

4. Revisión Bibliográfica

4.1.-Colorantes y Pigmentos.

Los colorantes pueden ser definidos como sustancias que cuando son aplicadas a un sustrato, imparten color al sustrato. Los colorantes son retenidos en el sustrato por absorción, retención mecánica, o por un enlace iónico o covalente, los colorantes son usados comúnmente en textiles, papel y piel.

El primer colorante sintético que se preparó fue la Mauvina que fue preparada por William Henry Perkin en Inglaterra en 1856, esto marcó el inicio de la industria de los colorantes sintéticos.

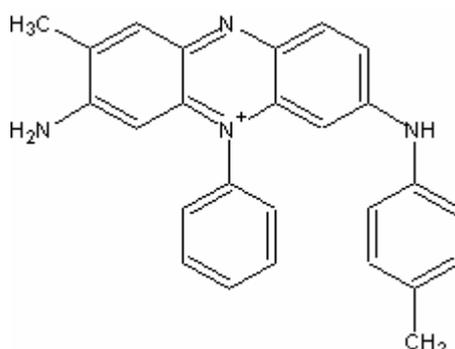


Figura3.1. Estructura de la Mauvina.

Durante la década después del descubrimiento de la Mauvina los colorantes Magenta, anilina Azul, Violeta metil, Violeta Hofmann, Anilina negra y verde aldehído fueron descubiertos sin una base teórica, sino solamente en experimentos empíricos.

En 1859 se descubrió el segundo colorante llamado Fucsina y que fue preparado por Verguin en Francia, esta era usada como colorante textil.

En 1868, Graebe y Liebermann anunciaron la primera síntesis de un colorante natural alizarin; y 1869 Caro, Graebe, Liebermann y Perkin patentaron el proceso para su manufactura.

El descubrimiento de Peter Griess, en 1858 y 1864 de la reacción de diazotación de aminas aromáticas y la reacción de copulación de compuestos Diazonio dieron la base para la siguiente fase en la elaboración de los colorantes y obtuvieron la base teórica que hacía falta.

En 1880 Adolf Baeyer logró sintetizar el índigo. El colorante Azul índigo fue empleado como colorante textil en Alemania por primera vez en 1897.

Los colorantes son conocidos como anilinas; ya que son productos capaces de comunicar su propio color a otros materiales. En la actualidad se conocen varios miles de colorantes que se obtienen generalmente de materiales derivados de: alquitrán de hulla (hulla: son charcas pantanosas formadas a partir de esquistos y helechos, por lo que contienen compuestos orgánicos ricos en carbón, hidrógeno y nitrógeno, cuya destilación produce el alquitrán), hidrocarburos bencénicos, fenoles, etc.

4.1.1.-Anilinas.

La anilina es el amino-benceno o la fenilamina. Se obtiene: Por la reducción del nitrobenceno tratándolo con hierro y ácido clorhídrico o por reducción catalítica en fase gaseosa, empleando el cobre como catalizador. La reacción se encuentra en la figura 3.2.

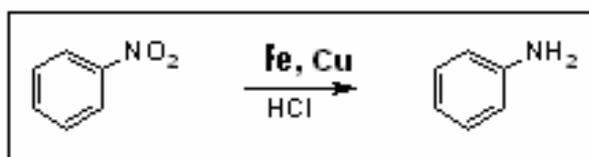


Figura 3.2. Obtención de la anilina.

Es una materia prima empleada para la obtención de diversos productos intermedios en la industria de los colorantes. En el siglo pasado se desarrollaron los pigmentos orgánicos a partir de anilina con grupos ácidos al precipitarlas con sales de calcio u bario, estos primeros compuestos coloreados se les dio el nombre de pigmentos. El rojo toluidina fue el precursor de los pigmentos orgánicos que en la actualidad se utilizan para la elaboración de pinturas y tintas gráficas.

4.1.2.-Pigmentos.

Un pigmento puede ser definido como una partícula sólida que es insoluble en un vehículo líquido en el cual es dispersado. Este imparte color mediante absorción de luz visible. Un pigmento puede ser distinguido de un colorante principalmente por el método en que se aplica más que por la constitución química o su composición. Un colorante es aplicado en forma soluble y los pigmentos tienen que ser dispersados en un vehículo líquido.

Los usos más importantes de los pigmentos son las pinturas para casas, para automóviles, tintas, pinturas de aceite, crayolas y lápices de color.

Las propiedades físicas y químicas que controlan y definen el rendimiento de un pigmento son su composición química, su estabilidad física y química, su solubilidad, el tamaño, forma de la partícula y gravedad específica.

4.1.3.-Tipos de Pigmentos.

Los pigmentos se pueden clasificar como orgánicos e inorgánicos. Las propiedades que caracterizan a un pigmento orgánico comparado con un inorgánico son:

1. Solubilidad. Los pigmentos inorgánicos son generalmente insolubles en solventes orgánicos, y la mayoría de los pigmentos orgánicos muestran poca solubilidad en estos solventes.
2. Costo. Muchos Pigmentos orgánicos son generalmente más caros que los inorgánicos.
3. Gravedad específica. Los pigmentos inorgánicos generalmente tienen mayor gravedad específica que los orgánicos.
4. Resistencia al calor. Los pigmentos inorgánicos son más resistentes al calor y a la luz que los orgánicos.
5. Intensidad. Los pigmentos orgánicos son usualmente más brillosos.

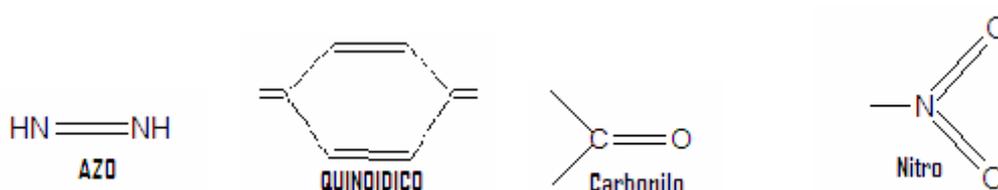
Los pigmentos orgánicos se pueden clasificar en dos clases que son la azo y no azo.

Los compuestos azo son los que más se utilizan en la industria esto se debe a la simplicidad en su producción y su bajo costo, estos pigmentos se han preparado de diferente tipo y color, con una amplia variedad de propiedades químicas y físicas; son elaborados por un proceso químico consecutivo de una diazotación y una copulación.

4.1.4-Constitución de los colorantes y Pigmentos.

La propiedad colorante está condicionada a la presencia en la molécula de grupos llamados cromóforos¹ unidos al grupo Bencénico.

4.1.5.-Cromóforos principales



¹ Chromos= Color; Foros= Portador



Figura 3.3. Cromóforos Principales.

Estos grupos funcionales que se encuentran en la molécula determinan el color de las anilinas, si se cambia el grupo funcional por otro, dan otro color u otro tono, así como una diferente posición en la molécula puede dar un color distinto. Al aumentar la complejidad de la molécula, la molécula da un color más oscuro.

4.1.6.-Auxocromos².

Estos grupos por sí solos no producen color a una molécula; sin embargo, cuando se encuentra en conjugación de un cromóforo, aumentan la intensidad del color.

4.1.7.-Auxocromos principales.

Ácidos	Básicos
OH (Fenólico)	NH ₂ (amino)
SO ₂ (Sulfónico)	NH-R (amino)
CO-OH (Carbósilo)	NR ₂ (amino)

Tabla4.1. Principales Auxocromos.

4.2.-Obtención de Pigmentos.

Para obtener colorantes o pigmentos es necesario efectuar dos reacciones principales, una denominada: reacción de diazotación y otra denominada: reacción de copulación.

² Auxo=Aumentar; Cromo=Color

4.2.1.-Diazotación.

Peter Griess la descubrió en 1860, es la reacción más importante de la amina primaria aromática y ácido nítrico en presencia de ácido clorhídrico o sulfúrico para formar sales de diazonio o compuestos diazo. Estos compuestos son indispensables intermediarios para la formación de pigmentos azo y son muy útiles para reemplazar un grupo amino por un grupo hidroxy, halógeno y otros más.

Por Ejemplo.

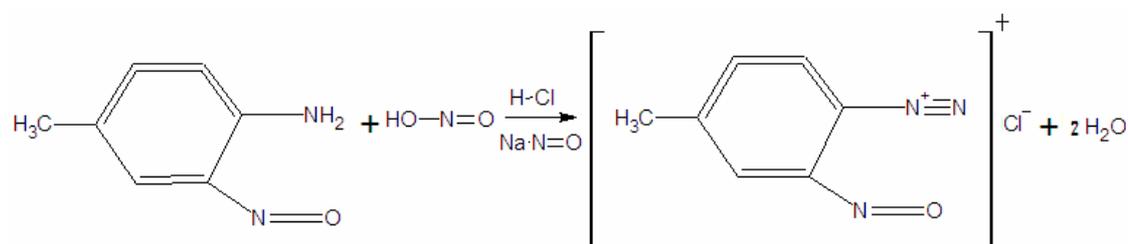


Figura 3.4. Reacción de Diazotación.

La cantidad de nitrito de sodio es teórica, pero el ácido debe ser colocado en exceso para prevenir una diazotación parcial y condensación. Si la diazotación ocurre satisfactoriamente la amina debe estar en una solución de ácido acuoso. Este compuesto diazonio es usado después en una reacción de copulación lo más pronto posible.

Las reacciones de diazotación generalmente son exotérmicas³ y el producto así formado sal de diazonio se descompone rápidamente si no es enfriado con hielo y reaccionado en el tiempo establecido.

Para poder efectuar una diazotación generalmente es necesario mantener baja la temperatura, normalmente entre: 0 - 5 °C (aunque algunas diazotaciones se pueden efectuar a mayor temperatura por ejemplo: 10 - 15 °C; para mantener baja la temperatura se agrega hielo; aunque en

³ Generan calor.

algunos casos se emplea salmuera a través de una chaqueta para no aumentar el volumen o en donde no se puede agregar agua al diazo.

4.2.2.-Copolación.

Los compuestos diazo reaccionan con un gran cantidad de componentes copulantes para formar derivados de azo. Estos componentes copulantes pueden ser clasificados de la siguiente manera:

1. Compuestos aromáticos hidroxy.
2. Aminas aromáticas.
3. Sustancias reactivas que contengan grupos metileno.
4. Fenol y éteres de naftol.
5. Hidrocarburos.

La copulación es la reacción entre el compuesto diazonio y un compuesto fenólico o un compuesto amino, para formar un compuesto que generalmente es llamado azo, estos compuestos son llamados así por que tienen uno o más grupos azo.

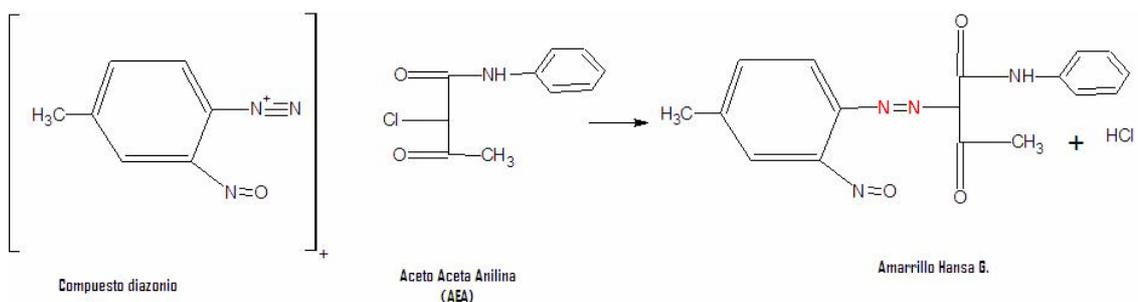


Figura 3.5. Reacción de Copulación.

Las reacciones de copulación generalmente se efectúan a temperatura ambiente y baja, normalmente se efectúan a temperaturas de 10 - 20° C y en casos excepcionales a 50° c; en ambos casos es necesario agregar hielo para mantener la temperatura indicada.

Una vez llevadas a cabo estas reacciones se procede a filtrar el producto, para removerle agua que normalmente es muy ácida.

Una vez terminado este proceso se procede a lavar la solución, con una corriente de agua para retirarle la mayor cantidad de sales indeseables, que no forman parte del pigmento puro, el lavado termina cuando esta solución tenga un pH de entre 7.5 y 8 y que su conductividad no sea mayor de 350 micromohs.

Una vez realizado esto se obtiene un prensado que tiene un contenido de sólidos de 18% a 20 %, es necesario que este pigmento este seco y no tenga humedad; por lo que se mete a unas estufas donde les pasa vapor a 90 ° centígrados, ya que la temperatura de ignición de los pigmentos es de 130 ° centígrados; una vez secado el pigmento y libre de humedad, son llevados a un molino de pernos donde se pulveriza para obtener un tamaño de partícula de 20 a 80 micras, dependiendo del pigmento.

4.3. Dispersión y molienda.

En la actualidad la industria de recubrimientos requieren de productos de alta calidad que puedan competir a nivel mundial, para poder subsistir en esta época donde la globalización obliga a cada uno de los productores a competir entre todos y solo los que tengan el mejor producto y el más económico podrán seguir en el negocio; por esto es importante revisar y conocer cada una de las partes del proceso.

Una parte muy importante en la industria de los recubrimientos es la dispersión, y para poder aprovechar al máximo la capacidad de este proceso y los equipos tenemos que conocer a profundidad:

1. El proceso de dispersión.

2. Los distintos tipos de equipos de dispersión que son usados en la actualidad y
3. Las técnicas para optimizar la operación de cada equipo.

Primeramente necesitamos identificar lo que significa el termino dispersión; generalmente los términos dispersión y molienda son usados para identificar un mismo proceso, en el caso particular de las industria del recubrimiento no son un mismo proceso.

El termino dispersión se puede definir o esta estrechamente unido a la incorporación del pigmento en un vehículo líquido; esto se logra mediante un proceso de rompimiento de las partes que componen un aglomerado, que en este caso es el pigmento para incorporarlo al vehículo liquido.

Este es un proceso de separación con poca o ninguna reducción en el tamaño de la partícula base, es un proceso mediante el cual uno intenta remover la capa de aire que rodea a la partícula e incorporarlo con el liquido usado como vehículo en la formulación.

El termino moler se refiere a la reducción de tamaño de la partícula base; es el proceso de fractura de un cristal o de rompimiento de una estructura enrejada formal.

Este proceso es efectuado con mayor energía que el proceso de dispersión.

Es importante distinguir entre estos dos procesos, que si bien están relacionados son diferentes, para poder optimizar y trabajar en recubrimientos.

4.3.1. Teoría de la Dispersión.

La física envuelta en el proceso de la dispersión esencialmente consiste en el aceleramiento de una partícula, en este caso tanto en un aglomerado como en un agregado, a través de un medio viscoso.

La interacción de las partículas entre ellas mismas como también el medio que las rodea, ejerce suficientemente energía para causar la separación de las partículas en la masa, lo anterior asume que el sistema en la cual se lleva a cabo es diseñado para generar los niveles de energía requeridos.

La continuación de este proceso permite la encapsulación de las partículas libres en el medio líquido, previniendo una reaglomeración y dando una formulación química estable.

Algunos factores involucrados para determinar una formulación con respecto al proceso de dispersión son:

1. Proporción de adhesivo (o binder) y pigmento (% Dispersante-% Pigmento).
2. Formulación de la viscosidad.
3. Sólidos totales.
4. Densidad de la formulación.

Establecer sólidos y proporciones de pigmentos-dispersantes o el vehículo, asegura que haya suficiente líquido disponible para encapsular la superficie de las partículas generadas durante el proceso de dispersión.

Los ajustes a estas proporciones usualmente resultan en diferentes niveles de viscosidad y afectaran a la densidad también.

Para obtener los máximos beneficios de un pigmento, es necesario obtener la mayor reducción posible al tamaño de la partícula primaria; normalmente queremos usar la menor cantidad de pigmento. Una buena dispersión consiste principalmente en partículas primarias, con solo un mínimo de agregados y aglomerados, comúnmente la separación hasta el tamaño de partícula primaria esta determinado por la naturaleza del pigmento y por el sistema de dispersión.

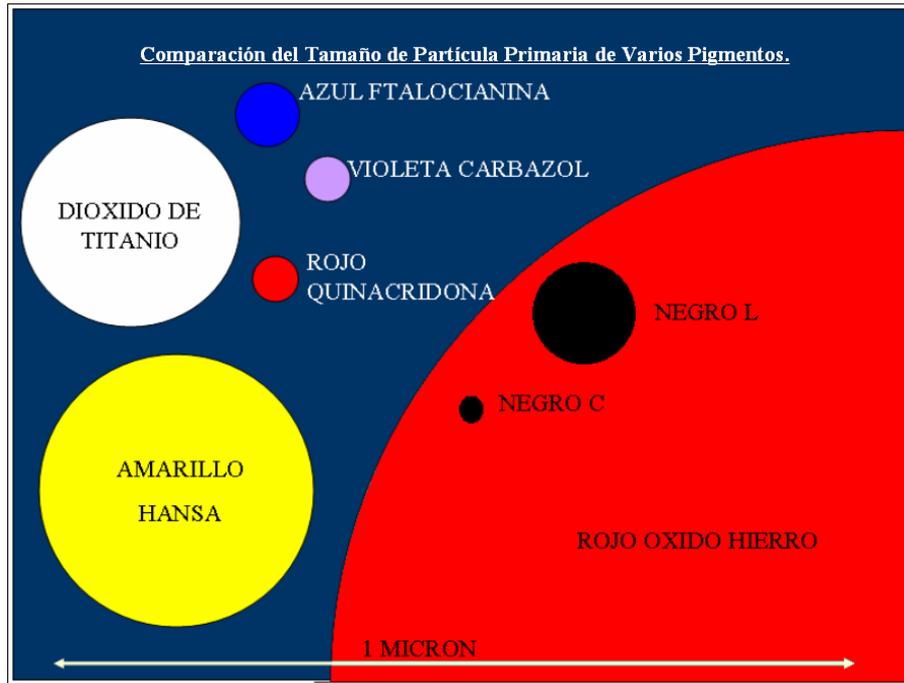


Figura 3.6. Partícula primaria de varios pigmentos.

En general es reconocido que el proceso de dispersión consiste en tres etapas:

1. Humectación del pigmento.
2. Desagregación y desaglomeración.
3. Estabilización.

4.3.2. Humectación del pigmento.

La humectación del pigmento involucra remover de la superficie del pigmento el aire, líquidos o cualquier otro material para reemplazarlo por moléculas del vehículo. La eficiencia de este paso depende primero de tensión superficial del pigmento y del vehículo, como de la viscosidad de la mezcla resultante.

4.3.3. Desagregación y desaglomeración

Después de la humectación es necesario desagregar y desaglomerar las partículas del pigmento, esto es generalmente elaborado por una acción

mecánica. Como las partículas de pigmento son llevadas a partículas individuales, mayores áreas de superficies empiezan a ser expuestas al vehículo. Durante esta etapa la cantidad de vehículo libre disminuye, por lo tanto la viscosidad de la dispersión aumenta, a altas viscosidades el esfuerzo cortante es mayor y la separación de partículas se vuelve más eficiente.

En este proceso de dispersión requiere de energía; algunos pigmentos han sido desarrollados para ayudar en la reducción de energía; tales pigmentos son elaborados con un tratamiento en la superficie, con el propósito de reducir o inhibir la aglomeración, la mayoría son específicamente para tintas, pinturas, recubrimientos o plásticos.

4.3.4. Estabilización de la dispersión.

La tercera etapa de gran importancia en el proceso de dispersión es la estabilización del pigmento en la dispersión. Esta asegura la completa humectación y separación de partículas ha sido alcanzada, y también que las partículas de pigmento son homogéneamente distribuidas en el medio.

Si la dispersión no ha sido estabilizada, la floculación puede ocurrir como resultado de la aglutinación de partículas de pigmento. La floculación es generalmente un proceso reversible. Este efecto se puede reducir o eliminar mediante el uso de resinas; cuando aun así persiste, se puede usar surfactantes o dispersantes poliméricos también, estos aditivos se pueden agregar directamente en la manufactura del pigmento o se pueden incorporar en el vehículo.

4.3.4.1. Mecanismo para estabilizar la dispersión.

Las dispersiones se pueden estabilizar mediante dos mecanismos generalmente aceptados, estabilización por carga y estabilización por estérica.

4.3.4.2. Estabilización por carga.

Estabilización por carga se debe a repulsiones de fuerzas eléctricas, que es el resultado de cargar eléctricamente una doble capa alrededor de la partícula como se muestra en la figura 3.7. La doble capa de cargas eléctricas desarrollada alrededor de las partículas se alarga en el medio, y como las partículas están rodeadas por la misma carga que puede ser negativa o positiva, se repelen unas con otras cuando se acercan, lo cual permite que la partícula siempre este dispersa en el medio.

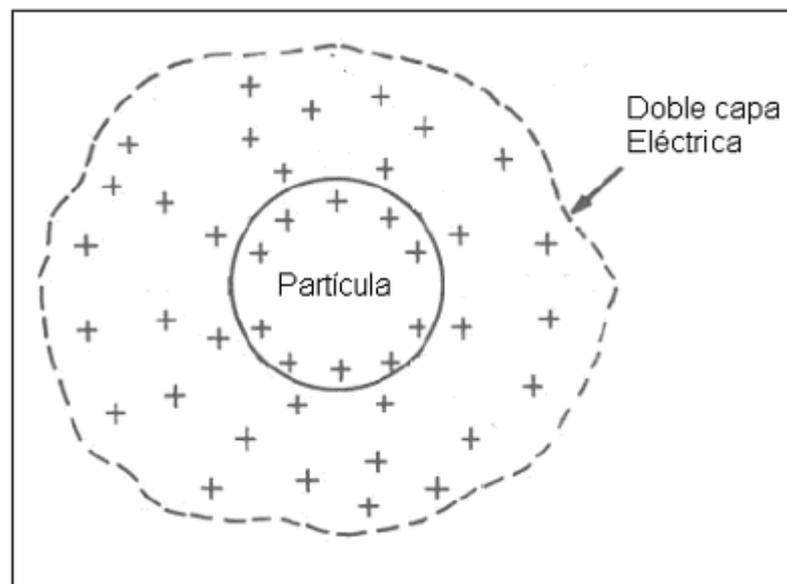


Figura 3.7. Estabilización por carga.

4.3.4.3. Estabilización estérica..

La estabilización estérica es debido al impedimento estérico resultante a causa de adsorber el agente dispersante, las cadenas se convierten en un solvato en el medio líquido lo que crea una efectiva barrera estérica que previene de otras partículas de acercarse muy cerca. Normalmente esto involucra que se agregue polímeros al sistema adsorbiendo en la superficie de la partícula e impidiendo que otras partículas se acerquen. Si suficientes cadenas de polímeros adsorben, forman un recubrimiento grueso que es

suficiente para mantener las partículas separadas por repulsiones estéricas. Este tipo de estabilización estérica es también representada en la figura 3.8.

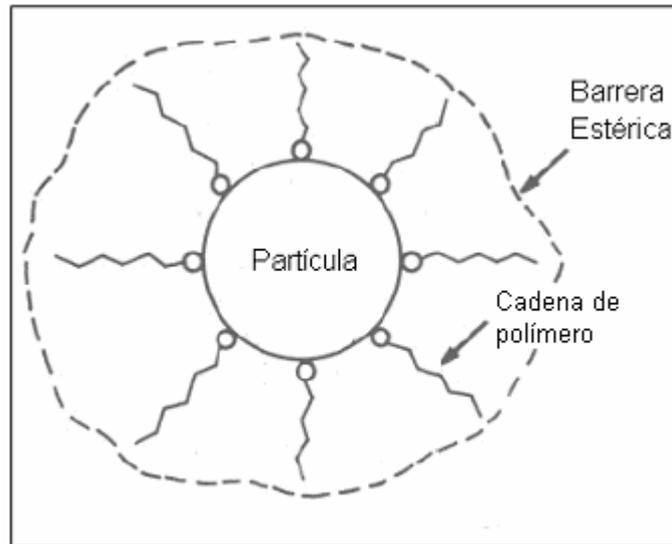


Figura 3.8. Estabilización estérica.

4.4. Premezcla.

En la preparación de una mezcla, la porción sólida es típicamente agregada al vehículo en algunos equipos de dispersión de alta velocidad. Este puede ser un dispersor con una flecha sencilla o múltiple, un cowles, un dispersor de alta velocidad o bien con un rotor-estator de alta energía.

La preparación de la premezcla de la formulación, es generalmente un proceso que es poco estimado en su importancia, pero actualmente las formulaciones requieren de subsecuentes pasos de molienda; y el valor de una buena premezcla no puede ser subestimado. En todos los casos, la mejor calidad del premezclado dará más eficiencia en el siguiente proceso que es la molienda.

4.4.1. Dispersores de alta velocidad.

Un dispersor de alta velocidad o HSD por sus siglas en inglés (High-speed dispersers) es una herramienta básica usada en la industria de las pinturas, tintas, plásticos y adhesivos, y lo podemos encontrar en la mayoría de las plantas, este aparato es utilizado generalmente para realizar la premezcla.

En la mayoría de las aplicaciones se sigue usando un dispersor de alta velocidad como dispersor primario, como son las pinturas de látex para casas, las cuales no necesitan de molienda, estas dispersiones no requieren partículas muy pequeñas y tienen mediciones de tres a seis en la regla Hegman.

Un dispersor de alta velocidad es normalmente usado para realizar premezclas. Su principal función es incorporar y desagregar aglomerados en un vehículo líquido y humectar las partículas secas para producir una dispersión estable y uniforme con un tamaño de partícula lo más fino posible.

Un lote es iniciado con bajo nivel o volumen de fluido y el pigmento sin humectar. El nivel del fluido debe ser 50% menos del lote final. La propela es colocada típicamente en el centro y operada a baja velocidad. La baja velocidad debe producir un vórtice profundo donde el pigmento seco es introducido, y este es rápidamente absorbido por el líquido. Para evitar formar grandes masas secas, no se debe cargar demasiado volumen de pigmento. Se debe incrementar la velocidad para mantener el vórtice mientras aumenta la viscosidad. En este momento se pueden agregar otros ingredientes que húmedos u otros ingredientes líquidos. Reducir el vórtice también reducirá la cantidad de aire que se incorporara en el lote, lo cual es especialmente importante para los productos basados en agua.

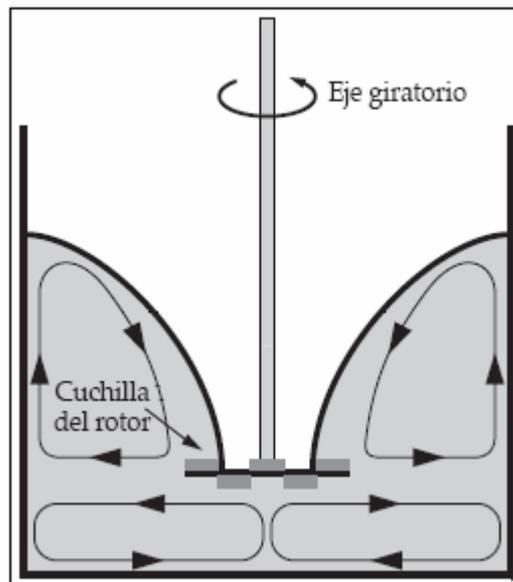


Figura 3.9. Funcionamiento de un dispersor de alta velocidad.

Cuando todos los ingredientes han sido humectados, tal vez sea necesario raspar el costado de las paredes del tanque para remover pigmento seco que tal vez se haya acumulado a lo largo de la superficie del líquido. Tal vez sea necesario también raspar las propelas por la misma razón.

En este momento ya se está listo para realizar dispersiones a una velocidad de 4800 a 5200 fpm⁴ por un período aproximado de 20 minutos. El dispersor se puede levantar o bajar para eliminar estratificación o una posible capa dentro del lote.

Después de 20 minutos una muestra del lote puede ser analizada para la fineza de molienda usando un Hegman⁵ o micrón.

Mantener el dispersor de alta velocidad por un período mayor de 20 minutos no producirá mejores resultados, la temperatura del lote incrementará, lo cual puede no ser bueno para la fórmula, ya que se pueden evaporar solventes, agentes humectantes, o cualquier otro componente volátil, lo que

⁴ Pies por minuto.

⁵ La escala Hegman es la más común en la industria de la pintura, es un medidor de la fineza del molido, la escala es de 0 a 8 y viene normalmente acompañado de la escala micrón.

puede dañar el producto y incrementar el porcentaje de sólidos. Para prevenir estas altas temperaturas, el tanque deberá ser construido con una chaqueta para controlar la temperatura. Se recomienda un caballo de fuerza (Hp) por cada diez galones de producto.

Si después de seguir estos pasos o recomendaciones, no se obtienen resultados satisfactorios, la formulación debe requerir un ajuste o un proceso alternativo, como podría ser un lote con un rotor estator.

Una de las ventajas del dispersor de alta velocidad es que puede dispersar y reducir de tamaño materiales sólidos que son muy grandes para un rotor estator.

Es por eso que el dispersor de alta velocidad es una herramienta simple y efectiva para mezclar muchos materiales. Por eso durante las últimas décadas se ha visto un incremento en la demanda en muchas industrias donde se requiere tamaños de partícula pequeños y más distribuciones de tamaño de partícula uniformes, por que una mejora en la dispersión significa una mejor calidad en el producto final.

4.4.2. Rotor estator.

Un rotor estator es comúnmente usado para diversas aplicaciones como premezclador en tintas, dispersiones de colores, recubrimiento de automóviles y *metales*.

Como un dispersor de alta velocidad un lote con un rotor estator, se sumerge el rotor estator. Su demanda de energía es mayor ya que va de un rango de 20 Hp. Por 100 galones. Su esfuerzo cortante es mas intenso ya que las partículas están sujetas a una combinación de esfuerzos cortantes mecánicos, hidráulicos y cavitacionales.

Los cuatro propelas del rotor corren a velocidades periféricas de 3000 a 4000 fpm en compañía de un estator fijo; mientras las propelas giran, todo pasa a través de la abertura del estator, las partículas se someten a esfuerzo cortante y se expulsa material a altas velocidades en el medio, tan rápido como el material es expulsado mas es tirado dentro de la zona de esfuerzo cortante, eliminando aglomerados.

El rotor estator presenta el compromiso clásico entre someter el producto a un esfuerzo cortante y la habilidad de bombeo. Normalmente el rotor estator imparte un esfuerzo cortante intenso pero es pobre en bombeo. A altas viscosidades de vuelve aun mas pobre. Este mezclador genera demasiado calor que debe ser removido de la zona de alto esfuerzo constante. Este equipo es normalmente acompañado de un agitador, que crea flujo radial y axial en el tanque. Normalmente se le agrega una chaqueta para enfriar.



Figura 3.10 Rotor Estator.

Una configuración diferente es la de un rotor estator en línea, su configuración es muy favorable ya que permite la recirculación en el tanque, es este tipo de rotor estator se diseña para crear un vacío cerca del estator que es lo que se utiliza como fuerza para succionar el liquido, que pasa a través del rotor y luego puede regresar al tanque donde se tomo, esto puede ser útil ya que al mismo tiempo se puede utilizar un dispersor de alta velocidad.

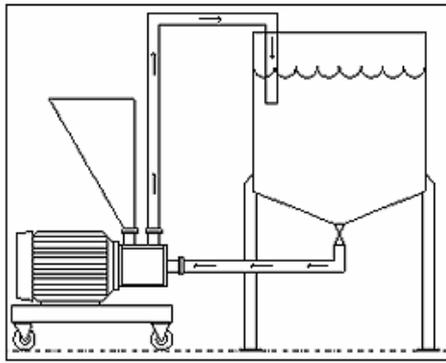


Figura 3.11. Rotor estator en línea.

Para mejorar el proceso de premezclado se pueden tomar en cuenta las siguientes consideraciones, para optimizar este proceso.

1.- Incrementar la concentración de sólidos efectivos; esto aumenta el número de partículas en el sistema, de esta manera se incrementa el potencial para la interacción de las partículas bajo una agitación intensa. Hay que tener en cuenta que debe haber suficiente vehículo para encapsular la superficie de estas partículas.

2.- Aumentar la viscosidad de la formulación (mezcla); esto aumentará el acoplamiento viscoso del vehículo y la partícula e incrementará efectivamente la proporción de rompimiento por deslizamiento entre las áreas de flujo laminar asociadas con un dispersor. Generalmente habrá más requerimiento de caballos de fuerza (Hp) para esto y podría resultar en un incremento en la temperatura en el proceso debido a la fuerza de fricción asociada con el flujo laminar.

3.- Utilizar un dispositivo de alta energía para la premezcla; si el proceso está limitado por factores inherentes como: baja viscosidad o bajo contenido de sólidos; partículas ultraligeras que son difíciles de acelerar, o partículas de superficies modificadas como el negro de humo; Un dispersor típico de una sola flecha podría estar limitado en su desarrollo; deberá preferirse utilizar un dispositivo capaz de generar alta energía en el proceso de dispersión tal como un rotor-estator en línea.

El siguiente paso en proceso es el rompimiento partículas en el medio por cual estudiaremos esta operación, para reducir el tamaño de las partículas, por que como mencionamos anteriormente el proceso de dispersión hay muy poco o ninguna reducción del tamaño de la partícula base.

4.5. Molienda.

El término de reducción de tamaño se aplica a todas las formas en las que partículas de sólidos se pueden cortar o romper en piezas más pequeñas.

Existen dos maneras de hacer la molienda ya sea en seco o en húmedo, en el caso de las pinturas después del proceso de dispersión solo se puede llevar acabo la molienda en húmedo.

Existen una amplia variedad de equipos para la reducción de tamaño.

El equipo se clasifica de acuerdo con la forma en que las fuerzas se aplican, de la siguiente manera:

1. Entre dos superficies sólidas (trituration).
2. En una superficie sólida (choque o impacto).
3. No en una superficie sólida sino por acción del medio circundante (molinos de dispersiones)
4. Aplicación no mecánica de la energía (choque térmico, fragmentación explosiva).

La situación de la molienda cambia cuando, en vez de desmenuzar partículas individuales, es preciso romper grumos o conglomerados unidos por fuerzas más o menos leves. Este es el caso de la reducción de pigmentos para incorporarlos a vehículos líquidos en la elaboración de pinturas. Hay una clase especial de molinos que se utiliza para operaciones de dispersiones y opera basándose en el principio de esfuerzo cortante del

fluido a alta velocidad. Su función consiste en separar los conglomerados o bien, en el caso de las emulsiones, cortar las fases de los fluidos a fin de producir gotitas dispersas de tamaño diminuto del orden de 1 μm .

El principio de su funcionamiento es crear una corriente de fluido de alta velocidad en la que se ejerzan fuerzas cortantes extraordinarias dentro del fluido que sirven para dividir las partículas. A menudo se recurre a al uso de auxiliares químicos en formas de agentes de dispersión, que son de gran utilidad.

4.5.1 Molino de arena.

El primer molino de arena fue una cubeta de arena y un disco giratorio, así de simple era capaz de superar en muchas formas a sus latosos, costosos y demandantes predecesores.

El molino de arena es un molino de bolas. Que usa bolas de varias pulgadas de diámetro, estos se han usado para la fabricación de pinturas. En algún punto de la historia se encontró que las bolas grandes no eran necesarias y que las bolas pequeñas eran más eficientes. Este progreso continuo hasta que los últimos molinos de bolas utilizaron un medio en un rango de $\frac{3}{8}$ a $\frac{5}{8}$ de pulgadas de diámetro. Poco a poco los fabricantes de pigmentos comenzaron a utilizar este tipo de medio (bolas).

Después de algún tiempo algunos fabricantes de pintura utilizaron el molino de arena en su forma más original, una cubeta y un agitador, haciendo pintura rápida y ventajosamente.

Sin embargo, algunas personas trabajaban en el área e intrigados con las matemáticas de esto razonaron que a medida que la pintura mejoraba menos masa se necesitaba para molerla. Tomando en cuenta esto, se encontró que la simple arena de Ottawa, una verdadera bola con muchas de

las características físicas de las grandes bolas, tenía toda la masa necesaria asumiendo que se podía aplicar la suficiente velocidad, de esta forma en vez de mover toneladas de bolas se encontró que con unos cuantos kilos de harían el mismo trabajo. En un artículo publicado por D. G. Bosse de Du Pont señalaba que una partícula de arena de 700 micrones moviéndose a 2000 fpm, podría ejercer suficiente fuerza para realizar la mayor parte de la dispersión necesaria para dispersar los pigmentos entonces disponibles, en un sistema de vehículo. Con mucho mejor pigmento y un mejor entendimiento del comportamiento del vehículo es obvio que se pueden obtener hoy en día aun mejores resultados. Todos los molinos de arena trabajan sobre este principio, que si solamente se necesita una pequeña masa y que si se pueden proporcionar mayores puntos de contacto en un volumen de medio pequeño, todo lo que se necesita es un dispositivo mecánico para impartirle velocidad. Por lo tanto ya sea que se menee, se revuelva o se agite, que tenga barras, discos, cilindros, o algún agitador que estén horizontales, verticales, si de alguna manera proporciona esta velocidad se hará el mismo trabajo. La mayoría de esos molinos principian como cilindros verticales. Del mismo modo que era el original, la cubeta de arena, era el cilindro vertical.

Hay cinco variables controlan todas las moliendas en los molinos de arena.

1. Tiempo de residencia
2. Proporción de medio de molienda y base de moler
3. Temperatura
4. Composición del vehículo

El tiempo de residencia de este molino es igual al molino de bolas.

Se puede echar a andar el molino por más tiempo para obtener una mejor molienda. Si esto significa agitar durante más tiempo, una carga, o vaciarlo más lentamente, o bajar un poco el gasto de la bomba, se estarían incrementando el tiempo de residencia. Esta es la primera y frecuentemente la única variable utilizada en un molino cuidadosamente manejado.

Si modificando el tiempo de residencia no se obtienen buenos resultados, la variable siguiente a modificar es la proporción de medio de molienda (bolas o perlas)/ base de moler (producto). Si la carga de bolas en un molino de bolas es demasiado bajo, se debe añadir mas medio de molienda, esto normalmente se hace cuando no se muele un producto, o por el contrario si se muele muy fácil, se puede reducir el medio de molienda y trabajar el motor a menos revoluciones.

Si las dos primeras variables no dan buenos los resultados deseados revise la temperatura. Los efectos de polaridad de ciertos solventes previenen la dispersión y molienda hasta que cierta temperatura critica sea alcanzada.

Si con estas tres variables no se obtienen los resultados deseados, entonces, se deberá ajustar la formula, sobre todo su viscosidad.

Un molino es definido como una máquina que fabrica por la continua repetición de alguna acción simple una fuerza. En el molino de arena la fuerza es alimentada a un disco. Esta fuerza es transmitida a través de una capa de fluido a una capa de partículas del medio, ocasionando que roten y que se muevan en alguna dirección o direcciones, transmitiendo su poder en turno a través de otras capas de fluidos o a otras capas de medio hasta que se trasmite en calor o en acción mecánica en el fluido o en el medio.

La eficiencia de este fluido como transmisor de fuerza es lo que determina la eficiencia global del molino. El trabajo es realizado ya sea por el golpeteo de bolas sobre bolas con una partícula de pigmento entre ellas o por el corte sobre el fluido y la partícula de pigmento a medida que las bolas se mueven mas allá unas de otras a diferentes velocidades, como se puede ver en la figura 12.

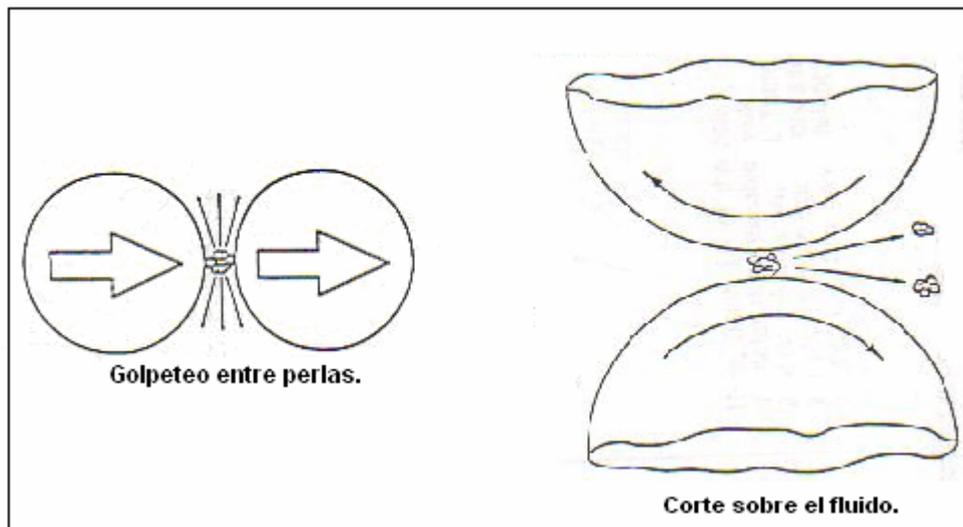


Figura 3.12. Molienda por golpeteo entre perlas o por corte sobre el fluido.

Si como en una de las ilustraciones siguientes el fluido es realmente viscoso, las bolas se mantienen apartadas de modo que no pueden golpearse una a otras ni pueden rotar en el fluido viscoso. Esto es típico de un vehículo demasiado alto en sólidos, demasiado frío o es un vehículo tixotrópico sujeto a demasiado corte mecánico.

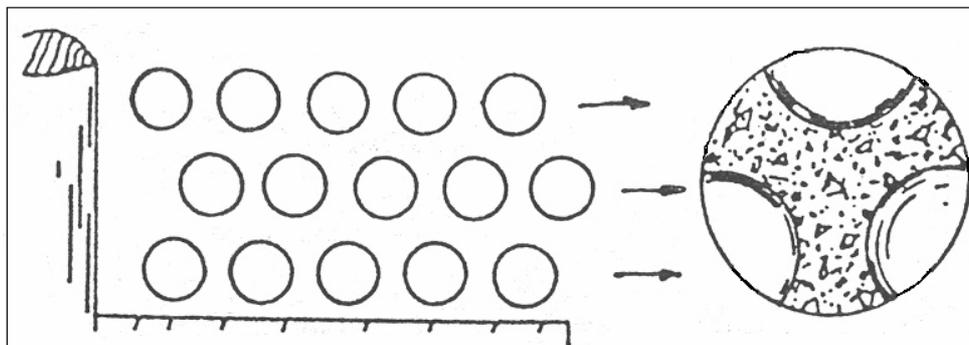


Figura 3.13. Un sistema muy viscoso.

En la siguiente ilustración se muestra el efecto de un vehículo demasiado *delgado*. En un vehículo adecuado, cada partícula del medio se agarra a la capa delgada del vehículo más pequeña, justo lo suficiente espesa para permitirle llegar a la partícula del pigmento, y justo lo suficientemente delgada para permitirle deslizarse libremente mas allá de las otras partículas del medio y producir el corte. En un sistema muy delgado, la capa de este

modo mantenida es demasiado delgada, y deja que las bolas juntas de modo que se unen en lugar de chocar una a otras y nunca están lo suficientemente apartadas para lograr que una partícula de pigmento este en posición para ser golpeada. En este caso se genera una gran cantidad de calor. Y se observa un desgaste de las bolas y se efectúa poca molienda. Por lo tanto al momento de realizar la formula se debe tomar en cuenta la viscosidad para cada sistema.

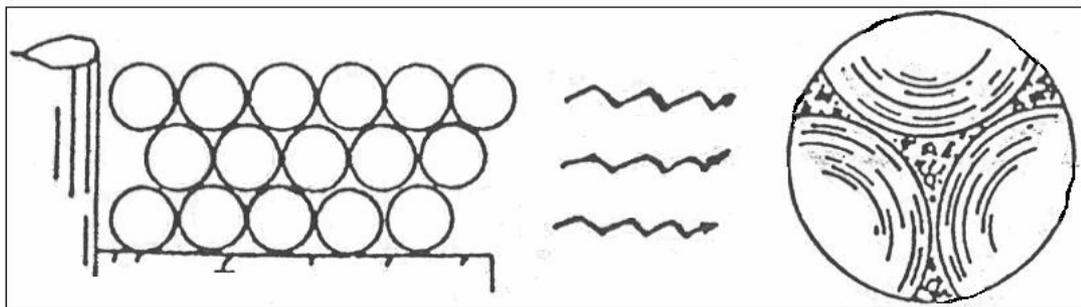


Figura 3.14. Efecto de un sistema muy delgado.

No existe una viscosidad correcta, para cualquier molino o medio, sino más bien un intervalo de viscosidad conveniente. El efecto de los sólidos del vehículo en la producción del molino es drástico en los pigmentos de tamaño de partícula grande. Por ejemplo, en una molienda típica de dióxido de titanio (TiO_2) variando los sólidos de pigmento en la siguiente tabla observamos el comportamiento de las libras por hora de pigmento molido, en esta tabla podemos ver que se debe determinar un porcentaje de sólidos óptimo para obtener el máximo pigmento molido posible manteniendo como variable fija % peso del TiO_2 y variando el porcentaje en sólidos del vehículo que este caso es el alquidal.

Sólidos del Vehículo (%)	Pigmento Molido (Lb/Hr)
18	1800
22	2100
26	2400
30	2700
34	2500
42	1500
50	200

Tabla 4.2. Efecto de la variación de sólidos del vehículo 50% TiO₂ en Alquidal.

Una buena formula generalmente trabajara en un molino de arena debido a que tiene solo el suficiente pigmento que los sólidos del vehículo necesitan para satisfacer su demanda. Si hay demasiado pigmento, al momento de romper el pigmento a partículas mas pequeñas su área superficial aumenta y comienza a consumir todo el vehículo disponible. Las partículas adyacentes no pueden moverse libremente más allá una de otras, ni pueden fluir en posición para ser golpeadas, y por supuesto queda insuficiente fluido para producir el corte del fluido entre las partículas del medio y la partícula del medio necesaria para la dispersión. Esto genera un exceso de calor y esa molienda es efectuada a muy bajo rendimiento. Una buena formulación para un molino de arena trabajara a temperaturas ambientes. La generación de exceso de calor con frecuencia es una indicación de que la formulación requiere ser revisada

Un ejemplo del efecto de la variación por ciento peso del pigmento sobre el vehículo es el siguiente en el cual podemos observar como se puede aumentar la cantidad de pigmento hasta su optimo para obtener la mayor cantidad de pigmento molido tomando como base el 30 % peso que se obtuvo como optimo en la tabla anterior.

Pigmento (% peso)	Pigmento molido (lb/hr)
15	100
35	400
48	1100
56	2600
62	2800
65	3000
70	1000

Tabla 4.3. Efecto de la variación de sólidos del pigmento TiO₂ en 30% sólidos de Alquidal.

Durante muchos años se busco algo mejor y diferente a la arena natural. Había unas cuantas perlas de vidrio que no eran muy resistentes y no eran muy uniformes. Luego las perlas de cerámica mas pequeñas eran de aproximadamente de 6.0 mm y algunas perlas de acero en algunos molinos.

4.5.2. Tipos de Medio de molienda.

Existen tres tipos de medio de molienda que son las más comúnmente usadas:

1. Perlas o bolas de vidrio.
2. Perlas o bolas de porcelana, regular y alta densidad.
3. Perlas o bolas de acero o otros metales.

4.5.2.1 Perlas o bolas de vidrio.

Estas bolas son el más viejo tipo de medio de molienda. Se pueden usar en todo tipo de molinos y cámaras, se utilizaron en las industrias de pinturas, cerámicas y compuestos de látex. Su principal defecto es que no son muy esféricas, su densidad es menor, su dureza es mucho menor, es por esto que no son muy utilizadas para la elaboración de pinturas.

4.5.2.2. Perlas o bolas de porcelana.

Después se empezó a probar con otro tipo de perlas que fueran mas densas

y que tuvieran una esfericidad mayor, como es el caso de las perlas de porcelana, las cuales fueran mejoradas en calidad y comenzaron a desplazar a las perlas de vidrio. Y han seguido evolucionando.

4.5.2.3. Perlas de porcelana de alta densidad,

Estas son lo ultimo en medio para moler que ha sido desarrollado. Las mas comunes son de silicatos de zirconio y oxido de zirconio su principal ventaja es que su densidad es mayor en un 40% o 50% mas que las de perlas de porcelana normales, su resistencia al calor es mayor y tienen una mayor dureza y excelente esfericidad.

Los mayores beneficios que se obtienen al usar este tipo de perla de alta densidad se observa con productos que son dificiles de moler y que requieren de toda la energía disponible, o donde las viscosidades son muy elevadas, estos son los casos de la industria de las pinturas, donde se manejan altas concentraciones de sólidos.

3.5.2.4 Perlas de acero u otros metales.

Perlas de acero se utilizan como medio de molienda, debido a que tienen una alta densidad y tienen buenas durezas los tipos de perlas más usados son los siguientes:

1. Acero inoxidable.
2. Acero al carbón.
3. Aleación de Níckel.

En la siguiente tabla se pueden observar las diferentes propiedades, como son la densidad, el rango de tamaño y la gravedad especifica, para diferentes medios de molienda.

Tipo de parlas	Densidad (Kg/Lt)	Rango de tamaño (mm)	Gravedad Especifica
Vidrio	1.58	0.5 - 4.0	2.57
Silicato de Zirconio	2.3	0.4 - 2.5	3.8
Oxido de Zirconio	3.65	0.4 - 2.4	6.1
Ytrium	3.7	0.1 - 2.0	6.25
Acero	4.68	0.25 - 3.0	7.8
Cromo	4.68	1.0 - 3.0	7.8

Tabla 4.4. Comparación de diferentes medio de molienda.

4.5.2.5. Recomendaciones del medio de molienda.

Las siguientes reglas deberán ser cuidadosamente observadas para obtener buenos resultados.

1. Debe haber suficiente material en el lote para cubrir el medio de molienda.
2. El tiempo de molienda debe ser cuidadosamente vigilado para evitar un gasto excesivo de energía.
3. El calor excesivo debe ser evitado. Una reducción en la velocidad de la molienda ayuda a evitar sobrecalentamiento, pero es mejor tener una chaqueta de enfriamiento recirculando para retirar calor.
4. El medio de molienda usado deberá ser el mas pequeño disponible. Esto no solo reduce el peligro de sobrecalentamiento, sino que también es bien sabido que mientras más pequeño sea el medio de molienda más rápido se puede moler el producto, sino que también se obtienen mejores resultados.

4.5.3. Molino de perlas.

El uso de molinos de perlas ha llegado a tener un lugar común en la industria de recubrimientos ya que estos alcanzan las distribuciones requeridas de partículas de tamaño pequeño para satisfacer las demandas del mercado, o factores de calidad.

Los molinos disponibles actualmente son generalmente equipados para

liberar energía suficiente para virtualmente terminar la dispersión de cualquier formulación de pigmentos.

Un molino de perlas típicamente involucra una cámara dentro de la cual esta una flecha y una serie de "impulsores" (o discos). Esta cámara es llenada a un nivel con medio (vidrio, cerámica, bolas de acero inoxidable, silicato de zirconio, oxido de zirconio, etc.) y es puesto bajo agitación por el ensamblaje de los discos y la flecha.

La pasta a moler (formulación o mezcla), esto es la formulación premezclada, es movida a través de este sistema dinámico vía una bomba. Como con el dispersor, la interacción de las partículas a través de este sistema provee la energía para reducir los aglomerados; la ventaja inherente en un molino es la presencia del "medio" el cual introduce completamente una población nueva de partículas, para incrementar la interacción dentro del sistema.

La formulación (mezcla) es descargada a través de un dispositivo de separación (malla o anillo separador), que permite que la formulación salga del molino reteniendo el medio.

4.5.3.1 Molino de perlas: física y cinética

El movimiento dentro de un molino es alcanzado a través del ensamble de: flecha-impulsor. La rotación del disco aceleran la pasta y el medio hasta que este viscosamente acoplada.

La capa de fluido más cercana a la superficie del disco se moverá a una velocidad mas alta y gradualmente disminuirá tanto como la distancia hacia la superficie del disco aumente.

Dado que la velocidad varía en función de la distancia de el disco, la capa del medio se mueve a diferentes velocidades relativas una de la otra. Una velocidad diferencial del fluido es también establecida, generando un sistema de medio y partículas de producto que están viajando con velocidades diferentes.

El mecanismo de molienda es creado entre las partículas del medio en capas adyacentes, viajando a velocidades diferentes, estableciendo zonas de rompimiento por deslizamiento dentro de las cuales pasara el aglomerado, generalmente el mayor aglomerado relativo al espacio entre las perlas; el área de rompimiento por deslizamiento más grande será sujeta también a lo anterior.

En un sistema adecuadamente diseñado, la energía en términos de rompimiento por deslizamiento, deberá ser lo suficiente para dominar las fuerzas de atracción que mantienen a los aglomerados unidos. El proceso continua hasta que el aglomerado llega a ser tan pequeño comparado con el espacio que existe entre las perlas, esto es: hasta que el área de rompimiento por deslizamiento efectivo llega a ser igual o menor que las fuerzas que mantienen unido el aglomerado; en este punto no ocurrirá molienda subsecuentes a menos que el nivel de rompimiento por deslizamiento pueda ser aumentado

Esto puede ser conseguido tanto por un incremento de la velocidad relativa del sistema (a través de un aumento de la velocidad del agitador) o reduciendo el espacio efectivo o la distancia entre las perlas; esto se logra incrementando el porcentaje de carga del medio o disminuyendo el tamaño del medio (tamaño de la perla).

4.5.3.2. Tamaño del medio de molienda.

Probablemente la falla más común en operación es debido al tamaño del

medio de molienda. Para obtener los mejores resultados se recomienda usar el tamaño más pequeño posible o disponible de medio de molienda para cualquier caso.

El medio de molienda más pequeño se recomienda por:

1. Este promueve mucho más contacto de molienda por revolución que un tamaño más grande; lo cual resulta en una molienda que requiere menos tiempo para molerse.
2. Origina espacios vacíos mas pequeños, limitando mas el tamaño de partículas o los aglomerados que pudieran quedar del proceso de dispersión.
3. No crea un exceso de calor que no puede ser utilizado y que tiene que ser removido. Un tamaño mas grande del medio de molienda del que se necesita frecuentemente crea mayor energía de la que es necesaria.

La principal desventaja de tener un medio de molienda mas pequeño es que al descargar toma mas tiempo descargar, debido al incremento en la tensión superficial en los pequeños huecos. Sin embargo el tener un medio de molienda más pequeño ofrece más ventajas que desventajas, en la siguiente tabla podemos observar el numero de perlas que caben en un litro variando el tamaño de la perla.

Numero Aproximado de perlas en el medio de molienda por litro (volumen)	
Tamaño de la perla (Diámetro)	Perlas por litro
0.60 - 0.80 mm	3,300,000
0.60 - 1.00 mm	2,200,00
0.80 -1.00 mm	1,600,000
0.80 -1.25 mm	1,100,00
1.00 -1.25 mm	800,00
1.00 -1.60 mm	560,000
1.25 -1.60 mm	400,000
1.25 - 2.00 mm	270,000
1.60 - 2.00 mm	200,000
1.60 - 2.50 mm	130,000
2.00 - 2.50 mm	100,000
2.50 - 3.15 mm	51,000

Tabla 4.5 Numero de perlas por un litro.

4.3.5.3. Consecuencias de la viscosidad

El elemento mas importante en la molienda en húmedo es la viscosidad. Un producto de baja viscosidad permite al medio de molienda moverse a una velocidad excesiva y esto combinado con una película demasiado delgada alrededor del medio de molienda provoca como ya hemos dicho una mala molienda.

Con altas viscosidades el libre movimiento del medio de molienda es impedido, además de que como hemos dicho las perlas no podrán chocar unas con otras y no podrán moler el producto, por lo cual es importante tener un producto con una viscosidad media, o usar un medio de molienda mas adecuado.

4.5.3.4. Agentes Humectantes.

El uso de estos agentes ha aumentado enormemente la capacidad de los molinos de bolas, sin alterar la viscosidad durante la molienda. Un humectante permite incrementar el contenido de sólidos de un 50% a un 85%. Esto generalmente aumenta la producción, ya que la molienda se mejora debido a que los agentes humectantes ayudan a bajar la tensión superficial de las partículas agregadas y el producto final tiene mayor estabilidad.

3.6. Tamaño de partícula.

El tamaño de partícula es una variable de interés significativo para los productores de recubrimientos, ya que esta tiene un impacto directo en la calidad del producto terminado.

Propiedades ópticas tales como la opacidad, la fuerza del tinte, la apariencia de la película, la resistencia al tiempo, y las propiedades como la dispersión,

la molienda y la viscosidad, son todas unas funciones del tamaño de partícula. Es claro por eso que los fabricantes intentan optimizar la calidad de su producto y necesitan por ello métodos cada vez más confiables para medir el tamaño de partícula.

4.6.1. Propiedades ópticas.

El tamaño de partícula afecta la magnitud de luz dispersada o esparcida por un pigmento en una dispersión. Por eso ese poder de dispersar determinara las propiedades visuales de la película final, y es por esto que el tamaño de partícula se puede usar efectivamente para determinar el desempeño del producto.

En la siguiente grafica se puede observar como para obtener el máximo poder de dispersión del pigmento es necesario que el tamaño de partícula sea menos a $0.5 \mu\text{m}$.

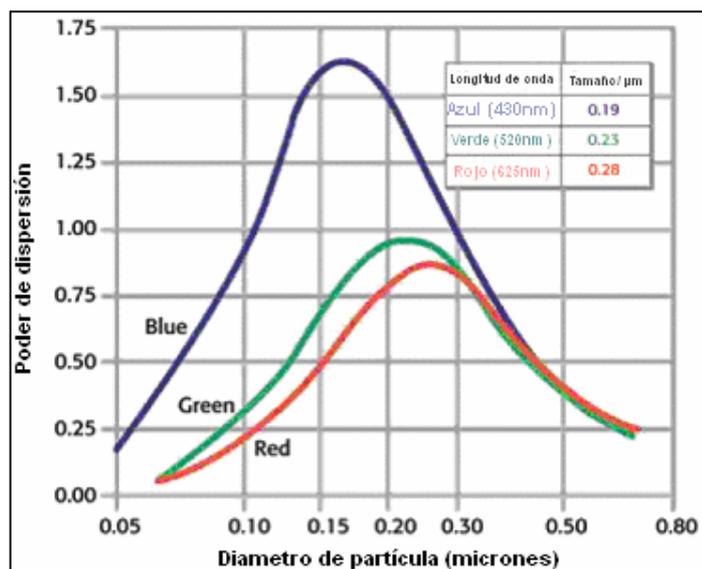


Figura 3.15. Poder de dispersión como función del tamaño de partícula.

4.6.1.1 Opacidad.

La opacidad de un pigmento dado es la medida de la habilidad de enmascarar o cubrir un sustrato. Mientras el tamaño de partícula en la

molienda va disminuyendo, opacidad va incrementando como se ve en la figura 3.16.

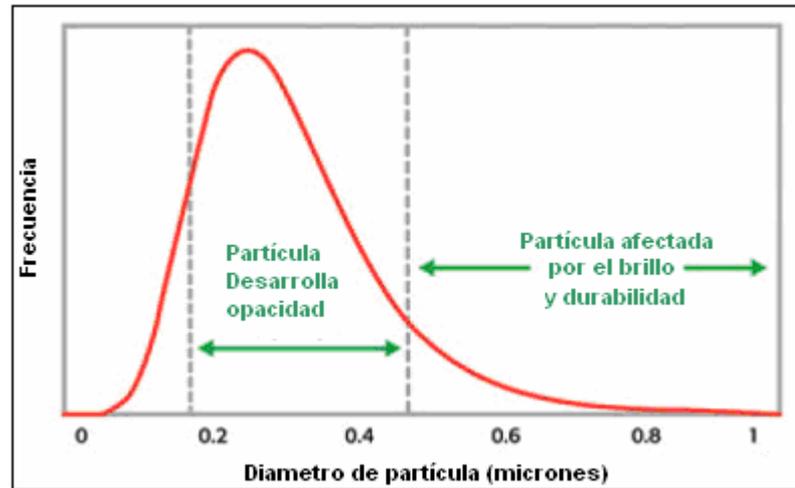


Figura 3.16. Relación entre tamaño de partícula y opacidad, brillo y durabilidad.

Un pigmento con un tamaño de partícula muy fino es por lo tanto capaz de producir una película final cuya opacidad a bajas concentraciones, en caso contrario con un material que no es muy opaco se tendrían que tener mas grandes concentraciones, o aplicar mayor número de capas. Como el pigmento es comúnmente el elemento mas caro en la formulación, esto puede significar un gran costo en el producto final, o en la calidad final.

4.6.1.2. Brillo y durabilidad de la película.

EL brillo y la resistencia de la película se relacionan en la manera que las partículas de pigmento se empaquetan o se acomodan cuando se aplica la película. Partículas pequeñas con una distribución de tamaño de partícula más estrecha, se acomodan mejor en la película, obteniendo una película uniforme. Esta película uniforme en combinación con un alta dispersión de luz resulta en un alto grado de brillo, una variable deseable en muchas aplicaciones. Partículas pequeñas también mejoran las características climáticas de un recubrimiento; partículas más grandes o aglomerados

pueden ser mas fácil sacarla o desalojarla del recubrimiento, resultando en una superficie que mas rápidamente pierde su brillo.

4.6.1.3. Fuerza del tinte.

La fuerza del tinte es una propiedad importante en la aplicación del mezclado de colores. La fuerza del tinte define la habilidad de un pigmento para influir en el color de una dispersión que contiene otros pigmentos.

El efecto del tamaño de partícula sobre la fuerza del tinte es tal vez mejor mostrado en la figura 3.17 donde podemos ver que cuando el tamaño de partícula es más pequeño, la fuerza del tinte aumenta.

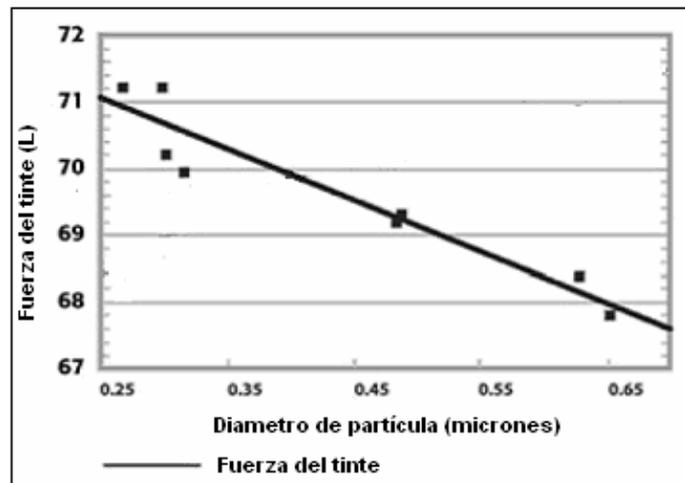


Figura 3.17. Efecto del tamaño de partícula en la fuerza del tinte.

4.6.1.4. Propiedades más importantes en la dispersión.

Las propiedades más importantes de la dispersión y molienda de un pigmento no solo son definidas por el tipo de fase móvil si no que dependen del tamaño de partícula. Partículas mas pequeñas tienen áreas superficiales mas grandes; incrementando la interacciones partícula – partícula y la fuerza para aglomerarse. Por lo tanto mientras se obtienen tamaños de partículas muy pequeños, se beneficia mucho las propiedades ópticas de la película,

pero pueden causar problemas en el producto final, como pueden ser las aglomeraciones.

4.6.1.5. Dispersión y Floculación.

Un cambio dramático en la dispersabilidad de un pigmento dado se puede observar mientras el tamaño de partícula disminuye. Para partículas grandes la fuerza de adhesión entre partículas es más pequeña y la dispersión se realiza más fácil, teniendo en cuenta que el pigmento está completamente humectado con la fase móvil. Para partículas menores a 20 μm , las fuerzas coloidales se vuelven importantes y las fuerzas de adhesión aumentan rápidamente. Por lo tanto la dispersabilidad del pigmento disminuye y se aumenta la formación de agregados.

4.6.1.6. Viscosidad.

Las propiedades reológicas de un pigmento en suspensión son importantes para definir como va a comportarse cuando se almacene y se aplique. Normalmente se requiere de altas viscosidades, cuando no se le aplica un esfuerzo cortante suficiente durante la molienda, para asegurar que las partículas no se asienten durante el almacenaje.

4.6.2. Medición del tamaño de partícula.

Las partículas son objetos de tres dimensiones para los cuales tres parámetros (longitud, anchura, altura) son requeridos para lograr una descripción completa de la partícula. Por esto no es posible describir una partícula usando un simple parámetro que describa la partícula. Por eso la mayor parte de las técnicas para medir el tamaño de partícula asumen que el material a ser medido es esférico. La esfera es la única forma que puede ser descrita con un simple parámetro que es su diámetro. Esta simple

aproximación es usada para simplificar la forma en que es medido el tamaño de partícula.

4.6.2.1 Esfera equivalente.

Un ejemplo de la aplicación de la aproximación esférica se muestra en la figura 3.18. Se muestran diferentes diámetros de la esfera equivalentes usados en diferentes técnicas para medición de partículas. En cada caso el diámetro reportado es dependiente de la propiedad física usando la técnica correcta. Por ejemplo una técnica puede medir la masa o el volumen de la partícula, y se reportara una esfera que tenga el mismo volumen o la misma masa.

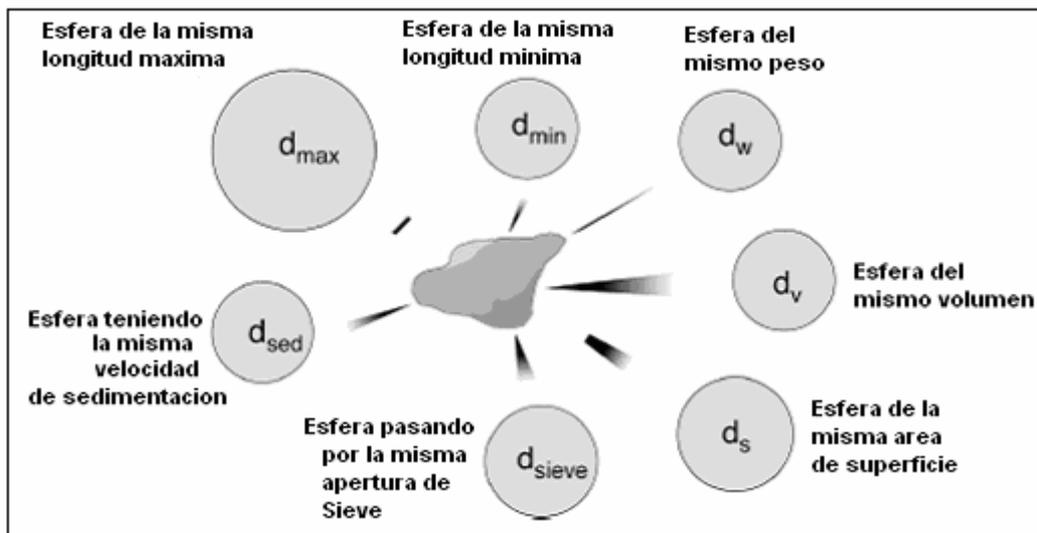


Figura 3.18. Diferentes medidas del tamaño de partícula para una partícula de pigmento.

Ninguna técnica es mala, todas son correctas, es solo que se mide una diferente propiedad de la partícula. Cada tamaño de partícula medido solo puede ser comparado con la usando la misma técnica.

4.6.3. Métodos para medir el tamaño de partícula.

Ya se mostró que cada técnica para medir el tamaño de partícula produce una respuesta por que se mide una diferente dimensión o propiedad en la partícula.

4.6.3.1. Malla.

Esta es una de las técnicas más antiguas para medir el tamaño de partícula. Tiene la ventaja de ser una de las baratas y es la más usada para medir partículas grandes.

Según Allen las mayores desventajas son las siguientes:

- No es posible medir spray.
- Medir polvos secos debajo de 38 μm es muy difícil.
- Materiales aglomerados son difíciles de medir.

4.6.3.2. Sedimentación.

Este ha sido el método tradicional para medir en la industria de las pinturas o cerámicas y sus resultados no son muy atractivos o confiables.

La distribución del diámetro de Stokes del polvo se deduce del estudio de los cambios de concentración que ocurren dentro de una suspensión que se asienta. Es este método se basa en la ecuación de la ley de Stokes.

$$D = \sqrt{\frac{18\mu u * 10^8}{(\rho_s - \rho_f) * g}}$$

Donde μ es la viscosidad en poises; u es la velocidad en cm/s; ρ_s es la densidad de la partícula sólida en gr/cm^3 ; ρ_f es la densidad del fluido en gr/cm^3 ; D es el diámetro de una esfera en μm ; y g es la aceleración debido ala gravedades cm/s^2 .

La ecuación de Stokes es teóricamente válida para una esfera; sin embargo, la diferencia entre la partícula irregular y el de una esfera equivalente no representa un error, si no una información útil respecto a la forma de la partícula. Mientras más irregular sea la partícula, tanto menor será la razón de estos volúmenes.

El equipo usado puede ser tan sencillo como la pipeta de Andreason, o más complicado, involucrando el uso de centrifugación o rayos X.

El problema de usar el método de sedimentación es que se necesita la densidad del sólido, por lo tanto este método no es bueno para emulsiones donde el material no sedimenta, o en el caso de que sedimenta muy rápido. El resultado es el diámetro de Stokes y es una comparación de la velocidad de sedimentación.

Usando la ley de Stokes es relativamente fácil calcular los tiempos de sedimentación. Por ejemplo es sabido que una partícula de $1\mu\text{m}$ de SiO_2 con una densidad de 2.5 gr/cm^3 toma 3.5 horas en sedimentar 1 centímetro en agua a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados son por lo tanto un poco tediosos, por lo que se puede usar una centrifuga.

La ley de Stokes es solo válida para esferas, las cuales poseen la característica única de ser la forma más compacta que tiene ese volumen o área superficial. Las partículas normales con formas diferentes a la esfera poseen mayor área superficial que la esfera y por eso tardan más tiempo en caer comparadas con esferas de diámetro equivalente.

Además, con partículas muy pequeñas existe dos procesos en competencia la sedimentación gravitacional y el movimiento browniano. La ley de Stokes solamente aplica para la sedimentación. Se pueden observar errores del 20% que resultan de partículas menores de $2\mu\text{m}$, y errores del 100% con partículas menores de $0.5\mu\text{m}$.

Por lo que sus principales desventajas son:

- Las velocidades de medición son muy lentas aproximadamente de 25 minutos a 60 minutos.
- El control de temperatura es necesario para evitar que cambie la viscosidad.
- Esta técnica no puede utilizarse para mezclas de diferentes densidades.
- El rango límite debe ser usado arriba de 2 μm con un porcentaje de error.

4.6.3.3. Método de difracción láser.

Este método es a veces llamado bajo Ángulo de luz láser (LALLS) por sus siglas en inglés, pero generalmente se le prefiere llamar dispersión de luz.

La difracción láser se ha vuelto una de las técnicas más importantes para el análisis del tamaño de partícula en la industria de los recubrimientos, desde aplicaciones como la investigación, como en control de calidad.

El rango aplicable de acuerdo al ISO13320 es de 0.1 a 3000 μm . La instrumentación de la dispersión de luz a sido desarrollada en los últimos 20 años.

El método se basa en el hecho de que una partícula que pasa a través de un rayo láser dispersa una luz a un ángulo que es directamente relacionado con su tamaño. Mientras la partícula decrezca el ángulo de dispersión observada incrementará logarítmicamente, la intensidad de la dispersión es también dependiente del tamaño de partícula, disminuyendo con el volumen de la partícula. Por lo tanto partículas mas grandes dispersaran luz a ángulos mas cercanos, con gran intensidad.

Un típico sistema consiste de un láser que provee una fuente de una luz intensa de una longitud de onda fija; una serie de detectores que miden el patrón de luz producida sobre un amplio rango de ángulos.

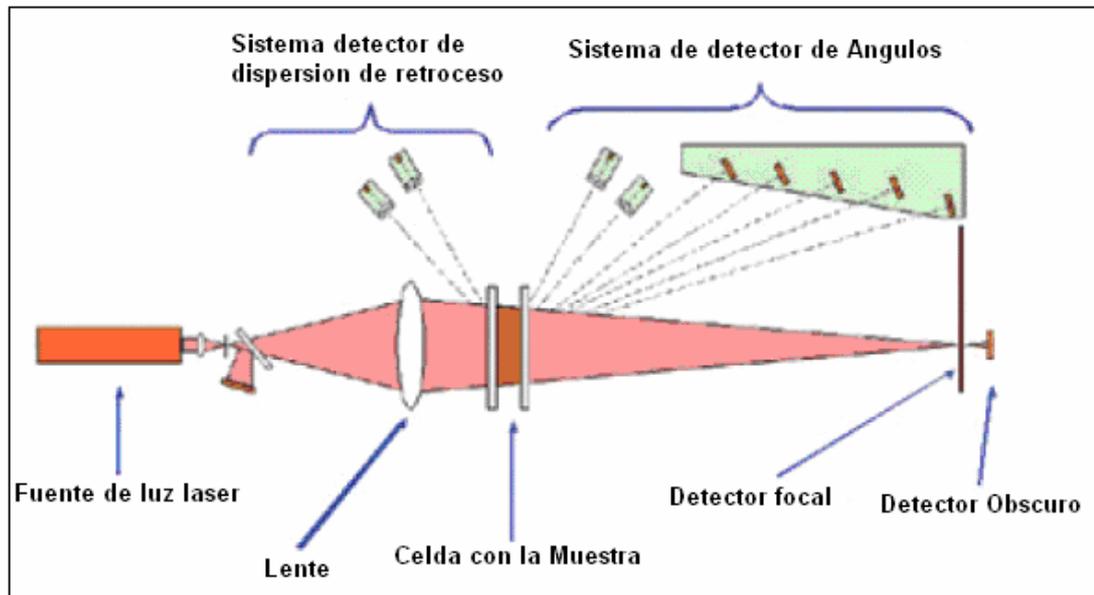


Figura 3.19. Diagrama típico de un instrumento de difracción láser.

En una difracción láser, la distribución del tamaño de partícula se calcula comparando un simple patrón de dispersión con un apropiado modelo óptico. Normalmente se usan dos diferentes modelos: la aproximación de Fraunhofer y la teoría de Mie.

El método de difracción de láser nos ofrece las siguientes ventajas:

- El método está basado en fundamentos científicos, por lo tanto no necesita ser calibrado con un estándar.
- Los mejores equipos de difracción de luz permiten medir en un rango de 0.1 a 2000 μm . Partículas más pequeñas 1 nm y 1 μm pueden ser medidas con una técnica de espectroscopia con correlación de fotón, siempre y cuando el material no sedimente.
- Suspensiones líquidas y emulsiones pueden ser medidas en unas celdas de recirculación con una alta confiabilidad.

- El método es no destructivo, por lo cual las muestras pueden ser recuperadas si es necesario.
- El método es muy rápido, se pueden generar resultados en menos de un minuto.

4.6.3.4. Tamaño de partícula usando Luz dispersa dinámica.

Desde que las propiedades de las partículas nanométricas están relacionadas a su tamaño, existe una necesidad grande por mediciones, confiables, precisas y rápidas del tamaño de partícula en el rango de la nanometría. Debido a la diversidad de las nanopartículas y sus aplicaciones, se presentan en una amplia variedad y formas, en concentraciones que van desde las muy diluidas a las muy concentradas. Por lo tanto la habilidad de medir esas partículas en su ambiente naturales es importante. Una dilución por ejemplo puede romper un sistema balanceado y dar un tamaño de partícula no muy confiable.

El uso de sistema dinámico de dispersión (dynamic light scattering), o DLS por sus siglas en ingles combinado con un sistema noninvasive backscatter Technology (NIBBS, Malver instruments Ltd., Worcestershire, U.K.) esta probando un alto éxito con sistemas no solo que están muy diluidos, sino con aquellos que son altamente concentrados.

DLS, también conocido como photon correlation spectroscopy (PCS) provee de muchas ventajas en un análisis de tamaño de partícula. DLS es una técnica no invasiva que mide una gran población de partículas en un periodo de tiempo muy corto, sin una manipulación del medio. Equipos modernos de DLS como el Zetasizer Nano system (Malver instruments Ltd.), pueden medir tamaños de partícula tan pequeños como 0.6 nm y tan grandes como 6µm en un amplio rango de concentraciones.

4.6.3.5. Evaluación Microscópica.

El microscopio provee una excelente base para una evaluación visual de las partículas. La forma de las partículas pueden ser normalmente vistas, y normalmente es posible juzgar una cuando se ha logrado una buena dispersión o cuando una aglomeración esta presente en el sistema. Este método es relativamente barato y para algunos microscopios es posible utilizar algunos analizadores de imágenes para obtener valores numéricos del tamaño de partícula.

4.6.4. Distribución del tamaño de partícula.

Todos los analistas saben que las partículas que constituyen ejemplos reales, no constituyen una medida exacta ni formas iguales; sino un rango de formas y tamaños. Por lo tanto la información que se necesita acerca es el promedio del tamaño de las partículas y la distribución de tamaños acerca del promedio.

Uno podría esperar una curva en forma de campana para describir la distribución del tamaño de partícula este tipo de curvas es normalmente conocida como distribución normal.

Un ejemplo de una distribución normal que define el tamaño de partícula lo podemos encontrar en la figura 3.20.

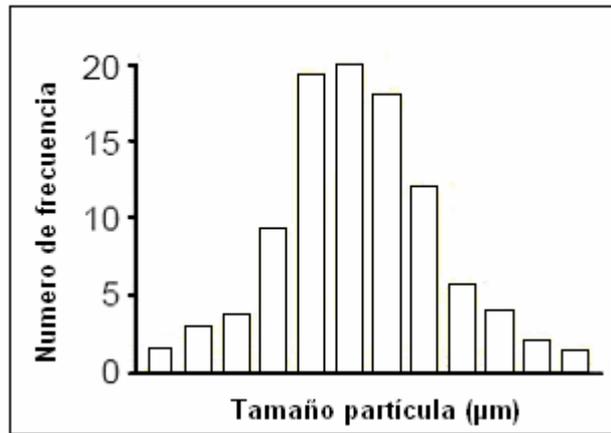


Figura 3.20. Distribución normal de la frecuencia de distribución del tamaño de partícula.

4.6.4.1 Estadística básica.

Es importante definir tres términos que son muy importantes en estadística y en un análisis de tamaño de partícula.

4.6.4.2. Media.

La media es un promedio aritmético de los datos.

4.6.4.3. Mediana.

Este es un valor que divide exactamente en dos poblaciones el tamaño de partícula. Es decir la mitad de los datos o el 50 % de los datos están por encima y la otra mitad están por debajo de este valor.

4.6.4.4. Moda.

Es el valor que más que se repite con mayor frecuencia en una población o muestra.

Si la distribución es normal, la media, mediana, y la moda están exactamente en la misma posición, como se observa en la figura 3.21.

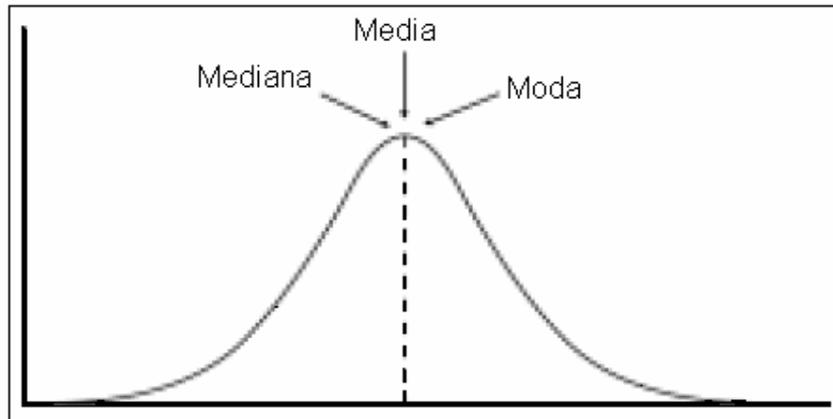


Figura 3.21. Distribución Normal.

4.7. Movimiento Browniano.

EL año de 1828 el botánico inglés Robert Brown (1773-1858) observó que en una solución de agua el polen de cierta hierba realizaba un movimiento continuo, muy accidentado, en zigzag. El tamaño de estas partículas variaban entre 5 y 6 μm . Posteriormente volvió a repetir sus experimentos pero utilizando pequeñas partículas de cuerpos inanimados, como minerales y humo. De todo este trabajo, Brown concluyó que tal fenómeno es característico de cualquier tipo de suspensiones en el que las partículas suspendidas tengan dimensiones muy pequeñas, por lo que este tipo de movimiento fue bautizado así su honor.

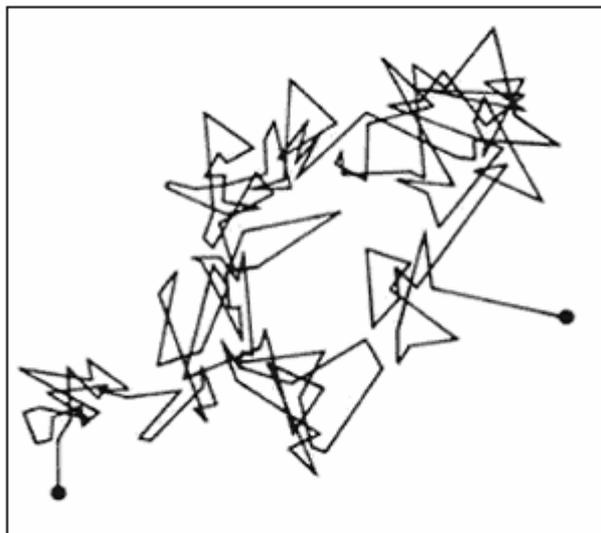


Figura 3.22. Movimiento Browniano o en zigzag.

Si se vierte unas gotas de tinta, en un vaso con agua, observaremos que al transcurrir el tiempo, varias partes del agua empiezan a oscurecerse. Poco tiempo después, otras porciones del agua empiezan que antes permanecían transparentes empiezan a colorearse. Esto ocurre hasta que, finalmente toda el agua se oscurece. Una vez que esto sucede, el agua permanecerá indefinidamente así, a menos que se le aplique una fuerza externa. Al final la tinta queda distribuida uniformemente en el agua. Una vez que ha llegado a la situación uniforme, se dice que esta en equilibrio. El proceso por medio del cual se alcanza este estado es irreversible. Se le califica de esta manera por que no se da el caso de que en forma espontánea, la tinta se recoja del agua, o que se vuelvan a formar las gotas de tinta. Es por esto que el movimiento browniano se dice que es un proceso irreversible.

Einstein en el artículo la teoría elemental del movimiento Browniano explico como moléculas del líquido se mueven aleatoriamente. Así una pequeña partícula suspendida en el líquido recibe un número aleatorio de impactos de intensidad aleatoria y desde direcciones aleatorias en cualquier periodo de tiempo. Este bombardeo aleatorio por parte de las moléculas del líquido ocasiona el movimiento browniano de las partículas suspendidas.

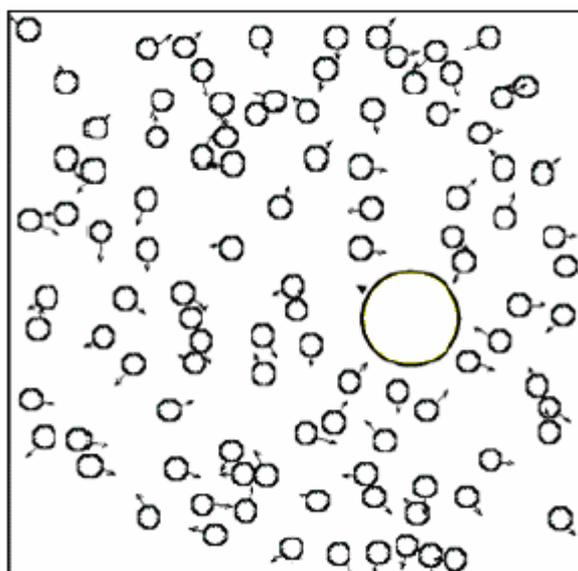


Figura 3.23. La explicación de Einstein del movimiento Browniano.

El movimiento browniano tiene su aplicación práctica en el estudio de los coloides. Este movimiento es importante para conocer la estabilidad de los sistemas coloides, como es el caso de las pinturas y las tintas, los sistemas coloidales que tienen tamaños de partículas grandes, como la arena en agua tienden a sedimentarse.

4.8. Potencial Zeta.

4.8.1. Ciencia de los coloides.

Existen tres estados fundamentales de la materia que son: sólido, líquido y gas, si uno de estos estados es finamente disperso en otro, entonces tendremos un sistema coloidal. Estos materiales tienen propiedades especiales que son de gran importancia.

En ciertas circunstancias, las partículas de una dispersión se pueden adherir unas a otras y formar agregados que incrementan su tamaño sucesivamente, y que pueden sedimentarse por la influencia de la gravedad. El agregado que se forma inicialmente es llamado floculo y el proceso de su formación se llama floculación. El floculo puede o no sedimentar o formar una fase distinta. Si el agregado cambia mucho en una forma muy densa, decimos que sufre una coagulación. Un agregado normalmente se separa ya sea por sedimentación (si es más denso que el medio) o por suspensión (si es menos denso que el medio).

Generalmente la coagulación es un proceso irreversible, mientras que la floculación es un proceso reversible. La siguiente figura muestra un

esquema que representa estos procesos, por los cuales pierde la estabilidad una dispersión.

Muchos sistemas coloidales de dispersiones en medios acuosos tienen una carga eléctrica. Existen muchos orígenes de estas cargas en la superficie, dependiendo de la naturaleza de la partícula y el medio que lo rodea

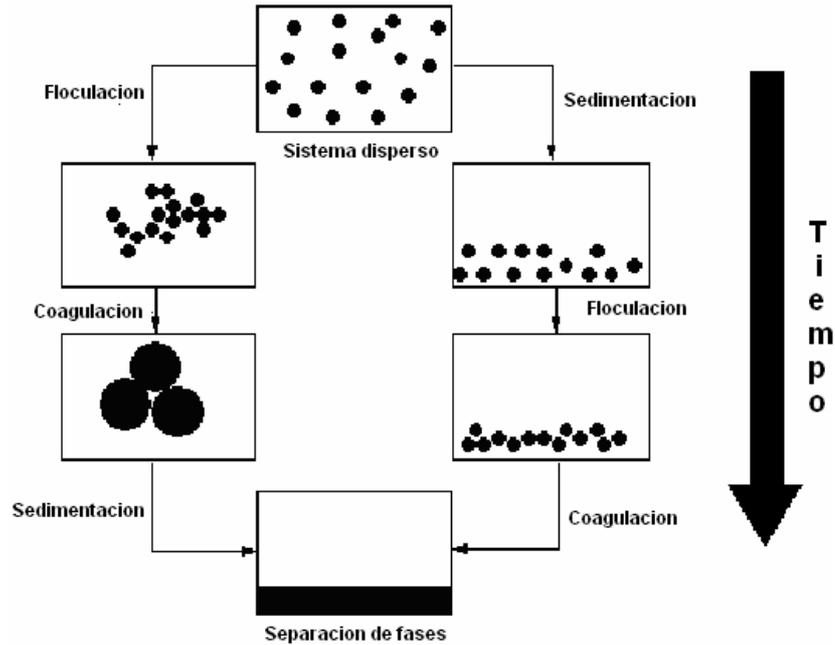


Figura 3.24. Diagrama de mecanismos por los cual puede perder la estabilidad una dispersión.

Algunos de los mecanismos más comunes para generar carga en la superficie son:

- Pérdida de un ión de una estructura cristalina.
- Ionización de grupos presentes en la superficie de la partícula.
- Adsorción de iones o moléculas iónicas en la partícula.

4.8.1.1 Pérdida de un ión de una estructura cristalina.

Como ejemplo consideremos un cristal de yoduro de plata que se coloca en agua, lo cual crea que los iones se disuelvan. Si cantidades iguales de iones Ag^+ y I^- se disuelven la superficie no debería tener carga. Pero de hecho lo

iones de plata se disuelven mas fácilmente dejando una superficie cargada negativamente.

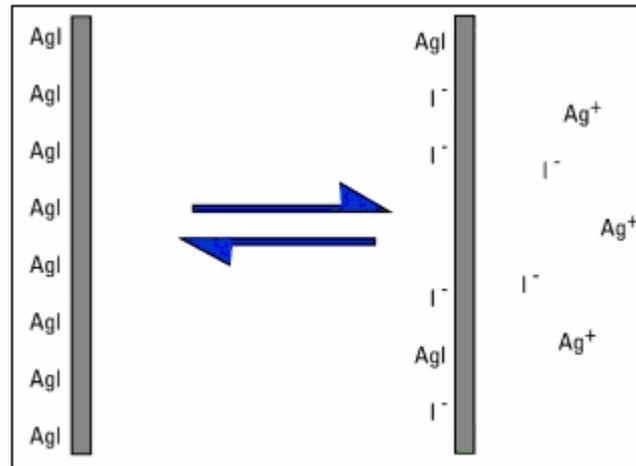


Figura 3.25. Origen se una carga en la superficie por perdida de iones.

4.8.1.2. Ionización de grupos presentes en la superficie de la partícula.

Disociación de grupos ácidos en la superficie de la partícula darán origen a una superficie cargada negativamente. Análogamente un grupo básico dará origen a una superficie cargada positivamente.

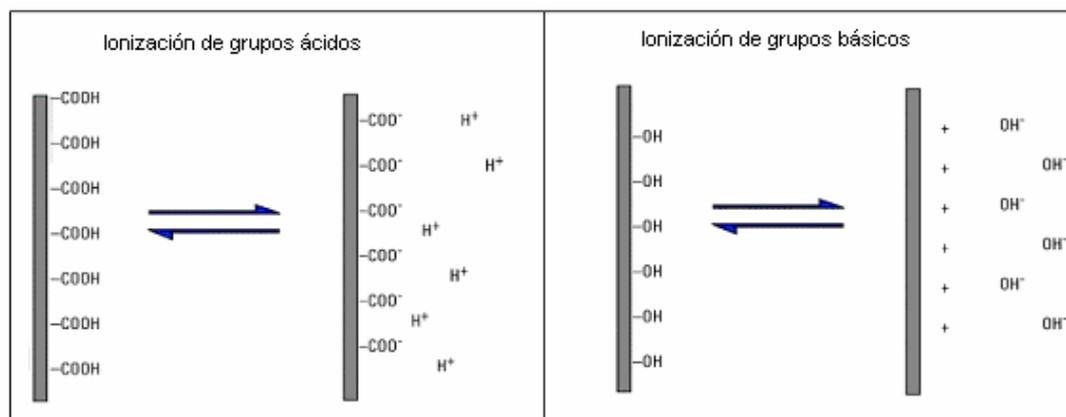


Figura 3.26. Ionización de grupos ácidos y básicos.

En ambos casos la magnitud de la carga de la superficie depende de la fuerza de los grupos ácido o base y del pH de la solución.

4.8.1.3. Adsorción de iones o moléculas iónicas en la partícula.

Los surfactantes podrían adsorber específicamente en la superficie de la partícula. En el caso de los surfactantes catiónicos cargarían la superficie positivamente, y en el caso de los surfactantes aniónicos cargarían la superficie negativamente

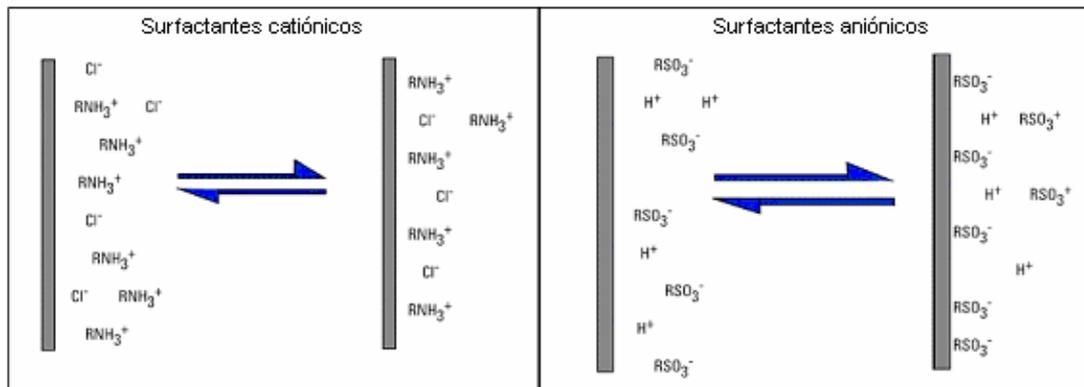


Figura 3.27. Adsorción de surfactantes iónicos y catiónicos.

El desarrollo de una carga neta en la superficie de la partícula afecta la distribución de los iones en los alrededores que resulta en un incremento de la concentración de contra iones o iones de carga opuesta que se acercan a la superficie de la partícula, lo cual se conoce como doble capa eléctrica.

4.8.2. La doble capa eléctrica.

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados. Veamos primero el efecto del coloide sobre el ión positivo (llamado *contra-ión*) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern*.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

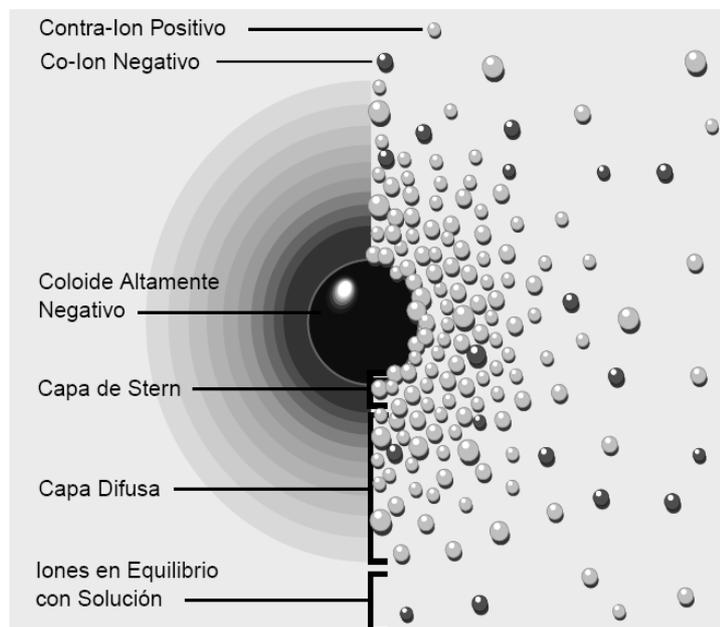


Figura 3.28. Coloide y las capas que lo rodean.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan, como se puede

observar en la figura 3.29. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la *doble capa*. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

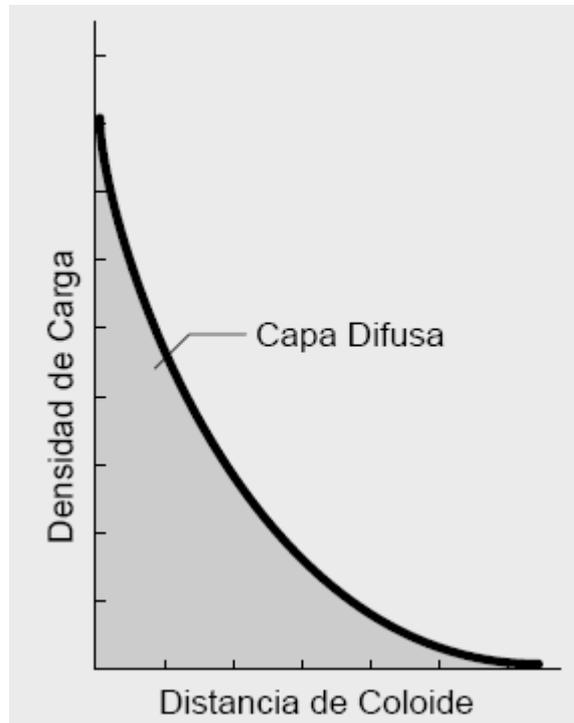


Figura 3.29. Variación de densidad de carga.

4.8.3. Estabilidad de los coloides y la teoría DVLO.

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es una explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y

disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie. La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite; La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados. Para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de Van der Waals con la distribución entre las partículas. La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la *barrera de energía*. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la *trampa de energía*, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals.

Por lo tanto si las partículas tienen una alta repulsión, la dispersión resistirá la floculación y el sistema coloidal será estable. Sin embargo si el mecanismo de repulsión no existe entonces eventualmente ocurrirá la floculación y la coagulación.

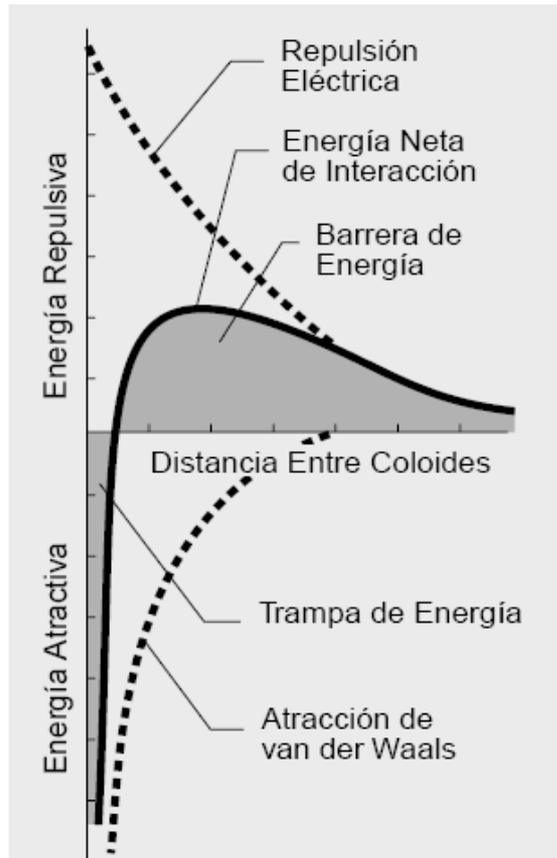


Figura 3.30. Curva de energía neta de interacción.

Por lo tanto para mantener la estabilidad de un sistema coloidal, las fuerzas repulsivas deben dominar. Existen dos mecanismos principales que afectan la dispersión como se mencionó anteriormente la estabilización por carga y la estabilización estérica.

Dependiendo de nuestros propósitos es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad.

4.8.4. El potencial zeta.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

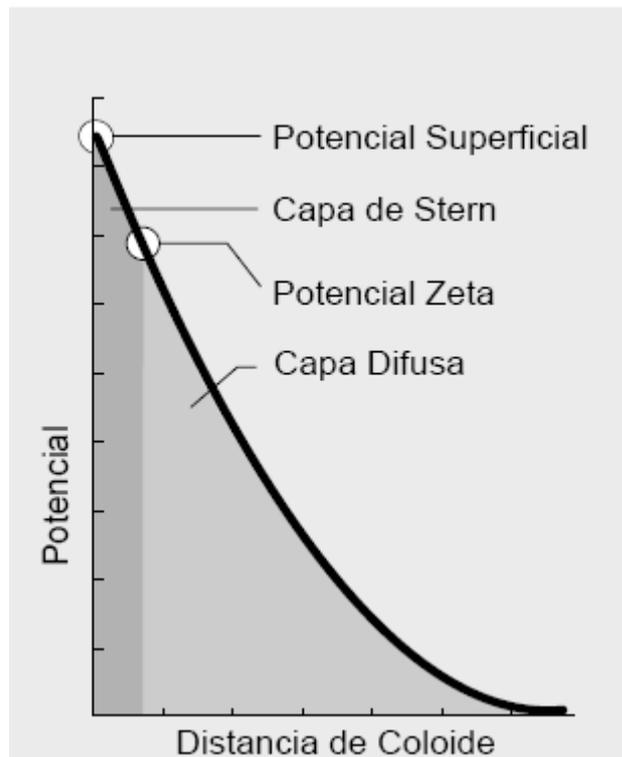


Figura 3.31. Potencial Zeta.

El potencial Zeta de una partícula es la carga total que una partícula adquiere en un medio en particular. La magnitud de la medición del potencial zeta para predecir la estabilidad del producto. Si las partículas de una suspensión tienen un gran potencial zeta ya sea positivo y negativo, entonces estas tenderán a repelerse unas con otras y se resistirán a la formación de agregados. Sin embargo si la partícula tiene bajo valor de potencial zeta, entonces no habrá nada que prevenga que las partículas se acercan una a otras y se formen agregados.

La línea que divide generalmente una suspensión estable de una inestable es normalmente ya sea +30 o -30 milivolts (mv). Partículas con potencial zeta arriba de 30 mv o debajo de 30 mv son normalmente consideradas como estables.

4.8.4.1. Factores que afectan el potencial zeta.

4.8.4.2. pH.

En medio acuoso el pH es uno de los factores más importantes que afectan el potencial zeta. Un valor de potencial zeta por si solo sin una definición de las condiciones de la solución es virtualmente un número sin sentido. Imaginemos una partícula en suspensión con un potencial zeta negativo si se le agrega mas solución alcalina, las partículas tenderán a adquirir mas carga negativa, pero si se le agrega ácido a la solución, alcanzara un punto donde la carga sea neutralizada, y si se le sigue agregando ácido tendrá una carga positiva. Por lo tanto una curva de potencial zeta contra pH será positivo a bajos pH y negativo a altos pH. Además habrá un punto donde la grafica pase en un potencial zeta que sea igual a cero. A este punto se le llama punto isoeléctrico, y este punto tiene muchas aplicaciones prácticas, este es normalmente el punto donde el sistema coloidal es menos estable.

Una típica grafica de potencial zeta contra pH es mostrada en la figura 3.32. En este ejemplo el punto isoeléctrico es aproximadamente 5.5 en esta grafica también se observa que es estable en un rango de pH de menor de 4 y mayor de 7.5, mientras que se tendrá problemas en la estabilidad de la dispersión entre un pH de 4 y 7.5

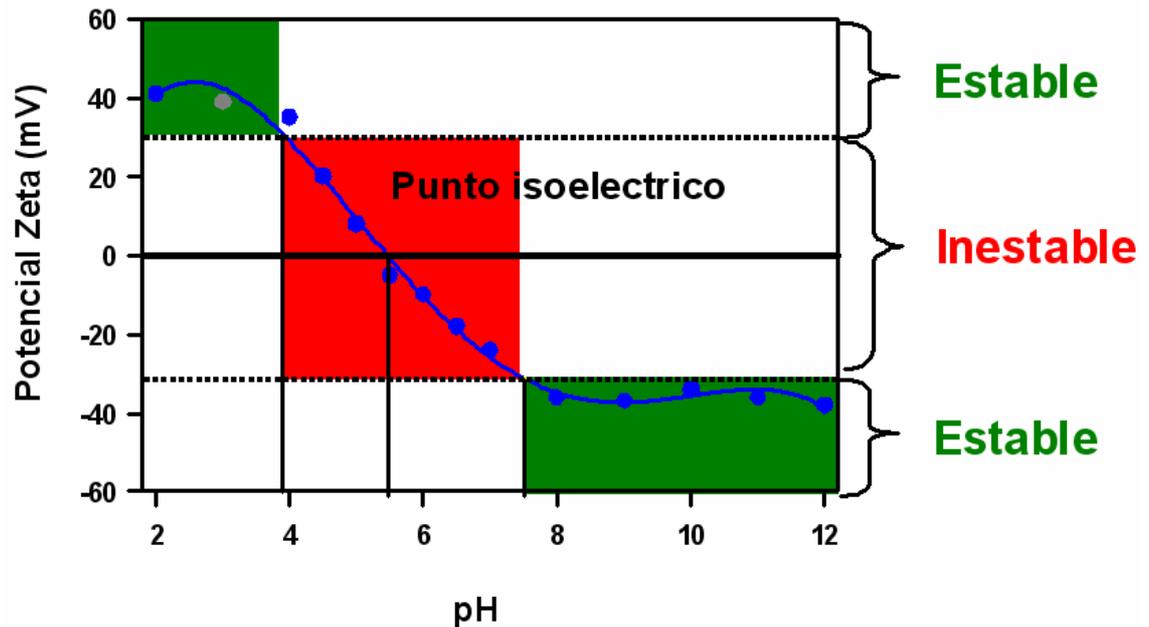


Figura 3.32. Grafica de pH contra potencial zeta.

4.8.4.3. Concentración en la formula de un componente.

El efecto de la concentración de un componente en la formula en el potencial zeta puede dar información que ayude en la formulación del producto para dar una máxima estabilidad. La influencia de conocer contaminantes o asistentes del potencial zeta, puede ser una poderosa herramienta en la formulación del producto, para que resista la floculación.

4.8.5. Efectos electrocinéticos.

Una importante consecuencia de la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas, es que estas interactúan con un campo eléctrico aplicado. Estos efectos se definen colectivamente como efectos electrocinéticos. Existen cuatro distintos efectos dependiendo la manera en la cual se inducen los movimientos.

1. Electroforesis. El movimiento relativo de una partícula cargada en un líquido, que es sometido bajo la influencia de un campo eléctrico externo.
2. Electroósmosis. El movimiento relativo de un líquido sobre una superficie estacionaria cargada bajo la influencia de un campo eléctrico.
3. Potencial eléctrico. El campo eléctrico generado cuando un líquido es forzado a pasar a través de una superficie estacionaria cargada.
4. Potencial de sedimentación. El campo eléctrico generado cuando las partículas cargadas se sedimentan.

4.8.5.1 Electroforesis.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a un electrolito las partículas cargadas suspendidas en el electrolito son atraídas hacia el electrodo de carga opuesta, así las partículas cargadas positivamente se desplazarán hacia el cátodo (polo negativo), y las partículas cargadas negativamente se desplazarán hacia el ánodo (polo positivo). El movimiento está gobernado por dos fuerzas adicionales por un lado la fuerza de fricción con el solvente dificultará este movimiento, lo que genera una fuerza que se opone a este movimiento, y por otro lado las moléculas tienden a moverse en forma aleatoria (movimiento browniano). Cuando se alcanza un equilibrio entre ambas fuerzas, las partículas se moverán a una velocidad constante.

La velocidad depende de la fuerza del campo eléctrico, del voltaje, de la constante dieléctrica del medio, de la viscosidad del medio y del potencial

zeta. La velocidad de una partícula en una unidad de campo eléctrico, se conoce como la movilidad electroforética. El potencial zeta se relaciona con la movilidad electroforética mediante la ley de Henry.

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot z \cdot f(k \cdot a)}{3\eta}$$

Donde U_E es la movilidad electroforética, z es el potencial zeta, ε es la constante dieléctrica, η es la viscosidad y $f(ka)$ es la función de Henry.

Las unidades recíprocas de k o k^{-1} es normalmente una medida del grueso de la doble capa eléctrica. El parámetro a se refiere al radio de la partícula y por lo tanto ka mide la relación entre el radio de la partícula sobre el grueso de la doble capa eléctrica, como se ve en la figura 3.33, la determinación electroforética del potencial zeta es más común en medio acuoso y en concentración moderada de electrolitos.

En este caso $f(ka)$ es 1.5 y esta se refiere a la aproximación Smoluchowski. Por lo tanto el cálculo del potencial zeta de la movilidad electroforética es directo para los sistemas que siguen la aproximación de Smoluchowski, como partículas más grandes de 0.2 μm . Dispersas en electrolitos que contengan más de 0.01 moles de sales. Para partículas más pequeñas con una constante dieléctrica baja (normalmente medios no acuosos), $f(ka)$ se vuelve 1.0, en este caso es la aproximación de Huckel.

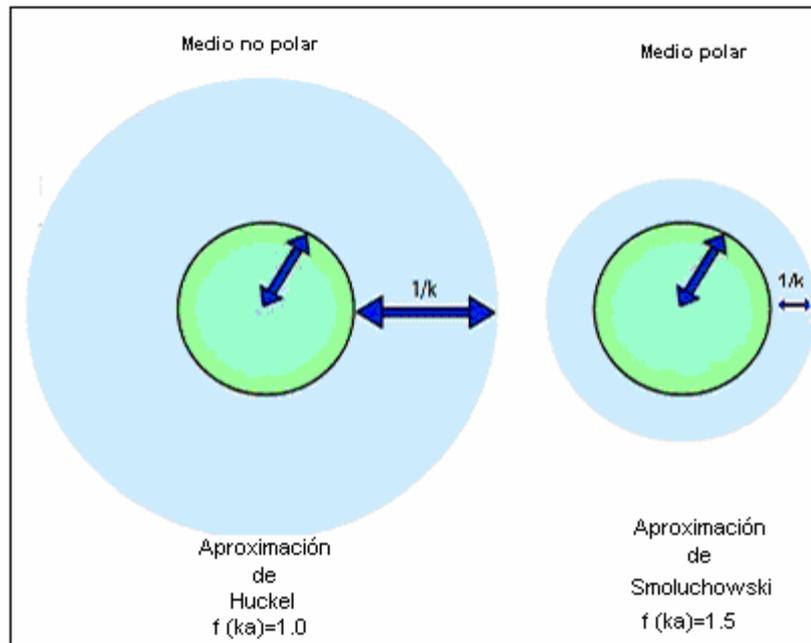


Figura 3.33. Aproximación de Huckel y Smoluchowski.

4.8.5.2. Midiendo la movilidad electroforética.

La esencia de un sistema clásico de microelectroforesis es una celda capilar con electrodos en ambos extremos en los cuales es aplicado el potencial, las partículas se mueven al electrodo, mientras se mide su velocidad y expresada como fuerza del campo, por su movilidad (micromes /segundo, por voltios/centímetro).

Los primeros métodos involucraban el proceso de observar directamente partículas individuales usando técnicas microscópicas, y seguir su trayectoria sobre una distancia de medida, las técnicas más modernas incluyen en combinación un láser Doppler como en el caso del Zetasizer Nano.

4.8.5.3 Configuración óptica de un instrumento de medición de potencial zeta.

Un sistema de medición de potencial zeta abarca seis componentes principales como se ve en la figura 3.34, en primer lugar se utiliza un láser como fuente de luz para iluminar las partículas dentro de la muestra. Para las medidas de potencial zeta esta fuente de luz es dividida para proveer un haz incidente y otro de referencia. El rayo láser incidente pasa a través de la celda (2) que contiene la muestra y la luz dispersada a un ángulo de 13° es detectada (3). Cuando se le aplica un campo eléctrico a la celda cualquier partícula que se mueve a través del volumen de la medida causará la intensidad de la luz detectada fluctuó con una frecuencia proporcional a la velocidad de la partícula, y esta información es pasada a un procesador digital de señales (4) y luego a la computadora (5). El software del Zetasizer Nano produce un espectro de frecuencia para el cual la movilidad electroforética, y por lo tanto el potencial zeta es calculado. La intensidad de la luz dispersada debe ser específica para el rango donde el detector mide exitosamente. Para lograr esto se usa un atenuador (6) que ajusta la intensidad de la luz

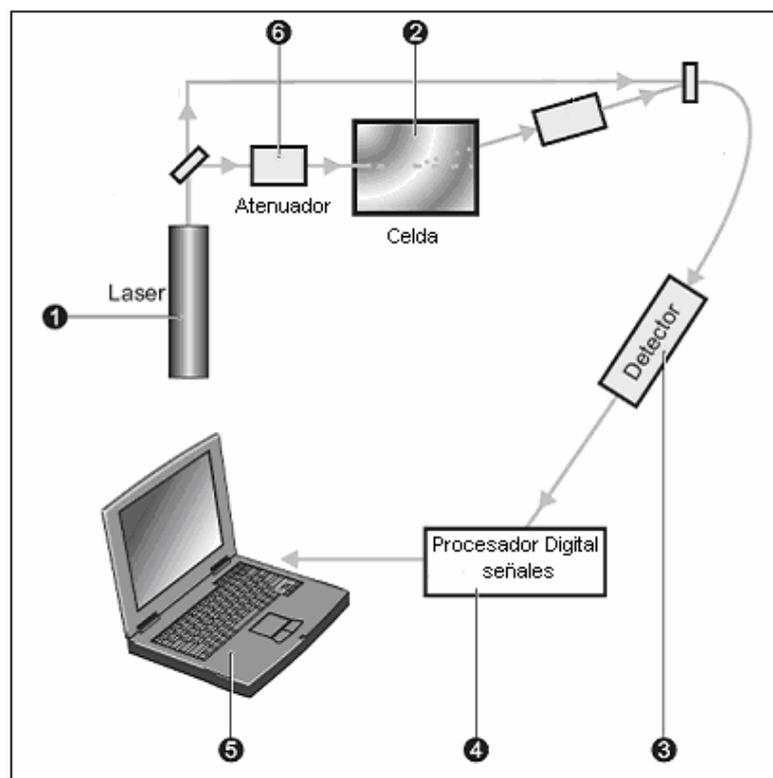


Figura 3.34. Configuración óptica del Zetasizer Nano para mediciones de potencial zeta.