

**ESTUDIO REOLÓGICO DEL SISTEMA ANATASA/LÁTEX DE POLIESTIRENO****RHEOLOGICAL STUDY OF THE ANATASE/LATEX POLYSTYRENE SYSTEM**F.J. Rubio-Hernández^{1,2*}, A. López-Galbeño², A.M. Muñoz-Cabezas², D. Ruiz-Martín², A.I. Gómez-Merino²
N.M. Páez-Flor¹, R. Delgado-García¹, L. Goyos-Pérez¹¹DECEM, Universidad de las Fuerzas Armadas, Sangolquí (Ecuador)²Departamento de Física Aplicada II, Universidad de Málaga. Málaga (España)

Received November 5, 2014; Accepted May 1, 2016

Resumen

Los componentes esenciales de la pintura plástica son látex, pigmentos y agua. Cuando es transportada o almacenada, en general, experimenta cierta desestabilización, formándose agregados que, eventualmente, sedimentarán. En gran medida este comportamiento indeseado se debe a los cambios de temperatura que experimenta. Concretamente, al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad y las fuerzas de arrastre hidrodinámico en consecuencia, y se favorece la formación de agregados al generarse una mayor probabilidad de contactos entre unidades de la fase dispersa por el aumento de la agitación térmica. En cualquier caso, un buen diseño de la mezcla debería evitar la desestabilización de la pintura. En la industria de la pintura plástica se utilizan aditivos (glicoles) que tienen como objeto mantener estable la pintura precisamente frente a cambios de temperatura. Sin embargo, existen restricciones medioambientales, recientemente establecidas, que están relacionadas con el uso de los glicoles. Como paso previo a la propuesta de soluciones alternativas al uso de este tipo de aditivos, se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura en los flujos viscoso y viscoelástico de una mezcla formada por los ingredientes básicos de una pintura plástica. La respuesta viscoelástica de la mezcla permitió determinar que el componente dominante en la microestructura es el poliestireno.

Palabras clave: reología, anatasa, látex de poliestireno, flujo viscoso, tixotropía, viscoelasticidad.

Abstract

The essential components of the plastic paint are latex, pigments and water. When it is transported or stored, in general, experience some destabilization, forming aggregates that can eventually sediment. Largely this unwanted behavior is due to changes in temperature experienced by the paint. Viscosity decreases with temperature and, consequently, drag forces also decrease; hence, aggregate formation increases due to the higher contact probability between disperse phase units. Whatever the case, a good mix design should avoid its destabilization. Plastic paint industry uses additives (glycols) that have as an object just to keep stable the paint against temperature changes. However, there are environmental, recently established, restrictions that are related to the use of glycols. As a step prior to the proposal of alternative solutions to glycols, a study of the temperature influence on the viscous and viscoelastic flows of a mixture, which consists of basic ingredients of a plastic paint, has been made. The viscoelastic response of the mixture allowed determining that the dominant component in the microstructure is polystyrene.

Keywords: rheology, anatase, polystyrene latex, viscous flow, thixotropy, viscoelasticity.

1 Introducción

El uso de las pinturas plásticas está ampliamente extendido, fundamentalmente por ser rápido su secado comparado con el tiempo utilizado por los esmaltes sintéticos. Así mismo, es muy relevante su alta solubilidad en agua, ya que con ello se evita el uso de disolventes facilitando la limpieza de brochas y otros utensilios. Las pinturas plásticas se obtienen a partir de una mezcla homogénea compuesta, básicamente,

por látex, pigmentos y agua. Además de estos componentes básicos, es necesaria la adición de determinadas sustancias que permitan mejorar la estabilidad del producto final. Los glicoles han sido ampliamente utilizados con este fin, debido a que permiten controlar el tiempo de secado de la pintura siendo, a su vez, estabilizadores de los ciclos de congelación-descongelación a los que eventualmente

* Corresponding author. E-mail: jrubio@uma.es
Tel. 34-951-952-296

se puede ver sometida. La teoría DLVO (Derjaguin y Landau 1941, Verwey y Overbeek 1948) sobre estabilidad coloidal, establece dos pre-requisitos para que tenga lugar la aglomeración de partículas, con la consiguiente desestabilización de la suspensión. El primero se refiere a la disminución del tamaño de la doble capa eléctrica que rodea a la partícula coloidal (Hunter 1981) como consecuencia de la adición de electrolito, lo que supone un aumento de las fuerzas atractivas tipo van der Waals frente a la repulsión electrostática (y/o estérica) que mantiene separadas a las partículas. Por otra parte, el segundo pre-requisito es que se produzca un aumento de la frecuencia de colisiones entre partículas que, eventualmente, llevarán a la formación de uniones permanentes o aglomerados de suficiente tamaño como para observar su sedimentación. Ambas situaciones se ven favorecidas por el aumento de la temperatura del sistema (Shaw 1992). Recientes estudios (Mittal y col. 2013) han puesto de manifiesto, de forma clara, la influencia de la temperatura en la desestabilización de las pinturas plásticas. El aumento de la temperatura reduce la viscosidad de la pintura y, en consecuencia, las fuerzas de arrastre de las partículas también disminuirán, favoreciendo así la probabilidad de contactos efectivos entre dichas partículas, es decir, la formación de agregados de mayor tamaño se verá incrementada. Efectivamente, los cambios de temperatura provocan la desestabilización de la pintura en el sentido anteriormente señalado, y es aquí donde los glicoles, típicos anticongelantes en los motores de vehículos automotores juegan un papel fundamental. Ciertamente, una de las funciones de los glicoles es, precisamente, estabilizar la pintura frente a la acción térmica, obteniendo un producto menos sensible a cambios de temperatura, reduciendo así la aparición de coágulos o agregados durante el transporte o almacenamiento del producto. Sin embargo, existen restricciones medioambientales relativas al uso de los glicoles (EPA 2000).

La estructura interna desarrollada en una dispersión de partículas determina el hecho de que manifieste diferentes respuestas no-Newtonianas (Mewis y Spaul 1976). Por ejemplo, el comportamiento reo-fluidificante (shear-thinning) conocido desde hace mucho tiempo en las pinturas (Bullet 1965) se debe a su contenido de partículas en suspensión. Por lo tanto, cabe esperar este comportamiento viscoso en las pinturas plásticas que contengan TiO_2 como pigmento (Hagan y col. 2009), ya que esta sustancia es capaz de desarrollar cierto nivel estructural en el material (Patton 1968). Los

fluidos reo-fluidificantes se caracterizan por presentar una disminución de su viscosidad a medida que aumenta la velocidad o el esfuerzo de deformación por cizalla que se les aplica (recuérdese que en el caso de los fluidos Newtonianos dicha magnitud no cambia por la acción de la cizalla). El comportamiento reo-fluidificante resulta de especial utilidad para la aplicación de una pintura, ya que permite evitar el goteo durante el estado de reposo cuando se mantiene en la brocha (alta viscosidad) al tiempo que facilita su aplicación (baja viscosidad) cuando ésta es deslizada sobre la superficie en la que se pretende aplicar el producto (Yamada 2002). Otro comportamiento reológico observado en las pinturas es el comportamiento tixotrópico (Cheng y Richmond 1980), que determina la diferencia entre la rapidez con la que una estructura se destruye por la acción de la cizalla y la rapidez con la que se recupera al quedar el sistema que la sustenta en reposo. Por lo tanto, conocer la respuesta tixotrópica de una pintura es relevante, pues una rápida destrucción de la estructura desarrollada en la misma cuando estuvo en reposo permitirá su fácil aplicación, mientras que una rápida reestructuración inmediatamente después de haber sido aplicada evitará que se produzca un indeseable goteo, lo que se traducirá en un mejor acabado especialmente en superficies verticales. Finalmente, conocer la respuesta viscoelástica de una pintura es igualmente relevante, ya que a partir de este conocimiento se obtienen los valores de los esfuerzos y tiempos de aplicación necesarios para la consecución de un óptimo acabado final (Hagan y col. 2009, 2010).

Como paso previo a la propuesta de soluciones alternativas al uso de glicoles en pinturas plásticas, se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura en la respuesta reológica de una mezcla formada por TiO_2 , látex y agua.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

El pigmento comúnmente utilizado en pinturas plásticas es el óxido de titanio (TiO_2), que le proporciona su característica blancura. En este estudio se ha utilizado óxido de titanio (anatasa) suministrado por Sigma-Aldrich. Su pureza es del 99.9, densidad 3.9g/cm^3 , área BET de $10\text{m}^2/\text{g}$ y un tamaño medio de partícula, obtenido mediante técnica TEM (Transmission Electron Microscopy), de $100 \pm 15\text{nm}$ (Fig. 1).

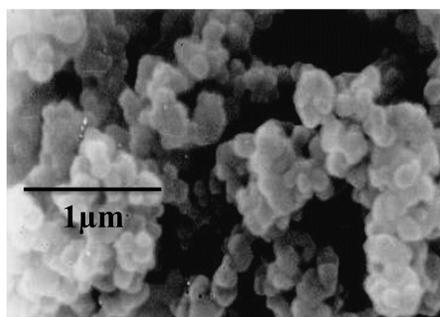


Fig. 1. Microscopía electrónica (TEM) de las partículas de óxido de titanio.

El látex tiene la misión de transportar el aglutinante necesario para cohesionar a las partículas que sirven de pigmento. En nuestro caso hemos analizado la composición básica de las pinturas al agua. Se ha utilizado látex de poliestireno (PS) obtenido, previamente, a partir de la polimerización de estireno en un reactor (Rubio-Hernández 1994). El producto así obtenido fue sometido a limpieza iónica realizando varios ciclos consecutivos de centrifugación, eliminación del sobrenadante y posterior re-dispersión del sólido en agua destilada. Esta serie de ciclos terminó cuando la conductividad del sobrenadante fue igual a la del agua destilada. El tamaño medio de partícula, obtenido mediante técnica TEM, fue de $500 \pm 25\text{nm}$ (Fig. 2).

A la dispersión acuosa del látex se le añadió la cantidad apropiada de anatasa, mientras el sistema fue sometido a continua agitación (75 rpm) durante el tiempo necesario hasta conseguir una muestra homogénea (1h). La mezcla objeto de estudio estuvo formada por 30 en peso de TiO_2 , 30 en peso de PS y 40 en peso de agua. Estas cantidades responden a una proporción estándar de sus componentes.

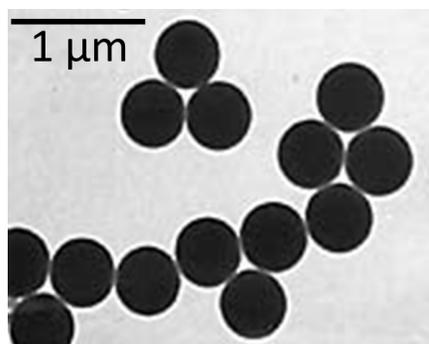


Fig. 2. Microscopía electrónica (TEM) de las partículas de poliestireno.

2.2 Métodos experimentales

Los ensayos reológicos fueron realizados a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. La temperatura se mantuvo constante con un sistema de control de temperatura tipo Peltier. El reómetro utilizado en este estudio fue un Discovery Hybrid Rheometer (TA Instruments, U.S.A.). Las muestras fueron cizalladas con un sistema de cilindros concéntricos, siendo la longitud del cilindro interior (rotor) de 42mm y su radio $R_i=14\text{mm}$. Por lo tanto, como el cilindro exterior (estator) tiene un radio $R_e=15\text{mm}$, la condición de pequeño espaciado entre geometrías ($R_i/R_e=0.93$), necesaria para validar la hipótesis de cizalla simple, se cumplió satisfactoriamente. La ausencia de fenómenos de deslizamiento fue confirmada realizando ensayos puntuales con otra geometría, concretamente cono-plato con un ángulo de cono de 2° y un diámetro de 60mm, y comprobando la coincidencia de los resultados obtenidos.

Para eliminar cualquier comportamiento del sistema dependiente de la historia de deformación previa a la colocación de la muestra en la geometría de medida, resulta conveniente aplicarle una fase de pre-cizalla. De esta forma podremos asegurar la reproducibilidad de los resultados de nuestros ensayos reológicos. Concretamente se aplicó una velocidad de cizalla constante ($\dot{\gamma}'(t) = \dot{\gamma}'_0 = 10\text{s}^{-1}$) hasta que se alcanzó un estado de equilibrio, definido por la condición ($\frac{d\sigma(t)}{dt} \leq 0.01\text{Pa/s}$), siendo $\sigma(t)$ el valor del esfuerzo medido a lo largo del tiempo de cizalla. Inmediatamente después de que se cumpliera esta condición la muestra fue llevada al reposo durante 300s. Siguiendo un protocolo descrito en otro trabajo (Galindo-Rosales y Rubio-Hernández, 2010) se pudo comprobar que éste fue el tiempo mínimo necesario para que la muestra pudiera desarrollar su máximo nivel micro-estructural. Otra condición necesaria que debe observarse cuando se pretende realizar un estudio reológico de un material determinado, es que el estudio se realice sobre una muestra que no cambie de forma irreversible sus propiedades mecánicas. En otras palabras, hemos de determinar su límite de reversibilidad. Éste se define como el máximo valor de cizalla que se puede aplicar al sistema sin que sufra cambios irreversibles en sus propiedades originales (Dullaert, 2005). Para determinar este límite (Galindo-Rosales y Rubio-Hernández, 2010) las muestras han sido cizalladas a 1s^{-1} hasta que se alcanzó el equilibrio en el valor de la viscosidad aparente medida. A continuación se aplicó una velocidad de cizalla constante $\dot{\gamma}'_i$ durante 300s. Después se le

volvió a aplicar una velocidad de cizalla de 1s^{-1} a la muestra hasta que nuevamente se alcanzó el equilibrio. Los valores de γ'_i elegidos en este estudio fueron 0.01; 0.1; 5; 10; 50; 100; 200; 500 y 1000s^{-1} . El límite de reversibilidad de la muestra se determinó comparando los valores de equilibrio de la viscosidad aparente que resultaron cada vez que se repitió el valor 1s^{-1} después de ser cizallada a la velocidad γ'_i . El máximo valor de γ'_i después del cual la muestra pudo recuperar el 90 de su valor de viscosidad aparente en el equilibrio correspondiente a la velocidad de cizalla de 1s^{-1} , fue aceptado como límite de reversibilidad. Los resultados mostraron que la muestra cumplía con la condición de reversibilidad descrita cuando la velocidad de cizalla que se le aplicaba era inferior a 500s^{-1} .

Resumiendo, el protocolo diseñado para la realización de los ensayos reológicos consta de tres partes. En primer lugar, a la muestra se le aplica una pre-cizalla de 10s^{-1} durante 60s, seguido de un tiempo de reposo de 300s y, finalmente, del ensayo reológico propiamente dicho.

2.3 Ensayos reológicos

Tres tipos de ensayos reológicos han sido realizados al sistema aquí estudiado. En primer lugar, se sometió el material a una sucesión creciente de valores de velocidad de cizalla (Fig. 3) con el objeto de obtener su curva de viscosidad estacionaria. De esta forma, es posible comprobar si el sistema muestra un comportamiento viscoso independiente del tiempo Newtoniano o no-Newtoniano y, en este último caso, a cuál de ellos corresponde. Cada velocidad de cizalla de la rampa descrita debe aplicarse durante un tiempo suficiente como para que la muestra responda con un valor estacionario del esfuerzo. En todos los casos se necesitó un tiempo inferior a 30s para observar una respuesta estacionaria. La viscosidad aparente estacionaria resultará del cociente de este valor del esfuerzo y de la correspondiente velocidad de cizalla ($\eta = \sigma/\gamma'$). En segundo lugar, la respuesta viscosa dependiente del tiempo se caracterizó mediante la obtención del denominado lazo de histéresis (Fig. 4). Para ello, la muestra fue sometida a una rampa creciente de velocidad de cizalla partiendo de un valor de 0.1s^{-1} y llegando a un valor final de 100s^{-1} durante un tiempo de 60s. Durante esta fase se consigue romper de manera progresiva la estructura del sistema que, eventualmente, se ha desarrollado durante los 300s previos de reposo. A continuación, la muestra se mantiene cizallada a 100s^{-1} durante un tiempo

t_{rm} , que tomó tres valores diferentes (15,30,60s). De esta forma pudimos provocar diferentes niveles de desestructuración del material antes de que se iniciara la fase de decrecimiento de la rampa de cizalla. Durante la fase de reestructuración la velocidad de cizalla disminuyó desde 100s^{-1} hasta 0.1s^{-1} en 60s, es decir, se mantuvo el mismo valor absoluto para la aceleración de cizalla. El propio software del reómetro (TRIOS) se encarga de determinar el valor del área del lazo de histéresis.

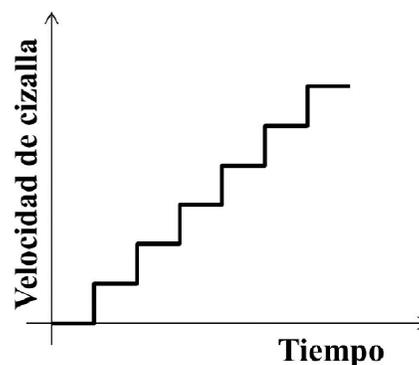


Fig. 3. Cinemática aplicada para obtener la curva de viscosidad estacionaria. Se aplica una sucesión creciente de velocidades de cizalla, manteniendo cada una durante el tiempo necesario hasta que la respuesta final del material es estacionaria.

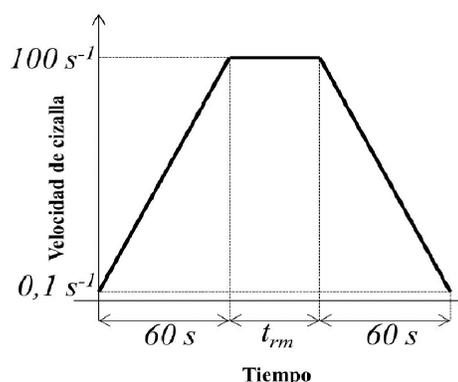


Fig. 4. Cinemática aplicada para obtener el lazo tixotrópico. Se aplica una rampa creciente de velocidad de cizalla durante un tiempo de 60s. A continuación, la muestra se mantiene cizallada a 100s^{-1} durante un tiempo t_{rm} , que tomó tres valores diferentes (15,30,60s). Posteriormente se aplica una rampa decreciente de velocidad de cizalla durante 60s.

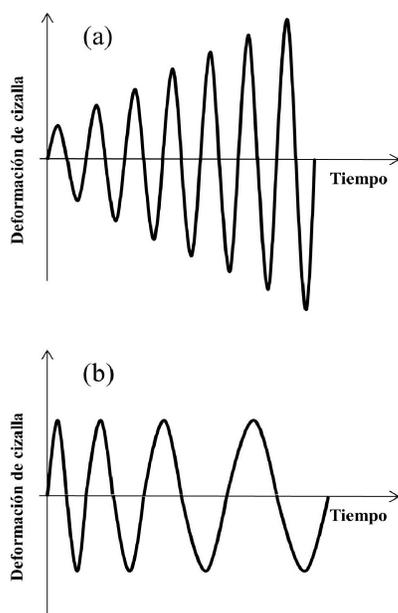


Fig. 5. (a) Cinemática aplicada para determinar la región de respuesta viscoelástica lineal, o barrido de amplitud. (b) Cinemática aplicada para obtener la respuesta viscoelástica del material correspondiente a escalas de tiempo breves y largas, o barrido de frecuencia.

Finalmente, en tercer lugar, se realizó un estudio viscoelástico mediante la aplicación de un barrido de frecuencia en la región viscoelástica lineal, previamente definida mediante la realización de un ensayo de barrido de amplitud (Fig. 5a). Con este ensayo se obtienen las componentes elástica y viscosa del material. Dicho de otro modo, se obtiene información en cuanto a la capacidad de disipación y almacenamiento de la energía mecánica que eventualmente se le suministra. Con los ensayos de cizalla oscilante podemos obtener esta información sin destruir la estructura analizada. Para ello, en primer lugar, ha de determinarse la amplitud máxima que la estructura desarrollada en el sistema es capaz de soportar proporcionando una respuesta lineal. Con esta finalidad, la muestra es sometida a un barrido de amplitud que varía con el tiempo sinusoidalmente,

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen} \omega t \quad (1)$$

En la Ec. (1) γ es la deformación por cizalla, γ_0 es su máximo valor y ω es la frecuencia angular de la oscilación. Variando γ_0 mientras se mantiene constante ω se determinan las regiones de respuesta lineal y no-lineal del sistema. Una vez obtenida esta

información, si se pretenden conocer las funciones reológicas del material, se realizará un barrido de frecuencia (Fig. 5b) manteniendo constante γ_0 en un valor de la región lineal y variando ω . La respuesta general del fluido viscoelástico a la deformación sinusoidal descrita en la Ec. (1) se puede expresar en la forma (Morrison 2001),

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

donde σ es el esfuerzo con el que el material se opone a la deformación en él provocada, σ_0 es su máximo valor y δ es el desfase existente entre la deformación y el esfuerzo. Es importante recordar en este momento que la deformación y el esfuerzo están en fase en el caso de un sólido elástico Hookeano y desfasados 90 grados en el caso de un fluido viscoso Newtoniano (Morrison 2001). Por lo tanto, el desarrollo de la función trigonométrica expresada en la Ec. (2) nos llevará a separar en dos sumandos la parte del esfuerzo. La primera de ellas estará en fase con la deformación (componente elástica) y la segunda desfasada 90 grados con la deformación (componente viscosa). El módulo de almacenamiento caracteriza la componente elástica de la respuesta del material,

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (3)$$

y el módulo de disipación permite cuantificar la componente viscosa del esfuerzo con el que el material se opone a la deformación que sobre él se aplica,

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \quad (4)$$

Estas dos magnitudes son parámetros o funciones del material cuando se determinan en la región viscoelástica lineal, por ser independientes, en este caso, de la amplitud de la deformación provocada en el sistema.

Los resultados experimentales reflejan el promedio de, al menos, tres medidas realizadas sobre una misma muestra del material aquí estudiado. Por comparación, se repitieron algunos ensayos cambiando de muestra, no observándose diferencias significativas entre realizar las tres medidas a una misma muestra o una medida por cada una de las tres muestras ensayadas.

3 Resultados y discusión

En la Fig. 6 se muestran las curvas de viscosidad estacionaria del sistema, obtenidas cada una manteniendo constante la temperatura en diferentes valores comprendidos entre 10 y 50°C.

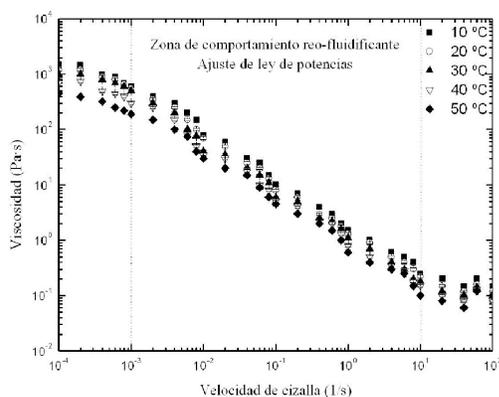


Fig. 6. Variación con la temperatura de la curva de viscosidad del sistema látex/TiO₂/agua.

Cada punto presentado en la Fig. 6 ha sido obtenido después de cizallar la muestra a cada velocidad de cizalla hasta observar el cumplimiento de la condición impuesta de esfuerzo estacionario $\frac{d\sigma}{dt} \leq 0.01 \text{ Pa/s}$. La desviación estándar fue en todos los casos inferior al 5%. Se observa un marcado comportamiento reo-fluidificante precedido por una región de comportamiento Newtoniano a bajas (10^{-4} s^{-1}) velocidades de cizalla. A velocidades de cizalla intermedias (30 s^{-1}) observamos que las medidas no eran suficientemente reproducibles, lo que podría justificarse debido a la aparición de turbulencias. Como cabe esperar, los valores de las viscosidades a cada velocidad de cizalla disminuyen con la temperatura, aunque la respuesta reológica (reo-fluidificante) es la misma. Cuanto mayor es la velocidad de cizalla se observa una dependencia ligeramente menor de la viscosidad con la temperatura. Podemos justificar este resultado considerando que el efecto mecánico del aumento de temperatura, es decir, el aumento del desorden como consecuencia del aumento de la agitación térmica de las partículas suspendidas (de tamaño coloidal), se verá en gran medida reducido o apantallado por la acción de la cizalla, que tiende a orientar las partículas en la dirección del flujo en una forma tanto más ordenada cuanto mayor es la velocidad de cizalla. Precisamente, es esta dependencia de la viscosidad con la temperatura la que se pretende minorar con la inclusión de aditivos, tales como los glicoles para conseguir así una mayor estabilidad de las pinturas frente a la agregación y eventual sedimentación de los agregados formados por la fase dispersa. El comportamiento reo-fluidificante de este sistema se puede relacionar con su estructura interna

(Patton 1968). Las partículas de látex están formadas por moléculas o cadenas largas (polímeros) que, a su vez, interaccionan entre sí formando complejas estructuras. En consecuencia, cuando se encuentra en reposo el material, su viscosidad es alta. Al aumentar la velocidad de cizalla mayor es la facilidad de las moléculas para deslizarse unas respecto de otras, por lo que disminuye la viscosidad del sistema. El otro componente básico de nuestro material, las partículas de óxido de titanio, favorece el comportamiento observado, tal como resulta de estudios previamente realizados (Gómez-Merino y col. 2007, 2014).

La región de comportamiento no-Newtoniano ha sido ajustada con la ley de Ostwald-De Waele (ley de potencias),

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

En la Ec. (5) K es el índice de consistencia y n es el índice de flujo. En la tabla 1 se muestran los resultados de estos ajustes. En todos los casos los coeficientes de correlación fueron superiores a 0.99.

Se observa, ahora de forma cuantitativa, que el comportamiento reo-fluidificante es muy marcado en este sistema, ya que el índice de flujo es mucho menor que 1. A pesar de que los diferentes valores del índice de flujo no permiten, a priori, una comparación entre los valores del índice de consistencia del sistema en cada una de las temperaturas de trabajo (Rubio-Hernández y col. 2013), lo cierto es que, en este caso, hemos observado una casi nula dependencia del comportamiento reo-fluidificante con la temperatura, por lo que el índice de flujo es prácticamente constante. Tomando el valor medio del índice flujo como representativo de los resultados obtenidos, 0.26 ± 0.02 , podemos comparar los valores del índice de consistencia y concluir que la mezcla es tanto más consistente cuanto menor es la temperatura de trabajo, lo cual es un resultado esperado (Sivakumar y col. 2006).

Tabla 1. Parámetros de ajuste de la ley de potencias

Temperatura °C	n	K (Pa·s ^{n})	r^2
10	0.245±0.002	2.28±0.04	0.9998
20	0.245±0.002	1.93±0.03	0.9989
30	0.256±0.003	1.64±0.02	0.9986
40	0.261±0.002	1.33±0.03	0.9991
50	0.278±0.003	1.05±0.02	0.9988

Se dice que un material es tixotrópico cuando su viscosidad disminuye con el tiempo al ser sometido a una cizalla constante, volviendo, de forma totalmente reversible, a su valor original cuando la cizalla es eliminada. Este fenómeno se puede justificar por la destrucción progresiva de la estructura generada en reposo mediante la aplicación de una cizalla, de tal forma que dicha estructura se regenerará, aunque con una velocidad menor, cuando el sistema sea nuevamente llevado al reposo. Con esta idea en mente, el comportamiento tixotrópico se puede definir alternativamente como la rotura reversible de la estructura por la aplicación de una cizalla (Mujumdar y col. 2002). El interés por el estudio de la respuesta tixotrópica de las pinturas plásticas radica en que influye tanto en la facilidad de aplicación del producto como en la calidad del acabado final del mismo (Cheng y Richmond 1980). El comportamiento tixotrópico del material se puede cuantificar a partir del valor del área del lazo de histéresis formado cuando se le aplican consecutivamente sendos barridos de velocidad de cizalla en sentidos creciente y decreciente, tal como se describió en el apartado de materiales y métodos. Este área, que dimensionalmente responde a una energía por unidad de tiempo y volumen (P/v), se puede interpretar como el trabajo que, por unidad de tiempo, es necesario aplicar al sistema para destruir completamente su estructura interna. En la Fig. 7 se muestran los resultados obtenidos experimentalmente variando el tiempo durante el cual el material es sometido a la máxima velocidad de cizalla. Los puntos experimentales son el promedio de, al menos, tres medidas, siendo la desviación estándar inferior al 5%. Se observa cómo, a medida que aumenta el tiempo de aplicación de la velocidad de cizalla máxima t_{rm} , la respuesta tixotrópica del material disminuye. Efectivamente, al aumentar t_{rm} disminuye la energía necesaria para romper la estructura desarrollada en reposo en el sistema, tal como se muestra de forma explícita en la tabla 2. A primera vista este parece un resultado contradictorio con el hecho de que un mayor tiempo de alta cizalla debería provocar una mayor ruptura estructural del sistema y, como consecuencia, mayor debería ser la cantidad de energía empleada en romper la estructura inicial del sistema. No obstante, hemos comprobado que con el menor tiempo analizado, es decir 15s de cizalla a $100s^{-1}$, se consigue la máxima ruptura posible de la estructura del sistema (se alcanza el estado estacionario con este tiempo de cizalla). Por lo tanto, mantener el sistema cizallando durante un tiempo mayor de 15s

no supone mayor ruptura estructural, aunque sí que implica un aumento de la energía interna del sistema. La tendencia natural de los sistemas físicos a volver a su estado de equilibrio tanto más rápidamente cuanto mayor es la separación respecto de aquél, es el argumento que encontramos en este contexto para justificar por qué la energía devuelta por parte de nuestro sistema en el proceso de reconstrucción estructural es mayor y, por lo tanto, el área tixotrópica es menor, cuanto mayor es el tiempo t_{rm} .

La temperatura del sistema también tiene un efecto sobre su comportamiento tixotrópico aunque ciertamente es muy liviano. En la Figura 8 se muestran los resultados de los lazos tixotrópicos realizados a diferentes temperaturas. En la tabla 3 se muestran los resultados en términos cuantitativos, observándose una ligera disminución del área tixotrópica con la temperatura, lo cual puede justificarse como sigue. Al aumentar la temperatura del material aumenta la energía cinética de las partículas suspendidas en el fluido y sus moléculas constituyentes. Por lo tanto, la energía necesaria para romper la estructura disminuye ya que las fuerzas que mantienen unidas a las partículas también disminuyen. Además, las pérdidas de energía por disipación durante la destrucción estructural del sistema serán mayores, así que el proceso será más irreversible conforme aumenta la temperatura. Consecuentemente será más lenta la reestructuración del material.

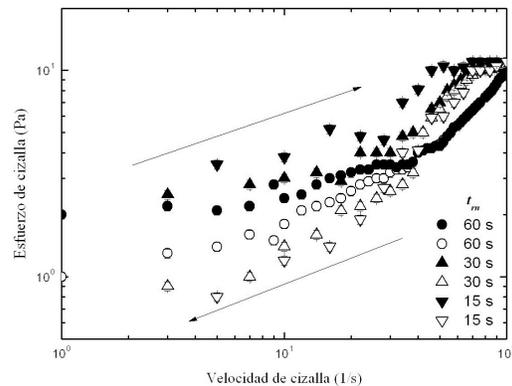


Fig. 7. Influencia del tiempo de destrucción estructural en la potencia por unidad de volumen necesaria para romper la microestructura en reposo. Los símbolos rellenos corresponden a la fase de destrucción estructural. Los símbolos vacíos corresponden a medidas realizadas mientras la estructura se reconstruía. $T = 20^{\circ}C$.

Tabla 2. Influencia del tiempo de cizalla a la máxima velocidad en la energía, por unidad de tiempo y volumen, necesaria para romper la microestructura desarrollada en el sistema en el estado de reposo.

$t_{rm}(s)$	$P/v(W/m^3)$
15	309.7±0.3
30	152.5±0.3
60	102.2±0.2

Se han realizado también ensayos oscilantes para determinar la respuesta viscoelástica del material. Sometiendo al sistema a un ensayo de barrido de amplitud obtendremos el valor la deformación crítica que delimita las regiones de comportamiento lineal y no lineal. El estudio se realizó fijando el valor de la frecuencia (10 y 0.1Hz) variando la amplitud de la oscilación de acuerdo con lo sugerido por la Ec. (1). En la Fig. 9 se muestra que la región de respuesta viscoelástica lineal es más amplia cuando la frecuencia fija de oscilación es menor. La naturaleza de esta dependencia es una cuestión que merece un estudio específico, aunque queda fuera del alcance de este trabajo. Asumiendo el caso más desfavorable, correspondiente a la máxima frecuencia de oscilación, se tomará el valor $5 \cdot 10^{-4}$ como límite de la región viscoelástica lineal, por lo que el barrido de frecuencia fue realizado aplicando esta amplitud constante.

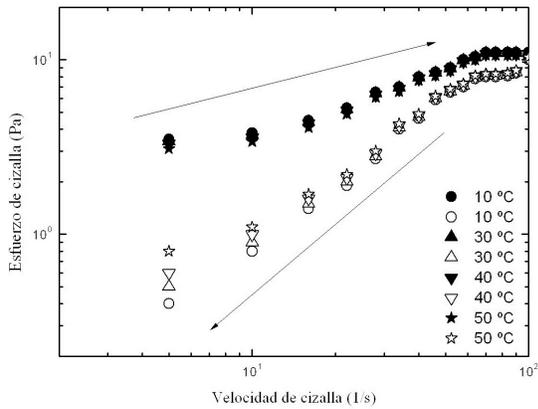


Fig. 8. Influencia de la temperatura en la potencia por unidad de volumen necesaria para romper la microestructura en reposo. Los símbolos rellenos corresponden a la fase de destrucción estructural. Los símbolos vacíos corresponden a medidas realizadas mientras la estructura se reconstruía. $t_{rm} = 15s$.

Tabla 3. Influencia de la temperatura en la energía, por unidad de tiempo y volumen, necesaria para romper la microestructura desarrollada en el sistema en el estado de reposo. $t_{rm} = 15s$.

$T(^{\circ}C)$	$P/v(W/m^3)$
10	330.2±0.3
30	327.0±0.2
40	320.2±0.3
50	316.2±0.2

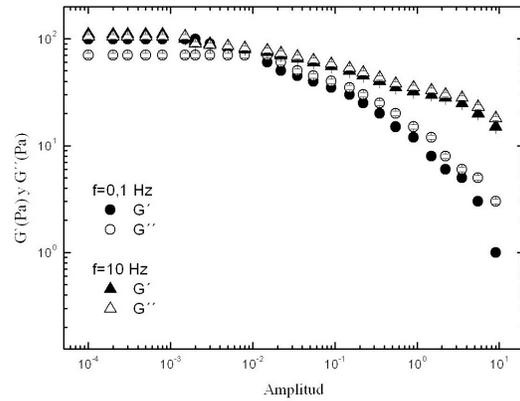


Fig. 9. Barrido de amplitud a dos frecuencias diferentes.

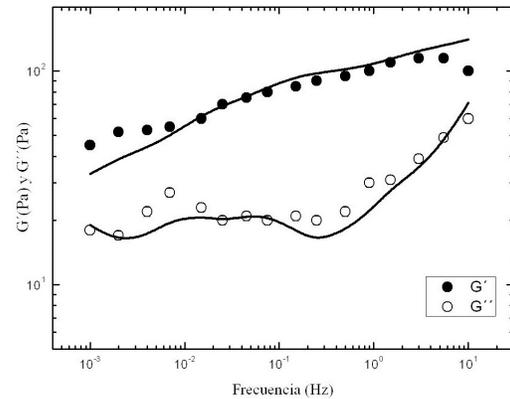


Fig. 10. Barrido de frecuencia en la región de comportamiento viscoelástico lineal.

El barrido de frecuencia aplicado a la muestra en la región viscoelástica lineal cubrió el espectro comprendido entre 10^{-3} y 10Hz, tal como se muestra en la Figura 10. Se observa que el módulo elástico es superior al módulo viscoso en todo el intervalo de frecuencias estudiado ($G' > G''$) y, además, ambos módulos muestran una dependencia relativamente suave con la frecuencia. Este resultado nos lleva

a concluir que el sistema se comporta como un gel (Sánchez, 2006).

La microestructura desarrollada en el sistema gelificado viene caracterizada por un tiempo de relajación, o tiempo necesario para que el sistema vuelva a su estado de equilibrio cuando, dentro de la región de respuesta lineal, es separado de dicho estado. En realidad, dado que dicha microestructura puede ser más o menos compleja, es decir, puede estar constituida por distintos subniveles de estructuración, es esperable que existan diferentes tiempos de relajación, correspondientes a cada uno de estos subniveles, con un peso relativo dependiente de la preponderancia y/o rigidez del subnivel estructural. Para obtener el tiempo de relajación característico del gel desarrollado en nuestro sistema, haremos uso de la ecuación constitutiva del Fluido Viscoelástico Lineal Generalizado (FVLG),

$$\bar{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \dot{\gamma}'(t') dt' \quad (6)$$

En la Ec. (6) $M(t-t')$ es la función memoria del fluido. En este estudio utilizaremos la versión generalizada del modelo de Maxwell,

$$M(t-t') = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\eta_k}{\lambda_k} \right) e^{-\frac{t-t'}{\lambda_k}} \quad (7)$$

En la Ec. (7) η_k es la viscosidad del k -ésimo elemento de Maxwell y λ_k es su correspondiente tiempo de relajación. Las expresiones de los módulos de almacenamiento y disipación propuestas por el modelo de Maxwell generalizado son,

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{g_k \lambda_k^2 \omega^2}{1 + (\lambda_k \omega)^2} \quad (8)$$

$$G''(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{g_k \lambda_k \omega}{1 + (\lambda_k \omega)^2} \quad (9)$$

En las Ecs. (8) y (9) $g_k = \eta_k/\lambda_k$ es el módulo de elasticidad del k -ésimo elemento de Maxwell. Los $M=32$ resultados experimentales mostrados en la Fig. 8 han sido ajustados mediante un proceso iterativo combinado con las funciones $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ dadas por las Ecs. (8) y (9), utilizando una hoja de cálculo. Nuestro objetivo es obtener así el tiempo de relajación característico del material. Se obtuvo un ajuste aceptable asumiendo $N = 6$ posibles niveles estructurales en el sistema, que fue el número mínimo

de términos necesario para minimizar hasta un nivel aceptable $O < 1$ la función (Morrison 2001),

$$O = \sum_{i=1}^M \left\{ \frac{[G'(\omega_i) - G'_{model}(\omega_i)]^2}{[G'(\omega_i)]^2} + \frac{[G''(\omega_i) - G''_{model}(\omega_i)]^2}{[G''(\omega_i)]^2} \right\} \quad (10)$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4. A partir de esta información se deduce un valor representativo del tiempo de relajación del sistema,

$$\lambda = \frac{\sum_{k=1}^N \lambda_k g_k}{\sum_{k=1}^N g_k} = 14.1 \pm 0.1 \text{ s} \quad (11)$$

que es comparable con el valor obtenido en disoluciones de poliestireno (15 s) (Attané y col. 1985), lo cual nos lleva a concluir que es éste componente el que determina de forma dominante la respuesta no-Newtoniana del sistema.

Tabla 4. Parámetros resultantes del ajuste del barrido de frecuencia con el modelo generalizado de Maxwell.

k	λ_k (s)	g_k (Pa)
1	340	40
2	16	30
4	0.1	30
5	0.01	30
6	0.001	840

Conclusiones

Se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura en el flujo viscoso de una mezcla formada por ingredientes básicos de una pintura plástica. Se observó un marcado comportamiento reo-fluidificante precedido por una región de comportamiento Newtoniano a bajas velocidades de cizalla. Si bien la consistencia del sistema disminuye con la temperatura, el comportamiento reo-fluidificante es independiente del valor de dicho parámetro físico.

El estudio del comportamiento tixotrópico del sistema nos ha llevado a concluir que la reestructuración de la microestructura es más lenta cuanto mayor es la temperatura de trabajo. Por otra parte, se ha observado que mantener el sistema cizallando durante un tiempo mayor no supone mayor

ruptura estructural aunque la respuesta tixotrópica se reduce, lo que se justifica por un aumento de la energía interna del sistema. Finalmente, el estudio de la respuesta viscoelástica de la mezcla permitió concluir que el componente dominante en su microestructura es la fase polimérica.

Agradecimientos

FJRH y LGP expresan su gratitud por las respectivas becas (Becas Prometeo) recibidas de la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT, Ecuador).

Nomenclatura

G'	módulo de almacenamiento, Pa
G''	módulo de disipación, Pa
g_k	cociente entre la viscosidad y el tiempo de relajación del k -ésimo elemento de Maxwell, Pa
K	índice de consistencia, Pa·s ^{n}
M	función memoria, Pa
n	índice de flujo
Símbolos griegos	
γ	deformación por cizalla
γ_0	deformación máxima
γ'	velocidad de cizalla, s ⁻¹
$\tilde{\gamma}'$	tensor velocidad de cizalla, s ⁻¹
δ	ángulo de desfase entre la deformación y el esfuerzo
η	viscosidad aparente, Pa·s
η_k	viscosidad del k -ésimo elemento de Maxwell, Pa·s
λ	tiempo de relajación del material, s
λ_k	tiempo de relajación del k -ésimo elemento de Maxwell, s
σ	esfuerzo de cizalla, Pa
σ_0	esfuerzo máximo, Pa
$\tilde{\sigma}$	tensor extra de esfuerzo, Pa
ω	frecuencia angular, rad/s

Referencias

- Attané, P., Pierrard, J.M. y Turrel, G. (1985). Steady and transient shear flows of polystyrene solutions ii: shear-rate dependence of non-dimensional viscometric functions: characteristic relaxation times. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 18, 319-333.
- Bullet, T.R. (1965). *Rheology in painting. Rheologica Acta* 4, 258-260.
- Cheng, D.C.H. y Richmond, R.A. (1980). Determination of the thixotropic property of an emulsion gel paint. *Rheology* 2, 575-580. Ed. Astarita, G., Marrucci G. y Nicolais, L. Fluids. Plenum Pub. Corp., New York.
- Derjaguin, B.V. y Landau, L.D. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. URSS* 14, 633-662.
- Dullaert, K. (2005). *Constitutive equations for thixotropic dispersions*. Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Bélgica.
- EPA (Report from the Environmental Protection Agency, U.S.A.) (2000). <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/glycolet.html>.
- Galindo-Rosales, F.J. y Rubio-Hernández, F.J. (2010). Static and dynamic yield stresses of aerosil@200 suspensions in polypropylene glycol. *Applied Rheology* 20, 22787/1-10.
- Gómez-Merino, A.I., Rubio-Hernández, F.J., Velázquez-Navarro, J.F., Galindo-Rosales, F.J. y Fortes-Quesada, P. (2007). The Hamaker constant of anatase aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 541-546.
- Gómez-Merino, A.I., Rubio-Hernández, F.J., Velázquez-Navarro, J.F., Aguiar, J. y Jiménez-Agredano, C. (2014). Study of the aggregation state of anatase water nanofluids using rheological and DLS methods. *Ceramics International* 40, 14045-14050.
- Hagan, E.W.S., Charalambides, M.N., Young, C.T., Learner, T.J.S. y Hackney, S. (2009). Tensile properties of latex paint films with TiO₂ pigment. *Mechanics of Time-Dependent Materials* 13, 149-161.
- Hagan, E.W.S., Charalambides, M.N., Young, C.T., Learner, T.J.S. y Hackney, S. (2010). Viscoelastic properties of latex paint films in tension: influence of the inorganic phase surfactants. *Progress in Organic Coatings* 69, 73-81.
- Hunter, R.J. (1981). *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic Press, Londres.

- Mewis, J. y Spaul, A.J.B. (1976). Rheology of concentrated dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* 6, 173-200.
- Mittal, M., Roper, J.A., Jackson, C.L., Monaghan, G.G. y Francis L.R. (2013). Effects of freezing and thawing on the microstructure of latex paints. *Journal of Colloid and Interface Science* 392, 183-193.
- Morrison, F.A. (2001). *Understanding Rheology*. Oxford University Press, U.S.A.
- Mujumdar, A., Beris, A.N. y Metzner, A.B. (2002). Transient phenomena in thixotropic systems. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 102, 157-178.
- Patton, T. C. (1968). Fundamentals of paint rheology. *Journal Paint Technology* 40, 301-307.
- Rubio-Hernández, F.J. (1994). Estudio experimental sobre la limpieza iónica de látex de poliestireno. *Afinidad* 51, 63-66.
- Rubio-Hernández, F.J., Morales-Alcalde, J.M. y Gómez-Merino, A.I. (2013). Limestone filler/cement ratio effect on the flow behavior of a SCC cement paste. *Advances in Cement Research* 25, 262-272.
- Sánchez, A. (2006). *Colloidal gels of fumed silica: microstructure, surface interactions and temperature effects*. PhD thesis, North Carolina State University.
- Shaw, D.J. (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Sivakumar, P., Bharti, R.P. y Chabra, R.P. (2006). Effect of power-law index on critical parameters. *Chemical Engineering Science* 61, 6035-6046.
- Verwey E.J.W. y Overbeek J.Th.G. (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam.
- Yamada, S. (2002). General shear-thinning dynamics of confined fluids. *Tribology Letters* 13, 167-171.