

REOLOGIA DE SISTEMAS DISPERSOS

1. INTRODUCCION

En la denominación de sistema disperso se incluyen todos aquellos fluidos en los cuales se tiene una fase líquida en la cual se ha dispersado una o más fases líquidas inmiscibles, o partículas sólidas, o burbujas de algún gas. En tal sentido, las emulsiones, suspensiones y espumas son sistemas dispersos. Por razones que se expondrán más adelante, la medición de viscosidad y la caracterización reológica de estos fluidos debe tomar en cuenta que, aunque frecuentemente luzcan homogéneos a nivel macroscópico, la presencia a nivel microscópico de otras fases modifica su comportamiento en forma significativa.

El concepto de viscosidad está basado en la suposición de que los fluidos son homogéneos y que, en consecuencia, pueden ser tratados como si fueran un continuo. Sin embargo, los sistemas dispersos exhiben un comportamiento que se desvía fuertemente del comportamiento observado en fluidos homogéneos. Esto es debido a la presencia de dos o más fases, lo cual genera una o más interfases de naturaleza diferente. En consecuencia, el comportamiento de flujo puede ser desde sencillamente Newtoniano para sistemas diluidos de partículas que no interactúan, hasta comportamientos altamente no-Newtonianos (viscoplasticidad, tixotropía y viscoelasticidad combinadas) en sistemas concentrados o en sistemas diluidos en donde existen una elevada interacción entre las partículas.

La viscosidad de los fluidos homogéneos depende esencialmente de las interacciones a nivel molecular. En los sistemas dispersos, las propiedades de las interfases líquido-líquido, o sólido-líquido, o líquido-gas entran también en juego y, en muchas ocasiones son tan influyentes que dominan completamente las características del flujo.

En las secciones siguientes se presentan los factores fisicoquímicos que más influyen la viscosidad y el comportamiento reológico. Aunque este último resulta de la interacción de diferentes parámetros, para facilitar la comprensión se hará una distinción entre los factores relacionados con las propiedades físicas, tales como composición y tamaño de partícula, y los factores relacionados con las propiedades de las interfases.

2. FACTORES FISICOS

Las principales propiedades físicas que influyen en el comportamiento reológico son el contenido de fase interna; el tamaño, forma y distribución de tamaño de partícula; la viscosidad y comportamiento reológico de la fase continua y la temperatura. Para el caso de las emulsiones deben considerarse otros dos factores, el grado de deformabilidad de las gotas y la viscosidad de la fase dispersa. En espumas, debe añadirse el efecto de la presión y la rigidez de la película interfacial.

2.1 Contenido de fase interna

El contenido de fase interna, que suele denotarse con el símbolo ϕ , es el parámetro físico de mayor importancia en el comportamiento reológico. Generalmente, el contenido de fase interna se define como la relación entre el volumen de fase dispersa y el volumen total de dispersión, expresado como fracción o como porcentaje. También puede encontrarse en unidades de g/dL o en fracciones o porcentajes en peso. Sin embargo, desde un punto de vista teórico, la forma correcta de definir ϕ es como fracción (o porcentaje) volumétrica.

En ausencia de interacciones fisicoquímicas (que se discutirán más adelante), se puede aplicar la regla siguiente: cuanto más concentrado el sistema, más complejo es el comportamiento reológico y mayor es su viscosidad. En la Fig. 1 se muestran curvas esquemáticas típicas de viscosidad aparente en función de la tasa de corte, para varios valores de ϕ . La mayoría de las dispersiones exhiben un comportamiento reofluidizante que se torna cada vez más pronunciado a medida que aumenta ϕ . Esto es el comportamiento típico de suspensiones tales como los lodos de perforación, aerosoles, antibióticos, sangre, cemento no fraguado, etc. Es también el comportamiento de emulsiones tales como cremas cosméticas, mayonesa, mantequilla, emulsiones de agua-en-crudo y de crudo-en-agua (Orimulsión®).

En la Fig. 2 puede observarse el efecto combinado de incrementar la tasa de corte y el contenido de fase interna en la viscosidad, para emulsiones de aceite de girasol en agua [1]. Cabe señalar que el comportamiento exhibido por estas emulsiones es típico para cualquier especie de emulsión, sea cual sea su composición. Ahora bien, algunos sistemas dispersos, especialmente aquellos

que contienen partículas sólidas no esféricas, pueden exhibir un comportamiento reoespesante después de una fase reofluidizante [2]. En apariencia, cuando una suspensión de este tipo se deforma a baja tasa de corte, las partículas tienden a formar arreglos ordenados en forma de capas bi-dimensionales que se orientan en la dirección del flujo. La formación de estas estructuras a baja tasa de corte están asociadas al comportamiento reofluidizante. Luego, cuando la tasa de corte sobrepasa un valor crítico, las estructuras bi-dimensionales son perturbadas y la energía que se requiere para producir un nuevo arreglo de equilibrio que se traduce en un incremento de la viscosidad [3]. Cabe señalar que el comportamiento reoespesante es un fenómeno que aún no ha sido comprendido en su totalidad.

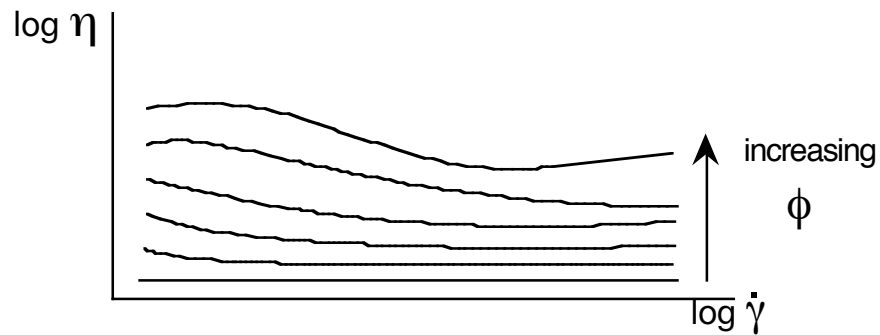


Fig. 1. Comportamiento esquemático de la viscosidad en función de la tasa de corte para contenido de fase interna creciente.

Como antes mencionado, el grado de viscoelasticidad y el valor del esfuerzo de fluencia también se incrementan al aumentar ϕ . Esto último se encuentra ilustrado en la Fig. 3, correspondiente al módulo de almacenamiento G' en función de la concentración de arcilla y pH, en suspensiones de montmorillonita de sodio envejecidas por 200 min [4]. Se puede observar que a mayor contenido de arcilla mayor es el módulo G' , lo cual indica un incremento en el grado de viscoelasticidad de la suspensión.

Ahora bien, ¿cuál es la razón de este comportamiento? Como una primera aproximación se puede analizar la muy conocida ecuación de Einstein para suspensiones de partículas esféricas,

$$\eta_s = \eta_o(1 + 2.5\phi) \quad (1),$$

la cual relaciona la viscosidad de la suspensión η_s , en función de la fracción volumétrica ϕ y de la viscosidad de la fase externa η_o . La Ec. 1 tiene un fundamento teórico y es exacta para suspensiones muy diluidas ($\phi < 0.02$). Dicha ecuación establece que la viscosidad del medio externo es aumentada por las interacciones hidrodinámicas que introducen las partículas suspendidas. La Ec. 1 no admite que haya interacción entre las partículas. Por esta razón su intervalo de validez es tan bajo; en una suspensión muy diluida las partículas están tan separadas que no pueden interactuar. Nótese también que la ecuación de Einstein establece una relación lineal entre la viscosidad y el contenido de fase interna.

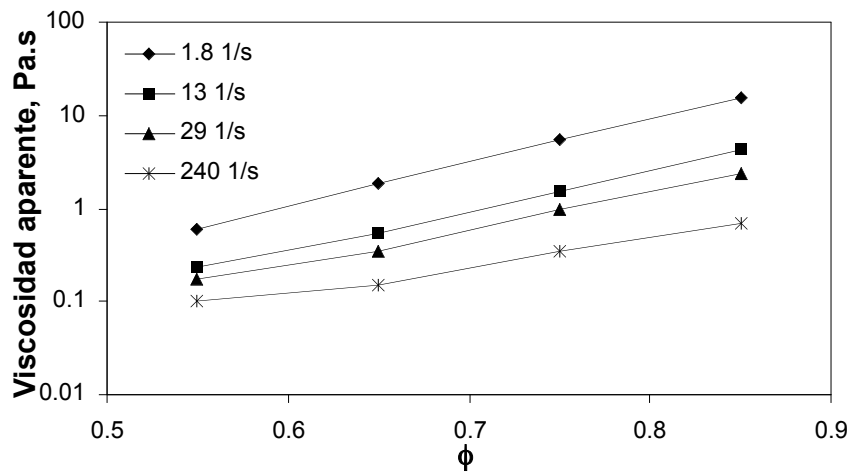


Fig. 2. Viscosidad aparente de emulsiones de aceite de girasol en agua

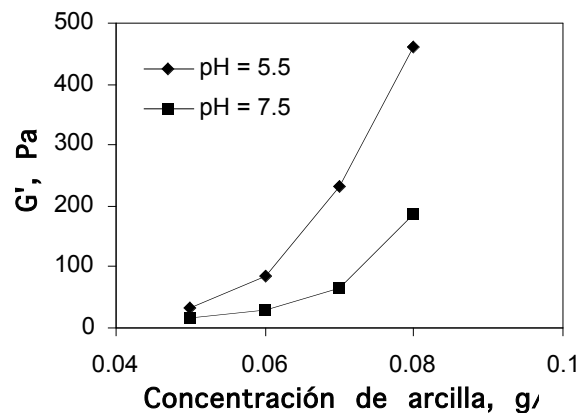


Fig. 3. Módulo de almacenamiento en función de la concentración de partículas de arcilla y del pH.

Sin embargo, la mayor parte de los casos prácticos involucran dispersiones concentradas, en las cuales puede ocurrir todo tipo de interacciones. Pueden formarse parejas o tríos temporales de gotas que giran en el campo de flujo, disipando así aún más energía. La formación de estos aglomerados temporales tienen un efecto secundario importante: parte de la fase continua queda atrapada en los aglomerados, lo cual tiene como efecto producir un incremento aparente del contenido de fase interna. Este se ha denominado fracción volumétrica efectiva ϕ_e .

Desde el punto de vista reológico, la fracción volumétrica efectiva ϕ_e es la verdadera fracción volumétrica ya que “1- ϕ_e ” es la cantidad de fase continua disponible para reducir (o si se quiere, lubricar) las interacciones entre las partículas. El concepto de fracción volumétrica efectiva está involucrado en la mayor parte de los fenómenos que se discutirán a continuación.

El efecto en la viscosidad de las interacciones de segundo orden (formación temporal de parejas de partículas) puede describirse mediante la expresión [5]

$$\eta_s = \eta_o \left(1 + 2.5\phi + a\phi^2 \right) \quad (2),$$

donde a cuantifica la magnitud de la interacción de dos partículas. Las interacciones de orden mayor suelen describirse mediante expresiones semi-empíricas, tales como la ecuación de Thomas [5]

$$\eta_s = \eta_o \left(1 + 2,5\phi + 10,05\phi^2 + 0,00273 \exp(16.6\phi) \right) \quad (3),$$

la cual permite predecir con gran exactitud la viscosidad de suspensiones de partículas sólidas de tamaño coloidal, hasta un ϕ de 0,6. Cabe señalar que esta ecuación no toma en cuenta la influencia de interacciones no hidrodinámicas entre partículas. Puede observarse que, para valores de ϕ pequeños, los dos últimos términos de la Ec. 3 tienen poca relevancia, obteniéndose entonces la ecuación de Einstein (Ec. 1). A medida que aumenta ϕ , el último término se torna más importante, prediciendo un aumento exponencial de la viscosidad con el aumento del contenido de fase interna. Estas tendencias han sido verificadas, una y otra vez, en varios tipos de suspensiones y emulsiones [2, 5, 6].

Otra expresión frecuentemente citada en la literatura, es la ecuación de Krieger-Dougherty [7], la cual establece que

$$\eta_s = \eta_o \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-p[\eta]} \quad (4).$$

en la cual p y $[\eta]$ son parámetros fenomenológicos y ϕ_m es lo que se ha denominado fracción de máximo empaquetamiento. Como su nombre lo indica, ϕ_m cuantifica el volumen máximo de partículas que puede contener una dispersión, sin que se deformen dichas partículas. En tal sentido, ϕ_m es igual a 0,75 cuando partículas de igual tamaño (o monodispersas) asumen un arreglo ordenado de tipo cúbico o hexagonal [8]. Para arreglos aleatorios de partículas monodispersas se obtienen ϕ_m de 0,6 a 0,64 [9]. La Ec. 4 es válida sólo hasta un valor de ϕ igual o menor a ϕ_m , siempre y cuando no ocurran interacciones de otro tipo que no sean hidrodinámicas.

Ahora bien, ninguna de las ecuaciones anteriores toma en cuenta la dependencia de la viscosidad con la tasa de corte (apreciable a partir de un valor de ϕ de 0.2) y del efecto del tamaño, forma y distribución de tamaño de las partículas. Hasta la fecha, no ha sido posible obtener una ecuación o modelo empírico que cubra todos los tipos de interacciones, para todo el intervalo de ϕ .

2.2 Tamaño de partícula

La viscosidad de dispersiones diluidas es independiente del tamaño de partícula hasta un valor de ϕ de 0,4. En dispersiones concentradas el tamaño de partícula cobra importancia en función del balance de fuerzas hidrodinámicas y fuerzas Brownianas, y de cuan rígidas o deformables son las partículas.

Los parámetros antes mencionados, tamaño de partícula de esferas rígidas (es decir, partículas sólidas, o de tamaño coloidal, o gotas de un líquido muy viscosa), , tasa de corte y energía térmica (movimiento Browniano), se pueden relacionar a través de un parámetro adimensional denominado el número de Peclet (Pe), el cual establece que

$$Pe = \frac{\dot{\gamma} \eta_c d^3}{k T} \quad (5),$$

donde η_c es la viscosidad de la fase continua; d es el tamaño de partícula; k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta. Si Pe es menor que uno (para d pequeño o $\dot{\gamma}$ grande), el movimiento Browniano domina el

comportamiento de flujo y la viscosidad es independiente del tamaño de partícula. Por otro lado, si Pe es grande (para d o $\dot{\gamma}$ grandes o baja T), las fuerzas hidrodinámicas dominan el movimiento y, de nuevo, la viscosidad es independiente del tamaño de partícula. En valores intermedios de Pe , la viscosidad se torna dependiente del tamaño de partícula y desciende a medida que aumenta el tamaño.

Las dispersiones de partículas deformables o de gotas también exhiben el mismo comportamiento que las suspensiones de esferas rígidas. Sin embargo, la viscosidad aparente a tasa de corte alta (η_∞) suele ser mucho menor en esferas deformables que en esferas rígidas, para contenidos de fase interna similares.

Por otra lado, los sistemas concentrados ($\phi > 0,7$) pueden desarrollar esfuerzos de fluencia y viscoelasticidad, cuya magnitud cobra importancia a medida que el tamaño de partícula disminuye [10, 11]. En la Fig. 4 se muestra el módulo de almacenamiento G' en función de ϕ y del tamaño de partícula, en emulsiones de agua-en-aceite de dos tamaños, gotas grandes y gotas pequeñas. Puede observarse que G' es mayor para una emulsión de gotas pequeñas [12]. El efecto del tamaño de gota sobre el esfuerzo de fluencia también puede observarse en la Fig. 5, en donde se han representado curvas de flujo de emulsiones con el mismo contenido de fase interna ($\phi = 0,745$), pero tamaños de gota diferentes. Puede observarse que la emulsión de tamaño de gota grande no presenta un esfuerzo de fluencia, en cuanto este es del orden de 35 Pa en la emulsión de tamaño pequeño. Esta última es también notoriamente más viscosa.

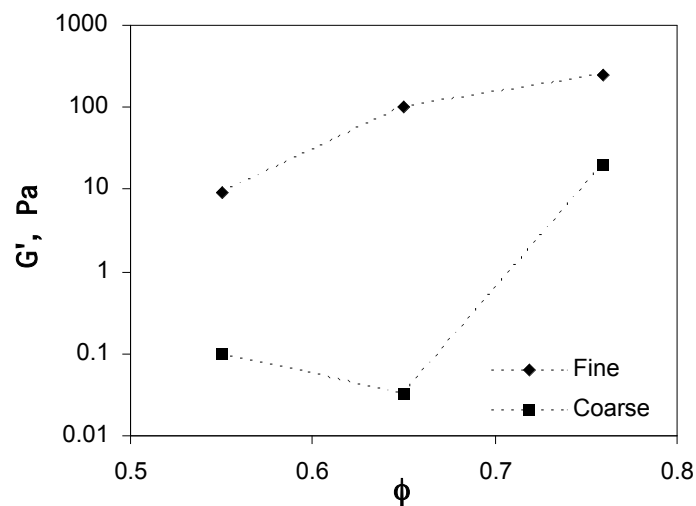


Fig. 4. Módulo de almacenamiento en función del contenido de fase interna y del tamaño de partícula (Fine: pequeño. Coarse: grande).

El tamaño de partícula también afecta el comportamiento tixotrópico. La tixotropía está asociada con el grado de microestructuración que se produce ayudado por el movimiento Browniano y las fuerzas interfaciales. En consecuencia, las dispersiones de partículas grandes se agregan a menor velocidad que las partículas pequeñas, dando lugar a un comportamiento tixotrópico más marcado en las suspensiones de partículas más pequeñas.

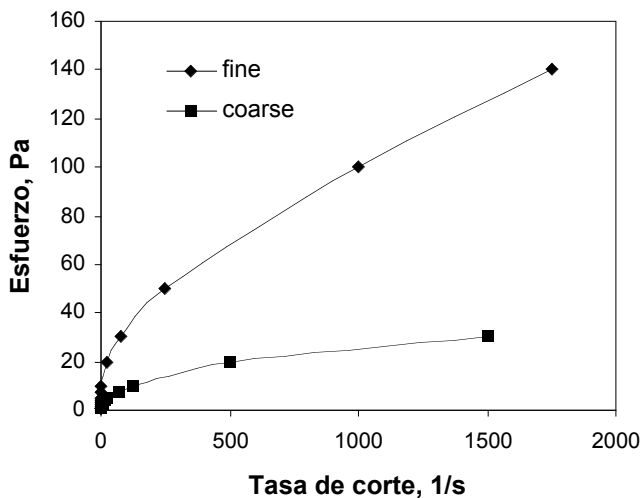


Fig. 5. Esfuerzo en función de la tasa de corte para emulsiones con un contenido de fase interna de 0,74 (fine: pequeñas; coarse: grandes).

2.3 Forma de las partículas

La forma de las partículas tiene también una contribución importante en el comportamiento reológico. A medida que la forma de las partículas se desvía de la forma esférica, la suspensión deviene más viscosa. Esto último se ilustra en la Fig. 6 [2], en la cual se ha representado la viscosidad aparente en función de ϕ para pequeños discos (100 x 400 μm), partículas en forma de palitos (30 x 70 μm) y esferas, todas de vidrio. Puede observarse que tanto el comportamiento reoespesante como ϕ_m aumentan a medida que la forma de las partículas se alejan de la forma esférica (desde esferas, a palitos, a discos). El incremento del comportamiento reoespesante puede atribuirse al mayor número de contactos que pueden establecerse bajo la influencia de un campo de cizallamiento, en

partículas no esféricas. Esto se traduce en un aumento de la fracción volumétrica efectiva (ϕ_e) y, por lo tanto, de la viscosidad.

Otro tipo de partículas no esféricas tales como fibras, pueden exhibir un comportamiento fuertemente reofluidizante. En condiciones de reposo, las fibras se encuentran en forma desordenada que es apenas perturbada a baja tasa de corte. A medida que la tasa de corte aumenta, las fibras adoptan una configuración orientada por el campo de velocidades, en forma similar a la mostrada en la Fig. 7. Esta nueva configuración disminuye las interacciones fluido-partícula produciendo un descenso de viscosidad.

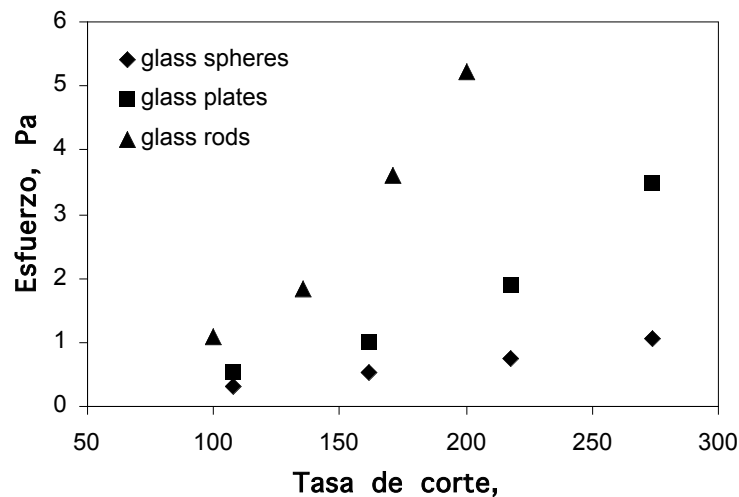


Fig. 6. Esfuerzo en función de la tasa de corte para partículas de vidrio de formas variadas (spheres: esferas; plates: discos; rods: palitos).

2.4 Distribución de tamaño de partícula

La viscosidad de los sistemas dispersos es también función de la forma y amplitud de la distribución de tamaños. Como regla general puede decirse que a medida que aumenta la polidispersidad de la distribución, disminuye la viscosidad. En la Fig. 8 se muestran dos distribuciones hipotéticas, ambas con la misma moda pero una amplia y la otra estrecha; la distribución más estrecha debe arrojar valores de viscosidad mayores. La forma de la distribución es también importante. Los efectos descritos anteriormente están relacionados con cuán eficiente es la forma en que se arreglan las partículas en el seno del fluido. Las partículas o gotas más pequeñas pueden acomodarse entre los intersticios de las más grandes, reduciendo así las interacciones y, por ende, la viscosidad. Es como

si las partículas más pequeñas y la fase continua conformaran un medio pseudocontinuo con respecto a las partículas más grandes, lo cual tienen como efecto reducir la fracción volumétrica efectiva.

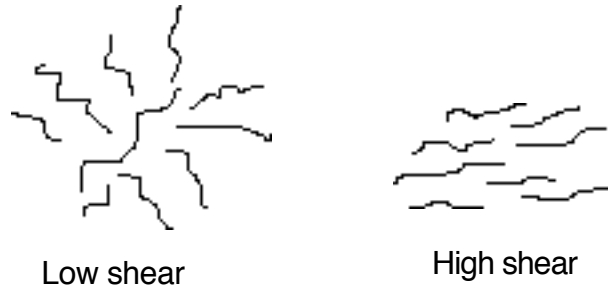


Fig. 7. Fibras en reposo o a baja tasa de corte y bajo cizallamiento.

La relación de tamaños entre las partículas grandes y las pequeñas es también importante. Por un lado, a medida que aumenta esta relación (tamaño grande entre tamaño pequeño) la viscosidad disminuye. Se ha determinado teóricamente que la mayor reducción de viscosidad ocurre cuando la relación de tamaños es del orden de 10, para suspensiones de partículas unimodales [13]. Sin embargo, la viscosidad depende fuertemente de la fracción de partículas más pequeñas, especialmente las de tamaño coloidal. Esto se ilustra en la Fig. 10, la cual corresponde a la viscosidad de mezclas en diferentes proporciones de emulsiones unimodales de aceite-en-agua ($\phi = 0.65$), que exhiben una relación de tamaños cercana a 10. Al cambiar la proporción de mezcla se pueden obtener diferentes fracciones de gotas de tamaño coloidal. A medida que aumenta la fracción de gotas pequeñas, se produce una reducción paulatina en la viscosidad, la cual alcanza un mínimo para una fracción porcentual de gotas coloidales aproximadamente igual a 8. Por encima de este valor, la viscosidad vuelve a incrementarse. La causa de este incremento es que, a partir del valor crítico, las interacciones coloidales entre partículas cobran relevancia, con el consecuente aumento de la viscosidad [14].

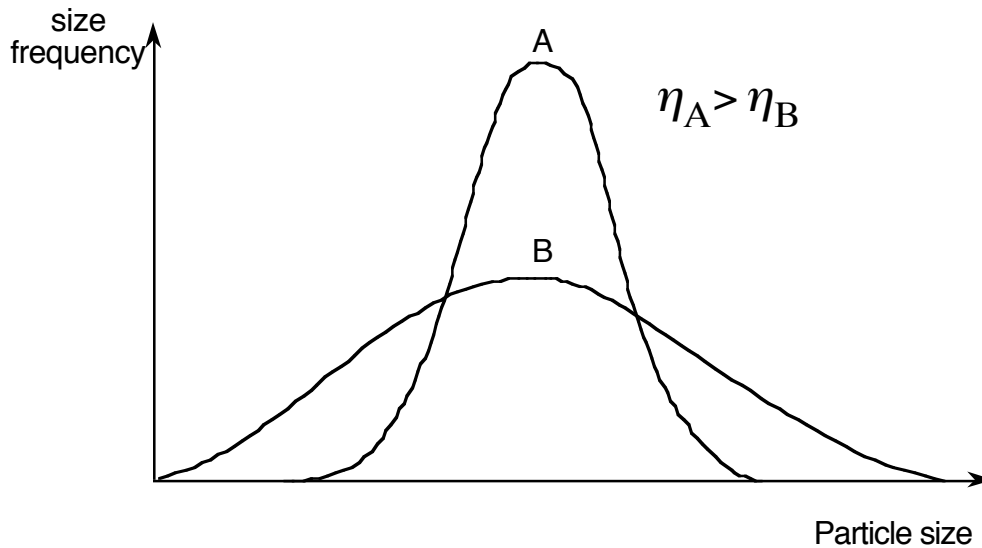


Fig. 8. Distribuciones de tamaño de partícula, amplia y estrecha. La viscosidad de la dispersión correspondiente a la distribución más estrecha es mayor que la correspondiente a la distribución amplia.

La distribución de tamaño de partícula también tiene un efecto en el comportamiento viscoelástico. Suspensiones monodispersas de partículas que no interactúan pueden exhibir un módulo de elasticidad apreciable para una fracción volumétrica de 0,64, cercana a ϕ_m [15]. Las dispersiones más polidispersas alcanzan fracciones volumétricas mayores antes de presentar un G' detectable.

2.5. Propiedades de la fase continua

La viscosidad y el comportamiento reológico de la fase continua también juegan un rol en la viscosidad de las dispersiones. De hecho, las Ecs. 1 a 4 establecen que la viscosidad de la suspensión (η_s) es proporcional a la viscosidad de la fase continua (η_o). Si la fase continua es fuertemente viscoelástica, se producen también efectos elásticos en la dispersión tales como hinchamiento de chorros (die swelling) y ascenso de ejes (rod climbing) [16]. También se ha observado reoespeamiento en emulsiones concentradas de fase interna muy viscosa [17].

2.6 Temperatura

Las observaciones usuales arrojan que al aumentar la temperatura se reduce la viscosidad y, en algunos casos, el comportamiento reológico puede tornarse

menos no Newtoniano [6]. Este efecto no puede ser explicado considerando solamente por la reducción de la viscosidad de la fase continua que se produce al aumentar la temperatura. La temperatura tiene también otros efectos, a saber:

- Modifica las propiedades interfaciales, induciendo o reduciendo la floculación (véase la sección 3).
- En el caso de las partículas coloidales, la temperatura incrementa las fuerzas de dispersión Brownianas.
- El contenido de fase interna ϕ puede cambiar si la temperatura produce una expansión volumétrica importante en alguna de las fases.

El efecto combinado de todas estas variables produce, en la generalidad de los casos, una reducción de la viscosidad con el aumento de la temperatura. Sin embargo, la viscosidad puede permanecer constante, e incluso aumentar, al incrementar la temperatura, en sistemas dispersos en donde el calentamiento promueve la floculación, agregación e hinchamiento de partículas. Esto último ha sido observado en suspensiones de partículas de arcilla dispersas en fase orgánica [18].

3. FACTORES FISICOQUIMICOS

En la discusión previa se estableció que la variable de mayor importancia para la viscosidad y comportamiento reológico de sistemas dispersos es el contenido de fase interna. Cualquier cosa que modifique ϕ puede producir cambios importantes de viscosidad, especialmente en sistemas concentrados en donde η_s es una función exponencial de ϕ . A continuación veremos que las interacciones de naturaleza fisicoquímica entre partículas o entre las partículas y el dispersante, pueden modificar la fracción volumétrica efectiva y, en consecuencia, la viscosidad y el comportamiento reológico. Entre estas se encuentran las fuerzas interpartículas, los efectos electroviscosos, la solvatación, la imbibición y la difusión osmótica.

3.1 Fuerzas interpartículas

Las fuerzas interpartículas constituyen un factor determinante de las propiedades de las dispersiones, incluyendo el comportamiento reológico. Estas son producto de las fuerzas moleculares presentes en la superficie de las

partículas, que pueden originarse por la presencia de moléculas adsorbidas o por la misma naturaleza de la partícula.

De este modo, se pueden tener fuerzas electrostáticas debido a la presencia de partículas o moléculas cargadas, y fuerzas del tipo London-van der Waals. El papel de estas fuerzas en la estabilización de las suspensiones ha sido ampliamente estudiado y es conocido como la teoría de DLVO. Pueden también encontrarse fuerzas de naturaleza estéricas, presentes en dispersiones estabilizadas con especies no iónicas y polímeros.

En definitiva, es la resultante del juego de todas estas interacciones que dan, como resultado una repulsión o una atracción neta entre las partículas. Las fuerzas de repulsión (Ψ_R), ya sean estéricas o electrostáticas, y las fuerzas de atracción (Ψ_A) se balancean para dar lugar al potencial neto de interacción (Ψ_T). Esto último está representado en la Fig. 9, la cual sintetiza la teoría de DLVO. Dependiendo de la extensión de las interacciones, pueden presentarse dos “pozos” de atracción, el mínimo primario y el mínimo secundario. El mínimo primario está asociado con la formación irreversible de agregados (o la coalescencia en emulsiones), mientras que el mínimo secundario corresponde a la formación de flóculos o agregados que pueden ser separados química o mecánicamente.

La presencia de un mínimo secundario que da lugar a la floculación reversible de partículas, es de gran importancia en el comportamiento reológico. En primer lugar, parte de la fase continua queda atrapada dentro de los agregados, de modo que $\phi_e > \phi$. Segundo, las fuerzas de atracción entre estos flóculos son relativamente débiles y pueden ser vencidas por cizallamiento, el cual induce la destrucción de las microestructuras.

Considérese un sistema disperso que ha experimentado floculación. Si p es el número de partículas en un flóculo, la fracción volumétrica efectiva es entonces

$$\phi_e = \phi p^{(3/D)-1} \quad (6),$$

donde D es el radio de la esfera que engloba al flóculo [19]. Dado que p disminuye con el aumento de la tasa de corte, ϕ_e también disminuye. En consecuencia, la viscosidad se reduce a medida que progresa el cizallamiento

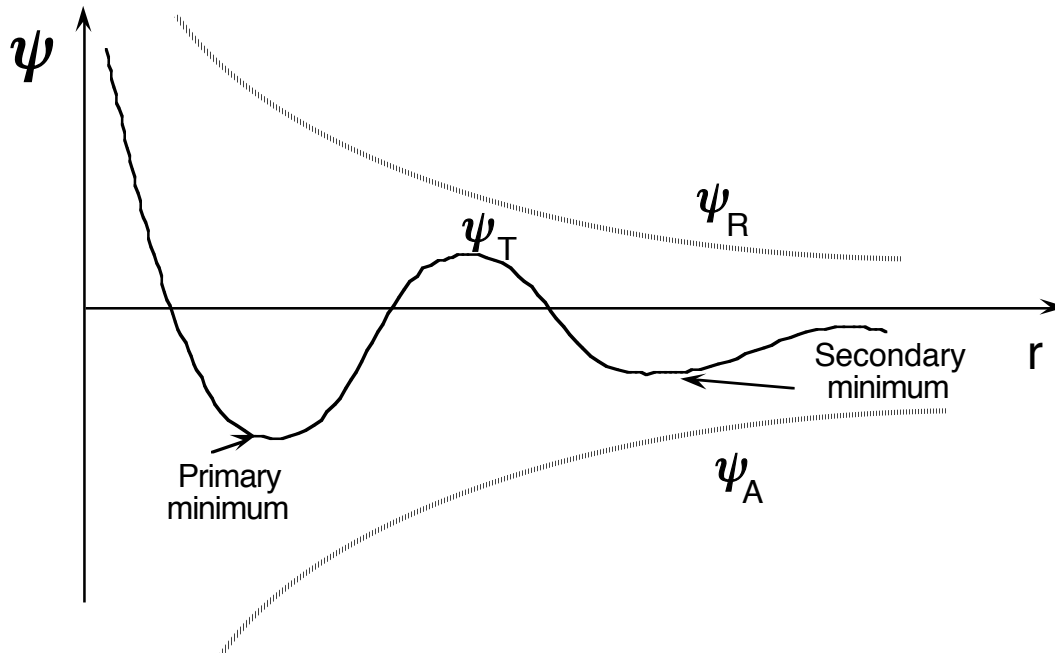


Fig. 9. Potenciales de repulsión y de atracción y potencial total para la teoría de DLVO.

Este fenómeno se ilustra en las Figs. 10 y 11. En la Fig. 10 se han representado los flóculos como conjuntos de pequeñas esferas atadas entre si por medio de resortes. Estos últimos son representaciones imaginarias de las fuerzas que mantienen la cohesión de las partículas en el flóculo. Si se aplica un esfuerzo o una tasa de corte de magnitud suficiente, por un período de tiempo adecuado, el flóculo puede ser destruido. En la Fig. 11 se muestra la variación del tamaño de agregados de sulfato de salbutamol (fármaco en aerosol) suspendidos en un propelente, en función del contenido de partículas y del esfuerzo aplicado [20]. Puede observarse que, a medida que aumenta la magnitud del esfuerzo, el tamaño promedio de los agregados disminuye.

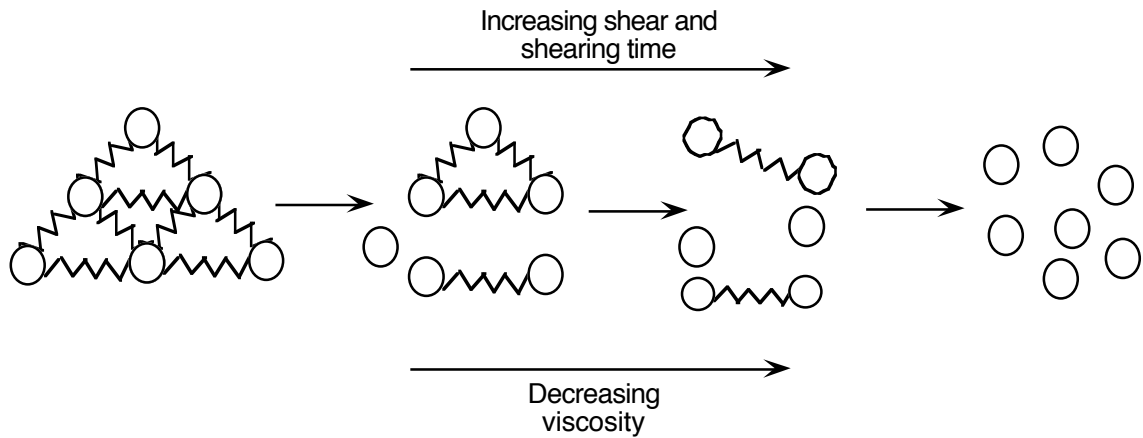


Fig. 10. Representación imaginaria de las fuerzas interpartículas y el efecto del cizallamiento en el grado de estructuración del material.

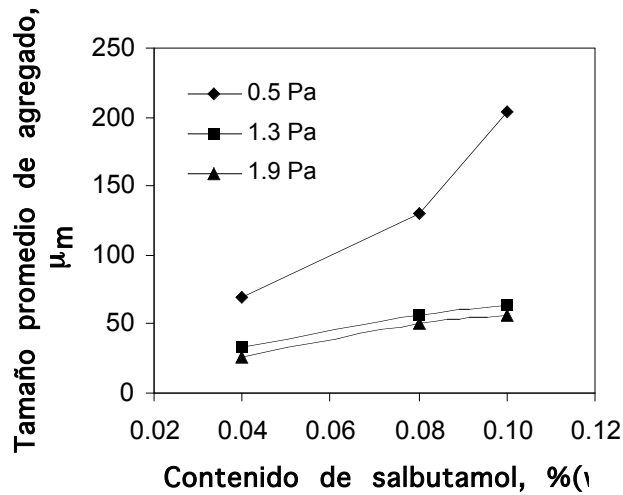


Fig. 11. Tamaño promedio de agregados de salbutamol en propelente, en función del contenido de salbutamol.

El comportamiento reológico que acompaña el fenómeno antes descrito se ha ilustrado en la Fig. 12, la cual representa esquemáticamente el esfuerzo en

función de la tasa de corte para una dispersión que ha floculado en reposo. Cuando se inicia el cizallamiento, los flóculos se distorsionan sin romperse produciendo una respuesta elástica. Luego, a medida que la magnitud del cizallamiento aumenta, se vencen las fuerzas entre las partículas y aparece entonces un esfuerzo de fluencia. En seguida, la destrucción gradual de los flóculos da lugar a un comportamiento reofluidizante. Una vez que los flóculos han sido desagregados, el comportamiento se vuelve Newtoniano. El escenario antes descrito, aunque idealizado, no está alejado del comportamiento real. El movimiento de gotas en una emulsión ha sido observado mediante espectroscopía de onda difusa, encontrándose que cerca del esfuerzo de fluencia sólo una pequeña porción de las gotas fluyen mientras que el resto permanece como bloques sólidos [21].

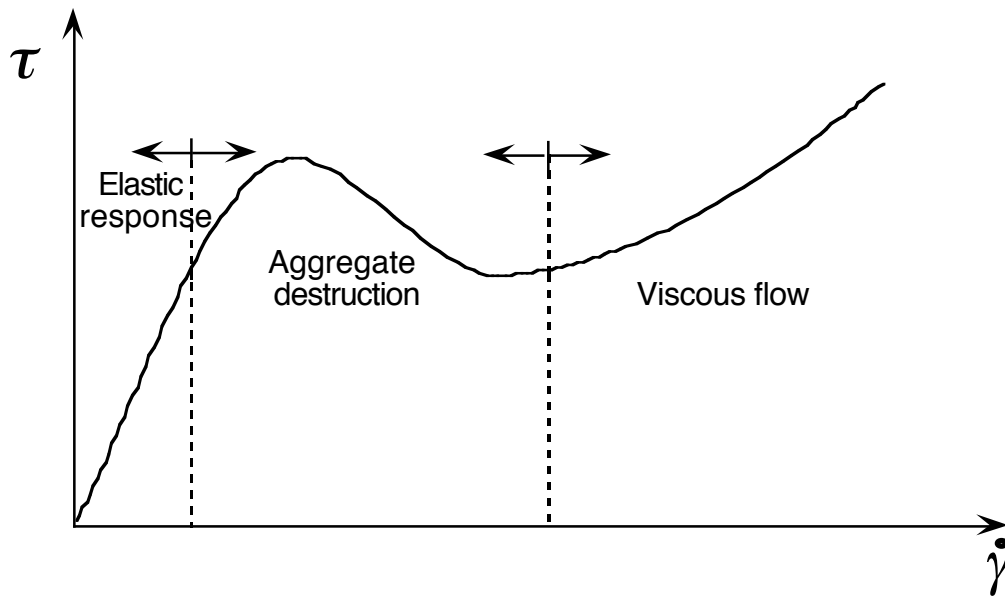


Fig. 12. Curva de flujo esquemática del comportamiento de sistemas dispersos con estructuras.

El fenómeno antes descrito es la base del comportamiento de viscosidad estructural y del comportamiento viscoelástico de los sistemas dispersos. En la Fig. 13 se muestra una curva típica de viscosidad relativa en función de la tasa de corte para una suspensión. La región de respuesta elástica mostrada en la Fig. 14 da lugar al primer plateau Newtoniano (η_0) mientras que la zona de flujo viscoso origina el segundo plateau Newtoniano (η_∞). La zona de comportamiento

reofluidizante (o de viscosidad variable) corresponde entonces a la región de destrucción gradual de flóculos.

La tixotropía, la viscoelasticidad y el esfuerzo de fluencia aparecen cuando las fuerzas entre las partículas son de magnitud considerable, como es el caso de las emulsiones concentradas ($\phi > 0.6$). De hecho, cuanto mayor es el contenido de fase interna, más cercanas se encuentran entre si las partículas y gotas; por lo tanto, es más probable que ocurra la floculación. Muchas suspensiones pueden exhibir todos los comportamientos antes nombrados para concentraciones muy bajas, como sucede en partículas de arcilla suspendidas [4, 22, 23]. En ocasiones es suficiente con una pequeña fracción de partículas para obtener un comportamiento altamente no Newtoniano.

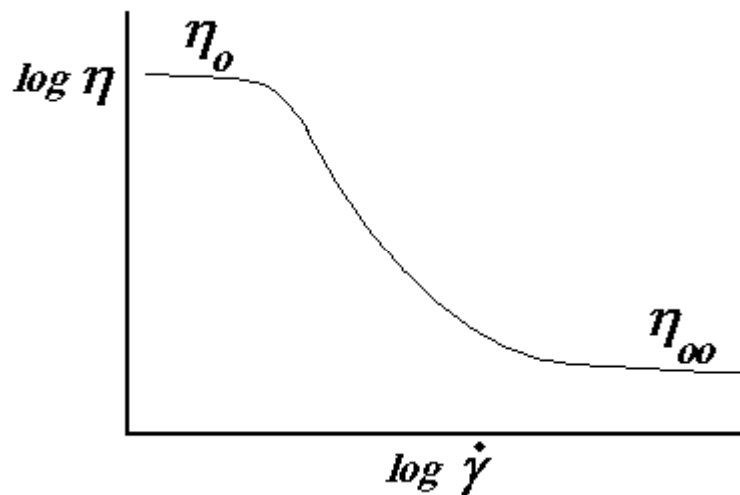


Fig. 13. Comportamiento de viscosidad estructural en sistemas dispersos.

En la Fig. 14 se muestra un ejemplo de la estrecha relación entre la composición (ϕ) y la formulación; en esta figura se ha representado la viscosidad aparente en función de la tasa de corte para suspensiones de lactosa en cloroformo [24]. También puede observarse en esta última figura la reducción de la viscosidad por efecto del cizallamiento. Otro ejemplo de la relación entre composición (ϕ) y formulación (pH), para suspensiones con 0,1 % de arcilla, se encuentra en la Fig. 15; la estructuración da lugar a un comportamiento viscoelástico.

3.2 Efectos electroviscosos

El efecto electroviscoso se produce en partículas en las que se ha desarrollado una doble capa eléctrica. Existen tres tipos de efectos electroviscosos; a saber,

- El primer efecto electroviscoso: cuando se aplica un cizallamiento se distorsiona la doble capa eléctrica produciéndose una distribución desigual de las cargas. Esto tiene como efecto aumentar las fuerzas de fricción interpartículas y, por ende, la viscosidad. El primer efecto electroviscoso se produce en partículas de tamaño coloidal.
- El segundo efecto electroviscoso: este ocurre cuando las partículas colisionan, haciendo que las dobles capas eléctricas se solapen. Esto tiene como resultado la aparición de una elevada fuerza de repulsión, lo cual se traduce en un aumento de viscosidad. El segundo efecto electroviscoso se produce en partículas de tamaño coloidal.

El tercer efecto electroviscoso: este se origina en suspensiones estabilizadas con polielectrolitos. Cuando se cambia el pH o la fuerza iónica se produce un cambio en la doble capa eléctrica lo cual, a su vez, provoca un aumento de la viscosidad.

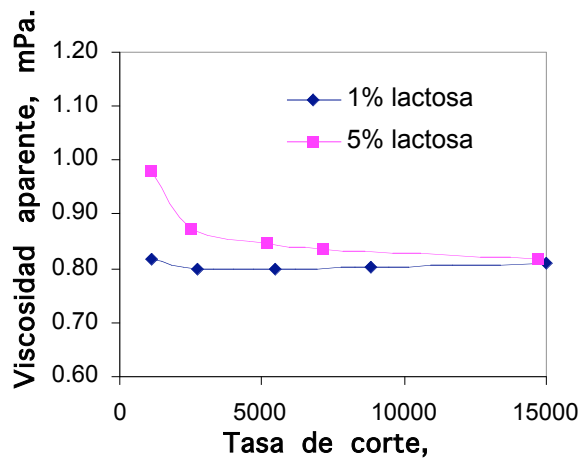


Fig. 14. Viscosidad aparente en función de la tasa de corte para suspensiones de lactosa en cloroformo.

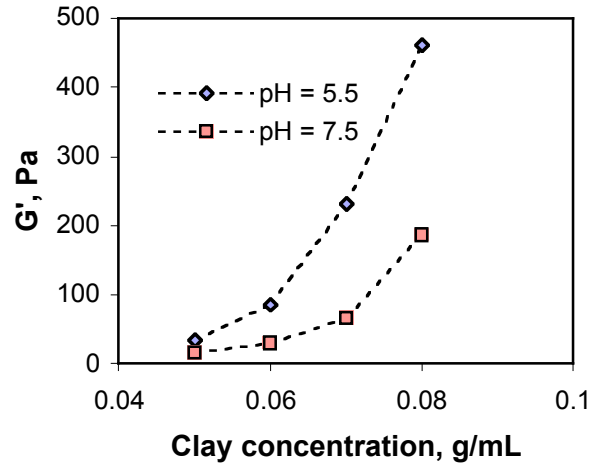


Fig. 15. Módulo de elasticidad para suspensiones de arcilla (0,1 %) en función del pH.

3.3 Solvatación

En varias oportunidades se ha mencionado que la viscosidad y el comportamiento reológico son función de la fracción volumétrica efectiva, ϕ_e . La solvatación de partículas es otro mecanismo que produce un aumento de ϕ_e . Esto puede describirse como la formación de una espesa capa de fase continua absorbida sobre la superficie y el aumento de ϕ_e puede ser estimado de dos formas

$$\phi_e = \phi \left[1 + \frac{k\delta}{a} \right] \quad (6),$$

donde δ es el espesor de la capa absorbida; a es el diámetro de la partícula y k es una constante con un valor de 2 a 6 [12]. Este modelo predice que la importancia de la capa absorbida δ disminuye a medida que aumenta el tamaño a de la partícula, siempre y cuando δ sea independiente de dicho tamaño. El segundo modelo no toma en cuenta el tamaño de la partícula [24], y establece que

$$\phi_e = \phi \left[1 + \frac{m_{bc}}{m_p} \left(\frac{\rho_p}{\rho_c} \right) \right] \quad (7),$$

donde m_{bc} es la masa de fase continua adsorbida; m_p es la masa de la partícula, y ρ_p y ρ_c son las densidades de la partículas y de la fase continua, respectivamente. Si m_{bc} es pequeño con respecto a m_p , la contribución de la capa adsorbida es despreciable. El efecto de solvatación puede tener una gran importancia en partículas con tamaños por debajo de 100 nm.

3.4 Imbibición y difusión osmótica

El efecto de imbibición puede encontrarse en partículas sólidas porosas, mojables por la fase continua. Esta última difunde a través de los poros con el consecuente aumento de ϕ_e . La difusión osmótica puede ocurrir en emulsiones múltiples cuando existe un desbalance electrolítico entre la fase más interna y la fase continua. Esta condición induce la difusión de líquido de la región de alta presión osmótica a la región de baja presión osmótica. La transferencia de fase continua hacia el interior de las gotas induce un aumento de ϕ_e , en cuanto la transferencia desde las gotas hacia la fase continua produce una disminución de ϕ_e .

La imbibición y la difusión osmótica pueden tener un efecto de gran impacto en el comportamiento reológico de dispersiones concentradas, ya que un pequeño aumento de ϕ_e puede llevar a incrementos importantes de la viscosidad y de la complejidad del comportamiento reológico.

4. REFERENCIAS

1. Partal, P.; Guerrero, A.; Berjano, M.; Muñoz, J.; Gallego, G. Flow Behavior and Stability of Oil-in-water Emulsions Stabilized by a Sucrose Palmitate. *Journal of Texture Studies*, 25:331-348, 1994.
2. Clarke, B. Rheology of Coarse Settling Suspensions. *Transactions of the Institute of Chemical Engineering*. 45:1251, 1967.
3. van Egmond, J.W. Shear-thickening in Suspensions, Associating Polymers, Worm-like Micelles, and poor Polymer Solutions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 3:385-390, 1998.

4. Khandal, R.K.; Tadros, T.F. Applications of Viscoelastic Measurements to the Investigation of the Swelling of Sodium Montmorillonite Suspensions. *J. of Colloid and Interphase Science*, 125(1):122-128, 1988.
5. Thomas, D. G. Transport Properties of Suspension: VII. A Note on the Viscosity of Newtonian Suspensions of Uniform Spherical Particles. *J. of Colloid Science*, 20:267-277, 1965.
7. Krieger, I.; Dougherty, T. *Transactions of the Society of Rheology*, 3:137-152, 1959.
8. Sherman, P. Rheological properties of emulsions. In chapter 7, *Encyclopedia of Emulsions*, Ed. P. Becher, Marcel Dekker, Vol. 1. New York, 1983.
6. Briceño, M. Estudio de las principales variables que influyen en la reología de emulsiones de bitumen-en-agua. Tesis MSc", Universidad Simón Bolívar, Caracas, 1994.
9. Polinski, A.; Ryan, M.; Gupta, R.; Seshadi, S.; Frechette, F. *Journal of Rheology*, 32(7):703-735, 1988.
10. Princen, H.H.; Kiss, A.D. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions. IV. An Experimental Study of the Shear Viscosity and Yield Stress of Concentrated Emulsions. *J. of Colloid and Int. Science*, 128(1):176-187, 1989.
11. Princen, H.H.; Kiss, A.D. Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions. III. Static Shear Modulus. *J. of Colloid and Int. Science*, 112:427-436, 1986.
12. Pal, R. Effect of Droplet Size on the Rheology of Emulsions. *AIChE Journal*, 42(11):3181-3190, 1996.
13. Farris, R.J. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. *Transactions of the Society of Rheology*. 12(2):281-301, 1968.
14. Hoffman, R. Factors Affecting the Viscosity of Unimodal and Multimodal Colloidal Dispersions. *J. of Rheology*, 36(5):947-965, 1992.
15. Lequeux, F. Emulsion rheology. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 3:408-411, 1998.

16. Barnes, H.A. Rheology of Emulsions - A Review. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91:89-95, 1994.
17. Otsu, Y.; Prud'homme, R.K. *Rheologica Acta*, 33(1):29, 1994.
18. Urbina, R. Biodegradable Emulsions as a Base of Drilling Fluids (Spanish). FIRP Technical Report N° 9704, University of Los Andes, Mérida, 1997.
19. Wessel, R.; Ball, R.C. *Physical Review A*, 46(6), R3009, 1992.
20. Bower, C.; Washington, C. Purewal, T.S. The effect of Surfactant and Solid Phase Concentration on Drug Aggregates in Model Aerosol Propellents. *J. of Pharma. Pharmacol.*, 48:342-346, 1996.
21. Hebraud, P.; Lequeux, F.; Munch, J.P.; Pine, D.J. Yielding and Rearrangements in Disordered Emulsions. *Physical Review Letters*, 78:4657-4660, 1997.
22. Ormsby, W.C.; Diamond, S. Effect of Ca(OH)₂ on the flow properties of Montmorillonite-Water Systems. *Transactions of the British Ceramic Society*, 65(9):553-558, 1966.
23. Miano, F.; Rabaioli, M.R. Rheological Scaling of Montmorillonite Suspensions: the Effect of Electrolytes and Polyelectrolytes. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84:229-237, 1994.
24. Hiemenz, P. C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker Inc., pp:42-83, New York, 1977.
25. Sidhu, B.K.; Washington, C.; Davies, S.S.; Purewal, T.S. Rheology of Model Aerosol Suspensions. *J. Pharm. Pharmacol.*, 45:597-600, 1993.