

TEMA 2. FLUIDOS VISCOSOS.

2.1. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación.

2.2. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

2.3. Variación de la viscosidad con la temperatura.

2.4. Variación de la viscosidad con la presión.

2. FLUIDOS VISCOSOS. CONCEPTO DE VISCOSIDAD.

El concepto de viscosidad nació con Newton, cuando en su obra "Philosophiae Naturalis. Principia Mathematica" afirmó que la resistencia ejercida, y que surge a partir de una falta en el deslizamiento de un fluido, si el resto de factores se mantienen, es proporcional a la velocidad a la que las partes de un fluido son separadas entre sí. De este modo, se establece la proporcionalidad existente entre el esfuerzo por unidad de área (F/A) necesario para producir un gradiente de velocidades en un fluido, siendo la constante de proporcionalidad un factor que describe "la capacidad de deslizamiento de un fluido" (más tarde esta constante de proporcionalidad fue llamada viscosidad). La hipótesis propuesta por Newton se suele representar con un esquema como el de la Figura 2.1, en el que se muestra dos superficies de superficie A , separadas por una distancia Y , estando una de ellas sometida a una fuerza F que le provoca una velocidad V . Al mismo tiempo, se suele describir matemáticamente los principios establecidos por Newton a partir de una expresión matemática como la ecuación 2.1:

$$\sigma = \mu \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.1)$$

donde:50

σ es el esfuerzo por unidad de área o esfuerzo de cizalla (F/A).

$\frac{d\gamma}{dt}$ es el gradiente de velocidades, también llamado velocidad de deformación o velocidad de cizalla ($\frac{dV}{dX}$).

Hay que decir que dependiendo del libro consultado, y del significado de "esfuerzo por unidad de área", es posible encontrar expresiones alternativas, todas ellas válidas en el contexto adecuado:

$$\tau = \mu \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.1a)$$

$$\tau = -\mu \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.1b)$$

La viscosidad de un fluido Newtoniano se suele representar con la letra griega μ , pero para fluidos no Newtonianos la viscosidad aparente se suele representar entonces con la letra griega η .

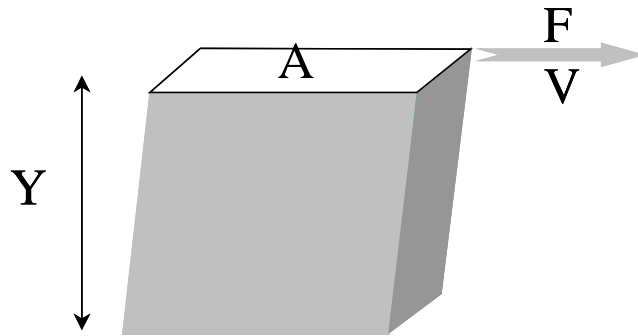


Figura 2.1. Experimento hipotético basado en las afirmaciones de Newton.

En la tabla 2.1, se muestra una guía aproximada del rango de viscosidades para diversos materiales a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Tabla 2.1. Valores de viscosidad para diversos materiales.

Líquido	Viscosidad aproximada (Pa-s)
Vidrio fundido(500°C)	10^{12}
Bitumen	10^8
Polímeros fundidos	10^3
Jarabes	10^2
Miel líquida	10^1
Glicerol	10^{-1}
Aceite de oliva	10^{-2}
Agua	10^{-3}
Aire	10^{-5}

De acuerdo con lo expuesto, es posible definir lo que se conoce como fluido Newtoniano. Por fluido newtoniano se entiende aquel fluido cuyo valor de viscosidad, a

una presión y temperatura dadas, es único para cualquier velocidad de cizalla, siendo independiente del tiempo de aplicación de la cizalla.

Las desviaciones posibles de este comportamiento se pueden agrupar:

- 1) Variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla
- 2) Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla

Para líquidos Newtonianos, la viscosidad también se denomina coeficiente de viscosidad. Este coeficiente, en determinados fluidos deja de ser constante para convertirse en una función de la velocidad de deformación del fluido, apareciendo el término de viscosidad aparente o a veces viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla.

La unidad de medida de viscosidad en el sistema internacional es el Pa s, aunque el Poise, la unidad de medida del sistema cgs, está más ampliamente difundida. La relación entre ambas es:

$$1 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 1 \text{ cP}$$

La viscosidad real de los materiales puede ser afectada significativamente por factores como velocidad de cizalla, temperatura, presión y tiempo de cizalla, aunque de todos ellos, la velocidad de cizalla es el factor más interesante desde el punto de vista reológico.

2.1. Variación con la velocidad de deformación.

Una gran cantidad de fluidos, casi todos de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada; la diferencia básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano es la longitud de la molécula del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño (agua, metanol, etanol, etc ...) presentan un comportamiento Newtoniano en contraposición de aquellos (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos,...) que posean moléculas de mayor tamaño.

En la tabla 2.2, se muestra el rango de velocidades de deformación utilizados en diversos procesos industriales y situaciones cotidianas. El rango aproximado de velocidades de deformación se ha calculado dividiendo la velocidad media de flujo del fluido por una longitud característica de la geometría donde está fluyendo (como el radio de una tubería o el espesor de una capa).

Tabla 2.2 Intervalos aproximados de velocidades de cizalla en diversos procesos

Proceso	Margen de velocidades de deformación (s⁻¹)
Sedimentación	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴
Moldeo por compresión	1 - 10
Molido	10 - 10 ²
Calandrado	10 - 10 ²
Flujo a través de tubos	1 - 10 ³
Extrusión	10 ² - 10 ³
Inyección	> 10 ³

En vista del amplio rango de velocidades de deformación, es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton (Fluido no Newtoniano) con la velocidad de deformación. En la figura 2.2 se representa el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad para algunos de estos comportamientos que se alejan de la ley de Newton, este tipo de curvas se denominan normalmente curvas de flujo y se usan corrientemente para expresar el comportamiento reológico de los fluidos.

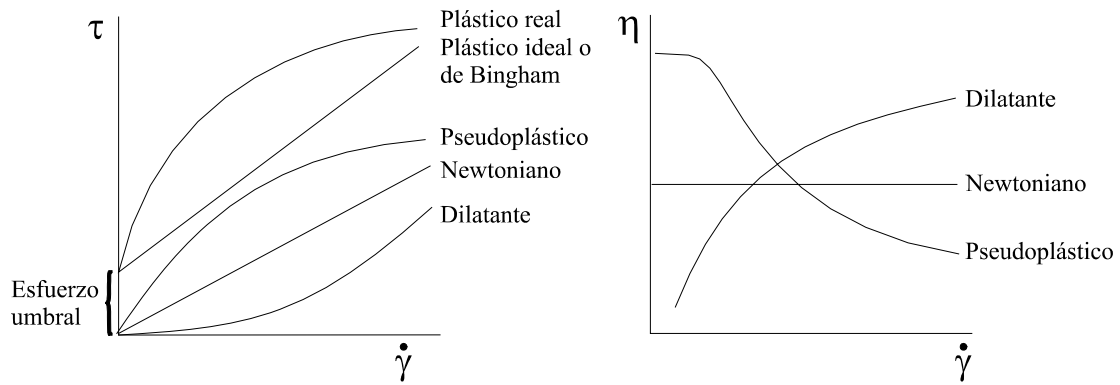


Figura 2.2. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamientos.

Cabe destacar los comportamientos que a continuación se describe:

2.1.1. Comportamiento dilatante (shear thickening):

Lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganizaciones en su microestructura. Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC.

2.1.2. Comportamiento plástico:

La plasticidad es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de energía, cuando estos materiales son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral (esfuerzo de rendimiento); mientras que con un esfuerzo superior al umbral se deforman continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función, lineal o no, de la velocidad de deformación. Ejemplos típicos de este tipo de materiales son la pasta dentífrica, mayonesa, mermelada, clara de huevo y nata batidos.

2.1.3. Comportamiento pseudoplástico (shear thinning):

Son materiales que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en mayor o menor

grado y es el comportamiento más común. Así por ejemplo, numerosas sustancias que se encuentran en emulsiones, suspensiones, o dispersiones son ejemplos de este tipo de fluidos.

Quizá, por ser el comportamiento más común, y encontrarse en gran cantidad de sustancias de aplicación industrial ha sido ampliamente estudiado. Disoluciones de polímeros y polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento, siendo la pseudoplásticidad más o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión. La pseudoplásticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar de acuerdo a la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas. En ausencia de cizalla, un polímero fundido se encontraría en un estado aleatorio de “equilibrio”, como el de la figura 2.3, en el cual la movilidad en las cadenas del polímero, propiciada por la temperatura, produce la simultánea desaparición y formación de interacciones entre las distintas cadenas poliméricas, siendo el resultado neto nulo; la presencia de dichas interacciones y los posibles enmarañamientos entre las cadenas poliméricas (como podrían ser los mostrados en la figura 2.4) son los responsables de la viscosidad del fluido (η_0).

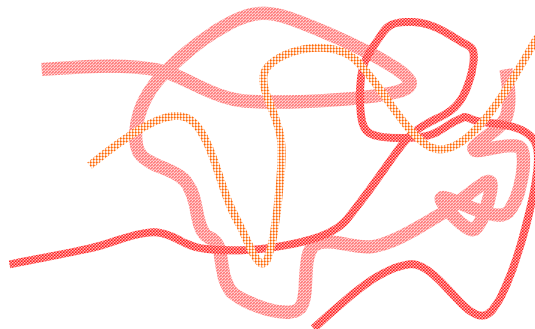


Figura 2.3. Representación esquemática de un polímero fundido en ausencia de cizallas.

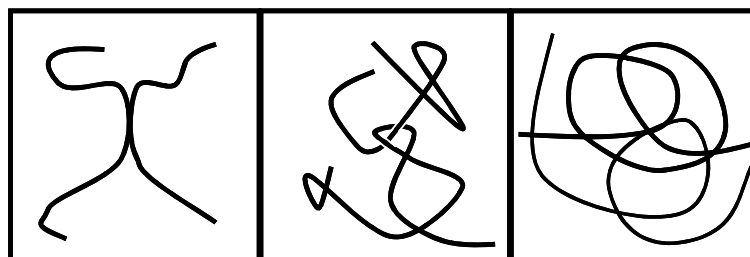


Figura 2.4. Representación esquemática de los posibles enmarañamientos o enlazamientos entre cadenas poliméricas.

Cuando comienza a actuar un esfuerzo de cizalla sobre el fluido se produce una mayor destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas, pero la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas por otra parte, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del fluido.

Sin embargo, si se continúa aumentando el esfuerzo de cizalla, se puede alcanzar un momento a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente; por otra parte, se puede producir también un desenmarañamiento y una alineación de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas (figura 2.5), siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido (pseudoplasticidad).

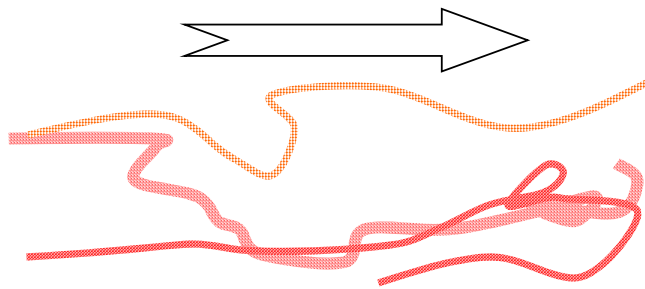


Figura 2.5. Representación esquemática de un polímero fundido en presencia de una cizalla elevada.

En general, como se muestra en la figura 2.6, la viscosidad suele mostrar una zona Newtoniana a bajas cizallas (con una viscosidad η_0), hasta una velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}_c$) a partir de la cual se observa un descenso paulatino, marcado por la pendiente (1-n) de la representación en escala doble logarítmica de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla (índice de pseudoplasticidad)

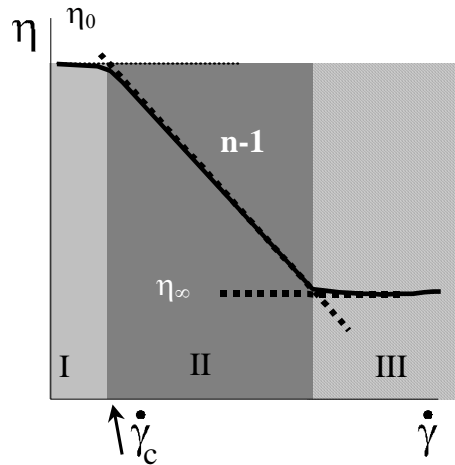


Figura 2.6. Representación esquemática del comportamiento pseudoplástico de un polímero fundido.

Cada uno de los parámetros que determinan la forma de la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla, depende en gran medida de la distribución de pesos moleculares y las ramificaciones del polímero estudiado.

La dependencia de la viscosidad a bajas cizallas con el peso molecular del polímero ha sido ampliamente estudiada, habiéndose observado que sigue la ecuación:

$$\eta_0 = KM_w^a$$

Donde el valor de a oscila entre 3.5 y 1 dependiendo del peso molecular del polímero, tal y como se observa en la figura 2.7, al aumentar la pendiente de la curva de viscosidad frente a peso molecular cuando se sobrepasa un cierto peso molecular.

Como se observa en dicha figura la transición entre un valor y otro se produce a partir de un peso molecular crítico (M_C), que depende de cada polímero y que está asociado con las condiciones mínimas de tamaño molecular para que se produzcan enmarañamientos entre las cadenas poliméricas.

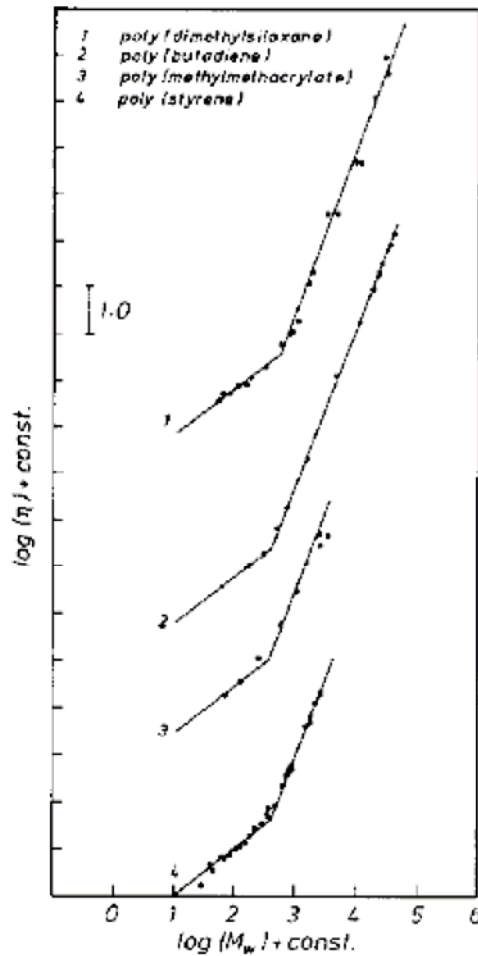


Figura 2.7. Efecto del peso molecular del polímero en la viscosidad a bajas cizallas para distintos polímeros. (Fuente: Barnes, H.A.; Hutton, J.E; Walters F. R. S., K.; An introduction to rheology, Ed. Elsevier 1989).

Por otra parte, comparando polímeros con distinto peso molecular (figura 2.8) se puede observar que al aumentar el peso molecular $\dot{\gamma}_c$ disminuye, al hacer más marcada la zona Newtoniana, al mismo tiempo que se reduce el índice de pseudoplasticidad n , dado por la tasa de disminución observada en la zona pseudoplástica.

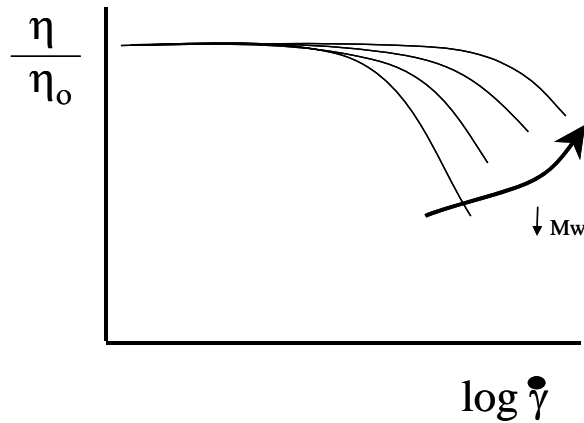


Figura 2.8. Relación η/η_0 en función del esfuerzo de cizalla para poliestirenos con el peso molecular indicado en cada caso y con una estrecha distribución de pesos moleculares.

Respecto a la anchura de la distribución de pesos moleculares (polidispersidad), ésta también influye notablemente sobre las propiedades de flujo de un determinado polímero. En la figura 2.9 se muestra el comportamiento de dos poliestirenos de similar peso molecular, pero con distribuciones de pesos moleculares de diferente amplitud. Como se puede observar en dicha figura, el efecto más notable cuando el polímero es más heterogéneo es el desplazamiento de la zona newtoniana hacia menores cizallas, haciendo que apenas sea visible para el polímero con mayor anchura en la distribución de pesos moleculares en el intervalo de velocidades de cizalla estudiadas. Por otra parte, la heterogeneidad en la distribución de pesos moleculares de ambos poliestirenos parece no afectar sobre el índice de pseudoplasticidad o la viscosidad a bajas cizallas.

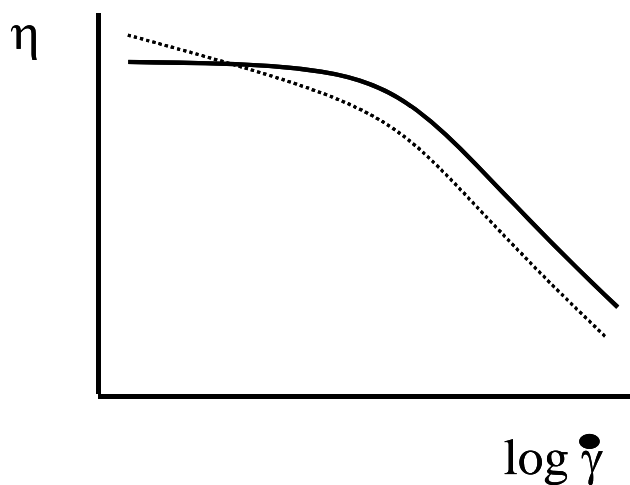


Figura 2.9. Comportamiento de la viscosidad para un PS de estrecha distribución de pesos moleculares (—) y para un PS de ancha distribución de pesos moleculares(•••).

Otro factor de gran importancia es la influencia del tamaño de las ramificaciones de las distintas cadenas poliméricas en la viscosidad a bajas cizallas (Macosko, C.W.; Rheology Principles, measurements and applications; Ed. Wiley VCH; 1994). La presencia de ramificaciones largas hace que la viscosidad a bajas cizallas sea menor que en aquellos casos en que aquellas sean más cortas. A modo de ejemplo, en la Figura 2.10 se muestra el comportamiento que deberían ofrecer 3 polietilenos de peso molecular promedio similar, de los cuales el C es un PE de baja densidad (ramificado con cadenas relativamente largas), mientras que los A y B son PE de alta densidad (con menor grado de ramificación).

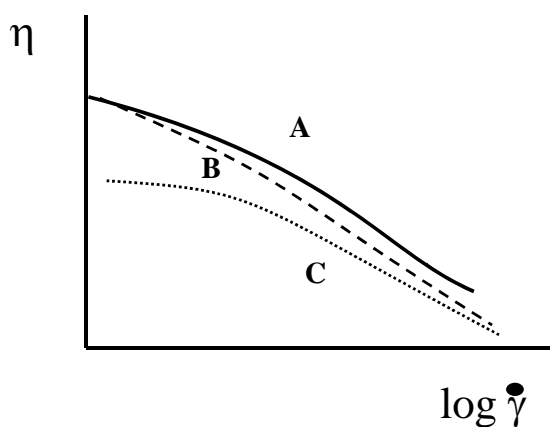


Figura 2.10. Comportamiento de la viscosidad para tres polietilenos con distinta longitud en las ramificaciones

2.1.4. Modelos de flujo

Muchos modelos se han propuesto para el tratamiento de los datos experimentales para describir el comportamiento de las propiedades de flujo de las sustancias. Sin embargo es muy posible que un único modelo no correlacione satisfactoriamente el comportamiento de una determinada sustancia en un amplio intervalo de cizallas. A pesar de ello, estos modelos son útiles para correlacionar el comportamiento de una gran cantidad de sustancias y se encuentran comúnmente en la bibliografía.

Los modelos más utilizados son los siguientes:

- **Ley de Newton:** $\tau = \eta \dot{\gamma}$

- **Modelo para plásticos de Bingham:** $\tau - \tau_0 = \eta \dot{\gamma}$

- **Ley de la potencia:** $\tau = m |\dot{\gamma}|^n$

Es uno de los más utilizados para los fluidos no newtonianos, pudiendo explicar el comportamiento newtoniano, dilatante y pseudoplástico dependiendo del valor de n. En este caso la inversa de n, llamado en algunos casos índice de pseudoplasticidad se utiliza normalmente como indicador de la dilatancia o pseudoplasticidad de una sustancia. Una de las desventajas de este modelo es la predicción de viscosidades muy elevadas a bajas cizallas, lo cual podría suponer una drástica sobrevaloración en situaciones de flujo en las que la velocidad de deformación es muy baja.

- **Ley de la potencia con esfuerzo umbral (Modelo de Herschel-Bulkley):**

$$\tau - \tau_0 = \eta |\dot{\gamma}|^n$$

- **Ley de Casson:** $\tau^{0.5} - \tau_0^{0.5} = \eta_\infty^{0.5} |\dot{\gamma}|^{0.5}$

- **Modelo de Cross-Williamson:** $\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (t_1 \dot{\gamma})^{1-n}}$

- **Modelo de Ellis:** $\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}}$

2.2. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

A menudo los valores de viscosidad encontrados para unos determinados valores de velocidades de cizalla no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Si el valor de esta viscosidad disminuye es el caso de un fluido *tixotrópico*, mientras que si aumenta es un fluido *reopéctico*. Por lo tanto, el comportamiento de un fluidos de estos tipos depende en gran medida de la historia y distintas curvas podrían obtenerse para una misma muestra, dependiendo del

procedimiento experimental. Ejemplos de fluidos tixotrópicos son pastas de almidón, gelatinas, mahonesas, pinturas, adhesivos, etc. Sin embargo la reopexia es un fenómeno más difícil de encontrar. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra.

El efecto de la tixotropía en una muestra podría ser observado en la figura 2.11 donde se observa una reducción en la viscosidad tras la aplicación previa de una cizalla; de esta forma se observa un ciclo de histéresis denominado a veces como ciclo de tixotropía al medirse una viscosidad mayor durante una primera medida, al incrementar la velocidad de cizalla, que durante la segunda medida, al disminuir paulatinamente la velocidad de cizalla.

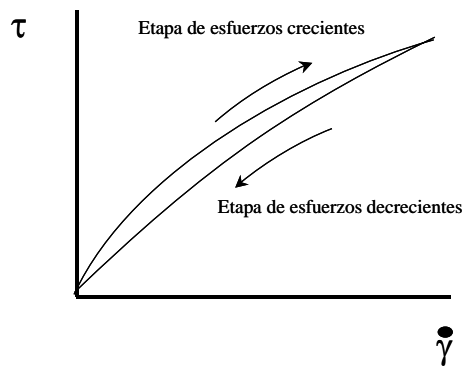


Figura 2.11. Ciclo de histéresis observado para un fluido tixotrópico.

Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad o la tixotropía ya que los efectos combinados de la cizalla y el tiempo pueden superponerse durante una medida, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los fluidos tixotrópicos son pseudoplásticos.

Experimentalmente existen tres métodos que son empleados para caracterizar el efecto del tiempo (normalmente tixotropía) sobre una muestra:

a) Una vez que la muestra es introducida en el accesorio de medida y se le permite que alcance el equilibrio térmico y mecánico el viscosímetro es encendido y la velocidad rotacional incrementada en distintas etapas, empezando desde la velocidad más baja. El

esfuerzo de cizalla es almacenado frente al tiempo. Para cada velocidad el esfuerzo de cizalla alcanza un máximo y entonces disminuye paulatinamente hacia un valor de equilibrio, obteniendo una figura como la 2.12. El valor del esfuerzo que se obtendría extrapolando a tiempo cero y las viscosidades de las muestras con y sin cizalla pueden emplearse para caracterizar la tixotropía de la muestra. Por otra parte la forma de la curva obtenida es característica de la tixotropía de la muestra.

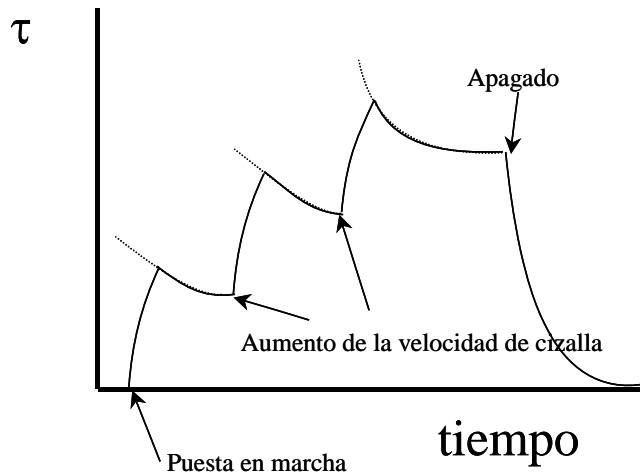


Figura 2.12. Disminución del esfuerzo de cizalla con la aplicación continuada de sucesivas velocidades de cizalla.

b) Otro método consiste en aplicar una velocidad de cizalla alta a la muestra (i.e. 10^4 s^{-1}) hasta que la viscosidad cae hasta un determinado valor. A continuación la cizalla es reducida hasta un valor bajo (1 s^{-1}), dejando a la muestra que recupere su estructura y la viscosidad (figura 2.14). Los datos obtenidos pueden ser analizados de distintas formas:

- Como el tiempo que es necesario para alcanzar una cierta fracción de la viscosidad inicial, como por ejemplo del 50%.

- Otro método para estimar la tixotropía de una sustancia suponer el determinar un ciclo de histéresis y medir el área encerrada entre las dos curvas. Una variación de este método consiste en estimar la viscosidad de la sustancia una vez que haya alcanzado el equilibrio mecánico y térmico; a continuación la muestra es cizallada a altas velocidades ($>2000 \text{ s}^{-1}$) durante 30-60 s. Los datos son representados de acuerdo con la ley de Casson (figura 2.13) siendo el ángulo formado por ambas rectas una medida de la tixotropía de la muestra.

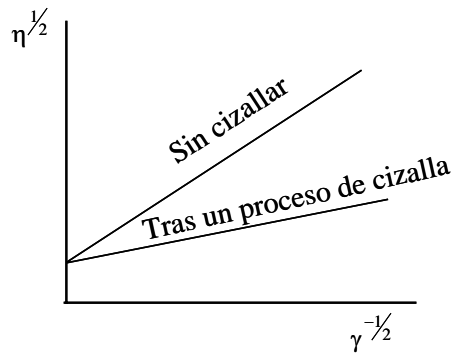


Figura 2.13. Aplicación de la ley de Casson para la determinación de la tixotropía.

2.3. Variación de la viscosidad con la temperatura.

A parte de depender de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación de la misma, la viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. La mayoría de los materiales disminuyen su viscosidad con la temperatura; la dependencia es exponencial y puede haber variaciones de hasta un 10% por cada °C modificado. Por ejemplo, la sensibilidad a la temperatura del agua es de 3% por grado centígrado a temperatura ambiente, así que para tener una precisión del 1% requiere que la temperatura sea regulada en 0.3°C. Para líquidos más viscosos esta dependencia es mayor, y ha de tomarse mayores precauciones en el control de la temperatura. Respecto a los polímeros, la dependencia con la temperatura que estos presentan es lógicamente una función de la estructura y del tipo del polímero estudiado. En la figura 2.14 se observa la dependencia de la viscosidad a bajas cizallas con la temperatura de algunos polímeros, calculadas a partir de los parámetros facilitados en la bibliografía (Tañer, R.I.; Engineering Rheology, Ed. Clarendon press, 1985). Por ejemplo el estudio de dicho factor es de gran importancia y tiene cierto interés práctico durante el procesado de cualquier polímero; por ejemplo, si durante el moldeo de cierto polímero se observa que el polímero no llena completamente el molde y deja huecos, para polímeros que presentan una alta dependencia con la temperatura (PMMA) un ligero aumento de la temperatura podría solucionar el problema, a diferencia de otros, como es el caso del HIPS, que podría necesitar un aumento en la presión de alimentación.

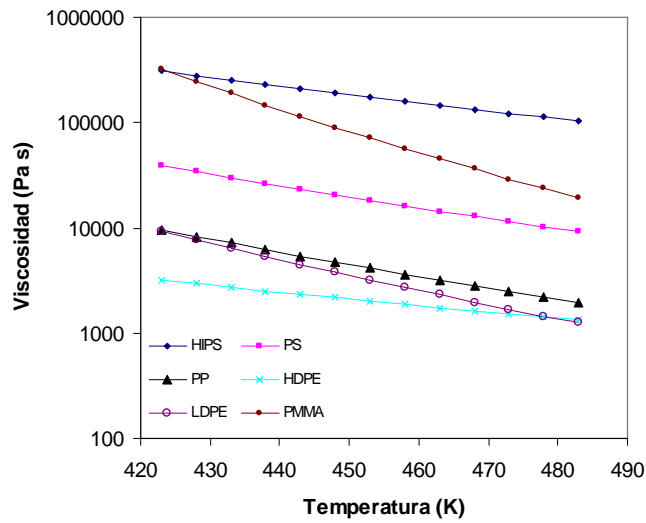


Figura 2.14. Dependencia de la viscosidad a bajas cizallas de distintos polímeros con la temperatura

Como se ha dicho anteriormente, la dependencia de la viscosidad con la temperatura es exponencial, siendo la expresión más común la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = A e^{B/T} \quad (2.3)$$

donde T es la temperatura absoluta y A y B son constantes del polímero o material estudiado.

La ecuación de Arrhenius también se puede encontrar bajo la siguiente forma :

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = E_A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.4)$$

ecuación que puede ser aplicada siempre y cuando se conozca la viscosidad de la sustancia a otra temperatura.

La ecuación de Arrhenius es adecuada para polímeros fundidos y muchas disoluciones cuando se encuentran por encima de su temperatura de transición vítrea. Para polímeros que se encuentren cerca de su temperatura de transición vítrea y para disoluciones concentradas se suele emplear la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_s}\right) = \log a_t = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (2.5)$$

donde η_s es la viscosidad a una temperatura de referencia (T_s). Normalmente se toma la temperatura de transición vítrea como la temperatura de referencia siendo entonces $C_1=17.44$ y $C_2= 51.6$ K. Sin embargo, a menudo también se toma como temperatura de referencia: T_g+43 K, así como tres valores de C_1 y C_2 :

$$\log\left(\frac{\eta_1}{\eta_s}\right) = \frac{-8.86(T - T_s)}{58.6 + (T - T_g)}$$

2.4. Variación de la viscosidad con la presión.

La viscosidad de los líquidos aumenta exponencialmente con la presión. El agua por debajo de 30°C es la única excepción, en la que disminuye en un primer momento, a continuación del cual el comportamiento es normal. Para presiones que difieren poco de la atmosférica, del orden de un bar, los cambios son bastante pequeños. Por esta razón en los usos de la mayoría de los fluidos este factor apenas se toma en consideración; pero hay casos, como en la industria de lubricantes, donde las medidas de viscosidad han de tomarse a elevadas presiones. Las presiones soportadas por lubricantes en engranajes son del orden de 1GPa, mientras que en las perforadoras que operan a profundidad han de soportar presiones de aproximadamente 20 MPa.

En el caso de los polímeros, la viscosidad del fundido se ve también afectada por la presión. La compresión de un fundido reduce el volumen libre y por tanto aumenta la viscosidad. Por ejemplo, la viscosidad de un polietileno de baja densidad aumenta del orden de 10 veces cuando se pasa de 34-170 MPa.

De forma general se puede expresar la viscosidad como una función de la presión y la temperatura:

$$\eta(P, T) = f(T) e^{\Gamma P}$$

Donde Γ tiene valores típicos entre $2 \cdot 10^{-8}$ y $6 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$.