



Sistemas Dispersos. Propiedades, Formulación y Manejo

Capítulo 2: *Propiedades físicas de los sistemas dispersos*

Jueves, 3 de septiembre de 2009



Propiedades

Las dos principales propiedades son:

- ✓ La estabilidad
- ✓ El comportamiento de flujo

Estas propiedades son las más importantes desde el punto de vista comercial e industrial:

- ✓ Los productos deben ser estables durante su manejo, transporte, almacenamiento (shelf-life) y uso final.
- ✓ El comportamiento de flujo está asociado con su uso final, en una gran parte de los casos.



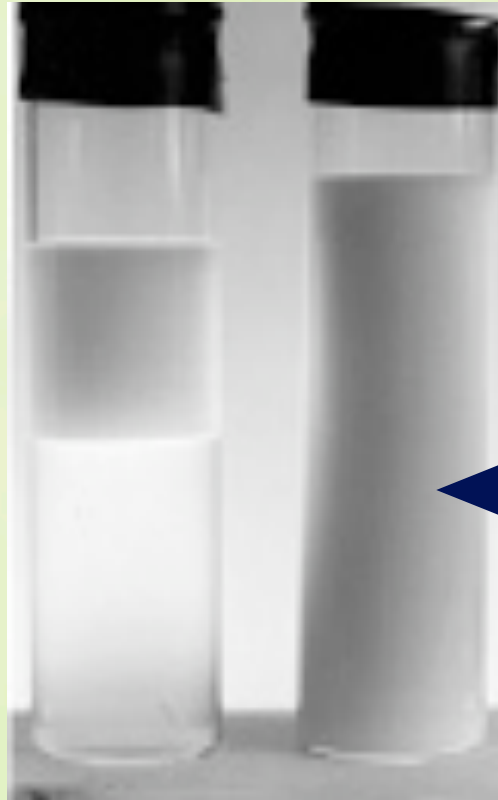
Estabilidad

¿Qué significa que un producto sea estable?

- ✓ Que no haya separación de fases o que el sistema pueda recomponerse fácilmente
- ✓ Que no haya degradación química, bacteriológica o mecánica
- ✓ Que no cambien la apariencia (por ejemplo, color) y propiedades organolépticas (sabor, olor, textura).

Uno de los aspectos más importantes en la estabilidad es la separación de las fases.

Separación por
“creaming” o
formación de
nata.



Emulsión
estabilizada
mediante
nanopartículas.

www.chbe.gatech.edu/

Se busca que la separación de las fases no ocurra o suceda en forma controlada.



Comportamiento de flujo

Muchas aplicaciones requieren de un comportamiento de flujo específico

- ✓ Las pinturas, pastas, cremas, recubrimientos, tintas...
- ✓ La apreciación de sabor de algún alimento
- ✓ La velocidad de liberación de algún componente activo en un medicamento




Propiedades

La estabilidad y el comportamiento de flujo son función de múltiples factores o propiedades intrínsecas a la dispersión:

- ✓ Propiedades físicas (cap. 2).
- ✓ Propiedades físico-químicas (cap. 3).

Esta división tiene objetivos didácticos pero es un poco artificiosa ya que existe una estrecha interrelación entre las diferentes variables.



¿Cuáles son los factores comunes y las diferencias?

El contenido de fase interna.

El tipo y naturaleza de las partículas.

El tamaño y forma de las partículas.



Propiedades

El contenido de fase interna.

Esta es una de las propiedades más importantes en los sistemas dispersos:

- ✓ Determina el comportamiento de flujo
- ✓ Está muy ligado con la estabilidad
- ✓ Puede estar fuertemente asociado con el costo de manufactura y venta de un producto

El efecto del contenido de fase interna se analizará más adelante cuando se exponga el concepto de estabilidad, comportamiento reológico y el capítulo 3.

Contenido de fase interna

Este puede expresarse como fracción (o porcentaje) en masa o en volumen. El más significativo es la fracción volumétrica:

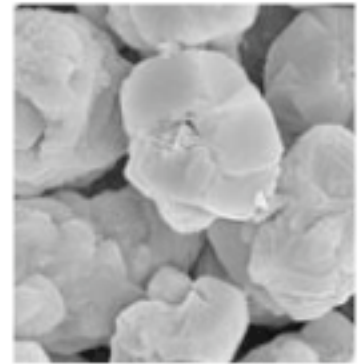
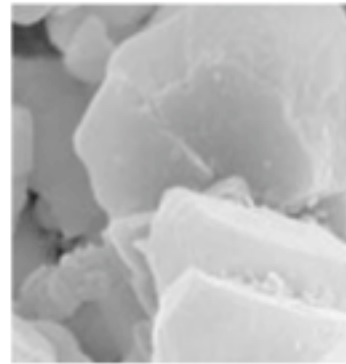
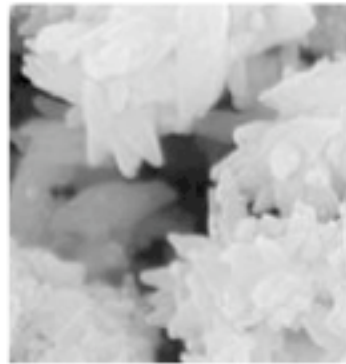
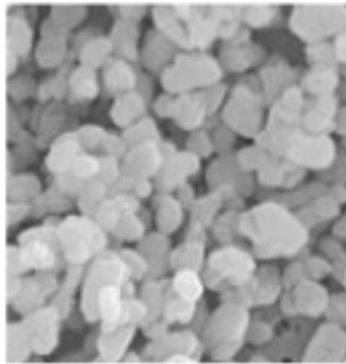
$$\phi = \frac{\text{Volumen fase dispersa}}{\text{Volumen total}}$$

En espumas se habla más bien de calidad:

$$\phi \text{ ó } \Gamma (\text{calidad}) = \frac{\text{Volumen de gas}}{\text{Volumen de gas + volumen de líquido}}$$

Otras propiedades físicas

- ✓ Tamaño y forma de las partículas (gotas, burbujas)
- ✓ Viscosidad y comportamiento reológico de las fases externa y dispersa (esta última referida a emulsiones).
- ✓ Diferencia de densidades entre las fases.



www.specialtyminerals.com

La interacción entre las partículas depende de su tamaño (área superficial), cercanía (contenido de fase interna) y forma.

Por granulometría se entiende tamaño y distribución de los tamaños de partícula.

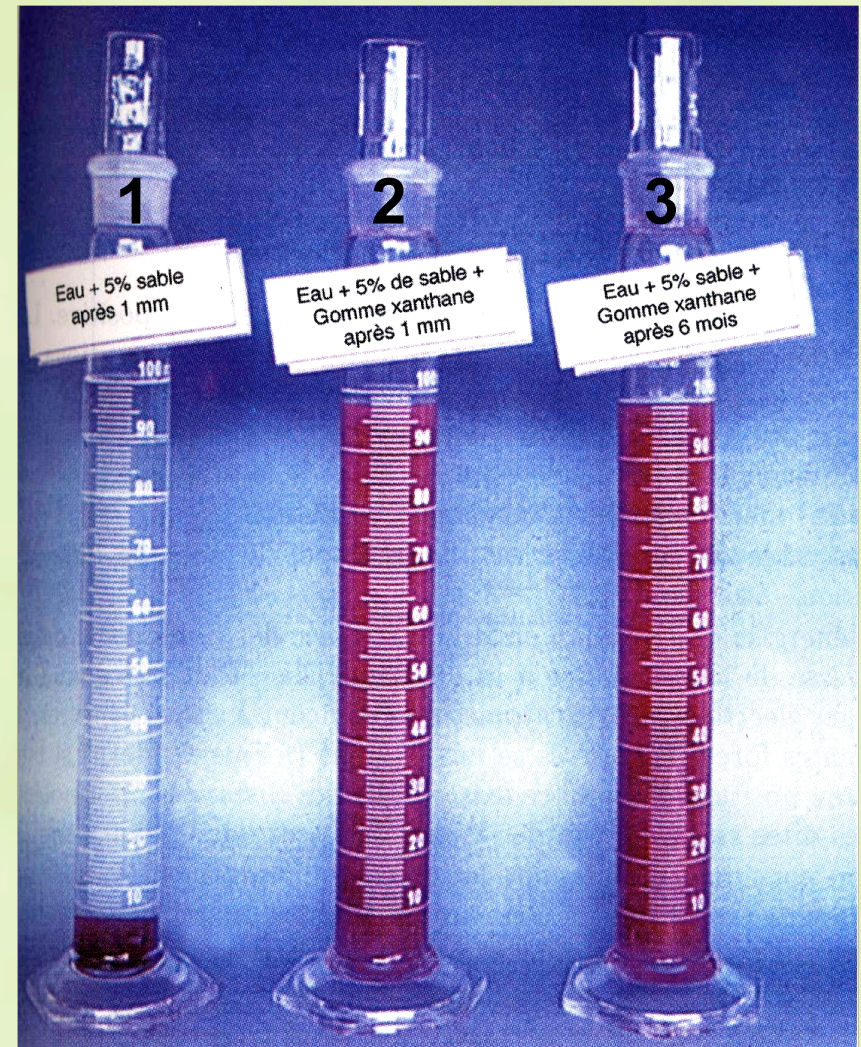
Propiedades físico-químicas

- ✓ Naturaleza y concentración de cada componente y forma como estos interactúan

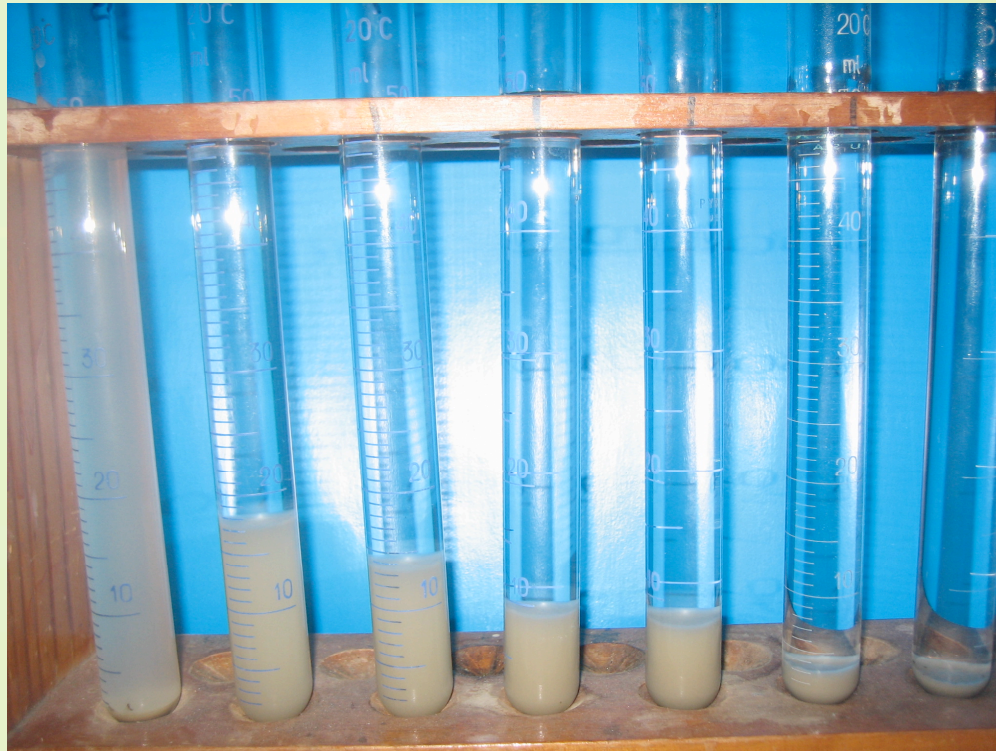
1: Agua y 5 % de arena (150 a 200 nm) , 5 min después de agitar

2: Agua, 5 % de arena y goma de xantano, 5 min después de agitar

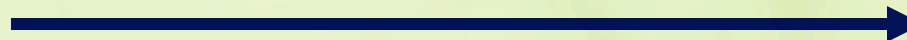
3: Agua, 5 % de arena y goma de xantano, 6 meses después de agitar

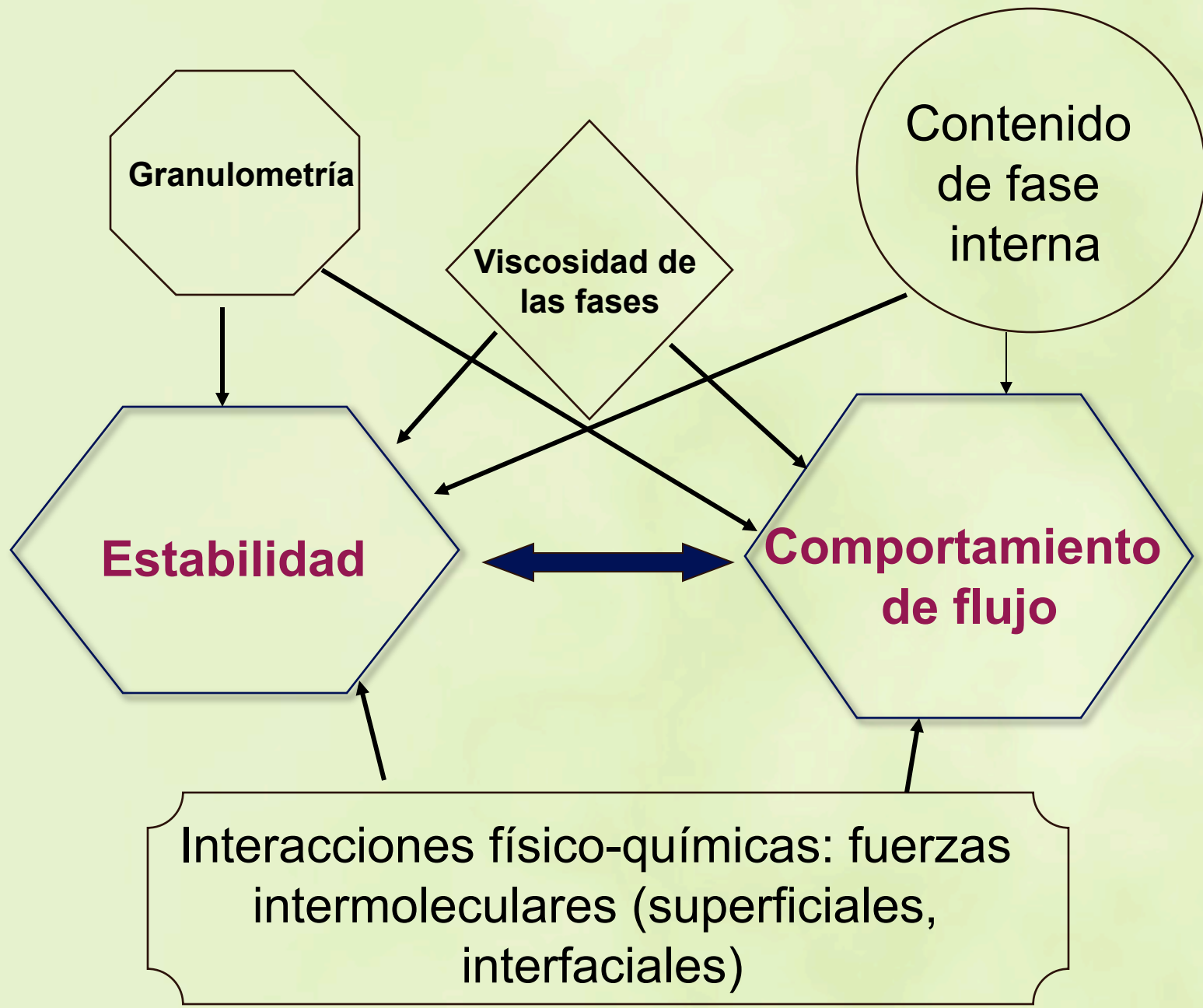



Efecto de la formulación Suspensiones de 0,5 % de arcilla y NaCl.



El contenido de NaCl aumenta en esta dirección, desde 0 a 5 %.







***Tamaño de partícula,
forma y distribución
del tamaño***

***Tratamiento
estadísticos de datos
granulométricos***



Granulometría

Cuando se dispersa un líquido inmiscible, se tritura o dispersa un sólido, se agita o inyecta un gas en un líquido, se produce en la mayor parte de los casos una distribución de tamaño (poblaciones de tamaños desiguales).

Igualmente, muchos materiales de la naturaleza se presentan en tamaños no uniformes (arcillas, arenas, fibras).



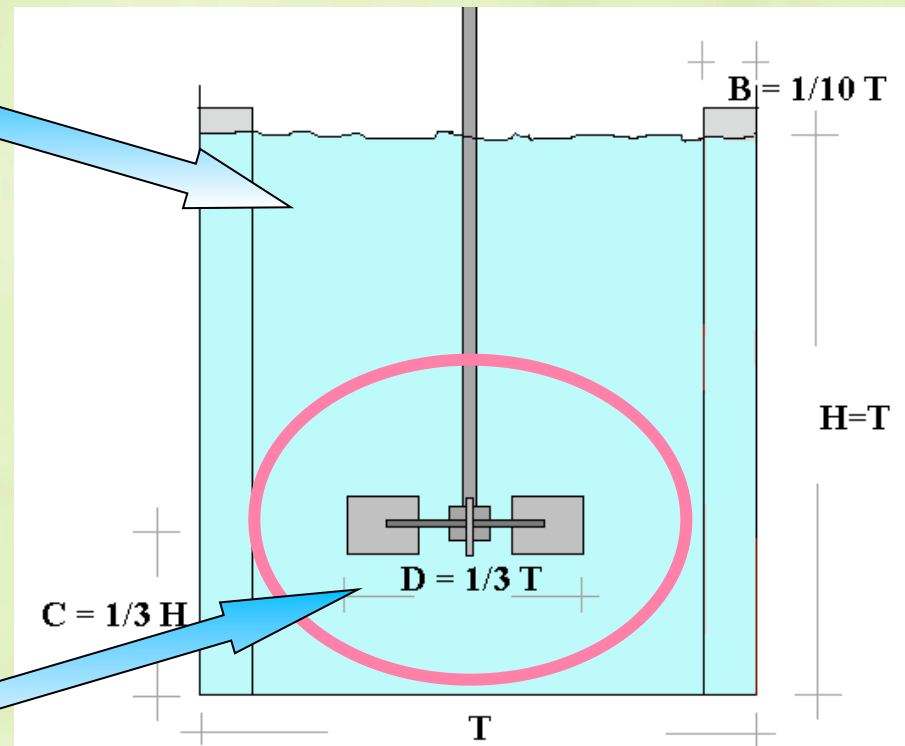
Caso: Preparación de emulsiones

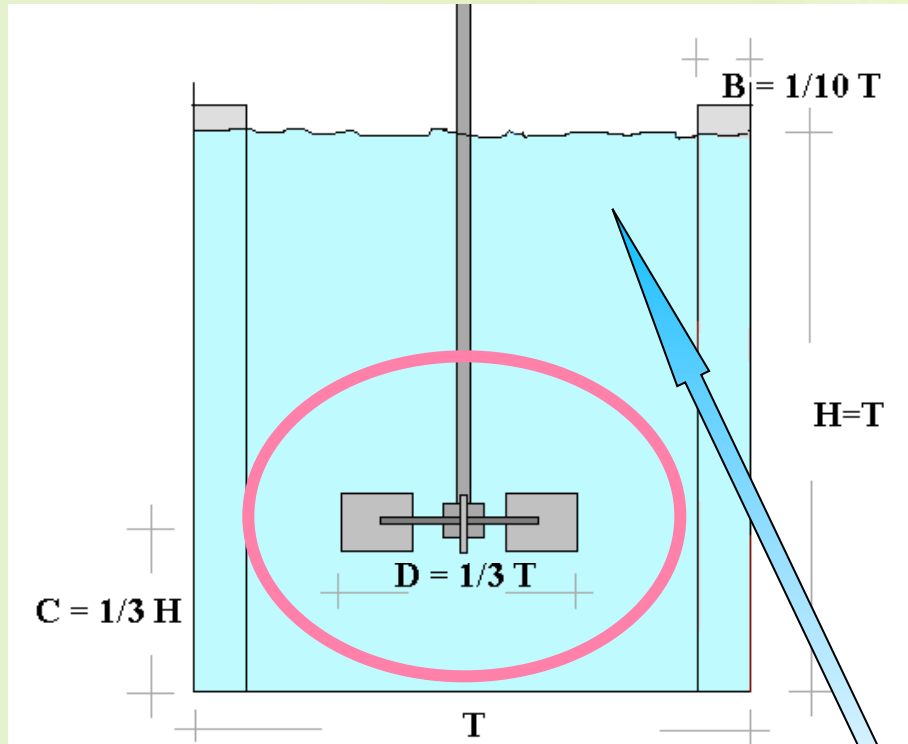
Las emulsiones se forman generalmente en taques agitados, donde ocurre una distribución no uniforme de la energía de mezclado.

En consecuencia, suelen formarse gotas más pequeñas en las inmediaciones del impulsor y las más grandes se producen por fuera de la región del impulsor.

En esta zona la energía de mezclado es baja \Rightarrow gotas grandes

Dentro de esta región, la energía de mezclado es elevada \Rightarrow gotas pequeñas





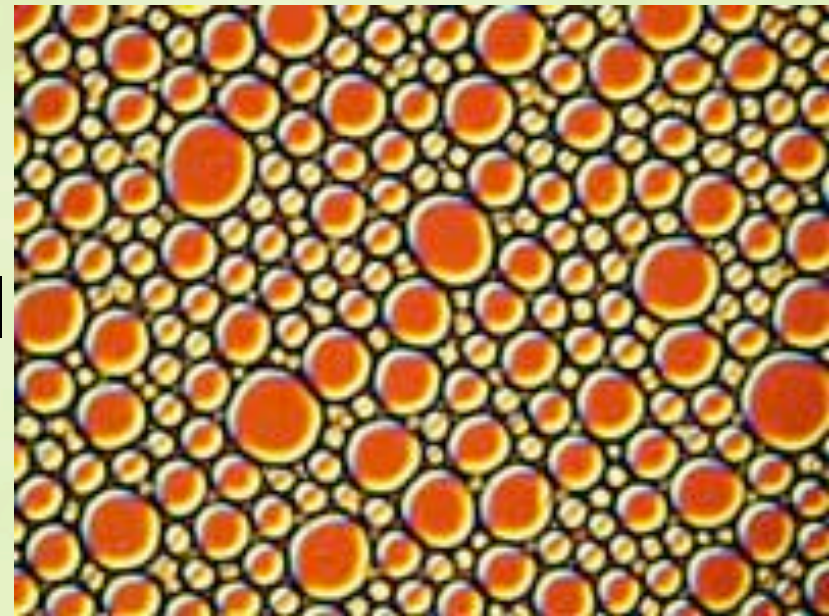
Los fluidos de Bingham presentan un esfuerzo umbral

$$\tau = \tau_0 + \mu_{\infty} \gamma$$

Fuera de la zona de mayor intensidad de energía de mezclado, el esfuerzo puede caer por debajo del esfuerzo umbral ($\tau < \tau_0$) \Rightarrow no hay casi movimiento en dicha zona

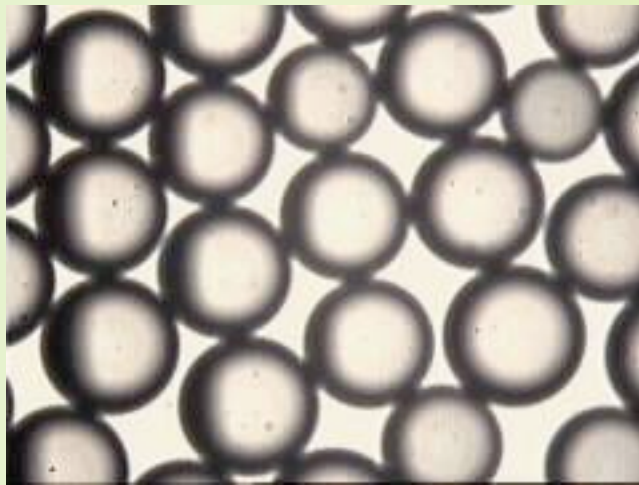
Distribuciones polidispersas

Emulsion
preparada de
forma convencional



**Se producen gotas de tamaños
desiguales o una distribución
*polidispersa.***

Distribuciones monodispersas

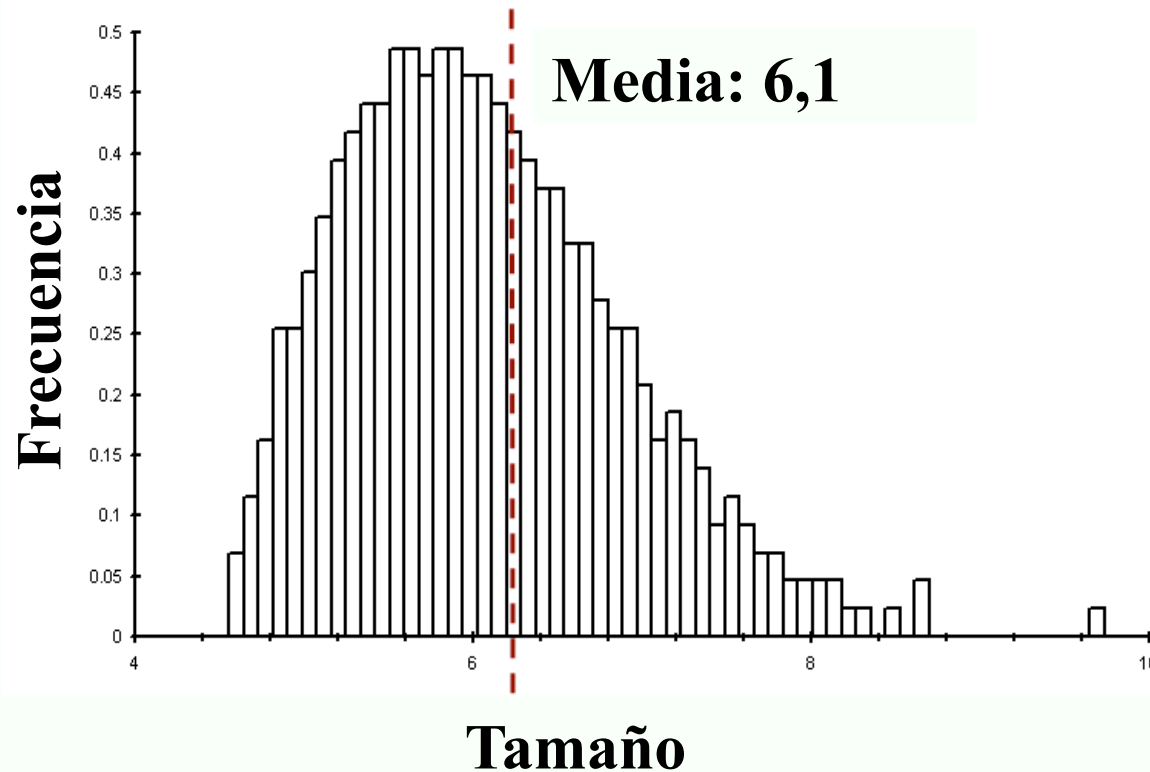


Emulsión preparada por medio de una membrana microporosa.

<http://www.microporetechnologies.co.uk/images/>

Se producen gotas de tamaño similar o una distribución monodispersa.

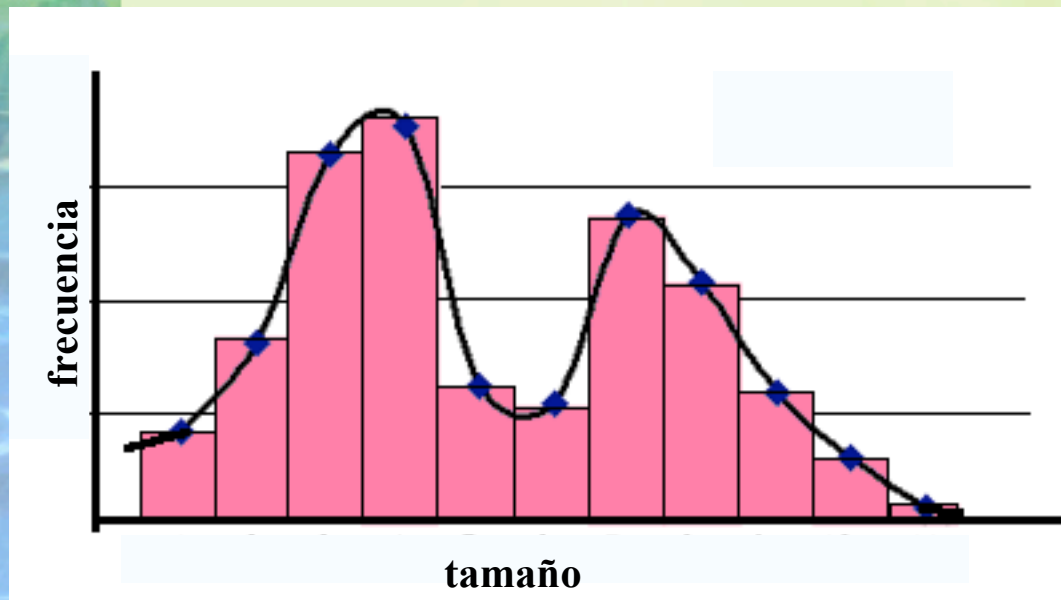
Formas de representación: Histograma de frecuencia



**La
representación
frecuente de
los datos es en
forma de
histograma.**

La distribución tiene un sesgo hacia la derecha

Lo usual es obtener poblaciones de gotas o partículas de tamaños desiguales. Las poblaciones pueden revestir características muy diferentes y generar distribuciones polimodales.

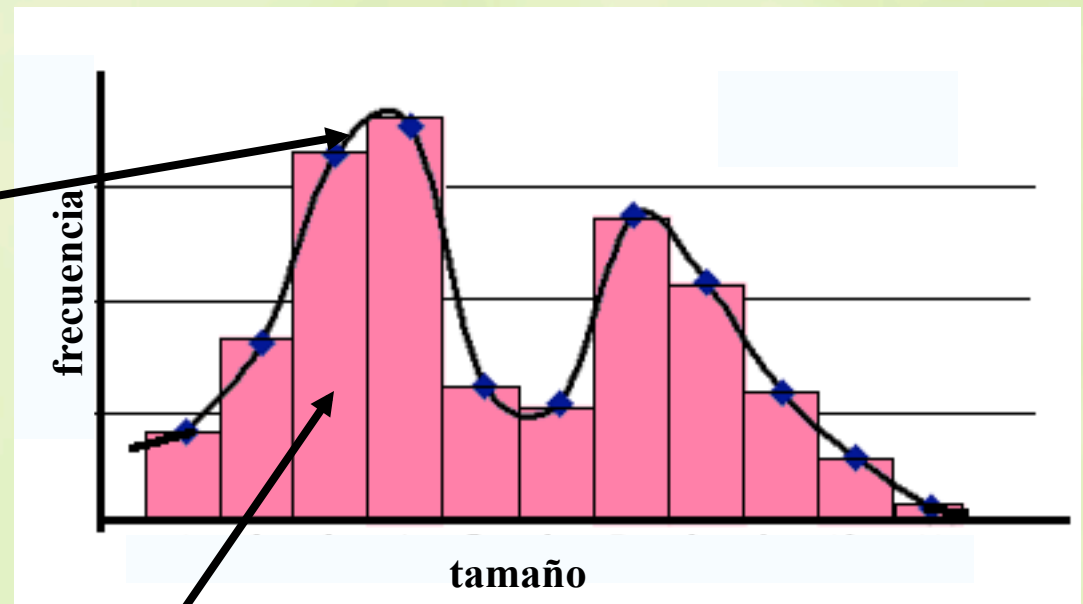


**Distribución bimodal:
dos modas o valores de
mayor frecuencia**

¿Por qué histogramas?

Los métodos experimentales de medición del tamaño de gota generan casi siempre datos para intervalos de tamaños (o clases); no es frecuente obtener una distribución continua de los datos.

Distribución
continua



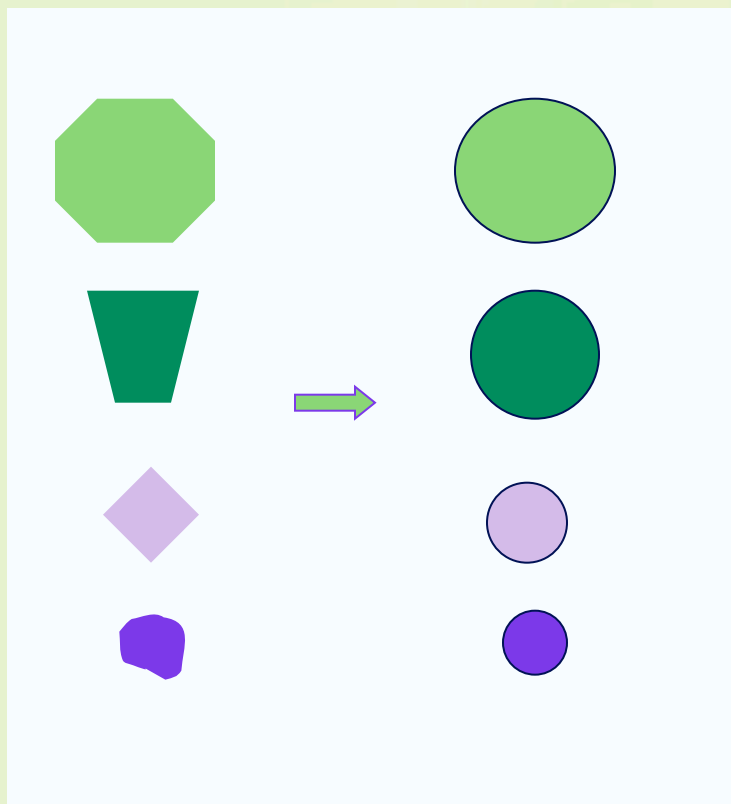
Datos clasificados por
intervalos de tamaño

¿Qué significa tamaño de partícula/gota?

En una medición se asocia a cada partícula una longitud característica que, en el caso de gotas o partículas esféricas, es el diámetro.

Partícula
no esférica

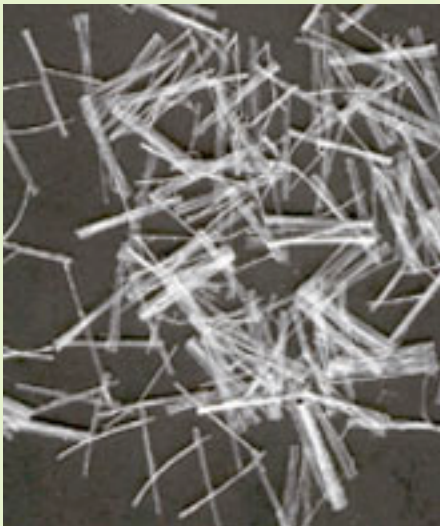
Partícula esférica
equivalente, d_e



Generalmente, el diámetro equivalente d_e es aquel que produce una partícula esférica con el mismo volumen que la partícula no esférica, V_p

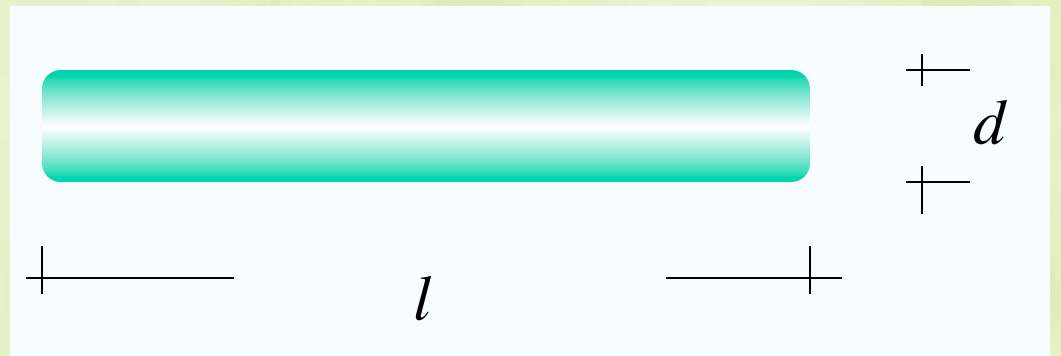
$$V_p = V_{eq} = \frac{\pi}{6} d_e^3$$


Cuando las partículas tienen una forma muy alejada de la esférica (por ejemplo, fibras), hacen falta dos longitudes características, una **axial** (d) y una **longitudinal** (l).



Fibras de polipropileno

www.fridulsa.com.uy/






El tratamiento estadístico de los datos es necesario ya que hace falta obtener uno o varios parámetros o valores promedio que representen a toda la población de tamaños desiguales.

El cálculo se focaliza en parámetros de longitud, área y volumen (o masa).

Hacen falta por lo menos dos parámetros para poder describir una distribución.



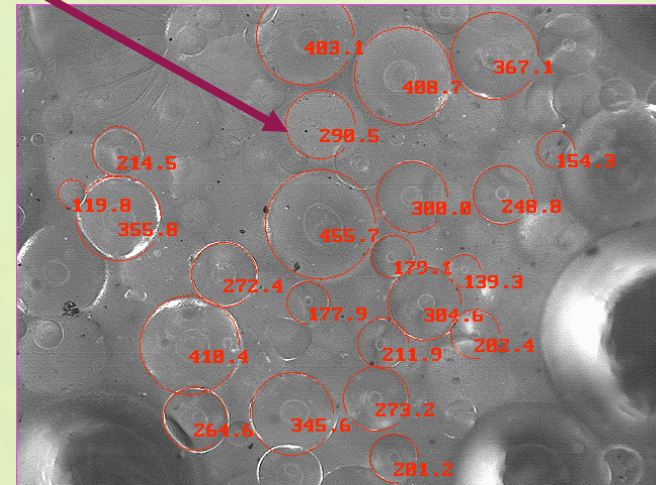
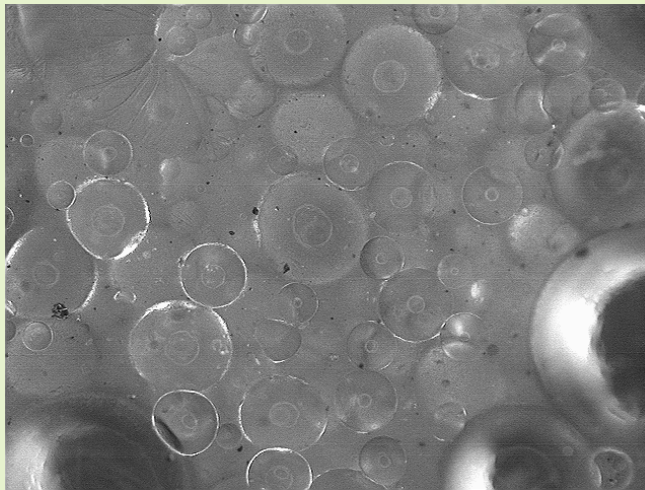
Lo que sigue presupone que la muestra contiene un número suficiente de partículas para que esta sea representativa de la población.

Se requieren por lo menos 600 a 1200 partículas para que los resultados estadísticos sean significativos.

Ejemplo de método de medición:

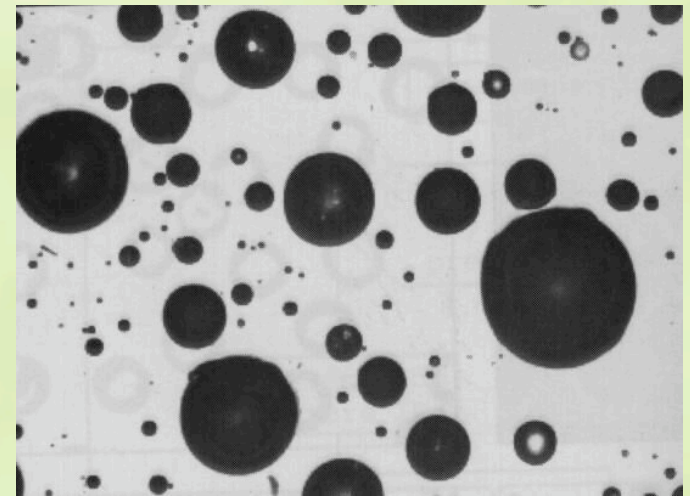
Imágenes tomadas en un microscopio cristalográfico, de una emulsión de querosén en agua estabilizada mediante arcilla y NaCl.

Se pueden contar y medir las gotas mediante un software de análisis de imagen.



Las distribuciones pueden representarse tomando como base el número de partículas o el volumen o masa.

Los datos se clasifican acorde a clases o intervalos de tamaño. A cada clase se asocia el número de partículas o el volumen correspondiente.



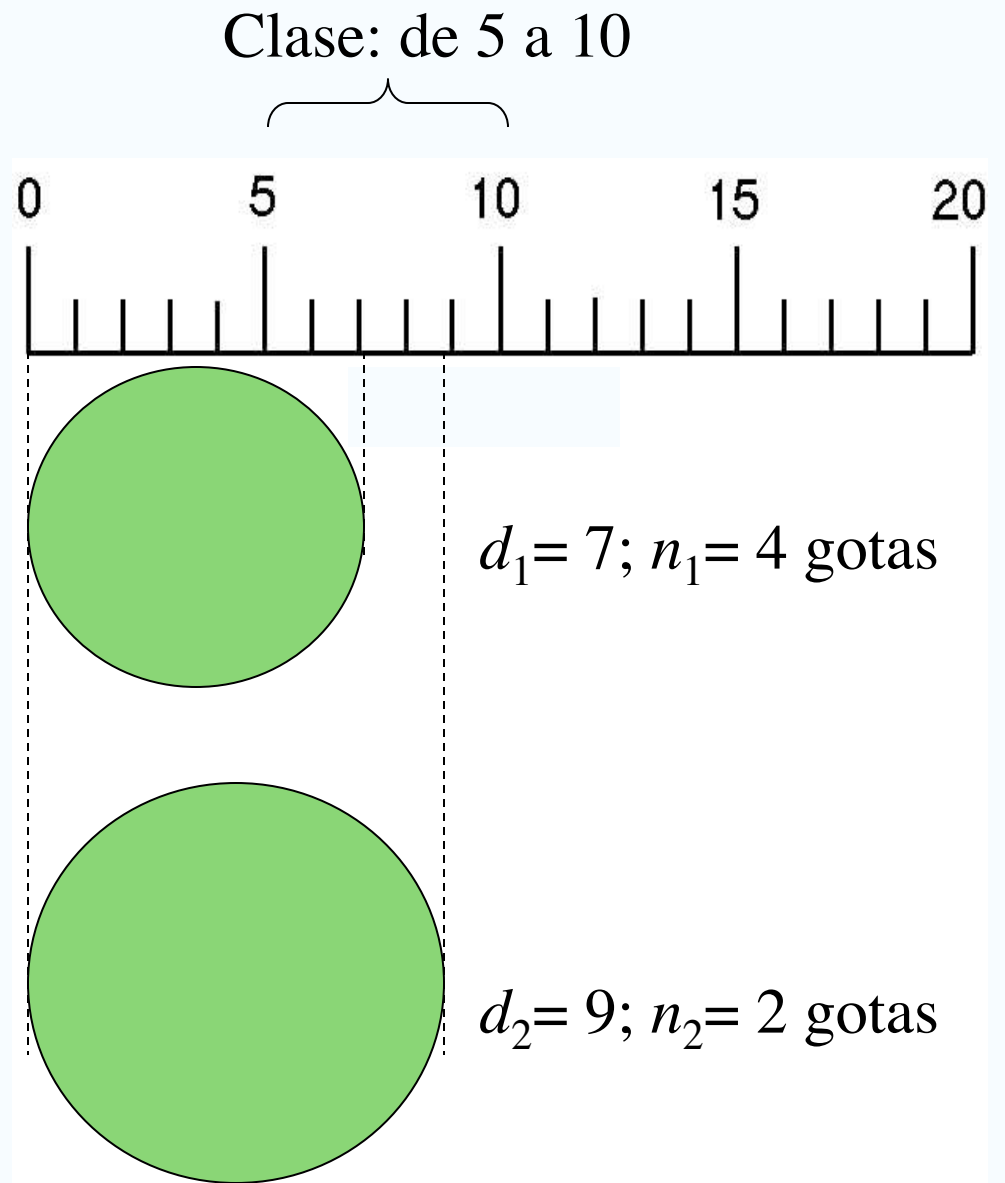
En el intervalo de interés (5 a 10):


$$N_i = n_1 + n_2$$

$$N_i = \sum n_i = 6$$

$$V_i = n_1 \frac{\pi}{6} d_1^3 + n_2 \frac{\pi}{6} d_2^3$$

$$V_i = \sum n_i \frac{\pi}{6} d_i^3 = 1482$$



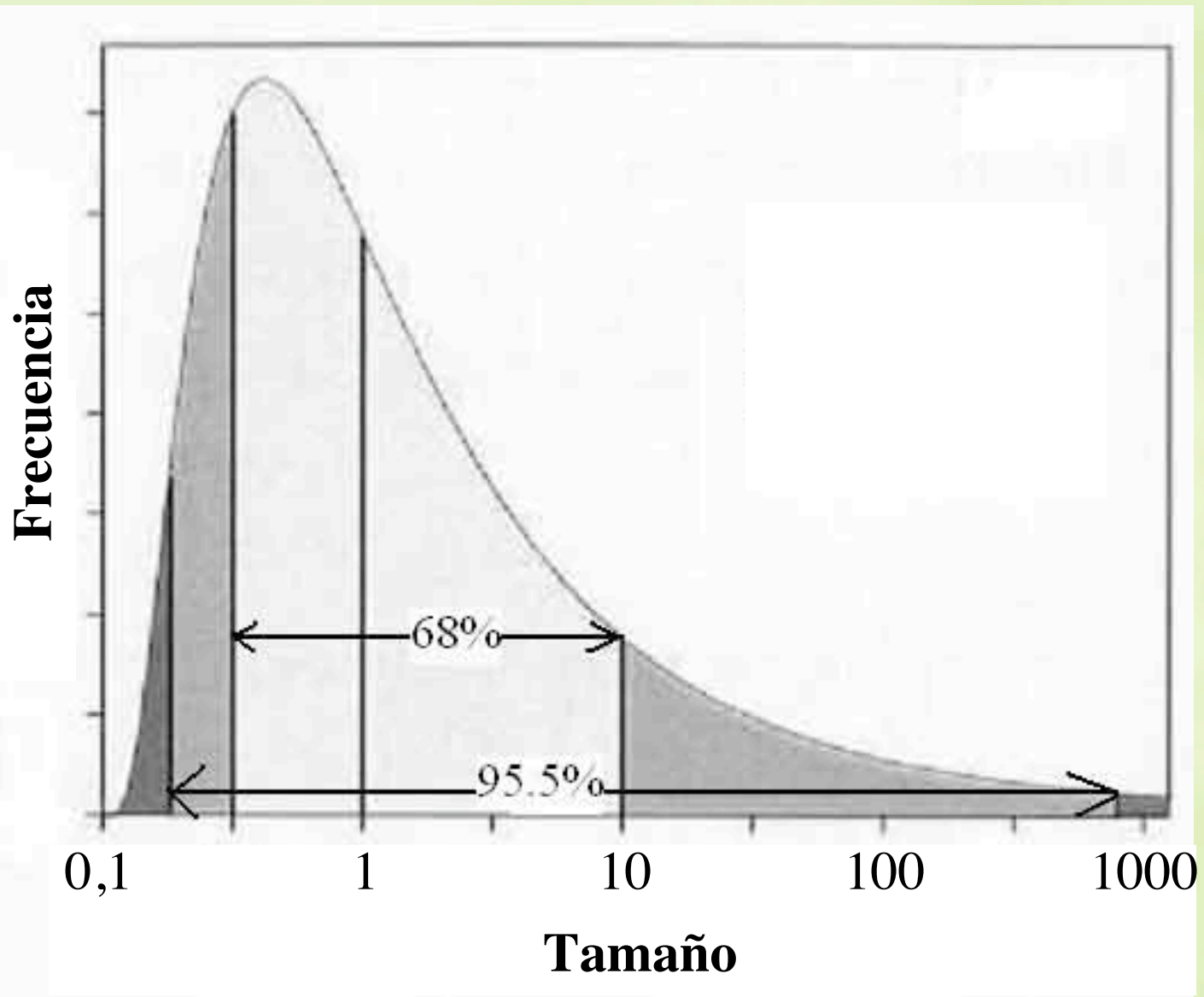


Distribuciones convencionales: las clases o intervalos de tamaño progresan en forma aritmética: $d_{i+1} = d_i + \Delta$

Distribuciones amplias: las clases o intervalos de tamaño progresan en forma geométrica: $d_{i+1} = d_i * r$

Las distribuciones de tamaño de partícula suelen ser muy amplias (dos a tres órdenes de magnitud), por lo que es conveniente representar los datos de diámetro en escala logarítmica.

Distribución log-normal para muy amplio espectro de tamaños



Datos

Clase (μm)	N_i	f_{iN}
0 - 1	0	0
> 1 - 2	8	2
> 2 - 3	56	14
> 3 - 4	84	21
> 4 - 5	72	18
> 5 - 6	56	14
> 6 - 7	40	10
> 7 - 8	28	7
> 8 - 9	20	5
> 9 - 10	12	3
> 10 - 11	8	2
> 11 - 12	4	1
> 12 - 13	4	1
> 13 - 14	2	0.5
> 14 - 15	2	0.5
> 15 - 16	2	0.5
> 16 - 17	2	0.5

Datos típicos para una distribución de tamaños de gota o partícula.

El tratamiento de los datos arranca con la distribución en número:

N_i : número de partículas en clase o intervalo de tamaño

ΣN_i : número total de partículas en la muestra (400 para el ejemplo)

f_{iN} : frecuencia de una clase dada

$$f_{iN} = \frac{N_i}{\Sigma N_i}; \quad \Sigma f_{iN} = 1$$

Distribución en volumen:

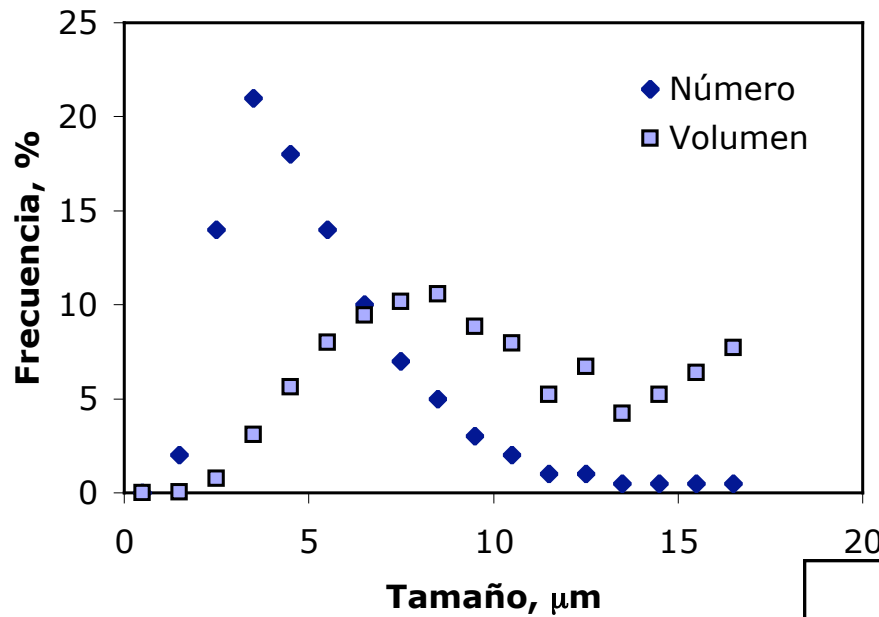
Clase (μm)	Promedio (μm)	N_i	f_{iN}	V_i	f_{iV}
0 - 1	0,5	0	0	0	0
1 - 2	1,5	8	2	14,1	0,0
2 - 3	2,5	56	14	458	1
3 - 4	3,5	84	21	1886	3
4 - 5	4,5	72	18	3435	6
5 - 6	5,5	56	14	4878	8
6 - 7	6,5	40	10	5752	9
7 - 8	7,5	28	7	6185	10
8 - 9	8,5	20	5	6431	11
9 - 10	9,5	12	3	5387	9
10 - 11	10,5	8	2	4849	8
11 - 12	11,5	4	1	3185	5
12 - 13	12,5	4	1	4091	7
13 - 14	13,5	2	0,5	2577	4
14 - 15	14,5	2	0,5	3193	5
15 - 16	15,5	2	0,5	3900	6
16 - 17	16,5	2	0,5	4704	8

$$f_{iV} = \frac{V_i}{\sum V_i}; \quad \sum f_{iV} = 1$$

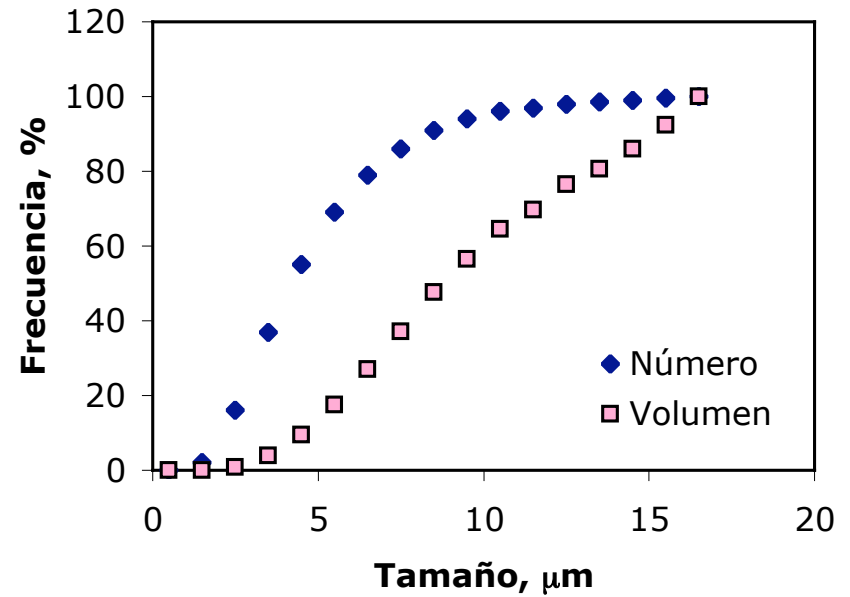
Distribuciones acumuladas

Clase (μm)	Promedio (μm)	N_i	f_{iN}	V_i	f_{iV}	Acum N	Acum V
0 - 1	0,5	0	0	0	0	0	0
1 - 2	1,5	8	2	14,1	0	2	0
2 - 3	2,5	56	14	458	1	16	1
3 - 4	3,5	84	21	1886	3	37	4
4 - 5	4,5	72	18	3435	6	55	10
5 - 6	5,5	56	14	4878	8	69	18
6 - 7	6,5	40	10	5752	9	79	27
7 - 8	7,5	28	7	6185	10	86	37
8 - 9	8,5	20	5	6431	11	91	48
9 - 10	9,5	12	3	5387	9	94	57
10 - 11	10,5	8	2	4849	8	96	64
11 - 12	11,5	4	1	3185	5	97	70
12 - 13	12,5	4	1	4091	7	98	76
13 - 14	13,5	2	0,5	2577	4	98,5	81
14 - 15	14,5	2	0,5	3193	5	99	86
15 - 16	15,5	2	0,5	3900	6	99,5	92
16 - 17	16,5	2	0,5	4704	8	100	100

Distribuciones acumuladas (Σf_i vs. tamaño)



Distribuciones
diferenciales
(f_i vs. tamaño)



Parámetros estadísticos

A partir de las tablas anteriores se pueden obtener todos los parámetros estadísticos de interés.

Muchos parámetros se obtienen a partir de los momentos de la distribución:

$$M_p^t = \frac{\sum N_i d_i^p}{\sum N_i^t}$$

Este es el momento de orden p para la distribución de orden t

Parametros estadísticos

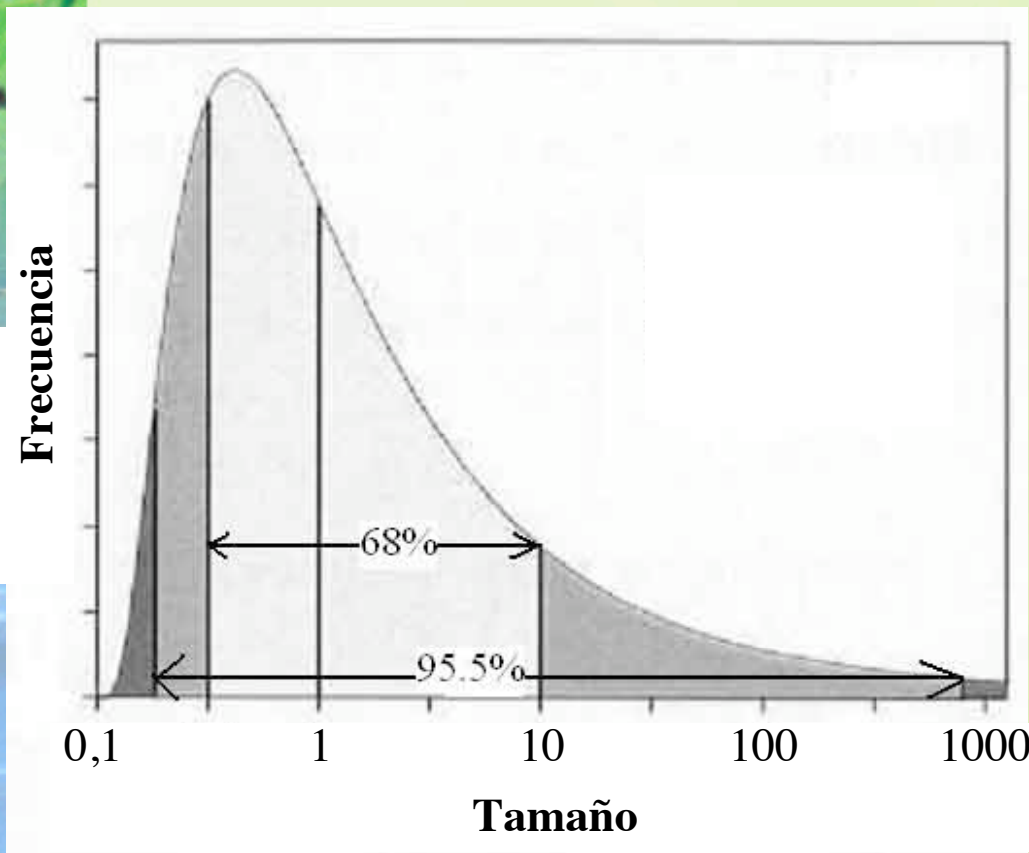
Media aritmética:

$$\bar{d} = M_1^o = \frac{\sum N_i d_i}{\sum N_i} = \sum f_i d_i$$

Varianza o cuadrado de la desviación estándar σ :

$$\sigma^2 = M_2^o - \left(M_1^o\right)^2 = \sum f_i d_i^2 - \left(\sum f_i d_i\right)^2$$

La desviación estándar σ cuantifica el grado de dispersión de los datos alrededor de la media aritmética.



68 % de dispersión

$$\Rightarrow \bar{d} \pm \sigma$$

95,5 % de dispersión

$$\Rightarrow \bar{d} \pm 2\sigma$$

Parametros estadísticos (cont.)

Diámetro medio en volumen:

$$\bar{d}_v = \left(M_3^o \right)^{1/3} = \left(\frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i} \right)^{1/3} = \left(\sum f_i d_i^3 \right)^{1/3}$$

Diámetro medio en área:

$$\bar{d}_s = \left(M_2^o \right)^{1/2} = \left(\sum f_i d_i^2 \right)^{1/2}$$

Parametros estadísticos (cont.)

Diámetro de Sauter:

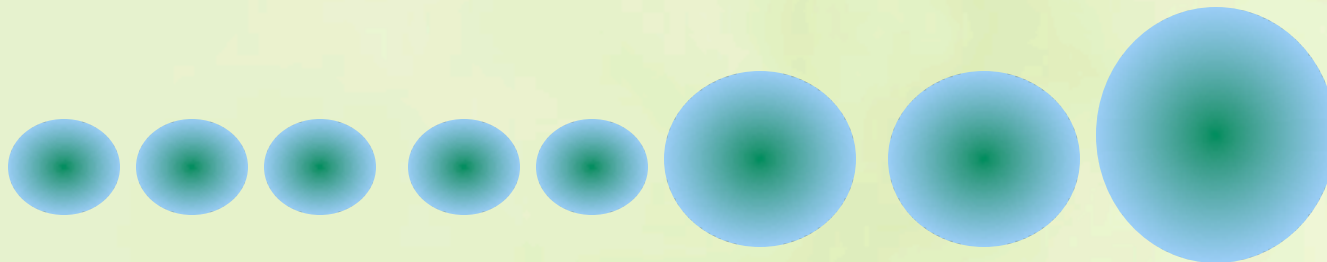
$$d_{3,2} = \frac{M_3^0}{M_2^0} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2}$$

Media geométrica:


$$d_{4,3} = \frac{M_4^0}{M_3^0} = \frac{\sum f_i d_i^4}{\sum f_i d_i^3}$$

Significado de los parámetros estadísticos

Diámetro de Sauter: Es el diámetro de N esferas que tiene la misma área total que N esferas de la distribución



$$A_t = 5\pi d_1^2 + 2\pi d_2^2 + \pi d_3^2 = 8\pi d_{3,2}^2$$



A partir del diámetro de Sauter se puede obtener el área específica, a_s , que denota cuanta área interfacial se dispone por unidad de volumen de partículas:

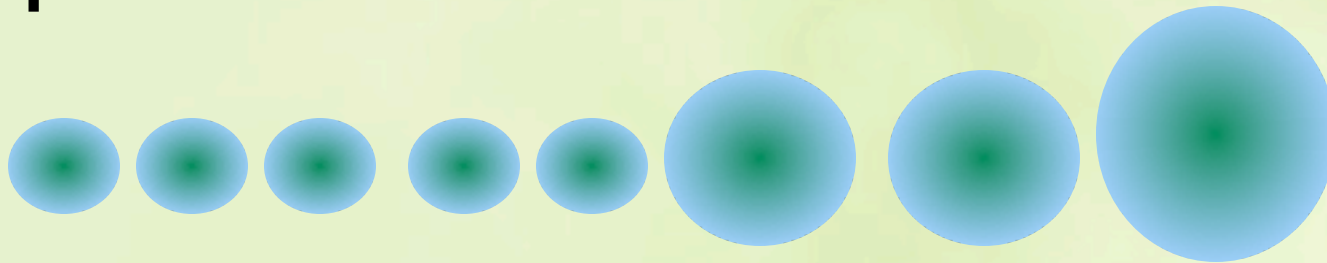
$$a_s = \frac{A_p}{V_p} = \frac{6}{d_{3,2}}$$

Si se usa $d_{3,2}$ en μm , las unidades de a_s son de m^2/cm^3

El área específica, a_s , es un parámetro muy importante para caracterizar catalizadores y empaques en lechos de torres empacadas.

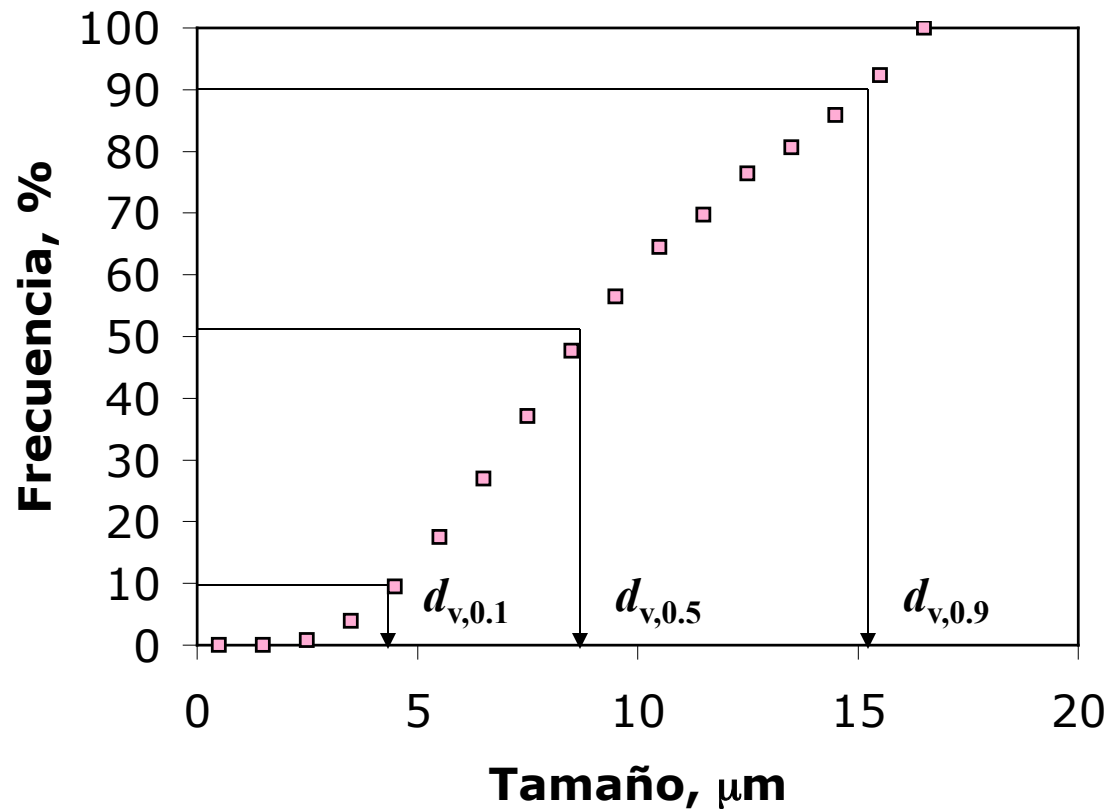
Significado de los parámetros estadísticos

Media geométrica: Es el diámetro de N esferas que tiene el mismo volumen total que N esferas de la distribución



$$V_t = 5 \frac{\pi}{6} d_1^3 + 2 \frac{\pi}{6} d_2^3 + \frac{\pi}{6} d_3^3 = 8 \frac{\pi}{6} d_{4,3}^3$$

Otros parámetros de interes



Para la distribución mostrada:

$$d_{v,0.1} = 4 \mu\text{m}$$

$$d_{v,0.5} = 8 \mu\text{m} \text{ (mediana)}$$

$$d_{v,0.9} = 15,5 \mu\text{m}$$



Otros parámetros de interés

El $d_{v,0.5}$ es la mediana de la distribución \Rightarrow la mitad de la población en volumen tiene un tamaño de gota inferior a la mediana

Los términos usados para designar los parámetros estadísticos (por ejemplo, $d_{3,2}$; $d_{4,3}$; etc.) están acorde a las normas de la ASTM.

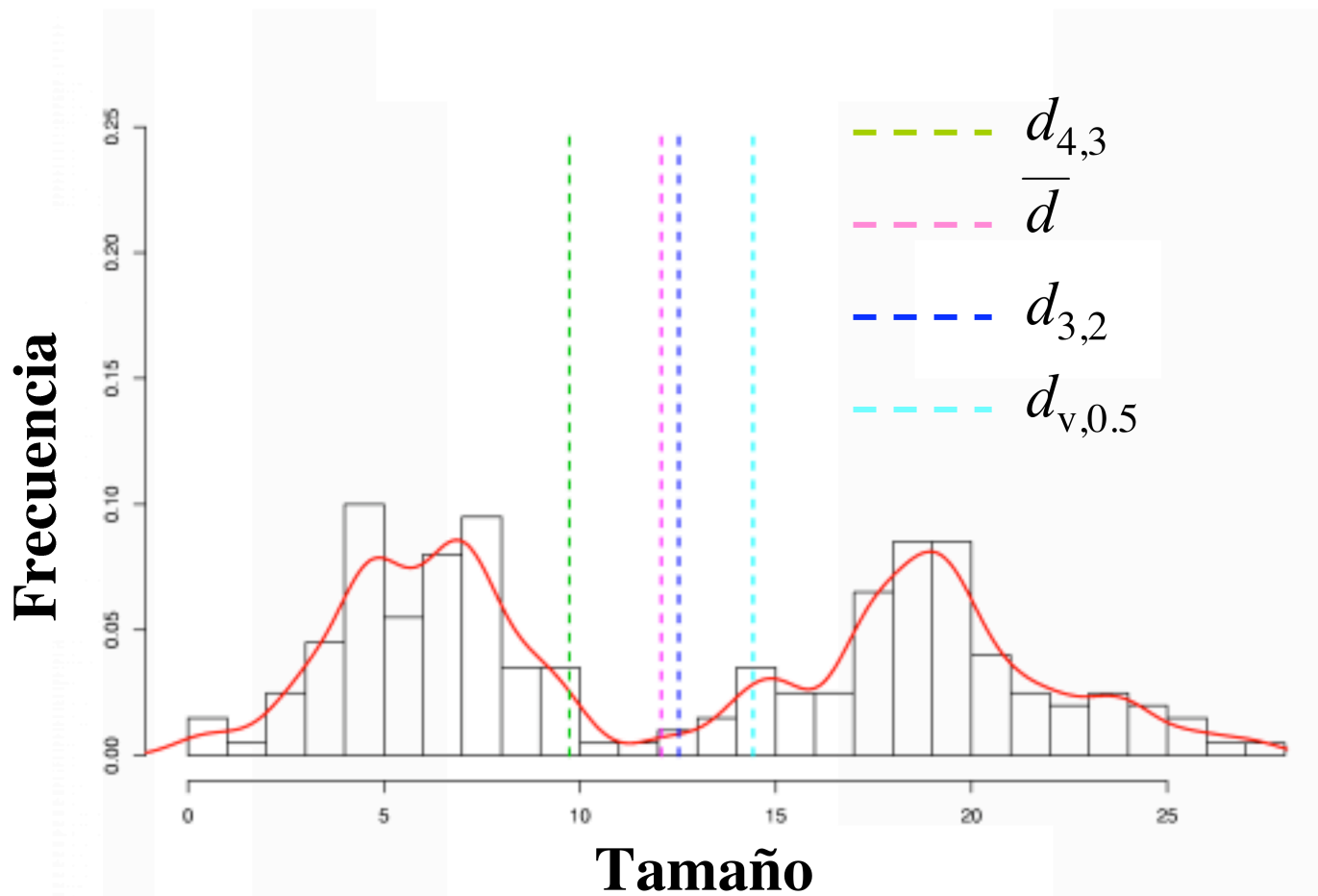
Otros parámetros de interés

El *span* (amplitud de la distribución) permite tener una medida del grado de dispersión de los datos alrededor de la mediana:

$$span = \frac{d_{v,0.9} - d_{v,0.1}}{d_{v,0.5}}$$

El *span* no permite comparar la polidispersidad de muestras diferentes, a menos que estas tengan medianas muy parecidas.

En una distribución bimodal...



¿Cuál es el mejor parámetro?

Depende de la aplicación:


- ✓ **Mezclado:** $d_{3,2}$ (se asocia con la generación de área interfacial)
- ✓ **Reología:** $d_{4,3}$ (se asocia con el desplazamiento de partículas; para que haya flujo, una partícula debe desplazar a otras y ocupar su espacio)
- ✓ **Formulación:** $d_{v,0.5}$ (este es un parámetro fácil de determinar)
- ✓ **Catalizador:** $d_{3,2}$ (se asocia con el área necesaria para que ocurra la reacción química)
- ✓ **Sedimentación:** $d_{4,3}$ (la velocidad terminal de una partícula está relacionada con el volumen de dicha partícula)



Descripción de una distribución

Requiere de, como mínimo, dos parámetros:

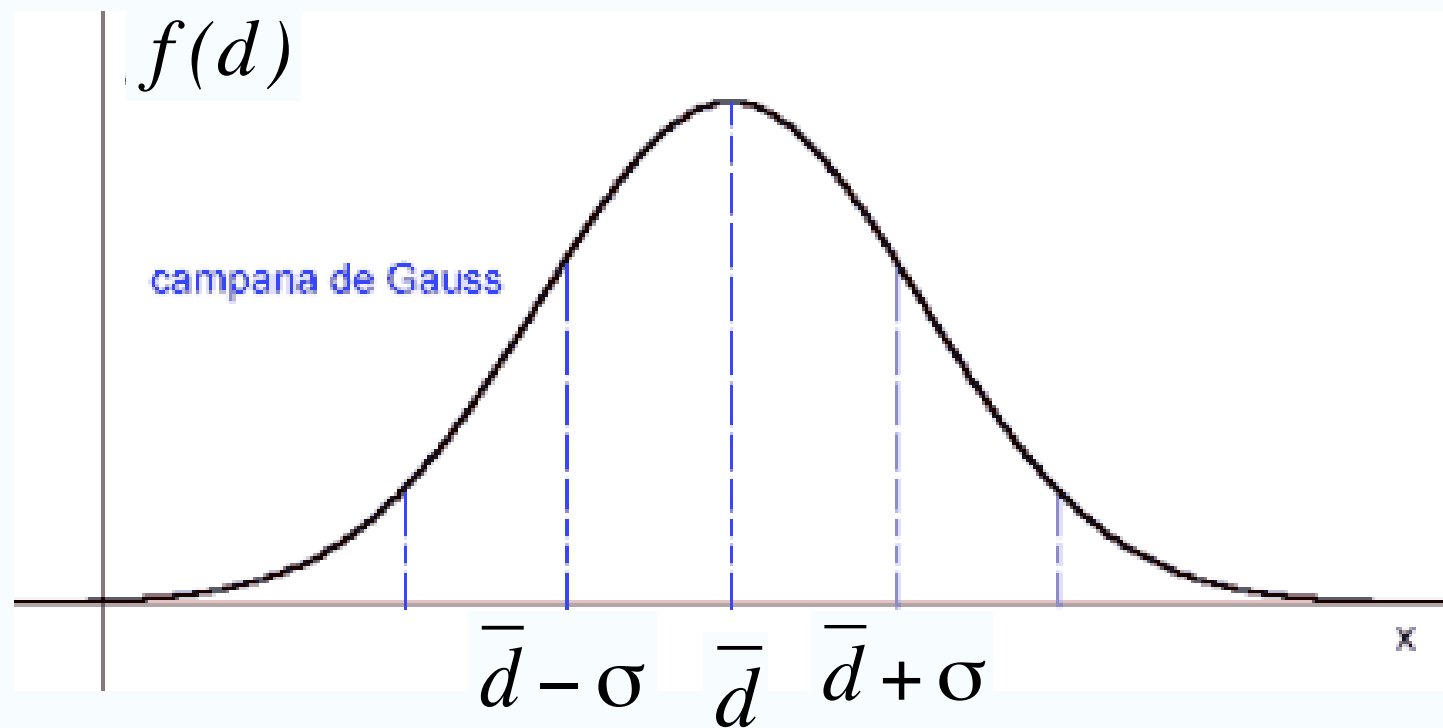
- ✓ Un parámetro que otorgue una idea de promedio representativo de la distribución**
- ✓ Un parámetro de amplitud de la distribución (desviación estándar, span)**



Modelo matemático para la distribución normal

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{d} - d)^2}{2\sigma^2}\right)$$


Distribución normal



Modelo matemático para la distribución log-normal

$$f(\ln d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln \bar{d} - \ln d)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Para distribuciones de gran polidispersidad



¿Cuándo las distribuciones no son Gaussianas, qué se hace?

Existen varias ecuaciones para modelar las distribuciones.

En última instancia, se pueden ajustar los datos (curva de distribución) por cualquier método numérico conveniente.

Métodos para la medición del tamaño de partícula (algunos)

Método	Principio de medición	Intervalo de tamaño
Tamizado	Exclusión de tamaño	2 μm – 1 mm
Microscopía óptica	Obtención de imagen	1 μm – 1 mm
Microscopio electrónico de barrido	Obtención de imagen	0,02 – 10 μm
Espectroscopia de transmisión electrónica	Obtención de imagen	0,01 – 0,5 μm
Difracción de láser	Interacción con onda electromagnética	0,1 – 600 μm
Dispersión de luz dinámica	Interacción con onda electromagnética	0,005 – 2 μm
Dispersión de neutrones de pequeño ángulo	Interacción con onda electromagnética	0,001 – 10 μm
Dispersión de rayos X de pequeño ángulo	Interacción con onda electromagnética	0,001 – 31 μm
Espectroscopia de ultrasonido	Interacción con onda acústica	0,025 – > 100 μm
Anemometría Doppler con láser	Dispersión de onda electromagnética	0,5 – 10 μm
Método Coulter	Exclusión por volumen	5 – 500 μm

Lectura: Particle size measurement /Allen, Terence TA418.8 A5

Tamizado

Consiste en separar las partículas por intervalos de tamaño mediante cribas con aperturas calibradas.

Las cribas se apilan en orden de mayor a menor apertura.

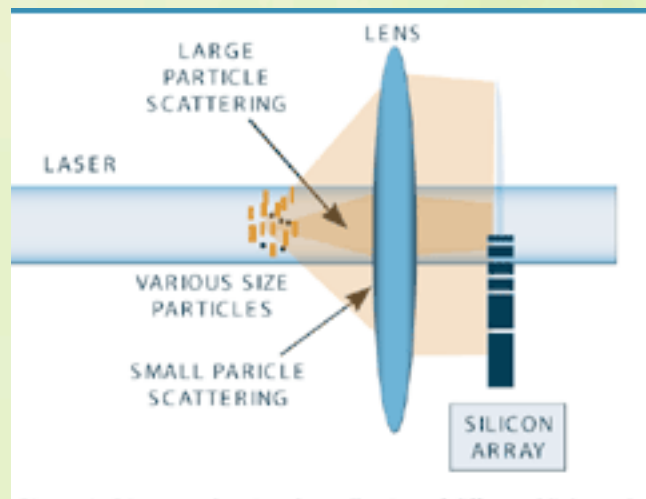
Número	Nº malla (mesh)	Tamaño mm
18	16	1
40	35	0,42
140	150	0,105
270	270	0,053
400	400	0,037

El número de “mesh” se refiere al número de aperturas por pulgada lineal.

Este método es casi exclusivo para sólidos.

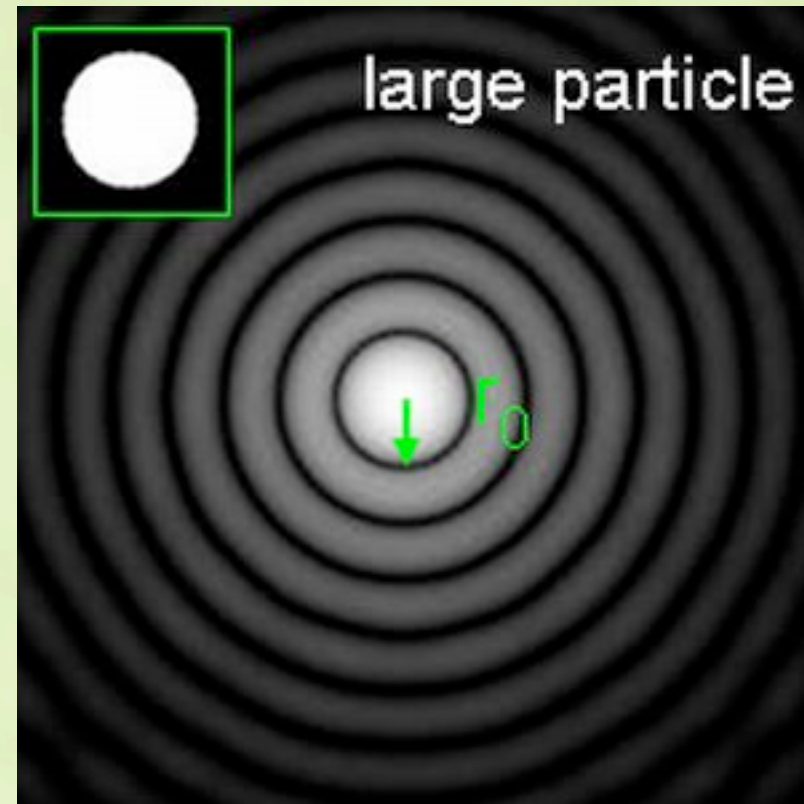
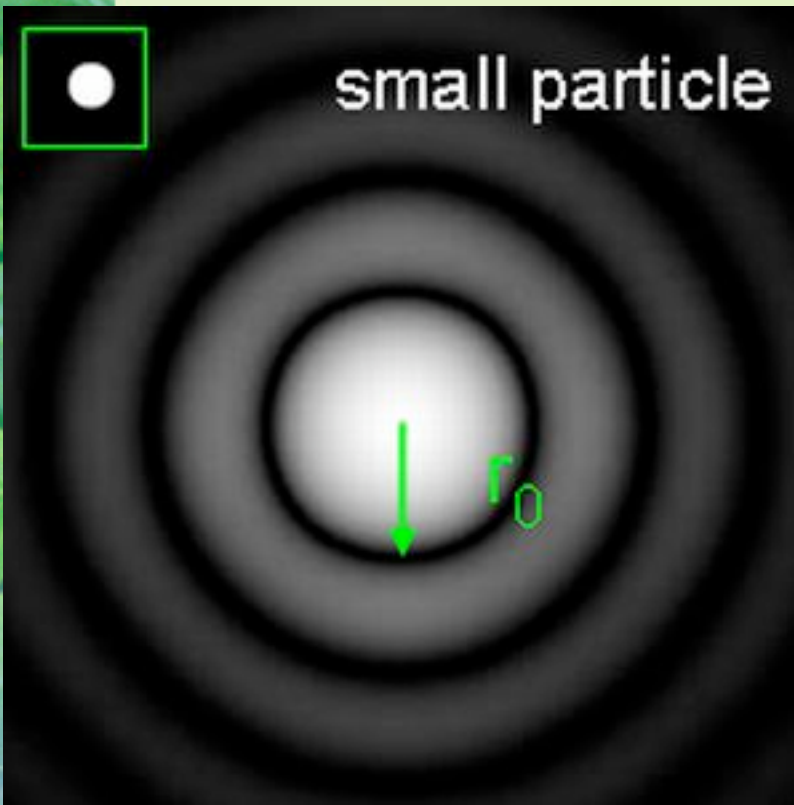
Difracción de láser

Cuando una partícula interactúa con un rayo láser, la luz se difracta en ángulos inversamente proporcionales al tamaño de partícula.



www.microtrac.com/laserdiffraction.cfm

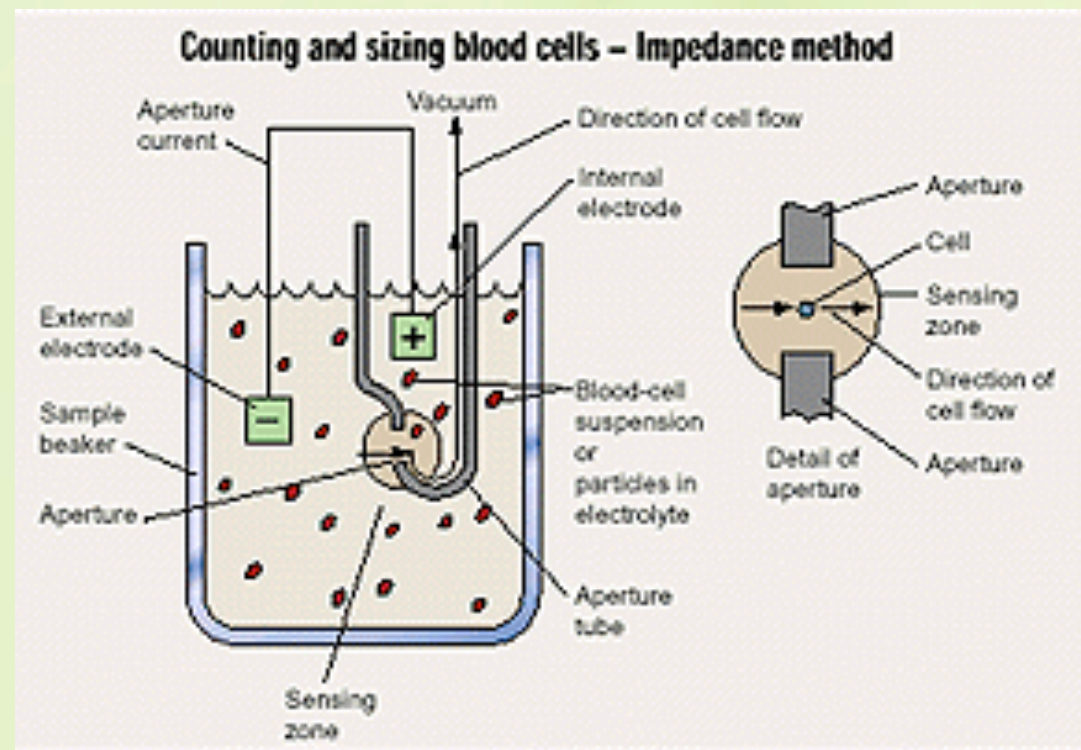
Los equipos que operan con este principio miden la intensidad de luz difractada y los ángulos de difracción



Patrones de difracción

Método Coulter

El paso de una partícula por una apertura de tamaño conocido produce un pico en la intensidad de corriente, el cual se asocia con el diámetro de la partícula.



Microscopio electrónico de barrido

Se barre la superficie mediante electrones, produciendo una imagen con apariencia tridimensional, de muy alta resolución.

Las muestras requieren una preparación previa:

- ✓ Recubrimiento con metales pesados
- ✓ Criofijación
- ✓ Fractura por congelación y recubrimiento con oro o platino evaporado

