla 3.1., se han utilizado sustituyentes de algunos de los productos integrantes de dicha formulación base. Estos sustituyentes y sus características han sido:

## - Hidrótropos:

## \* Xilenosulfonato sódico "XSNa"

Riqueza	.....	93%
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	.....	6%
H <sub>2</sub> O	.....	1%

## \* Trietanolamina "TEA"

Riqueza	.....	99-100%
Residuo de calcinación	.....	0,1%
H <sub>2</sub> O	.....	0,5%

## - Jabón:

- \* Jabón de trietanolamonio "JTEA": obtenido a partir del ácido graso y la trietanolamina que han sido descritos previamente.

## - Coadyuvantes:

## \* Tartrato sódico "TNa"

Riqueza	.....	99%
H <sub>2</sub> O	.....	0,5%

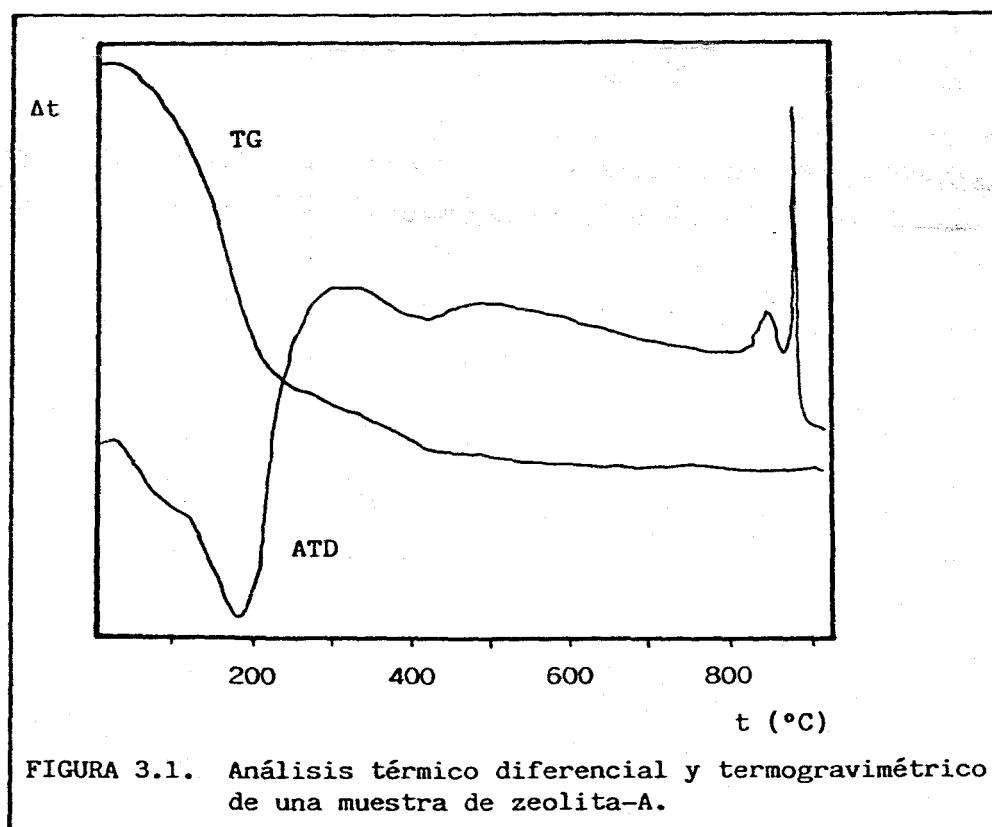
## \* Citrato sódico "CTNa"

Riqueza del dihidrato	.....	99-100%
-----------------------	-------	---------

## \* Zeolita sódica tipo A "ZANA"

El contenido total de H<sub>2</sub>O en el producto, determinado por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (Figura 3.1) es del 19,81%.

Para el estudio térmico se ha utilizado un aparato RIGAKU-THERMOFLEX mod. PTC-10 A provisto de termopares Pt-Pt/Rh 13% que



permite realizar simultáneamente el análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) de muestras sometidas a tratamiento térmico.

La muestra de 22,2 mg de peso se introdujo y prensó cuidadosamente en un portamuestras cilíndrico de platino y se sometió a calentamiento en atmósfera estática de aire hasta 900°C, como máximo, a la velocidad de 12°C/min, empleando el horno del sistema ATD-TG provisto de resistencia de platino.

El material utilizado como referencia en el otro portamuestras de Pt fue alumina purísima previamente calcinada a 1200°C.

La sensibilidad del sistema TG fue de 10 mg y la del ATD de 125µV, empleando una velocidad de registro de 2,5 mm/min y escala de temperaturas de 1000°/10 mV.

### 3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### 3.2.1. Preparación de las muestras.

En las pastas estudiadas es necesario que la preparación de cada muestra se efectúe siguiendo siempre la misma metódica y orden de adición, ya que la alteración de dicho orden puede conducir a cambios importantes en la estabilidad y consistencia de la pasta. En la experimentación presente se ha seguido el orden de adición que suele utilizarse en el proceso de preparación de las pastas en las plantas de producción industrial, previo al secado por atomización. En la Tabla 3.1, se presenta dicho orden, así como las proporciones en peso relativas de cada componente en base seca, para una formulación cuya composición refleja la situación actual existente en el sector. A esta formulación se le denominará formulación o producto base.

---

TABLA 3.1. Composición de la formulación base.

Dodecilbenceno sulfonato sódico (LAS-Na).....	6%
Toluensulfonato sódico .....	1%
Jabón (NaOH + ácido graso) .....	3%
Alcohol graso polietoxilado (AEO-7) .....	3%
Silicato sódico .....	5%
Sulfato sódico .....	51%
Carboximetilcelulosa .....	1%
Tripolifosfato pentasódico .....	30%

---

Todos los porcentajes que aparecen en la Tabla 3.1 se refieren al compuesto puro excepto en el caso de la carboximetilcelulosa, que se refiere al producto comercial.

Cada componente va añadiéndose a la cantidad de agua necesaria

para alcanzar la concentración de sustancias no acuosas deseada, manteniendo durante la preparación una temperatura no inferior a 50°C que permita la manipulación del producto y agitando después de cada adición para conseguir la homogeneización de la pasta. Esta mezcla exenta de tripolifosfato es introducida en el interior del sistema de medidas del reómetro, que se mantiene a la temperatura y velocidad de agitación deseadas.

Una vez que la temperatura en el interior de la muestra permanece constante se añade el TPP. En este momento puede iniciarse el seguimiento de la reacción de hidratación del TPP midiendo la variación que el par de torsión experimenta con el tiempo a una velocidad angular constante.

Cuando ha terminado la hidratación se cizalla la muestra a la mayor velocidad de agitación que permite al dispositivo de medida, hasta que se alcanza el estado estacionario. A partir de este momento puede realizarse el estudio del comportamiento reológico de la pasta en cizalla estacionaria registrándose los valores del par de torsión correspondientes a las distintas velocidades angulares seleccionadas. El intervalo de velocidades angulares utilizado en todos los casos ha estado comprendido entre  $N_1 = 20$  y  $N_1 = 180$  rpm.

### 3.2.2. Variables estudiadas.

Dentro del trabajo experimental desarrollado en la presente investigación se ha realizado inicialmente un análisis de algunas de las variables que pueden afectar significativamente a la consistencia reológica de las pastas para la fabricación de detergentes en polvo según se deduce de un análisis de la bibliografía. Estas experiencias, para las que se emplearon los productos correspondientes a la partida I, se han encaminado al estudio de la influencia que ejerce la calidad del TPP sobre las características reológicas de las pastas en cizalla estacionaria.

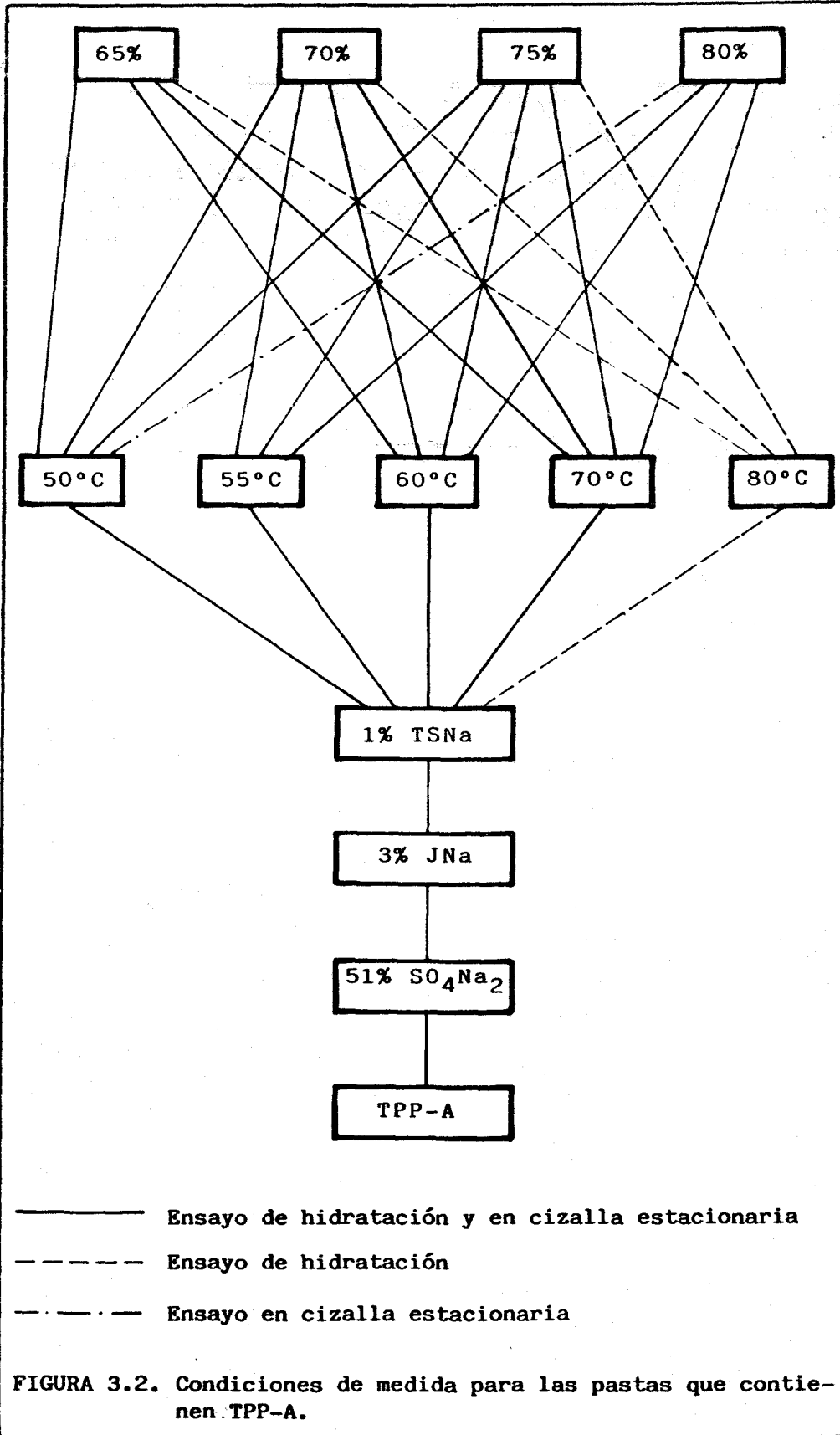
En los diagramas correspondientes a las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4

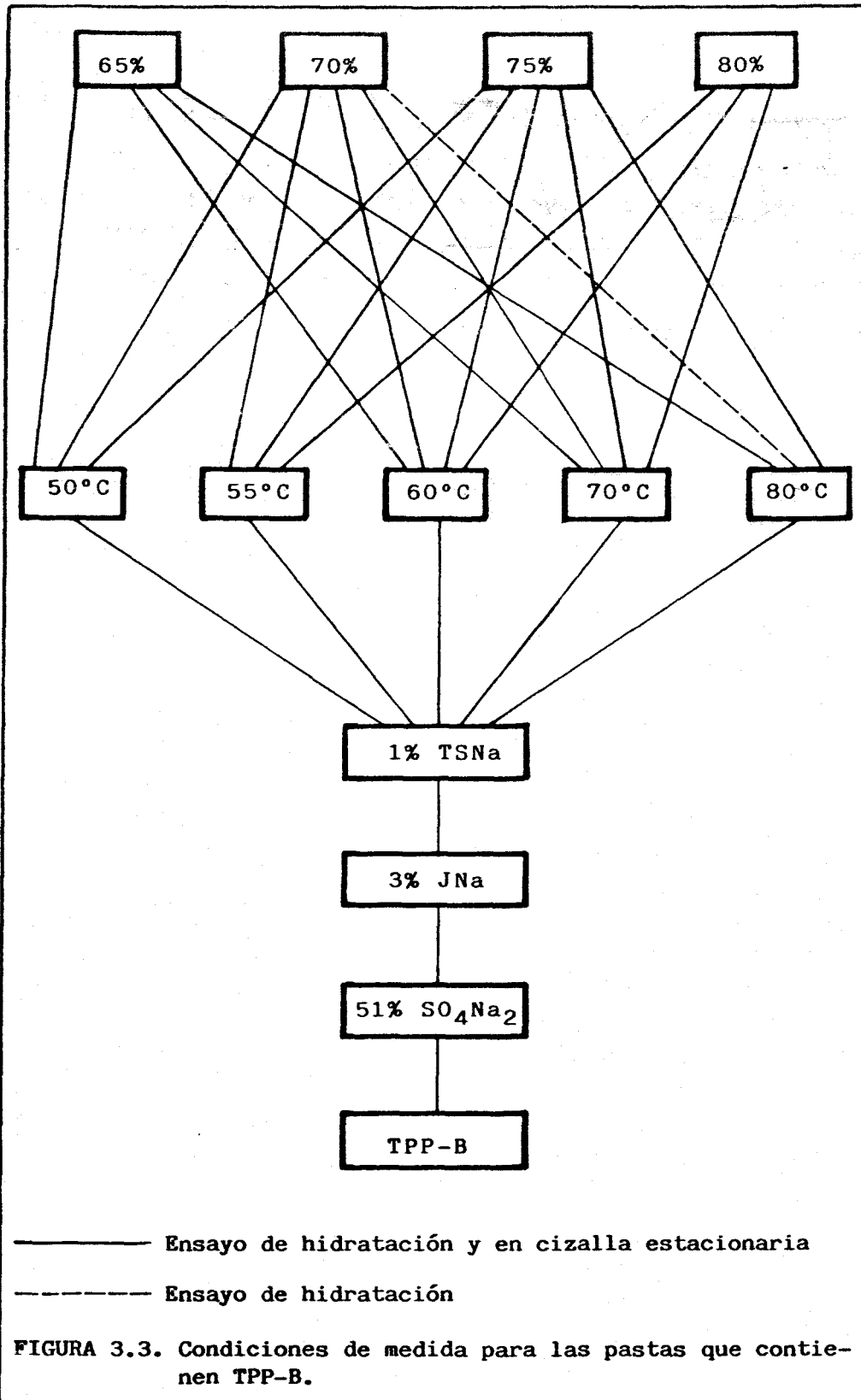


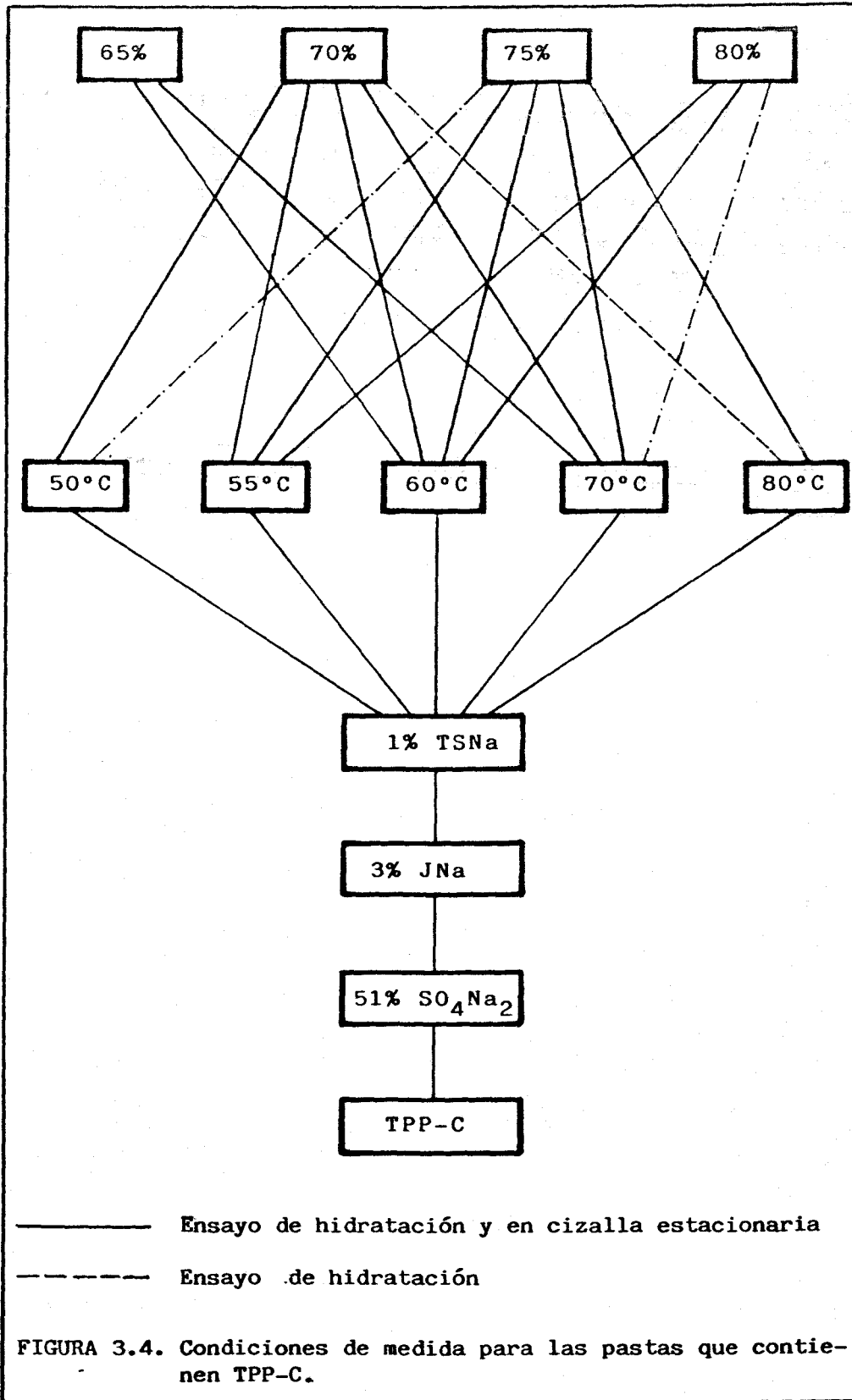
se representan todos los ensayos realizados correspondientes a estos estudios previos. Los componentes que no aparecen en los citados diagramas se han utilizado manteniendo su concentración constante e igual a la del producto base (Tabla 3.1).

A continuación, una vez establecidas las variables y rangos de variación de mayor interés práctico, se ha llevado a cabo el estudio de la influencia de dichas variables sobre las características reológicas de las pastas detergentes en cizalla estacionaria, cuyos ensayos aparecen representados por líneas continuas en los diagramas de las Figuras 3.5 a 3.9. Este estudio se ha realizado utilizando los productos correspondientes a la partida II y puede dividirse en varios grupos:

- Influencia de la concentración de sustancias no acuosas y de la temperatura sobre las características reológicas del producto base (Figura 3.5).
- Influencia de la naturaleza y contenido del hidrótropo sobre las características reológicas de las pastas (Figura 3.6).
- Influencia de la naturaleza y contenido del jabón (Figura 3.7).
- Influencia de la sustitución total o parcial del TPP por otro coadyuvante (Figura 3.8).
- Características reológicas de pastas que contienen como coadyuvante una mezcla ternaria TPP/CITRATO/ZEOLITA (Figura 3.9).







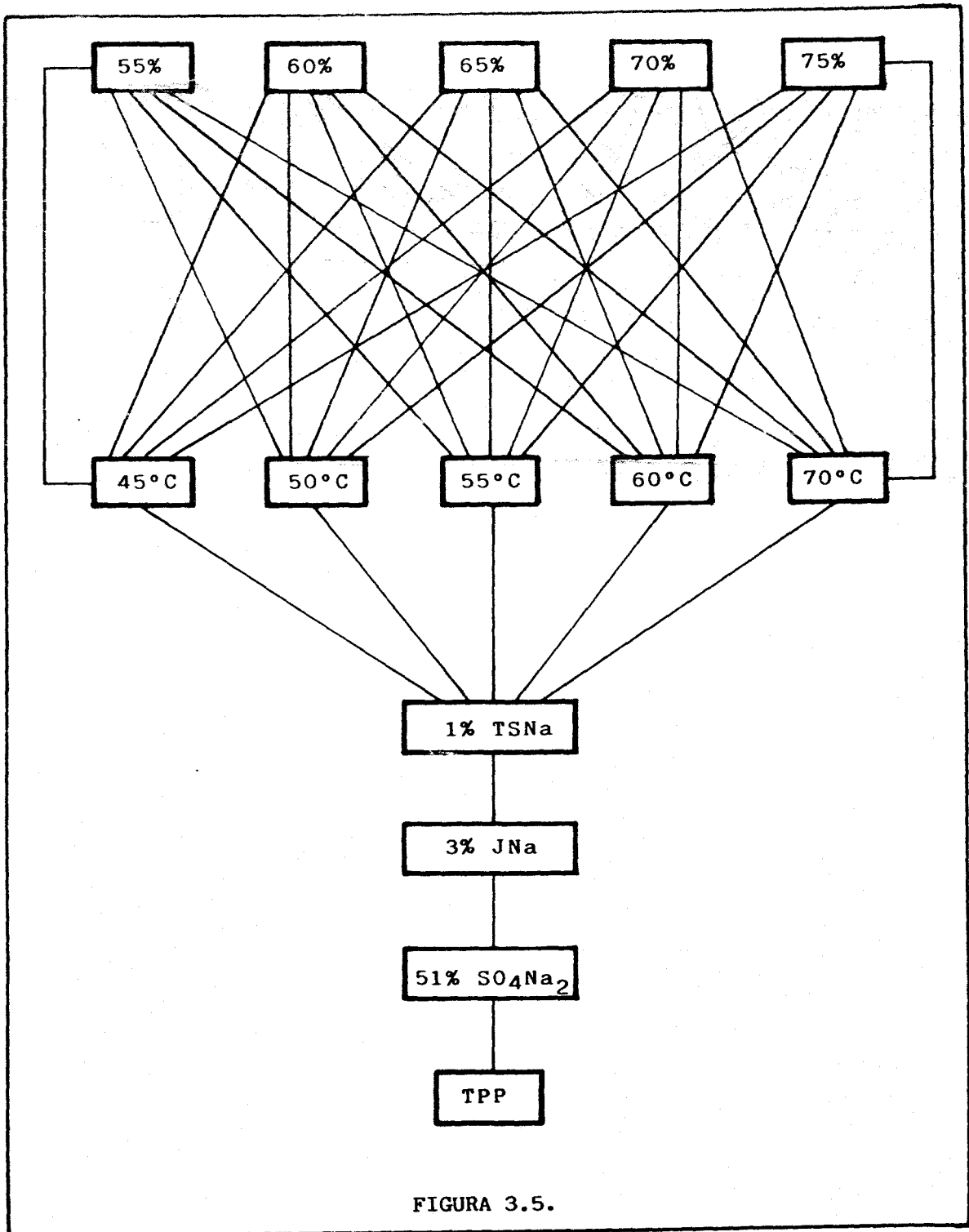
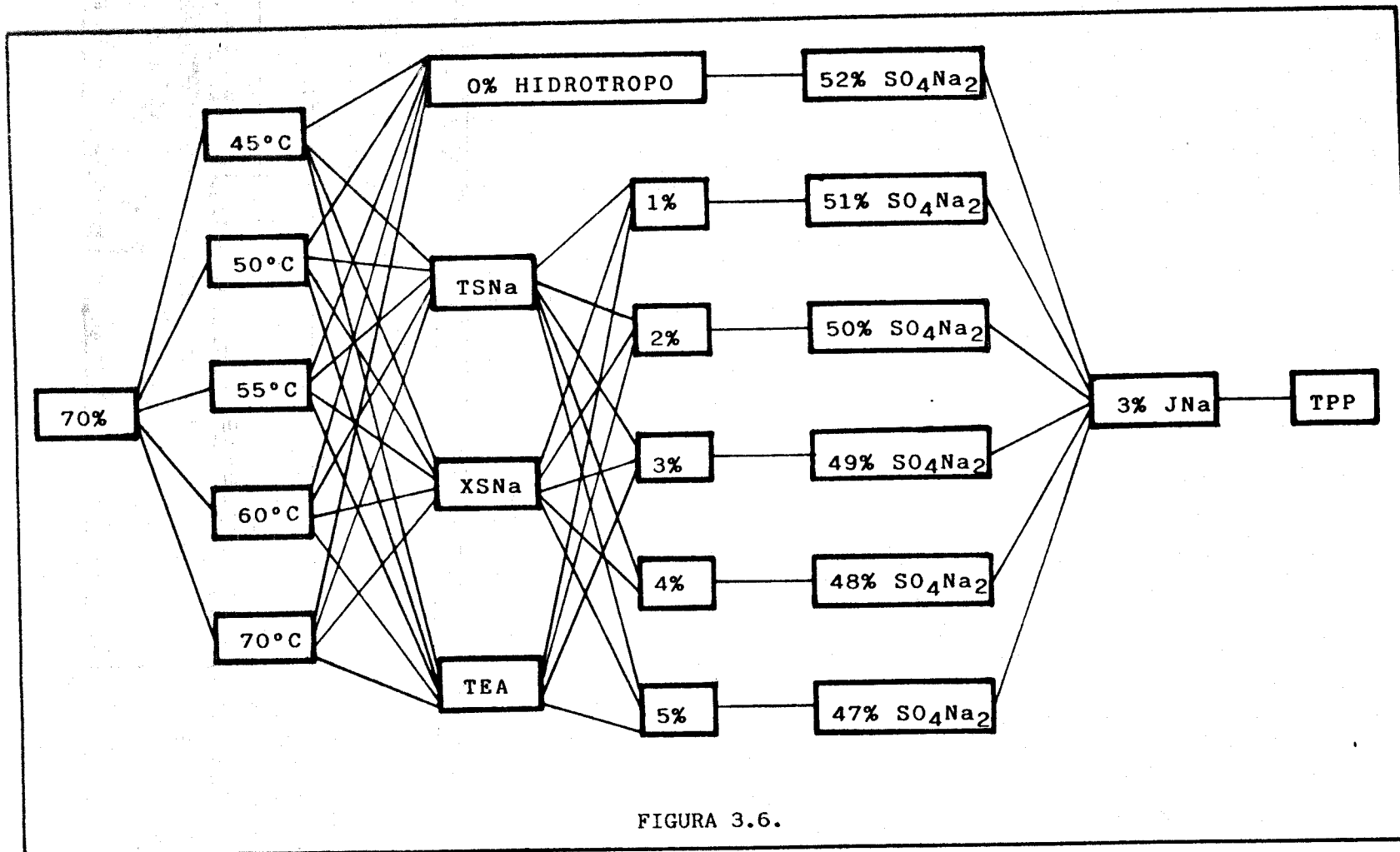


FIGURA 3.5.



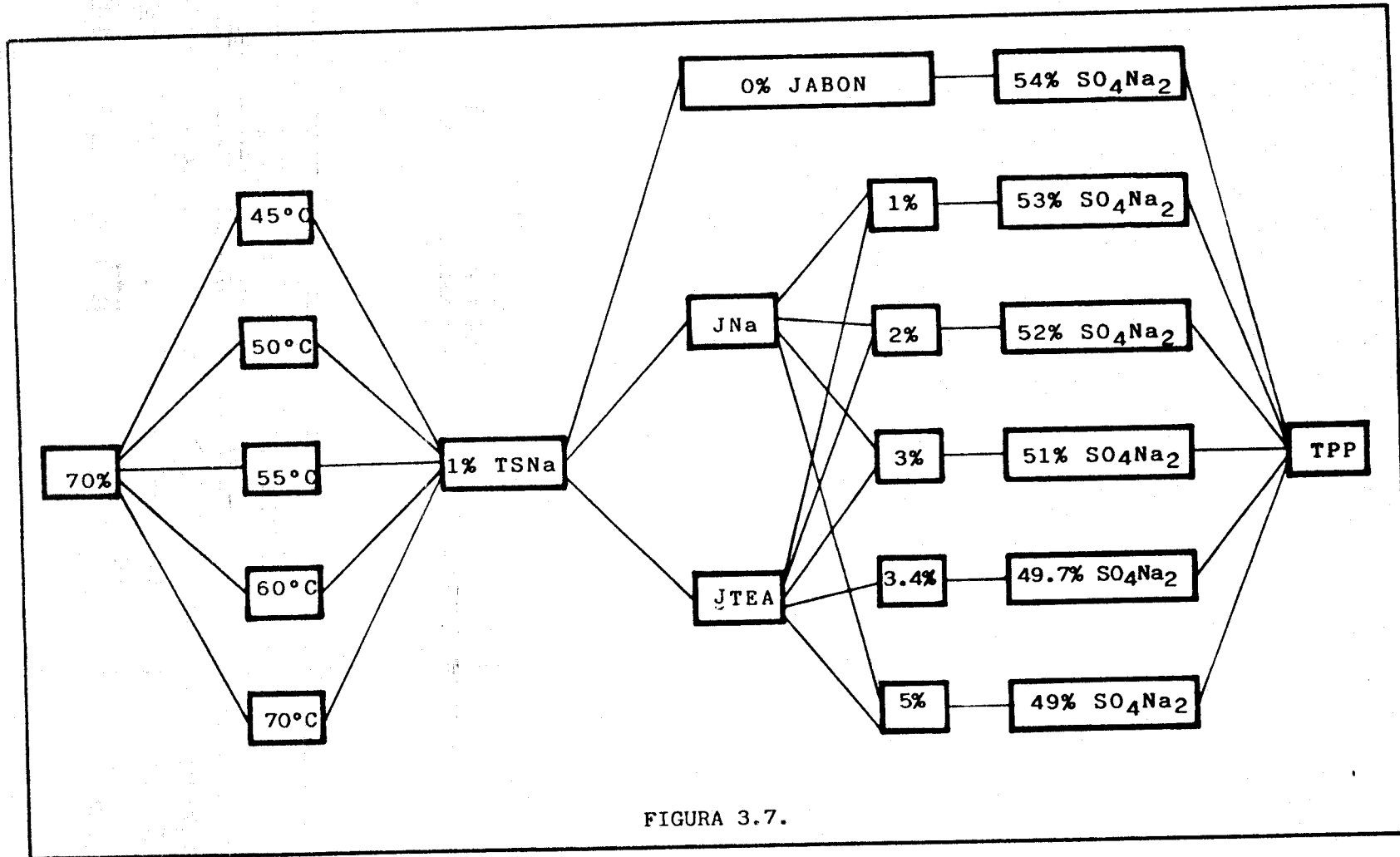


FIGURA 3.7.

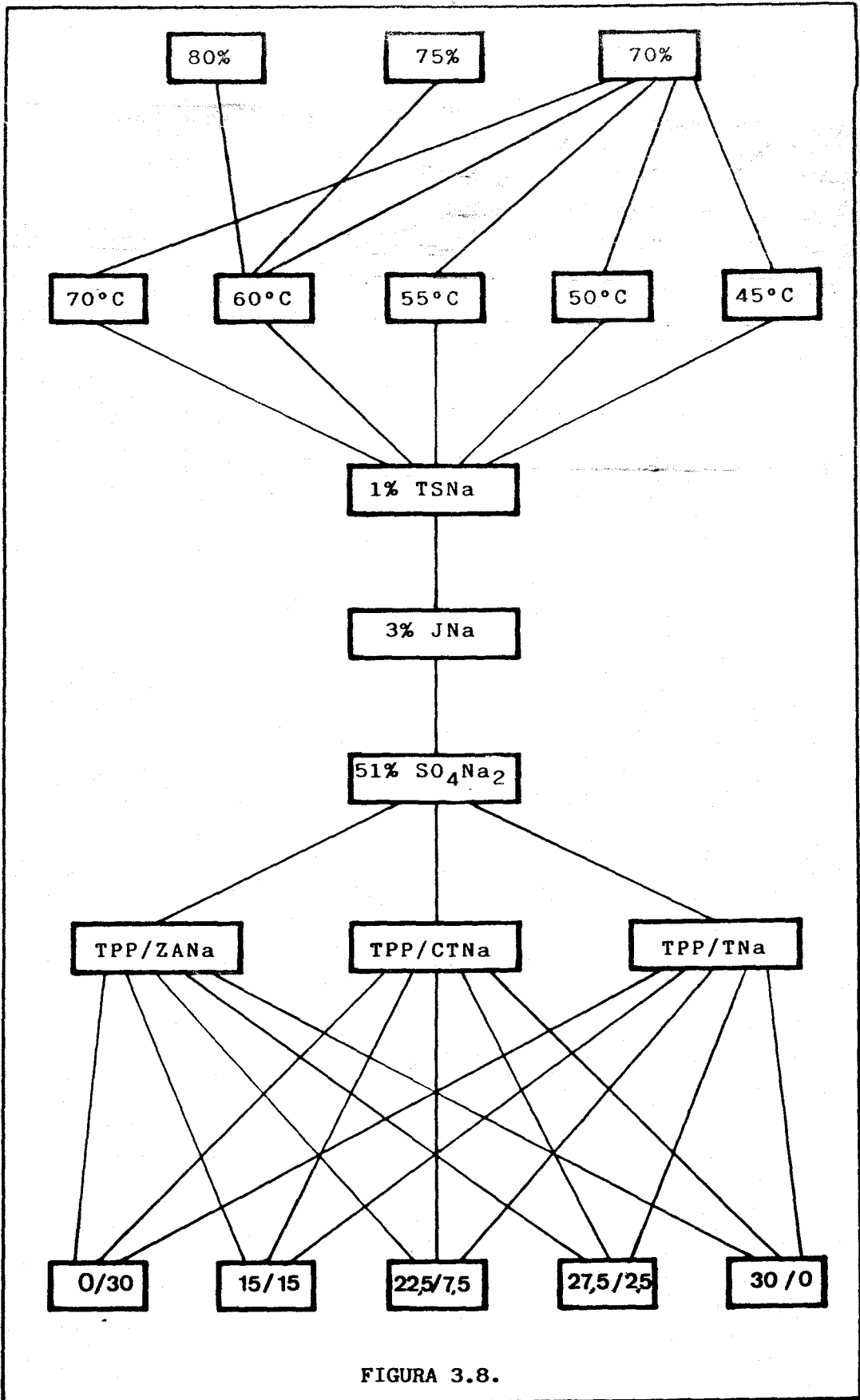


FIGURA 3.8.



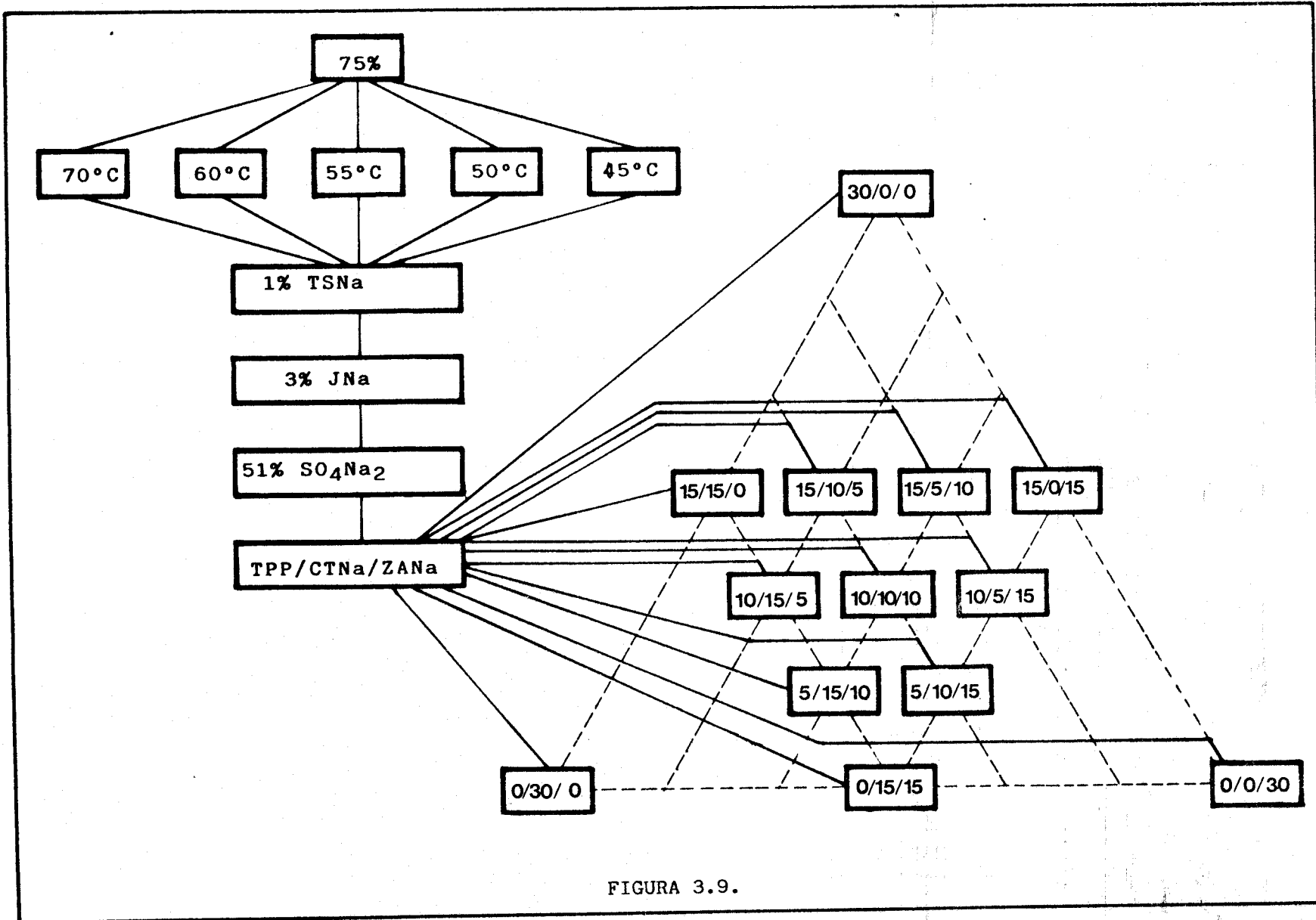


FIGURA 3.9.

### 3.3. METODO EXPERIMENTAL.

#### 3.3.1. Dispositivo experimental.

Las experiencias se han realizado en un plastógrafo, de la marca Brabender, modelo PL 3S, dispositivo que puede desempeñar las siguientes funciones:

- (a) Permite la realización de medidas reológicas en continuo.
- (b) Proporciona una agitación suficiente para conseguir una mezcla íntima de los componentes de la pasta, evitando así su separación en distintas fases.
- (c) Actúa en un rango tal de valores del par de torsión que permite la realización de experiencias con muestras tan consistentes como las pastas estudiadas, así como la detección de las variaciones de consistencia reológica producidas durante la hidratación del TPP.

El plastógrafo es una modificación realizada para la industria química del farinógrafo, desarrollado a principios de la década de los 30 en Alemania por C.W. Brabender para el estudio de las propiedades de mezclado de las masas de harina (99-100). En esencia, el plastógrafo Brabender es un mezclador interno, que somete a las muestras a un ensayo dinámico, bajo condiciones de temperatura y cizalla similares a las de un equipo de producción. Al permitir el seguimiento de los cambios de estructura en el transcurso del ensayo, ha llegado a ser un aparato básico para el estudio del control de proceso de muchos materiales, tales como pastas cerámicas, explosivos, detergentes, grasas, harinas y, sobre todo, plásticos.

El aparato mide el par de torsión del producto ensayado en condiciones definidas de: temperatura, cuyo control se efectúa mediante una sonda introducida en la muestra; velocidad angular, que es la variable preseleccionada; y tiempo. Para dicha medida

se dispone de un registrador de par de torsión y otro de temperatura.

El plastógrafo Brabender, mostrado en la Figura 3.10, está compuesto, como la generalidad de los reómetros de par de torsión, por cinco partes fundamentales:

1. Mezclador.
2. Motor eléctrico provisto de engranaje para mover las paletas.
3. Sistema de palancas, con tres cambios de sensibilidad.
4. Sistema de balanza para medida del par de torsión.
5. Dispositivo registrador.

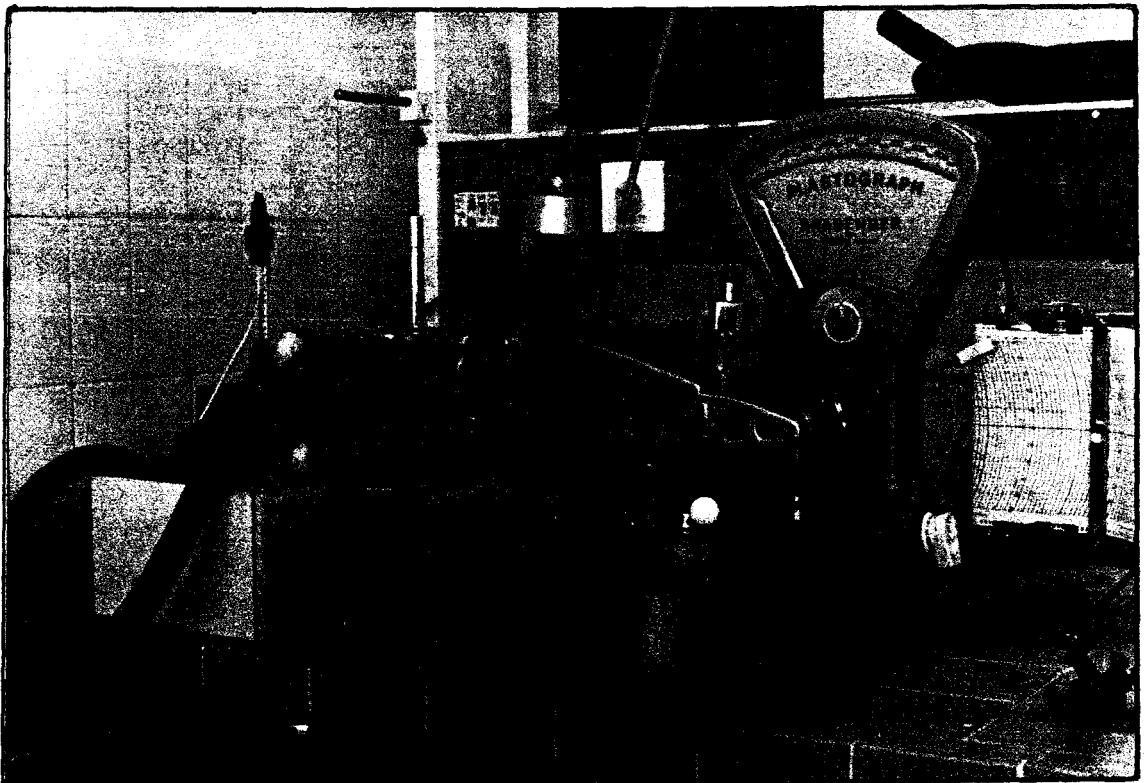
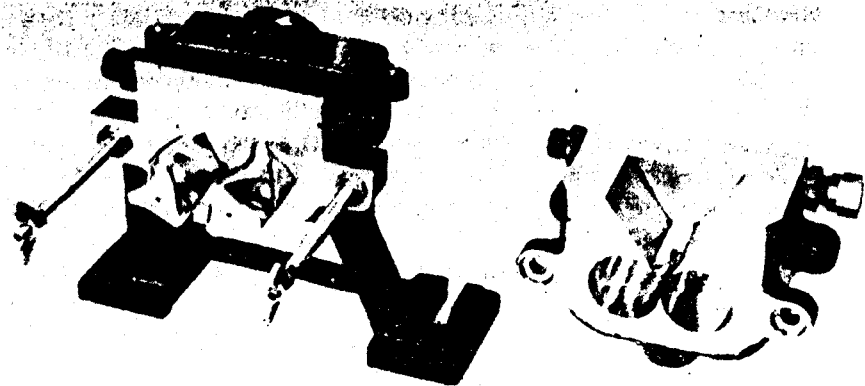
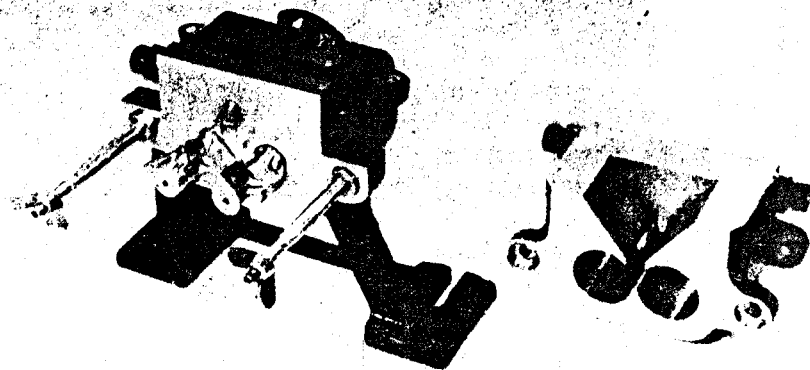


FIGURA 3.10. Plastógrafo Brabender.

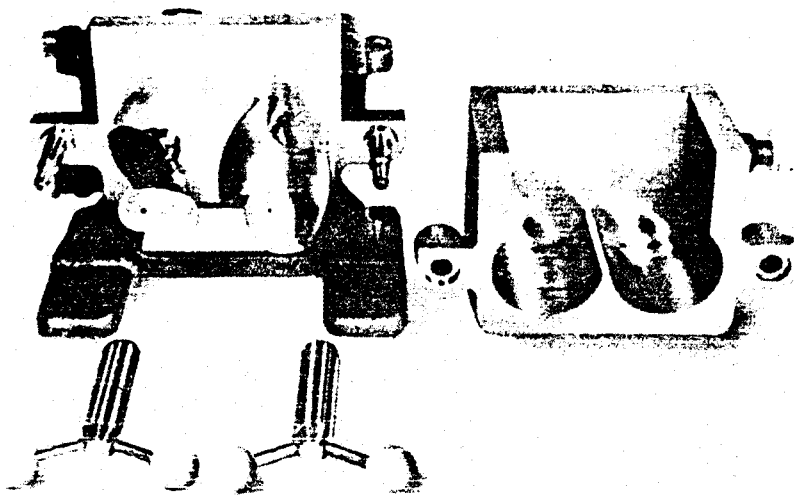
El mezclador consiste en una cámara con forma de ocho similar a las que aparecen en la Figura 3.11a y c, en cuyo interior existe un juego de dos rotores de forma sigmoidal, (Figura 3.11b), uno



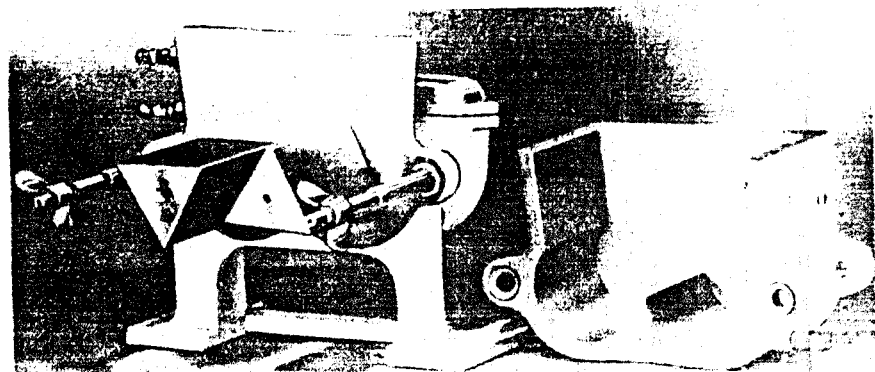
(a)



(c)



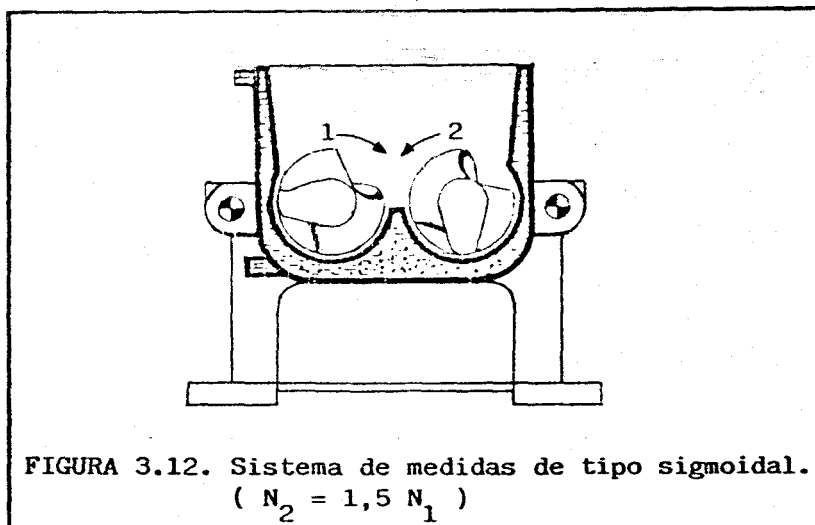
(b)



(d)

**FIGURA 3.11. Sistemas de medidas para el plastógrafo Brabender: (a) de rodillo; (b) sigmoidal; (c) tipo Bambury; (d) en forma de delta.**

de los cuales está acoplado directamente al motor, mientras que el segundo está guiado por un mecanismo de engranajes tal que su rotación se produce en sentido contrario y a una velocidad angular  $3/2$  superior a la del rotor conectado directamente al motor. Mediante un tacómetro instalado en el equipo se mide el número de revoluciones por minuto correspondiente al primer rotor,  $N_1$  (rpm), que como se observa en la Figura 3.12 es el de menor velocidad.



El mezclador posee una doble pared por cuyo interior se hace circular agua desde un criostato, marca Hetofrig, con exactitud de  $0,2^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ), regulado mediante una sonda termométrica marca Crison, modelo Thermometer 620/3, con sensibilidad de  $0,1^{\circ}\text{C}$  e introducida en la muestra, lo cual permite mantener condiciones isotérmicas en la pasta durante cada experiencia. Para el control de la temperatura durante el tiempo total de cada ensayo se ha dispuesto de un registrador marca Crison modelo Linear 1200. La temperatura, en las condiciones de estudio, puede variar con el tiempo como consecuencia del calor desprendido durante la hidratación del TPP y debido a la disipación de energía viscosa con la velocidad de agitación. Hay que señalar que durante la hidratación, aunque solo en determinadas experiencias, no ha sido posible operar en las condiciones de isotermia deseadas. Si ha sido posible, no obstante, obviar los cambios térmicos producidos en las experiencias realizadas en cizalla estacionaria; aunque para ello es necesario que transcurra un cierto tiempo después de

la preselección de cada velocidad angular, ajustando el termostato, hasta conseguir mantener la temperatura deseada. Este ajuste ha requerido naturalmente un tiempo mayor para las velocidades angulares más altas.

Las paletas de mezclado son movidas por un motor síncrono provisto de un engranaje de reducción, cuyo árbol va conectado al mezclador mediante un acoplamiento elástico, y cuyo estátor o carcasa tiene libre movimiento de rotación sobre el eje. El par de fuerzas creado por la resistencia de la pasta en estudio al movimiento de las paletas del mezclador, provoca una reacción en la caja del motor que tiende a hacerla girar en sentido contrario. Esta reacción se transmite de la caja del motor a la balanza por medio de un sistema de palancas provistas de cuchillas de acero especial apoyadas sobre asientos pulimentados, de forma que todo frotamiento queda prácticamente eliminado.

Para evitar una oscilación brusca del sistema de palancas, y por consiguiente del registro, el sistema de palancas está unido a un amortiguador de glicerina, en el cual está sumergido un pistón.

La consistencia se mide en la balanza de lectura directa, observando el desplazamiento de la aguja sobre una escala dividida en 1.000 unidades. Empleando la posición de menor sensibilidad, el valor 1.000 de la escala corresponde a un par de 1.000  $g_f.m$ , en la posición media a 500  $g_f.m$  y en la posición de máxima sensibilidad a 200  $g_f.m$ , a la que han sido efectuadas la gran mayoría de las medidas.

El sistema de palancas, al mismo tiempo que actúa sobre la balanza, lo hace sobre un sistema registrador que dibuja el diagrama sobre un papel calibrado de 0 a 1.000 unidades, lo cual permite realizar medidas en continuo. Este dispositivo registrador es accionado por un reloj síncrono, que se pone en marcha y se detiene automáticamente al accionar el interruptor principal del plastógrafo. El papel se mueve a razón de un

centímetro por minuto.

### 3.3.2. Calibrado del plastógrafo.

Según se ha mencionado en el apartado 2.5.3. el complejo movimiento de cizalla al que se somete la muestra, como consecuencia de la complicada geometría del sistema de medida, dificulta la interpretación reológica de los datos obtenidos en un reómetro de par de torsión como el plastógrafo Brabender. De esta forma, aunque las representaciones del par de torsión frente a la velocidad angular que se obtienen en este reómetro constituyen un índice de la consistencia del material, ya que se puede suponer que las fuerzas de cizalla son el factor dominante de la medida del par de torsión, existen grandes problemas para transformar estos valores en unidades reológicas absolutas. A pesar de ello, se han desarrollado métodos analíticos aproximados para el cálculo de la distribución de la velocidad de cizalla dentro de la cámara de mezclado para fluidos newtonianos (192) y fluidos que se ajustan al modelo potencial (190, 193-195). Para aplicar alguno de estos métodos a las determinaciones en cizalla estacionaria es preciso realizar previamente un calibrado del reómetro en el que va a calcularse el denominado radio equivalente del sistema. En el presente trabajo se utiliza un procedimiento que, en base a los supuestos establecidos por Laguna y colaboradores (190, 195), permite el calibrado y la obtención en cizalla estacionaria de datos reológicos absolutos en el Plastógrafo Brabender.

La adecuación del método a los resultados experimentales puede contrastarse con los datos obtenidos en un viscosímetro de caída de bola por tubo inclinado, para comportamiento newtoniano, y con un viscosímetro rotatorio para comportamiento newtoniano y no-newtoniano. El viscosímetro rotatorio utilizado ha sido un Rotovisco, modelo RV-3, de la firma Haake, usándose como sistemas sensores uno de campana cilíndrica "NV" y otro de cilindros coaxiales "SV-I", según las características reológicas del fluido.

### 3.3.2.1. Fluido de comportamiento newtoniano.

El análisis de los datos reológicos obtenidos en un reómetro de par de torsión se simplifica cuando el fluido posee un comportamiento newtoniano. Esta circunstancia puede ser utilizada para la obtención del radio equivalente o efectivo del cilindro imaginario que rota en el interior del sistema sensor, dado que la viscosidad dinámica del fluido en el hueco de medida no depende de su posición relativa en dicho espacio. La viscosidad dinámica del fluido " $\mu$ " puede expresarse mediante la ecuación de Newton, [2.1], como una relación entre esfuerzo cortante,  $\tau$ , y velocidad de cizalla,  $\dot{\gamma}$ , o bien mediante la ecuación de Margules, [2.31], en función del par de torsión,  $M$ , y de su correspondiente velocidad angular,  $\Omega$ . Esta ecuación puede expresarse en la siguiente forma:

$$\mu = K' M/\Omega \quad [3.1]$$

siendo  $K'$  una constante que depende de las características geométricas del sistema de medidas:

$$K' = (1/R_D^2 - 1/R_C^2)/(4\pi h) \quad [3.2]$$

Si se establece una analogía entre el reómetro de par de torsión y dos viscosímetros rotatorios adyacentes, designando por los subíndices 1 y 2 a los rotores que giran a menor y mayor velocidad, respectivamente, el par de torsión total será:

$$M_T = M_1 + M_2 \quad [3.3]$$

y puesto que la relación de velocidades angulares es de 3/2, según se citó anteriormente, los pares de torsión estarán en la misma relación:

$$M_2 = 1,5 M_1$$



de donde resulta:

$$M_T = M_1 + 1,5 M_1 = 2,5 M_1 \quad [3.4]$$

Si ahora la ecuación [3.1] es aplicada al viscosímetro 1, y teniendo en cuenta que los datos que aporta el reómetro son  $M_T$  y  $\Omega_1$ , se obtiene:

$$\mu = K' M_1 / \Omega_1 = K' 0,4 M_T / \Omega_1 \quad [3.5]$$

Así pues, si se opera en un reómetro de par de torsión con un fluido de viscosidad dinámica conocida, es posible calcular el radio equivalente del sistema sensor a partir de los datos experimentales obtenidos en el mismo. Puesto que el radio externo,  $R_C$ , de la cabeza de medida y la longitud del rotor,  $h$ , son datos disponibles, la sustitución de  $K'$  deducida de la ecuación [3.5] en la ecuación [3.2] hace posible la obtención del radio del cilindro interno,  $R_D$ , o radio equivalente del reómetro.

Para la realización del citado cálculo se ha utilizado glicerina de calidad purísima. Las viscosidades dinámicas a 10°C, medidas en viscosímetros de bola y rotatorio, utilizándose un sistema sensor de campana cilíndrica "NV", han sido 3,34 Pa.s y 3,36 Pa.s, respectivamente. Con el mismo producto e idéntica temperatura se han realizado experiencias en el Plastógrafo Brabender usándose las sensibilidades mínima ( $M_T$ ), media ( $M_T/2,5$ ), y máxima ( $M_T/5$ ). Los resultados obtenidos se representan en la Figura 3.13.

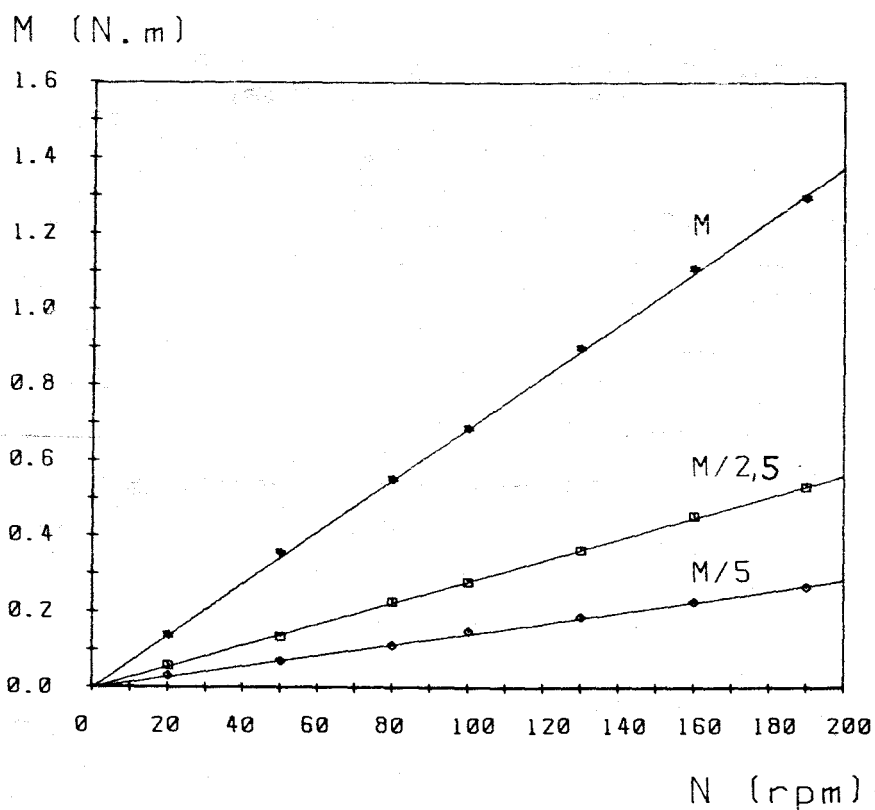


FIGURA 3.13.

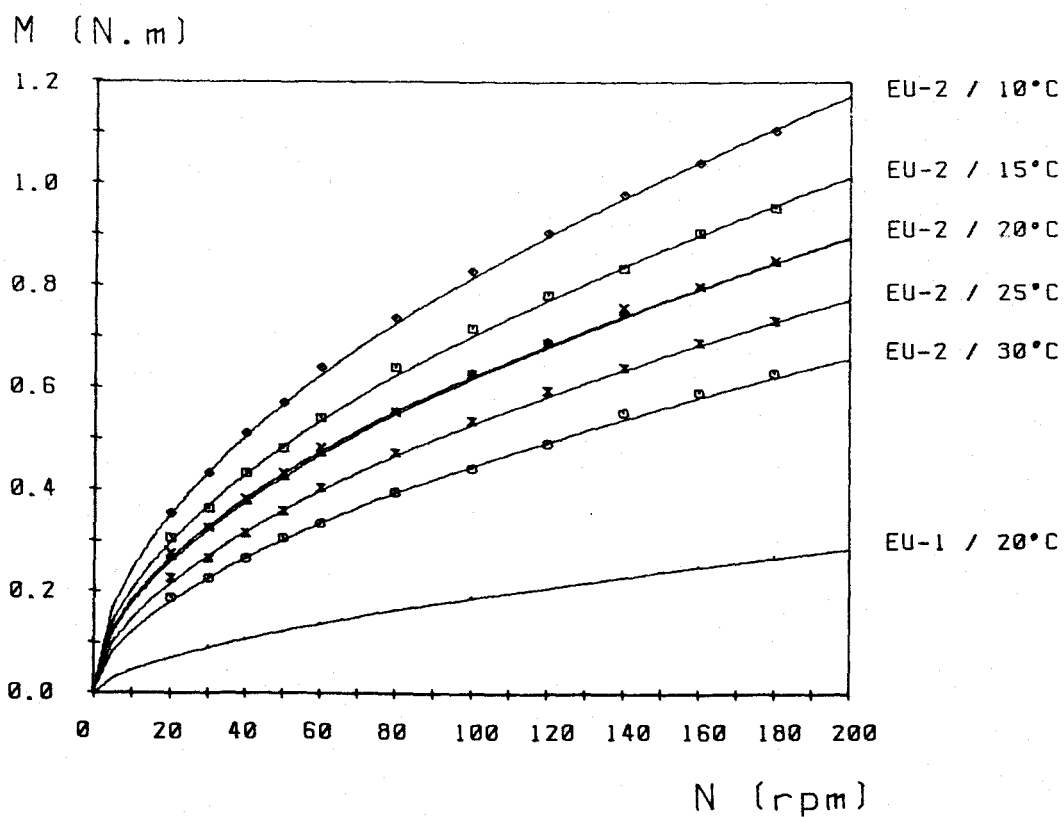


FIGURA 3.14.

El valor medio del par de torsión total correspondiente a una velocidad angular de  $\Omega_1 = 10 \text{ s}^{-1}$  ( $N_1 = 95,5 \text{ rpm}$ ) deducido de la Figura 3.5 es de  $M(10) = 664,1 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}$ . En la Tabla 3.2. se presentan los valores de la constante  $K'$ , obtenida por aplicación de la ecuación [3.5], y de las dimensiones del sistema de medida  $R_C$  y  $h$ , así como del radio equivalente del reómetro estimado a partir de estos parámetros mediante la ecuación [3.2] y de la relación de radios,  $a = R_D/R_C$ .

TABLA 3.2. Parámetros característicos del Plastógrafo Brabender.

$K'$	125,6	$\text{m}^{-3}$
$R_C$	$3,39 \cdot 10^{-2}$	m
$h$	$8,50 \cdot 10^{-2}$	m
$R_D$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	m
$a$	0,93	

Como puede observarse en la Tabla 3.3 el valor de  $a$  resulta similar al de muchos sistemas sensores de viscosímetros rotatorios comerciales y de reómetros de par de torsión para los que ha sido preciso determinar un radio equivalente mediante calibrado.

### 3.3.2.2. Fluido pseudoplástico ajustable al modelo de Ostwald-de Waele.

En este caso, el tratamiento resulta más complejo debido a la variación de la viscosidad aparente en el hueco de medida en función de la distancia al rotor.

Puesto que los datos de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla se ajustan al modelo potencial (ecuación [2.2]) puede

establecerse, así mismo, una ecuación potencial entre el par de torsión y la velocidad angular para cada rotor:

$$M_1 = C_0 \Omega_1^m$$

$$M_2 = C_0 \Omega_2^m$$

además puesto que  $\Omega_2 = 1,5 \Omega_1$ , se cumple:

$$M_2 = C_0 (1,5 \Omega_1)^m$$

de donde se deduce que:

$$M_2 = 1,5^m M_1$$

y consiguientemente, al cumplirse la ecuación [3.3], la relación entre  $M_T$  y  $M_1$  para el modelo potencial, quedará de la forma:

$$M_T = (1 + 1,5^m) M_1 \quad [3.6]$$

Por otra parte, la expresión que relaciona  $\Omega$  con  $M$  para el modelo potencial, que fue deducida en el apartado 2.5.2.2. (ecuación [2.34]), puede corregirse para adaptarla al plastógrafo. Así, para el rotor 1:

$$\Omega_1 = (m/2) (M_1/2\pi h K')^{1/m} [(1/R_D)^{2/m} - (1/R_C)^{2/m}]$$

y si se expresa en función de  $M_T$ :

$$\Omega_1 = (m/2) [M_T/(2\pi h K' (1 + 1,5^m))]^{1/m} [(1/R_D)^{2/m} - (1/R_C)^{2/m}]$$

donde puede despejarse  $M_T$  para obtener la siguiente ecuación:

$$M_T = C(m) K' \Omega_1^m \quad [3.7]$$

siendo  $C(m)$  una función exclusiva de las características geométricas del sistema de medidas y del valor del índice de

flujo del material en las condiciones de medida. Dicha función viene expresada de la siguiente forma:

$$C(m) = [2\pi h R_b^2 (1,5^m + 1) / (m^m (1 - a^2/m)m)] 2^m \quad [3.8]$$

La ecuación [3.7] es idéntica a la propuesta por otros investigadores (193-195), independientemente del tratamiento analítico utilizado para la consecución de los datos reológicos a partir de las variables medidas en un reómetro de par de torsión. Sin embargo, salvo en el tratamiento de Laguna y Arroyo (195), la expresión de  $C(n)$  difiere en mayor o menor medida de la presentada en la ecuación [3.8]. A continuación se expondrán estas expresiones para los tratamientos existentes en la bibliografía, cuya adecuación a los resultados experimentales obtenidos en el calibrado del aparato va a ser analizada posteriormente.

\* Tratamiento de Blyler y Daane (193):

$$C(m) = 2\pi h R_b^2 (1,5^m + 1) [(b+1)/(m+b+1)] [(K_1^{m+b+1} - K_2^{m+b+1}) / (K_1^{b+1} - K_2^{b+1})] \quad [3.9]$$

donde el parámetro  $b$  es una constante relacionada con la función de distribución de la velocidad de cizalla y  $K_1$  y  $K_2$  son parámetros dependientes del índice de flujo, que definen el intervalo de velocidades de cizalla en el hueco de medida de cada cámara cilíndrica.

\* Tratamiento de Lee y Purdon (194):

$$C(m) = [2\pi h R_b^2 2,5^{m+1} / (m^m (1 - a^2/m)m)] x^m \quad [3.10]$$

en esta ecuación  $x$  es una constante del aparato que interviene en la expresión que relaciona  $\dot{\gamma}$  con  $\Omega$ .

Para comprobar la validez de los tratamientos presentados fueron realizadas varias experiencias en el plastógrafo Brabender

descrito con anterioridad. Tales experiencias se efectuaron en condiciones isotérmicas con suspensiones acuosas de carboximetilcelulosa a concentraciones de 6; 9,5 y 10%, que se designarán con las siglas EU-1, EU-2 y EU-3, respectivamente.

Los resultados obtenidos para las variaciones del par de torsión total,  $M_T$ , frente al número de revoluciones,  $N_1$  (rpm), se han representado en la Figura 3.14. Dichas variaciones se ajustan en todos los casos a una ecuación de tipo potencial con la velocidad angular del rotor que gira más lentamente,  $\Omega_1$  ( $s^{-1}$ ):

$$M_T = \alpha \Omega_1^m \quad [3.11]$$

Los parámetros de esta ecuación, así como su ajuste a los resultados experimentales, expresado por el porcentaje de la varianza no justificada por la regresión (VNJ), se presentan para cada temperatura de medida en la Tabla 3.4. Dicho ajuste puede considerarse satisfactorio puesto que el valor de VNJ es en todos los casos inferior a 0,20%. Esta ecuación potencial es además similar a la ecuación [3.7], donde:

$$\alpha = C(m) K'$$

Por consiguiente, una vez conocido el valor del índice de flujo,  $n$ , puede calcularse  $C(m)$  mediante la ecuación [3.8], puesto que el radio equivalente ha sido previamente calculado y las dimensiones características del sistema sensor son conocidas, y finalmente puede obtenerse el índice de consistencia de cada muestra, cuyos valores se incluyen también en la Tabla 3.4.

TABLA 3.4. Resultados obtenidos en el Plastógrafo Brabender.

SISTEMA	T(°C)	$\alpha \cdot 10^3$	m	VNJ(%)	C(m) $\cdot 10^3$	k'
Glicerina	10	---	1,0	---	19,0	---
EU-1	20	44,7	0,61	0,13	6,30	7,09
EU-2	10	240	0,52	0,06	4,92	48,8
EU-2	15	202	0,53	0,14	5,05	40,0
EU-2	20	175	0,54	0,08	5,14	34,0
EU-2	25	145	0,55	0,19	5,35	27,0
EU-2	30	120	0,56	0,12	5,49	21,9
EU-3	20	181	0,52	0,13	4,97	36,5

VNJ (%): Varianza no justificada:  $100(1 - r^2) \cdot (N - 1) / (N - 2)$ ,  
(r: coeficiente de regresión lineal; N: número de datos).

Los parámetros m y k' del modelo potencial obtenidos a partir de las experiencias en el reómetros de par de torsión, según el procedimiento descrito, pueden ser contrastados con los valores de ambos índices deducidos de las experiencias de un reómetro calibrado de geometría sencilla. Para ello se han realizado las mismas medidas en cizalla estacionaria en el viscosímetro rotatorio RV-3, utilizándose un sistema sensor SV-I.

Los resultados obtenidos se ajustan, satisfactoriamente, al modelo de Ostwald-de Waele, ya que en todos los casos VNJ se mantiene con valores inferiores al 0,34%, como puede observarse en la Tabla 3.5.

TABLA 3.5. Resultados obtenidos en el Rotovisco RV-3.

SISTEMA	T(·C)	m	K'	VNJ(%)
Glicerina	10	1,0		
EU-1	20	0,65	7,47	0,33
EU-2	10	0,53	47,0	0,11
EU-2	15	0,54	35,8	0,02
EU-2	20	0,53	34,4	0,04
EU-2	25	0,56	26,9	0,08
EU-2	30	0,59	20,8	0,04
EU-3	20	0,55	38,7	0,06

A partir de los valores de las Tablas 3.4 y 3.5 se han calculado los coeficientes de variación del índice de consistencia y del índice de flujo al utilizar uno u otro reómetro. Dicho coeficiente de variación vendrá definido, para cada muestra, como el cociente entre la desviación típica de la medida en uno y otro reómetro y su media aritmética. Admitiendo una distribución normal, puede afirmarse que en el 95% de los casos el coeficiente de variación del parámetro  $k'$  calculado para ambos reómetros es inferior al 4%. Para el mismo grado de confianza el coeficiente de variación del índice  $m$  resulta inferior al 2%.

Por otro lado, conocido el índice de consistencia del sistema a partir de las experiencias realizadas en el viscosímetro rotatorio, es posible establecer una comparación entre el radio equivalente del reómetro obtenido en el apartado 3.2.2.1 (Tabla 3.2) y el que se deduce a partir del método descrito, haciendo uso de las ecuaciones [3.7] y [3.8]. Para este cálculo se ha escogido un valor del par de torsión total correspondiente a una



velocidad angular de  $10 \text{ s}^{-1}$ . El coeficiente de variación entre ambos valores del radio equivalente es inferior en el 95% de los casos al 0,6%.

Finalmente, y puesto que  $C(m)$  puede ser calculado mediante la ecuación [3.8], se establece una comparación con los valores experimentales de dicho parámetro que se obtienen tras aplicar la ecuación [3.7], utilizando los datos del índice de consistencia,  $K'$ , obtenidos en el viscosímetro rotatorio. La concordancia entre los valores mencionados puede ser observada en la Figura 3.15 que, en consecuencia, puede ser utilizada para la estimación directa del índice de consistencia.

Por consiguiente, y dada la buena aproximación a los resultados experimentales, el presente método puede ser utilizado para la obtención directa de unidades reológicas absolutas a partir de los registros del plastógrafo, siempre que dichos registros puedan ajustarse a una ecuación potencial. Este método resulta además simple de aplicar, pues tan solo precisa el cálculo previo del radio equivalente del reómetro, que puede realizarse, como se ha citado anteriormente, mediante un simple calibrado del aparato utilizando un fluido newtoniano.

A continuación, se ha considerado conveniente establecer una comparación entre el procedimiento descrito previamente y otros tratamientos propuestos por diferentes autores.

\* Tratamiento de Lee y Purdon (194).

La utilización de la ecuación general [3.7] para la determinación directa de los parámetros reológicos en un reómetro de par de torsión no es en este caso posible, ya que para el cálculo del parámetro  $C(m)$  de dicha ecuación, que fue expresado por estos autores según la ecuación [3.10], es preciso obtener previamente el valor del parámetro  $x$ .

Para ello es obligado utilizar los datos obtenidos en otro reómetro de geometría simple. El citado parámetro es, según los

autores, función de la geometría del sistema sensor y, aunque según las experiencias realizadas en la presente investigación, resulta ser además función del índice de flujo del material, como puede observarse en la Figura 3.16. La línea continua corresponde a la variación de  $x(m)$  con el índice de flujo, que se deduce de la aplicación de las ecuaciones [3.8] y [3.10].

En esta misma figura se incluyen los valores de  $x(m)$  obtenidos a partir de las experiencias realizadas en el Rotovisco RV-3 y en el plastógrafo. Con el primer reómetro se determinan los valores de  $k'$  y  $m$  y con el segundo, tras la aplicación de la ecuación [3.7], se calcula  $C(m)$ .

Este tratamiento podría utilizarse sustituyendo el valor de  $X(m)$ , deducido a partir de la Figura 3.16, en la ecuación [3.10], pero el error que se cometería con la aplicación del mismo sería mayor que con el método anterior, que además es de utilización más simple. Así, el coeficiente de variación del parámetro  $X(m)$  para el 95% de los casos es menor o igual al 6.5%.

\* Tratamiento de Blyler y Daane (193).

La expresión de  $C(m)$  deducida por estos autores resulta aún más compleja y en consecuencia precisa de un calibrado del reómetro mucho más extenso y un cálculo mucho más laborioso. Así, puede observarse que en la ecuación [3.9] son tres los parámetros,  $b$ ,  $k_1$  y  $k_2$ , que habría que determinar antes de poder convertir los resultados de un reómetro de par de torsión en unidades reológicas absolutas.

Dentro del intervalo de valores experimentales de  $n$ , obtenidos en el presente estudio, se ha intentado encontrar los valores de los parámetros  $b$ ,  $k_1$  y  $k_2$  que minimizan el coeficiente de variación del índice de consistencia obtenido en ambos reómetros. Los valores que cumplen esta condición, calculados mediante aproximaciones sucesivas, han sido:

$$b = 0,9; k_1 = 16,2 \text{ y } k_2 = 13,9$$

Estos parámetros pueden además ser englobados en un único término  $P$  cuya expresión es:

$$P = [(b + 1)/(m + b + 1)] [(k_1^{m+bv+1}) / (k_1^{b+1} - k_2^{b+1})]$$

Así, en la Figura 3.17 se representa la variación de  $P(m, b, k_1, k_2)$  con el índice de flujo. La línea continua corresponde a los valores de  $b, k_1$  y  $k_2$  anteriormente citados. También se incluyen en dicha gráfica los valores de  $P$  calculados mediante las ecuaciones [3.7] y [3.9] ya que a partir de las experiencias realizadas en el Rotovisco RV-3 se pueden calcular los índices de flujo y consistencia y a partir de los valores de  $M_T$  y  $\Omega_1$ , obtenidos en el plastógrafo, se calcula  $C(m)$ .

De la comparación de los valores de  $P$  obtenidos por ambos métodos se obtiene, en el 95% de los casos, un coeficiente de variación inferior al 3.5%. Este valor puede considerarse satisfactorio y por consiguiente el tratamiento conducirá a una aproximación suficientemente aceptable.

No obstante, ambos tratamientos, además de resultar más complejos, presentan un inconveniente con respecto al método descrito en primer lugar, ya que precisan el uso de un viscosímetro calibrado que permita la estimación de los parámetros relacionados con la geometría del sistema sensor y con el índice de flujo del fluido.

El calibrado del reómetro en estos casos consistiría en la utilización de un fluido newtoniano de viscosidad conocida para la determinación del radio equivalente y la utilización de uno o varios fluidos ajustables al modelo potencial cuyos índices de flujo y consistencia deben ser conocidos.

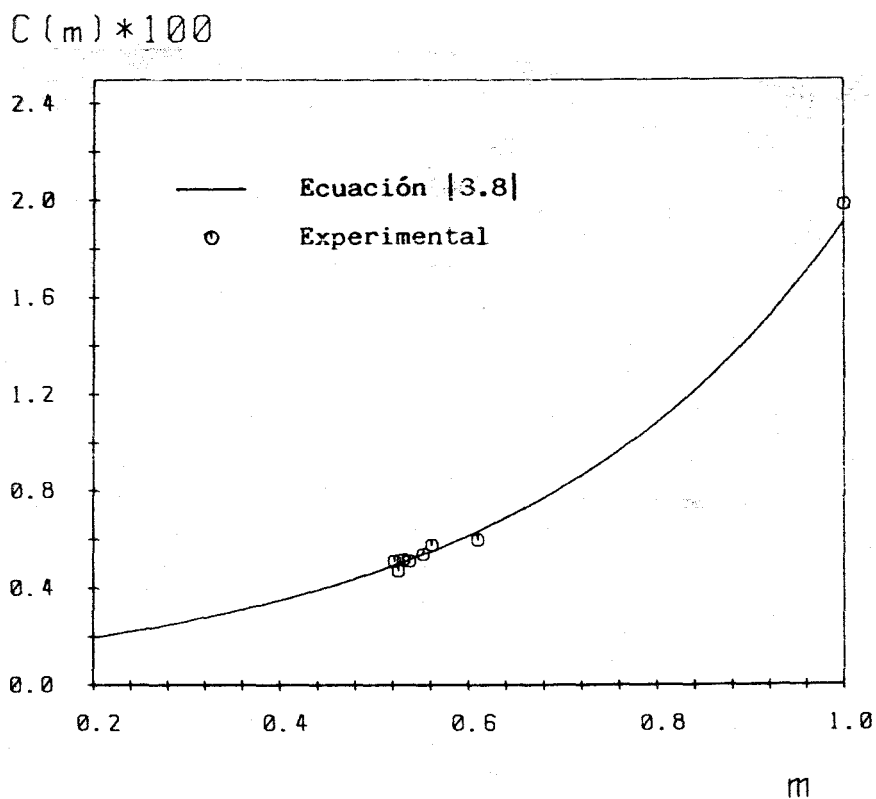


FIGURA 3.15.

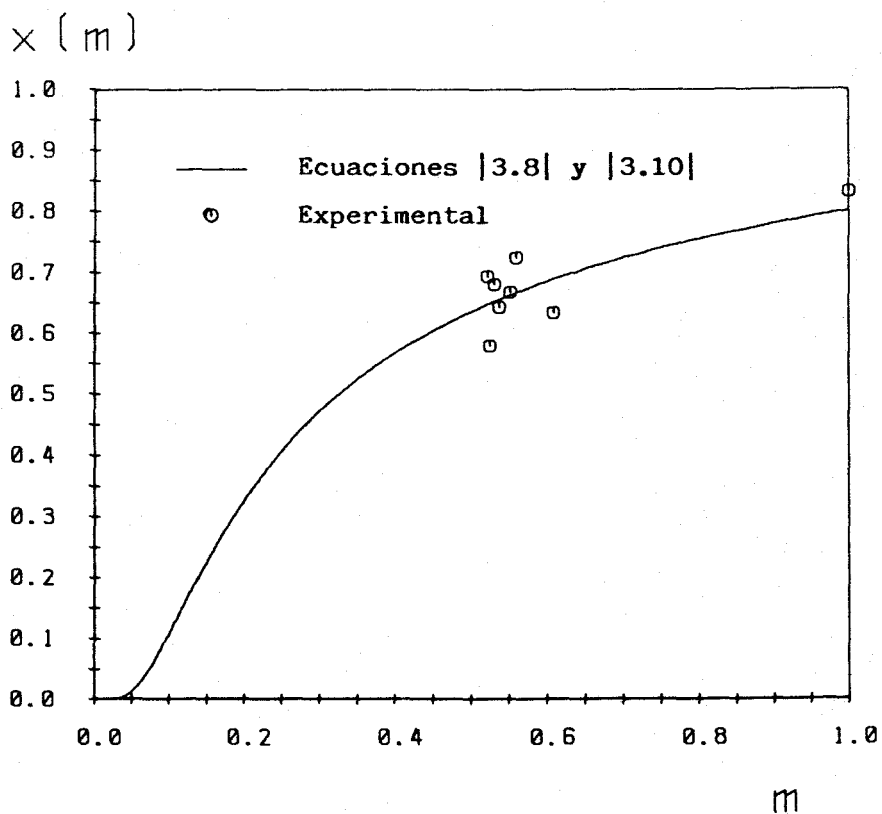


FIGURA 3.16.

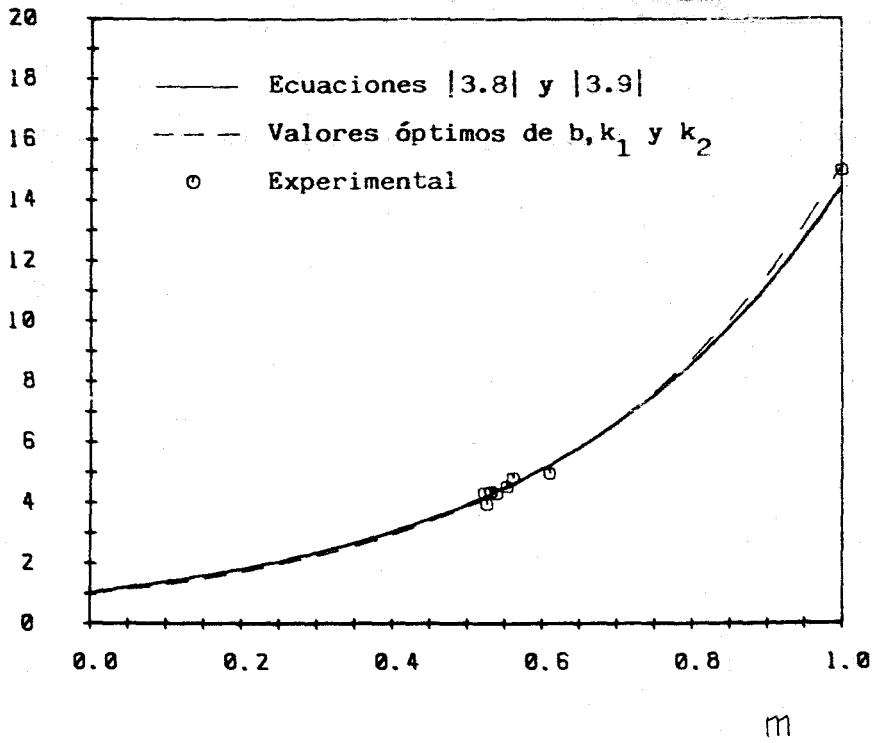
$$P(m, b, k_1, k_2)$$


FIGURA 3.17.

### 3.4. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

La caracterización reológica de los sistemas estudiados en cizalla estacionaria se ha realizado siguiendo un proceso de cálculo por el que se obtienen ajustes de los valores de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla a los modelos de Casson y Herschel-Bulkley. Para ello se parte de los registros obtenidos en el plastógrafo que corresponden a valores de par de torsión total  $M_T$  y de velocidad angular del rotor que gira a menor velocidad  $\Omega_1$ .

En primer lugar se correlacionan los resultados experimentales,  $M_T$  y  $\Omega_1$  según una ecuación potencial, como ya se indicó en el apartado 3.2.2.2. (ecuación [3.11]):

$$M_T = \alpha \Omega_1^m$$

donde  $m$  es igual al índice de flujo del modelo de Ostwald-de Waele. Esta correlación puede considerarse aceptable puesto que para el 95% de los resultados experimentales la varianza no justificada por la regresión, VNJ, es inferior al 3,5%, y en ningún caso es superior al 8,5%. Los valores más altos de VNJ, que además son los menos deseables, corresponden a las concentraciones superiores y a las temperaturas más bajas en los que los errores experimentales deben ser también más importantes.

Por otra parte, según la ecuación [3.6] es posible calcular  $M_1$  a partir de  $M_T$ :

$$M_1 = M_T / (1 + 1,5^m)$$

De esta forma será posible establecer relaciones entre  $M_1$  y  $\Omega_1$  o, mejor aún, entre  $\tau_1$  y  $\dot{\gamma}_1$  siempre que sea posible aplicar alguna de las aproximaciones que se han propuesto en la bibliografía para la estimación de  $\dot{\gamma}_1$  a partir de los valores de  $\Omega_1$ .

### 3.4.1. Cálculo de los parámetros del modelo de Casson.

Para la obtención de datos reológicos en materiales que presentan esfuerzo umbral es preciso saber si en el sistema sensor utilizado se produce el flujo de toda la muestra o por el contrario, existe una región adyacente a la pared estática que permanece inmóvil. Esto sucederá en el caso en que el esfuerzo no supere el valor del esfuerzo umbral en esa zona.

Puesto que, además, la relación entre el esfuerzo producido en el cilindro equivalente,  $r_D$ , y el que se produce en la pared del sistema,  $r_C$ , es igual al cuadrado de la relación de radios para que se produzca el flujo laminar de toda la muestra  $\Omega_C$  debe ser superior a  $r_0$ , es decir, se debe cumplir la condición siguiente (99):

$$r_1 > a^2 r_0$$

en cuyo caso puede aplicarse la aproximación de Steiner para el modelo de Casson (161):

$$(1+a)r_1^{1/2} = 2 r_{0C}^{1/2} + \mu_C^{1/2} (1+a) \dot{\gamma}_{N1}^{1/2} \quad [3.12]$$

donde  $r_1$  es el esfuerzo de cizalla correspondiente a la paleta 1,  $r_{0C}$  es el esfuerzo umbral de la ecuación de Casson,  $\mu_C$  es la viscosidad de Casson y  $\dot{\gamma}_{N1}$  es la velocidad de cizalla newtoniana correspondiente al rotor 1.

Como el valor de "a" para el plastógrafo utilizado es de 0,93 es lógico pensar que la condición anterior se cumple en las condiciones de medida, en las que  $\dot{\gamma}$  es siempre superior a 25  $s^{-1}$ . Efectivamente, si se utiliza el esfuerzo umbral calculado a partir del modelo de Casson, la condición requerida se cumple para todos los resultados experimentales.

Por otro lado,  $\dot{\gamma}_{N1}$  es proporcional a  $\Omega_1$  según la ecuación [2.33]:

$$\dot{\gamma}_{N1} = 2 \Omega_1 / (1 - a^2)$$

mientras que  $\tau_1$  está relacionado con el par de torsión del rotor 1,  $M_1$ , mediante la ecuación [2.28]:

$$\tau_1 = M_1 / (2 \pi n R_D^2)$$

El esfuerzo cortante correspondiente a una distancia  $R_D$  al eje de giro de la paleta 1 puede expresarse en función del par de torsión total medido por el aparato:

$$\tau_1 = M_T / [2 \pi n R_D^2 (1 + 1,5^m)] \quad [3.13]$$

La ecuación de Steiner para el modelo de Casson modificada de acuerdo con las características del reómetro utilizado puede ahora escribirse de la siguiente forma:

$$M_T^{1/2} = 2 Q(m) \tau_0^{1/2} + (1+a) Q(m) [2 \mu_C / (1-a^2)]^{1/2} \Omega_1^{1/2}$$

P

o bien puede expresarse como sigue:

$$M_T^{1/2} = 2Q(m) \tau_0^{1/2} + Q(m) [2\mu_C(1+a)/(1-a)]^{1/2} \Omega_1^{1/2} \quad [3.14]$$

$$Q(m) = [2 \pi n R_D^2 (1 + 1,5^m)]^{1/2} / (1 + a) \quad [3.15]$$

Los parámetros de la ecuación de Casson,  $\tau_0$  y  $\mu_C$ , pueden, por tanto, ser calculados correlacionando los datos experimentales según la ecuación [3.12]. Para ello, es preciso obtener previamente el valor de  $m$  a partir de la regresión de la ecuación potencial [3.11]. Los valores de  $V_{NJ}$  obtenidos para la regresión de la ecuación [3.12] arrojan los resultados siguientes: en el 95% de los casos son inferiores al 1,5% y nunca han alcanzado un valor del 4%. Esto significa que el modelo de Casson puede utilizarse para caracterizar el comportamiento reológico de las pastas en cizalla estacionaria, dentro del intervalo de velocidades de cizalla aplicado.



### 3.4.2. Cálculo de los parámetros del modelo de Herschel-Bulkley.

En lo referente a los parámetros reológicos del modelo de Herschel-Bulkley, el procedimiento de cálculo utilizado ha sido diferente. En este caso se ha utilizado la aproximación de Yang y Krieger (187) como solución desarrollada por el método de Euler-McLaurin a la ecuación integral general de la viscosimetría de cilindros coaxiales (ecuación [2.30]). Puesto que la relación de radios del reómetro es suficientemente alta ( $a=0,93$ ), puede utilizarse, como ya se mencionó en el apartado 2.5.2.4, tan solo el primer término de dicha solución que corresponde a la ecuación [2.37], sin que por ello el error supere al propio de la experimentación. Así la expresión para la velocidad de cizalla en la cámara 1 será:

$$\dot{\gamma}_1 = 2 \Omega_1 / [m(1 - a^{2/m})] \quad [3.14]$$

No obstante, esta aproximación es válida solo si  $m$  es independiente de la velocidad angular. Como todos los sistemas estudiados han podido ser ajustados a una ecuación potencial entre  $M_T$  y  $\Omega_1$ , dicha aproximación se cumple en todos los casos.

El modelo de Herschel-Bulkley puede, por tanto, ser aplicado a la cámara 1 utilizando la expresión de  $\tau_1$  correspondiente a la ecuación [3.11]:

$$\tau_1 = M_T / [2\pi h R_D^2 (1 + 1,5^m)]$$

También es posible utilizar el valor del esfuerzo umbral calculado por el modelo de Casson,  $\tau_0$ , puesto que se ha comprobado experimentalmente que no es significativamente diferente del que se obtendría a partir del modelo de Herschel-Bulkley. El resultado obtenido será por tanto el siguiente:

$$M_T - Q(m) \tau_0 = K Q(m) \dot{\gamma}_1^n \quad [3.15]$$

donde la expresión de  $Q(m)$  viene de nuevo determinada por la ecuación [3.13].

Si ahora se expresa la ecuación [3.15] en forma logarítmica:

$$\ln [M_T - Q(m) \tau_0] = \ln [K Q(m)] + n \ln \dot{\gamma}_1$$

pueden calcularse los valores de  $K$  y  $m$  para cada sistema de acuerdo con el siguiente proceso:

- En primer lugar se obtiene el valor de  $m$  correlacionando  $M_T$  y  $\Omega_1$  según una ecuación potencial.
- A continuación se calculan  $Q(m)$  mediante la ecuación [2.13] y  $\dot{\gamma}_1$  a partir de la ecuación [2.14].
- Finalmente se correlaciona  $\ln [M - Q(b)\tau_0]$  frente a  $\ln \dot{\gamma}_1$ .

El valor de la pendiente corresponde al índice de flujo  $n$  y a partir de la ordenada en el origen se calcula  $K$ . El ajuste de los datos experimentales a la ecuación [3.15] puede ser considerado como satisfactorio, ya que los valores de  $VNJ$  son inferiores al 3,5% en el 90% de los casos y nunca exceden un valor de 5,5%.

Una vez que el proceso de cálculo ha finalizado, el posterior análisis y discusión de los resultados obtenidos, será realizado sobre la base de los cambios que las variables estudiadas producen en los siguientes parámetros:

- Esfuerzo umbral calculado por el modelo de Casson,  $\tau_0$ .
- Índice de flujo del modelo de Herschel-Bulkley,  $n$ .
- Viscosidades aparentes a 50 y 200  $s^{-1}$ ,  $\eta[50]$  y  $\eta[200]$ , calculadas a partir del modelo de Casson que es al que mejor se adaptan los resultados experimentales:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \tau_0/\dot{\gamma} + k \dot{\gamma}^{n-1}$$

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D. ANTONIO JERREÑO COLEJO

titulada  
CARACTERIZACIÓN NEOLÓGICA EN EL TIPO ETIMOLÓGICO DE PASTAS  
PARA DETERMINAR LAS QUE CONTIENEN TPPAs  
acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE

Sevilla, 18 de DICIEMBRE de 1988

El Vocal,

El Presidente

El Vocal,

El Secretario,

El Vocal,

El Doctorado,