

6. COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE FLUIDOS COMPLEJOS

6.1. Objetivos docentes

Familiarizarse con el concepto de viscosidad, conocer un modo de determinarla y estudiar las propiedades viscosas de distintos fluidos complejos.

6.2. Objetivo del trabajo práctico

Medir la viscosidad de distintos sistemas fluidos complejos, como los formados por suspensiones de partículas sólidas en agua o las disoluciones poliméricas, utilizando un viscosímetro rotacional.

6.3. Fundamento teórico

La viscosidad

A diferencia de los sólidos, en los materiales líquidos y gaseosos las moléculas se desplazan unas respecto de otras, de modo que el fluido cambia fácilmente de forma cuando se ve sometido a esfuerzos externos. Por ejemplo, el agua adopta la forma interior de un vaso debido a la fuerza de la gravedad.

No obstante, cuando se le aplica un esfuerzo a un fluido las fuerzas de interacción entre las moléculas hacen que aparezca cierta resistencia al movimiento o fricción interna que se denomina viscosidad. Visto desde el otro lado, se requerirá cierto esfuerzo mínimo para iniciar y mantener un fluido en movimiento. La reología es la ciencia que se encarga de estudiar las propiedades viscosas de los fluidos.

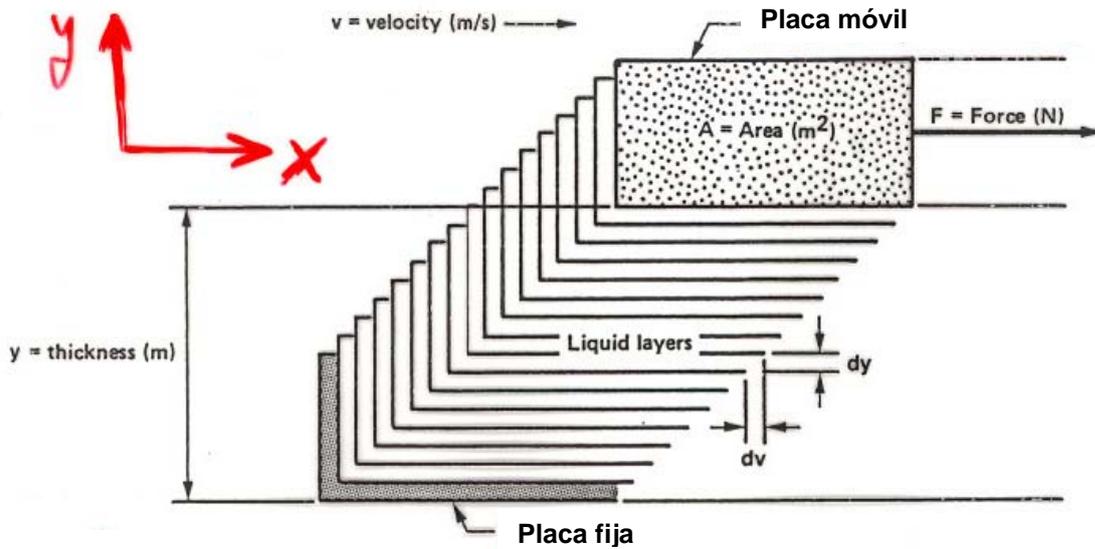
La forma más simple de ver el efecto de la viscosidad es aplicándole un esfuerzo a un líquido colocándolo entre dos placas paralelas y desplazando una placa con respecto de la otra a velocidad constante (v), como se muestra en el siguiente dibujo. Como consecuencia de la viscosidad, se crea un perfil de velocidades ($\dot{\gamma} = dv/dy$ con unidades de s^{-1}) en el fluido, ya que las moléculas junto a la placa móvil (arriba) tenderán a desplazarse con la velocidad de esta placa y el líquido junto a la placa fija (abajo) tenderá a estarse quieto.

La reología nos dice que el esfuerzo cortante ($\tau = F/A$, la fuerza por unidad de área (Pa)) es proporcional al perfil de velocidades que se genera en el fluido

$$\tau = \eta_l \left(- \frac{dv}{dy} \right) = \eta_l \dot{\gamma} \quad (1)$$

La constante de proporcionalidad (η_l) es el coeficiente de viscosidad, que indica la resistencia que el líquido opone al flujo

$$\eta_l = \tau / \dot{\gamma}$$



La unidad del coeficiente de viscosidad en el sistema internacional es Pa·s. El Poise (P) es la unidad de la viscosidad en el sistema cegesimal ($\text{dina}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$). Sin embargo, la unidad más utilizadas en las tablas es mPa·s, que equivale a un centipoise ($1 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 1 \text{ cP}$).

Los fluidos que se comportan reológicamente como indica la ecuación 1 se denominan Newtonianos. En los fluidos Newtonianos el esfuerzo cortante es proporcional al gradiente de velocidad, o lo que es lo mismo, la viscosidad es una constante que no depende de la velocidad con la que una placa se mueva respecto de la otra. El agua y otros líquidos formados por moléculas pequeñas son fluidos Newtonianos a temperatura y presión atmosféricas.

Ya que la temperatura modifica las fuerzas de interacción entre las moléculas, la viscosidad varía con la temperatura. Normalmente, a mayor temperatura menor viscosidad. Para fluidos Newtonianos, la dependencia es exponencial

$$\eta_l = A \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

donde A y Q son constantes propias del líquido, R es la constante de los gases perfectos y T la temperatura absoluta.

Reología de fluidos complejos

Al añadir a un líquido simple moléculas grandes o pequeñas partículas sólidas, el comportamiento reológico se desvía del Newtoniano.

En algunos casos, el esfuerzo cortante (shear stress) es proporcional al gradiente de velocidad (shear rate) elevado a una potencia (n) que se denomina constante de pseudoplasticidad

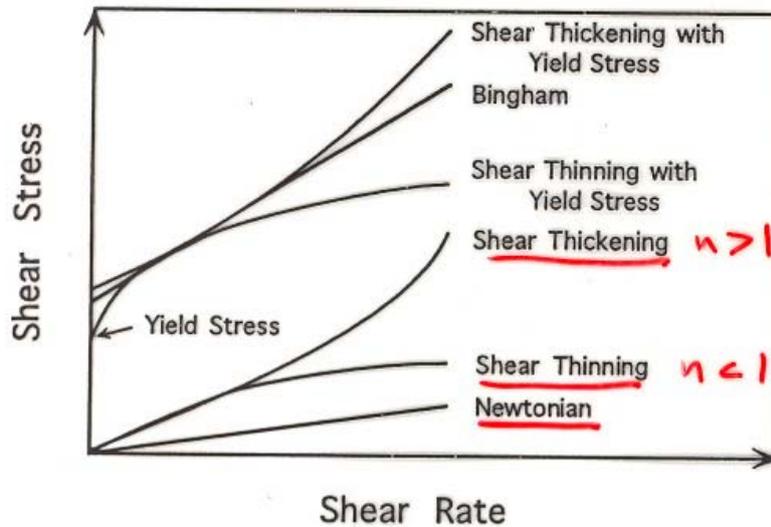
$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

La constante de proporcionalidad (K) es el índice de consistencia. Esta ecuación se puede escribir de forma análoga a la ecuación 1 definiendo la viscosidad aparente como

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1}$$

Para $n < 1$ la viscosidad aparente decrece con el perfil de velocidades, y el fluido se denomina pseudoplástico (shear-thinning).

Para $n > 1$ la viscosidad aparente crece con el gradiente de velocidades y el fluido sería dilatante (shear thickening).



Otros fluidos necesitan un esfuerzo excedente (τ_Y (yield stress)) para iniciar el movimiento

$$\tau = \tau_Y + \eta_p \dot{\gamma}$$

donde η_p es una viscosidad límite a altos gradientes de velocidad. En este caso la viscosidad aparente sería

$$\eta_a = \left(\frac{\tau_Y}{\dot{\gamma}} \right) + \eta_p$$

Estos fluidos se denominan tipo Bingham, y como se puede apreciar son fluidos pseudoplásticos.

Los fluidos complejos son sistemas materiales que cambian de forma al aplicarles un esfuerzo, pero que presentan comportamientos reológicos tan ricos y variados como estos que acabamos de mencionar.

Normalmente los fluidos complejos están formados por varias fases, al menos una de ellas va a ser un fluido simple. Una única fase formada por moléculas grandes que se mueven con mucha dificultad unas con respecto de otras también se comporta como un fluido complejo. Son ejemplos de fluidos complejos los polímeros con moléculas lineales grandes en estado líquido, las disoluciones poliméricas en disolvente orgánico o acuoso, las mezclas de polímeros de distintos pesos moleculares, las emulsiones, las suspensiones de partículas pequeñas (polvos y coloides) en una fase líquida, mezclas de partículas o moléculas que interactúan electrostáticamente, etc.

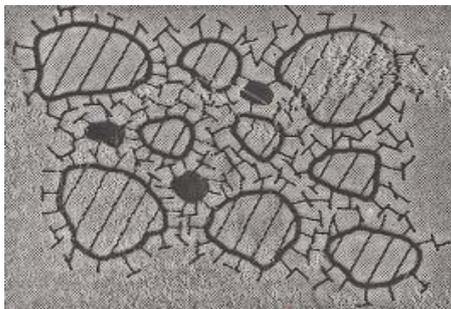
La reología de estos sistemas materiales tiene una gran importancia en el procesado de los materiales. El transporte de las materias primas normalmente se realiza

utilizando un fluido soporte (aire o agua). El mezclado de las materias primas se facilita mediante la disolución o suspensión del material finamente dividido en un fluido. En el conformado (darle forma a las piezas) la mezcla de materias primas debe ser fluida o plástica para que se deforme mediante la aplicación de esfuerzos. Y finalmente en el sinterizado (de material finamente dividido a sólido rígido) la viscosidad aumenta hasta alcanzar el estado sólido.

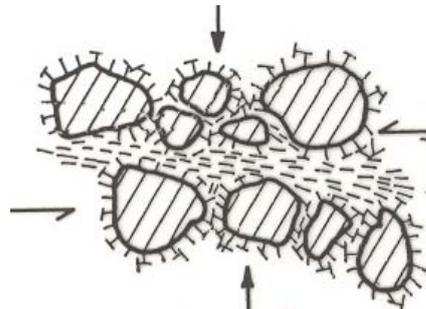
Cuando se tienen moléculas de polímeros lineales en una fase líquida, la viscosidad aumenta con el peso molecular promedio del polímero. La viscosidad suele disminuir si la distribución de pesos moleculares del polímero es muy ancha. Mediante agitación mecánica (mezclado, transporte, etc.) se produce la rotura de algunas moléculas del polímero, lo que incrementa la distribución de tamaños y la viscosidad aparente disminuye.

En una suspensión de partículas sólidas en una fase líquida, el movimiento laminar orienta las partículas o moléculas en la dirección del flujo, y una vez que están orientadas la resistencia al flujo disminuye. Es un fluido pseudoplástico.

Las suspensiones con concentraciones de sólido moderadas y con aglomerados o agregados grandes y ramificados suelen ser dilatantes. Las mezclas de sólidos y líquidos que contienen partículas que interaccionan entre ellas con fuerzas atractivas y repulsivas fuertes (fuerzas electrostáticas) necesitan un esfuerzo excedente para iniciar el movimiento.



Fluido complejo sin esfuerzo aplicado



Fluido complejo con esfuerzo aplicado

Si hay aditivos ligantes que favorecen la atracción entre las partículas (moléculas orgánicas o partículas coloidales de arcilla), la viscosidad aumenta con la concentración de ligante.

En los fluidos tixotrópicos la viscosidad aparente disminuye con el tiempo para un gradiente de velocidad determinado. Esto ocurre en suspensiones pseudoplásticas con partículas o agregados con un alto factor de forma, esto es, cuya longitud en una dimensión es mucho mayor o menor que en las demás dimensiones (partículas alargadas o planas) y que interaccionan electrostáticamente entre sí. Las partículas y agregados tienen un movimiento lento y van orientándose poco a poco en la dirección del flujo, con lo que la viscosidad aparente disminuye con el tiempo. Después de un periodo de reposo, el esfuerzo excedente para iniciar de nuevo el movimiento es mayor porque la interacción entre las partículas ha hecho que se reordenen y se formen nuevos agregados y complejas estructuras en suspensión.

Otros fluidos complejos presentan un comportamiento reopéctico, que consiste en que se produce un incremento de la viscosidad aparente con el tiempo para un perfil de velocidades fijo (al contrario que los tixotrópicos). En este caso, es el movimiento de las partículas el que favorece las interacciones atractivas entre ellas, y el propio flujo va formando nuevos agregados que oponen una mayor resistencia al movimiento.

El viscosímetro rotacional

Los equipos que se utilizan para determinar la viscosidad son los viscosímetros y reómetros, y los hay de varios tipos. Cada equipo puede trabajar en un rango concreto de viscosidades. No es lo mismo medir la viscosidad de un líquido poco viscoso como el agua que la de un fluido complejo muy viscoso como el alquitrán.

Para la realización de esta práctica disponemos de un viscosímetro rotacional ST-DIGIT R de Selecta. Este equipo puede medir valores de viscosidad entre 50 y $13,3 \cdot 10^6$ mPa-s.

Para ello utiliza el principio de rotación de un disco o un cilindro (denominados husillos) sumergidos en el fluido cuya viscosidad se quiere determinar. El husillo giratorio se acopla con un muelle al eje de un rotor que gira a velocidad conocida y se mide la fuerza de torsión generada. El control electrónico del equipo realiza los cálculos pertinentes para dar los valores de viscosidad.

La viscosidad de un fluido, esto es la resistencia que opone el líquido al avance del movimiento del husillo, crece proporcionalmente a la velocidad de rotación del husillo y al tamaño del mismo. Por tanto, discos grandes a bajas velocidades van a ser apropiados para sistemas muy viscosos, y discos pequeños a velocidades altas se utilizan para medir las viscosidades más bajas.

El equipo disponible tiene un juego de husillos (R2, R3, R4, R5, R6 y R7) y un rango de velocidades (entre 0,3 y 100 rpm), con lo que estamos limitados a medir viscosidades entre 400 y $13,3 \cdot 10^6$ mPa-s. Por tanto, con este equipo no podremos medir la viscosidad del agua a temperatura ambiente (~ 1.0 mPa-s).

La sensibilidad del equipo depende del husillo que se utilice, variando entre 1 a 100 mPa-s. En la tabla de husillos se pueden ver los valores correspondientes a cada husillo.

6.4. Material e instrumental necesarios

Viscosímetro rotacional

Juego de husillos

Recipientes de diámetro apropiado (vasos de precipitado forma baja de 600 ml)

Suspensiones de partículas (pintura al agua, látex vinílico)

Sistemas poliméricos líquidos (glicerina)

Varillas de vidrio para agitar manualmente

6.5. Protocolo para la realización práctica

En esta práctica se determinará la viscosidad de varios fluidos complejos a distintas velocidades de rotación, realizando medidas al menos a 6 velocidades diferentes (10, 12, 30, 50, 60 y 100 rpm por ejemplo). De este modo se podrá concluir si los sistemas son o no Newtonianos.

1- Preparación del fluido:

Se estudiarán tres fluidos complejos diferentes:

- Glicerina (polímero de bajo peso molecular)
- Pintura al agua (contiene partículas cerámicas de tamaños variados en suspensión, pigmentos y otros aditivos orgánicos e inorgánicos con un contenido en sólido del 41.6 % en peso)
- Látex vinílico de alta viscosidad (partículas poliméricas en suspensión, de tamaño bastante homogéneo y con un contenido en sólido del 41 % en peso)

Para preparar el sistema se vierte entre 400 y 500 ml de producto en un vaso de precipitado de 600 ml. Este tipo de vasos tiene el diámetro apropiado para que las paredes no afecten a la medida de la viscosidad. En el caso del látex vinílico el frasco que lo contiene tiene un diámetro muy similar al del vaso, por lo que se puede medir la viscosidad directamente en el recipiente que lo contiene.

La glicerina apenas necesita agitación. Los otros dos sistemas contienen partículas de distintas densidades que sedimentan con el tiempo. Antes de medir la viscosidad hay que agitarlos bien - con una varilla de vidrio con cuidado de no introducir burbujas de aire - hasta que se vean homogéneos.

2- Selección del husillo:

A 23 °C, la viscosidad de la glicerina se mide bien con el husillo R3, el R4 para la pintura y el R5 para el látex. Si la temperatura del laboratorio es más baja, puede que haya que utilizar husillos de números mayores, capaces de medir viscosidades más altas (R4, R5 y R6 respectivamente). En la tabla de los husillos y velocidades se indican los rangos de viscosidades que se pueden medir con cada husillo y la sensibilidad del equipo en cada caso (*Increment* en la tabla). Anota los datos correspondientes a los husillos que utilices para incluirlo en el informe.

Para seleccionar un husillo que sea adecuado para todo el rango de velocidades donde se va a medir se procede del siguiente modo:

- Coloca el vaso con el sistema homogeneizado debajo de la cabeza del viscosímetro. Introduce el husillo en el líquido de modo que el disco entre de forma oblicua para evitar que atrape burbujas de aire. Una vez mojado en el fluido, enróscalo en el eje del viscosímetro con cuidado de no forzarlo o darle golpes.
- Baja la cabeza del viscosímetro girando el tornillo en el lado posterior izquierdo sumergiendo el husillo hasta la señal que tiene en el eje.

- Enciende el viscosímetro pulsando el interruptor en la parte posterior izquierda de la cabeza.

El controlador del viscosímetro tiene 6 botones:

ON es para el que eje comience a rotar

QUIT para que se pare

ENTER para validar los valores introducidos

Δ y ∇ para subir y bajar los valores de los parámetros

TAB para pasar de un campo a otro del display.

- En la pantalla, selecciona MEASUREMENT y pulsa ENTER. Utilizando las teclas de subida y bajada, coloca en SP el número del husillo que está puesto en el viscosímetro y pulsa ENTER. Pulsa TAB y coloca la velocidad más baja (10 rpm) en el campo RPM y pulsa ENTER.

- Una vez introducidos los parámetros, pulsa ON y el viscosímetro comenzará a funcionar.

- El viscosímetro proporciona sucesivos valores de la viscosidad del sistema en mPa-s, y debajo indicará el porcentaje del fondo de escala, que debe estar entre el 15 y el 20%. No es recomendable trabajar con valores de viscosidad inferiores al 15% del fondo de la escala seleccionada. Cuando el viscosímetro está midiendo en estas condiciones poco apropiadas avisa con un sonido repetitivo.

- Con el viscosímetro en marcha, incrementa la velocidad pulsando la tecla Δ hasta que llegue a 100 rpm y mira a ver si el viscosímetro sigue proporcionando una medida de la viscosidad. El porcentaje del fondo de escala debe estar ahora mucho más alto (por encima el 50%, incluso cercano al 100%). Si el viscosímetro no proporciona valores de la viscosidad a velocidades mayores hay que cambiar a un husillo de mayor número, y si pita a las velocidades bajas (<15% del fondo de escala) habrá que cambiar a un husillo de menor número.

- Para cambiar el husillo, para la rotación pulsando la tecla QUIT. Sube la cabeza del viscosímetro con el tornillo en el lado posterior izquierdo. Desenrosca el husillo con cuidado de no forzar el eje y sácalo completamente del líquido, colocándolo donde no manche. Coloca el nuevo husillo como se indicó anteriormente y vuelve a bajar el cabezal del viscosímetro. Antes de poner en marcha el viscosímetro habrá que meter el número del nuevo husillo en el campo SP de la pantalla y pulsar ENTER.

- Si no consigues un husillo apropiado para un rango de velocidades entre 10 y 100 rpm, realiza las medidas a seis velocidades diferentes en un rango menor (entre 5 y 50 o entre 6 y 60 rpm)

3- Medida de la viscosidad a distintas velocidades de rotación:

Una vez seleccionado el husillo apropiado para el sistema y el rango de velocidades donde se va a trabajar, se procede a realizar las medidas de viscosidad a las diferentes velocidades.

Anota la temperatura del laboratorio al comienzo y al final de la medida de cada sistema. Se tomará el valor medio como temperatura a la que se ha realizado el experimento.

Comienza por la velocidad más baja (10 rpm). Cuando el sistema empiece a girar, espera un par de minutos para que se estabilice y entonces comienza a tomar valores de la viscosidad por un periodo de dos o tres minutos. Toma al menos 20 valores de la viscosidad de los que proporciona el equipo constantemente. Anota también algunos valores del porcentaje del fondo de escala al que se ha realizado la medida.

Sube la velocidad pulsando la tecla Δ hasta que se alcance el siguiente valor (12 rpm), y procede a medir la viscosidad para la nueva velocidad del mismo modo que en el paso anterior.

Cuando hayas medido la viscosidad a 6 velocidades distintas para el primer sistema, detén la rotación del viscosímetro pulsando la tecla QUIT. Sube la cabeza del viscosímetro y desenrosca el husillo con cuidado de no forzar el eje. Sácalo completamente del líquido y colócalo en un lugar que no manche para pasar a medir la viscosidad del siguiente sistema.

Repite este procedimiento para cada uno de los tres sistemas. Cuando acabes con el tercer sistema, apaga el viscosímetro pulsando el interruptor en la parte posterior izquierda.

4- Recuperación de los sistemas y limpieza del material:

Devuelve los sistemas a sus frascos originales tapándolos herméticamente. Lleva todo el material de vidrio que se ha utilizado al fregadero para limpiarlo con agua del grifo y una esponja suave. En el caso de la glicerina utiliza jabón abundantemente. Enjuagar todo muy bien con agua del grifo, y finalmente con un poco de agua destilada. Seca el exterior con papel para que no gotee y déjalo todo escurriendo en tu lugar de trabajo sobre papel de filtro.

6.6. Claves para el informe

- Introducción sobre el comportamiento reológico de fluidos complejos (definición de viscosidad, tipos de fluidos atendiendo a sus propiedades viscosas, etc.).
- Husillos y velocidades utilizados para cada sistema, rango de viscosidades que se puede medir con ese husillo, así como la sensibilidad del equipo y el porcentaje del fondo de escala al que se ha trabajado en cada momento.
- Tabla con los valores de la viscosidad para cada velocidad (valor medio y dispersión o desviación estándar de los 20 valores tomados).
- Representación gráfica de la viscosidad frente a la velocidad para cada sistema individualmente, y comparación de los tres sistemas utilizando una escala única.

- Comenta y analiza los resultados, indicando si el sistema es Newtoniano o no, y comparando el comportamiento de los tres sistemas. Indica la temperatura a la que se ha realizado el ensayo. ¿Cómo se verán afectados estos valores de viscosidad si el experimento se realiza a una temperatura más alta?