



**FACULTAT DE QUÍMICA  
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA**

**TESIS DOCTORAL**

**REOLOGÍA DE ESPESANTES CELULÓSICOS  
PARA PINTURAS AL AGUA:  
MODELIZACIÓN Y MECANISMO  
DE ESPESAMIENTO ASOCIATIVO**

Alicia Maestro Garriga  
Barcelona, Diciembre de 2002

## 2. INTRODUCCIÓN

En este apartado se introducirán los conceptos de reología necesarios para el desarrollo del trabajo de investigación. Además, se explicarán los elementos principales de las pinturas, haciendo especial hincapié en los modificadores reológicos utilizados en pinturas al agua.

### 2. 1. Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales sometidos a fuerzas externas. En concreto, analiza la relación existente entre las variables esfuerzo ( $\sigma$ ), deformación producida ( $\gamma$ ), gradiente de velocidad o velocidad de deformación ( $d\gamma/dt = \dot{\gamma}$ ) y tiempo ( $t$ ). Dependiendo de cómo sea esta relación, los materiales presentan comportamientos reológicos diferentes.

La caracterización reológica de un material permite determinar cómo fluirá en distintas condiciones, durante su fabricación, transporte, almacenamiento o utilización. Para ello se utilizan las *técnicas viscosimétricas*. Por otro lado, el comportamiento reológico de un material puede también relacionarse con su microestructura, para lo cual son de gran utilidad las *técnicas viscoelásticas*.

La deformación de un fluido en un punto dado puede describirse mediante un tensor deformación, que representa los cambios relativos de un elemento cúbico pequeño al ser deformado respecto a esta posición **[Ferry (1980)]**.

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{Ec. 2. 1. 1})$$

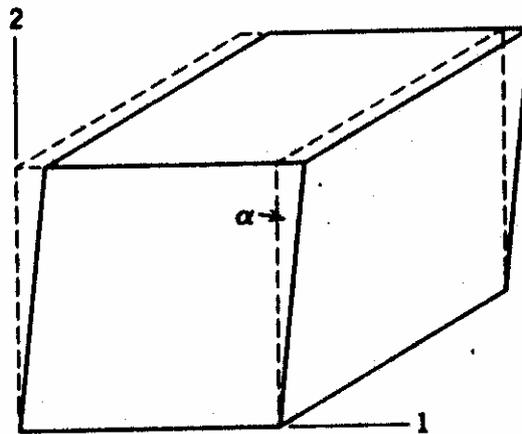
La velocidad de deformación se define como la variación de esta deformación respecto al tiempo:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{d\gamma_{ij}}{dt} \quad (\text{Ec. 2. 1. 2})$$

Del mismo modo, el esfuerzo aplicado sobre un cuerpo puede especificarse mediante un tensor esfuerzo, que representa las componentes de la fuerza que actúa sobre el cubo, respecto a la unidad de área sobre la que se aplica dicha fuerza.

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{Ec. 2. 1. 3})$$

Si la deformación es uniforme, los tensores esfuerzo y deformación no varían con la posición. Éste es el caso de la cizalla simple, que consiste en desplazar dos caras paralelas deslizando una con respecto a la otra, según la **Fig. 2. 1. 1**:



**Figura 2. 1. 1.** Cizalla simple.

La cizalla simple permite definir de manera sencilla los tensores esfuerzo cortante, deformación y gradiente de velocidad. El gradiente de velocidad describe la variación de la velocidad de deformación respecto a la posición en la dirección perpendicular a las dos caras que se deslizan.

Para comprender el comportamiento reológico de un material es necesario definir unos tiempos característicos del material o del experimento realizado. De la relación existente entre esos tiempos se derivará el comportamiento. Estos tiempos son el tiempo estructural ( $t_s$ ), el tiempo de relajación ( $\lambda$ ) y el tiempo experimental ( $t_E$ ):

- a) *Tiempo estructural* ( $t_s$ ): El comportamiento reológico de un material va a depender de si su estructura es función de las condiciones de flujo a las que está sometido o no lo es. Si la estructura es dependiente de las condiciones de flujo, entonces hay que considerar un tiempo característico denominado tiempo estructural. El tiempo

estructural de un material mide el tiempo necesario para que éste adapte su estructura a la nueva estructura de equilibrio correspondiente a un cambio en el esfuerzo o la deformación. Este tiempo está relacionado con la *tixotropía*.

- b) *Tiempo de relajación ( $\lambda$ )*: Cuando el material se somete a deformaciones, pueden aparecer tensiones internas debido a un cambio de posición u orientación de las moléculas en el seno del fluido, aun cuando no se produzca un cambio de estructura, tensiones que necesitan un cierto tiempo para desaparecer. Este tiempo, llamado tiempo de relajación, es también característico del material y mide el tiempo que requiere un material para adaptarse a la deformación.
- c) *Tiempo experimental ( $t_E$ )*: Por último, hay que considerar que el comportamiento observado en un material puede depender del tiempo experimental o de observación y de su relación con los tiempos característicos del material. Así, por ejemplo, si el tiempo de observación es menor que el de relajación, el material no tiene tiempo de relajarse y disipar la energía suministrada, con lo cual ésta puede ser recuperada al retirar el esfuerzo y se observa comportamiento *elástico*. En cambio, si el tiempo de observación es superior al de relajación, el material se relaja disipando la energía en forma de calor y se observa comportamiento *viscoso*. La relación entre el tiempo de relajación y el experimental es el número de Deborah ( $D$ ):

$$D = \frac{\lambda}{t_E} \quad (\text{Ec. 2. 1. 4})$$

De estos tres tiempos, como se ha visto, el estructural y el de relajación son característicos del material, mientras que el experimental es característico del ensayo. Teniendo en cuenta la relación entre los tres, los distintos comportamientos reológicos de los materiales pueden clasificarse según se describe a continuación:

a) *El material fluye sin cambio estructural*

En este caso la viscosidad ( $\eta$ ), que es una medida de la resistencia del material a fluir, es independiente del esfuerzo o del gradiente de velocidad aplicado. El flujo estacionario del material puede ser descrito mediante la ley de *Newton* (**Ec. 2. 1. 5**), según la cual la viscosidad es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo y el gradiente, por lo que se

---

dice que el comportamiento es newtoniano. Como no hay cambio estructural, no tiene sentido hablar de tiempo estructural ni de tixotropía.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 2. 1. 5})$$

Si no hay cambio estructural, pueden distinguirse dos casos:

- i) No se produce cambio estructural porque *el material no está estructurado*. En estos casos, la **Ec. 2. 1. 5** describe completamente la reología del sistema en todo el rango de esfuerzos, y la viscosidad es una propiedad intrínseca del material. El fluido es newtoniano. Al no haber estructura, la adaptación al flujo al producirse un cambio es muy rápida, por lo que el tiempo de relajación es muy pequeño y el material no presenta elasticidad.
- ii) El material está estructurado, pero *el esfuerzo o el gradiente aplicado no es lo suficientemente elevado* para modificar la estructura. En este caso la ley de *Newton* sólo se cumple hasta un esfuerzo determinado. La aplicación de un esfuerzo mayor producirá cambios estructurales. El comportamiento observado puede ser viscoso o elástico, dependiendo del número de Deborah, de forma que pueden distinguirse tres casos:
  1. El número de Deborah es mucho menor que 1:  $D \ll 1$ . El tiempo de relajación es muy pequeño comparado con el tiempo experimental, por lo que el material no presenta elasticidad, y tiene únicamente comportamiento *viscoso*. La reología del sistema para esfuerzos pequeños queda totalmente caracterizada por la ley de *Newton*.
  2. El número de Deborah es mucho mayor que 1:  $D \gg 1$ . Como el tiempo de relajación es mucho mayor que el de observación, el material no tiene tiempo de relajarse, por lo que no fluirá y presentará únicamente comportamiento *elástico*.
  3. El número de Deborah es cercano a 1:  $D \cong 1$ . El material presentará un comportamiento intermedio, denominado *viscoelástico*. Al no haber cambio de estructura, la respuesta del material es independiente del esfuerzo aplicado y, por tanto, presenta *viscoelasticidad lineal*. Para describir la reología del sistema

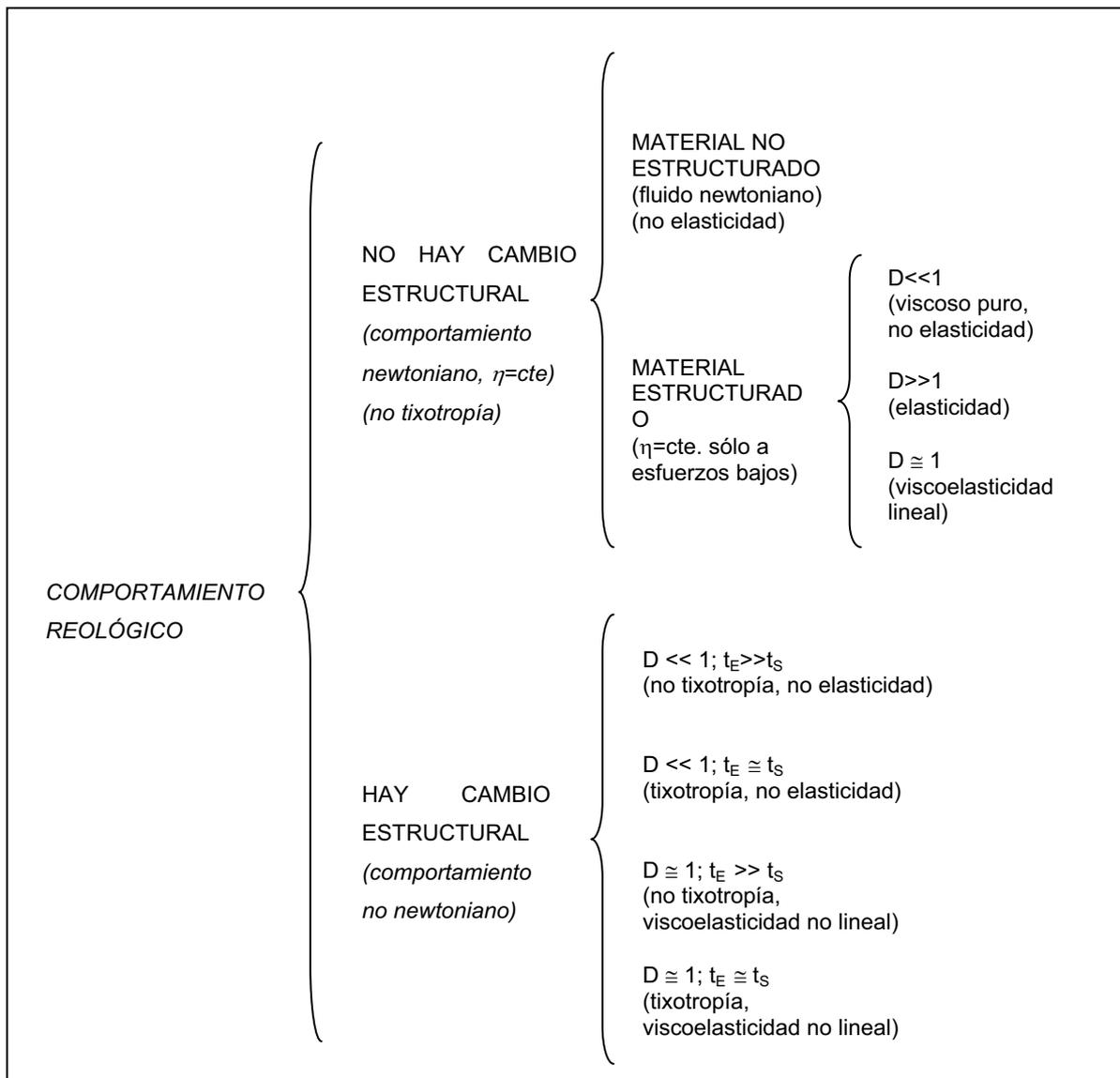
se han de introducir ecuaciones que tengan en cuenta simultáneamente la viscosidad y la elasticidad, que serán descritas en apartados posteriores.

b) Se produce cambio de estructura cuando el material fluye

En este caso la viscosidad depende del esfuerzo o del gradiente de velocidad aplicado, con lo cual el comportamiento reológico es *no newtoniano*. Existen diferentes ecuaciones que relacionan la viscosidad con el gradiente y que serán descritas en apartados posteriores. Cuando se produce cambio de estructura pueden distinguirse varios casos:

- i) Si el tiempo experimental es mucho mayor que el tiempo de relajación y el tiempo estructural ( $D \ll 1; t_E \gg t_S$ ), el material no presentará tixotropía ni elasticidad, con lo cual la reología queda caracterizada si se conoce la dependencia de la viscosidad con el gradiente de velocidad.
- ii) Si el tiempo experimental es del mismo orden que el estructural, pero mucho mayor que el tiempo de relajación ( $D \ll 1; t_E \cong t_S$ ), el material presentará tixotropía, pero no elasticidad. En este caso, como la estructura cambia con el tiempo hacia el nuevo equilibrio, también lo hace la viscosidad, hasta alcanzar la viscosidad estacionaria correspondiente a ese gradiente. La descripción de la reología debe incluir esta evolución con el tiempo, por lo que es necesario introducir ecuaciones que la describan.
- iii) Si el tiempo experimental es del mismo orden que el de relajación pero mayor que el estructural ( $D \cong 1; t_E \gg t_S$ ), el material no tiene tixotropía, pero es viscoelástico. La viscoelasticidad será no lineal, porque la estructura del material cambia con el esfuerzo o el gradiente, cosa que debe ser tenida en cuenta en las ecuaciones viscoelásticas.
- iv) Si los tres tiempos, experimental, estructural y de relajación son del mismo orden ( $D \cong 1; t_E \cong t_S$ ), el material presentará tanto tixotropía como viscoelasticidad no lineal. Éste es el caso más complejo de todos, ya que requiere combinar las ecuaciones de los casos anteriores.

En conclusión, los comportamientos reológicos de los sistemas se presentan en el cuadro resumen de la **Fig. 2. 1. 2.**



**Figura 2. 1. 2.** Comportamientos reológicos de los sistemas.

Como se ha visto, para clasificar los comportamientos reológicos de los sistemas se han utilizado tres criterios (**Fig. 2. 1. 2**): la dependencia de la viscosidad de flujo estacionario con el gradiente de velocidad o el esfuerzo, la tixotropía y la viscoelasticidad. Estos conceptos serán descritos en los subapartados siguientes.

### 2. 1. 1. Viscosidad de flujo estacionario

En este punto se estudiará el comportamiento reológico de los fluidos desde el punto de vista de la dependencia de su viscosidad en estado estacionario con el gradiente de velocidad o el esfuerzo aplicado.

En este sentido, se puede distinguir entre fluidos newtonianos y no newtonianos. Los fluidos newtonianos ya han sido descritos en el apartado anterior como aquellos fluidos no estructurados, compuestos por moléculas simples, con un comportamiento puramente viscoso que puede ser descrito, en todo el rango de gradientes, mediante la ley de *Newton* (**Ec. 2. 1. 5**), y, por tanto, su viscosidad sólo depende de las variables presión y temperatura. Si se representa el esfuerzo frente al gradiente para este tipo de fluidos, el reograma obtenido es una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es igual a la viscosidad ( $\eta$ ).

Hay una gran variedad de fluidos cuyo comportamiento no se ajusta al de un líquido newtoniano, al menos en un cierto rango de esfuerzos [**Rohn (1995)**]. Estos fluidos suelen ser sistemas dispersos (emulsiones, suspensiones, soles de partículas, etc.), soluciones de macromoléculas (fluidos biológicos...) o materiales fundidos (plásticos...), que tienen un cierto grado de estructuración. En este punto hay que distinguir entre comportamiento newtoniano y fluido newtoniano. Un fluido no newtoniano puede tener comportamiento newtoniano en un cierto rango de esfuerzos lo suficientemente bajos para no modificar su estructura. Sin embargo, la aplicación de un esfuerzo superior a un esfuerzo crítico modifica la estructura y, por lo tanto, la viscosidad del fluido. Por ello, el concepto de viscosidad como propiedad intrínseca desaparece y, en todo caso, puede hablarse de una viscosidad aparente ( $\eta' = \sigma/\dot{\gamma}$ ).

En los fluidos no newtonianos la relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad deja por tanto de ser lineal y puede ser muy variada, obteniendo diferentes tipos de comportamiento:

a) *Fluidos pseudoplásticos o dilatantes*

Son aquellos que siguen la ley de la potencia:

$$\sigma = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{Ec. 2. 1. 6})$$

donde  $k$  es el índice de consistencia y  $n$  es el índice de comportamiento. Si  $n$  es menor que la unidad el fluido es pseudoplástico, y la viscosidad aparente del mismo disminuye con el aumento del esfuerzo o del gradiente (comportamiento de *shear thinning*). Si  $n$  es mayor que

---

la unidad el fluido es dilatante y su viscosidad aparente aumenta al aumentar el esfuerzo o el gradiente (comportamiento de *shear thickening*).

b) *Plástico de Bingham*

Un fluido es un plástico de Bingham cuando su reograma se ajusta a la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 2. 1. 7})$$

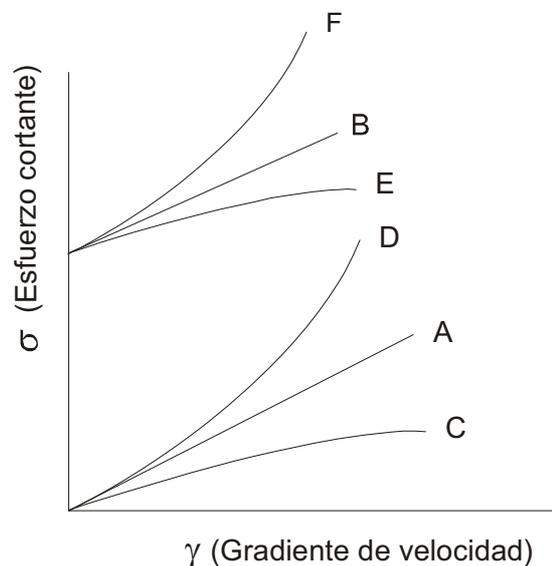
donde  $\sigma_0$  es el esfuerzo límite o esfuerzo umbral mínimo necesario para producir fluencia. Por debajo de este esfuerzo, la viscosidad se considera infinita. El concepto de esfuerzo cortante límite aparece cuando a gradientes de velocidad muy bajos persiste un esfuerzo cortante no despreciable, pero es probablemente un concepto inexacto. Lo que sucede en realidad es que la escala de tiempo experimental es limitada, y no permite medir gradientes de velocidad tan bajos que requieran excesivo tiempo de ensayo. Al aplicar un esfuerzo cortante más pequeño que el esfuerzo cortante límite se considera que el gradiente de velocidad es nulo ya que en el tiempo de duración del ensayo no se detecta ninguna deformación, pero probablemente presenta un valor muy bajo distinto de cero. De todo ello resulta que el esfuerzo cortante límite es más bien un dato extrapolado que una realidad física, y lo que sucede en realidad es que se tiene una viscosidad muy grande para valores muy bajos del gradiente de velocidad.

c) *Plásticos generales*

Muchos fluidos requieren más de dos parámetros para explicar sus reogramas. De este modo, los fluidos denominados plásticos generales se ajustan a la ecuación

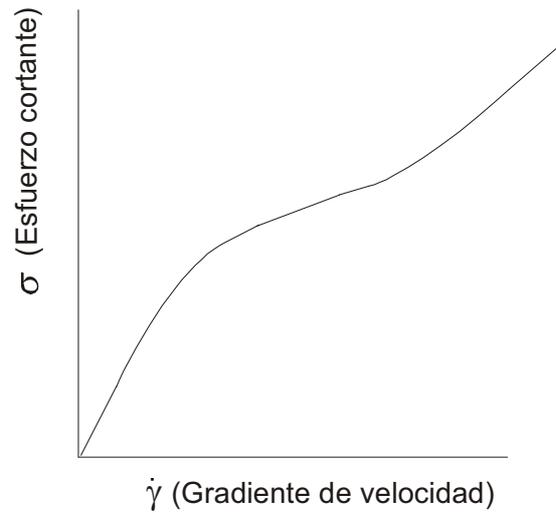
$$\sigma = \sigma_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (\text{Ec. 2. 1. 8})$$

y requieren la utilización de tres parámetros. Los plásticos generales incluyen, naturalmente, a todos los demás fluidos de menos parámetros (si  $\sigma_0=0$  se trata de un pseudoplástico o dilatante, si  $n = 1$  es un plástico de Bingham, y si se dan ambas cosas a la vez es un fluido newtoniano) (**Fig. 2. 1. 3**). Sin embargo, el reograma más común obtenido al aplicar un amplio rango de gradientes es más complejo, como el que se muestra en la **Fig. 2. 1. 4**. A gradientes muy bajos es frecuente observar comportamiento newtoniano, que pasa a ser pseudoplástico a gradientes intermedios, para luego pasar a plástico general y nuevamente newtoniano para gradientes elevados. Por eso, muchas veces es más conveniente utilizar otras expresiones más complejas. En la **Tabla 2. 1. I** se da una relación con unas cuantas de ellas.



**Figura 2. 1. 3.** Reogramas de distintos comportamientos reológicos. A, Newtoniano; B, Bingham; C, Seudoplástico; D, Dilatante; E y F, Plástico general.

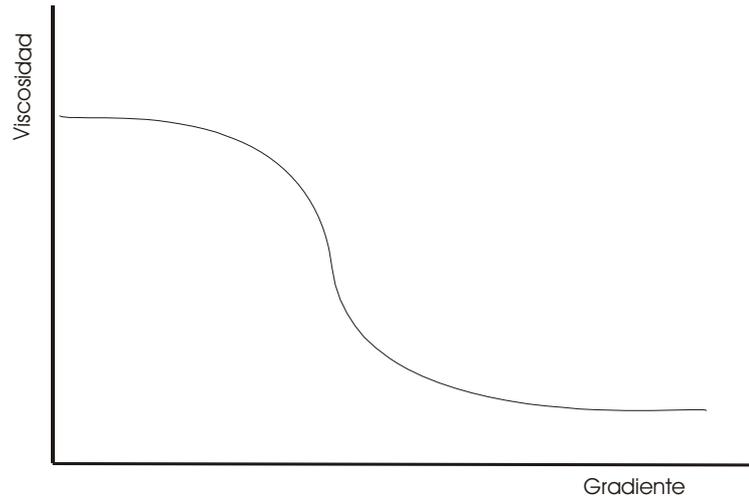
Si el comportamiento de la **Fig. 2. 1. 4** se representa graficando viscosidad frente a gradiente, se obtiene una curva como la de la **Fig. 2. 1. 5**, que resulta más intuitiva. En ella se observan dos zonas planas, correspondientes a los dos tramos newtonianos a bajo y alto gradiente. Las viscosidades obtenidas en estas zonas se denominan, por extrapolación, viscosidad a gradiente cero ( $\eta_0$ ) y viscosidad a gradiente infinito ( $\eta_\infty$ ). Hay ecuaciones que utilizan esta relación entre viscosidad y gradiente, o una similar entre viscosidad y esfuerzo, para describir la viscosidad estacionaria. Algunos ejemplos se muestran en la **Tabla 2. 1. II**. Cabe destacar la ecuación de Cross como ecuación general que es capaz de explicar, mediante parámetros con sentido físico, una gran cantidad de comportamientos obtenidos experimentalmente.



**Figura 2. 1. 4.** Reograma típico de un fluido no newtoniano.

**Tabla 2. 1. I.** Algunos modelos para fluidos no newtonianos. Esfuerzo vs. gradiente.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Eyring	$\sigma = \eta_0 \cdot B \cdot \operatorname{arcsenh} \frac{\dot{\gamma}}{B}$	$\eta_0; B$
Reiner Philippoff	$\sigma = \left[ \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left( \frac{\sigma}{\sigma_s} \right)^2} \right] \dot{\gamma}$	$\eta_0; \eta_\infty; \sigma_s$
Ellis	$\sigma = \left[ \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\sigma}{\sigma_{1/2c}} \right)^{\alpha-1}} \right] \dot{\gamma}$	$\eta_0; \sigma_{1/2}; \alpha$
Casson	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + \sqrt{\eta_\infty} \cdot \sqrt{\dot{\gamma}}$	$\sigma_0; \eta_\infty$



**Figura 2. 1. 5.** Comportamiento típico de la viscosidad vs. gradiente para un fluido no newtoniano.

**Tabla 2. 1. II.** Algunos modelos para fluidos no newtonianos. Viscosidad vs. gradiente.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Carreau-Yasuda	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^a\right]^{\frac{n-1}{a}}}$	$\eta_0; \eta_{\infty}; \dot{\gamma}_c; n; a$
Tscheuschner	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + \frac{\eta_b}{\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_b}\right)^n}$	$\eta_{\infty}; \sigma_0; \eta_b; \dot{\gamma}_b; n$
Papir-Krieger	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^m}$	$\eta_0; \eta_{\infty}; \sigma_c; m$
Cross	$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^m}$	$\eta_0; \eta_{\infty}; \dot{\gamma}_c; m$

2. 1. 2. Tixotropía

---

### 2. 1. 2. 1. Definición

La palabra *tixotropía* está formada por las dos palabras griegas *thixis*, que significa “agitación”, y *trepo*, que significa “cambiante”.

El concepto de tixotropía ha sido redefinido varias veces a lo largo de los años. El término tixotropía se utilizó al principio para describir la transición sol-gel, isoterma y reversible, producida en algunos sistemas por agitación mecánica [**Freundlich y Rawitzer (1927)**]. Más adelante, sin embargo, se introdujo en la definición la idea del tiempo de respuesta o adaptación de la microestructura a un cambio de flujo [**Jones (1934, 1936, 1943)**], que es la más aceptada en la actualidad y la que será utilizada en este trabajo. Desde estos dos puntos de vista, han surgido distintas definiciones. A continuación se citan algunos ejemplos [**Barnes (1997)**]:

**Chambers Dictionary of Science and Technology (1971):** Propiedad reológica de los fluidos caracterizados por una alta viscosidad a esfuerzo bajo, pero una viscosidad decreciente cuando el esfuerzo se va incrementando.

**Van Nostrand’s Scientific Encyclopedia (1976):** Un fluido tixotrópico es un fluido cuya viscosidad es función no sólo del gradiente de velocidad, sino también de la historia previa de movimiento en el seno del fluido.

**McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms (1989):** Propiedad de ciertos geles que licuan cuando son sometidos a fuerzas vibratorias y solidifican de nuevo en reposo.

**An Introduction to Rheology, H. A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters (1989):** Disminución con el tiempo de [...] la viscosidad bajo esfuerzo o gradiente de velocidad constante, seguida de una recuperación gradual cuando se retira el esfuerzo o el gradiente.

**Polymer Science Dictionary (1990):** Comportamiento de los fluidos dependiente del tiempo en el que la viscosidad aparente disminuye con el tiempo de aplicación del esfuerzo y en el que la viscosidad se recupera hasta su valor original cuando el esfuerzo cesa. La recuperación puede durar un considerable intervalo de tiempo.

Algunas de estas definiciones, como se ve, llaman tixotropía a lo que aquí se ha denominado viscosidad estructural o *shear thinning*. Esta acepción es relativamente común en el campo de las pinturas. De ello se desprende que, para evitar confusiones, se ha de tener muy claro qué se quiere decir cuando se habla de comportamiento tixotrópico.

### 2. 1. 2. 2. Descripción del fenómeno

El fenómeno de la tixotropía se debe a los cambios estructurales que tienen lugar en un material al someterlo a una fuerza exterior. La tixotropía es la consecuencia de que sea necesario un tiempo finito para pasar de un estado microestructural determinado a otro. Cuando un fluido es no newtoniano, su viscosidad de equilibrio o estacionaria cambia con el gradiente de velocidad porque varía su estructura de equilibrio. Si el cambio de una estructura de equilibrio a otra al modificar el gradiente es muy rápido (el tiempo estructural  $t_S$  es muy pequeño, e inferior al tiempo experimental  $t_E$ ), se dice que el material no presenta una tixotropía significativa. En cambio, si al variar el gradiente el material necesita un tiempo medible para adaptar su estructura a la nueva estructura de equilibrio, superior al tiempo experimental, se dice que presenta una tixotropía significativa. Desde este punto de vista, en sentido estricto todos los materiales no newtonianos serían tixotrópicos, porque el cambio de estructura requiere siempre un tiempo finito. Pero en la práctica se consideran tixotrópicos aquellos materiales en los que la evolución de la viscosidad con el tiempo al cambiar el esfuerzo o el gradiente se pueda cuantificar, es decir, aquellos con tixotropía significativa.

Los fluidos tixotrópicos son emulsiones, suspensiones o soluciones de macromoléculas, entre las que se establecen fuerzas de unión físicas relativamente débiles, por lo que son fáciles de destruir al aplicar un esfuerzo sobre el fluido. Con frecuencia estas moléculas son cadenas largas o con ramificaciones, y es esta morfología la que provoca que los cambios estructurales inducidos por cambios de gradiente muchas veces necesiten un período de tiempo para producirse lo suficientemente grande como para ser observable. Estos cambios estructurales consisten en formación o destrucción de estructura tridimensional, formación o destrucción de uniones físicas o de entrecruzamientos entre las moléculas, o simplemente cambio de orientación de las moléculas en el seno del fluido. El máximo de estructura se da cuando la orientación de las moléculas y la distribución espacial son aleatorias en las tres dimensiones del espacio, o cuando las uniones físicas entre moléculas son máximas. El mínimo de estructura tiene lugar cuando las moléculas están formando las agrupaciones más pequeñas posibles, y con un grado de orientación máximo en el sentido del flujo que

---

ofrece una mínima resistencia a fluir. La tixotropía es una medida de la cinética con la que un material cambia de una estructura a la otra al variar el gradiente.

### 2. 1. 2. 3. Caracterización de los fluidos tixotrópicos

Los ensayos para establecer la tixotropía de un fluido, o para compararla con la de otros fluidos (o con la del mismo fluido en diferentes condiciones) se hacen controlando el esfuerzo o el gradiente de velocidad aplicado. Los más utilizados son los siguientes [Barnes (1997)]:

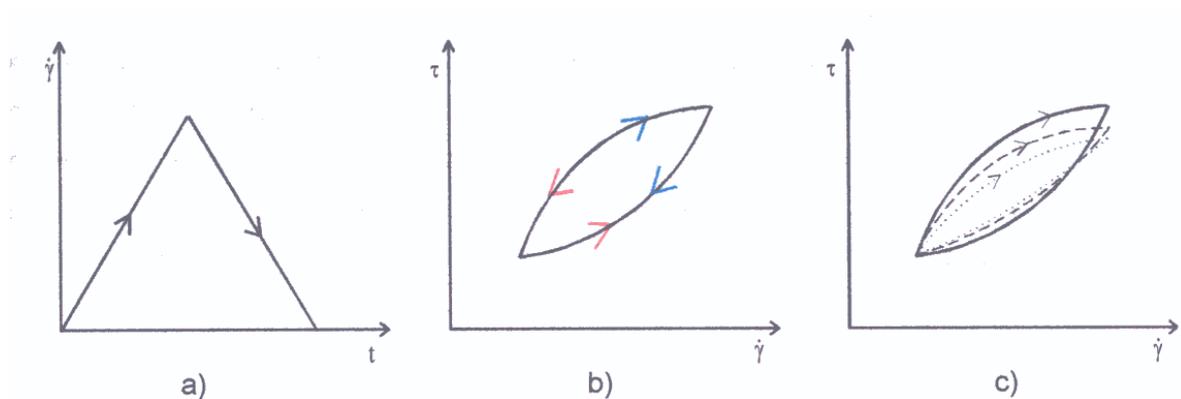
#### a) Ensayo de subida y bajada

Consiste en incrementar el gradiente de forma continua y lineal durante un cierto tiempo hasta un determinado valor, a partir del cual se baja el gradiente también linealmente hasta el valor de partida (**Fig. 2. 1. 6**). Durante el ciclo de subida y bajada se mide el esfuerzo cortante aplicado. Este ensayo también se puede realizar a esfuerzo controlado. Entonces, se mide el gradiente de velocidad.

En las sustancias tixotrópicas, los valores de esfuerzo en la curva de subida superan a los de la curva de bajada. En las sustancias *antitixotrópicas* o *reopécticas* pasa al revés. En ambos casos, se forma un ciclo de histéresis, cuya área interna es una medida de la tixotropía del sistema. En los fluidos tixotrópicos el aumento de gradiente (curva de subida) provoca la destrucción de estructura, mientras que la disminución de gradiente favorece su formación (curva de bajada). Como el tiempo experimental no permite alcanzar la estructura de equilibrio, se observa una viscosidad menor al bajar que al subir. La reopexia o antitixotropía, menos común, es el comportamiento contrario: el gradiente favorece la formación de estructura. Existen sustancias en las que a partir de un determinado valor del gradiente su comportamiento pasa de tixotrópico a antitixotrópico, como, por ejemplo, la sangre. En estos casos el gráfico resultante de un ensayo de subida y bajada tendrá forma de ocho.

Si se permitiera llegar al equilibrio en cada valor del gradiente establecido, antes de volver a cambiarlo, las curvas de subida y bajada se solaparían. Como esto no se permite, se forma el ciclo de histéresis. Como en un fluido tixotrópico los resultados dependen de la

historia de deformación reciente del fluido, las curvas de subida y bajada se repiten  $n$  veces, y al principio las áreas no coinciden, hasta que los ciclos  $n-1$  y  $n$  se superponen. A partir del primer ciclo, el hecho de no partir de una situación en reposo, sino de un fluido ya en movimiento, se refleja en una disminución del área entre las curvas, hasta un momento en que se hace constante.



**Figura 2. 1. 6.** *Ensayo de subida y bajada, a) Perturbación de subida y bajada del gradiente; b) Reograma resultante para fluido tixotrópico (azul) y antitixotrópico (rojo); c) Evolución de las curvas en varios ciclos consecutivos para un fluido tixotrópico (línea continua: primer ciclo; línea discontinua: segundo ciclo; puntos suspensivos: tercer ciclo y posteriores).*

El inconveniente de este ensayo es que varía simultáneamente el gradiente de velocidad y el tiempo, cuando la magnitud a estudiar depende de ambas variables [Barnes (1997)]. Como consecuencia, los cambios en la respuesta no podrán ser atribuibles por separado a una u otra variable, y el área de las curvas dependerá, evidentemente, del tiempo de experimentación. Por eso estos ensayos se utilizan a modo comparativo, realizando siempre el mismo ensayo para comparar entre sí fluidos diferentes o distintas condiciones del mismo fluido, por ejemplo, diferente concentración o temperatura.

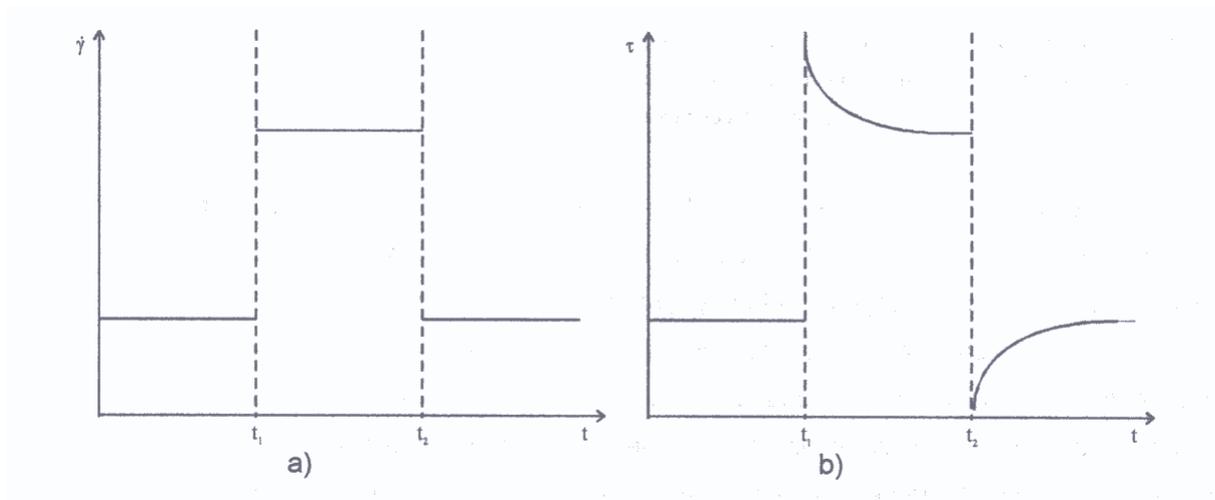
## b) Ensayo de saltos

Consiste en mantener un gradiente de velocidad fijo en el fluido, de manera que llegue al equilibrio, y entonces cambiarlo bruscamente, de forma que pueda considerarse

---

instantánea, como función escalón, a un nuevo gradiente, tomando medida del esfuerzo cortante necesario. También se puede provocar un salto de esfuerzos y medir el gradiente.

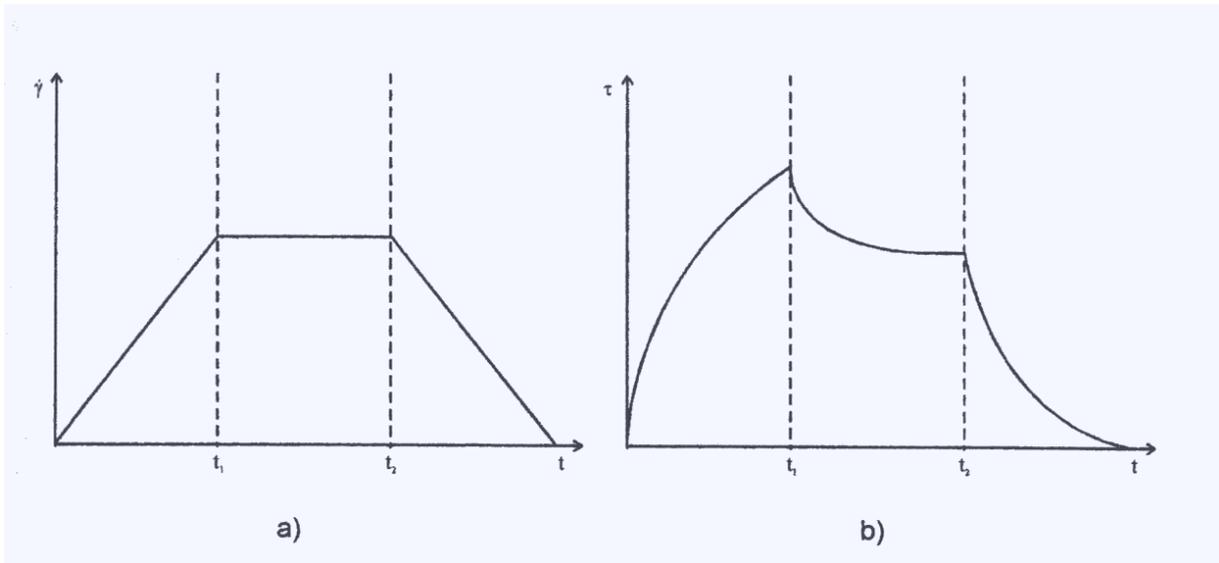
En un fluido tixotrópico, si el salto es a gradiente mayor, en un primer instante se necesitará un esfuerzo muy elevado, porque el material está muy estructurado, pero éste irá disminuyendo con el tiempo, a medida que la estructura va siendo destruida, hasta llegar a una nueva situación de equilibrio. Si el salto es de un gradiente elevado a otro inferior, al principio el esfuerzo necesario será pequeño, porque hay poca estructura, para luego ir subiendo a medida que la estructura se va formando, hasta llegar de nuevo al equilibrio. En la **Fig. 2. 1. 7** se observan ambos casos.



**Figura 2. 1. 7.** Ensayo de saltos, a) Perturbación tipo escalón en el gradiente; b) Evolución del esfuerzo con el tiempo como respuesta a la perturbación.

### c) Ensayo de subida-mantenimiento-bajada

Consiste en una subida y una bajada del gradiente, como en el ensayo de subida y bajada, pero manteniendo el gradiente máximo aplicado durante un cierto tiempo antes de empezar a bajar, según la **Fig. 2. 1. 8**.



**Figura 2. 1. 8.** Ensayo de subida-mantenimiento-bajada; a) Gradiente aplicado; b) Evolución del esfuerzo resultante con el tiempo.

#### 2. 1. 2. 4. Modelos estructurales de tixotropía

El modelo ideal para describir el comportamiento tixotrópico debería partir del hecho de que alguna magnitud física determinante de la reología necesita un cierto tiempo para variar al producirse un cambio en el flujo **[Barnes (1997)]**. Esta magnitud, que se denotará como  $M$ , puede ser el tamaño de los agregados, el grado de alineación de las cadenas, la fracción de volumen efectivo de las partículas, el nivel de entrecruzamientos entre ellas, etc. Por tanto,  $M$  da idea del grado microestructural existente en un determinado momento.

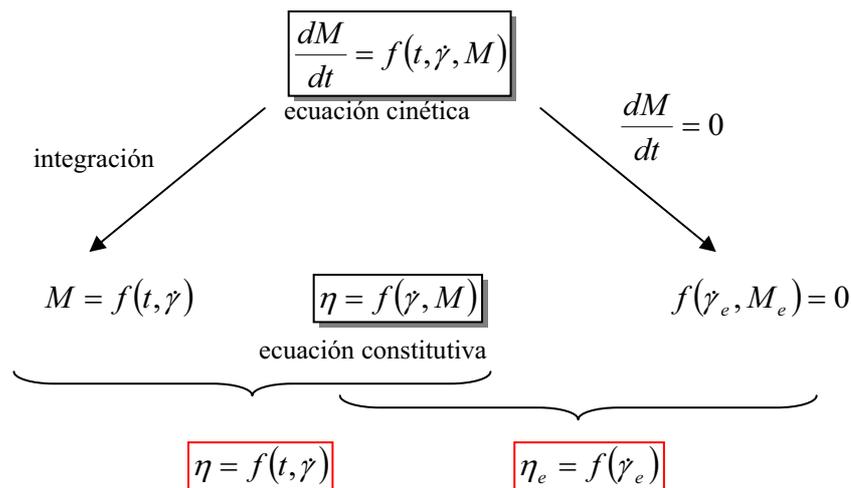
Lo siguiente a determinar es la velocidad a la que esta magnitud  $M$  cambia al variar el esfuerzo o el gradiente, es decir, es necesaria una *ecuación cinética*. En esta ecuación cinética, la derivada de  $M$  respecto al tiempo normalmente es igual a la suma de dos términos, uno que expresa la cinética de formación y el otro la cinética de destrucción de  $M$ . Ambos términos pueden ser función de  $M$  y del gradiente o esfuerzo aplicado. Lo normal es que el término de destrucción sea función del gradiente o del esfuerzo elevado a una determinada potencia, ya que éstos son los que provocan la destrucción. En cambio, el término de construcción es muchas veces independiente del gradiente o esfuerzo, ya que en fluidos tixotrópicos la cinética de formación suele estar favorecida únicamente por el movimiento *browniano*.

Al llegar a la situación de equilibrio, la derivada de  $M$  respecto al tiempo se anula, de manera que se puede obtener una expresión que relaciona el esfuerzo o gradiente de equilibrio con la  $M$  de equilibrio.

Por último, es necesario conocer la relación existente entre  $M$ , es decir, la microestructura, y el esfuerzo, gradiente o viscosidad, para cualquier instante  $t$ . Hay que establecer, por tanto, una *ecuación de estado* o *constitutiva*. Al sustituir el valor de  $M$  de equilibrio en la ecuación de estado se obtiene la *ecuación de equilibrio*.

Al integrar la ecuación cinética se obtiene una expresión de  $M$  en función del tiempo que puede combinarse con la ecuación de estado, de modo que es posible obtener una expresión de la viscosidad, el esfuerzo o el gradiente en función del tiempo, dependencia que, como se ha visto, puede medirse experimentalmente mediante el ensayo de saltos, con lo cual puede cotejarse la predicción del modelo con los resultados experimentales y determinar si es o no válido. De esta manera se tiene, por tanto, definido el modelo de comportamiento tixotrópico. A veces la resolución analítica del mismo no es posible debido a su complejidad, y es necesaria una resolución numérica.

La **Fig. 2. 1. 9** muestra esquemáticamente las relaciones expuestas entre las ecuaciones mencionadas en este apartado.



**Figura 2. 1. 9.** Ecuaciones de los modelos estructurales de tixotropía.

Los modelos de tixotropía pueden clasificarse en tres grupos, dependiendo de la magnitud  $M$  que utilizan: en primer lugar, aquellos que utilizan una descripción muy general

de la microestructura, dándole un valor numérico entre 0 y 1 a un parámetro escalar,  $\lambda$ . En segundo lugar, aquellos en los que  $M$  es directamente la magnitud física que representa, como, por ejemplo, el número de enlaces o el tamaño de los agregados, y en tercer lugar aquellos que utilizan directamente la relación entre la viscosidad y el tiempo como base del modelo. Mención aparte merecen los modelos viscoelásticos, llamados por algunos autores “tixoelásticos”, que se basan en la introducción de ecuaciones que permitan el cambio de estructura en las ecuaciones de viscoelasticidad lineal, dando lugar a expresiones para describir la viscoelasticidad no lineal. A continuación se describen estos tipos de modelos.

a) *Modelos basados en una medida indirecta de la microestructura*

Muchos autores han desarrollado teorías matemáticas de tixotropía mediante la utilización de un parámetro escalar  $\lambda$ , que varía entre 0 y 1, para describir la microestructura. Cuando la estructura está completamente formada  $\lambda$  es igual a 1. Cuando está completamente destruida,  $\lambda$  es igual a 0. Entonces la tixotropía es introducida mediante la derivada respecto al tiempo de  $\lambda$ ,  $d\lambda/dt$ , que es igual a la suma de los términos de construcción y destrucción. La descripción más general de la velocidad de destrucción debida al gradiente se obtiene mediante el producto del nivel de estructura por el gradiente elevado a una potencia, y la velocidad de construcción, como proporcional a la diferencia entre la estructura actual y su valor máximo 1, es decir,  $(1-\lambda)$ , elevado a otra potencia. En consecuencia, se obtiene como ecuación cinética:

$$\frac{d\lambda}{dt} = g(\dot{\gamma}, \lambda) = a(1-\lambda)^b \dot{\gamma}^e - c\lambda \dot{\gamma}^d \quad (\text{Ec. 2. 1. 9})$$

donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  y  $e$  son constantes. Como en general la construcción no depende del gradiente,  $e$  suele ser igual a 0. Si la ecuación da un resultado negativo, se está produciendo ruptura de estructura hacia el equilibrio. Si es positivo, se está construyendo estructura. En el equilibrio se igualan el término de construcción y el de destrucción.

Uno de los primeros autores en utilizar esta expresión fue **Moore (1959)**, si bien lo hizo en la forma más simple, siendo  $b = d = 1$  y  $e = 0$ . Más tarde, **Cheng y Evans (1965)** utilizaron esta ecuación suponiendo  $b = 1$  y  $e = 0$ , pero permitiendo que  $d$  fuera diferente de la unidad. El modelo más general, propuesto por **Mewis (1979)**, que permite a todas las potencias tomar valores no unitarios (siendo  $e = 0$ ), fue utilizado años más tarde por el grupo de Lapasin [**Alessandrini (1982)**].

El siguiente paso para este grupo de modelos es relacionar la estructura  $\lambda$  con el esfuerzo o la viscosidad mediante la ecuación constitutiva o de estado. Esto se ha hecho de diferentes maneras. Por ejemplo, **Baravian et al. (1996)** proponen que la relación entre la viscosidad y el parámetro estructural  $\lambda$  sigue la ecuación:

$$\eta(\sigma, t) = \eta(\lambda) = \frac{\eta_\infty}{(1 - K\lambda)^2} \quad K = 1 - \left( \frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2. 1. 10})$$

Otro ejemplo es la ecuación propuesta por **Tiu y Boger (1974)**, que utiliza como ecuación constitutiva:

$$\sqrt{\eta(\sigma, t)} = \sqrt{\eta(\lambda)} = \sqrt{\lambda} \cdot \frac{\sqrt{\sigma_0} + \sqrt{\eta_\infty} \cdot \sqrt{\dot{\gamma}}}{\sqrt{\dot{\gamma}}} \quad (\text{Ec. 2. 1. 11})$$

y como ecuación cinética de destrucción:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -c \cdot \dot{\gamma}^d \cdot (\lambda - \lambda_{equil})^n \quad (\text{Ec. 2. 1. 12})$$

Esta ecuación cinética fue también utilizada por **De Kee et al. (1983)**, que, sin embargo, utilizaron otra ecuación de estado, del tipo:

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \lambda \left( \sigma_0 + \dot{\gamma} \sum \eta_p e^{-t_p \dot{\gamma}} \right) \quad (\text{Ec. 2. 1. 13})$$

Como puede verse, las combinaciones de las distintas ecuaciones cinéticas y constitutivas dan lugar a los diferentes modelos de tixotropía incluidos en este primer grupo.

#### *b) Modelos basados en una medida directa de la microestructura*

En estos modelos,  $M$  es directamente la magnitud física que representa, y que cambia con el esfuerzo o gradiente. Por ejemplo, **Denny y Brodkey (1962)** utilizan como magnitud física el número de enlaces formados y rotos, de manera que se obtiene la ecuación cinética:

$$-\frac{dS}{dt} = k_1 S^n - k_2 R^m \quad (\text{Ec. 2. 1. 14})$$

siendo  $R$  y  $S$  la fracción de enlaces rotos y no rotos, respectivamente. A partir de aquí, mediante una ecuación constitutiva, es necesario relacionar el número de enlaces con la viscosidad. En este caso, ellos asumieron que la viscosidad es directamente proporcional al número de enlaces no destruidos,  $S$ . La constante  $k_2$  (de construcción) la consideraron independiente del gradiente, mientras que propusieron la ley de la potencia para relacionar  $k_1$  con el gradiente.

Otros autores utilizaron como magnitud física el número de partículas primarias o indivisibles por flóculo [Lapasin et al. (1996)], o el número promedio de enlaces por cadena [Cross (1965)], aunque este último no llegó a proponer una ecuación para describir la evolución de la viscosidad con el tiempo. La ecuación cinética propuesta por Cross es de la forma:

$$\frac{dN}{dt} = k_2 P - (k_0 + k_1 \dot{\gamma}^m) N \quad (\text{Ec. 2. 1. 15})$$

donde  $N$  es el promedio del número de enlaces por cadena,  $k_2$  es una constante dependiente del movimiento browniano,  $k_0$  y  $k_1$  son constantes que dependen del gradiente,  $P$  es el número de partículas simples o indivisibles por unidad de volumen y  $m$  es una constante menor que la unidad. En el equilibrio, cuando  $dN/dt = 0$ , se obtiene:

$$N_e = \frac{k_2 P}{k_0 \left( 1 + \frac{k_1}{k_2} \dot{\gamma}^m \right)} \quad (\text{Ec. 2. 1. 16})$$

Asumiendo que la viscosidad se puede calcular mediante la suma de la viscosidad a gradiente infinito,  $\eta_\infty$ , más una contribución a la viscosidad proporcional al número de enlaces  $N_e$ , Cross derivó la ecuación:

$$\frac{\eta_e - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_2} \dot{\gamma}^m} \quad (\text{Ec. 2. 1. 17})$$

que es análoga a la tabulada en la **Tabla 2. 1. II**. Cross pudo haber utilizado sus ecuaciones de no equilibrio y constitutiva para hallar un modelo de tixotropía, como otros hicieron más tarde.

---

c) *Modelos basados en la utilización directa de la viscosidad*

En estos modelos  $M$  es la viscosidad, que se relaciona directamente con el tiempo y el esfuerzo.

Por ejemplo, **Fredrickson (1970)** propuso una ecuación de cambio de la fluidez  $\varphi$  con el tiempo, siendo la fluidez el inverso de la viscosidad:

$$\frac{d\varphi}{dt} = k_1 \dot{\gamma}^2 \left( \frac{\varphi_\infty - \varphi}{\varphi} \right) - k_2 (\varphi - \varphi_0) \quad (\text{Ec. 2. 1. 18})$$

Si esta ecuación se utiliza para describir el estado estacionario ( $d\varphi/dt = 0$ ), se obtiene una ecuación similar a la de *Cross*, si la dependencia cuadrática con el gradiente se sustituye por una potencial.

**Mewis y Schryvers (1996)** propusieron un modelo que relaciona la velocidad de cambio de la viscosidad después de realizar un salto de gradiente (partiendo de un estado de equilibrio) con la diferencia entre la viscosidad actual y la viscosidad de equilibrio a ese nuevo gradiente,  $\eta_e$ , según la ecuación:

$$\frac{d\eta}{dt} = k[\eta_e(\dot{\gamma}) - \eta]^n \quad (\text{Ec. 2. 1. 19})$$

que, integrada, resulta:

$$\eta = \eta_e - (\eta_e - \eta_i) \left[ (n-1)kt(\eta_e - \eta_i)^{n-1} + 1 \right]^{1/(1-n)} \quad (\text{Ec. 2. 1. 20})$$

donde  $\eta_i$  es la viscosidad inicial, es decir, a tiempo cero, para el nuevo gradiente. Mewis y Schryvers asumieron para sus cálculos que la viscosidad en el instante inicial podía asimilarse a la viscosidad de equilibrio antes de cambiar el gradiente, que es de fácil medición, lo que equivale a admitir que la viscosidad es únicamente función de la estructura,  $\eta = f(\lambda)$ , y no del gradiente y la estructura,  $\eta = f(\lambda, \dot{\gamma})$ , es decir, que el sistema es esencialmente newtoniano entre el estado de equilibrio de partida y el estado inicial del nuevo gradiente. Esta asunción es razonable en determinadas condiciones, pero, como

Mewis ya había señalado en un trabajo previo, es estrictamente cierta sólo a gradientes elevados [Barnes (1997)].

d) *Modelos viscoelásticos*

Para estudiar la tixotropía de fluidos viscoelásticos, a veces se utilizan estos últimos modelos. Se basan en las ecuaciones de viscoelasticidad lineal (ej. de *Maxwell* o *Maxwell* generalizado, que se explicarán en el apartado siguiente), pero modificadas de modo que los parámetros determinantes de la viscoelasticidad no sean constantes, sino que puedan variar con el gradiente o el esfuerzo, dando lugar a modelos de viscoelasticidad no lineal (Quemada, 1999). Son modelos de este tipo los de **Acierno et al. (1976)**, **Shoong y Shen (1979)**, **Bautista et. al. (1999)** o **Quemada (1999)**.

2. 1. 3. Viscoelasticidad: viscoelasticidad lineal

Cuando un cuerpo es sometido a una fuerza externa, se pueden distinguir idealmente dos comportamientos extremos: comportamiento elástico y comportamiento viscoso.

El comportamiento elástico es propio de los sólidos puros, en los cuales la energía de deformación se recupera totalmente cuando desaparece la fuerza, recuperándose la forma original. Las propiedades mecánicas de los sólidos se describen mediante la ley de *Hooke*,

$$\sigma = G\gamma$$

de manera que el esfuerzo interno ( $\sigma$ ) es directamente proporcional a la deformación instantánea ( $\gamma$ ).  $G$  es la constante de proporcionalidad o la constante del muelle.

El comportamiento viscoso, en cambio, es típico de los fluidos puros, los cuales se deforman de modo no reversible, ya que la energía de deformación se disipa en forma de calor y no se recupera la forma original al desaparecer la fuerza. Los líquidos viscosos puros siguen la ley de *Newton* (**Ec. 2. 1. 5**), de forma que el esfuerzo interno es directamente proporcional al gradiente de deformación pero independiente de la deformación en sí.

En la práctica, la mayoría de los materiales tienen comportamiento intermedio entre estos dos extremos, de manera que disipan parte de la energía de deformación al fluir, mientras que almacenan otra parte, que se utiliza en recuperar parcialmente la forma original al desaparecer la fuerza externa. Estos materiales reciben el nombre de *viscoelásticos*.

El estudio de la viscoelasticidad implica relacionar el esfuerzo cortante, la deformación y el tiempo mediante una *ecuación reológica de estado*. En el caso de que tanto el esfuerzo como la deformación sean lo suficientemente pequeños como para que ambas magnitudes se puedan describir a lo largo del tiempo mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes, el material se encuentra dentro del rango de *viscoelasticidad lineal*. En este rango la relación entre el esfuerzo y la deformación sólo es función del tiempo o de la frecuencia, pero no depende de la magnitud del esfuerzo aplicado. En este caso particular, las ecuaciones de estado son relativamente sencillas. Ahora bien, si las deformaciones son grandes, de manera que la relación entre el esfuerzo cortante y la deformación depende de este esfuerzo, entonces el material tiene comportamiento viscoelástico no lineal y su ecuación de estado se complica.

El comportamiento viscoelástico lineal de un fluido puede relacionarse con su estructura. Por eso, el estudio de la viscoelasticidad lineal de los fluidos es de gran utilidad a la hora de conocer los mecanismos de espesamiento y la microestructura de los sistemas a nivel molecular.

### 2. 1. 3. 1. *Caracterización de los materiales viscoelásticos*

El comportamiento de los materiales depende de sus propiedades. Por ejemplo, la facilidad de aplicación de una pintura, la calidad del recubrimiento, etc., depende de cómo responde ésta a los esfuerzos a los que está sometida durante la aplicación y secado. Por eso es importante caracterizar la pintura para conocer sus prestaciones. Un material quedará completamente caracterizado reológicamente sólo cuando se analicen tanto sus respuestas viscosas como las elásticas.

Así como el comportamiento viscoso se puede describir normalmente mediante unos pocos parámetros, describir la viscoelasticidad de un material es más complicado. Por ello, normalmente en este caso se utilizan funciones dependientes de algún modo con el tiempo.

Por otro lado, la respuesta de un material que es sometido a un esfuerzo puede depender de la magnitud del mismo, es decir que la respuesta puede no ser lineal. La enorme complejidad que se deriva de este hecho hace que normalmente la caracterización viscoelástica se lleve a cabo a esfuerzos o deformaciones lo suficientemente pequeños para no alterar la estructura del material y, por lo tanto, permanecer en el rango lineal.

Las funciones viscoelásticas que se utilizan dependen del sistema experimental del que se dispone. Los ensayos de caracterización viscoelástica más utilizados se describen a continuación.

#### *a) Ensayo de fluencia*

El ensayo de fluencia [**Ferry (1980)**] consiste en aplicar un esfuerzo cortante constante a un material inicialmente en reposo y medir cómo varía la deformación con el tiempo (**Fig. 2. 1. 10**).

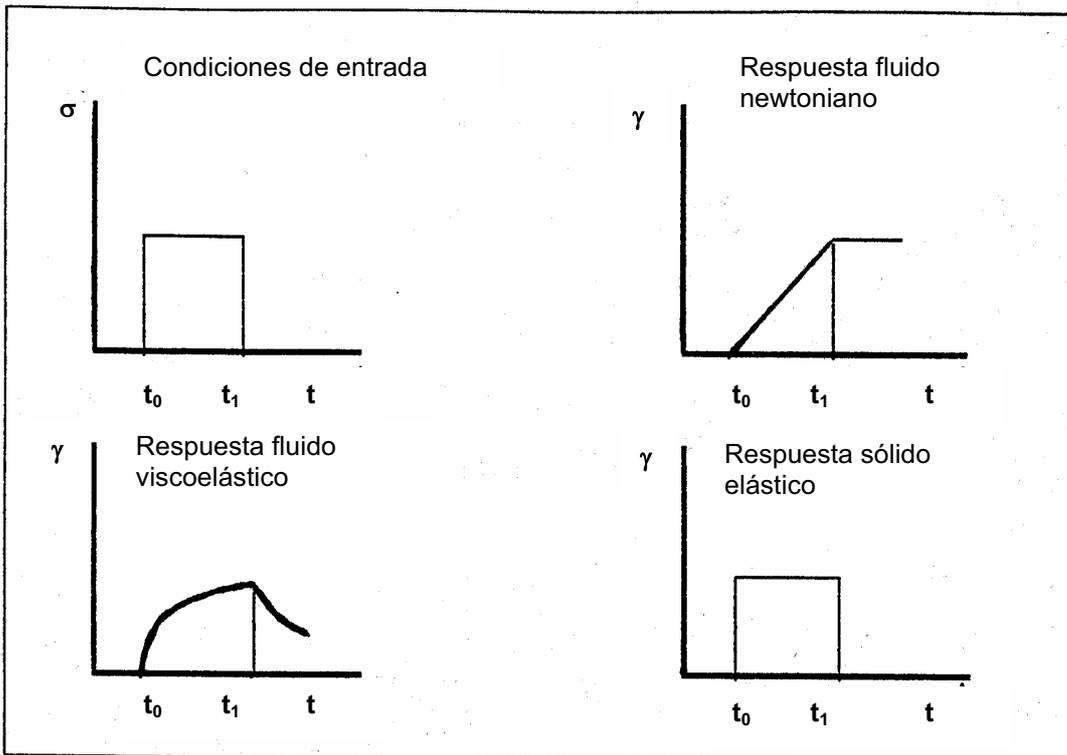


Figura 2. 1. 10. Ensayo de fluencia.

Para ello debe utilizarse un reómetro de esfuerzo controlado. El esfuerzo debe ser lo suficientemente pequeño para asegurar que la respuesta sea lineal, pero la respuesta debe estar dentro del rango de deformaciones que se pueda medir. La función viscoelástica obtenida en este ensayo es la capacitancia  $J(t)$ , que se define como el cociente entre la deformación  $\gamma(t)$  y el esfuerzo  $\sigma$ .

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (\text{Ec. 2. 1. 22})$$

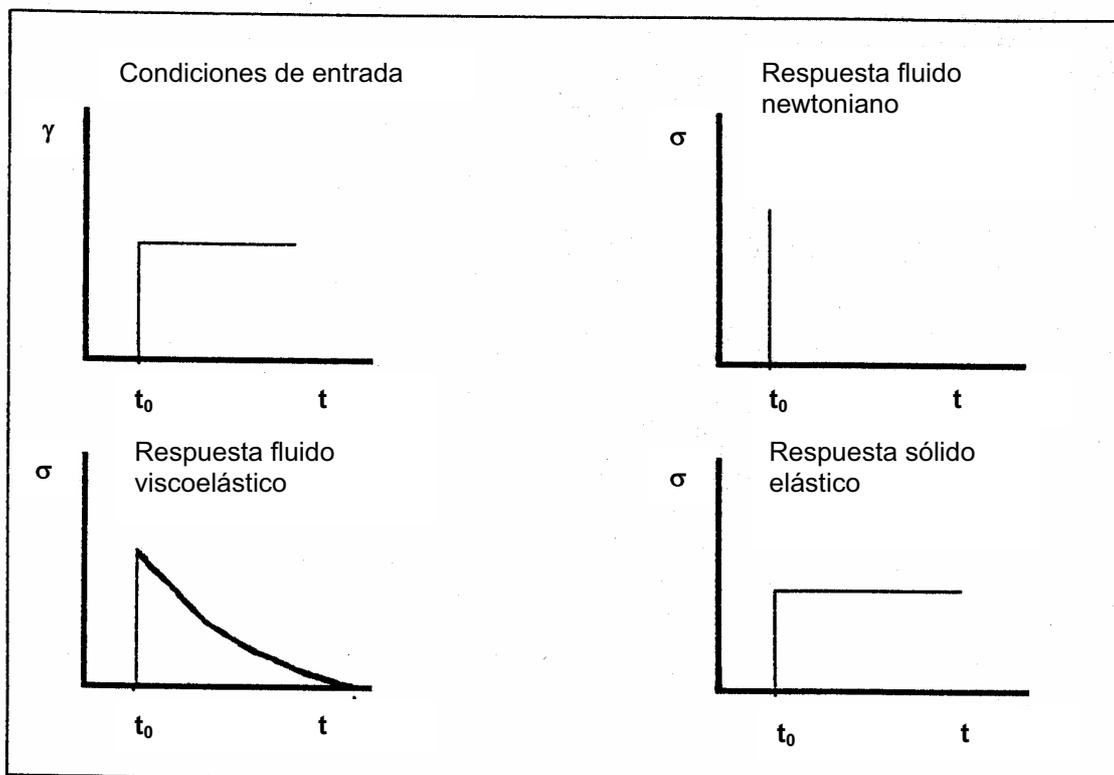
Es sencillo ver qué forma tendría esta función para los comportamientos extremos. Un sólido elástico alcanzaría una capacitancia de equilibrio  $J_e$  constante con el tiempo. Para un fluido viscoso puro, la deformación aumentaría linealmente con el tiempo ( $t$ ) y, por tanto, también la capacitancia, según la expresión:

$$J(t) = \frac{t}{\eta} \quad (\text{Ec. 2. 1. 23})$$

Los materiales viscoelásticos presentarán un comportamiento intermedio entre estos dos extremos.

b) *Ensayo de relajación del esfuerzo*

Este ensayo consiste en aplicar una deformación de forma rápida (que pueda considerarse instantánea), como función escalón, y medir la variación del esfuerzo cortante con el tiempo (**Fig. 2. 1. 11**).



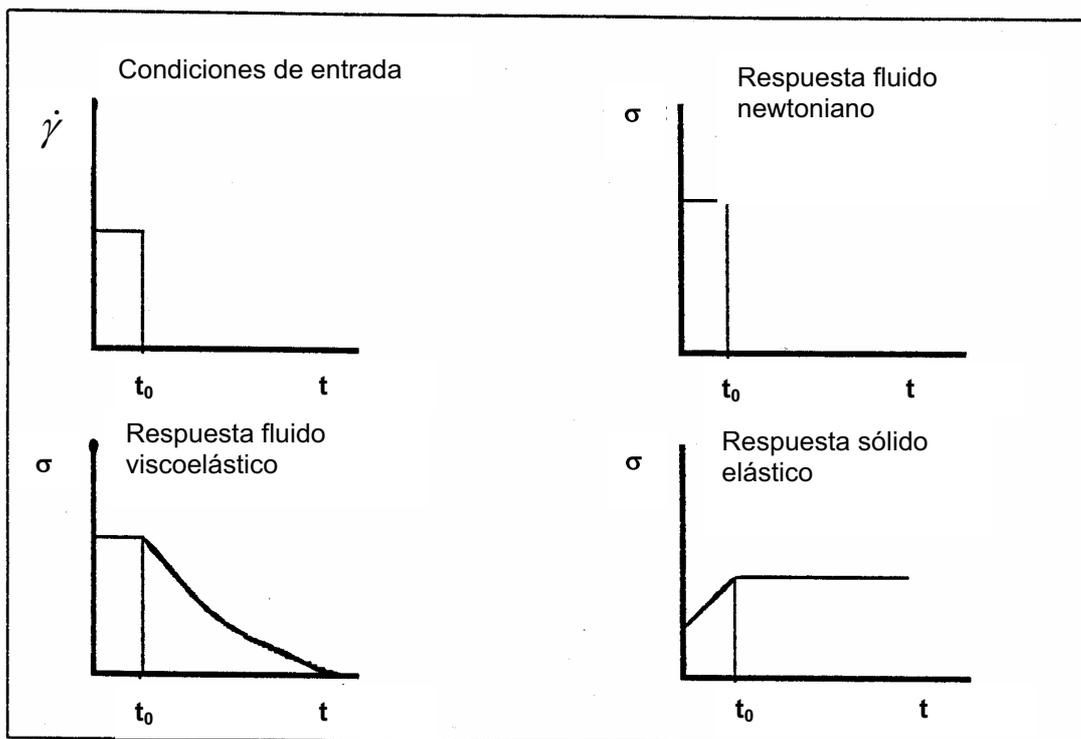
**Figura 2. 1. 11.** *Ensayo de relajación del esfuerzo.*

En este ensayo se obtiene el módulo de relajación  $G(t)$ , que se define como:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma} \quad (\text{Ec. 2. 1. 24})$$

Con este tipo de ensayo también es sencillo determinar el resultado que se obtendrá para comportamientos extremos. En el caso de un sólido elástico, para mantener una deformación determinada se requiere un esfuerzo cortante constante y, por tanto,  $G(t)$  no varía con el tiempo. Un fluido viscoso puro se relaja instantáneamente y el esfuerzo resultante es, por tanto, una función impulso que es distinta de cero únicamente en el momento inicial, lo mismo que  $G(t)$ . Igual que en el caso anterior, para un fluido viscoelástico la situación es intermedia, y el módulo de relajación disminuye progresivamente con el tiempo, pudiendo adquirir un valor de equilibrio igual o distinto de cero según el tipo de fluido ensayado. La deformación aplicada debe ser pequeña para asegurar que se está midiendo dentro del rango de viscoelasticidad lineal.

c) *Ensayo de relajación del esfuerzo después de cese de flujo estacionario*



**Figura 2. 1. 12.** *Ensayo de relajación del esfuerzo después de cese de flujo estacionario.*

El reómetro necesario para realizar el ensayo anterior, capaz de fijar y mantener deformaciones constantes, puede no estar disponible. Una aproximación a este ensayo se puede efectuar con reómetros de velocidad de deformación controlada. El ensayo consiste en fijar una velocidad de deformación lo más pequeña posible para garantizar comportamiento lineal. Una vez se ha llegado a un esfuerzo estacionario, el flujo es bruscamente interrumpido. A partir de este instante, se mide la variación del esfuerzo con el

tiempo. En consecuencia, el esfuerzo caerá instantáneamente a cero para un fluido newtoniano y disminuirá gradualmente con el tiempo para un fluido viscoelástico, de forma más rápida si su comportamiento es más cercano al de un fluido viscoso, y más lenta si se aproxima a un comportamiento elástico (**Fig. 2. 1. 12**).

#### d) Ensayos oscilatorios

Como alternativa o complemento de los experimentos anteriores, llamados transitorios (no periódicos) y para proporcionar información correspondiente a tiempos muy cortos, el esfuerzo o la deformación pueden variarse periódicamente, normalmente siguiendo una función sinusoidal a una determinada frecuencia  $\omega$ . Un experimento oscilatorio a frecuencia  $\omega$  es cualitativamente equivalente a un experimento transitorio de tiempo  $t=1/\omega$ . La deformación o el esfuerzo aplicado debe ser de pequeña amplitud para mantenerse en el rango de respuestas lineales. Por ejemplo, se puede aplicar una deformación que siga la función:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Ec. 2. 1. 25})$$

donde  $\gamma_0$  es la amplitud y  $\omega$  es la frecuencia de oscilación. Lo que se mide es el esfuerzo cortante necesario para mantener esta deformación y su variación con la frecuencia. En el caso de un sólido elástico, el esfuerzo cortante será máximo cuando la deformación sea máxima, es decir, cuando  $\text{sen}(\omega t)=1$  y, por tanto,  $\omega t$  sea un número impar de veces  $\pi/2$ . Por tanto, la respuesta del material estará en fase con la perturbación aplicada:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Ec. 2. 1. 26})$$

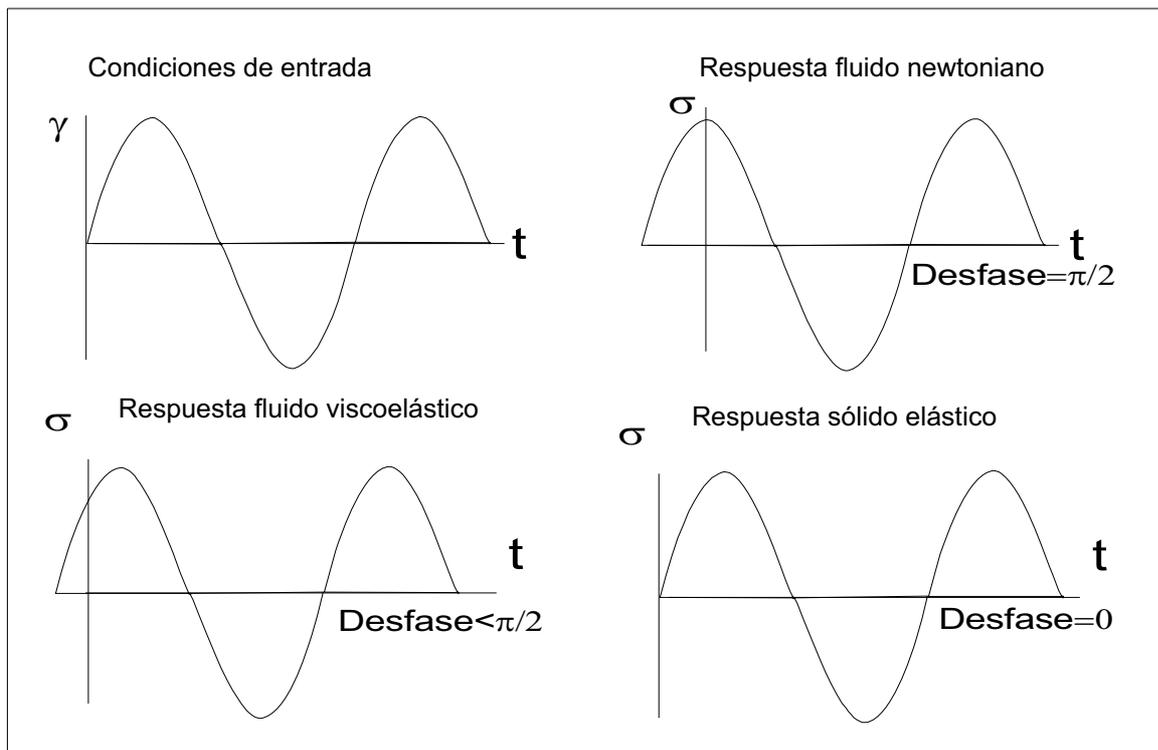
Si el material es viscoso puro, el esfuerzo cortante será máximo cuando sea máxima la velocidad de deformación, que, al ser la derivada de la deformación respecto al tiempo, viene dada por la expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \text{cos}(\omega t) \quad (\text{Ec. 2. 1. 27})$$

Es decir que sigue la función:

$$\sigma = \sigma_0 \text{cos}(\omega t) = \sigma_0 \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

En estas ecuaciones se puede observar que en el caso de un sólido elástico el esfuerzo cortante está en fase con la deformación, mientras que para un líquido viscoso existe un desfase de  $\pi/2$  radianes. Por lo tanto, un fluido viscoelástico presentará un desfase entre 0 y  $\pi/2$ , que indicará la relación entre elasticidad y viscosidad, y dependerá de la frecuencia de oscilación. Por ejemplo, a frecuencias muy altas, correspondientes a tiempos muy cortos, el material no tiene tiempo de relajarse y su comportamiento se acerca al de un sólido elástico, con ángulo de desfase pequeño. Por el contrario, a frecuencias bajas, el material tiene tiempo de relajarse y fluir y, por tanto, su comportamiento es más viscoso, lo que implica un ángulo de desfase mayor (**Fig. 2. 1. 13**).



**Figura 2. 1. 13.** Ensayo oscilatorio.

Si  $\delta$  es el ángulo de desfase, que depende de  $\omega$ , y se tiene en cuenta que  $\sigma_0$  es proporcional a  $\gamma_0$  y también depende de  $\omega$ , se puede expresar  $\sigma$  como:

$$\sigma = G^* \gamma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{Ec. 2. 1. 29})$$

donde  $G^*$  es la constante de proporcionalidad entre las amplitudes del esfuerzo y la deformación, y se denomina módulo complejo. Sin embargo, normalmente se utilizan más los módulos de almacenamiento  $G'$  y de pérdidas  $G''$  dados por las expresiones:

$$G' = G^* \cos \delta \quad (\text{Ec. 2. 1. 30})$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (\text{Ec. 2. 1. 31})$$

$G'$  y  $G''$  se relacionan, por tanto, con el esfuerzo cortante, mediante la ecuación:

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{Ec. 2. 1. 32})$$

Estas funciones presentan la ventaja de tener sentido físico. Así, el módulo de almacenamiento,  $G'$ , está relacionado con la respuesta  $\sigma$  en fase con  $\gamma$  y, por tanto, con la parte de energía que queda almacenada y puede recuperarse. Es decir, es una medida de la elasticidad. El módulo de pérdidas,  $G''$ , indica la parte de  $\sigma$  desfasada  $\pi/2$  radianes respecto a  $\gamma$  y está relacionado con la energía que se disipa. Es, por tanto, una medida del carácter viscoso del material.

$G^*$  se puede expresar en función de  $G'$  y  $G''$  como sigue:

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Ec. 2. 1. 33})$$

El esfuerzo cortante también se puede expresar en función de la velocidad de deformación. Para ello debe definirse una viscosidad compleja como:

$$\eta^* = \frac{\sigma(\omega t)}{\dot{\gamma}(\omega t)} = \eta' - i\eta'' \quad (\text{Ec. 2. 1. 34})$$

Expresión en la cual  $\eta'$  y  $\eta''$  vienen definidas por:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{Ec. 2. 1. 35})$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (\text{Ec. 2. 1. 36})$$

---

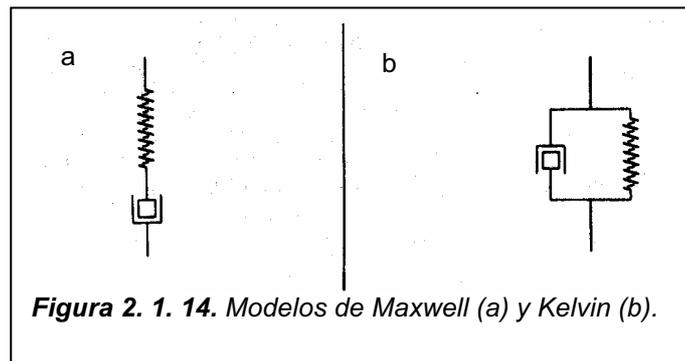
Estas funciones dan también una idea del carácter viscoso y elástico del material y, al igual que  $G'$  y  $G''$ , dependen de la frecuencia.

### 2. 1. 3. 2. Análogos mecánicos de los materiales viscoelásticos

Los ensayos viscoelásticos reseñados en el apartado anterior sirven, en principio, para propósitos comparativos, es decir, para comparar dos materiales y decidir cuál es más elástico o más viscoso. Sin embargo, la relación entre las diferentes funciones no es inmediata, y deberían realizarse todos los ensayos para conocerlas todas. Para evitar esto, es importante la postulación de modelos mecánicos que representen el comportamiento del material y permitan relacionar las diferentes funciones viscoelásticas mediante un tratamiento matemático sencillo. De este modo, es posible reducir los valores de las diferentes funciones y su variación con el tiempo o la frecuencia a unos pocos parámetros capaces de describir el comportamiento del material. En este apartado se verán algunos de estos modelos.

#### a) Modelo de Maxwell y modelo de Kelvin

Un material elástico puro puede ser representado por un muelle que siga la ley de *Hooke*, según la **Ec. 2. 1. 21**. Un material viscoso puro se puede describir, análogamente, por un amortiguador que siga la ley de *Newton* (**Ec. 2. 1. 5**). Por tanto, un material viscoelástico debería poder ser representado por una combinación de amortiguadores y muelles situados apropiadamente en serie y/o en paralelo [**Ferry (1980)**]. Las combinaciones más simples comúnmente utilizadas son las de un muelle y un amortiguador en serie (modelo de *Maxwell*) o en paralelo (modelo de *Kelvin*), representados en la **Fig. 2. 1. 14**. En general, el modelo de *Maxwell* se utiliza para describir el comportamiento de los líquidos viscoelásticos, mientras que el modelo de *Kelvin* se ajusta mejor a sólidos viscoelásticos.



Para el modelo de *Maxwell*, la deformación total será la suma de las deformaciones de los elementos muelle y amortiguador colocados en serie. Si esto se expresa de modo diferencial se obtiene para la velocidad de deformación la expresión:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{Ec. 2. 1. 37})$$

Si se aplica esta ecuación a los diferentes ensayos de viscoelasticidad descritos, y se define como tiempo de relajación la variable  $\lambda = \eta/G$ , que tiene unidades de tiempo, e indica el tiempo que tarda un material en adaptarse al flujo, se obtiene:

$$J(t) = \frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} \quad (\text{Ec. 2. 1. 38})$$

$$G(t) = G e^{-t/\lambda} \quad (\text{Ec. 2.1. 39})$$

$$G'(\omega) = \frac{G(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (\text{Ec. 2. 1. 40})$$

$$G''(\omega) = \frac{G\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (\text{Ec. 2. 1. 41})$$

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (\text{Ec. 2. 1. 42})$$

Por tanto, para describir el comportamiento viscoelástico de un fluido de *Maxwell*, basta conocer dos parámetros, correspondientes a los análogos mecánicos utilizados, esto es, la

constante del muelle  $G$  y la viscosidad del amortiguador  $\eta$ , o bien  $G$  y el tiempo de relajación  $\lambda$ . Es importante destacar que las curvas  $G'$  y  $G''$  se hacen iguales cuando la frecuencia de ensayo tiene el mismo valor que el tiempo de relajación (**Ecs. 2. 1. 40 y 2. 1. 41**). Si se extraen logaritmos de estas ecuaciones, se observa que a frecuencias bajas la pendiente de  $\log G'$  vs.  $\log \omega$  es igual a 2, y la de  $\log G''$  vs.  $\log \omega$  es 1. A frecuencias menores de  $1/\lambda$ ,  $G'$  es menor que  $G''$ , y se hacen iguales cuando  $\omega = 1/\lambda$ . Por consiguiente, en un fluido de *Maxwell* el inverso de la frecuencia de cruce de estas dos funciones indica el tiempo de relajación.

En el caso del modelo de *Kelvin*, en el que el muelle y el amortiguador están situados en paralelo, la deformación total es igual a la deformación de cada elemento individual, mientras que el esfuerzo total es la suma de cada uno de los dos esfuerzos. La ecuación resultante es:

$$\sigma = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 2. 1. 43})$$

De este modo, las funciones obtenidas en los diferentes ensayos siguen las ecuaciones:

$$J(t) = \frac{1}{G} \left( 1 - e^{-t/\lambda} \right) \quad (\text{Ec. 2. 1. 44})$$

$$G(t) = G \quad (\text{Ec. 2. 1. 45})$$

$$G(\omega) = G \quad (\text{Ec. 2. 1. 46})$$

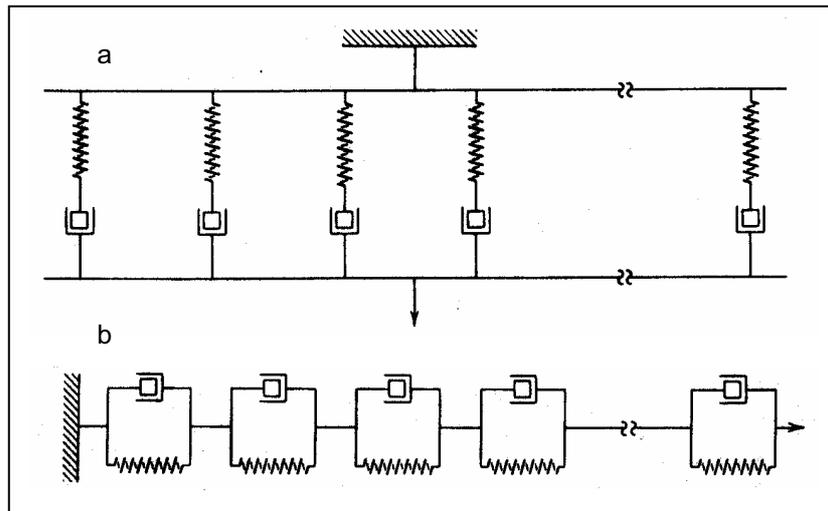
$$G''(\omega) = G \omega \lambda = \omega \eta \quad (\text{Ec. 2. 1. 47})$$

$$\eta'(\omega) = \eta \quad (\text{Ec. 2. 1. 48})$$

Igualmente, basta conocer dos parámetros, normalmente  $G$  y  $\eta$  o  $G$  y  $\lambda$ , para tener caracterizada la viscoelasticidad lineal de un fluido de *Kelvin*.

#### b) Modelos generalizados

Los modelos sencillos de dos elementos no siempre describen las funciones obtenidas experimentalmente. En general deben utilizarse modelos más complejos, resultantes de la combinación de varios muelles y amortiguadores en serie y/o paralelo. Es bastante usual utilizar varios elementos de *Maxwell* conectados en paralelo o de *Kelvin* conectados en serie. De aquí surgen los modelos generalizados que se muestran en la **Fig. 2. 1. 15**.



**Figura 2. 1. 15.** Modelo de *Maxwell* generalizado (a) y *Kelvin* generalizado (b).

El modelo de *Maxwell* generalizado es ampliamente utilizado para describir el comportamiento de líquidos viscoelásticos. Consiste en un número  $n$  de elementos de *Maxwell* conectados en paralelo. A cada muelle individual se le asigna una constante  $G_i$  equivalente a su módulo elástico, y cada amortiguador presenta una resistencia debida a la fricción equiparable a su contribución a la viscosidad,  $\eta_i$ . El cociente  $\eta_i/G_i$  es el tiempo de relajación individual,  $\lambda_i$ . La respuesta global del sistema será la resultante de la contribución de cada uno de los elementos individuales [Mackley et al. (1994)]. Así, las Ecs. 2. 1. 39 a 2. 1. 42 se transforman en sumatorios, según:

$$G(t) = \sum_i G_i e^{-t/\lambda_i} \tag{Ec. 2. 1. 49}$$

$$G'(\omega) = \sum_i \frac{G_i (\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \tag{Ec. 2. 1. 50}$$

$$G''(\omega) = \sum_i \frac{G_i \lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \tag{Ec. 2. 1. 51}$$

$$\eta'(\omega) = \sum_i \frac{G_i \lambda_i}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (\text{Ec. 2. 1. 52})$$

La función  $J(t)$  para un modelo de *Maxwell* generalizado también podría calcularse, pero la expresión resultante sería más compleja, ya que en este caso no se trataría de un simple sumatorio. Por eso, esta función se utiliza más comúnmente al aplicar el modelo de *Kelvin* generalizado, con lo que se obtiene la expresión:

$$J(t) = \sum_i J_i \left( 1 - e^{-t/\lambda_i} \right) + \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{Ec. 2. 1. 53})$$

Siendo  $J_i=1/G_i$ . El término  $t/\eta_0$  se ha añadido para permitir aplicar el modelo a líquidos viscoelásticos, los cuales, a diferencia de los sólidos viscoelásticos, se siguen deformando a tiempos elevados, cosa que matemáticamente no permite el término del sumatorio del modelo de *Kelvin*, ya que se hace cero a tiempo infinito.

Para caracterizar la viscoelasticidad de un fluido cuyo comportamiento siga el de un modelo de *Maxwell* o de *Kelvin* generalizado, deben conocerse las constantes  $G_i$ ,  $\lambda_i$  (o  $\eta_i$ ) de todos los elementos simples. El conjunto de pares de valores  $(G_i, \lambda_i)$  se conoce como *distribución de tiempos de relajación*. El conjunto de pares  $(J_i, \lambda_i)$  es la *distribución de tiempos de retardo*. Si el número de elementos de *Maxwell* se hace infinito y las funciones anteriores se expresan de forma continua, los sumatorios se transforman en integrales. En este caso, siendo  $H(\ln \lambda)$  el *espectro de tiempos de relajación*, se obtiene:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \lambda) e^{-t/\lambda} d \ln \lambda \quad (\text{Ec. 2. 1. 54})$$

$$G' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \lambda) \frac{(\omega \lambda)^2}{1 + (\omega \lambda)^2} d \ln \lambda \quad (\text{Ec. 2. 1. 55})$$

$$G'' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \lambda) \frac{\omega \lambda}{1 + (\omega \lambda)^2} d \ln \lambda \quad (\text{Ec. 2. 1. 56})$$

$$\eta' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \lambda) \frac{\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} d \ln \lambda \quad (\text{Ec. 2. 1. 57})$$

De forma análoga, la **Ec. 2. 1. 53** se puede expresar de forma continua, siendo  $L(\ln \lambda)$  el espectro de tiempos de retardo:

$$J(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\ln \lambda) \left(1 - e^{-t/\lambda}\right) d \ln \lambda + \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{Ec. 2. 1. 58})$$

En los límites de frecuencia, se puede hallar el *módulo de Plateau* como el límite del módulo de almacenamiento  $G'$  cuando la frecuencia tiende a infinito, o cuando  $G'$  tiende a aplanarse y adquirir un valor constante. Este módulo de almacenamiento a frecuencia infinita,  $G_\infty$ , es un parámetro importante, porque se corresponde con la constante del muelle en un modelo de *Maxwell* o con la suma de las constantes  $G_i$  para un modelo de *Maxwell* generalizado, como se deriva de calcular el límite a frecuencia infinita en las **Ecs. 2. 1. 40** y **2. 1. 50**. La viscosidad a gradiente cero  $\eta_0$ , correspondiente a la viscosidad del fluido cuando está sometido a esfuerzos muy bajos, se asimila de forma análoga a  $\eta'$  a frecuencias muy bajas. Las ecuaciones resultantes se muestran a continuación.

$$G_\infty = G' \Big|_{\omega \rightarrow \infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \lambda) d(\ln \lambda) \quad (\text{Ec. 2. 1. 59})$$

$$\eta_0 = \eta' \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda H(\ln \lambda) d(\ln \lambda) \quad (\text{Ec. 2. 1. 60})$$

### 2. 1. 3. 3. Espectro de tiempos de relajación

Como se ha visto en el apartado anterior, si se conoce el espectro de tiempos de relajación se pueden obtener todas las funciones viscoelásticas utilizadas en los diferentes tipos de ensayos. Por ello, es la función que define de forma más general la viscoelasticidad lineal de un material. Además el espectro de tiempos de relajación está relacionado con la microestructura del sistema. Esto hace que sea importante su determinación.

El espectro de tiempos de relajación no se puede hallar de forma directa, sino que se ha de calcular a partir de funciones viscoelásticas obtenidas mediante los ensayos descritos en puntos anteriores. Para calcular el espectro es necesario invertir las Ecs. 2. 1. 54 a 2. 1. 57, lo que da lugar a un problema inestable, ya que puede haber varias soluciones que ajusten las ecuaciones. Las ecuaciones con este tipo de problemas son denominadas "ill-posed" en la literatura [Honerkamp et al. (1989)]. Los resultados del cálculo numérico de la inversión de la integral dependen fuertemente de los tiempos de relajación elegidos y del número de intervalos utilizados. Se pueden obtener incluso valores negativos de  $H(\ln\lambda)$ , algo que, evidentemente, es físicamente imposible. Esto es lo que sucede cuando se intenta hallar el espectro mediante el *método de regresión lineal*, que se basa en minimizar la suma del cuadrado de los errores obtenidos de comparar para cada frecuencia la variable viscoelástica obtenida experimentalmente con aquella hallada mediante el espectro. Por iteración se obtiene el conjunto de pares de valores que hace mínimo este error.

El *método de regularización de Tikhonov* introduce algunas modificaciones en la regresión lineal para solucionar los problemas que ésta presenta [Honerkamp et al. (1989)]. En la actualidad se han comercializado programas informáticos que permiten aplicar esta metodología.

Hay otros métodos de aproximación, que relacionan el espectro de tiempos de relajación con las funciones viscoelásticas o sus sucesivas derivadas, dependiendo de si las aproximaciones son de orden cero, orden 1, orden 2, etc. La aproximación de orden cero es la más sencilla, y relaciona el espectro de tiempos directamente con  $G''$ :

$$H(\ln \lambda) = \frac{2}{\pi} G''(\omega) \Big|_{\omega=1/\lambda} \quad (\text{Ec. 2. 1. 61})$$

Esta aproximación simple no suele ser suficiente. Existen aproximaciones alternativas [Ferry (1980)], como la de *Williams y Ferry*, que utiliza la primera derivada. *Schwarzl y Staverman* usan aproximaciones de segundo orden, mientras que *Tschoegl* propone aproximaciones de orden 2 y 3. Estos métodos se han de aplicar con mucho cuidado. Mientras algunos presentan discontinuidades en los máximos o mínimos de  $H(\lambda)$ , y son poco fiables alrededor de estos puntos, otros, válidos en estas zonas, fallan, sin embargo, en las zonas más planas del espectro. Una forma aceptada de comprobación de la fiabilidad del método es hallar el espectro a partir de dos funciones viscoelásticas obtenidas experimentalmente, por ejemplo el módulo de almacenamiento  $G'$  y el módulo de pérdidas

$G''$ . Se considera que el método es bueno si los dos espectros hallados son similares, dentro de un error.

Existen otros métodos que permiten resolver las ecuaciones integrales basándose en aplicar diferentes restricciones a la solución. Entre ellos está el *método de la máxima entropía*, el cual establece que la solución más probable es aquella para la cual la entropía ( $-\sum G_i \log G_i$ ) es máxima.

Todos estos métodos se utilizan para obtener un espectro discreto. Por medio de ellos se obtiene un conjunto de pares de valores  $(G_i, \lambda_i)$ , y es necesario todo el conjunto de parámetros para describir el comportamiento viscoelástico de un material.

#### 2. 1. 3. 4. Principio de superposición temperatura-tiempo

Este principio está basado en la dependencia que presentan las funciones viscoelásticas con la temperatura y se aplica para obtener información reológica en rangos de frecuencia que no son accesibles, bien porque se encuentran fuera de los límites operacionales del sistema de medida utilizado, bien porque consumen un tiempo demasiado elevado. Por tanto, este principio permite "reducir" los datos obtenidos para una función viscoelástica a diferentes temperaturas  $T$  a una temperatura de referencia  $T_0$ , escogida arbitrariamente dentro del rango de temperaturas experimentales. Este método fue ideado por *M. L. Williams, R. F. Landel y J. D. Ferry* y, pese a ser un método básicamente empírico, está basado en las teorías moleculares. Se basa en el principio de que todos los tiempos de relajación del espectro presentan la misma dependencia con la temperatura, si el material no experimenta ningún cambio de fase dentro del rango de temperaturas considerado, de forma que:

$$\lambda_T = a_T \lambda_{T_0} \quad (\text{Ec. 2. 1. 62})$$

donde  $\lambda$  es el tiempo de relajación y los subíndices  $T$  la temperatura de trabajo y  $T_0$  la temperatura de referencia. El parámetro  $a_T$  es el factor de desplazamiento horizontal, como puede verse en la ecuación anterior reescrita en términos de frecuencia:

$$\omega_{T_0} = a_T \omega_T \quad (\text{Ec. 2. 1. 63})$$

---

A partir de esta función, se puede afirmar que cualquier función viscoelástica a una frecuencia  $\omega$  y una temperatura  $T$  es equivalente a la misma función viscoelástica medida a una frecuencia  $\omega a_T$  y una temperatura  $T_0$ . A parte del desplazamiento horizontal, normalmente se requiere también un desplazamiento vertical de las curvas viscoelásticas. El factor de desplazamiento vertical adopta una u otra forma dependiendo de la función viscoelástica a la cual se aplique.

Representando de este modo las funciones viscoelásticas desplazadas verticalmente frente a  $\omega a_T$ , se obtiene una única curva, llamada *curva maestra*, que combina medidas a diferentes temperaturas y reduce los resultados a una única temperatura  $T_0$ .

## **2. 2. Pinturas al agua**

En este apartado se justificará el esfuerzo realizado en los últimos años para sustituir los disolventes orgánicos de las pinturas por agua. Seguidamente, se hará también una breve reseña de las principales formulaciones de este tipo de pinturas. Finalmente, se explicarán los tipos de modificadores reológicos utilizados para darles las características reológicas deseadas.

### **2. 2. 1. Ventajas e inconvenientes de las pinturas en base acuosa**

La preocupación cada vez mayor por el medio ambiente y la prevención de riesgos **[Fortuny (1991)]** ha llevado al desarrollo de pinturas con bajo contenido en disolventes orgánicos, como las pinturas con alto contenido en sólidos, las pinturas en polvo o las pinturas en base acuosa. Estas últimas han llegado a sustituir en muchos ámbitos a las pinturas en base disolvente, debido a que presentan una serie de ventajas sobre ellas. Las principales se reseñan a continuación **[Cuenca (1993)]**:

*a) Reducción del impacto ambiental*

Las pinturas al agua utilizan mínimas cantidades de disolventes. En consecuencia, tanto en la fase de fabricación, como en la de aplicación y de secado, la emisión de disolventes contaminantes a la atmósfera se reduce considerablemente.

Además, es sabido que en el proceso de formación de niebla contaminante (*smog*) está implicada la cantidad de disolvente orgánico presente en la atmósfera, sustancia que contienen las pinturas tradicionales, y que debe evaporarse y pasar a la atmósfera cuando éstas se secan. Por tanto, resulta claro que con la sustitución de las pinturas al disolvente por pinturas al agua se puede reducir este fenómeno.

*b) Cumplimiento de leyes y normativas*

En los últimos años la legislación medioambiental está siendo cada vez más restrictiva, de manera que, especialmente en países de la U.E., han surgido diversas normativas que limitan la cantidad de disolvente orgánico emitido diariamente en las instalaciones de pintado. Este límite de emisión puede seguir reduciéndose en los próximos años, de manera que las pinturas al disolvente podrían presentar serios problemas legales, que se evitarían al utilizar pinturas en base acuosa.

*c) Eliminación de riesgos de incendio y explosión*

Los vapores de los disolventes son susceptibles de formar, en determinadas condiciones de concentración y temperatura, mezclas explosivas con el aire, lo cual hace peligroso su uso en espacios cerrados. En consecuencia, se debe disponer de una ventilación adecuada, para evitar riesgos de intoxicación y explosión.

---

Al trabajar con pinturas al agua se eliminan estos riesgos derivados de la presencia de compuestos orgánicos volátiles de bajo punto de inflamación, tanto en la fabricación como en el transporte y la aplicación de las pinturas.

*d) Reducción de costes*

Al disminuir el riesgo de incendio se reduce el coste de las instalaciones contra incendio. También bajan las primas de seguros tanto en planta como en el transporte de las pinturas.

*e) Menor toxicidad*

Los disolventes de las pinturas poseen una toxicidad más o menos elevada, tanto en estado líquido (contacto con la piel, ojos, etc.), como en estado gaseoso (inhalación). Por tanto, al sustituir los disolventes por agua la toxicidad de las pinturas se ve drásticamente reducida.

*f) Facilidad de limpieza*

La limpieza, tanto de útiles como de manos y cara, se realiza mediante agua y, por lo tanto, se eliminan los disolventes de limpieza, como acetona, acetatos, tolueno..., que además pueden dañar la piel cuando están en contacto con ella. Con ello también se reduce el impacto ambiental de la operación de limpieza.

*g) Economía de uso*

El disolvente usado para poner a viscosidad de aplicación estas pinturas es agua, que es más barata y está disponible en todas partes. Por tanto, se elimina el alto consumo de disolventes de aplicación, así como el disponer de los *stocks* pertinentes.

*h) Normal coste de instalaciones*

Generalmente, las pinturas al agua se pueden aplicar por los mismos métodos que las convencionales. Por lo tanto, no requieren costes adicionales excesivos para adaptar los

equipos existentes, ni instalaciones específicas, como ocurre con otro tipo de pinturas (por ejemplo, pinturas al polvo).

Hasta aquí se ha visto el gran número de ventajas que supondría el sustituir los disolventes de las pinturas por agua. Sin embargo, esto presenta una serie de inconvenientes que han de ser solventados para obtener una buena calidad del recubrimiento final, y que son:

*a) Calor de vaporización elevado*

El calor latente de vaporización del agua es muy elevado, comparado con el de los disolventes orgánicos utilizados en las pinturas convencionales, por lo cual la velocidad de evaporación y, por tanto, de secado, es mucho menor.

*b) Influencia de las condiciones ambientales*

La humedad y temperatura ambientales influyen directamente sobre la velocidad de secado de las pinturas al agua. Esto implica que el tiempo de secado de una pintura variará de un día a otro en función de la humedad relativa.

*c) Difícil mojado de algunas superficies*

Al tener el agua una tensión superficial elevada, comparada con otros disolventes, baña con dificultad superficies metálicas. Además, como tiene un carácter fuertemente polar, se adhiere con dificultad a superficies no polares, como el polipropileno. Esto implica que con frecuencia las superficies han de ser preparadas antes de la aplicación de la pintura.

Del balance de ventajas e inconvenientes se deriva que es fundamental un esfuerzo investigador en este campo para que los nuevos sistemas ofrezcan al menos unas prestaciones similares a las de los sistemas en base disolvente. Si no fuera así, cualquier ganancia perceptible en el aspecto ecológico sería eclipsada por la disminución del tiempo de vida del pintado o una mayor frecuencia en los repintados [Hofland (1995)].

2. 2. 2. Componentes de las pinturas en base acuosa

---

Básicamente, una pintura consta de una suspensión o disolución de una resina en un disolvente adecuado. En realidad, las pinturas en general son suspensiones en las cuales suele haber un gran número de componentes aparte de estos dos principales. De hecho, la fórmula de una pintura se caracteriza por la gran cantidad de compuestos que la constituyen. Cada uno de ellos tiene una función concreta, y su naturaleza determinará las propiedades físicas y químicas tanto de la pintura fluida como de la pintura seca. Del mismo modo, determinará también el proceso de secado [Grunlan *et al.* (1997)]. Así, existe una gran diversidad de compuestos a combinar en la fabricación de una pintura, ya que cada caso particular de aplicación precisa unas características y propiedades determinadas. Los componentes de un barniz para madera no serán los mismos que los de una pintura para carrocerías de automóviles o para recubrimientos de estructuras. Entre los componentes presentes en la formulación de una pintura en base acuosa, se destacan los siguientes:

- a) *Resinas*.- Se definen como la parte no volátil de la pintura que forma la película y liga el pigmento al producirse uniones físicas o químicas entre las diferentes partículas de resina a medida que la evaporación del disolvente hace que se acerquen unas a otras, permitiendo su interacción. Con el nombre de “resina” se hace referencia a la sustancia añadida a la pintura con el fin de que actúe como “formador de película”. Puede considerarse el componente principal de un recubrimiento [Barrio (1993)], si se tiene en cuenta que generará la capa sólida que quedará depositada en forma de película sobre la superficie a recubrir. Así pues, su elección es la más importante dentro del proceso de formulación, ya que afectará a propiedades como el tiempo de secado, adherencia a diferentes sustratos, resistencia a la abrasión, lavabilidad, flexibilidad, resistencia al agua, resistencia a la luz ultravioleta, etc. Siendo así, parece adecuado clasificar los distintos tipos de pinturas en función de la resina que contienen.
  
- b) *Pigmentos*.- Los pigmentos son sustancias sólidas, coloreadas, insolubles en la pintura, que están dispersos en la misma y cuya función principal es dar opacidad y color a la capa depositada, pero que también actúan dando protección, resistencia, brillo, etc. [Vian (1994)]. La mayoría de pigmentos utilizados en pinturas convencionales en base orgánica son también válidos en los sistemas al agua, aunque hay excepciones, como los que tienen resistencia limitada a los álcalis o los que tienen electrolitos que pueden producir coagulación de la resina.

Las dos principales cualidades de los pigmentos son el color que proporcionarán a la capa sólida y su poder cubriente, es decir, su capacidad para “tapar” el sustrato. El tamaño de partícula y el índice de refracción del pigmento influirán en ambas propiedades. El grado de pigmentación se mide mediante la concentración volumétrica de pigmento, que se define como el volumen de pigmentos respecto al volumen total de componentes no volátiles [Ullmann's (1991)]. La variedad de pigmentos utilizados es muy extensa, y algunos de ellos pueden ser componentes caros. Muchas veces, tienen un poder cubriente lo suficientemente elevado como para poder ser parcialmente sustituidos por cargas o extendedores. Los pigmentos pueden no estar presentes, cuando la pintura carece de color.

- c) *Aceites secantes y semisecantes.*- Son aceites como los de linaza, soja..., que se utilizan en pequeñas proporciones como catalizadores de la oxipolimerización de resinas alquídicas y en algunas pinturas e imprimaciones de secado lento, así como en la fabricación de barnices para madera.
- d) *Cargas o extendedores.*- Son materiales sólidos inertes, de bajo precio, como barita, carbonato cálcico, dolomita o caolín. Se emplean para variar algunas propiedades de las pinturas, mejorar el poder cubriente y, sobre todo, reducir su coste.
- e) *Aditivos.*- Los aditivos son aquellos componentes de las pinturas que se añaden en cantidades relativamente pequeñas (normalmente, entre el 0,05 y el 2%) con el objetivo de conferir propiedades especiales o mejorar algunas otras. Se suelen clasificar según su función específica. Los tipos más frecuentes son: aditivos de aplicación (humectantes, niveladores y agentes anticraterización), tensioactivos y dispersantes, antiespumantes, antiposos, bactericidas y fungicidas, coalescentes, modificadores reológicos, etc. Los compuestos escogidos para llevar a cabo estas funciones pueden ser de diversa naturaleza, según el tipo de pintura. Los tipos de aditivos más frecuentes en las pinturas en base acuosa son los espesantes, los dispersantes de pigmentos, los tensioactivos, los antiespumantes, los biocidas y los reguladores de pH. La selección de los aditivos idóneos y su contenido óptimo en una pintura requiere no sólo consideraciones teóricas, sino también confirmación experimental, ya que con frecuencia no pueden relacionarse directamente los cambios de las propiedades con los cambios en la concentración, porque pueden haber interacciones entre los componentes que produzcan sinergia o inhibición.

---

Los aditivos suelen ser los componentes más caros en la formulación de una pintura, pero normalmente representan el único camino para conseguir los requisitos de calidad y eficiencia deseados.

- f) *Disolvente*.- Para conseguir una baja viscosidad de las pinturas y así asegurar una aplicación fácil y uniforme, debe utilizarse un disolvente, en el que se dispersan o disuelven los demás componentes de la pintura. Al evaporarse el disolvente sobre la superficie a pintar permite el aumento de la viscosidad y la formación de película, ya que se produce un acercamiento de las partículas, facilitando su interacción. Este disolvente puede ser orgánico o, simplemente, agua. El carácter tóxico, contaminante o inflamable de los disolventes orgánicos, y el hecho de que durante la aplicación y secado se evaporan, pasando a la atmósfera, son los factores que hacen que se intente eliminar o, al menos, disminuir su contenido en las formulaciones actuales. Una opción muy utilizada es la sustitución de estos disolventes por agua. En este caso, se hablará de pinturas en base acuosa o pinturas al agua.

### 2. 2. 3. Clasificación de las pinturas en base acuosa

Las distintas pinturas al agua se diferencian básicamente por la resina que utilizan, que es, como se ha dicho, su componente principal, porque es el formador de la película. Por eso es usual clasificar las pinturas en función del tipo de resina. En este apartado se exponen brevemente los tipos más usuales **[Ginesta (1986)]**.

- a) *Resinas alquídicas*.- Se obtienen a partir de la reacción entre ácidos polibásicos como el ácido ftálico y el ácido maleico, alcoholes polihídricos como la glicerina y el pentaeritritol, y ácidos grasos procedentes de aceites secantes, tales como el aceite de linaza o el de soja. Pueden obtenerse en solución acuosa a base de formularlas con bajo peso molecular y una elevada proporción de grupos carboxílicos que puedan formar sales amónicas, solubilizando así la resina. Forman el film debido a que polimerizan por reacción con el oxígeno del aire. También pueden reticular al horno a elevada temperatura con una segunda resina no reaccionable a temperatura ambiente.

- b) *Resinas acrílicas.*- Las resinas acrílicas [Ullmann's (1991)] son polímeros de los ésteres de ácidos acrílicos. Debido a la gran diversidad de ácidos acrílicos y acrilatos de los que se puede partir, es posible obtener una gran variedad de polímeros acrílicos, desde productos duros, pero con una alta temperatura de formación de film (*MTF*) y de transición vítrea (*Tg*), como el acrilato de metilo, hasta otros más blandos y con bajas *MTF* y *Tg*, como el acrilato de butilo. Por ello, es frecuente obtener, mediante polimerización en emulsión, copolímeros a partir de monómeros diversos para encontrar el equilibrio adecuado entre dureza, facilidad de formación de la película y flexibilidad. La unión entre partículas para formar la capa de pintura se produce por atracción física entre las moléculas de resina (coalescencia) al aumentar la concentración en sólidos a medida que el disolvente se evapora. Dicha película se forma por interdifusión de las moléculas de resina entre las diferentes partículas del látex. También se puede producir autorreticulación por reacción entre moléculas a elevadas temperaturas. Las resinas acrílicas son muy apreciadas por su buena retención del color y brillo y por su durabilidad en exteriores.
- c) *Resinas epoxy.*- Son el resultado de la reacción entre la epíclorhidrina y el bisfenol A o sus derivados, conteniendo en su molécula grupos epoxy y grupos hidroxilo. Se presentan en emulsión acuosa. La película obtenida es de gran resistencia mecánica y química, y se forma por reacción entre la resina epoxy y una resina amínica o amídica, o también por esterificación con ácidos grasos, a temperatura ambiente.
- d) *Resinas de poliuretano.*- Se denominan así los productos de reacción entre un isocianato y un portador de grupos hidroxilo (poliéster, poliol, acrilato, etc.). Normalmente, se suministran como pinturas de dos componentes y, al mezclarse, se produce la reacción descrita. Las resinas de poliuretano en emulsión suelen sintetizarse mediante la obtención de prepolímeros a partir de los diferentes tipos de isocianatos, a los que se incorporan grupos iónicos para, en las condiciones adecuadas, obtener dispersiones sin necesidad de añadir emulsionantes externos. El mecanismo de formación de película de los poliuretanos es directamente el mecanismo químico de reticulación entre los dos componentes isocianato y portador de hidroxilos, por lo que es necesario que estos componentes se mezclen justo antes de aplicar la pintura. Se dispone de una gran variedad de poliuretanos al agua que dan lugar a pinturas de características muy diferentes, es decir, son un producto muy versátil. Existen formulaciones capaces de dar lugar a pinturas de

---

gran flexibilidad, o de gran impermeabilidad o dureza. Con este tipo de resinas se obtiene una resistencia química muy buena.

- e) *Resinas de polivinilo*.- Son, en general, todas las resinas derivadas del radical vinilo, como el acetato y el cloruro de polivinilo. Son compuestos duros, por lo que tienden a copolimerizarse con otros monómeros o a mezclarse con plastificantes para dar a la película mayor flexibilidad. En este tipo de resinas la unión se produce por atracción física entre las moléculas de resina, sin reacción química y a temperatura ambiente. Se utilizan sobre todo en la fabricación de pinturas plásticas para el pintado de edificación civil.
- f) *Resinas fenólicas*.- Proceden de la condensación de diversos fenoles con formaldehído y sus derivados. En el mercado pueden encontrarse diversos tipos en solución y en emulsión en agua.
- g) *Resinas de poliéster*.- **[Ullmann's (1991)]** Son productos de la policondensación de ácidos dicarboxílicos, como maleico o fumárico, con dioles, como etilenglicol y 1,2-propilenglicol. Este tipo de resinas se curan mediante polimerización por radicales libres. Necesitan un peróxido que actúe como iniciador, y aceleradores a temperatura ambiente, que no son necesarios a temperaturas por encima de los 80°C. Se pueden dispersar en agua y, en general, se reticulan a alta temperatura con otras resinas, como las amínicas, para formar la película.

#### 2. 2. 4. Modificadores de la reología

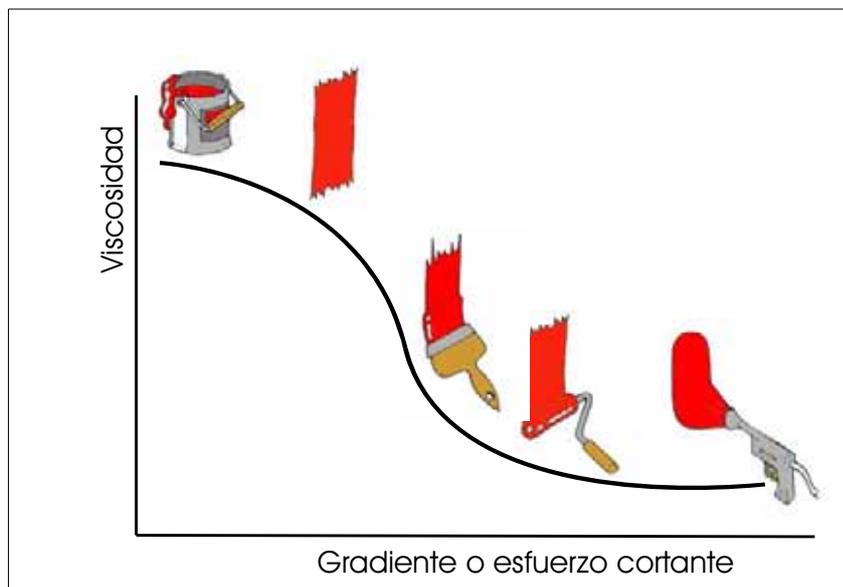
Las características reológicas de una pintura influyen tanto en el manejo, almacenamiento y aplicación de la misma, como en la consecución de un recubrimiento final adecuado. Por tanto, es necesario conseguir un comportamiento reológico que optimice las propiedades de la pintura.

El caso no es sencillo, ya que no basta con obtener una determinada viscosidad que parezca adecuada para la pintura en sí. Los parámetros reológicos han de variar dependiendo del momento de la vida de la pintura en que ésta se encuentre.

Así, cuando la pintura está almacenada, la viscosidad tiene que ser lo suficientemente alta como para evitar que los pigmentos y la resina sedimenten **[Croll (1986)]**. Aunque la dispersión podría volver a conseguirse por agitación, la sedimentación en el envase da una imagen negativa al cliente, ya que aparenta inestabilidad, y parece que la pintura “se haya estropeado”. Cuando ésta está recién aplicada, su viscosidad ha de ser alta para evitar el

descolgamiento o “*sagging*”; pero también ha de permitir, durante un cierto período de tiempo, que la pintura fluya levemente, para favorecer el nivelado de la misma sobre la superficie recubierta y así evitar que se noten las típicas marcas que dejarían, por ejemplo, el rodillo o la brocha, y conseguir un recubrimiento liso y uniforme (“*leveling*”). Por tanto, la pintura ha de poseer una cierta tixotropía, con un incremento en la viscosidad después de la aplicación lo suficientemente rápido para prevenir el escurrido, pero no tanto como para no permitir un nivelado adecuado. Cuando la pintura se está aplicando, momento en el que está siendo sometida a máxima cizalla, su viscosidad ha de ser baja para facilitar su aplicación, pero lo suficientemente alta como para permitir depositar una capa de pintura de espesor adecuado, y con buen poder cubriente. A esto hay que añadir que la viscosidad de aplicación a conseguir no es la misma si se pinta por inmersión, a brocha, a rodillo o a pistola. Así, cuando se aplica una pintura a pistola, la cizalla a la que se somete es máxima, y su viscosidad debe ser mínima para evitar tener que aplicar presiones demasiado elevadas. En cambio, cuando se trabaja a brocha o rodillo, donde la cizalla no es tan grande, la viscosidad ha de ser baja para facilitar la aplicación, pero no demasiado, para evitar goteos y tener un espesor de película adecuado. La pintura ha de ser aún menos viscosa en el pintado por inmersión.

En resumen, todas estas consideraciones indican que se debe llegar a un compromiso en la viscosidad, tanto a gradiente de aplicación como en reposo. Este compromiso ha de permitir que no se produzca sedimentación en el envase ni descolgamiento o escurrido en la pared recubierta, al mismo tiempo que se ha de garantizar un buen nivelado de la película. En cuanto a su aplicación, se ha de compaginar manejabilidad con evitar goteos y conseguir una película de espesor suficiente. En términos reológicos, esto se traduce en que a velocidad de cizalla baja, asimilable al reposo, la viscosidad de la pintura ha de ser relativamente alta, mientras que, al aumentar el gradiente de velocidad, ésta debe disminuir gradualmente, fenómeno que se conoce como “*shear thinning*”. La **Fig. 2.2.1** resume cualitativamente la curva reológica que debe seguir una pintura. En los apartados siguientes se expondrán las teorías existentes sobre los diferentes mecanismos de espesamiento, así como los principales espesantes utilizados en pinturas al agua.



**Figura 2. 2. 1.** Curva de viscosidad vs. esfuerzo cortante característica de una pintura.

#### 2. 2. 4. 1. Modificadores reológicos. Teorías sobre el espesamiento

Como se ha visto en las líneas anteriores, el comportamiento reológico de las pinturas es un factor importante, que debe ser controlado. La reología adecuada se consigue, algunas veces, por la misma resina, que puede poseer *shear thinning*. Sin embargo, en la mayoría de los casos y, sobre todo, en pinturas al agua, en las cuales la resina generalmente no está disuelta sino emulsionada, no se da este comportamiento y su reología debe ser ajustada mediante el uso de modificadores adecuados. Por tanto, no se hablará de simples espesantes, sino de *modificadores reológicos*, ya que no se trata sólo de aumentar la viscosidad, sino de modificar y controlar la curva reológica en todo su rango, desde baja hasta alta cizalla. Además, estos aditivos no sólo modifican la viscosidad de una pintura, sino también su elasticidad. En lo sucesivo, se utilizará la palabra “espesante” entendiéndola en este sentido más amplio.

En este apartado se expondrán las diferentes teorías que se han desarrollado para explicar el espesamiento de medios acuosos y de pinturas de látex producido por los diferentes tipos de polímeros espesantes comúnmente utilizados.

##### i) *Entrecruzamiento de cadenas (Chain Entanglement)*

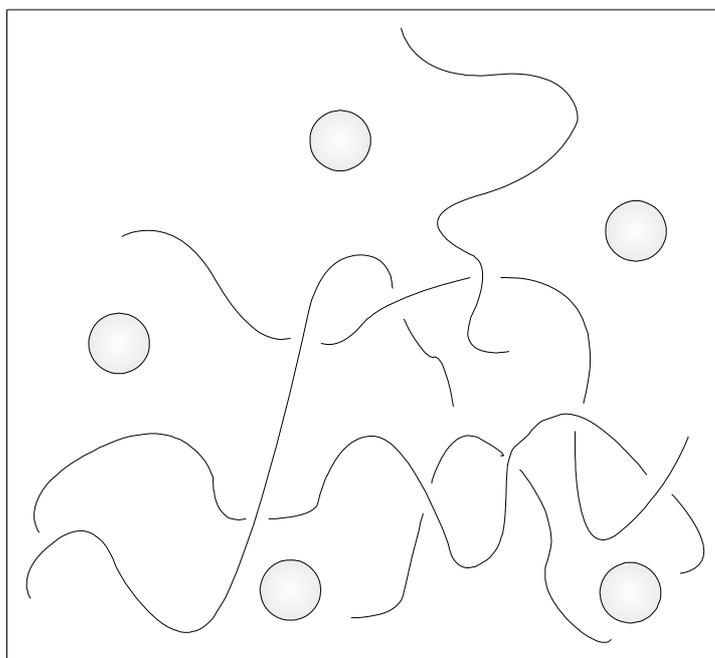
Esta teoría [Emmons et al. (1984)] se utiliza para explicar el espesamiento de los medios acuosos producido por polímeros solubles en agua. Para que un polímero siga este mecanismo de espesamiento, debe tener un elevado peso molecular que, en disolución acuosa, se traduzca en un gran volumen hidrodinámico. A mayor peso molecular, la viscosidad conseguida será mayor. El espesamiento se produce debido a que, en primer lugar, las cadenas son solvatadas por las moléculas de agua, con lo que se estiran, y pueden formar puentes de hidrógeno con el agua, de manera que ésta actúa como nexo entre ellas. Estas moléculas también pueden interactuar por medios físicos, debido a que las cadenas de polímero se entrecruzan y enredan entre sí. Tanto el disolvente como el resto de componentes de la pintura pueden quedar atrapados entre las moléculas de polímero. Así, el peso molecular efectivo del polímero en disolución aumenta, aumentando la viscosidad del medio. La **Fig. 2. 2. 2** muestra de forma simplificada este mecanismo de espesamiento. Las líneas representan las cadenas de polímero soluble, mientras que los círculos representan las partículas de látex de la pintura emulsionadas en agua.

Las características principales de este modelo son:

- 1.- No es necesaria la interacción entre las cadenas de polímero espesante y las partículas de látex para producir espesamiento, por lo que estos polímeros son capaces de espesar agua pura.
- 2.- Bajo condiciones de cizalla, las cadenas de polímero se orientan o deforman viscoelásticamente, disminuyendo la viscosidad (*shear thinning*).

---

3.- Una vez retirado el esfuerzo, las cadenas de polímero recuperan en general con rapidez su estado anterior, por lo que aumenta rápidamente la viscosidad, resultando en propiedades de flujo y nivelado muy pobres (tixotropía muy rápida).



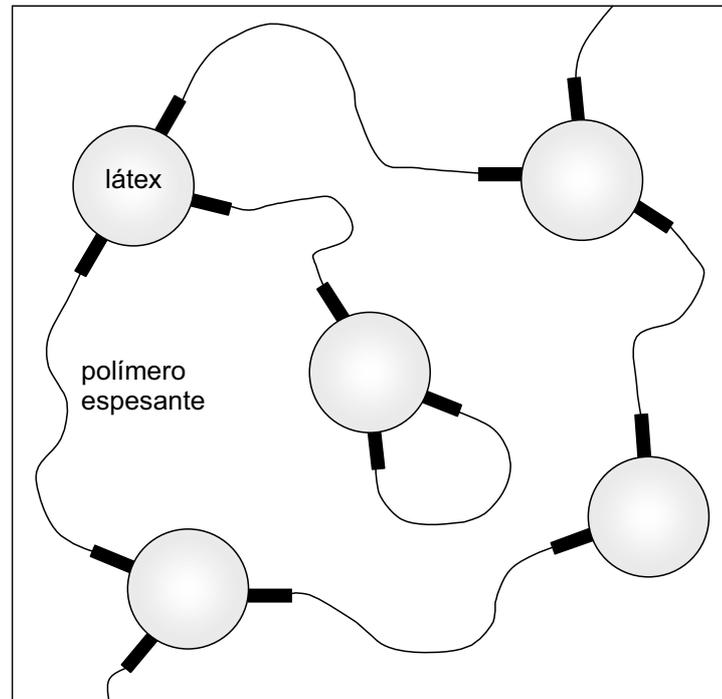
**Figura 2. 2. 2.** Mecanismo de espesamiento de entrecruzamiento entre cadenas.

ii) *Puentes entre partículas (Particle bridging or Association thickening)*

Esta teoría se desarrolló para explicar la acción espesante de ciertos polímeros de peso molecular relativamente bajo sobre látex y pinturas al agua [Hoy *et al.* (1978)].

Este tipo de polímeros están compuestos de dos segmentos bien diferenciados: el esqueleto del polímero, que es soluble en agua, y largas cadenas de óxido de polialquileño cada una terminada en un grupo hidrófobo. Las ramificaciones están unidas al esqueleto a lo largo de él, dándole el aspecto de las púas de un peine, o en los dos extremos. Los grupos hidrófobos confieren al polímero ciertas cualidades de tensioactivo. Por tanto, la teoría sugiere que la acción espesante de este tipo de polímeros se debe a puentes entre las partículas de látex, en la superficie de las cuales el grupo hidrófobo terminal de cada "púa" del polímero se adsorbe, como lo haría un tensioactivo. Como cada esqueleto de polímero tiene varias "púas" terminadas en grupos hidrófobos, la interacción simultánea de una molécula de polímero con dos o más partículas de látex puede unir las temporalmente

entre sí y crear una red tridimensional aparente. Esta pseudo-red es la que produce un aumento en la viscosidad. En la **Fig. 2. 2. 3** se muestra esquemáticamente este mecanismo de espesamiento. Según el mismo, los espesantes que actuaran únicamente de esta manera no serían capaces de espesar agua pura, ya que no tendrían partículas sobre las que adsorberse. Los aspectos más destacables de esta teoría son:



**Figura 2. 2. 3.** Mecanismo de espesamiento de puentes entre partículas.

- 1.- Se requiere que el grupo hidrófobo sea adsorbido en la superficie de la partícula de látex. Se asume que, para ello, debe desplazar el tensioactivo presente necesario para estabilizar la emulsión. Esto condiciona el tipo de espesantes que podrán actuar con efectividad a través de este mecanismo, ya que sólo podrán hacerlo aquéllos que tengan unos grupos hidrofóbicos que muestren mayor afinidad por las partículas de látex que los tensioactivos presentes en el medio.
- 2.- Al someter la dispersión a cizalla, las partículas de látex interconectadas son separadas por acción mecánica, desorbiéndose los grupos hidrófobos y deshaciendo los puentes entre ellas. Esto se traduce en un descenso de la viscosidad, con lo que estos polímeros también tienen comportamiento de *shear thinning*.
- 3.- Una vez retirado el esfuerzo de cizalla, la recuperación de la estructura está controlada por difusión, y gobernada por la velocidad de readsorción de los grupos

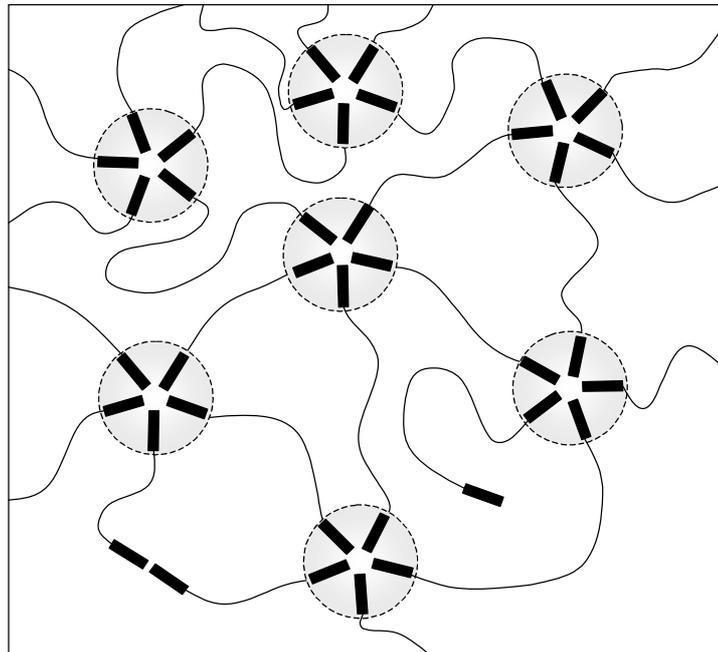
---

hidrófobos sobre el látex. Esto resulta en un aumento gradual de la viscosidad con el tiempo (tixotropía), que confiere a la pintura buenas propiedades de flujo y nivelado, contrariamente a lo que sucedía con los espesantes que actuaban por entrecruzamientos de cadenas.

iii) *Puentes entre micelas (Micellar bridging)*

Se desarrolló esta teoría para explicar el espesamiento producido por polímeros muy similares a los de la segunda teoría, pero, además, para explicar su capacidad de espesar agua. Éstos tienen un esqueleto hidrosoluble al que se han adicionado al menos dos ramificaciones hidrófobas. Estos grupos hidrófobos se agrupan entre ellos, excluyendo el agua y formando micelas del mismo modo que lo haría un tensioactivo por encima de su *cmc* o concentración micelar crítica. Cuando dos grupos hidrófobos de una misma cadena hidrosoluble de polímero forman parte de dos micelas distintas, se forma un puente entre micelas [Annable *et al.* (1993)]. Si éstas, a su vez, están conectadas con las micelas vecinas por otras cadenas de polímero, se establece una red de interconexión micelar entre las moléculas del espesante, que confiere viscosidad y elasticidad al medio. En la **Fig. 2. 2. 4** se esquematiza el mecanismo de espesamiento propuesto por esta teoría. Los aspectos a destacar de este modelo son:

- 1.- No se necesita una interacción entre las partículas de látex y el polímero para que se produzca espesamiento. Por eso, estos polímeros son capaces de espesar agua pura.
- 2.- La simple interacción entre los grupos hidrófobos enlaza las distintas cadenas de polímero lo suficiente para obtener el espesamiento deseado.
- 3.- Bajo condiciones de cizalla, los puentes entre las asociaciones micelares son destruidos, con lo cual la viscosidad disminuye y se observa *shear thinning*.
- 4.- Una vez retirado el esfuerzo, la reconstrucción de las asociaciones e interconexiones micelares es dependiente del tiempo (comportamiento tixotrópico). En consecuencia, se obtienen buenas características de flujo y nivelado, deseables en una pintura.



**Figura 2. 2. 4.** Mecanismo de espesamiento de puentes entre micelas.

Hasta aquí se han expuesto las diferentes teorías de espesamiento propuestas en fuentes bibliográficas para los distintos tipos de espesantes. Sin embargo, el comportamiento de un modificador reológico puede seguir más de un mecanismo de espesamiento simultáneamente, predominando uno u otro dependiendo de la morfología del polímero espesante, del medio en el cual se encuentra y de los demás componentes de la pintura. Para muchas formulaciones, aún está en discusión la forma en que interaccionan los diferentes componentes de una pintura y cómo influye esto en su comportamiento reológico.

#### 2. 2. 4. 2. Modificadores reológicos utilizados en pinturas al agua

En este punto se expondrán los modificadores reológicos más usuales utilizados en formulaciones de pinturas en base acuosa, así como su comportamiento según diferentes fuentes bibliográficas.

Se entenderá como *eficiencia* de un espesante la cantidad de polímero que es necesario añadir a un medio acuoso para obtener una viscosidad determinada a unas condiciones de deformación fijas. Por tanto, un espesante será más eficiente cuanto menos concentración se necesite para producir el espesamiento adecuado.

---

Los espesantes más comúnmente usados en recubrimientos en base agua pueden clasificarse, en primer lugar, en asociativos y no asociativos, dependiendo de si la contribución principal al espesamiento se produce por asociaciones entre las diferentes moléculas de polímero o no [Freidun et al. (1989)]. Los más usuales de ambos tipos se describen a continuación.

#### *i) Polímeros hidrofílicos o no asociativos*

Fueron los primeros polímeros utilizados como espesantes, desde que empezaron a desarrollarse las pinturas al agua para uso industrial. Su mecanismo principal de actuación es la solvatación y el entrecruzamiento de las cadenas. Por ello, para que la eficiencia del espesante sea significativa, es necesario un peso molecular relativamente elevado. A gradientes de velocidad bajos, las cadenas de polímero están enredadas y ocluyen entre ellas una cierta cantidad de disolvente y partículas de látex o pigmento, con lo cual se produce un aumento del volumen hidrodinámico. A gradientes altos, las cadenas se orientan en el sentido del flujo, se liberan las especies ocluidas y disminuye su resistencia a fluir. Por ello presentan un acusado *shear thinning*.

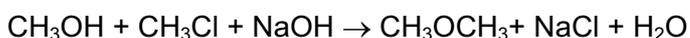
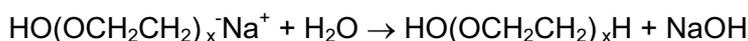
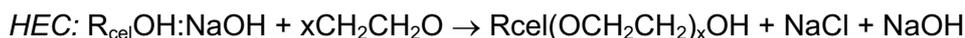
Aunque el mecanismo de espesamiento propuesto para estos polímeros presupone que no hay interacción entre las moléculas de polímero y las partículas de resina, en algunos casos determinados se ha visto que se produce floculación. Este fenómeno puede ser debido a que las partículas coloidales y las moléculas de polímero están en continuo movimiento debido a fuerzas brownianas [Goodwin et al. (1997)]. Ocasionalmente, las superficies de dos partículas coloidales se pueden aproximar dejando una distancia entre ellas menor que dos veces el radio de giro del polímero. De este modo, las moléculas de polímero quedan excluidas de entre las partículas, con lo cual se produce una disminución de la presión osmótica en esa zona. La diferencia de presión osmótica hace que las partículas coloidales tiendan a unirse, lo que puede desestabilizar la emulsión y producir floculación.

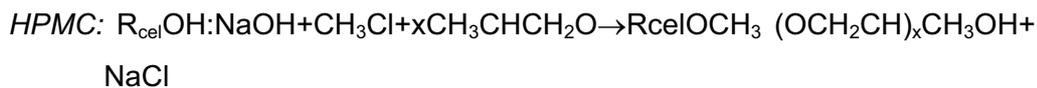
Los principales espesantes no asociativos son los éteres de celulosa y los polímeros “hinchables” o hidratables.

#### a) Éteres de celulosa

Estos espesantes fueron introducidos en el mercado de pinturas después de la II Guerra Mundial, como alternativas más eficientes a la caseína, polisacáridos y otras macromoléculas tradicionales, para dar a las pinturas de látex propiedades de flujo similares a las de pinturas basadas en disolventes orgánicos [Croll *et al.* (1986)].

Se sintetizan a partir de celulosa natural que contiene unidades de  $\beta$ -1-4-anhidroglucosa, que se extrae del algodón cuando se quiere obtener celulosas de elevado peso molecular, o de la madera, cuando esto no es necesario, ya que resulta más económico. Tras una purificación adecuada, alguno o los tres grupos hidroxilo de las unidades de anhidroglucosa se sustituyen por éteres, que promueven la solubilidad en agua. Esto se lleva a cabo en presencia de una base, normalmente hidróxido de sodio, con agua, y un disolvente inerte, por ejemplo, alcohol isopropílico, alcohol tert-butílico o alcohol etílico. Dependiendo del grupo eterificante añadido, se obtendrá un derivado de la celulosa u otro. La base, en combinación con el agua, activa la matriz de celulosa al romper los puentes de hidrógeno presentes y, por tanto, facilitando el acceso del agente eterificante. La misión del diluyente es mantener la celulosa en suspensión, asegurar una buena transferencia de calor y conseguir una cinética de reacción adecuada. La síntesis se lleva a cabo a temperatura elevada, entre 50 y 140°C, y puede hacerse en atmósfera de nitrógeno, para inhibir la degradación y disminución del peso molecular del polímero por oxidación. A continuación se presentan a modo de ejemplo las reacciones que se producen en la síntesis de carboximetil celulosa (CMC), hidroxietil celulosa (HEC), metil celulosa (MC) e hidroxipropil metil celulosa (HPMC).  $R_{cel}$  representa el polímero de celulosa.





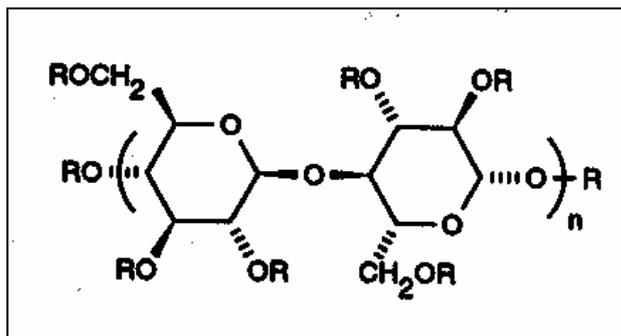
Después de la reacción, los productos son separados de otros coproductos, secados, molidos y envasados.

El número medio de hidroxilos sustituidos por unidad monomérica de glucosa anhidra se denomina grado de sustitución (D.S.). Evidentemente, este número puede variar entre cero y tres como máximo. Como la eterificación genera grupos hidroxilo adicionales que pueden ser a su vez sustituidos por nuevas moléculas de agente eterificante, para describir la estructura de la molécula se necesita una información adicional, recogida en un término llamado sustitución molar (M.S.). M.S. se define como los moles de grupo sustituyente por unidad de anhidroglucosa. Este número ha de ser igual o superior a D.S. Será tanto mayor cuanto más haya reaccionado el sustituyente consigo mismo para formar cadenas más o menos largas. Estos dos números definen la composición y estructura del derivado de celulosa concreto, y de ellos dependen propiedades como la solubilidad en agua, la estabilidad o la resistencia al ataque enzimático. Para obtener una elevada resistencia al ataque enzimático, por ejemplo, se requiere un grado de sustitución (D.S.) elevado. Algunos ejemplos de derivados de celulosa se muestran en la **Fig. 2. 2. 5**. Los derivados más usados en pinturas son las hidroxietil celulosas de diferentes pesos moleculares (HEC), aunque el uso de otros compuestos como la carboximetilcelulosa (CMC) y derivados de metilcelulosa sigue estando muy extendido. Se comercializan en estado sólido (en forma de polvo) y se solubilizan durante la fabricación de la pintura. La buena dispersión de las partículas es crítica, ya que si éstas se hidratan antes de dispersarse, se forman aglomerados de difícil disolución, debido a que el medio ha espesado parcialmente, con lo cual se requiere un mezclado mucho más enérgico.

Como se ha dicho, el espesamiento que producen estos polímeros a esfuerzos pequeños es debido a la solvatación y al entrecruzamiento entre cadenas. También puede producirse un aumento de viscosidad debido a un efecto de exclusión volumétrica que afectaría a la presión osmótica del sistema. El trabajo mecánico también destruiría este efecto. Al someterse a un esfuerzo de cizalla, las cadenas se desenredan y orientan en el sentido del flujo, disminuyendo su resistencia a fluir y presentando, por tanto, *shear thinning*. Algunos derivados de la celulosa, en los que

esta orientación no es instantánea, pueden presentar un cierto grado de tixotropía, aunque lo más común es que esta orientación sea muy rápida.

La eficiencia de estas moléculas para gradientes bajos e intermedios aumenta al incrementar el peso molecular. Sin embargo, para gradientes muy altos, de alrededor



CMC: R es igual a:  $-\text{CH}_2\text{COONa}$  o  $-\text{H}$ .

HEC: R es igual a:  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$  o  $-\text{H}$ .

MC: R es igual a:  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{H}$ .

HPMC: R es igual a:  $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{H}$ .

**Figura 2. 2. 5.** Ejemplos de derivados hidrofílicos de la celulosa utilizados como espesantes.

de  $10000 \text{ s}^{-1}$ , cuando las moléculas están totalmente desenredadas y orientadas, el efecto del peso molecular no es tan pronunciado, y el incremento de viscosidad parece ser proporcional a la fracción másica de polímero. Esto debe tenerse en cuenta a la hora de formular, ya que, si se usa una celulosa de alto peso molecular y la viscosidad de la pintura se ajusta, como suele hacerse, a una cierta viscosidad *Stormer* (alrededor de  $50 \text{ s}^{-1}$ ) se requiere poca cantidad de espesante. Sin embargo, este hecho lleva a que la viscosidad de aplicación, a gradiente alto, sea demasiado baja, con lo cual se tiene un espesor de película inadecuado. La curva reológica puede también modificarse teniendo en cuenta que un aumento del grado de sustitución de los grupos  $-\text{OH}$  tiende a incrementar la viscosidad a gradiente bajo para la misma viscosidad *Stormer*.

Las características principales que los derivados hidrosolubles de las celulosas confieren a las pinturas se describen a continuación:

- *Alto shear thinning*. A una viscosidad a gradiente medio determinada, producen una viscosidad muy alta en reposo, a veces con un esfuerzo umbral ( $\sigma_0$ ). Sin embargo, su viscosidad es muy baja a cizalla elevada. Es decir, presentan un

---

*shear thinning* muy acusado. Esto implica que no presentan problemas de sedimentación y tienen buena resistencia al escurrido o descolgamiento siempre que la capa de pintura no sea demasiado gruesa para resistir su propio peso. El hecho de que la viscosidad a gradiente infinito ( $\eta_{\infty}$ ) sea baja facilita su aplicación, pero las películas de pintura que se forman al usar brocha o rodillo suelen ser demasiado delgadas para cubrir correctamente el sustrato, con lo que se necesitan varias capas de pintura. Por ello, suele utilizarse un segundo espesante para corregir la viscosidad a gradiente elevado.

- *Poca tixotropía.* En general, las pinturas en las que se utilizan estos espesantes recuperan con rapidez la viscosidad a bajo gradiente una vez aplicadas sobre la superficie a recubrir. Por ello, no presentan problemas de *sagging*, pero sí un mal nivelado, porque los defectos del pintado no tienen tiempo de eliminarse.
- *Baja resistencia a las salpicaduras.* Algunas pinturas, con una viscosidad extensional grande, cuando se aplican con rodillo tienden a formar hilos en dirección radial, que se rompen formando gotas y, por tanto, salpican. Este fenómeno se incrementa al aumentar el peso molecular del espesante utilizado. Los espesantes de celulosa requieren un peso molecular relativamente elevado si se quiere una buena eficiencia de espesamiento, por lo que suelen salpicar bastante.
- *Degradación.* Aunque los espesantes tienen un efecto muy grande sobre la reología de las pinturas, están presentes en cantidades muy pequeñas. Como resultado, cualquier tipo de degradación puede tener drásticas consecuencias. Ciertos microorganismos se alimentan de celulosas, produciendo enzimas (celulasas) que las rompen en azúcares que pueden metabolizar [Bhagwat (1997)]. El ataque bactericida tiene lugar en el enlace glucosídico entre moléculas de anhidroglucosa adyacentes no sustituidas. Como consecuencia, se produce un acortamiento de las cadenas de celulosa, que conlleva una disminución de la viscosidad de la pintura poco tiempo después de su fabricación. Por ello, si se utilizan celulosas como espesantes, debe incluirse en la formulación algún tipo de biocida. La susceptibilidad de las celulosas al ataque enzimático disminuye con el número de glucosas sustituidas. Esto parece ser debido a que la presencia de un grupo sustituyente en cualquier hidroxilo de una unidad protege el enlace glucosídico adyacente de la acción bactericida.

La presencia de oxidantes procedentes de la polimerización de la resina, como el persulfato potásico, también puede favorecer la degradación de la celulosa. Por ello, si éstos están presentes, deben añadirse pequeñas cantidades de inhibidores de la oxidación, como, por ejemplo, diversos tipos de aminas. Esto suele ser suficiente para que el ataque redox no suponga un problema en una pintura.

- *Facilidad de uso y formulación.* Presentan una alta compatibilidad con un gran número de componentes de las pinturas gracias a que actúan independientemente, sin interaccionar en general directamente con ellos. Esto facilita la formulación.
- *Estabilidad* en un amplio rango de pH.
- *Excelentes propiedades de color* en la pintura.
- *Economicidad.* Estos espesantes son moléculas relativamente sencillas y, por tanto, son baratas.

b) Polímeros "hinchables" o solubilizables en medio alcalino (*Alkali Swellable Thickeners, AST*)

Son copolímeros obtenidos por polimerización por radicales libres de monómeros con grupos etileno [Shay (1989)]. Al menos uno de los monómeros debe tener grupos carboxilo (ácido acrílico, metacrílico, fumárico...), y otro de ellos debe ser relativamente hidrófobo (acrilatos y metacrilatos, estireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo...). Como resultado, estos polímeros son insolubles en agua a bajo pH, y se solubilizan o "hinchán" (se hidratan) al aumentar su grado de ionización, esto es, cuando son neutralizados con una base adecuada, como, por ejemplo,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Sólo entonces se produce el espesamiento.

Cuando los grupos carboxilo son neutralizados, las moléculas de polímero se hidratan y pasan de estar "enrolladas" sobre sí mismas a estirarse debido a repulsiones electrostáticas entre los aniones carboxilo. Entonces el polímero se disuelve, total o parcialmente según el balance hidrófilo-lipófilo, y aumenta su volumen hidrodinámico. Además, se incrementan los entrecruzamientos intermoleculares,

---

porque, al estar las moléculas más estiradas, tienen más facilidad para interactuar con las cadenas de polímero vecinas. Todo ello hace que aumente su resistencia a fluir. Si los monómeros utilizados tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) más elevada, su eficacia para el espesamiento disminuye, debido a que la mayor rigidez hace que el polímero sea más resistente a la expansión y, por tanto, el volumen hidrodinámico y los entrecruzamientos aumenten menos. Su eficiencia es más elevada en presencia de partículas de látex que en agua. Esto implica que existe algún tipo de interacción con ellas, que puede ser debida a que las moléculas de polielectrolitos se adsorben en la superficie del látex y forman puentes entre partículas. Al añadir tensioactivo, éste desplaza los AST de la superficie y, por tanto, disminuye la viscosidad del sistema.

Si se utiliza este tipo de espesantes se debe tener muy bien controlado el pH, ya que, como se ha visto, son muy sensibles al mismo. Además, pueden ser incompatibles con otros compuestos utilizados en la formulación de la pintura. Frente a las HEC, presentan la ventaja de que no son atacados biológicamente. Tienen mejor brillo, debido a que los ácidos procedentes de los monómeros no neutralizados se adsorben en la superficie del pigmento [Wetzel *et al.* (1996)]. Sin embargo, la capa de pintura resultante es más sensible a los álcali y al agua y menos resistente a rozaduras [Anwari *et al.* (1989)].

## *ii) Polímeros asociativos*

Estos polímeros se introdujeron en la industria de la pintura en los años setenta, para solventar las deficiencias presentadas por los espesantes utilizados hasta entonces. Se trata de polímeros solubles en agua, de relativamente bajo peso molecular si se comparan con los no asociativos, modificados con pequeñas cantidades de grupos hidrófobos, que les confieren carácter asociativo. De este modo, están formados por dos partes: una parte hidrofílica, que es el esqueleto o cadena polimérica central, y otra parte consistente en grupos hidrófobos, situados en los extremos o distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena hidrofílica. Su mecanismo de espesamiento es diferente, y se debe principalmente a la asociación intermolecular de los grupos hidrófobos, produciéndose puentes entre micelas. Además, en presencia de partículas de látex pueden interactuar con ellas y adsorberse en su superficie, formando puentes entre partículas. Como la asociación de los hidrófobos está controlada por difusión, presentan una tixotropía lo suficientemente lenta como para ser cuantificable. Esto les confiere una serie de ventajas sobre los demás polímeros, como son:

- Proporcionan una mayor resistencia a las salpicaduras. Esta característica es particularmente importante si la pintura se aplica con rodillo.
- El nivelado de la capa de pintura es mejor, debido a que, al presentar tixotropía, se dispone de un cierto tiempo durante el cual la viscosidad es relativamente baja, con lo que la pintura puede fluir sobre el substrato y nivelarse.
- Debido a que el espesamiento se produce por interacciones hidrófobas, la viscosidad a bajo gradiente puede modificarse mediante la adición de tensioactivos y cosolventes, al modificar estos últimos la afinidad de los polímeros por la fase acuosa. Sin embargo, deben utilizarse con cuidado, ya que pueden crear problemas de formación de espumas y sensibilidad al agua **[Howard et al. (1991)]**.

El inconveniente principal de los polímeros asociativos es que se puede producir *sinéresis* (formación de dos fases, una más fluida y otra más viscosa) con mayor facilidad que en los polímeros no asociativos. Por ejemplo, la llamada *floculación por puentes (bridging flocculation)*, típica de los espesantes que interaccionan con partículas (HEUR sobre todo, expuestos a continuación) se produce cuando las cadenas de espesante son demasiado cortas y, al formarse los enlaces, no dejan suficiente espacio entre las partículas de látex para que el resto de fase dispersa y fase continua se sitúe de forma estable entre los huecos de la estructura. Estas moléculas de fase dispersa y continua se separan y pasan a formar parte de una fase menos viscosa **[Tarnng et al. (1996)]**. Lo preocupante de este tipo de sinéresis es que puede darse incluso a concentraciones relativamente bajas de espesante. También se puede producir sinéresis cuando el espesamiento se produce por formación de micelas, si, por exceso de espesante, se forman demasiadas micelas y éstas, debido a un exceso de fuerzas de atracción entre ellas, forman agregados y flocculan. Este proceso recibe el nombre de *floculación por reducción (depletion flocculation)*.

El grado de espesamiento de estos polímeros depende del tipo y la proporción de hidrófobos por molécula que tengan. A medida que se aumenta esta proporción, su eficiencia crece, debido a que el grado de asociación es mayor. Sin embargo, se llega a un máximo a partir del cual el polímero se hace insoluble en el medio, por encima del cual no se puede trabajar.

---

a) Polímeros "hinchables" o solubilizables en medio alcalino, modificados hidrofóbicamente (HASE)

Estos polímeros proceden de los AST, a los cuales se les ha añadido un tercer monómero, que es asociativo. Tienen siempre un monómero carboxílico y uno asociativo, mientras que el monómero hidrófobo puede ser suprimido, siempre que el asociativo sea capaz de impartir el balance hidrofílico-lipofílico necesario para una solubilización por neutralización adecuada.

Su mecanismo de espesamiento sigue siendo, en parte, el aumento del volumen efectivo producido por hidratación y consiguiente estiramiento y entrecruzamiento de las cadenas de polímero. Sin embargo, el espesamiento principal se produce por interacción entre los grupos hidrófobos y entre los hidrófobos y las partículas de látex, si las hay, produciéndose puentes entre micelas y, si es el caso, entre partículas.

Al igual que los AST, son sensibles al pH, con lo cual éste debe estar perfectamente controlado, y mantenerse, normalmente, entre 8 y 10. Las películas formadas suelen mostrar baja resistencia al agua. Los HASE pueden ser incompatibles con otros componentes de las pinturas, por lo que se debe tener cuidado en la formulación de las mismas.

b) Uretanos etoxilados hidrofóbicamente modificados (HEUR)

Estos polímeros asociativos están compuestos por un esqueleto de polioxietileno, normalmente lineal, soluble en agua, modificado con grupos hidrófobos terminales químicamente similares a los clásicos hidrófobos utilizados en tensioactivos [**Bravo et al. (1996)**]. Esto es, alcanos con un número de carbonos mayor que 8, nonilfenoles, etc. [**Jenkins et al. (1991)**]. Se utilizan poliisocianatos para unir los diferentes segmentos de cadena si hay ramificaciones, o para unir la cadena con los grupos hidrófobos en los HEUR lineales. Si los hidrófobos están situados únicamente en los dos extremos de la cadena lineal, los HEURs se denominan *telequélidos*. Para obtener un HEUR se hace reaccionar polioxietileno (PEO) con algún tipo de isocianato. Este prepolímero se hace reaccionar a continuación con algún alcohol o glicol de cadena larga, que queda adicionado a los grupos isocianato, formándose los grupos uretano. La estructura general de un HEUR se presenta en la **Fig. 2. 2. 6**.

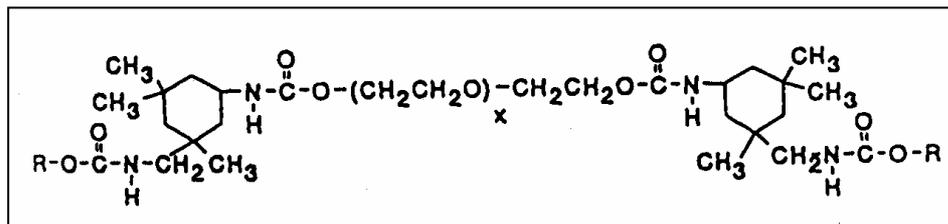


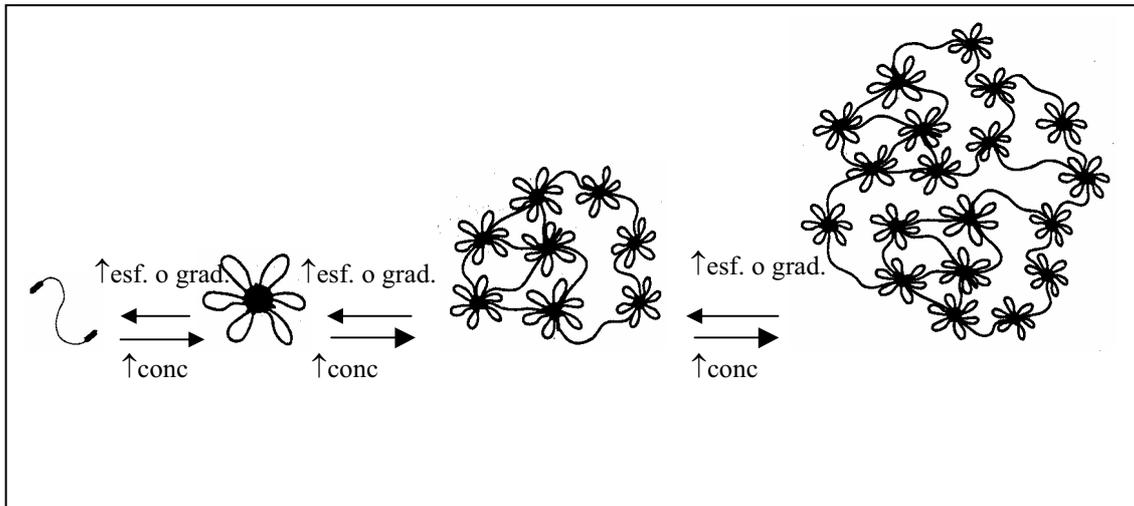
Figura 2. 2. 6. Esquema general de un HEUR (Tarnng et al. 1996).

Annable et al. (1993) y Tam et al. (1998) profundizaron en el mecanismo de espesamiento de los HEUR y propusieron una interacción particular para este tipo de polímeros asociativos, conocida como la *Teoría de la Red Micelar*. Los grupos hidrófobos pueden formar agrupaciones con los de su misma molécula o con los de moléculas vecinas. Los HEUR normalmente utilizados tienen dos hidrófobos, uno en cada extremo de la cadena lineal de PEO, es decir, son telequéricos. A concentraciones bajas de polímero en agua, éstos se asocian para formar micelas en forma de flor o lazos, de manera que los hidrófobos de cada cadena forman parte de la misma micela y éstas permanecen aisladas [Semenov et al. (1995); Borisov et al. (1996)]. A concentraciones más altas de polímero, tiene lugar un proceso de asociación secundaria, en el cual se forman puentes entre micelas debido a que los hidrófobos de algunas moléculas pasan a formar parte de micelas cercanas. A medida que se va aumentando la concentración del polímero, se forman primero superpuentes en los cuales varias micelas forman una sola cadena lineal elásticamente efectiva, conectadas entre la anterior y la siguiente sólo por dos hidrófobos, haciendo la función de los “eslabones” de una cadena. Seguidamente, estos puentes se van haciendo más numerosos y cortos porque empiezan a aparecer más enlaces entre micelas y se va formando una red tridimensional que hace aumentar la viscosidad del sistema, pudiendo llegar a gelificar. Los autores citados propusieron la idea de transiciones lazo-puente cuando se incrementa la concentración o se disminuye el gradiente, y transiciones puente-lazo al aumentar éste o diluir el sistema, de manera que el número de enlaces no cambia, y sí lo hace la naturaleza de los mismos (pasan de intra- a intermicelares o viceversa). Esto es así porque el número de hidrófobos por micela no varía con la concentración o el gradiente. Diversos autores han comprobado que los HEUR telequéricos siguen un modelo de *Maxwell* sencillo, con un solo tiempo de relajación que aumenta al aumentar la concentración [Yekta et al. (1993); Annable et al. (1994)], y que es igual al inverso de la velocidad de salida de los grupos hidrófobos

de las micelas de la red. La **Fig. 2. 2. 7** muestra el mecanismo de espesamiento propuesto.

Al contrario de las celulosas, al aumentar el peso molecular de un HEUR se requiere mayor cantidad de espesante, debido a que la concentración de hidrófobos terminales disminuye al aumentar la longitud de las cadenas hidrófilas.

Además de las ventajas generales de los polímeros asociativos, los



**Figura 2. 2. 7. Mecanismo de espesamiento de un polímero tipo HEUR. [Tam et al.** recubrimientos en los cuales se utilizan HEURs como espesantes presentan un alto brillo y una buena resistencia a la corrosión [Karusena et al. (1989)]. Al ser productos sintéticos son resistentes al ataque biológico, a diferencia de las celulosas [Naé et al. (1991)]. Por todo ello son muy usados en recubrimientos para exteriores y en otros campos de aplicación, como la fabricación de cosméticos y detergentes. Sin embargo, las pinturas espesadas con HEURs tienen un inconveniente, que es la separación de un líquido de baja viscosidad del resto del fluido que puede producirse durante el almacenamiento, es decir, pueden presentar sinéresis con cierta facilidad, incluso a bajas concentraciones de espesante [Bhagwat (1996)]. La sinéresis puede producirse a bajas concentraciones de HEUR, cuando la superficie de la resina está sólo parcialmente cubierta por el espesante adsorbido. Entonces, una molécula de espesante forma un puente entre dos partículas de látex. Como la molécula de espesante es pequeña en comparación con las partículas de resina, tiende a unir las entre sí. Esto produce una exclusión de entre las partículas de los aditivos líquidos de

bajo peso molecular, que aparecen como un líquido poco viscoso flotando en la superficie (floculación por puentes).

### c) Hidroxietil celulosa hidrofóticamente modificada (HMHEC)

Las HMHEC se desarrollaron con la finalidad de aprovechar las ventajas de las celulosas y los polímeros asociativos, suavizando los inconvenientes de ambos grupos. Están formadas por un esqueleto de hidroxietil celulosa con una pequeña fracción másica de grupos hidrófobos enlazados químicamente a la parte hidrosoluble [Brown *et al.* (1994)]. De este modo, el polímero se comporta como asociativo, formando micelas de hidrófobos unidas entre sí por el esqueleto hidrófilo, dando lugar a una red tridimensional. La Fig. 2. 2. 8 muestra la estructura de HMHEC.

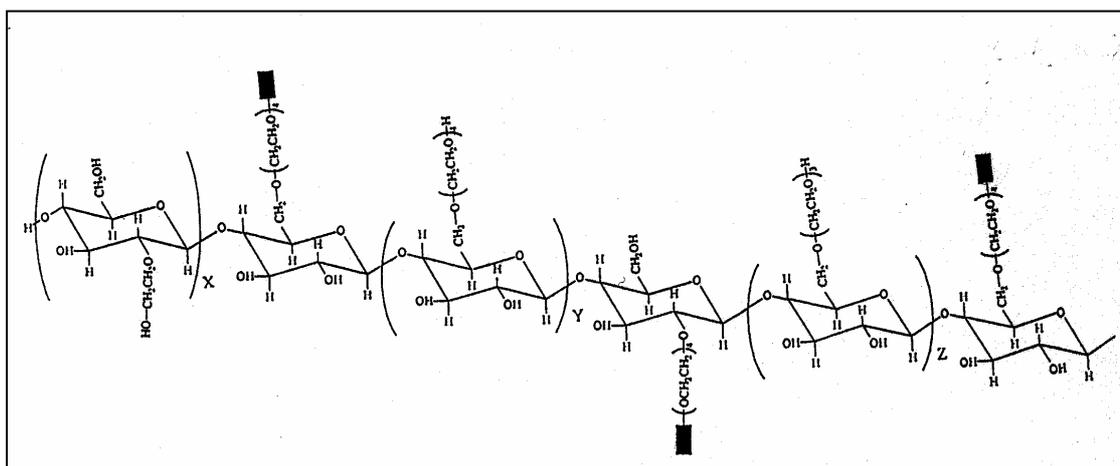


Figura 2. 2. 8. Estructura de HMHEC (Wetzel, 1996).

La síntesis de HMHEC se lleva a cabo bien por adición de grupos hidrófobos a la HEC, bien por reacción simultánea de la celulosa alcalinizada con óxido de etileno (se produciría la HEC) más un agente eterificante de cadena larga (normalmente entre  $C_{12}H_{25}$ - y  $C_{16}H_{33}$ -) [Arjun *et al.* (1989)]. De esta forma, los grupos hidrófobos quedan adicionados como ramificaciones a lo largo de la cadena celulósica de forma aleatoria. El número deseado de hidrófobos por molécula se consigue controlando la cantidad de agente eterificante hidrófobo.

Todos los grupos hidroxilo de la celulosa están disponibles durante la sustitución, por tanto, la posición de las unidades de polioxietileno en la HEC dependerá de la reactividad relativa de los diferentes oxianiones que se forman como intermedios de

---

reacción. La posición de las unidades de polioxietileno determinará las posibles posiciones en las que introducir los hidrófobos para conseguir la HMHEC. Si la adición de óxidos de etileno y de grupos hidrófobos se realiza de forma simultánea, éstos podrán situarse indistintamente en cualquier oxianión, dependiendo de su reactividad.

Aunque el mecanismo principal de espesamiento seguido por estos polímeros es el de puentes entre micelas, los grupos hidrófobos también pueden adsorberse sobre la superficie del látex, formando puentes entre las partículas de resina, dependiendo de la composición de las mismas. Cuanto más apolar sea la superficie del látex, más importante será la adsorción. Por ejemplo, si en la polimerización en emulsión del polímero de resina se ha incluido una cantidad significativa de monómeros hidrófilos, como el ácido acrílico, los grupos hidrófobos de la celulosa tienen menos superficie sobre la que adsorberse, con lo cual los enlaces entre partículas disminuyen. Este mismo fenómeno se produce también cuando hay grandes cantidades de tensioactivo en la pintura, ya que éste compite con la celulosa para ocupar la superficie libre del látex.

El número de hidrófobos por molécula de celulosa, así como su tamaño, influyen en su eficiencia. Así, al aumentar uno u otro, el espesamiento obtenido para la misma cantidad de polímero es mayor. Por otro lado, si el número de hidrófobos por molécula y su tamaño se mantienen, la eficiencia del espesante aumentará al disminuir su longitud de cadena, porque un mismo tanto por ciento en peso de éste implicará más moléculas y, por tanto, mayor concentración de hidrófobos en el medio, con lo cual se favorecerá la asociación. De esta manera, regulando el peso molecular de la celulosa y su grado y tipo de sustitución hidrófoba, pueden conseguirse diferentes grados de espesamiento, según los requerimientos de la pintura a fabricar.

Las HMHEC presentan las ventajas comunes a los demás polímeros asociativos, esto es, tienen en general un mejor nivelado y un mayor poder cubriente. Además, tienen una menor tendencia a producir salpicaduras que las HEC.

Frente a los HEUR, presentan la ventaja de tener mayor estabilidad durante el almacenamiento, produciendo de forma menos habitual separación de fases (sinéresis). Son más compatibles con el resto de componentes de las pinturas, y tienen menor sensibilidad al pH que las HASE. Por el contrario, continúan siendo

sensibles al ataque enzimático y a las sustancias redox, por lo que necesitan biocidas e inhibidores de la oxidación.

La **Tabla 2. 2. I** presenta un cuadro resumen comparativo de las propiedades de los distintos tipos de espesantes utilizados en pinturas en base acuosa.

**Tabla 2. 2. I.** Comparación de las propiedades de diversos espesantes utilizados en pinturas en base acuosa (Bhagwat et al. 1997; Schwab, 1986).

Propiedad	HEC	AST	HEUR	HASE	HEUR/HEC	HMHEC
Espesamiento	+	+	-	±	+	+
Resist. sinéresis	+	+	-	±	+	±
Resist. salpicado	-	-	+	±	±	+
Poder cubriente	-	-	++	+	+	+
Nivelado	-	-	+	±	±	±
Resist. escurrido	+	+	±	±	±	+
Resist. agua	+	-	+	-	+	+
Resist. pH	+	-	+	-	+	+
Resist. oxidantes	-	+	+	+	±	-
Resist. enzimas	-	+	+	+	±	-

#### 2. 2. 4. 3. Interacción de los polímeros asociativos con otros componentes de las pinturas

Ya se ha visto en apartados anteriores que las pinturas son sistemas complejos constituidos por un elevado número de componentes que pueden interaccionar entre ellos y con los espesantes, influyendo en su acción [Partain et al. (1992)]. El tipo de espesante y la concentración necesaria del mismo serán aquéllos que, teniendo en cuenta las interacciones con los demás componentes del sistema, proporcionen a la pintura el comportamiento reológico deseado.

Entre estos componentes influyentes en la acción del espesante destacan los tensioactivos, el látex, los pigmentos y los cosolventes [Bhagwat (1997)].

##### i) Influencia del látex

---

Como ya se ha visto, los espesantes asociativos interaccionan con la superficie de las partículas de látex. Los hidrófobos del espesante compiten con grupos afines presentes en otras moléculas por adsorberse sobre él.

La adsorción de los hidrófobos sobre la superficie del látex depende de su polaridad, pero también del tamaño de partícula [**Svanholm et al. (1997)**]. A menor tamaño de la partícula de látex, mayor es la eficacia de la adsorción de los hidrófobos, ya que hay más área superficial.

#### *ii) Influencia de las partículas de pigmento*

Los pigmentos presentan zonas hidrofóbicas en su superficie sobre las que pueden adsorberse las moléculas de polímero, por lo que favorecen el espesamiento. A mayor pigmentación, es necesaria menor concentración de espesante para conseguir la viscosidad deseada.

#### *iii) Influencia de los cosolventes*

La presencia en el sistema de un cosolvente orgánico miscible disminuye la polaridad del medio disolvente y, por tanto, la tendencia de los hidrófobos a agruparse en estructuras micelares, con la consecuente disminución de la viscosidad.

Es frecuente, por ejemplo, que los HEUR se suministren en solución acuosa a una concentración entre el 20 y el 35% en peso, a la cual se ha añadido entre un 20 y un 25% de algún disolvente orgánico, como el DGBE (éter monobutílico de dietilenglicol) [**Rohm and Haas (1997)**]. De este modo, se disminuye la viscosidad del aditivo espesante y se facilita su adición y mezclado con la pintura. Como se utilizan cantidades muy pequeñas de espesante (0.5-2%), en la pintura acabada la proporción de este disolvente orgánico frente al agua es muy pequeña, y su efecto inhibitor de la asociación hidrofóbica queda muy reducido.

#### *iv) Influencia de los tensioactivos*

En una pintura de látex es muy habitual que esté presente algún tipo de tensioactivo, que se añade en el proceso de polimerización para estabilizar la emulsión o más tarde a la pintura para estabilizar los pigmentos y las cargas o extendedores [**Nilsson et al. (2000)**].

Estas soluciones de polímero y tensioactivo no se utilizan sólo en la fabricación de pinturas **[Glass (2000); Padget (1994)]**, sino también en otros campos, como la recuperación de aceites y la preparación de productos farmacéuticos y cosméticos **[Kästner et al. (1994); Thuresson et al. (1997); Stahl y Schulz (1986); Taylor y Nasr-El-Din (1995)]**.

Si se quiere comprender el comportamiento de un espesante en una pintura totalmente formulada, es necesario saber previamente cómo se comporta éste en presencia de tensioactivo. Debido a que el espesamiento de los polímeros asociativos es resultado de la interacción entre hidrófobos, cabe pensar que la presencia de tensioactivos afecte a su comportamiento reológico.

La adición de tensioactivos a soluciones de polímeros asociativos tiene un efecto muy acusado en las propiedades reológicas del medio, debido a que las agregaciones micelares de los polímeros asociativos son áreas de gran afinidad por los tensioactivos. En la mayoría de los casos, se ha visto que este efecto es fuertemente dependiente de la cantidad de tensioactivo presente en el medio **[Tanaka et al. (1992)]**. Algunos autores encuentran, para ciertas combinaciones de polímero-tensioactivo, un rango de concentraciones en el cual se produce separación de fases, entre una fase superior de baja viscosidad y un hidrogel viscoelástico. A partir de una cierta concentración de tensioactivo se vuelve a obtener una fase **[Sjöström y Piculell (2001); Kumar y Steiner (1999); Kästner et al. (1996 y 1994); Van de Pas y Buytenhek (1992); Vicent et al. (1986); Piculell et al. (1996); Sivadasan y Somasundaran (1990); Dualeh y Steiner (1991)]**. En otros casos se observa un incremento progresivo de las propiedades viscoelásticas al añadir tensioactivo, hasta alcanzar un máximo de espesamiento, a partir del cual la viscoelasticidad disminuye hasta alcanzar valores por debajo de los obtenidos con polímero asociativo puro, y similares a los hallados con el polímero análogo pero no asociativo **[Tan et al. (2000); Kaczmariski et al. (1999); Kjoniksen et al. (2000); Kästner et al. (1996); Goddard (1986); Tanaka et al. (1992); Dualeh y Steiner (1991); Piculell et al. (1996); Annable et al. (1994); Sau y Landoll (1989); Lundberg et al. (1991); Zhang et al. (1996); Thuresson et al. (1997); Persson et al. (1994)]**.

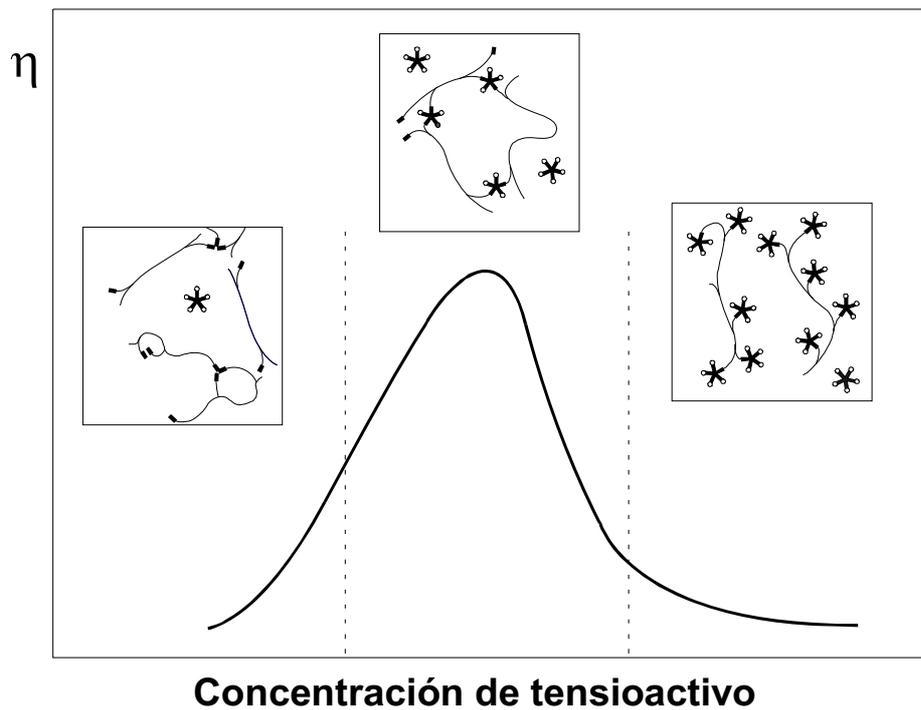
Este efecto puede explicarse por la habilidad que tiene una molécula de tensioactivo para sustituir a un grupo hidrófobo dentro de la micela, con lo cual se forman micelas mixtas. De este modo, este grupo hidrófobo queda libre para formar un puente con una micela vecina y, por tanto, se produce una propagación y refuerzo de la red, responsable del espesamiento. **Panmai et al. (2002)** demuestran, mediante experimentos de fluorescencia,

---

que el número de hidrófobos poliméricos por micela disminuye al aumentar la concentración de tensioactivo. Esto significa que se forman más micelas y, por tanto, existen más puntos de unión. Por otra parte, la energía de activación de las micelas en las que hay un gran número de moléculas de tensioactivo y pocos hidrófobos es mayor que si se trata de micelas con sólo hidrófobos poliméricos, debido a que se reduce el impedimento estérico [**Dualeh y Steiner (1991)**], que es importante para polímeros asociativos rígidos, como los derivados de la celulosa, que mantienen el número de agregación pequeño e impiden un empaquetamiento eficiente de las unidades hidrófobas en la micela. En consecuencia, la salida de los hidrófobos de las micelas, necesaria para la destrucción de la estructura, necesita de la aportación de más energía para las micelas mixtas, lo cual contribuye al espesamiento observado en presencia de tensioactivo [**Panmai et al. (1999)**]. En algunos casos, la estructura que se forma es tan compacta que es capaz de expulsar el agua sobrante, y se produce separación de fases entre un gel y una fase poco viscosa.

Al seguir aumentando la concentración de tensioactivo aumenta aún más el número de micelas y se va reduciendo el número de hidrófobos poliméricos por micela. De este modo, aumenta la probabilidad de que existan micelas con hidrófobos de una sola molécula de espesante y que, por lo tanto, quedan sueltas, aisladas de la red micelar, con lo que no contribuyen al espesamiento. Así, la red se va debilitando, hasta que cada hidrófobo forma parte de una micela diferente, momento en el cual la estructura está totalmente destruida y el comportamiento reológico observado se corresponde con el del polímero análogo no asociativo [**Magny et al. (1994)**; **Tan et al. (2000)**]. **Nilsson et al. (2000)** obtuvieron imágenes de las micelas mixtas mediante la técnica de Cryo-TEM, y observaron que las micelas se situaban en una estructura ordenada en un cierto rango de concentraciones de tensioactivo, mientras que a concentraciones elevadas del mismo dicha ordenación desaparecía y se observaba una distribución aleatoria, indicando que las micelas habían quedado libres para moverse independientemente en el seno del fluido.

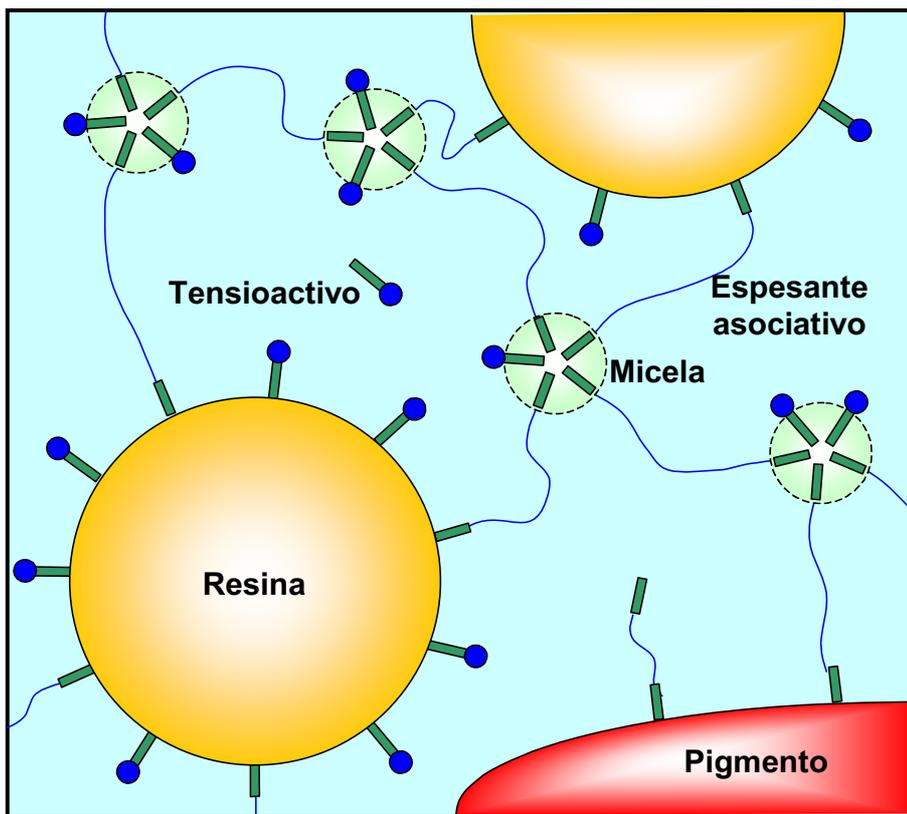
La **Fig. 2. 2. 10** muestra cualitativamente el efecto del tensioactivo en un polímero asociativo. La concentración de tensioactivo a la cual se produce el máximo de viscosidad y la magnitud de este máximo dependen de varios factores, como la estructura del tensioactivo, la concentración del polímero y su peso molecular, el número de hidrófobos por molécula y la longitud de éstos. En general, el máximo suele producirse a concentraciones cercanas a la concentración micelar crítica del tensioactivo. Sin embargo, a mayores concentraciones de espesante, la cantidad de tensioactivo necesaria para alcanzar este máximo es mayor, dado que hay más micelas y, por tanto, admiten más tensioactivo.



**Figura 2. 2. 10.** Efecto del tensioactivo en la viscosidad de un polímero asociativo.

La adsorción del espesante sobre partículas de látex también es influida por la presencia de tensioactivo, ya que ambos compiten por ocupar superficie libre de resina. Además, ambos pueden a su vez adsorberse sobre la superficie de los pigmentos.

En resumen, en una pintura totalmente formulada las interacciones entre los distintos compuestos pueden ser muy complejas, como se muestra en la **Fig. 2. 2. 11**, y para llegar a comprenderlas debe partirse de estudiar sistemas más simples. Por ello conviene estudiar el comportamiento de un espesante en agua, y ver cómo se modifica este comportamiento al añadir un tensioactivo. Una vez visto esto, podrá pensarse en estudiar una pintura sencilla, en la cual haya resina, tensioactivo y espesante. Sólo entonces se estará en condiciones de comprender las interacciones que se producen en pinturas complejas.



**Figura 2. 2. 11.** Interacciones entre los distintos componentes de una pintura.

