

Reimpresión de American Laboratory News Noviembre / Diciembre de 2006

## Comprendiendo la relación entre las características de las partículas y la reología

por Adrian Hill y Steve Carrington

La reología de una suspensión o dispersión se relaciona directamente con muchos parámetros de interés comercial. Por ejemplo, las propiedades reológicas de los alimentos pueden correlacionarse con variables sensoriales como la "sensación en la boca y la extensibilidad, mientras que la viscosidad de las pinturas debe ser adecuada al método de aplicación para un rendimiento óptimo. Como resultado, los desarrolladores y fabricantes de una gama amplia de productos necesitan medir, comprender y controlar las propiedades reológicas. La reología de una suspensión está influenciada por el tamaño de la partícula, la distribución del tamaño de la partícula y la fracción de volumen de los sólidos presentes. El potencial Zeta, una medida de la carga en las partículas en el sistema, también tiene un efecto importante. En este artículo, las relaciones entre la reología, en especial la viscosidad, y las características del tamaño de la partícula y el potencial Zeta son examinadas en detalle. La información tiene como objetivo darle a los investigadores y a los desarrolladores una comprensión suficiente como para manipular exitosamente las variables para poder producir materiales con la viscosidad requerida. Se proporcionan algunas descripciones básicas de términos reológicos comúnmente utilizados y se presentan los datos de sistemas de ejemplo para ilustrar los puntos clave.

### Definición de Términos

La viscosidad, a la que más comúnmente se menciona como "espesor," es el término utilizado para describir la resistencia a fluir. Los líquidos con viscosidad alta son relativamente inmóviles cuando están sujetos a (cizallamiento) por ejemplo, cuando se aplica una fuerza para que se muevan. Los fluidos de viscosidad baja fluyen relativamente con facilidad. La viscosidad puede medirse fácilmente junto con otras propiedades reológicas, usando la capilaridad o los reómetros rotativos, según las propiedades del material tratado y la naturaleza de los datos requeridos.

Velocidad de deformación en cizalla es el término que define la velocidad a la cual un material es deformado. Durante algunos procesos, como la pulverización, los materiales están sujetos a un cizallamiento alto ( $>105 \text{ s}^{-1}$ ); en otros, como el bombeo o la nivelación, por ejemplo, la velocidad de deformación en cizalla asociada es baja ( $10^{-1}$ – $101 \text{ s}^{-1}$ ). Las velocidades de deformación en cizalla altas suelen ocurrir cuando un material es rápidamente forzado a través de un orificio angosto. Si la viscosidad permanece constante mientras que la velocidad de deformación en cizalla se eleva, un fluido es Newtoniano. Los fluidos no newtonianos, que no presentan este comportamiento, se dividen en dos categorías—fluidificación por cizalla o espesamiento por cizalla. Con los materiales con fluidificación por cizalla, como el nombre lo indica, la viscosidad disminuye cuando la velocidad de deformación en cizalla aumenta.

Cuando se aplica el cizallamiento, la estructura del material se descompone y fluye más rápidamente. La mayoría de los fluidos y semisólidos entran en este grupo. De manera inversa, los materiales de espesamiento por cizalla presentan viscosidades mayores a velocidades de deformación con cizalla en aumento.

Para las suspensiones, la fracción de volumen y la fracción de volumen máximo también pueden tener influencia en la viscosidad. La fracción de volumen máximo (el volumen de partículas más alto que puede agregarse a un fluido) puede pensarse como la cantidad de espacio libre que las partículas tienen para moverse. Su impacto en la viscosidad se ve a continuación.

El otro parámetro considerado es el potencial zeta. El potencial Zeta es una medida de la carga electrostática en el límite de la partícula, definido como la inclusión de solvatación de iones. Por lo tanto, el potencial Zeta puede medirse solamente para los sistemas como un total. Un potencial zeta elevado, positivo o negativo, está asociado con fuerzas muy repulsivas entre las partículas. En los sistemas con potenciales zeta más bajos, las fuerzas repulsivas son más débiles y pueden ser superadas por fuerzas de atracción van der Waals. En las siguientes secciones veremos el impacto sobre la viscosidad del tamaño de la partícula, la distribución del tamaño de partícula, la fracción de volumen y el potencial zeta.

## Tamaño de la Partícula

Si la masa total de las partículas en una suspensión se mantiene constante pero el tamaño de partícula de la fase sólida se reduce, entonces el efecto neto es un aumento en la cantidad de partículas en el sistema. El impacto sobre la viscosidad de semejante cambio, a lo largo de una gama de velocidades de deformación en cizalla, se ve en la Figura 1.

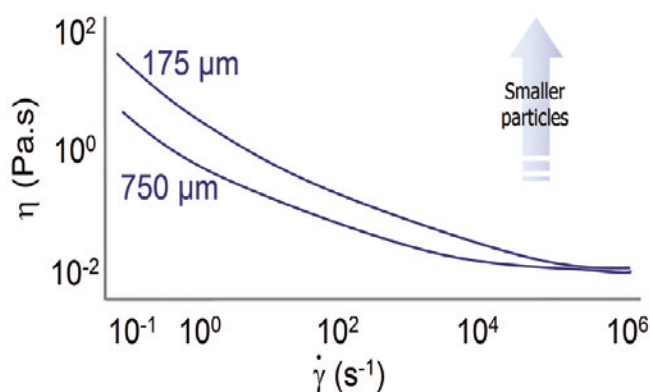


Figura 1 Impacto del tamaño de la partícula en la viscosidad.

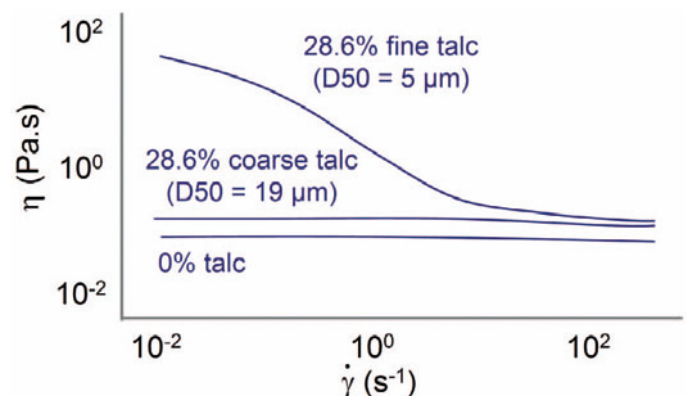


Figura 2 Impacto del tamaño de la partícula sobre el comportamiento del flujo

La información aquí presentada corresponde a partículas de látex en un adhesivo sensible a la presión. La primera conclusión que puede extraerse de la forma del gráfico es que el fluido es del tipo de fluidificación por cizalla— la viscosidad se reduce a velocidades de deformación en cizalla más altas. La segunda es que la viscosidad tiende a ser más alta con las partículas más pequeñas. Como mencionamos antes, el cambio en el tamaño de la partícula está asociado con un aumento en el número de partículas si todas las demás variables del sistema son constantes. Por lo tanto, las partículas más pequeñas resultan en un aumento en el número de partículas – las interacciones en la partícula y un aumento en la resistencia a fluir.

Es claro que a medida que aumenta la velocidad de deformación en cizalla, este efecto se vuelve menos marcado. Esto sugiere que cualquier partícula – interacciones de partícula son relativamente débiles y se descomponen a velocidades de deformación en cizalla altas. Los datos para un sistema de talco / epoxy se pueden ver en la Figura 2. El sistema de epoxy es newtoniano si no hay talco. El agregado de talco áspero resulta en un aumento en la viscosidad, pero el sistema sigue siendo newtoniano. El agregado de un talco más fino resulta en un aumento mayor, más significativo de la viscosidad, en particular con velocidades de deformación en cizalla bajas. La repulsión coloidal entre un número relativamente grande de partículas le da estructura al fluido, aumentando la resistencia a fluir. Como en el ejemplo anterior, esta estructura relativamente se descompone con velocidades de deformación en cizalla altas. El fluido se convirtió en tipo de fluidificación por cizalla.

## Fracción de volumen

Los efectos de la fracción de volumen y la fracción de volumen máximo sobre la viscosidad son descriptos usando la ecuación Krieger- Dougherty:

donde  $\eta$  es la viscosidad de la suspensión;  $\eta_{\text{medium}}$  es la viscosidad del medio base;  $\phi$  es la fracción de volumen de los sólidos en la suspensión;  $\phi_m$  es la fracción de volumen máximo de los sólidos en la suspensión; y  $[\eta]$  en la viscosidad intrínseca del medio, que es 2.5 para las esferas.

Esta correlación indica que la viscosidad aumenta con la fracción de volumen en aumento. A medida que la fracción de volumen de los sólidos en el sistema aumenta, las partículas se acercan más, se hace más difícil que se muevan libremente, la partícula – interacciones de partícula aumenta y la resistencia a fluir (viscosidad) se eleva. A medida que la fracción de volumen se acerca al máximo que la muestra puede contener, la viscosidad se eleva muy marcadamente. Además de influir en el valor absoluto de la viscosidad, la fracción de volumen también tiene impacto sobre la naturaleza de la relación entre la velocidad de deformación en cizalla y la viscosidad para el sistema – comportamiento de flujo.

Las suspensiones con una fracción de volumen relativamente baja tienden a comportarse como fluidos newtonianos — la viscosidad es independiente de la velocidad de deformación en cizalla. A medida que la fracción de volumen aumenta, se observa un comportamiento de fluidificación por cizalla. Esta transición está ilustrada en la Figura 3 por un sistema adhesivo de látex sensible a la presión.

A la fracción de volumen más baja, el sistema es casi newtoniano. A medida que la fracción de volumen aumenta, el comportamiento de fluidificación por cizalla se torna evidente. El incremento de la fracción de volumen resulta en un grado más alto de partícula – interacción de partícula y resistencia a los aumentos de flujo. Las fuerzas entre las partículas, sin embargo, se descomponen a velocidades de deformación en cizalla elevadas.

Otra transición en el comportamiento de flujo sucede a medida que la fracción de volumen aumenta a valores por encima del 50% de fracción de volumen máximo. Con estas cargas de sólidos, el libre movimiento de las partículas es significativamente difícil mientras las colisiones entre las partículas aumentan y el sistema se torna efectivamente más congestionado. A medida que aumenta la velocidad de deformación en cizalla, las partículas tratan de moverse más rápidamente y por lo tanto, el efecto se vuelve más pronunciado. Por lo tanto, la viscosidad aumenta con la velocidad de deformación en cizalla; el sistema está en fluidificación por cizalla a velocidades de deformación en cizalla muy altas.

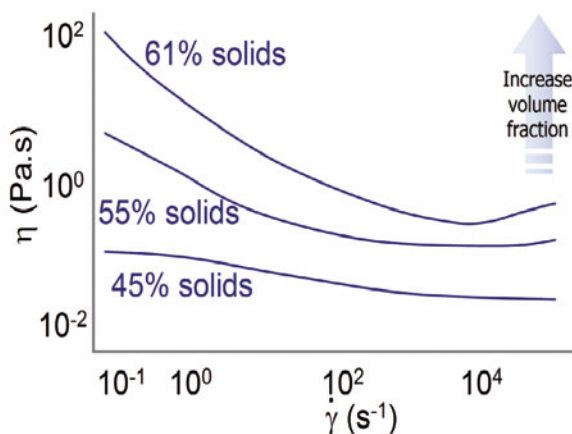


Figura 3 viscosidad en función de la velocidad de deformación en cizalla para las fracciones de volumen diferentes

## Fracción de volumen

La distribución del tamaño de la partícula influencia la forma en la cual las partículas se aglutinan. Una población de partícula polidispersa con su distribución de tamaño amplio se aglutinará más que una muestra monodispersa con una dispersión de tamaño angosta. Los efectos sobre la

viscosidad pueden explicarse con referencia a la ecuación Krieger-Dougherty (ver más arriba). Para una muestra monodispersa, la fracción de volumen máxima es del 62% aproximadamente. Con una muestra polidispersa, las partículas más pequeñas pueden llenar los espacios entre las partículas más grandes y la fracción de volumen máximo es mayor – alrededor del 74%. Por lo tanto, aumentar la distribución del tamaño de la partícula para una fracción de volumen dado de sólidos resultará en una viscosidad reducida. Esto puede verse como lubricación del movimiento de partículas más grandes por parte de las partículas más pequeñas. La distribución del tamaño de la partícula puede ser una herramienta especialmente valiosa para manipular la viscosidad cuando la fracción de volumen del sistema es fija.

La viscosidad como una función de la fracción de partículas de talco grande o pequeña se ve para un epoxy en la Figura 4. En este ejemplo, puede observarse un efecto sinérgico cuando las partículas de ambos tamaños están presentes en una concentración determinada. La viscosidad resultante es más baja que la que se logra usando una muestra monodispersa de cada uno de los talcos.

Estos resultados muestran de qué manera la distribución del tamaño de la partícula puede utilizarse para manipular la viscosidad. Si es requerimiento es para una carga de sólidos más alta pero con la misma velocidad, puede lograrse este objetivo ampliando la distribución del tamaño de la partícula. De manera inversa, la viscosidad puede aumentarse usando partículas con una distribución de tamaño más angosta.

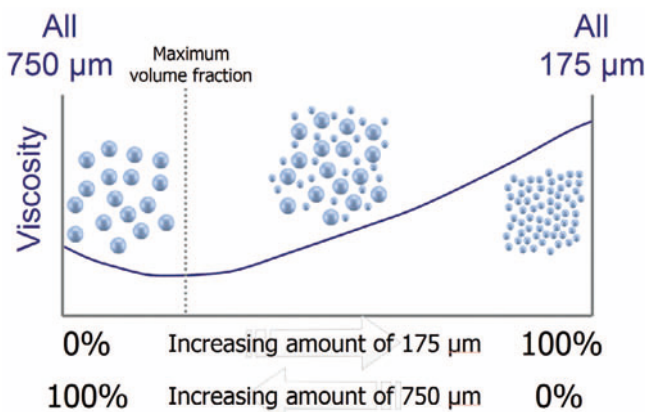


Figura 4: La viscosidad en función de la polidispersidad.

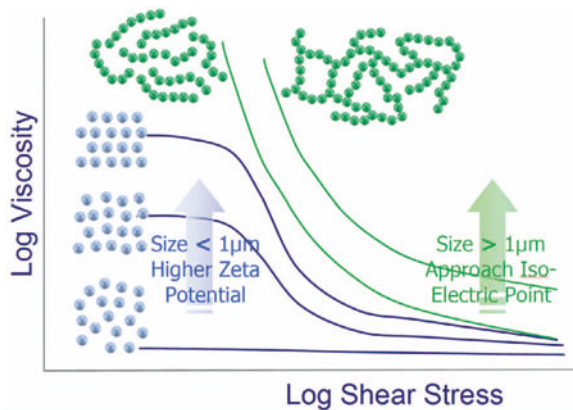
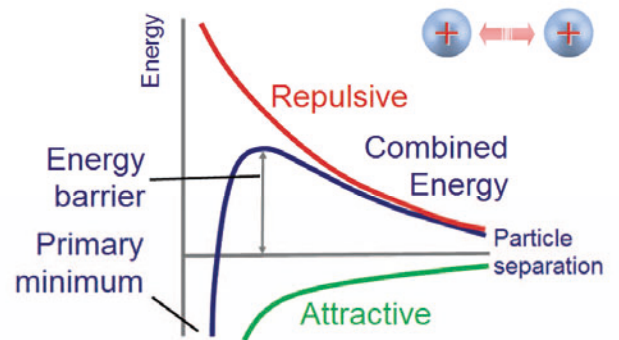


Figura 6: Efecto del potencial zeta de la viscosidad de las partículas de mayor y menor de 1 micra de tamaño.

(a) Particles < 1μm. Zeta potential = ±30mV



(b) Particles > 1μm. Zeta potential → 0mV

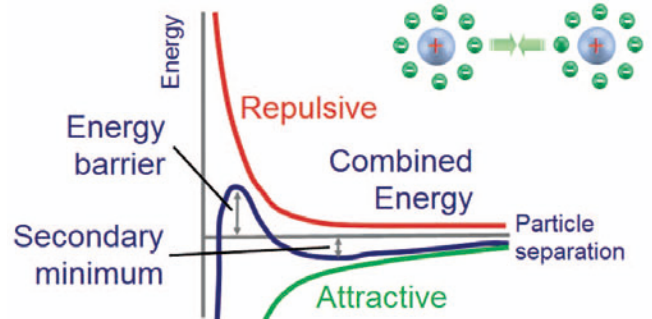


Figura 5: Fuerzas repulsivas y atractivas en sistemas estables.

## ■ ■ ■ Potencial Zeta

Las partículas en una suspensión están sujetas a fuerzas gravitacionales electrostáticas van der Waals. Por lo general, las fuerzas gravitacionales tienden a ser insignificantes para partículas con un diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ ; las partículas simplemente no tienen masa suficiente como para que la gravedad tenga algún efecto. Las fuerzas electrostáticas, cuantificadas por el potencial zeta, hacen que las partículas se repelan mutuamente.

Las fuerzas van der Waals atraen a las partículas entre sí pero operan sobre una gama relativamente corta. Una partícula experimentará el efecto general de ambas fuerzas – la energía combinada (ver Figura 5a). Hace falta energía para superar las fuerzas electrostáticas repulsivas si las partículas se aproximan entre sí, pero a una cierta distancia las fuerzas de atracción van der Waals empiezan a tener un efecto y se hace más sencillo que las partículas se aglutinan más. Los tamaños relativos de las fuerzas de repulsión y de atracción cambian la energía combinada, y esto influye directamente en el comportamiento reológico.

Para un sistema que contiene partículas pequeñas (menos de 1  $\mu\text{m}$ ), la viscosidad aumenta (en especial a velocidades de deformación en cizalla bajas) con un potencial zeta en aumento. Aumentar el valor del potencial zeta, sea positivo o negativo, aumenta la fortaleza de las fuerzas de repulsión entre las partículas (ver Figura 6). Las partículas forman una estructura más ordenada que tiene una resistencia mayor a fluir. La fuerza de esta estructura es relativamente baja; posibilita un cierto movimiento de la partícula y por último se descompone a velocidades de deformación en cizalla más altas. Como resultado, el efecto del potencial zeta sobre la viscosidad es menos marcado para este tipo de fluido, bajo condiciones de cizallamiento alto. Con las partículas más grandes (>1  $\mu\text{m}$ ), incluso si el potencial zeta es alto, las fuerzas gravitacionales pueden ser lo suficientemente fuertes para superar la repulsión electrostática y forzar a las partículas a unirse. En este caso, se observará el asentamiento, las suspensiones serán inestables, llevando a un sedimento “en torta”. Aquí, reducir el potencial zeta puede ser un enfoque efectivo.

Un potencial zeta bajo (aproximándose al punto isoeléctrico donde el potencial zeta = 0 mV) permite que las partículas se acerquen lo suficiente como para que las fuerzas de atracción van der Waals dominen. Se forma una estructura fuerte, un gel que se sostiene solo. Las partículas se mantienen unidas pero no se fusionan. Una capa de hidratación (moléculas de agua alineadas) impide que las partículas se acerquen demasiado entre sí, un mínimo secundario es introducido (ver Figura 5b). A velocidades de deformación en cizalla bajas, el material puede comportarse como un sólido, donde la viscosidad es infinitamente grande, introduciendo un esfuerzo de fluencia al material (Figura 6). Incluso a velocidades de deformación en cizalla altas, la estructura persiste lo suficiente como para producir viscosidades más altas que las esperadas.

## ■ ■ ■ Conclusión

Es claro que tanto el tamaño de la partícula como los datos del potencial zeta pueden ser valiosos cuando se desarrollan productos con las propiedades reológicas requeridas. Las relaciones aparentes entre el tamaño de la partícula la distribución del tamaño de partícula y la fracción de volumen, y la viscosidad posibilitan los parámetros físicos clave de la suspensión a ser puesta en el punto justo para cumplir con las especificaciones del producto.

También puede usarse el potencial zeta en conjunción con el tamaño de la partícula, para permitir la formulación de las dispersiones estables con el potencial para cambiar las propiedades del flujo e incluso introducir el esfuerzo de fluencia. Los lineamientos presentados son útiles para los desarrolladores buscando controlar efectivamente la reología de sus productos para lograr ventaja en el mercado.

Dr. Hill es Especialista Técnico en Reometría y el Dr. Carrington es Gerente de Producto, Sistemas de Reología, Malvern Instruments Ltd., Enigma Business Park, Grovewood Rd., Malvern, Worcestershire WR14 1XZ, U.K.; tel.: +44 (0)1684 892456; fax: +44 (0)1684 892789; e-mail: [www.malvern.com](http://www.malvern.com)