

VISCOSIDAD DE SUSPENSIONES DE UNA BENTONITA EN ESTADO NATURAL Y ORGANOFÍLICA

SUSPENSIONS VISCOSITY OF A NATURAL AND ORGANOPHILIC BENTONITE

Jorge A. Pinzón¹

Recibido: 16/02/06 – Aceptado: 23/08/06

RESUMEN

Se estudió la viscosidad de suspensiones, en función del contenido de sólidos, de una bentonita procedente del Valle del Cauca, en estado natural en agua y modificada con iones bencildimetiltetradecil amonio en mezclas etanol-glicerina, a 25 °C.

Para la bentonita natural la función: viscosidad frente a % de sólidos es lineal, mientras que para la organofílica es parabólica.

La función matemática: viscosidad específica / % de sólidos frente a % de sólidos es un polinomio de grado dos, tanto para las suspensiones de la bentonita natural como para las de la organofílica. En ninguno de estos dos casos se cumple la ecuación de Einstein, de Dougherty-Kreiger o de Farris.

Palabras clave: bentonita, compuestos organofílicos, viscosidad, suspensiones.

ABSTRACT

It was studied the suspensions viscosity of a bentonite, from the Cauca Valley, related to the solids content, in natural state with water and modified with benzyldimethyltetradecylammonium ions with ethanol-glycerine mixture at 25°C.

For the natural bentonite the function: Viscosity vs. % of solids is lineal, but for the organophilic bentonite is parabolic.

The mathematical function: Specific viscosity / % of solids vs, % of solids is a polynomial of grade two as the suspensions of the natural bentonite as well as the organophilic one. None of these cases the Einstein, Dougherty-Kreiger or Farris equations is followed.

Key words: Bentonite, organophilic compounds, viscosity, suspensions.

INTRODUCCIÓN

La bentonita es una arcilla jabonosa que se forma en gran parte por la descomposición de cenizas volcánicas, está compues-

¹ Profesor pensionado, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. japinzonb@etb.net.co

ta principalmente por montmorillonita y en menor proporción por beidelita, y tiene propiedades de amplia aplicación en diferentes campos de la industria, por ejemplo: pinturas, tintas, grasas lubricantes, adhesivos, etc. (1).

Las arcillas tipo montmorillonítico son de carácter hidrofílico, pero cuando se tratan con sales de amonio cuaternario se transforman en organofílicas, las cuales son puentes interesantes entre materiales orgánicos e inorgánicos. Un compuesto organofílico es una arcilla a la cual se le han reemplazado sus cationes de cambio por iones de amonio cuaternario (2).

El estudio reológico de las suspensiones presenta gran interés, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico; en efecto, Einstein, con base en la teoría hidrodinámica, estudió los sistemas coloidales y desarrolló una ecuación que es aplicable a las suspensiones coloidales diluidas (3, 4, 5); mientras que datos reológicos para suspensiones coloidales de partículas esféricas uniformes siguen aproximadamente la ecuación Dougherty-Kreiger (6, 7), y la viscosidad de suspensiones de alúmina cumple aproximadamente la ecuación de Farris (6). Igualmente, el estudio del comportamiento reológico del sistema bentonita-agua es de interés elevado desde el punto de vista científico (8).

Una parte importante en el desarrollo del proyecto de investigación Estudio físico-químico de bentonitas colombianas y de sus derivados, realizado en el Departamento de Química, corresponde al estudio sistemático de la reología de suspensiones de una bentonita colombiana procedente del Valle del Cauca. Dentro

de este contexto se publicó un artículo en el cual se describe un estudio del potencial zeta, la viscosidad y la estabilidad de suspensiones acuosas de esta bentonita en su estado natural (9). También se han realizado estudios sobre la viscosidad de suspensiones de bentonitas organofílicas obtenidas a partir de la arcilla en su estado natural (10, 11). Con el objetivo de completar el estudio reológico, se realizó este trabajo sobre la viscosidad, en función del contenido de sólidos, de suspensiones de la bentonita natural en agua y modificada con iones bencildimetiltetradecil amonio en mezclas etanol-glicerina, a 25 °C.

METODOLOGÍA

La bentonita empleada en este estudio proviene del departamento del Valle del Cauca, la cual se caracterizó en trabajos anteriores (9, 10).

La arcilla organofílica se preparó tratando la bentonita natural con cloruro de bencildimetiltetradecil amonio (Merck, R.A.). A 100 mL de una dispersión de bentonita natural en agua destilada (100 g/L), se le agregaron 100 mL de solución de la sal de amonio cuaternario en concentración 0,17 molal, y se agitó mecánicamente durante dos horas, al cabo de las cuales se realizó un lavado por decantación hasta fin de cloruros; se secó a 65 °C por 48 horas, se molió y se tamizó a malla 100 (12, 13).

Las suspensiones de la bentonita en estado natural se prepararon en agua desionizada con agitación en molino de alta cizalla hasta lograr una dispersión total. El contenido de sólidos se varió entre el 5 y el 9% en peso. La viscosidad

de estas suspensiones se midió utilizando un viscosímetro rotacional HAAKE modelo RV20, calibrado previamente, de vaso y rotor cilíndricos MVI termostatados a 25 °C(9).

Las suspensiones de la bentonita organofílica se prepararon en mezclas de volúmenes iguales de etanol USP y glicerina USP con agitación (500 RPM) durante treinta minutos. El contenido de sólidos se varió entre el 0,2546 y el 1,2 % en peso. La viscosidad de estas suspensiones se midió mediante un viscosímetro Stormer colocado dentro de un termostato de aire a 25 °C. El viscosímetro se calibró previamente con soluciones de sacarosa R.A. Merck. Para cada medida se colocaron 90 mL de suspensión en la celda del viscosímetro y se midió el tiempo necesario para que el rotor diera 100 revoluciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos de viscosidad en función del contenido de sólidos para la bentonita natural en agua se tomaron de la referencia (9). Los porcentajes para el contenido de sólidos, en cada caso, se escogieron de

acuerdo con el rango de medida y la precisión de los equipos utilizados para determinar la viscosidad, y con la estabilidad de las suspensiones correspondientes.

En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados de la viscosidad en función del contenido de sólidos para las suspensiones de bentonita natural y organofílica respectivamente, a 25 °C. Se observa claramente que existe relación lineal en el primer caso, mientras que en el segundo la relación entre las variables es una curva de forma parabólica. La variación del comportamiento reológico de las suspensiones en función del contenido de sólidos, indica un cambio en el estado de dispersión de las partículas (9). El comportamiento lineal implica que la relación de cambio viscosidad/contenido de sólidos es constante, es decir, que para incrementos iguales del contenido de sólidos se obtiene siempre el mismo incremento del valor de la viscosidad de la suspensión. La función parabólica indica que incrementos iguales del contenido de sólidos producen incrementos variables y crecientes del valor de la viscosidad a medida que aumenta la concentración de la

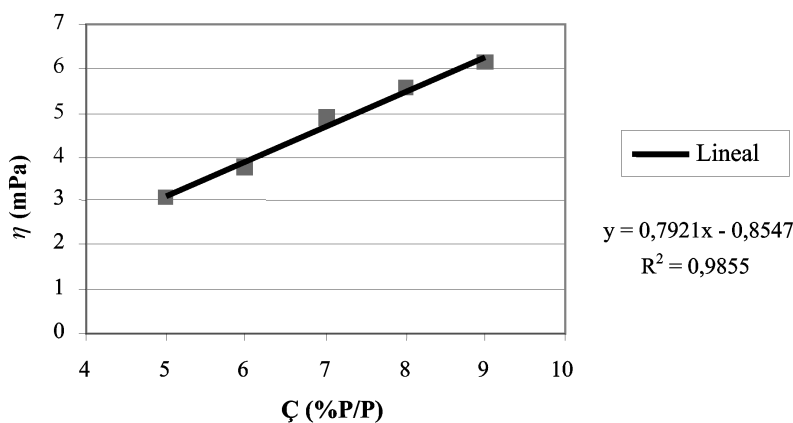


Figura 1. Viscosidad en función del contenido de sólidos para suspensiones de bentonita natural.

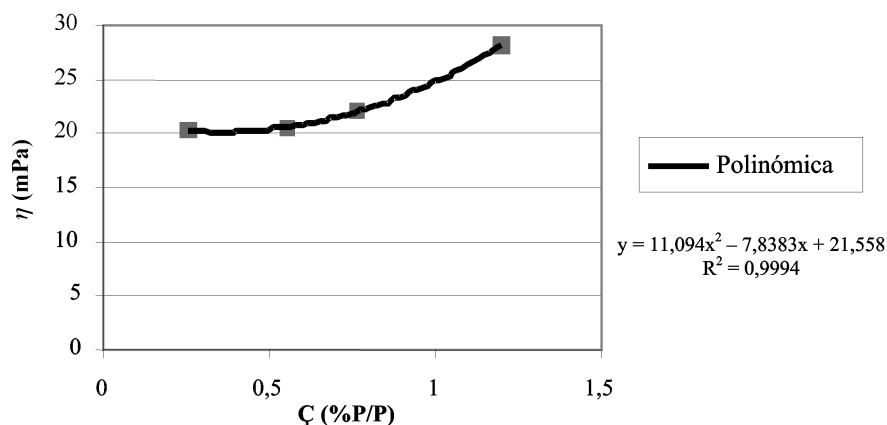


Figura 2. Viscosidad en función del contenido de sólidos para suspensiones de bentonita organofílica.

suspensión. Esto implica que la bentonita en estado natural se encuentra más dispersa en el agua que la bentonita organofílica en la mezcla etanol-glicerina, a pesar del rango mucho mayor del contenido de sólidos en las suspensiones acuosas. Este comportamiento se explica por la presencia de las cadenas hidrocarbonadas del catión bencildimetiltetradecil amonio del compuesto organofílico, las cuales se enredan y entrelazan produciendo el incremento apreciable de la viscosidad del medio dispersante etanol - glicerina.

La viscosidad de una suspensión (η_s) dividida por la del líquido dispersante (η_L), es decir (η_s / η_L), se denomina la viscosidad relativa (η_R).

Para suspensiones muy diluidas de partículas esféricas no interactuantes, la viscosidad se describe mediante la ecuación de Einstein (3, 4, 5, 6, 14):

$$\eta_R = 1 + 2,5 f_p^V \quad [1]$$

donde f_p^V es la fracción de volumen de las partículas en suspensión, es decir, el volumen de las partículas dividido por el vo-

lumen total. Esta ecuación se puede transformar en la forma siguiente:

$$\eta_R - 1 = \eta_{sp} = 2,5 f_p^V \quad [2]$$

en donde η_{sp} es la viscosidad específica de la suspensión.

Puesto que la fracción de volumen está relacionada directamente con la concentración de la suspensión C (expresada en este texto en gramos de partículas coloidales por 100 gramos de dispersión total), la ecuación [2] también puede escribirse así:

$$\eta_{sp} = KC$$

o sea:

$$\eta_{sp} / C = K \quad [3]$$

donde K es una constante.

Para sustancias polimerizadas altamente y dispersas en un medio a concentraciones moderadas, esta ecuación se expresa, en una forma más correcta, como una serie de potencias (3), esto es:

$$\eta_{sp} / C = K_1 + K_2 C + K_3 C^2 \quad [4]$$

donde K_1 , K_2 y K_3 son constantes.

Tabla 1. Viscosidad en función del contenido de sólidos para suspensiones de la bentonita natural^a

% Sólidos C	Viscosidad Mpa η	Viscosidad relativa η_R	Viscosidad específica η_{SP}	η_{SP}/C
5	3,097	3,46	2,46	0,4920
6	3,741	4,18	3,18	0,5300
7	4,905	5,18	4,48	0,6400
8	5,558	6,21	5,21	0,6513
9	6,149	6,87	5,87	0,6522

^a Los valores de viscosidad corresponden a un valor constante del gradiente de velocidad igual a 500s⁻¹.

En las Tablas 1 y 2 se dan los valores de viscosidad, viscosidad relativa, viscosidad específica y viscosidad específica dividida por el porcentaje de sólidos C, en función del contenido de sólidos, para las suspensiones estudiadas a 25 °C. En el caso de las suspensiones de la bentonita

natural los valores de viscosidad corresponden a un valor constante del gradiente de velocidad igual a 500s⁻¹. Para las suspensiones de la bentonita organofílica los valores de viscosidad son el promedio de doce medidas independientes, con excepción del dato correspondiente al 1,20% de

Tabla 2. Viscosidad en función del contenido de sólidos para suspensiones de la bentonita organofílica^a

% Sólidos C	Viscosidad Mpa η	Viscosidad relativa η_R	Viscosidad específica η_{SP}	η_{SP}/C
0,2546	20,3143	1,0558	0,0558	0,2192
0,5527	20,5012	1,0655	0,0655	0,1185
0,7642	22,1461	1,1510	0,1510	0,1976
1,20	28,1099	1,4610	0,4610	0,3842

^a Los valores de viscosidad corresponden al promedio de doce lecturas independientes, con excepción del último dato que sólo se repitió diez veces.

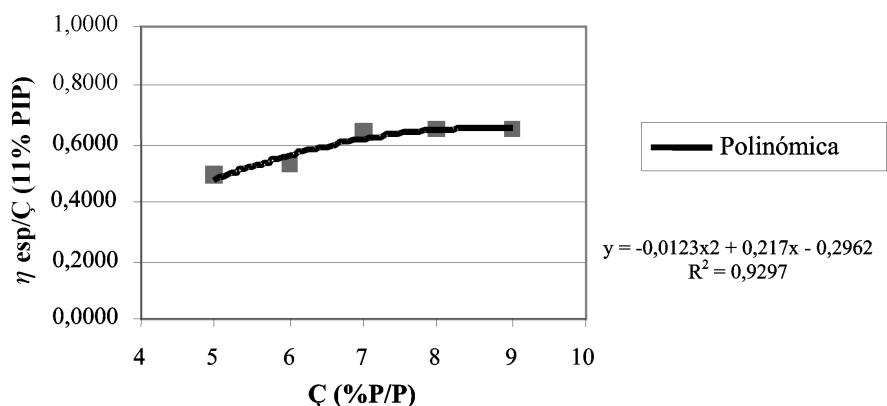


Figura 3. Viscosidad específica / C en función de C para la bentonita natural.

sólidos que sólo se repitió diez veces. El valor de la viscosidad del agua y de la mezcla etanol-glicerina, empleado para el cálculo de las viscosidades relativas, fue 0,895 mPa y 19,2404 mPa respectivamente.

En la Figuras 3 y 4 se describe la función viscosidad específica/C frente a C para las suspensiones de la bentonita natural en agua y organofílica en mezcla etanol-glicerina, respectivamente. Es evidente que en ninguno de los dos casos se cumple la ecuación de Einstein, (ecuación [3]), debido a que estas suspensiones no cumplen la condición de contener partículas esféricas no interactuantes.

El valor de R^2 : 0,9297 y 0,9538, para la bentonita natural y organofílica respectivamente, indica que la función matemática que describe apropiadamente los datos, en ambos casos, corresponde a un polinomio de segundo grado, es decir, la función parabólica descrita por la ecuación [4]. Esto es: $\eta_{\text{sp}} / C = -0,2965 + 0,2171 C - 0,0124 C^2$, para la bentonita natural, y $\eta_{\text{sp}} / C = 0,349 - 0,6992 C + 0,6102 C^2$, para la bentonita organofílica.

El valor de R^2 : 0,9297 y 0,9538, para la bentonita natural y organofílica respectivamente, indica que la función matemática que describe apropiadamente los datos, en ambos casos, corresponde a un polinomio de segundo grado, es decir, la función parabólica descrita por la ecuación [4]. Esto es: $\eta_{\text{sp}} / C = -0,2965 + 0,2171 C - 0,0124 C^2$, para la bentonita natural, y $\eta_{\text{sp}} / C = 0,349 - 0,6992 C + 0,6102 C^2$, para la bentonita organofílica.

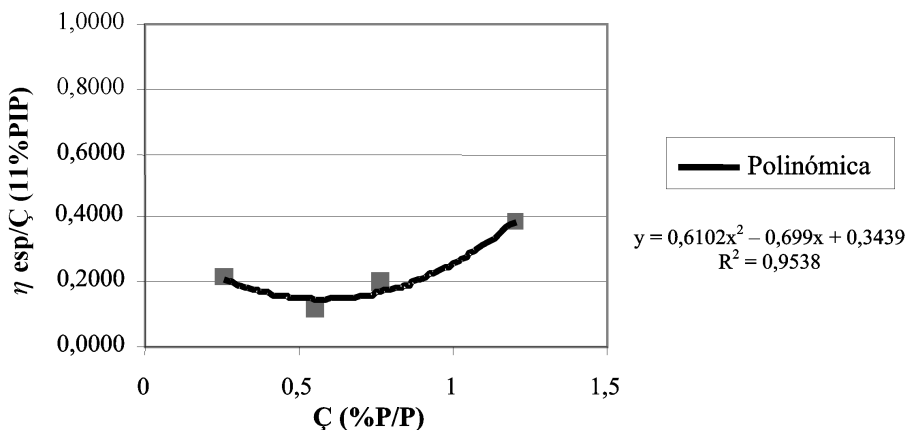


Figura 4. Viscosidad específica / C en función de C para la bentonita organofílica.

0,6104 C² para el compuesto organofílico. Sin embargo, es importante anotar que aunque se trata de la misma función parabólica, los coeficientes tienen signos contrarios y la concavidad se encuentra hacia arriba en el caso de la bentonita organofílica y hacia abajo para la bentonita en estado natural, esto indica que los dos sistemas presentan propiedades de flujo diferentes.

Debido a las interacciones complejas que ocurren durante el flujo de suspensiones que contienen partículas de diferentes formas y tamaños, las ecuaciones que describen la dependencia de la viscosidad en función de parámetros del sistema son empíricas.

Los datos de viscosidad para suspensiones de partículas coloidales esféricas uniformes se describen aproximadamente mediante la ecuación de Dougherty-Kreiger (6, 7):

$$-K_H f_{CR}^V$$

$$\eta_R = \left[1 - \left(f_P^V / f_{CR}^V \right) \right] \quad [5]$$

K_H es un factor correspondiente a la forma hidrodinámica de la partícula y f_{CR}^V es un factor de empaque.

La forma logarítmica de esta ecuación es:

$$\ln \eta_R = -K_H f_{CR}^V \ln \left[1 - \left(f_P^V / f_{CR}^V \right) \right] \quad [6]$$

Los términos logarítmicos se pueden transformar así:

Cuando $\eta_S \approx \eta_L$:

$$\ln \eta_R = (\eta_S / \eta_L) = \ln \left\{ 1 + (\eta_S - \eta_L) / \eta_L \right\} \approx (\eta_S - \eta_L) / \eta_L = (\eta_S / \eta_L) - \eta_R - 1 = \eta_{SP}$$

Aplicando la serie de Taylor:

$$\ln \left[1 - \left(f_P^V / f_{CR}^V \right) \right] = - \left(f_P^V / f_{CR}^V \right) + 1/2 \left(f_P^V / f_{CR}^V \right)^2 - 1/3 \left(f_P^V / f_{CR}^V \right)^3$$

Reemplazando estos términos en la ecuación [6], teniendo en cuenta que f_P^V es proporcional a C y reagrupando se obtiene:

$$\eta_{SP} / C = K_H - 1/2 \left(K_H / f_{CR}^V \right) C + 1/3 \left(K_H / f_{CR}^V \right) C^2 \quad [7]$$

Esta ecuación es de la misma forma funcional que la ecuación [4] pero tiene la gran ventaja de expresar sus coeficientes en términos de constantes del sistema.

Comparando la ecuación [7] con las ecuaciones empíricas encontradas se deduce que ninguna de las dos suspensiones estudiadas cumple la ecuación de Dougherty-Kreiger, en efecto, en el caso de la bentonita natural el signo de los coeficientes implica que las constantes K_H y f_{CR}^V son negativas lo cual no tiene sentido físico, de acuerdo con su definición; mientras que para las suspensiones de la bentonita organofílica los signos de estas constantes son correctos pero su magnitud es muy inferior al esperado, según la literatura (6), para la ecuación [7].

Para describir la viscosidad de suspensiones de polvos dispersos, Farris propuso la siguiente ecuación:

$$\eta_R = \left(1 - f_P^V \right)^{-K_F} \quad [8]$$

K_F es una constante que puede variar entre 3 y 21.

Ejecutando las mismas operaciones matemáticas realizadas con la ecuación [5], la ecuación de Farris se transforma en:

$$\eta_{SP} / C = K_F - 1/2 K_F C + 1/3 K_F C^2 \quad [9]$$

Así mismo, comparando esta ecuación con las obtenidas empíricamente para las suspensiones de la bentonita natural y organofílica, se deduce que ninguna de las dos cumple la ecuación de Farris por las mismas justificaciones de signo y magnitud, respectivamente, ya explicadas.

CONCLUSIONES

Para las suspensiones de bentonita natural en agua la función viscosidad frente a % de sólidos es lineal, mientras que para las de bentonita organofílica en mezclas etanol-glicerina es parabólica.

La función matemática: viscosidad específica / % de sólidos frente a. % de sólidos es un polinomio de grado dos tanto para las suspensiones de la bentonita natural como para las de la bentonita organofílica.

En ningún caso se cumplen las ecuaciones de Einstein, de Dougherty-Kreiger o de Farris.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Deriberé, M.; Esme, A. *La bentonita. Las arcillas coloidales y sus usos*. Madrid: Aguilar 1952.
- Hauser, E. A. *Colloid Chemistry. Theoretical and Applied*. J. Alexander Ed. Vol VII. New York: Reinhold Publishing Corporation. 1950; pp 431- 441
- Martin A. N. *Principios de Físico-química para Farmacia y Biología*. Madrid: Alhambra 1967; pp. 567-568
- Atkins P. W. *Physical Chemistry*. Oxford, Oxford University Press. 6th Ed. Oxford. 1998; pp. 690-691.
- Maron S. H. and Prutton C.P. *Principles of Physical Chemistry*. McMillan. New York. 4 th. Ed. 1965; pp. 862-863.
- Reed J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: John Wiley. 1988; pp. 239-242.
- Kim B., Park H. and Sigmund M. Rheological behavior of multiwall carbon nanotubes with polyelectrolyte dispersants. *Colloid Surf. A*. 2005; 256(4):123 – 127.
- Moreno R.Moya J. S. Requena J. Electroquímica de suspensiones cerámicas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*. 1987; 26(6):355-365.
- Pinzón-Bello J.; Requena-Balmaseda, *Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana*. *J. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*. 1996; 35(5):337-344
- Corredor, Y.; Pinzón, J. Obtención de arcillas organofílicas. *Rev. Colomb. Quim*. 1994; 23(1):33-44
- Pinzón J. A. Relación Estructura Molecular – Viscosidad de Suspensiones de Bentonitas Organofílicas. En proceso de publicación.
- Rodríguez, D. C. *Adsorción de dodecylbencenosulfonato de sodio sobre bentonitas organofílicas*. Trabajo de grado (químico), Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de

- Colombia, Departamento de Química. Bogotá. 1998.
13. Rodríguez D. C.; Pinzón J. A. *Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites*. *Applied Clay Science* . 2001; **18**:173 – 181.
14. Van Olphen, H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. New York: Interscience Publishers 1963; pp. 135-136.