



abierto el tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ CARACTERIZACION REOLOGICA DE PASTAS DE
BOEHMITA PEPTIZADA Y MEDICION DE PROPIEDADES
MECANICAS Y TEXTURALES DE SUS SOPORTES
(γ -ALUMINA)

✓ FCO. ALBERTO RUIZ TREVIÑO

JUNIO DE 1985 ✓

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE ✓ MAESTRO EN INGENIERIA
QUIMICA PRESENTA:

FCO. ALBERTO RUIZ TREVIÑO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
SERVICIOS DOCUMENTALES
IZTAPALAPA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

085801

I N D I C E

	PAG.
RESUMEN	i
INTRODUCCION	1
<u>1. REVISION BIBLIOGRAFICA</u>	4
<u>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	11
2.1 ESTUDIOS REOLOGICOS Y EXTRUSION	11
2.1.1 PREPARACION DE LA PASTA	11
2.1.2 ESTUDIOS REOLOGICOS EN PASTAS	12
2.1.3 EXTRUSION	13
2.2 SECADO Y CALCINACION DE LOS EXTRUIDOS	13
2.3 CARACTERIZACION DE LOS EXTRUIDOS CALCINADOS	14
2.3.1 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X	14
2.3.2 DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS	14
2.3.3 DETERMINACION DE PROPIEDADES TEXTURALES	15
<u>3. RESULTADOS Y DISCUSION</u>	16
3.1 ESTUDIOS REOLOGICOS Y EXTRUSION	16
3.1.1 PREPARACION DE LA PASTA	16
3.1.2 COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE LA PASTA	17
3.1.2.1 DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS MEDIANTE UN BARRIDO DE FRECUENCIAS	17
3.1.2.2 DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES VIS- COELASTICAS MEDIANTE UN BARRIDO DE TIEMPO	31

085801

3.1.3	EXTRUSION	34
3.2	CARACTERIZACION DEL EXTRUIDO CALCINADO	34
3.2.1	DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X	34
3.2.2	RESISTENCIA A LA COMPRESION	35
3.2.2.1	EFECTO DE LA VELOCIDAD DE EXTRUSION EN LA RESISTENCIA A LA COMPRESION	35
3.2.2.2	EFECTO DE LA RELACION ACIDO/BOEHMITA EN LA RESISTENCIA A LA COMPRESION	38
3.2.3	DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL	42
3.2.3.1	EFECTO DE LA VELOCIDAD DE EXTRUSION EN EL AREA SUPERFICIAL	42
3.2.3.2	EFECTO DE LA RELACION ACIDO/BOEHMITA EN EL AREA SUPERFICIAL	44
3.3	PREDICCION DE PROPIEDADES REOLOGICAS DE PASTAS PARA CATALIZADORES	47
<u>4.</u>	<u>CONCLUSIONES</u>	67
<u>5.</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	71
	APENDICE A (TABLAS CONTENIENDO DATOS PRIMARIOS)	74
	APENDICE B (TECNICA DE CORTE OSCILATORIO)	92
	APENDICE C (MODELAMIENTO MATEMATICO EMPIRICO EN PASTAS)	98

AGRADECIMIENTOS

A LOS DOCTORES JAIME VERNON CARTER Y GUSTAVO FUENTES ZURITA, QUIENES FUNGIERON COMO DIRECTORES DEL PRESENTE TRABAJO, QUIERO MANIFESTARLES MI SINCERO AGRADECIMIENTO POR SUS CONSEJOS, APOYO Y DEDICACION MOSTRADOS .

AL DR. ANDRES GARCIA-REJON, QUIEN FACILITO EL REOMETRO USADO Y MUY ESPECIALMENTE POR HABER SUGERIDO LA FORMACION DE UNA FASE GELADA EN EL SISTEMA ESTUDIADO.

AL DR. JORGE GARCIA PEÑA MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO POR SUS CONSEJOS, APOYO Y ASESORIA PRESTADA EN LA PARTE DEL MODELAMIENTO EMPIRICO.

A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA POR HABER BRINDADO SU CASA PARA LA ELABORACION DE ESTA TESIS.

A LA SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA POR LA BECA DADA PARA REALIZAR LOS ESTUDIOS DE POSGRADO.

RESUMEN

En el presente trabajo, se estudió el efecto de las condiciones de preparación sobre las propiedades reológicas de las pastas obtenidas vía la peptización de la boehmita con ácido nítrico y sobre las propiedades mecánicas y texturales de los catalizadores de γ -alúmina producto de la calcinación de las pastas.

Los parámetros de procesamiento considerados fueron la relación ácido/boehmita y el tamaño de partícula (m).

Se llevaron a cabo pruebas con esfuerzos oscilatorios a pequeñas amplitudes para determinar las propiedades viscoelásticas de las pastas peptizadas, encontrándose que éstas son altamente dependientes de la relación ácido/boehmita (r), presentándose una zona de viscosidad dinámica constante entre las relaciones $r = 1.2$ y $r = 1.7$.

Todas las relaciones ácido/boehmita muestran un comportamiento viscoelástico casi independiente de los tamaños de partícula estudiados. Las propiedades viscoelásticas globales de los sistemas presentados indican un comportamiento predominantemente elástico, siendo éste independiente del tiempo.

A fin de establecer correlaciones entre las propiedades mecánicas y texturales de los extruídos calcinados, se les determinaron a estos últimos la resistencia mecánica a la compresión (en sentido longitudinal) y el área superficial a diferentes relaciones ácido/boehmita y diferentes velocidades -

de extrusión. Se encontró que la resistencia a la compresión aumenta conforme la velocidad de extrusión se incrementa, haciéndolo sólo ligeramente por arriba de tasas de corte aparentes (γ) mayores a 900 1/s, que fueron las empleadas. Se determinó también que la resistencia a la compresión disminuye conforme la relación ácido/boehmita en el sistema aumenta.

El área superficial muestra una compleja dependencia con las tasas de corte aplicadas dentro del extrusor, presentándose un máximo localizado en el rango de $1000 \leq \gamma \leq 1500$ 1/s. También, se presentó un máximo en el área superficial para relaciones de las pastas de ácido/boehmita correspondientes a la zona en donde la viscosidad dinámica permaneció constante.

Se estableció que el modelo ley de potencia $\eta^* = kw^{n-1}$ es adecuado para la representación de las propiedades reológicas de las pastas para frecuencias (w) mayores a 0.2 rad/s y para una relación ácido/boehmita constante. El valor de n para todas las pastas fue pequeño, lo que indica que el material es plástico. Los valores de k determinados fueron tres o cuatro órdenes de magnitud mayores que los valores encontrados en materiales poliméricos viscoelásticos. Se determinó que un modelo empírico de la forma $\ln \eta^* = A_0 + B \ln w + C r + D m + E t + F r^2$ (siendo t , el tiempo que tarda el reómetro en alcanzar la w deseada y m el tamaño de partícula usado) representa de manera adecuada los datos experimentales y permite calcular valores de la viscosidad para diversas relaciones ácido/boehmita.

INTRODUCCION

El uso de óxidos de aluminio en la industria petroquímica es extenso, debido a que son empleados como catalizadores, soportes de catalizadores y adsorbentes en la limpieza y secado de corrientes gaseosas (Satterfield, 1980; Kotanigawa et al., 1981).

Específicamente, algunos de sus principales usos se encuentran en procesos de hidrogenación (Pt o Pd/Al₂O₃, isomerización (metal/Al₂O₃ ácida), reformado (Pt,Pt-Re/Al₂O₃), etc.

De manera general, las alúminas comerciales se denominan alúminas activadas (Lippens et al., 1970); análisis de ellas revelan que no están formadas por estructuras únicas, y que se tratan de mezclas.

Así, cuando se requiere utilizar una alúmina como soporte o catalizador, los requisitos de uniformidad y reproducibilidad de la estructura se vuelven extremadamente importantes, puesto que las características de transporte, de adsorción de iones y de actividad de las diferentes alúminas son bastante distintas. Asimismo, la resistencia física del soporte se torna importante, ya que se debe evitar el resquebrajamiento de los catalizadores y la consiguiente producción de finos. El fenómeno anterior causa una mayor caída de presión en lechos empacados, así como la formación de canalizaciones o pasajes preferenciales. Además es necesario aumentar la frecuencia de los paros de planta.

Debido a los anteriores problemas, la forma de controlar la textura (resistencia a la compresión), acidez, área superficial, tamaño de poros, etc., constituye, entonces, una tecnología de primera importancia para la produc-

ción de catalizadores, tanto a nivel laboratorio como industrial.

Se han realizado muchos estudios acerca de las ventajas y desventajas que proporcionan las diferentes formas geométricas de las alúminas catalíticas (Vázquez, 1983). Los cilindros obtenidos por técnicas de extrusión son ampliamente utilizados, ya que se pueden producir con pequeñas dimensiones y gran resistencia, además de ser más baratos que los formados por tableteo.

Dentro de la técnica de extrusión, cabe hacer una distinción entre aquellas preparaciones en las cuales el material entero constituye tan sólo el soporte, y aquellas en las cuales el material está constituido tanto por el soporte como por un agente catalítico. El soporte, es generalmente hecho partiendo de la formación de una gel. Las diferentes etapas de procesamiento incluyen formación del gel por mezclado de precursores (óxidos, hidróxidos, agentes peptizantes, etc.), añejamiento, extrusión, secado y calcinación. Cada etapa afecta de diversas maneras las características físicas y químicas del producto final.

Actualmente, la investigación de los soportes se ha dirigido a evaluar el efecto que las variables de procesamiento y las características de los materiales de partida tienen sobre las propiedades finales del gel, a fin de encontrar correlaciones que permitan predecir a priori condiciones empíricas e información mecanística de operación y producto final. Estas investigaciones van desde la química, física y fisicoquímica de la gel, hasta las características reológicas que las mezclas presentan.

Particularmente en el método para la producción de soportes extruídos de γ -alúmina se emplea un tipo de alúmina monohidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) denominada boehmita, la cual, al mezclarse con un agente peptizante forma una gel en donde la mayor parte de la solución peptizante queda atrapada entre las capas de la boehmita por fuerzas de van der Waals iónicas, de capilaridad y por la formación de puentes de hidrógeno (Ternan et al., 1982).

Ternan et al. (1982) e Iler (1955) mostraron que la adición de ácido como agente peptizante ayuda a estabilizar los geles y que, en general, al partir de un gel acidulado se obtiene un soporte con áreas superficiales grandes y volúmenes de poro pequeños después de secar y calcinar dicho gel.

La caracterización reológica de la consistencia de los geles formados en la preparación por extrusión de catalizadores, soportes o agentes desecantes es casi inexistente, a pesar de la importancia industrial de dichos productos. Este hecho, aunado a la falta de información mecanística sobre la interacción de variables en la preparación de soportes de mezclas óxido (o hidróxido)-aditivos-agua, indica la necesidad de llevar a cabo un estudio metódico del tema.

En este trabajo se presenta la caracterización reológica de pastas de boehmita peptizadas con HNO_3 , así como un análisis de la correlación existente entre parámetros reológicos y de extrusión de dichas pastas por un lado, y propiedades texturales de los extruídos ya calcinados y transformados en γ -alúmina, por el otro.

1. REVISION BIBLIOGRAFICA

Uno de los métodos usados industrialmente para la preparación de catalizadores o soportes es la extrusión. Los materiales a ser extruídos deben tener características reológicas tales que puedan ser sometidos económicamente a altas tasas de corte, y que puedan ser manipulables una vez que se les haya dado forma. En general, los materiales plásticos y pseudoplásticos reúnen características adecuadas para su procesamiento por extrusión (Sherman, 1968).

PEPTIZACION

Con mucha frecuencia se presentan fenómenos coloidales en la industria. Ejemplos de sustancias y técnicas que tratan con materiales de dimensiones coloidales son los plásticos, gomas, pinturas, detergentes, papel, suelos, productos alimentarios, tejidos, precipitación, cromatografía y catalizadores heterogéneos (Shaw, 1977).

Los sistemas coloidales se pueden agrupar en dispersiones coloidales, disoluciones verdaderas de sustancias macromoleculares, y coloides de asociación (Shaw, 1977).

Básicamente, la formación de un coloide implica la degradación de materia de gran tamaño o la agregación de moléculas pequeñas.

Las partículas en una dispersión coloidal (cuando están peptizadas) son lo

suficientemente grandes para que existan superficies de separación definidas entre las partículas y el medio en el que están dispersas. Las dispersiones coloidales son, por tanto, sistemas bifásicos. A estas fases se les conoce con el nombre de fase dispersa (la fase que constituyen las partículas) y me dio de dispersión (el medio en el que están dispersas las partículas). La Tabla 1.1 muestra los tipos de dispersión coloidal (Shaw, 1977).

Las partículas coloidales que tienen superficies hidrofílicas (afinidad con el agua) normalmente están solvatadas hasta el punto de estar cubiertas por una capa monomolecular de disolvente fuertemente unido, la cual debe tratarse como parte de la partícula. Cuando esto sucede, el sistema toma el aspec to de un semi-sólido denominado gel.

En el caso particular de la boehmita, la dispersión química (peptización) se alcanza usando ácidos inorgánicos como el nítrico, sulfúrico, fosfórico, etc., (usualmente en cantidades de 1 a 5%); ácidos orgánicos tales como oxá lico, fórmico, etc., o bien con algunos óxidos (Poezed et al., 1963; Mitche et al., 1973; Wasserman et al., 1976; Royer et al., 1976).

Ternan et al. (1982) peptizaron la boehmita (alúmina monohidratada, $Al(OH)_3$) - usando ácido nítrico y agua, formándose consecuentemente una gel, la cual - tenía la apariencia de un semi-sólido transparente.

Jiratova y Janacek (1983) presentaron un estudio en el cual obtuvieron una - dispersión química de la boehmita a partir de ácidos como sulfúrico, nítrico, oxá lico y fórmico relacionando la cantidad y tipo de peptización con la po

TABLA 1.1 TIPOS DE DISPERSION COLOIDAL

Fase Dispersa	Medio de Dispersión	Nombre	Ejemplos
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla, pulverizados líquidos.
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, polvo
Gas	Líquido	Espuma	Espuma de jabón
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
Sólido	Líquido	Sol. (suspensión coloidal, pasta) conc. elevada de sólido	So. de oro, Sol. de IAg. Pasta de dientes
Gas	Sólido	Espuma sólida	Opalo, perla, poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Vidrio coloreado

rosidad y propiedades ácido-base de las superficies de alúmina.

Tischer (1981) usó como agente peptizante de la boehmita el ácido acético, e investigó el efecto que las variables de procesamiento, como lo son el con
tenido de sólidos, pH de la solución peptizante y grado de mezclado, tuvie
ron sobre las características de extrusión y la distribución de tamaño de po
ros de los extruídos.

ESTUDIOS REOLOGICOS

Tischer (1981) hizo estudios de mezclado con boehmita peptizada usando un -
reómetro equipado para medir el torque necesario para mantener la tasa de -
agitación constante en 32 r.p.m. El torque se registraba como una función -
de la energía de entrada (la cual variaba con el tiempo) al reómetro con el
fin de establecer el grado de peptización de la mezcla.

En las curvas típicas de mezclado para la boehmita, Tischer observó un rápi-
do aumento en el torque al inicio de la peptización seguido de una región -
de torque constante.

Tischer (1981) encontró que la consistencia de la mezcla es una función alta
mente dependiente del torque y que su valor numérico depende del volumen de
mezcla y de la configuración del mezclador. A su vez, esta consistencia pue
de ser correlacionada con las características de extrusión de la mezcla, ob
teniéndose buenos extruídos cuando el torque registrado se encuentra entre -

1.0 y 6.0 m-Kg. Para valores menores que este intervalo de consistencia, los extruídos son muy pegajosos y se rompen fácilmente, mientras que para valores más altos los extruídos tienden a escamarse al salir de la boquilla del extrusor.

Como conclusión del trabajo de Tischer se encontró que el grado de peptización de la mezcla dependerá no solamente del tipo, cantidad y pH del agente peptizante, sino que también del tiempo y tipo de mezclado.

ESTUDIOS DE TEXTURA

Ternan et al. (1982) dirigieron su trabajo al desarrollo de catalizadores con poros y áreas superficiales grandes. El tratamiento general involucraba dos pasos: 1o). preparar geles de alúmina coloidal que tengan volúmenes intersticiales grandes para posteriormente ser llenados con agua y, 2o). remover el agua sin causar colapsos en la estructura de la alúmina. En particular, se intentaba incrementar la cantidad de agua mantenida por capilaridad en la estructura tipo gel (originado por la adición de ácido), con el fin de incrementar las dimensiones de los capilares. Las variables investigadas fueron, en consecuencia, la cantidad de agua y cantidad de ácido usada durante el proceso de mezclado.

Los resultados obtenidos para los catalizadores preparados con varias cantidades de agua muestran que el área superficial, volumen de poros pequeños y volumen de poros grandes de los catalizadores calcinados se incrementan cuando

aumenta la cantidad de agua en la preparación de la mezcla.

En cuanto a los catalizadores preparados variando la cantidad de ácido nítrico, los datos mostraron un incremento en el área superficial y en el volumen de poros grandes, pero se presentó una disminución en el volumen de poros pequeños cuando la cantidad de ácido nítrico se incrementó.

Jiratova y Janacek (1983) estudiaron el efecto del grado de peptización de la alúmina utilizando ácido acético como agente peptizante sobre las propiedades mecánicas y texturales de los extruídos. Las variables manejadas en este estudio fueron el tiempo de mezclado y tamaño de partícula de un hidróxido de aluminio.

Después del mezclado, el material fue extruído para producir cilindros de 2mm de diámetro, los cuales fueron secados a 120°C y calcinados por 4 horas a 500°C. Estos autores encontraron que la resistencia mecánica de los extruídos calcinados se incrementa con el tiempo de mezclado de acuerdo a una ecuación de primer orden, y conforme el tamaño de partícula disminuye. Al aumentar la cantidad de ácido en la pasta, la resistencia mecánica se incrementa pero disminuye el volumen de macroporos.

Otros trabajos recientes que se dirigen a estudiar los problemas surgidos al preparar soportes de alúmina por técnicas de extrusión son los de Hammon y Kotter (1984) y Polke et al. (1979).

Como se puede ver, la información bibliográfica acerca de este método de -

preparación es escasa y reciente, encontrándose aún no sistematizada. Existen aún innumerables huecos y dudas acerca del efecto real de las variables de proceso sobre las propiedades texturales y mecánicas del extruído final, existiendo, aparentemente, una cantidad óptima de agua y agente peptizante con la cual se obtienen las mejores propiedades de textura y de resistencia mecánica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 ESTUDIOS REOLOGICOS Y EXTRUSION

2.1.1 PREPARACION DE LA PASTA

La pasta usada para la extrusión fue preparada por peptización de boehmita (Catapal N) con una solución 0.513 N de HNO_3 (pH inicial = 2). La boehmita fue molida inicialmente y se separaron dos fracciones: partículas menores a 100 mallas y partículas con tamaño promedio entre 50 y 100 mallas (diámetro de partículas máximo entre 149 y 280 μm , respectivamente). Estas fracciones fueron mezcladas con el agente peptizante utilizando un mortero de porcelana.

Para este trabajo se formaron pastas con las relaciones ácido/boehmita) (r) de 0.863, 1.2, 1.5, 1.7, 1.85 y 2.0 cm^3/g correspondientes aproximadamente a 0.0266, 0.0370, 0.0462, 0.0564, 0.057 y 0.016 equivalente de HNO_3/gmol boehmita. Se escogió el anterior intervalo de concentraciones debido a que a relaciones menores se tuvieron problemas con la coherencia de las partículas, mientras que a relaciones mayores se presentó un exceso de adherencia, lo que dificultó el manejo de la pasta.

2.1.2 ESTUDIOS REOLOGICOS EN PASTAS

El comportamiento reológico de las pastas ácido nítrico/boehmita fue determinado haciendo uso de la técnica de corte oscilatorio con pequeñas amplitudes (Dealy, 1981). El reómetro (Rheometrics VE Tester) tenía un sistema de medición con discos paralelos de 2.5 cm de diámetro; se aplicó una deformación máxima constante de 2%. La distancia (h) entre discos fue de 2 mm.

Las propiedades viscoelásticas lineales de las pastas: viscosidad dinámica (η'), módulo de almacenamiento (G'), contribución elástica (η''), viscosidad compleja (η^*) y ángulo de pérdida ($\tan \delta$), fueron determinadas mediante dos tipos de pruebas:

- 1) Barrido de la frecuencia de oscilación (ω) del disco superior entre 0.1 y 100 rad/s y
- 2) Barrido de tiempo (t) de 0 a 45 minutos para frecuencia de oscilación constante. Se estudió el comportamiento para $\omega = 0.2$ y 18 rad/s.

Todas las pruebas se llevaron a cabo a 25°C. Los datos correspondientes a estas pruebas se encuentran en las Tablas de la 1 a la 13 del Apéndice A, y la técnica de corte oscilatorio con pequeñas amplitudes puede ser revisada en el Apéndice B.

2.1.3 EXTRUSION

Después de llevar a cabo la mezcla manual de la boehmita y la solución ácida, se procedió a extruir el material formado usando un tubo de acero inoxidable de 2.8 cm de diámetro, provisto de un pistón y de una boquilla de 2 mm de diámetro. Este equipo fué montado en un taladro de banco (AB Arbogs - Maskiner tipo E830). En todos los casos se realizó la extrusión a velocidad constante. Las velocidades de extrusión usadas fueron: 0.02, 0.029, 0.053, 0.068, 0.11, 0.25 y 0.42 cm/s, que corresponden a tasas de corte aparente (γ) de 123, 181, 337, 680, 1563 y 2626 1/s respectivamente. En la obra de Bird (1967) se encuentra el cálculo de γ para la región viscométrica de un tubo.

2.2 SECADO Y CALCINACION DE LOS EXTRUIDOS

Después de la extrusión, el material formado fue secado a 100°C durante 4 h en una estufa de convección forzada (Precision Scientific). Posteriormente, se procedió a la calcinación de los extruidos a 500°C, también durante 4 h en una mufla (Lindberg Modelo 51894). Tanto el secado como la calcinación - se llevaron a cabo a presión atmosférica (586 mm de Hg) en presencia de aire.

En todos los casos se introdujo el material a la estufa y a la mufla cuando ya operaban a las temperaturas mencionadas. El tiempo de añejamiento entre la extrusión y el inicio del secado fue de 15 min, mientras que el intervalo entre el final del secado y el inicio de la calcinación fue de 5 min.

2.3 CARACTERIZACION DE LOS EXTRUIDOS CALCINADOS

2.3.1 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

Con el objeto de identificar la fase cristalográfica de los extruidos calcinados, éstos fueron molidos hasta pasar 100 mallas y colocados en una rendija de vidrio para obtener sus difractogramas.

Se utilizó un goniómetro con contador de centelleo (Phillips, modelo PW 1380). La intensidad de rayos X fue medida con un tubo con blanco de cobre a 30 mA y 40 Kv. La técnica de análisis fue la estándar para difracción de rayos X en polvos, y la interpretación de las líneas de difracción se realizó de acuerdo al manual Power Diffraction File Search (Joint Committee on Power Diffraction Standards en 1975).

2.3.2 DETERMINACION DE PROPIEDADES MECANICAS

Para encontrar la resistencia a la compresión, se prepararon lotes de 100 cilindros de extruido calcinados a las diferentes relaciones ácido/boehmita, y la resistencia a la compresión para cada relación fue tomada como la media del lote, teniéndose desviaciones estándar de aproximadamente 0.25 Kg/cm^2 . Los cilindros fueron de 1 cm de longitud. Las pruebas fueron realizadas en una prensa hidráulica (SIWA C.G.C. Brasil, Sao Paulo) provista de un manómetro de alta sensibilidad (rango de 0 a 12 Kg/cm^2). La velocidad aplicada para la compresión se mantuvo constante a lo largo de las determinaciones, y los valores obtenidos se encuentran en el Apéndice A.

2.3.3 DETERMINACION DE PROPIEDADES TEXTURALES

Para las determinaciones del área superficial se molieron pasta y extru^ídos calcinados hasta pasar 100 mallas. Con este material se llevó a cabo la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-195 °C) en un equipo de adsorción dinámica (Quantachrome, Quantasorb Co.). El área superficial fue determinada haciendo uso de la ecuación BET y los valores obtenidos son reportados en las tablas que se muestran en el Apéndice A.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 ESTUDIOS REOLOGICOS EN PASTAS Y EXTRUSION

3.1.1 PREPARACION DE LA PASTA

Se observó que a bajas relaciones ácido/boehmita (sistemas con alto contenido de sólidos (v. gr. r entre 0.863 y 1.2)) el mezclado se dificultó debido a la consistencia sumamente rígida y quebradiza de las pastas, - aparentemente debido a la baja coherencia entre las partículas. Esto se manifestó claramente durante las pruebas reológicas (ver sección siguiente). Para las relaciones comprendidas en el rango de 1.2 a 2.0, la pasta presentó una consistencia plástica y manejable, observándose que el requerimiento de energía para el mezclado era menor. En este rango se detectaron ruidos característicos durante el mezclado. Es probable que estos ruidos sean causados por el escape repentino del aire atrapado en la pasta. Esto sugiere el uso de dichos "tronidos" como regla empírica para identificar el punto donde la consistencia de la pasta es adecuada para su posterior extrusión. Para relaciones mayores a $r = 2.0$, la pasta tiene consistencia demasiado blanda y pegajosa (exceso de adherencias), por lo que no es apropiada para su procesamiento.

3.1.2 COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE LA PASTA

3.1.2.1 DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS MEDIANTE UN BARRIDO DE FRECUENCIAS

En la Fig. 3.1 se observa el comportamiento del módulo de almacenamiento (G') como función de la frecuencia (ω) para dos relaciones ácido/boehmita (r) y dos tamaños de partícula (m). El módulo de almacenamiento aumentó sólo ligeramente para valores de ω menores a 10 rad/s, tornándose independiente de ω a valores mayores.

Esta débil dependencia de G' con ω es característica de sistemas de suspensiones concentradas o estructuras geladas (van den Tempel, 1980).

Cuando la boehmita se mezcla con HNO_3 diluido (aproximadamente 0.513N) se establecen enlaces de puentes de hidrógeno predominantemente entre las moléculas del agua y la boehmita (Wilson, 1979), dando origen a la formación de una gel; la fase acuosa se encuentra atrapada entre las capas de boehmita (Fig. 3.2). A bajas frecuencias, la formación de nuevos enlaces que contribuyen a dar una estructura más sólida a la gel predominan sobre la tasa de destrucción de los enlaces existentes inducida por la deformación aplicada. Consecuentemente, el sistema muestra un incremento en G' en esta región. Sin embargo, conforme la frecuencia sobrepasa los 10 rad/s, se establece un equilibrio entre la tasa de formación de los enlaces por la peptización, y la destrucción de los mismos por el incremento en la deformación a la que se somete el material.

Por otro lado, se observa que conforme aumenta r , se incrementa la

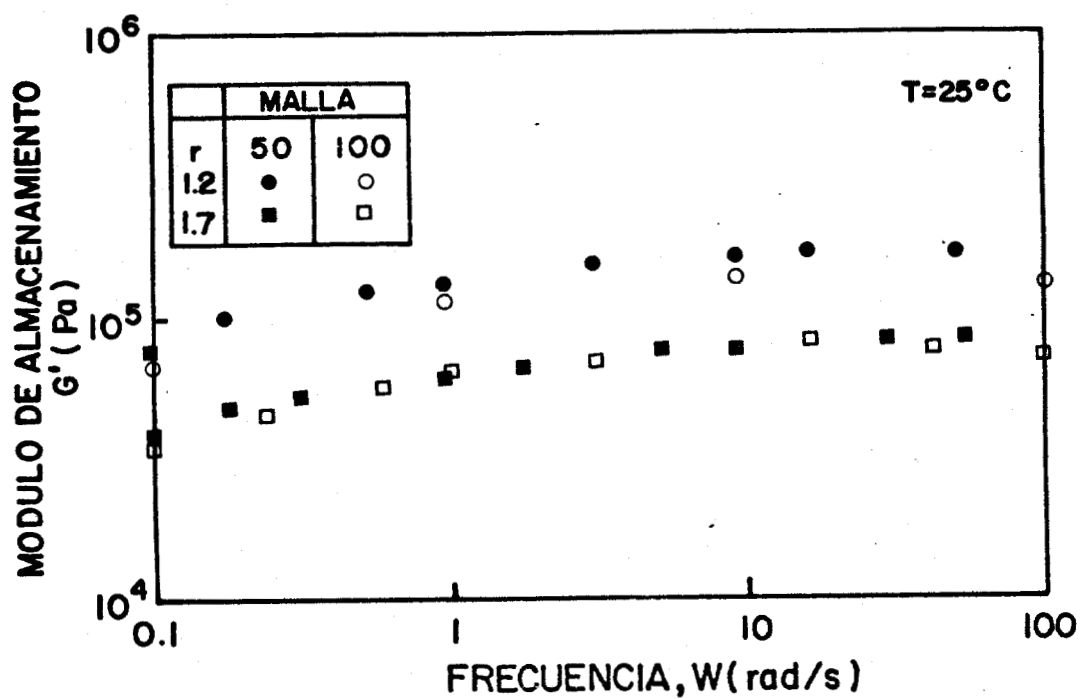


Fig. 3.1.- Relación del Módulo de Almacenamiento G' con la Frecuencia W para dos Relaciones Acido/Boehmita y dos - Tamaño de Partícula Promedio.

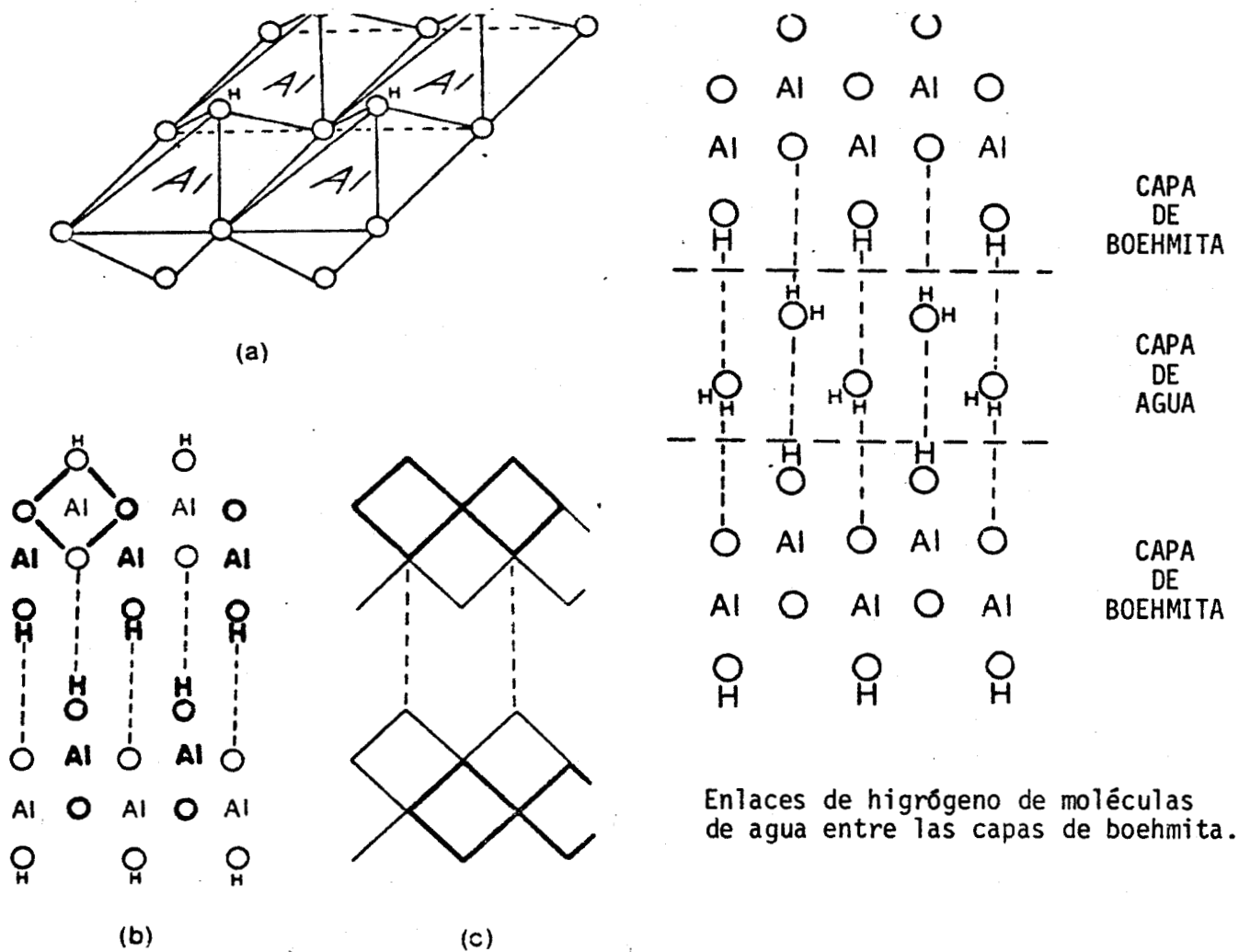


Fig. 3.2 La estructura de la boehmita

- (a) Representación tridimensional de una parte de la capa de boehmita. (b) Representación bidimensional de capas de boehmita. Las líneas rayadas representan enlaces de hidrógeno entre las capas. (c) Representación de la boehmita de Wilson.

cantidad de agua y disminuye G' . Esto se atribuye al hecho de que la gel tiene una capacidad máxima para acomodar agua dentro de su estructura y que cuando ésta es sobrepasada sucede una separación de fases: una gelada y una solvente, ocurriendo una dilución del sistema.

En la misma Fig. 3.1 se observa que la dependencia de G' vs. w es independiente del tamaño de partícula, no influyendo este último parámetro en la formación de enlaces.

Los datos presentados en la Fig. 3.3 nos muestran que la $\tan \delta$ es menor que 0.5, lo que sugiere la existencia de una estructura altamente gelada que exhibe una deformación predominantemente elástica (van den Tempel, - 1980). Es importante hacer notar que el comportamiento elástico, en este caso, es independiente de la concentración y tamaño de los sólidos presentes en el sistema, es decir, para relaciones de r que corresponden a la zona en donde al mezclar la boehmita con el ácido se presentan "tronidos" característicos.

La viscosidad dinámica como función de la frecuencia se presenta en la Fig. 3.4, y se observa que a mayor contenido de sólidos en el sistema mayor es la viscosidad exhibida. Los resultados plantean que las propiedades de flujo no se ven afectadas por el tamaño de partícula, pero sí por la relación ácido/boehmita, además, conforme aumenta r disminuye la viscosidad dinámica para una misma w . Este comportamiento es típico de sistemas de emulsiones floculadas que pueden considerarse como estructuras geladas (Sherman, 1968; Vernon Carter y Sherman, 1980). Entre las partículas floculadas (fase dispersa) se encuentra atrapado el líquido que -

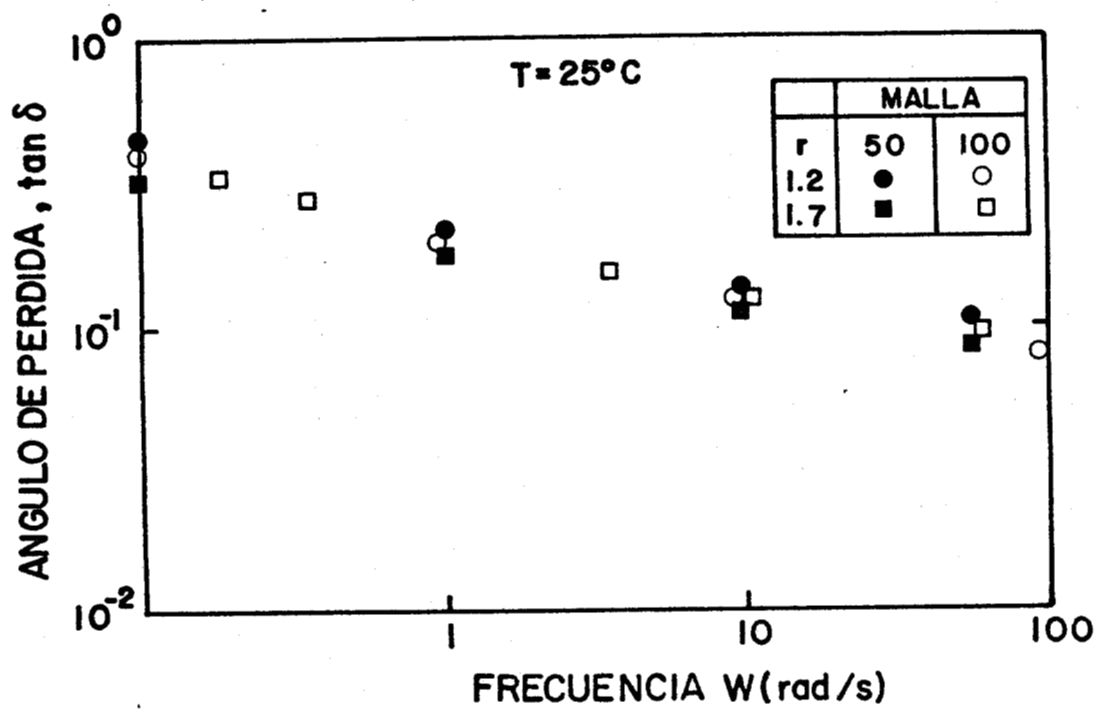


Fig. 3.3.- Relación del Angulo de Pérdida $\tan \delta$ con la Frecuencia W para dos Relaciones Acido/Boehmita y dos Tamaños de Partícula Promedio.

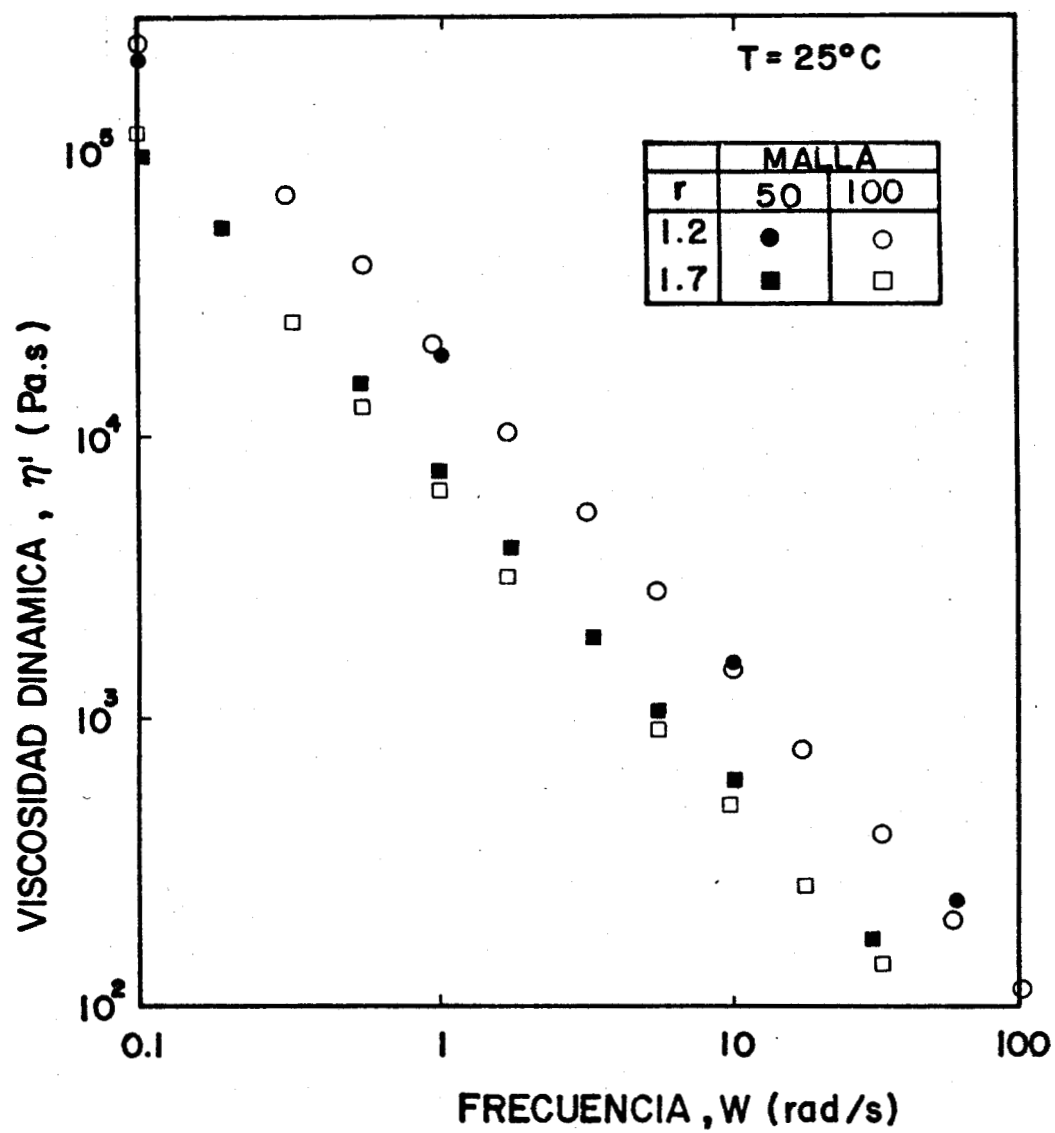


Fig. 3.4.- Relación de la Viscosidad Dinámica, η' con la Frecuencia para Dos Tamaños de Partícula y Dos Relaciones - Acido/Bohemita.

constituye el medio de dispersión. Al aplicar bajas frecuencias, estos agregados fluyen como un todo, por lo que el sistema exhibe alta viscosidad. Sin embargo, conforme aumenta la frecuencia son destruidos un mayor número de enlaces por lo que las partículas que constituían el floculo empiezan a fluir individualmente, liberándose así el agua atrapada, con lo que la viscosidad del sistema sufre un decremento. Este comportamiento es mostrado por muchos otros sistemas plásticos y pseudoplásticos como los descritos en la literatura (Sherman, 1970).

En la Fig. 3.5 se presenta la dependencia del logaritmo natural de la viscosidad compleja, η^* con el logaritmo natural de la frecuencia, ω , para distintas r y un tamaño de partícula de $149 \mu\text{m}$ (100 mallas). Los resultados corroboran los obtenidos en la Fig. 3.4, en cuanto a que la viscosidad disminuye conforme aumenta la frecuencia, denotando un comportamiento plástico en el sistema, asimismo, para una frecuencia dada, η^* disminuye conforme aumenta r .

En general, los resultados reológicos anteriores son importantes, ya que el comportamiento de flujo y la estructura del material se ven afectados tanto por la frecuencia aplicada como por r , lo que hace pensar que las condiciones de extrusión de las pastas serán determinantes en las propiedades finales del producto.

En lo expuesto con anterioridad se analizó el comportamiento de diversos parámetros reológicos en función de la frecuencia. Estos estudios se -

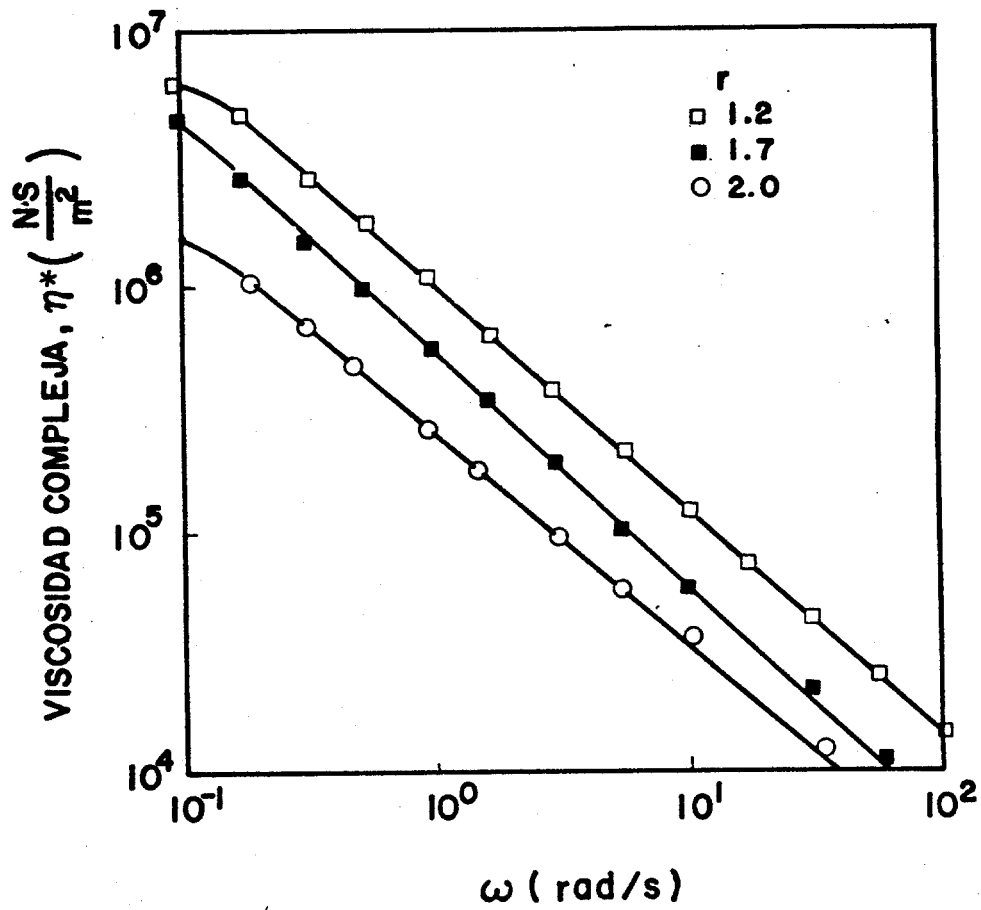


Fig. 3.5.- Relación de la Viscosidad Compleja η^* con la Frecuencia para Distintas Relaciones Acido/Boehmita y partículas con Diámetro Promedio $d_p \leq 149$ m.

realizaron a dos tamaños de partícula y un rango pequeño de relaciones ácido/boehmita, concluyéndose que los resultados obtenidos son prácticamente independientes del tamaño de partícula, pero exhiben una fuerte dependencia de r . A fin de lograr una mejor comprensión de los fenómenos involucrados, a continuación se analiza la dependencia de algunos parámetros reológicos en función del rango de relaciones ácido/boehmita considerados en el estudio.

En la Fig. 3.6 se muestra a $\tan \delta$ en función de r . En términos generales, el valor de $\tan \delta$ es menor que la unidad y aproximadamente constante para cada valor de w , lo que indica que las pastas exhiben un comportamiento viscoelástico global independiente del valor de r considerado.

Este resultado fortalece la hipótesis de que el comportamiento viscoelástico es establecido predominantemente por la formación de una estructura gelada, la cual no se ve afectada por la separación de fases originada al incrementar la relación ácido/boehmita.

La viscosidad dinámica η' como función de la relación ácido/boehmita presenta un comportamiento completamente diferente al representado por $\tan \delta$, tal y como se aprecia en la Fig. 3.7. A bajos valores de r (alto contenido de sólidos), el sistema tiene una alta viscosidad. Este resultado puede ser explicado como una superposición causada por el alto contenido de sólidos y por la estructura tipo gel de la boehmita. Conforme r se incrementa (contenido de sólidos disminuye), la viscosidad disminu

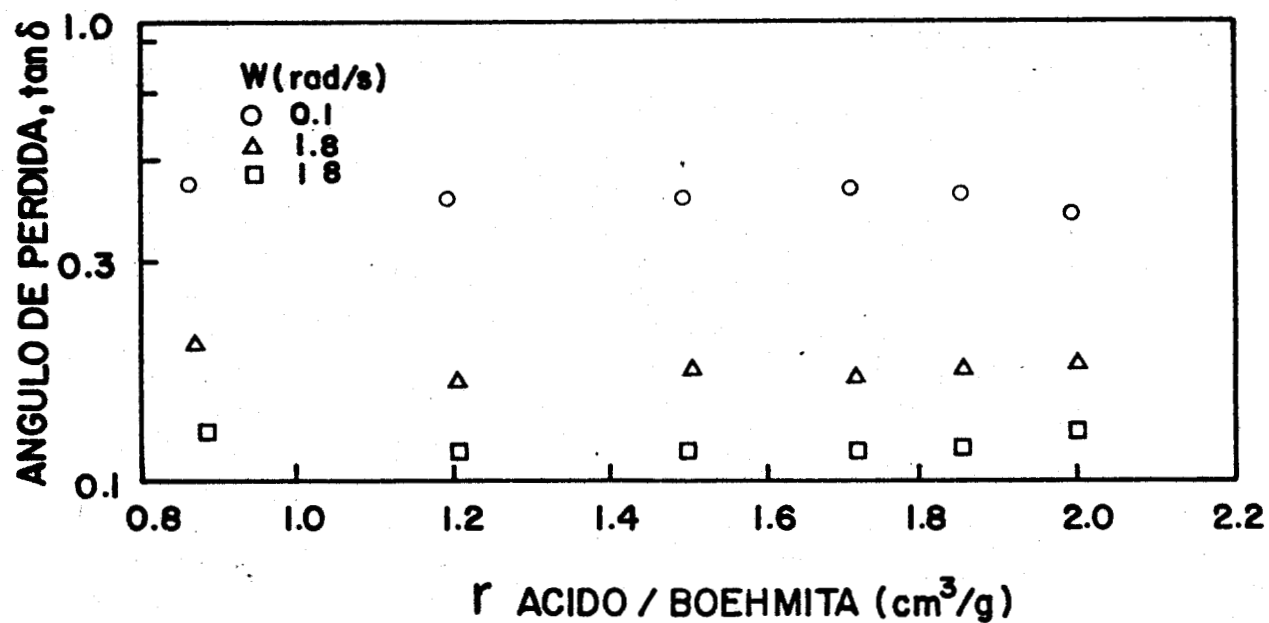


Fig. 3.6.- Relación del Angulo de Pérdida $\tan \delta$ con la Relación Acido/Boehmita para Distintas Frecuencias de Oscilación.

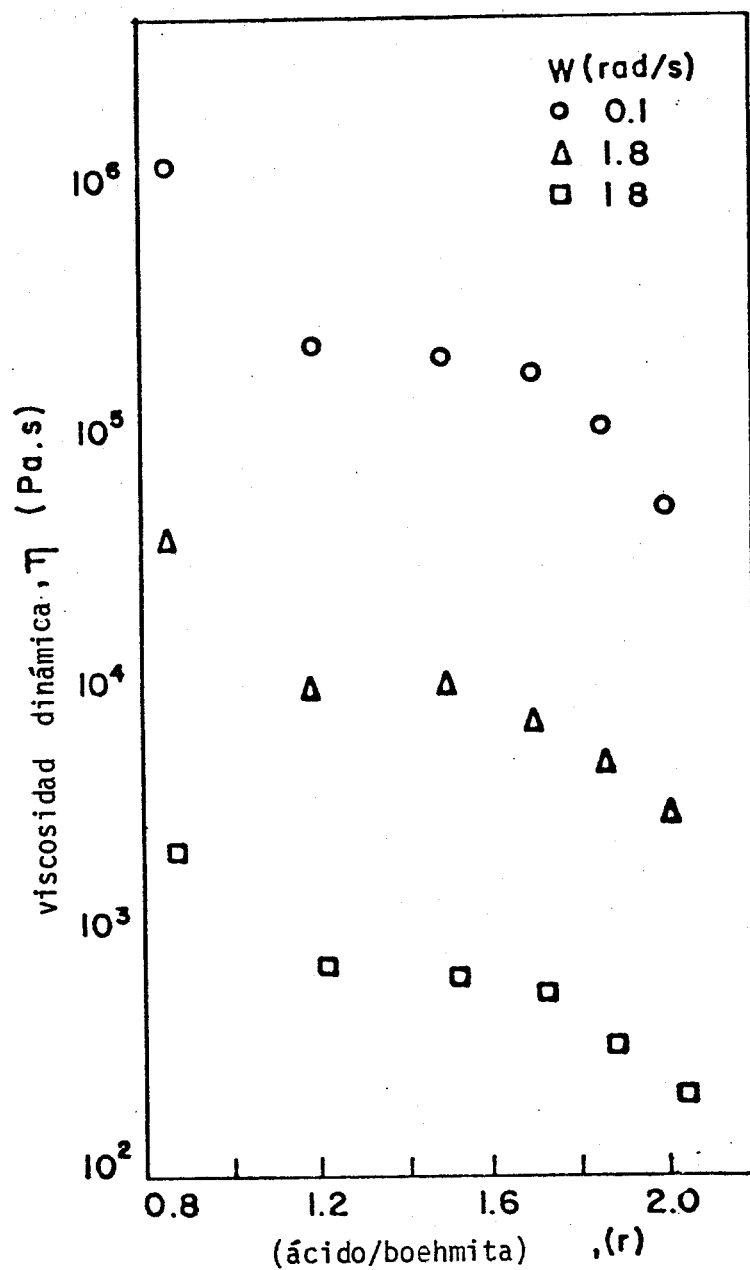


Fig. 3.7. Relación de la viscosidad dinámica con la relación ácido/boehmita para tres frecuencias de corte ω y partículas con $d_p = 149$ m.

ye hasta alcanzar una meseta ($1.2 < r < 1.7$). Esta región corresponde a un estado de equilibrio en la cual el agua presente en el sistema está adsorbida entre las capas de boehmita. Si r se incrementa más allá de 1.7, ocurre una separación de fases y, en consecuencia, la viscosidad disminuye. Comportamientos similares han sido observados en suspensiones de arcilla/agua (Johnson, 1941). Una representación esquematizada de este fenómeno se muestra en la Fig. 3.7A.

Por último, en la Fig. 3.8 se muestra la relación de η'' , la componente elástica de la viscosidad compleja, con r . Esta gráfica es muy ilustrativa, ya que la curva se puede dividir en tres zonas cuando se aplica una frecuencia dada: una inicial, que corresponde a pastas con un alto contenido de sólidos, r entre 0.8 y 1.2, en donde η'' disminuye conforme aumenta r ; una intermedia, donde η'' adopta un valor constante y es independiente de r para valores comprendidos entre 1.2 y 1.7; y una final, en que nuevamente decae el valor de η'' conforme los valores de r son mayores a 1.7.

En términos generales, este comportamiento nos indica que efectivamente nuestro sistema presenta una configuración de partículas estructurada, la cual, al ser sometida a una fuerza de deformación dada durante un período de tiempo, tenderá a destruirse, observándose una disminución en η'' . Asimismo, al igual que en la Fig. 3.7, se concluye que la dependencia de η'' con r es complicada, estando sujeta posiblemente a mecanismos moleculares competitivos como lo son la formación de enlaces interpartí

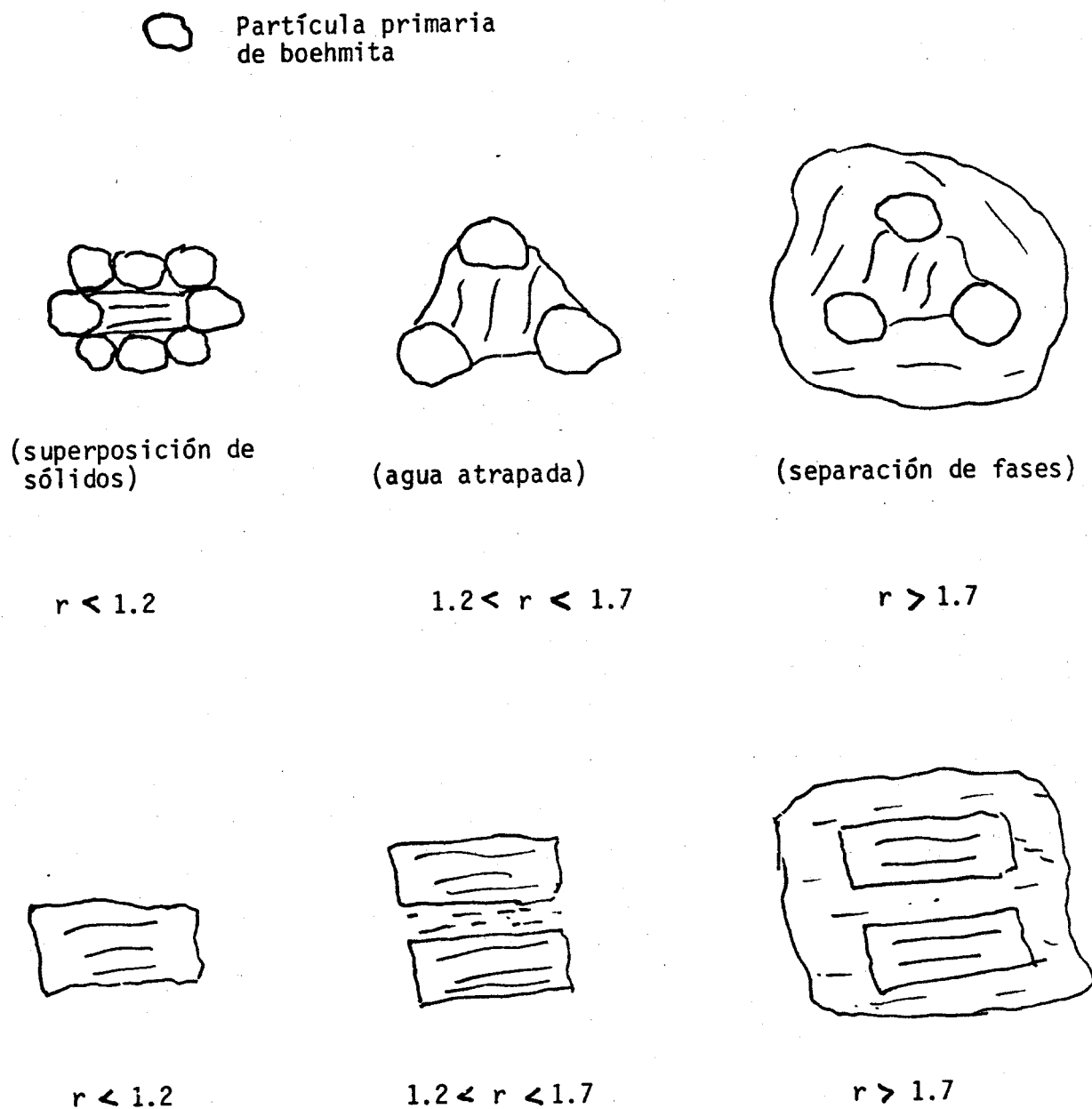


Fig. 3.7 A. En la parte superior se muestra la formación del gel utilizando un modelo con partículas primarias de boehmita, mientras que en la parte inferior se muestran los hinchamientos de las capas de boehmita con un modelo tipo "sandwich".

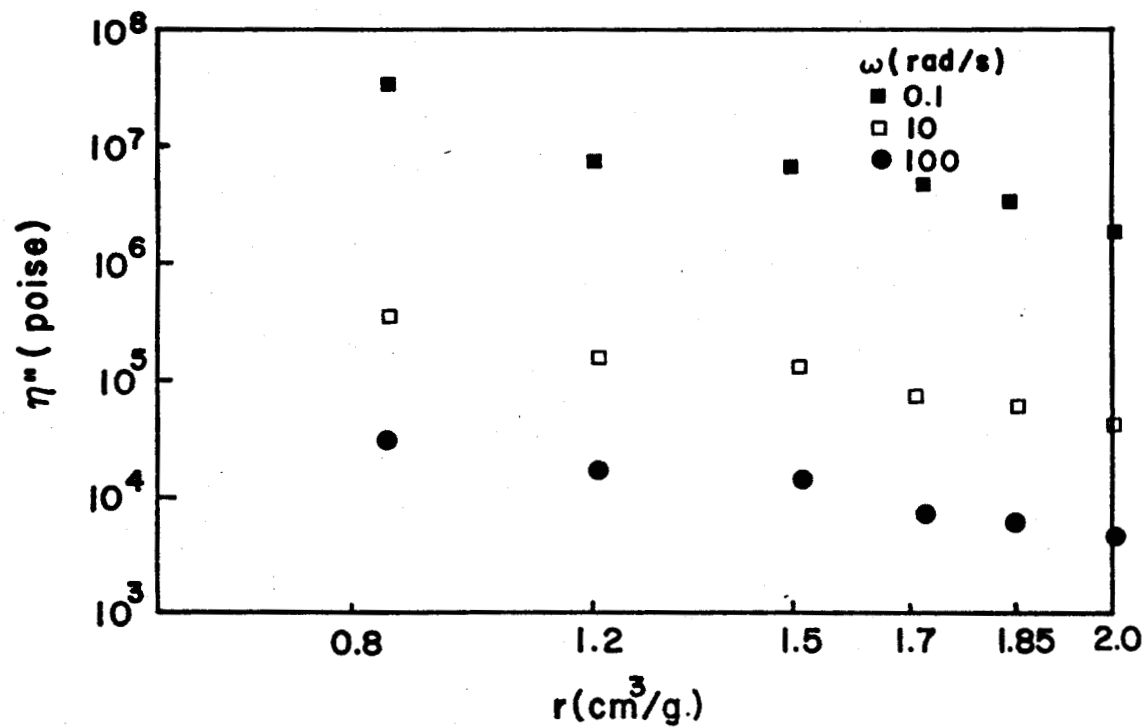


Fig. 3.8.- Relación de la Contribución Elástica η'' con la Relación Acido/Boehmita para Distintas Frecuencias de Oscilación.

085801

cula por el fenómeno de peptización, y la destrucción de los mismos por las deformaciones aplicadas.

3.1.2.2 DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS MEDIANTE UN BARRIDO DE TIEMPO

La Fig. 3.9 muestra el comportamiento de $\tan \delta$ como función del tiempo, para un valor de r correspondiente a la región de la meseta ($r = 1.6$). Puede verse que las propiedades viscoelásticas globales no dependen del tiempo, lo cual implica que la estructura de la gel se forma desde el inicio de la peptización.

El comportamiento de la viscosidad dinámica (η') en función del tiempo se muestra en la misma Fig. 3.9. Se observa que η' , al contrario del comportamiento mostrado por $\tan \delta$, depende fuertemente del tiempo. La viscosidad alcanza un máximo y luego empieza a disminuir; el máximo se observa a tiempos menores cuando la frecuencia es mayor (ver Fig. 3.10). La existencia del máximo probablemente representa un equilibrio entre la destrucción y la formación de enlaces que dan origen a la estructura del sistema. El aumento inicial en η' (reopexia) puede deberse a un rearrreglo estructural causado por el proceso de peptización, durante el cual las partículas tienden a agregarse por fuerzas de distinta naturaleza. Este proceso es más importante a tiempos cortos que la destrucción de los agregados causada por el movimiento oscilatorio impuesto por el reómetro. Una vez alcanzado el punto de equilibrio, el sistema muestra una

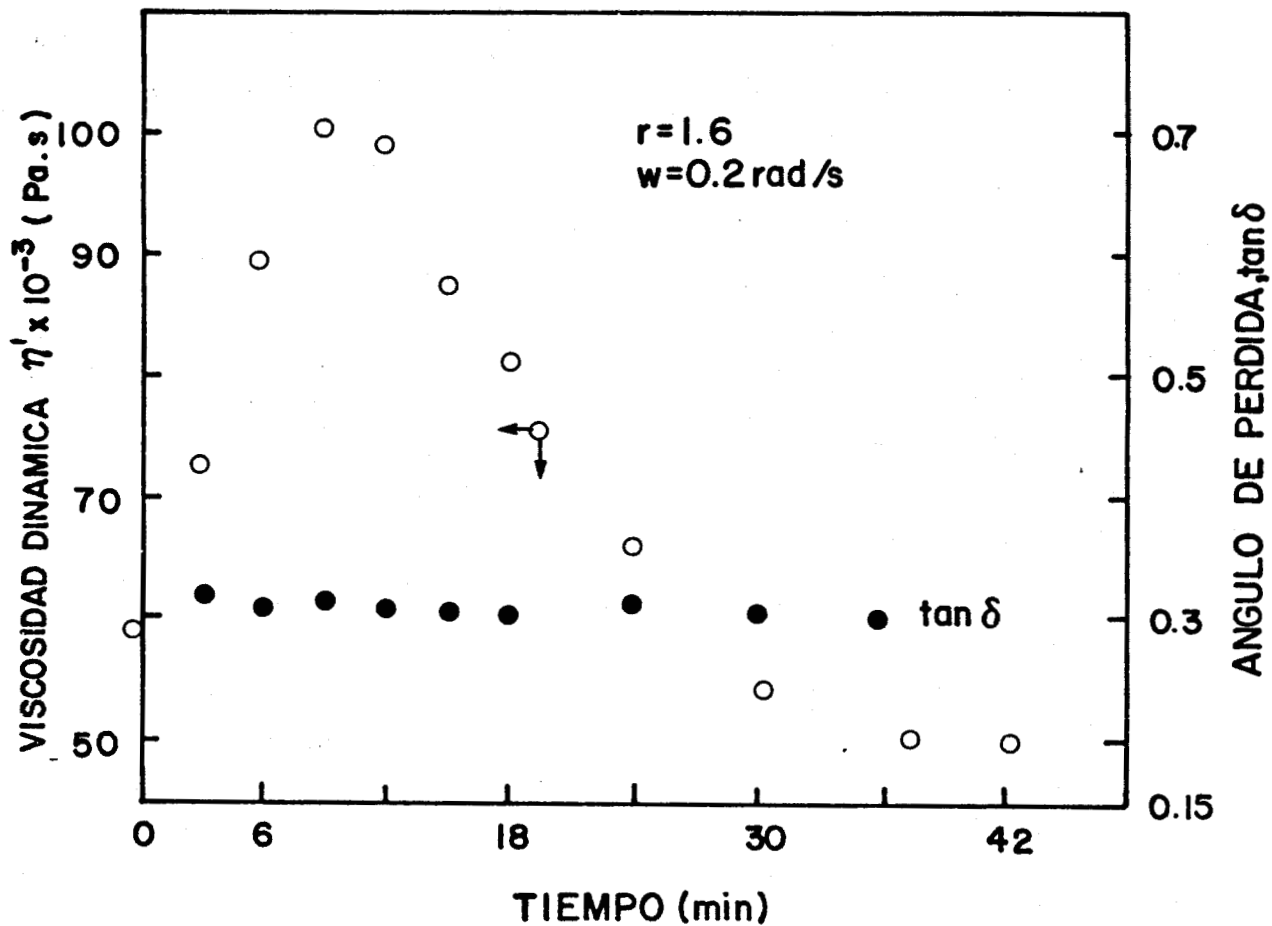


Fig. 3.9.- Relación de la Viscosidad Dinámica η' y el Angulo de Pérdida $\tan \delta$ con el Tiempo para una Frecuencia de Oscilación y Relación Acido/Boehmita Constante.

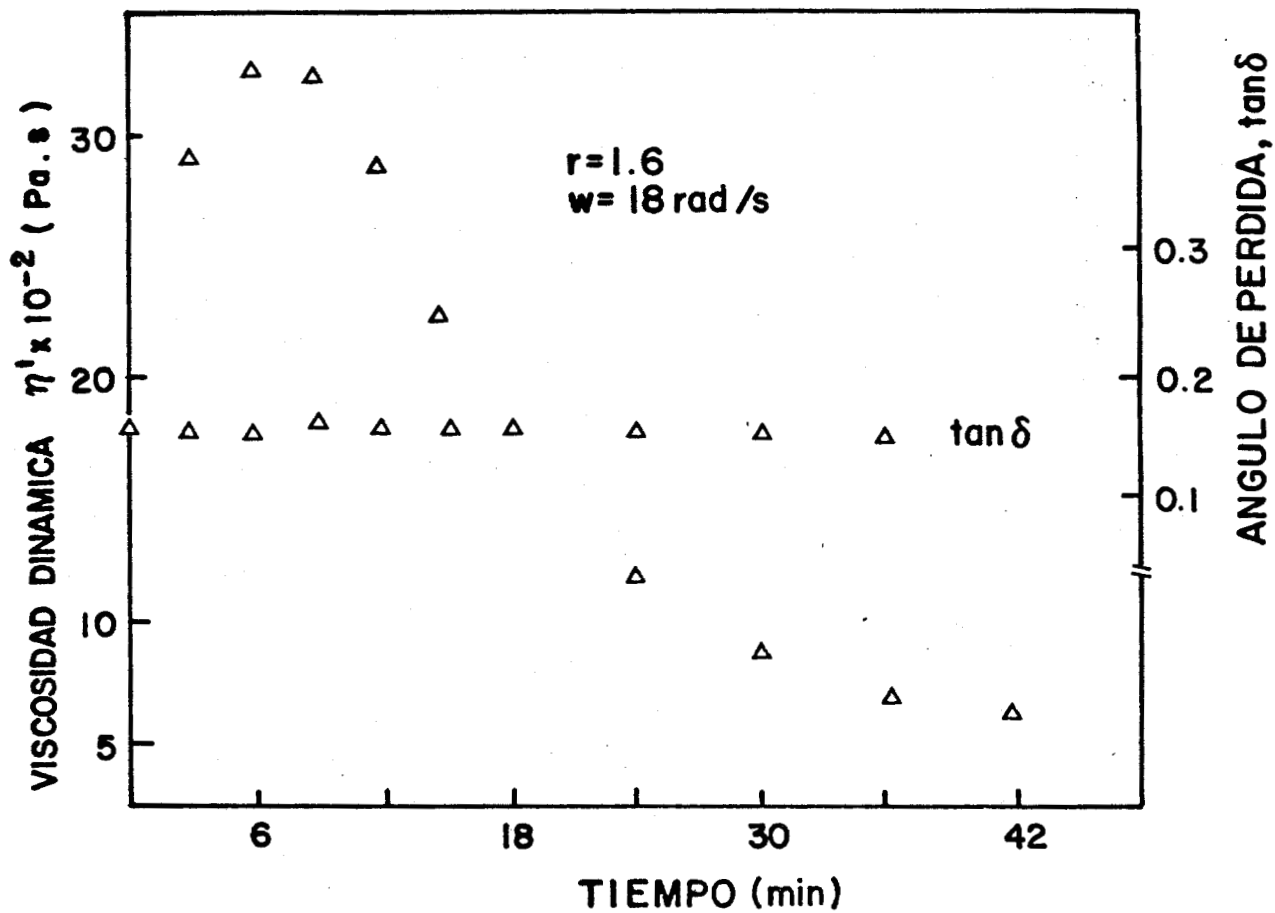


Fig. 3.10.- Relación de la Viscosidad Dinámica η' y el Angulo de Pérdida $\tan \delta$ con el Tiempo para una Frecuencia de Oscilación y Relación Acido/Boehmita Constante.

disminución en η' conforme aumenta el tiempo, comportándose por lo tanto tixotrópicamente. En general, estos resultados nos dan una idea de la complejidad del sistema, enfatizando la importancia que juega el tiempo en el proceso de la extrusión de la pasta a diferentes tasas de corte. Este fenómeno no se ha encontrado reportado en la literatura, por lo que no se puede generalizar este comportamiento para otros sistemas.

3.1.3 EXTRUSION

Todos los extruídos, para cada relación ácido/boehmita, tendieron a ensancharse al salir de la boquilla del extrusor (die swell), siendo este ensanchamiento mayor en los sistemas con alto contenido de sólidos. Por otro lado, al estudiar el efecto de la velocidad de extrusión, se observó que el ensanchamiento aumentó al incrementarse la velocidad de extrusión. Este fenómeno es característico de los materiales no-newtonianos. Los efectos del proceso de extrusión sobre las propiedades finales de los soportes fueron marcados, y se detallan en la sección 3.2.

3.2 CARACTERIZACION DEL EXTRUIDO CALCINADO

3.2.1 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

Todas las muestras analizadas tuvieron estructura de γ -alúmina con diversos grados de cristalinidad, habiéndose obtenido espectros de rayos X -

característicos como los presentados en la Fig. 3.11.

En general, se observó que las bandas correspondientes a los planos (311), (400), y (440) fueron las más intensas. En la mayoría de los casos hubo una traslación del máximo con respecto a los valores reportados para 2θ . Esto puede explicarse en base a deformaciones de la celda de la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ - (Lippens y Staggerda, 1970). Los resultados obtenidos por difracción de rayos X apoyan en gran medida los obtenidos al medir el área superficial ya que, de acuerdo a Knozinger y Ratnasamy (1978), la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanza áreas hasta de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, que son las obtenidas en este estudio.

Cabe mencionar que el área superficial total tiene contribuciones debidas a la parte cristalina y a la parte amorfa (Lippens y Staggerda, 1970).

3.2.2 RESISTENCIA A LA COMPRESION DE LOS EXTRUIDOS CALCINADOS

3.2.2.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE EXTRUSION EN LA RESISTENCIA MECANICA A LA COMPRESION

La Fig. 3.12 muestra la resistencia a la compresión presentada por los extruidos procesados a diferentes velocidades de extrusión usando una relación ácido/boehmita igual a 1.2. Dentro de esta figura la velocidad de extrusión se presenta como una tasa de corte aparente (γ), calculada a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Como se puede observar, la resistencia a la compresión se incrementa sólo ligeramente por arriba

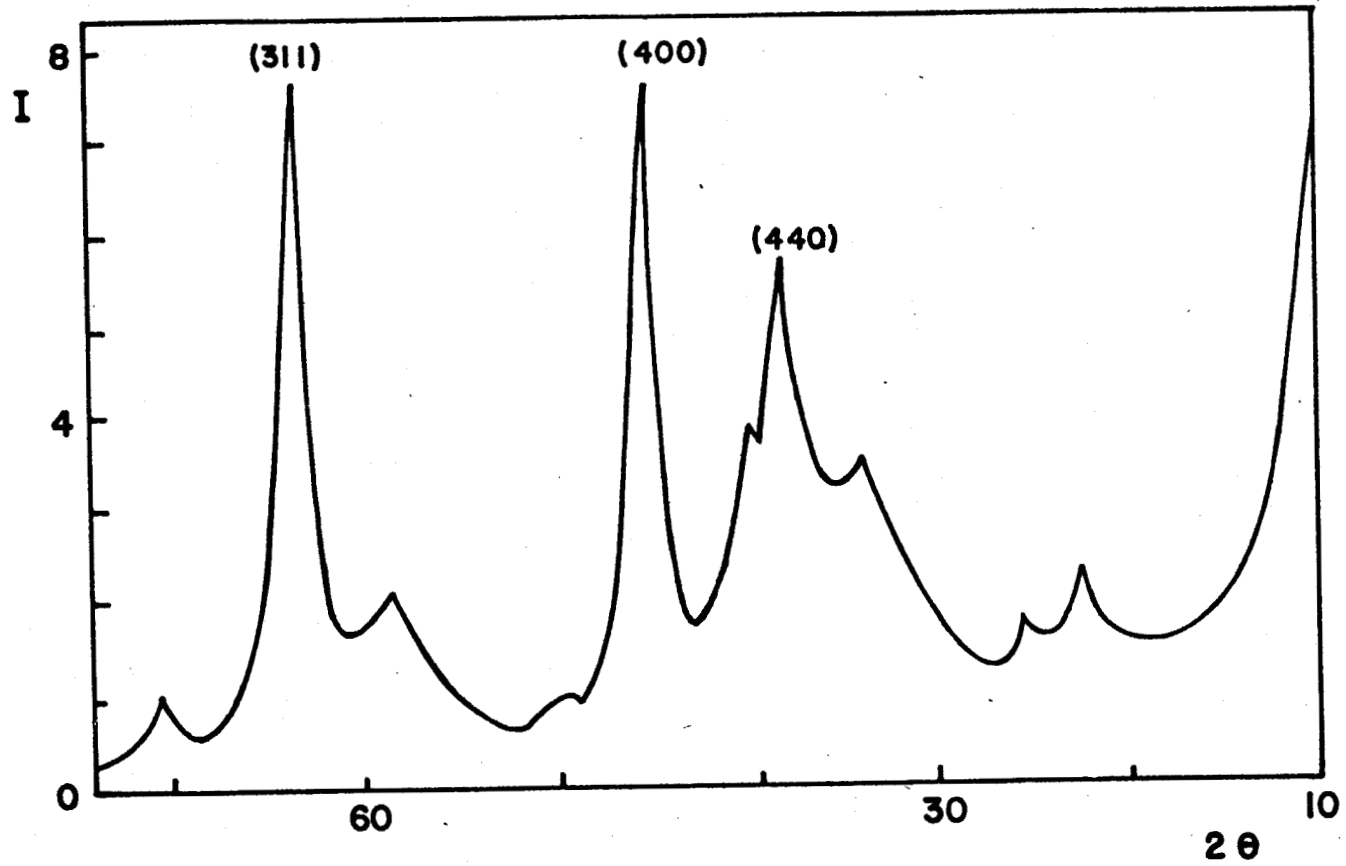


Fig. 3.11.- ESPECTRO DE RAYOS X DE UNA MUESTRA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

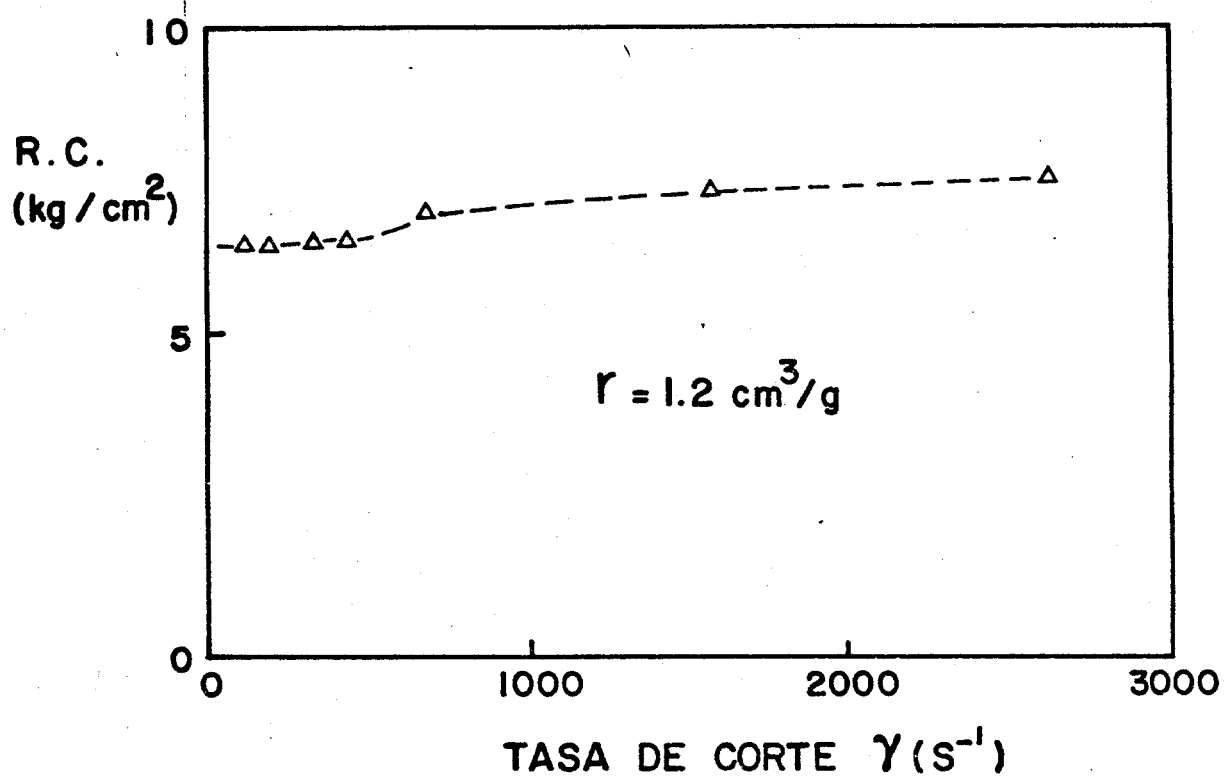


Fig. 3.12.- Resistencia a la Compresión de Extruidos Calcinados Procesados a Diferentes Tasas de Corte - manteniendo la Relación Acido/Boehmita Constante en $r = 1.2$.

de $\gamma = 900$ l/s. Dado que en este caso la concentración de sólidos y tamaños de partícula son constantes, este débil incremento puede deberse a un aumento en la densidad real del extruído como consecuencia del aumento en la tasa de corte aplicada. El aumento en la densidad del sólido es causado por una disminución en el volumen de macroporos, formándose de esta manera un sólido más compacto.

La resistencia a la compresión en función de la tasa de corte, para una relación ácido/boehmita de 1.5, se muestra en la Fig. 3.13. En términos generales, se observa poco efecto de r , siendo los valores de resistencia a la compresión para $r = 1.5$ ligeramente inferiores a los obtenidos para $r = 1.2$. Este comportamiento refuerza la idea de que la extrusión reestructura la gel formada. En el caso de $r = 1.5$, el volumen de macroporos en el sistema de dispersión debe ser mayor que para $r = 1.2$, por lo que la resistencia a la compresión disminuye. Esta observación se puede apreciar más claramente en el inciso siguiente.

3.2.2.2 EFECTO DE LA RELACION ACIDO/BOEHMITA SOBRE LA RESISTENCIA MECANICA A LA COMPRESION

La Fig. 3.14 muestra los resultados de resistencia a la compresión de extruídos calcinados procesados a diferentes relaciones ácido/boehmita. Los extruídos fueron preparados a una tasa de corte constante ($\gamma = 123$ l/s) y usando el mismo tamaño de partícula ($d_p = 149 \mu\text{m}$). En este caso, es evidente que los sistemas con r grandes tienen un contenido menor de

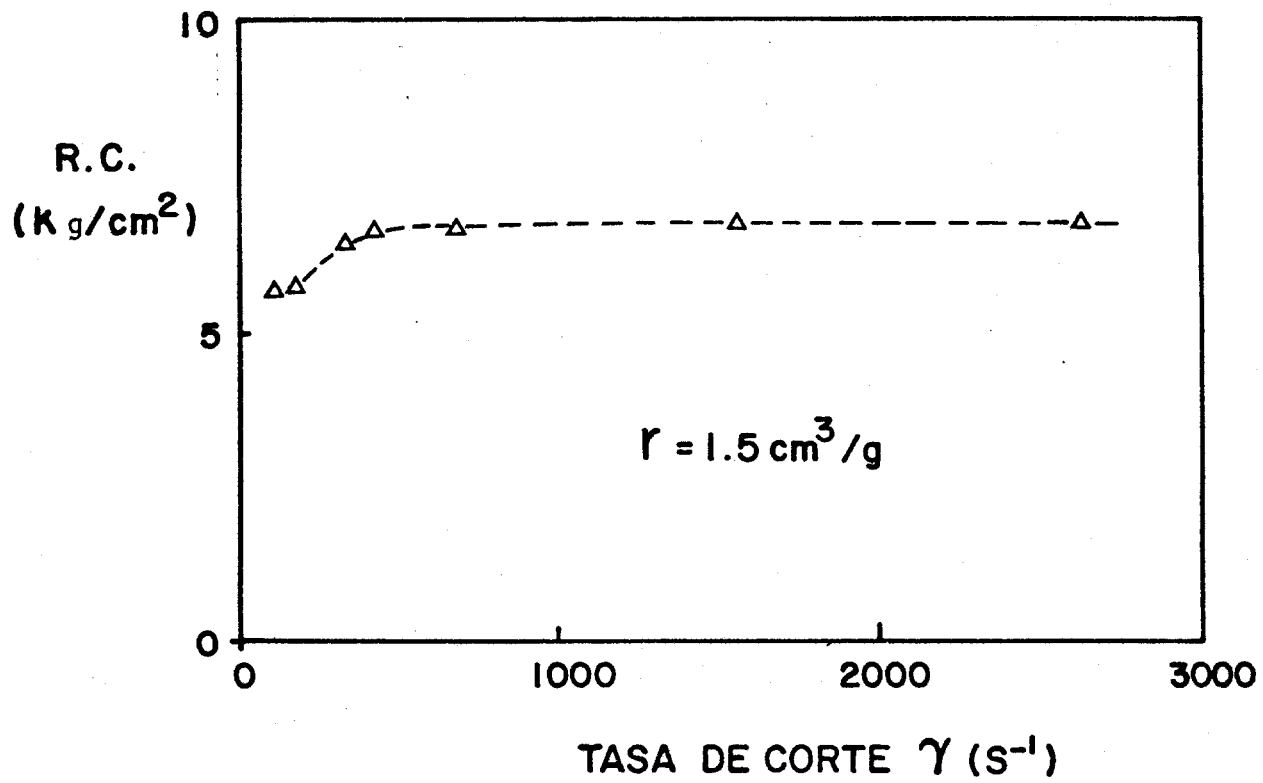


Fig. 3.13.- Resistencia a la Compresión de Extruídos Calcinados Procesados a Diferentes Tasas de Corte manteniendo la Relación Acido/Boehmita Constante en $r = 1.5$.

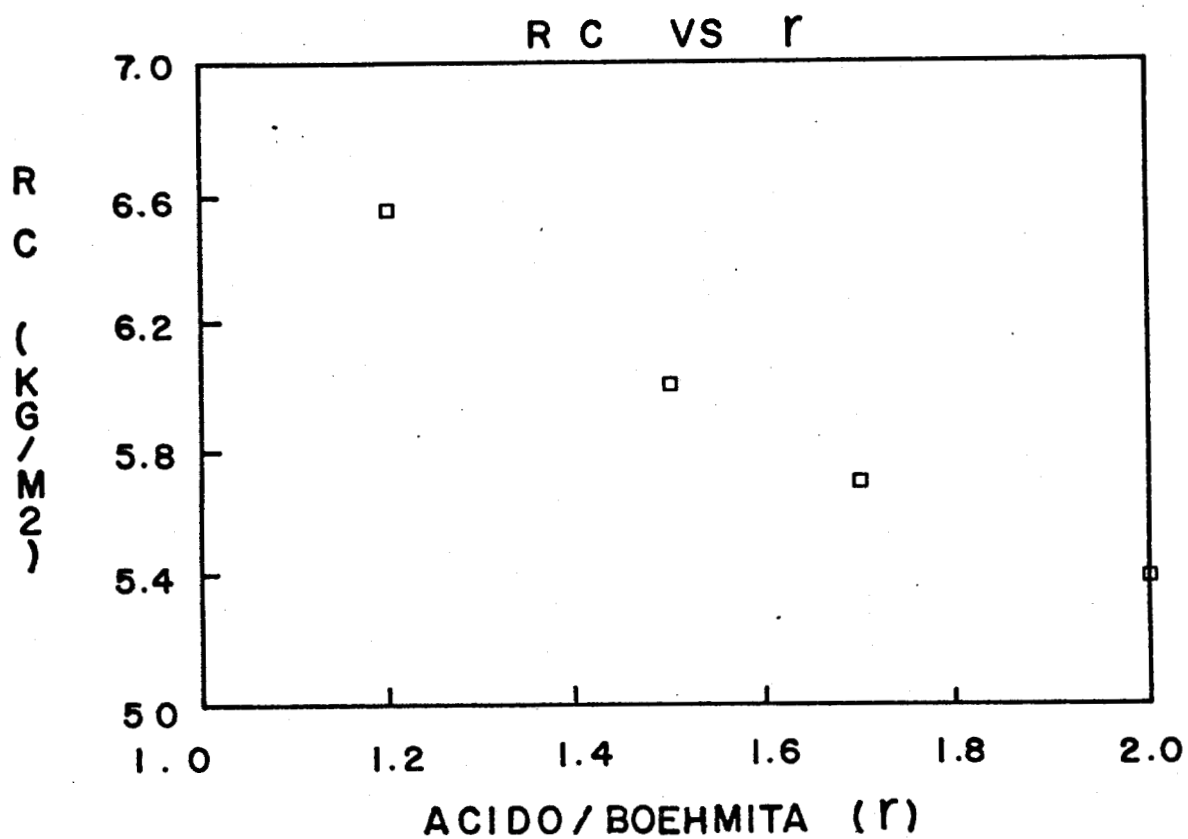


Fig. 3.14.- Resistencia a la Compresión Mostrada por las Diferentes Relaciones Acido/Boehmita y que fueron Procesadas a una Tasa de Corte Constante $\dot{\gamma} = 123$ 1/s.

085801

sólidos, por lo que el volumen de macroporos será mayor. Esto causa una disminución en la densidad real del sólido y, consecuentemente, en la resistencia a la compresión del extruído.

Lo anterior concuerda con la forma en que se rompieron los extruídos cuando fueron sometidos a las pruebas de compresión. La Tabla 3-1 muestra estos resultados para cada relación r usada.

TABLA 3-1. Rompimiento presentado por los extruídos al ser sometidos a la fuerza de compresión.

$r(\text{cm}^3/\text{g})$	Rompimiento
0.86	Se rompen en el centro
1.2	Se rompen en el centro
1.5	Se rompen en el centro
1.7	Formación de astillas
1.85	Formación de astillas
2.0	Formación de astillas

Como se observa, al ser sometidos a la compresión los extruídos con mayor contenido de sólidos, estos presentan el punto de fractura en su parte central. Esto puede deberse a que la distancia interpartícula y la cantidad de macroporos son menores, lo que proporciona rigidez a los extruídos. Consecuentemente, éstos presentan mayor resistencia a la compresión. Por otro lado, conforme disminuye la concentración de partí

culas en el sistema, la distancia interpartícula es mayor y aumenta el volumen de macroporos. Al ser comprimidos estos extruídos se favorece la aparición de zonas de fractura longitudinal con la consecuente astillación o fragmentación de los cilindros.

3.2.3 DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

3.2.3.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE EXTRUSION EN EL AREA SUPERFICIAL

Las áreas superficiales medidas para los extruídos preparados a diferentes tasas de corte y $r = 1.2$ se muestran en la Fig. 3.15. Como se puede apreciar, el área superficial depende de manera compleja en el parámetro de extrusión. En este caso se observa un máximo localizado alrededor de una tasa de corte de 1500 l/s.

Nuevamente, los resultados globales pueden ser atribuidos a la reestructuración que ocurre en la gel durante su extrusión. A bajas tasas de corte, la presión ejercida en la gel es pequeña por lo que la solución penetra sólo en los capilares de radios grandes, mientras que al aumentar la presión ejercida sobre la gel (aumento en la tasa de corte), el agua penetrará no solamente en los capilares de dimensiones grandes, sino también en los capilares de radios pequeños. Ante esta situación, al ser eliminada el agua mantenida dentro de los capilares por los procesos de secado y calcinación, el área superficial se incrementará de acuerdo a la cantidad de agua presente en los capilares, ya que es ésta la que crea

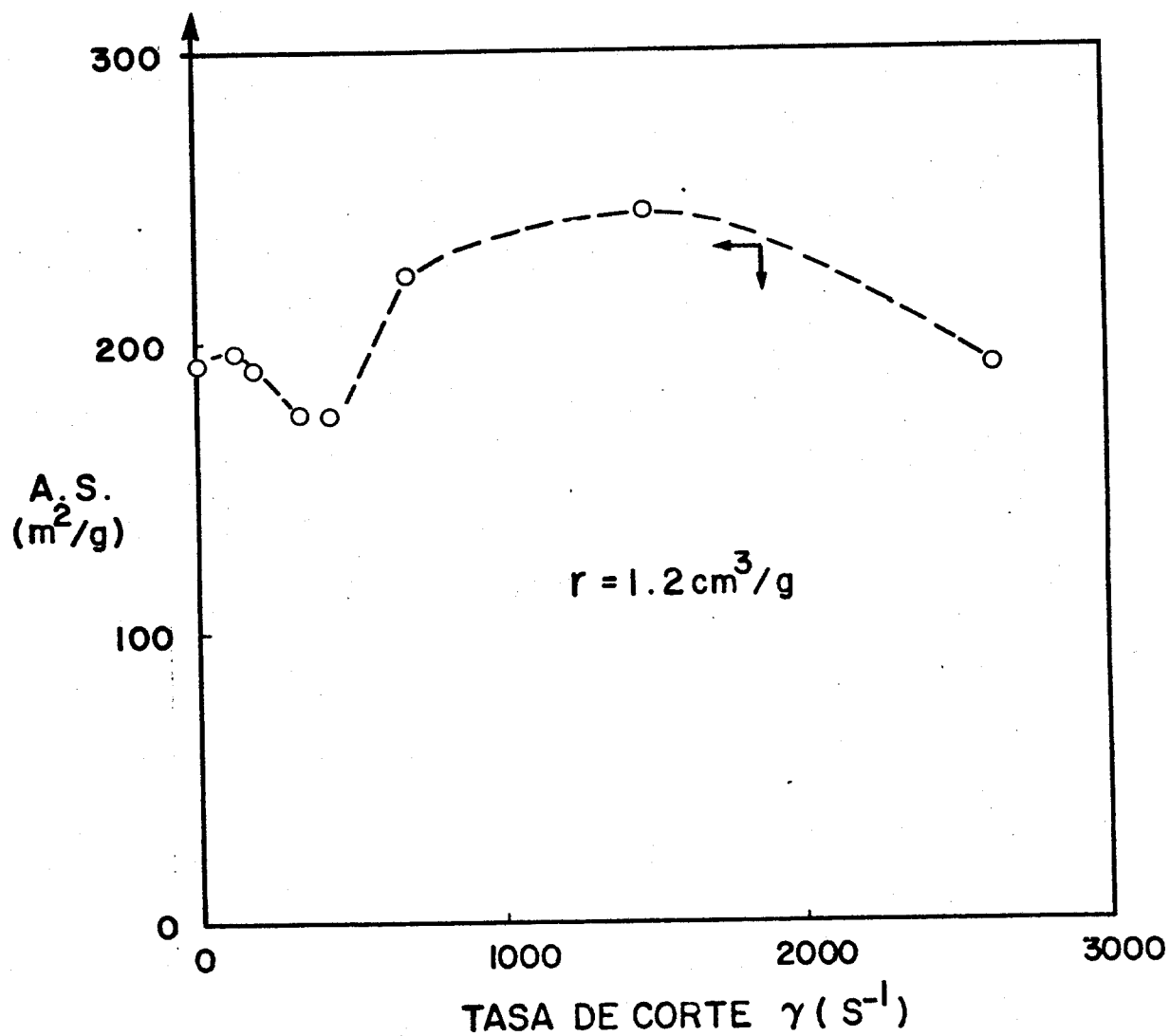


Fig. 3.15.- Area Superficial Mostrada por los Extruídos Calcinados Procesados a Diferentes Tasas de Corte manteniendo Constante la Relación Acido/Boehmita en $r = 1.2$.

una estructura porosa en el sistema considerado. Sin embargo, en la región más allá del máximo, es probable que la presión ejercida sobre la gel sea demasiado grande, de tal manera que el agua contenida entre las capas de boehmita sufra también una exudación (Miguel et al., 1983). Esto causaría una disminución en la entrada de solución en los capilares, por lo que el área superficial medida sufre un decremento.

En la Fig. 3.16 se muestran los resultados de área superficial en función de γ para una relación ácido/boehmita igual a 1.5. El comportamiento observado es similar al mostrado en la Fig. 3.15, con la salvedad de que el máximo es ligeramente menor y se ve desplazado hacia valores menores de γ .

3.2.3.2 EFECTO DE LA RELACION ACIDO/BOEHMITA EN EL AREA SUPERFICIAL

La Fig. 3.17 muestra los resultados de área superficial obtenidos para extruídos procesados a diferentes relaciones ácido/boehmita y que fueron extruídos a una tasa de corte constante ($\dot{\gamma} = 123$ l/s). Es interesante notar que los valores más altos de área superficial son los que corresponden a la región de la meseta que se presentó en la Fig. 3.7. Dado que, en este caso, la presión ejercida sobre la gel es aproximadamente constante, el comportamiento puede ser explicado en base a la expansión que sufren las partículas primarias de la boehmita por el proceso de peptización (Ternan et al., 1982) y al proceso de dilución de boehmita debido a la cantidad de ácido presente. A bajos valores de r , el espesor de la

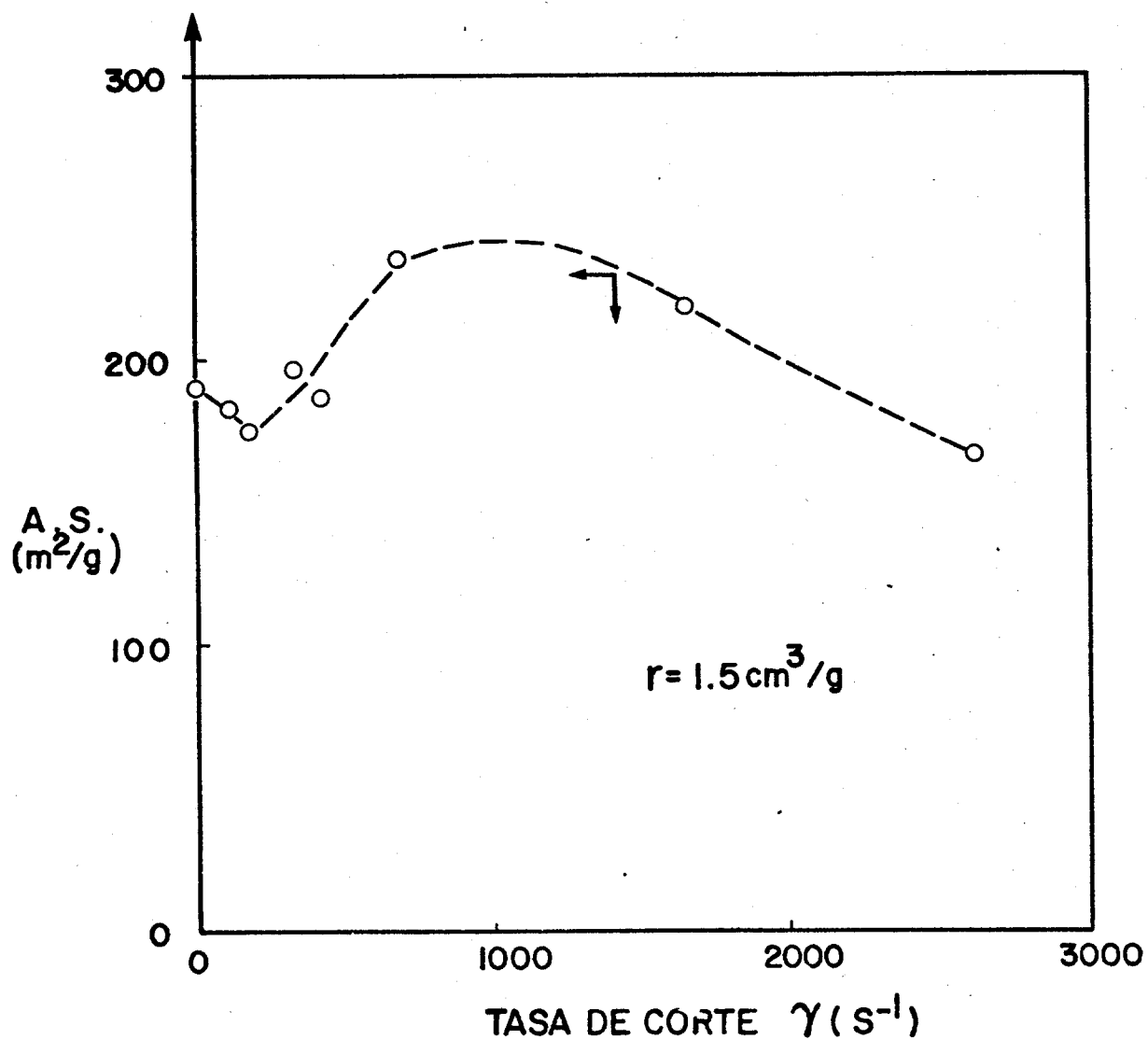


Fig. 3.16.- Area Superficial Mostrada por los Extruidos Calcinados Procesados a Diferentes Tasas de Corte manteniendo Constante la Relación Acido/Boehmita en $r = 1.5$.

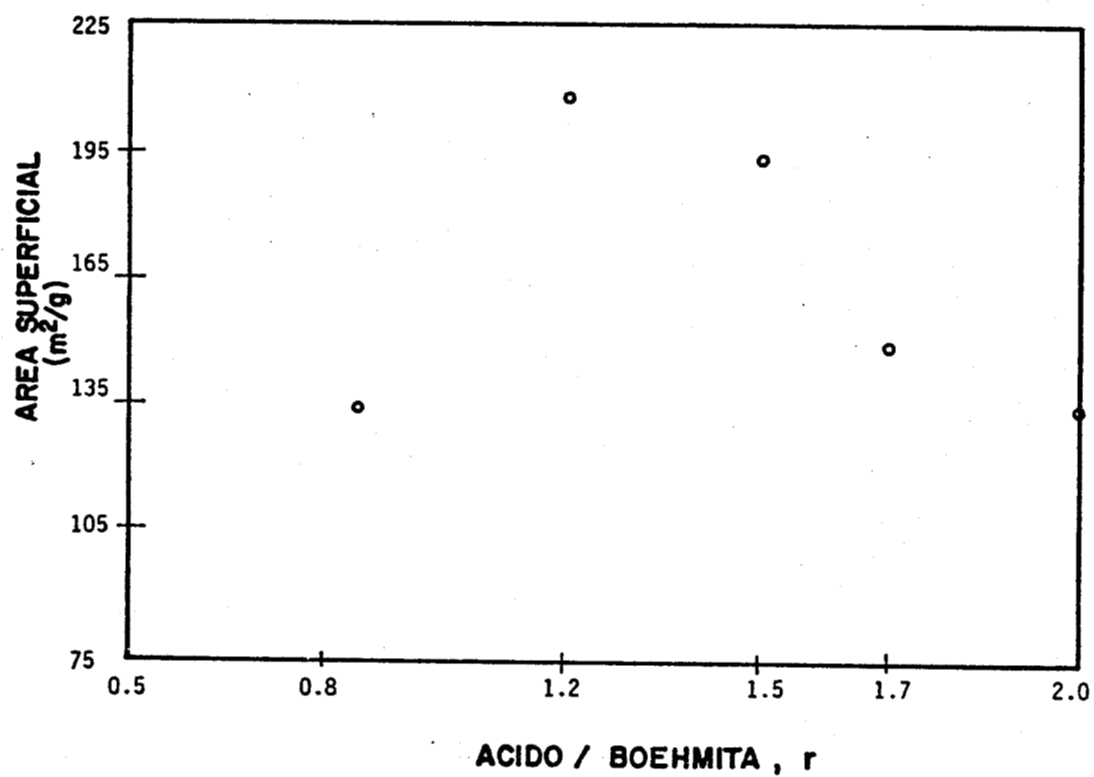


Fig. 3.17 Area superficial vs. r para extru idos procesados a $\dot{\gamma} = 123$ 1/s y tamaños de partícula $d_p \leq 149$ μm .

capa de agua es pequeño por lo que durante las etapas de secado y calcinación, ésta no será la suficiente como para crear una estructura porosa que muestre altas áreas superficiales. Al incrementar la cantidad de ácido en el sistema, el espesor de la capa se incrementará de tal manera que este hinchamiento pueda crear microporos de longitudes grandes. A valores grandes de r se llega al límite en la adsorción de agua entre las capas de boehmita y consecuentemente se forma una fase gel y una fase solvente. La fase solvente, probablemente disuelve una buena parte de las capas de boehmita que forman la gel, creándose, durante el secado y calcinación, un material amorfo con una gran cantidad de macroporos y microporos aislados, los cuales no contribuyen al área superficial medida (Polke et al., 1979).

3.3 PREDICCIÓN DE PROPIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS PARA CATALIZADOR

Los estudios anteriores se concentraron en la determinación y análisis de propiedades viscoelásticas lineales, pero no proporcionan información útil en el diseño de equipo de procesamiento. En esta sección se presentan modelos útiles en la predicción de la viscosidad compleja, (η^*), viscosidad dinámica, (η') y de la componente elástica, (η'').

Desde un punto de vista práctico, la zona de altas tasas de corte es la más importante, ya que corresponde a las condiciones de extrusión (Bird et al., 1977). El modelo más popular para correlacionar los datos de viscosidad aparente η vs. $\dot{\gamma}$ para valores elevados de esta última varia

ble es el llamado ley de la potencia, propuesto casi simultáneamente por Ostwald y de Waele (Bird et al., 1977). La ecuación es

$$\eta = K \gamma^{n-1} \quad (3.1)$$

donde K y n caracterizan el comportamiento reológico de cada substancia, siendo K el índice de consistencia de la pasta, mientras que a n se le conoce como índice de flujo. Este modelo es aplicable en el rango donde $\ln \eta$ varía linealmente con $\ln \gamma$.

La Fig. 3.18 nos muestra el comportamiento del $\ln \eta^*$ vs. $\ln w$.

Desde el punto de vista de la predicción de $\eta(\gamma)$ para uso en diseño de extrusores es conveniente emplear la regla empírica propuesta por Cox y Merz (Cox W. P., 1958), la cual ha sido empleada con éxito en el caso de plásticos fundidos y otros materiales. Para este sistema ácido/boehmita la regla de Cox-Merz se puede en principio utilizar debido a que la relación funcional entre η y γ es similar en su argumento a la existente entre η^* y w .

La regla de Cox y Merz puede sintetizarse en la ecuación

$$\eta(\gamma) = [\eta'^2 + \eta''^2]^{1/2} = \eta^*(w) \Big|_{w = \gamma} \quad (3.2)$$

Donde η'' representa la componente fuera de fase de la viscosidad compleja η^* .

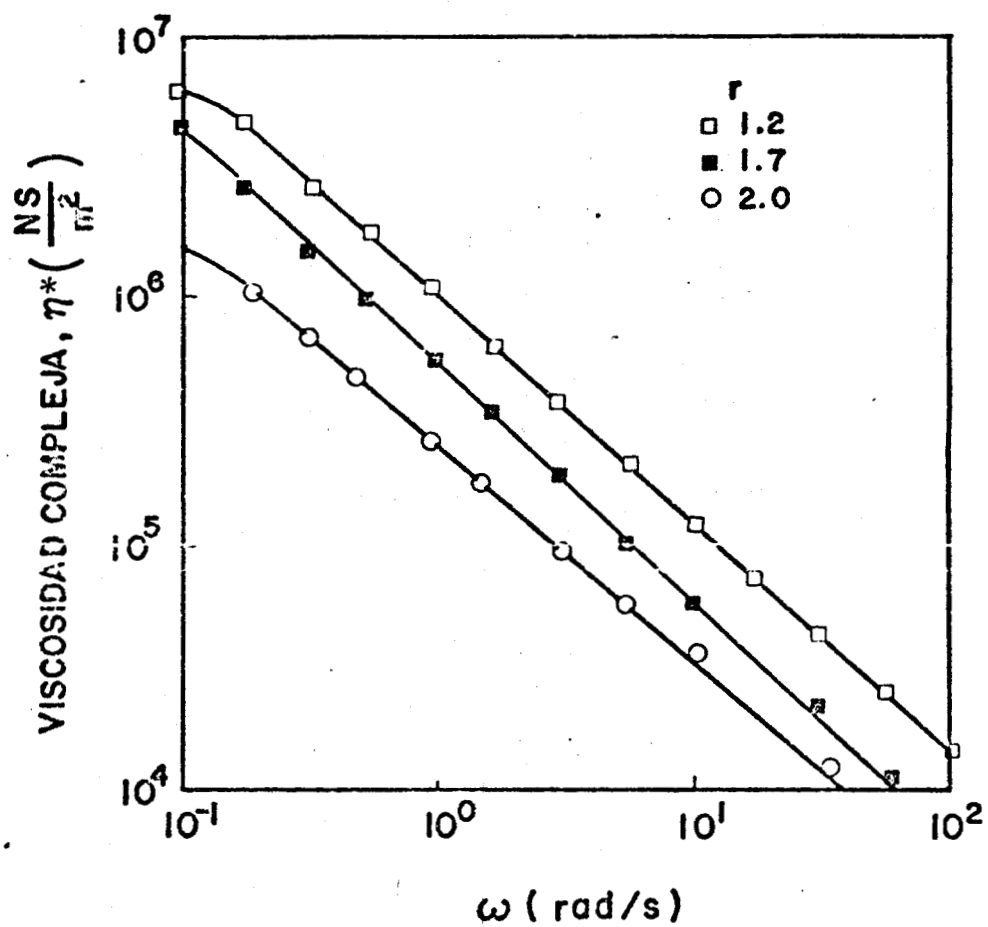


Fig. 3.18 Relación de η^* con ω . Para partículas con $d_p \leq 149 \mu\text{m}$.

La Tabla 3.2 muestra los valores de los parámetros calculados para un modelo ley de potencia

$$\eta^* = K w^{n-1} \quad (3.3)$$

Como se puede observar en esta Tabla, el valor de n obtenido para las diversas pastas varía alrededor de cero, indicando que existe una relación inversamente proporcional entre $\ln \eta^*$ y $\ln w$. El valor obtenido en sistemas de polímeros fundidos es bastante superior, variando normalmente entre 0.4 y 0.8. El hecho de que n sea pequeño podría ser indicativo de que las pastas de boehmita fluyen casi en flujo pistón en un tubo. El hecho de que se hayan obtenido valores elevados en la componente elástica es otro factor en favor de esta interpretación, debido a que estos valores de K muestran un sistema estructural altamente no-newtoniano.

Los valores calculados para K son bastante superiores a los obtenidos en plásticos "normales", los cuales tienen valores 3 o 4 órdenes de magnitud menores. Esta diferencia tan marcada puede entenderse si tomamos en cuenta la alta concentración de sólidos y ácido usados en este estudio.

La gráfica de K vs. relación ácido/boehmita (r) mostrada en la Fig. 3.19 hace patente la complejidad del sistema estudiado. Las mezclas comprendidas entre 1.2 y 1.7 tienen propiedades reológicas similares, y repre-

085801

TABLA 3.2.- Valores de K y n obtenidos para el modelo

$$\eta^* = K \omega^{n-1}$$

$$\underline{dp = 149 \mu \pi}$$

CONC. DE SOLIDOS (r)	$K \times 10^{-6} \left(\frac{N.S^n}{m^2} \right)$	n
0.86	3.498	- 0.065
1.2	1.077	0.050
1.5	1.006	0.017
1.7	0.597	- 0.017
1.85	0.442	0.08
2.0	0.270	0.068

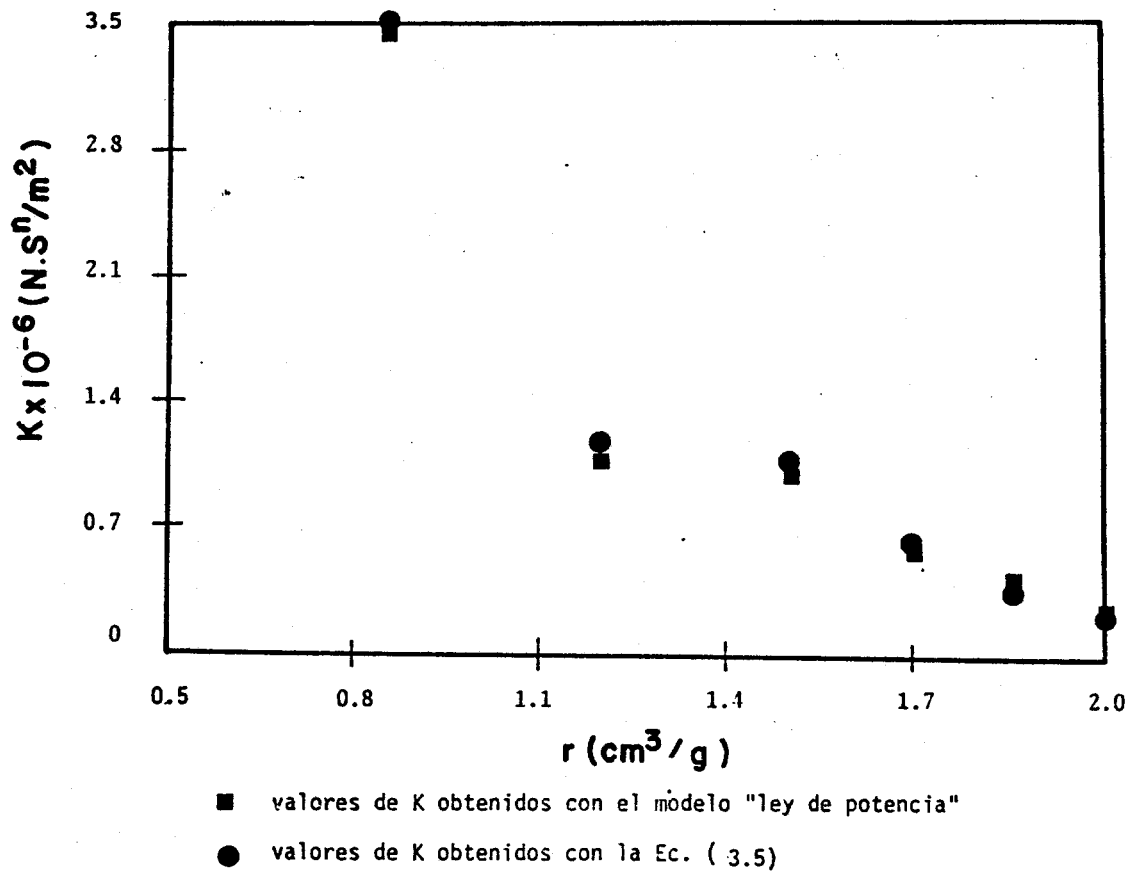


Fig. 3.19 Variación del índice de consistencia (K) con la relación ácido/boehmita (r). Para partículas con $dp < 149 \mu m$.

sentan una zona de transición estructural en la gel formada durante la peptización, tal y como se discutió anteriormente. Así mismo se indicó que esta zona corresponde al material óptimo para la preparación de extruídos de γ -alúmina.

Con la idea de desarrollar un modelo general que contemplara directamente el efecto de las variables de proceso, se realizó un análisis estadístico de los datos con el fin de establecer el grado de correlación de la respuesta η^* con variables de proceso (tales como w , r , tamaño de partícula, m y tiempos) involucradas durante la preparación del soporte. Cabe mencionar, que los ajustes de los modelos fueron hechos con valores de variables estandarizadas o normalizadas, respecto a sus valores medios y desviaciones estándares. Lo anterior con el fin de reducir la carga numérica de la matriz experimental. En el Apéndice C se muestra el procedimiento seguido para el análisis, así como la información de los tiempos involucrados.

3.3.1 MODELOS SELECCIONADOS PARA PREDICCIÓN DE RESPUESTAS REOLOGICAS

El modelo seleccionado (con un coeficiente de correlación múltiple, $R = 0.99$) para caracterizar las curvas presentadas en la Fig. 3.18 y que incluye todos los sistemas de sólidos estudiados, es

$$\ln \eta^* = 16.73 - 1.03 \ln w - 2.74 r - 4.12E-03 m + 0.19 ta + 0.28 r^2 \quad (3.4)$$

Es posible, entonces, expresar el índice de consistencias del material (K) como una función de los parámetros de medición y de la pasta:

$$K = \exp (16.73 - 2.74 r - 4.12E - 03 m + 0.19 ta + 0.28 r^2) \quad (3.5)$$

En este caso, el índice de flujo n promedio es igual a -0.03 . Este valor confirma los resultados obtenidos con el modelo simple de ley de potencia.

Los valores de K obtenidos por la ecuación (3.5) se encuentran en la misma Fig. 3.19. Puede observarse que, para las relaciones ácido/boehmita aquí estudiadas hay una reproducción satisfactoria de los valores observados de K.

La información obtenida hasta el momento es de gran utilidad en el diseño de equipo de procesamiento, pero dado que la viscosidad compleja contiene información de ambas componentes, a saber, elástica y viscosa, ésta fue separada en ambas componentes con el objeto de modelarlas por separado. Así es posible determinar cual de las componentes muestra una mayor dependencia en los parámetros de procesamiento.

Para la viscosidad dinámica se seleccionó el siguiente modelo (para nomenclatura referirse al Apéndice C).

$$\ln \eta' = A_0 + B_1 X_1' + B_2 X_2' + B_3 X_3' + B_4 X_4' + B_5 X_5' + B_{10} X_{10}' + B_{15} X_{15}' \quad (3.6)$$

Con los siguientes valores de los coeficientes estandarizados e intervalos de confianza al 95%.

A_0	=	10.572	(10.549 < A_0 < 10.5942)
B_1	= -	2.436	(-2.459 < B_1 < -2.4134)
B_2	= -	0.679	(-0.705 < B_2 < -0.6539)
B_3	= -	0.186	(-0.222 < B_3 < -0.1493)
B_5	= -	1.689	(-1.931 < B_4 < -1.4475)
B_{10}	=	7.634	(6.626 < B_{10} < 8.6409)
B_{15}	= -	5.980	(-6.765 < B_{15} < -5.1949)

Esta ecuación, en contraposición a la seleccionada para η^* , presenta términos lineales, cuadráticos y cúbicos en el tiempo de montado (intervalo de tiempo entre el momento en que se termina de preparar la pasta y se inicia el barrido de frecuencia). El hecho de que en esta ecuación se hayan incluido los términos cuadráticos y cúbicos en el tiempo de montado, fue sugerido por el patrón de los residuos obtenidos con un modelo anterior, el cual no incluía los términos de tiempo de mon

tado, y en donde se presentó una tendencia marcada de los residuos. Al tomar en cuenta dichos términos se logró disminuir dicha tendencia. Por otro lado, el comportamiento mostrado por las curvas reológicas como función de la relación ácido/boehmita y tiempo de montado, presenta un punto de inflexión y una zona en donde la viscosidad dinámica se mantiene constante. Ante esta situación, la forma de la curva que representa la respuesta reológica sugeriría un modelo que contemplara términos cuadráticos y/o cúbicos en la variable independiente. Para esta respuesta reológica en especial, la selección del término de tiempo de montado con términos cuadráticos y cúbicos en lugar de los correspondientes términos de relación ácido/boehmita fue debida a que el coeficiente de correlación múltiple mostrado por el modelo que contiene los términos del tiempo de montado fue mayor que el coeficiente presentado por el modelo que incluye los correspondientes términos de la relación ácido/boehmita. Esto se apoya en el hecho de que ambas variables mostraron una alta correlación, por lo que basta incluir sólo una de ellas como predictor. Aun más, los signos mostrados por los coeficientes estandarizados confirman las consideraciones reológicas en donde el $\ln \eta'$ disminuye con el $\ln w$ y con r . Por otro lado, los valores estimados para los coeficientes estandarizados muestran un fuerte efecto de variables de proceso tales como w , r y t_m siendo los más notorios los correspondientes a w y r lo cual confirma los resultados experimentales obtenidos y comentados en la sección 3.1 en relación con el comportamiento reológico de la pasta.

Al desnormalizar los coeficientes se obtuvo la siguiente ecuación empírica:

$$\ln \eta' = 15.5 - 1.13 \ln w - 1.95 r - 7.47E - 03 m + 0.073 tm^2 - 2.69E - 03 tm^3 \quad (3.7)$$

El coeficiente de correlación múltiple obtenido para la ecuación anterior fue $R = 0.9985$, lo que indica una muy buena aproximación del modelo a la curva experimental dentro del rango estudiado. Las gráficas correspondientes a la comparación del modelo y los datos experimentales son mostrados en las Fig. 3.20 y 3.21.

En la Fig. 3.22 se muestra una gráfica de residuos vs. valor predicho por el modelo, en la que se observa aleatoriedad de los residuos tomados como un todo. Sin embargo, al analizar los residuos para cada una de las relaciones ácido/boehmita, éstos mostraron una ligera tendencia, la cual no fue posible remover. Puede concluirse que el modelo es adecuado al menos por lo que a la teoría de los residuos se refiere.

Para modelar a la componente fuera de fase, η'' , se seleccionó el siguiente modelo:

$$\ln \eta'' = A_0 + B_1 X_1' + B_2 X_2' + B_3 X_3' + B_5 X_5' + B_6 X_6'^2 + B_{10} X_5'^2 + B_{11} X_1'^2 + B_{12} X_2'^2 + B_{15} X_5'^3 \quad (3.8)$$

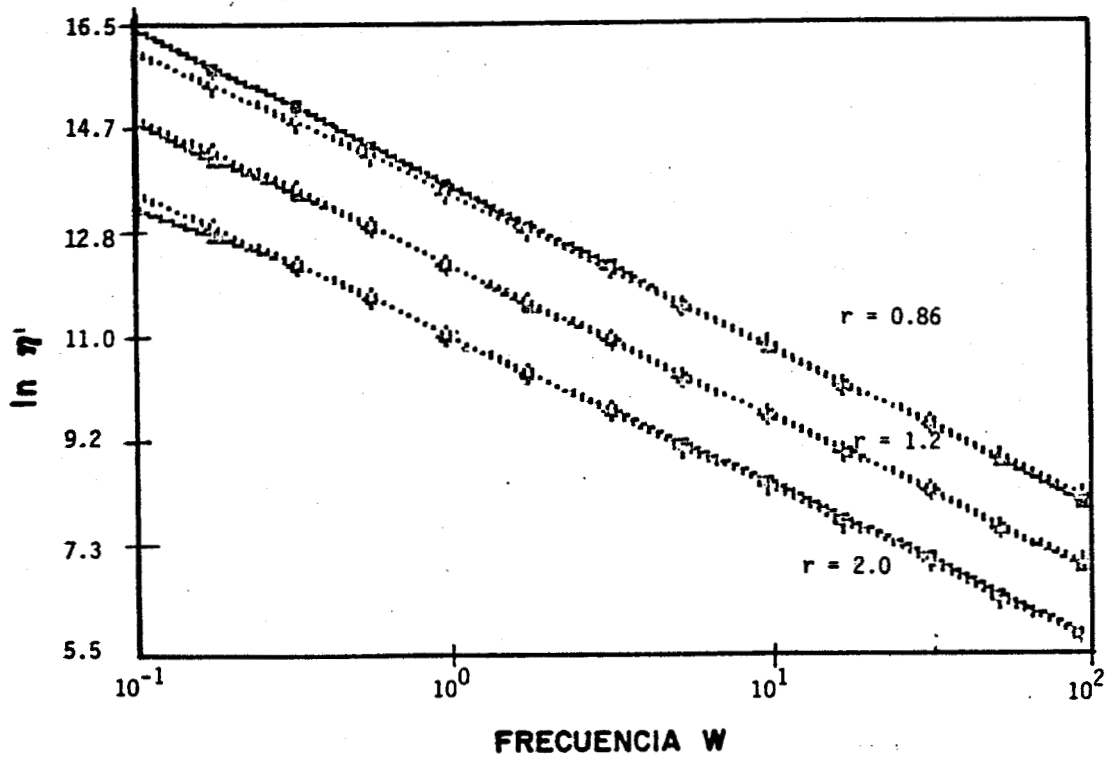


Fig. 3.20 Relación del $\ln \eta'$ con $\ln w$ para tres relaciones ácido/boehmita y valores predichos del $\ln \eta'$ con la ecuación (3.7).

----- Datos Experimentales

..... Valores predichos

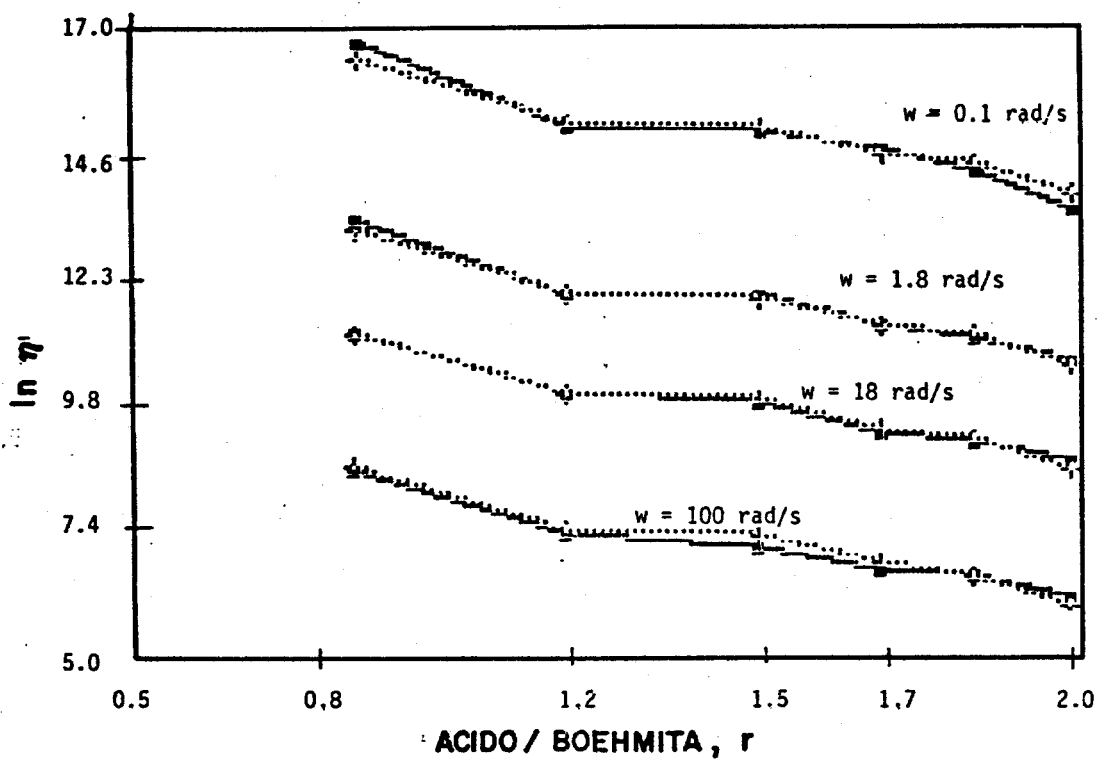


Fig. 3.21 Relación del $\ln \eta'$ vs. r para cuatro frecuencias de oscilación y valores del $\ln \eta'$ predichos con la ecuación (3.7).

- Datos Experimentales
- Valores predichos

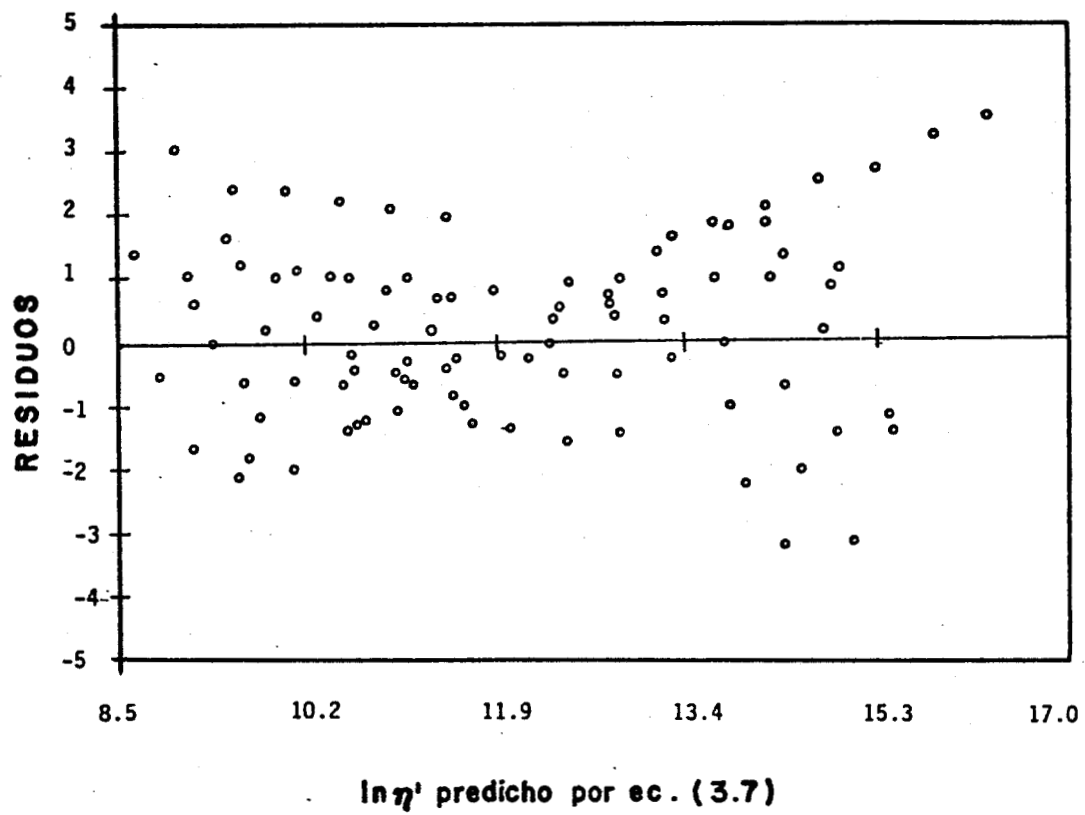


Fig. 3.22 Patrón de residuos mostrado por el modelo seleccionado para $\ln \eta'$.

085801

con los siguientes valores de los coeficientes estandarizados e intervalos de confianza al 95%.

A_0	=	12.375	(12.375 < A_0 < 12.394)
B_1	=	-1.928	(-1.965 < B_1 < -1.890)
B_2	=	-0.510	(-0.619 < B_2 < -0.399)
B_3	=	-0.218	(-0.249 < B_3 < -0.188)
B_5	=	-1.313	(-1.541 < B_5 < -1.085)
B_6	=	-0.204	(-0.266 < B_6 < -0.141)
B_{10}	=	5.917	(5.013 < B_{10} < 6.821)
B_{11}	=	0.124	(0.047 < B_{11} < 0.200)
B_{12}	=	-0.164	(-0.277 < B_{12} < -0.500)
B_{15}	=	-4.647	(-5.345 < B_{15} < -3.948)

En esta ecuación, la componente elástica se presenta altamente dependiente de las variables de proceso w , r , m , t_m , lo que da idea de la compleja estructura elástica de la gel, como ya se discutió anteriormente. Como se puede observar por la cantidad de términos que aparecen en la ecuación, la situación, se presenta más compleja que el modelo obtenido para la viscosidad dinámica, ya que en este caso la ecuación contempla términos cuadráticos y cúbicos en el $\ln w$ y tiempo de montado, además de presentar un término cúbico en la relación ácido/boehmita. En este caso, se seleccionó esta ecuación debido a que los intervalos de confianza obtenidos para los coeficientes contenidos en ella fueron

todos significativos.

El hecho de que se haya optado por que la ecuación contemplara términos cuadráticos y cúbicos en el $\ln w$ fue debido a que el coeficiente de correlación múltiple disminuyó bruscamente con la ausencia de dichos términos. El que la ecuación contemple términos cuadráticos y cúbicos en el tiempo de montado puede explicarse de la misma forma que para la ecuación utilizada con la viscosidad dinámica.

Una observación importante respecto a la ecuación seleccionada es la que se refiere a los signos de los coeficientes estandarizados, los cuales describen aceptablemente el fenómeno de flujo asociado con las pastas. En este caso, la componente elástica disminuye con la frecuencia y con la relación ácido/boehmita.

El modelo desnormalizado queda finalmente como:

$$\begin{aligned} \ln \eta'' = & 16.8 - 0.9 \ln w - 1.46 r - 8.78E - 03 m - 0.29 tm \\ & - 0.32 (\ln w)^2 + 0.056 tm^2 + 4.0E - 03 (\ln w)^3 - 0.068 r^3 \\ & - 2.09E - 03 tm^3 \end{aligned} \quad (3.9)$$

El coeficiente de correlación múltiple obtenido para la ecuación anterior, fue de $R = 0.9986$, lo que indica una muy buena aproximación del modelo a los datos experimentales dentro del rango estudiado.

En las Fig. 3.23 y 3.24 se muestra la manera como el modelo describe a las

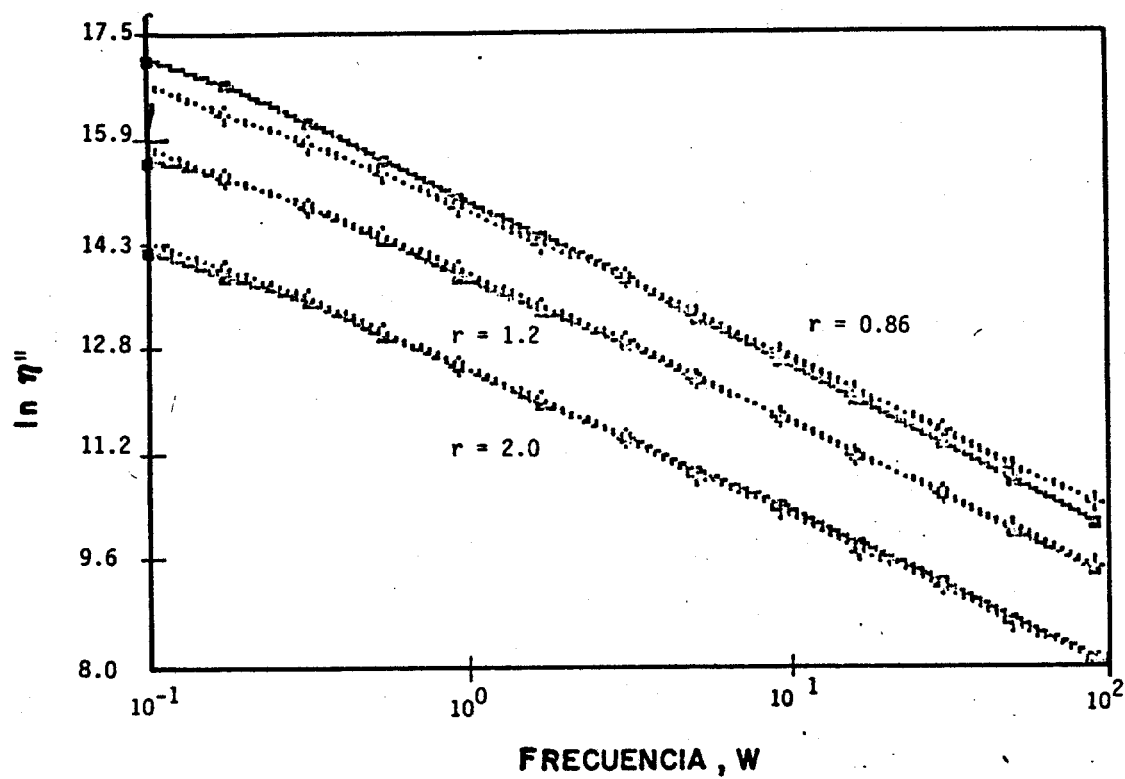


Fig. 3.23 Relación de $\ln \eta''$ vs. $\ln w$ para tres relaciones ácido/boehmita y valores predichos con la ecuación (3.9).

----- Datos Experimentales

..... Valores predichos

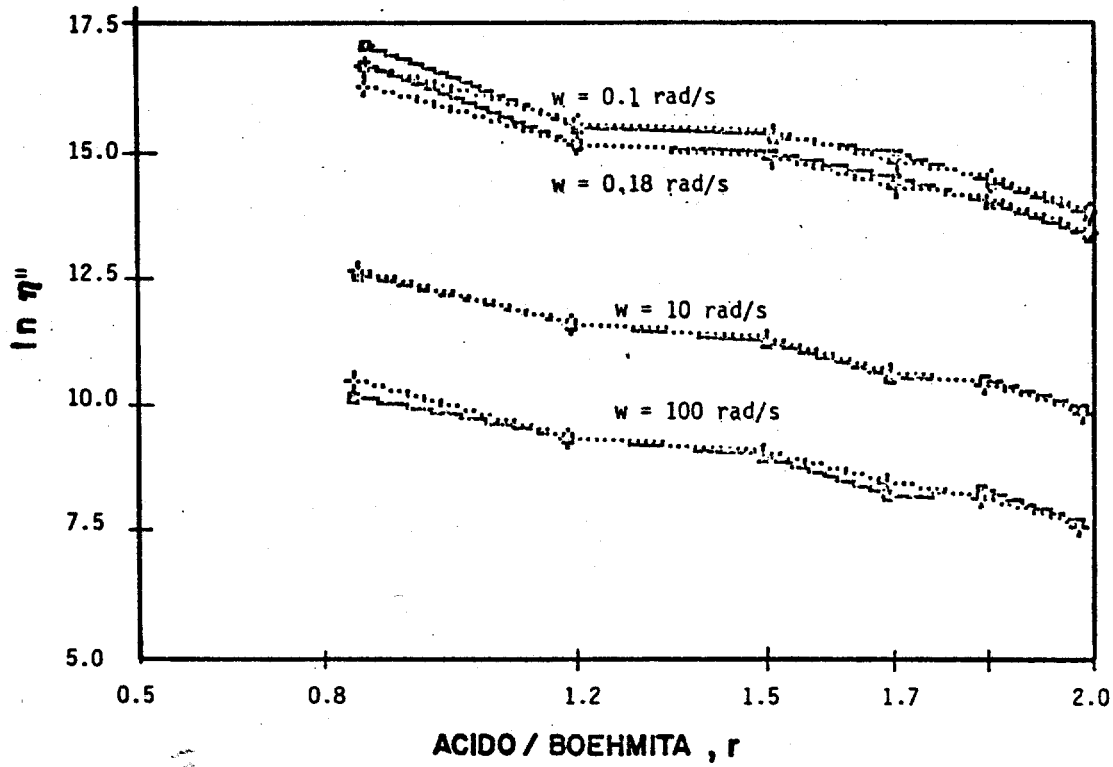


Fig. 3.24 Relación de $\ln \eta''$ vs. r para cuatro frecuencias de oscilación y valores predichos por la ec. (3.9).

- Datos Experimentales
- Valores predichos

curvas experimentales de $\ln \eta''$ vs. $\ln w$ y la correspondiente a $\ln \eta''$ vs. r respectivamente. Puede verse que el modelo reproduce satisfactoriamente las curvas experimentales, excepto para bajas frecuencias de corte y para la relación ácido/boehmita más baja. En la Fig. 3.25 se muestra una gráfica de -resíduos vs. valor predicho por el modelo seleccionado.

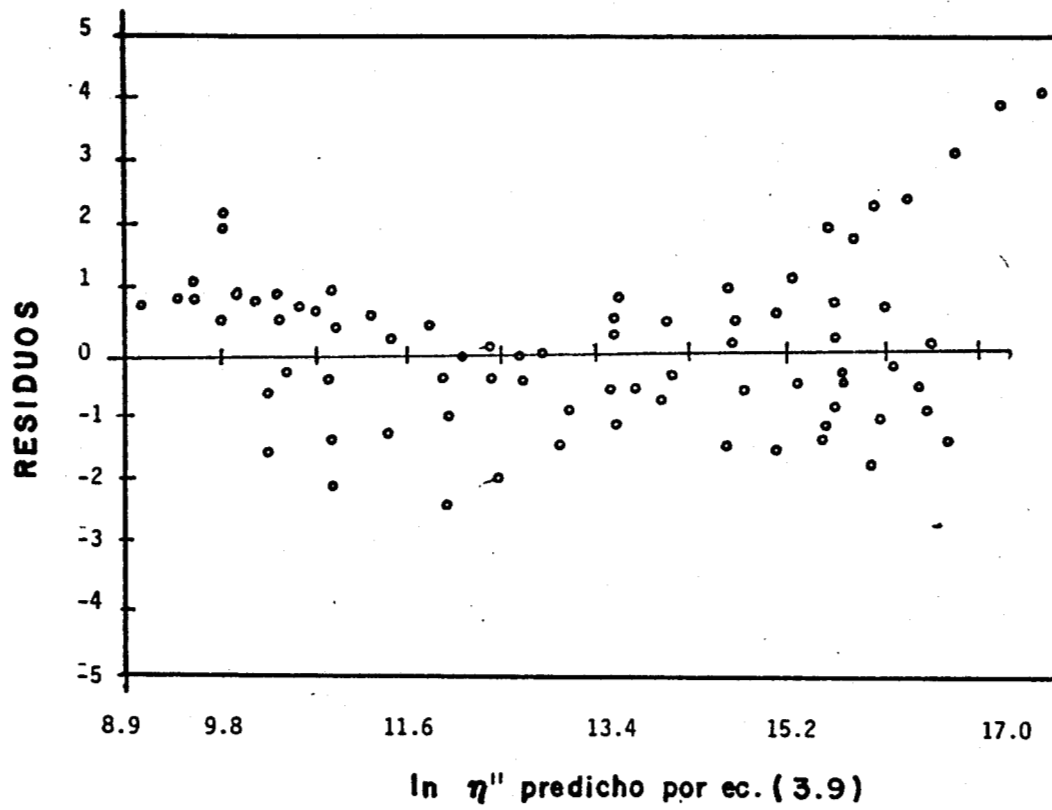


Fig. 3.25 Patrón de residuos mostrado por el modelo seleccionado para $\ln \eta''$.

4. CONCLUSIONES

FORMACION DE LAS PASTAS

Se encontró que la mejor consistencia de las pastas, en cuanto a su factibilidad de manejo, es aquella que se encuentra en el intervalo de relaciones ácido/boehmita $r = 1.2$ y $r = 1.7$. Las relaciones menores a 1.2 presentaron mucha coherencia entre las partículas, así como una excesiva dureza debida al alto contenido de sólidos. Para relaciones mayores las pastas presentan un exceso de adherencia, por lo que no pueden ser manejadas apropiadamente.

PROPIEDADES REOLOGICAS DE PASTAS ACIDO/BOEHMITA

El módulo elástico (G') mostró una débil dependencia de la frecuencia de corte, correspondiendo este tipo de comportamiento a sistemas con una estructura tipo gel. En este caso se observó un comportamiento viscoelástico global predominantemente elástico al presentarse $\tan \delta < 0.5$ para todos los rangos de frecuencia estudiados.

El comportamiento de la viscosidad dinámica con la frecuencia indica que las propiedades de flujo de estos sistemas son casi independientes del tamaño de partícula, siendo más viscosos los sistemas con altas concentraciones de sólidos para una misma frecuencia de corte.

El comportamiento mostrado por la componente elástica η'' como función de la frecuencia de corte nos indica que todos los sistemas se comportan predominantemente como sólidos elásticos cuando se someten a bajas frecuencias de corte,

pero estos se vuelven "líquidos" al aumentar la frecuencia.

Todos los sistemas aquí estudiados, mostraron un comportamiento plástico en el cual la viscosidad aparente representada por $\ln \eta^*$ disminuyó conforme el $\ln w$ se incrementó.

El comportamiento viscoelástico global, representado por $\tan \delta$, se tornó independiente de la relación ácido/boehmita, indicando ésto el establecimiento de una estructura gelada durante la etapa de preparación.

La zona de viscosidad dinámica constante, observada en el rango de relaciones ácido/boehmita entre 1.2 y 1.7, corresponde a un estado de equilibrio, en el cual el agua presente en el sistema está adsorbida entre las capas de boehmita, correspondiendo esta zona a las pastas que presentan una consistencia óptima para su extrusión.

Por otro lado, el hacer el barrido de tiempo en este tipo de sistemas, se encontró que las propiedades viscoelásticas globales para una relación ácido/boehmita correspondiente a la zona de viscosidad constante eran independientes del tiempo. Esto implica que la estructura neta de la gel se forma desde el inicio de la peptización. Así mismo, durante esta prueba, la viscosidad -dinámica mostró una fuerte dependencia en el tiempo, presentándose un máximo. Este se presenta con mayor rapidez conforme la frecuencia de corte se incrementa. Esto probablemente indica que existe una competencia entre la destrucción y el proceso de formación de estructura.

CARACTERIZACION DE EXTRUIDOS CALCINADOS

Las propiedades mecánicas y el área superficial de los soportes de γ -alúmina preparados a partir de boehmita en polvo, mostraron ser altamente dependientes de la extensión en la cual los agregados estructurales originales son convertidos en una estructura tipo gel durante el proceso de mezclado.

En relación con la resistencia mecánica a la compresión, se observó que ésta se incrementa sólo ligeramente por arriba de $\gamma = 900$ l/s, que los extruídos preparados con nuestro extrusor presentan la ventaja de no formar "finos" al aplicar sobre ellos fuerza en el sentido longitudinal. Por otro lado, se encontró que la resistencia de los extruídos disminuye conforme se incrementa la relación ácido/boehmita. Los valores de resistencia a la compresión varia ron entre 6 y 7.5 kg/cm².

En cuanto al área superficial, esta muestra una complicada dependencia con los parámetros de extrusión, presentándose un máximo localizado alrededor de $\gamma = 1500$ l/s. Los extruídos que mayor área superficial mostraron fueron aquellos cuyas relaciones ácido/boehmita corresponden a valores $r = 1.2$ y $r = 1.7$ (cm³ de HNO₃ diluido/g de boehmita), y en donde la viscosidad dinámica permaneció constante, las áreas superficiales oscilaron entre las 180 y 270 m²/g.

Aun cuando las tasas de corte empleadas durante la extrusión fueron significativamente mayores a aquellas usadas durante las pruebas reológicas, se logró establecer una correlación entre éstas y las propiedades texturales y mecánicas de los extruídos de boehmita calcinados.

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS ÁCIDO NÍTRICO/BOEHMITA

Se encontró que un modelo ley de potencia $\eta^* = K W^{n-1}$ representa de manera adecuada los datos experimentales para frecuencias mayores a 0.2 rad/s y, en principio, permite obtener información útil en la extrusión de boehmita peptizada con HNO_3 diluido. Se determinó que el índice de flujo n es muy cercano a cero, lo que parecería indicar que las pastas de boehmita-agua-ácido fluyen casi en flujo "pistón" en un tubo. El índice de consistencia K fue muy elevado, reflejando las altas concentraciones de sólidos empleadas.

Se utilizó un modelo empírico con términos cuadráticos en la relación ácido/boehmita, el cual incluye también términos lineales en el tiempo y en el tamaño de partícula. Este permite relacionar de manera óptima $\ln \eta^*$ con $\ln w$ y parámetros de la pasta para todos los casos estudiados.

En lo que respecta a los modelos seleccionados para η' y η'' , se concluye que éstos pueden ser utilizados para relacionar éstas respuestas con r y w para los casos estudiados.

5. BIBLIOGRAFIA

- Bird, R. B., Armstrong, R. C. y Hassager O.; "Dynamics of Polymeric Liquids Fluid Mechanics", vol. 1 (Fluid Mechanics), J. Wiley & Sons, New York (1977).
- Cox, W. P. y Merz E. H.; Polym. Sci., 28, 619 (1958).
- Dealy, J. M.; "Rheometers for Molten Plastics", Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1981).
- Ferry, J. D.; "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley, New York (1970).
- Hammon, J. y Kotter, M.; Chem. Ing. Tech. 56, 455-463 (1981).
- Howard, F. R.; "Chemical Reactor Design for Process Plants", John Wiley & Sons (1977).
- Iler, R. K.; "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates". Cornell Univ. Press., Ithaca, 44-54 (1955).
- Jiratova, K. y Janacek, L.; Int. Chem. Eng. 23 167-174 (1983).
- Johnson, A. I., Norton, F. N.; J. Am. Ceram. Soc. 24, 189 (1941).
- Knoezinger H. y Ratnasamy P.; Cat. Rev. Sci. Eng. 17, 31 (1978).
- Kotanigawa, T., Yamamoto, M., Utiyama, M., Hattori, H. and Tanabe., K. "Applied Catalysis I, 185-200 (1981), Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
- Leaderman H.; "Rheology", F. R. Eirich (Ed.), Academic Press, New York, 2, 1-61 (1958).
- Lippens, B. C. y Staggerda, J. J.; "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis". J. H. de Boer (Ed.), Academic Press, London, (1970).
- Miquel, J., Hernández. M., Herco, J. L.; "Bases para la Preparación de Catalizadores Sólidos", Ed. UNAM, México (1983).
- Mitchel, J. R.; J. of Texture Studies, Vol. II, 315 (1980).
- Mitsche, R. T., Kuntz, H. L., Hayes, J. O. (UOP Inc.) US Patent 3 893 197, (1973).

- Poezd, D. F., Radchenko, E. D., Kolesnikov, I. M.; Khim. i. Tekhnol, Topliv i Masel 18, No. 9, 6, (1973).
- Polke, R., Hermann, W., Sommer, K.; Chem. Ing. Tech. 51, 283 (1979).
- Royer, D. J., Hritz, G. G. (Continental Oil Co.), US Patent 2 975 509 (1979).
- Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, Chemical Engineering Series, (1980).
- Shubert, H.; Int. Chem. Eng. 21, 3, Julio (1981).
- Shaw, D. J.; "Introducción a la Química de Superficies y Coloides", 2a. edición, Editorial Alhambra, España (1977).
- Sherman, P.; "Emulsion Science", Academic Press, Londres y Nueva York (1968).
- Sherman, P.; "Industrial Rheology", Academic Press, Londres y Nueva York (1970).
- Ternan, M., R. H. Packwood, R. M. Buchanan, B. I. Parsons; Can. J. Chem. Eng. 60, 33-39 (1982).
- Tischer, R. E.; J. Catal., 72, 255-265 (1981).
- van den Tempel, M.; "Rheometry: Industrial Applications", in K. Walter (Ed.), Research Studies Press., New York, 179-209 (1980).
- Vazquez y Labastida E., Hernández B. J.; Revista del IMP, Vol. XV, No. 3, Julio (1983).
- Vernon Carter, E. J. y Sherman, P.; J. Texture Studies, Vol. II, 351 (1980).
- Wasserman, M., Meyer, A. (Condea Petrochemie GmbH), FRG Patent 2 460 921 (1976).
- Weyl, W. A., Ormsby, W. C.; "Rheology", F. R. Eirich, Ed. Academic Press, London (1960).

Whorlow R. W.; "Rheological Techniques". Ellis Horwood Limited, (1980).

Wilson, S. J.; Mineralogical Magazine 43, 301 (1979).

APENDICE A

TAMAÑO DE PART. $d_p = 149 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 0.863; T = 298 °K; pH = 2.0						$T_m = 8$
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$n' \times 10^{-6}$	$n'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
2.71	1.273	12.73	27.18	0.468	0.1	1.1
3.136	1.14	6.4117	17.64	0.363	0.18	1.9
3.319	1.009	3.191	10.496	0.304	0.3162	2.3
3.391	0.9158	1.6284	6.03	0.27	0.5624	2.6
3.414	0.8189	0.8189	3.414	0.24	1.0	2.9
3.381	0.7337	0.412655	1.9016	0.217	1.8	3.2
3.273	0.6497	0.2055	1.035	0.198	3.162	3.6
3.105	0.5677	0.100942	0.5521	0.1828	5.624	4.0
2.934	0.4916	0.04916	0.2934	0.1676	10.0	4.2
2.822	0.4397	0.02473	0.15872	0.1558	18.0	4.4
2.734	0.4047	0.012799	0.086464	0.148	31.62	4.5
2.666	0.3707	0.006591	0.0474	0.139	56.24	4.6
2.594	0.3369	0.003369	0.02594	0.13	100.0	4.8

TABLA 1.

TABLA

TAMAÑO DE PART. $d_p = 149 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 1.2 ; T = 298 °K; pH = 2.0						$T_m = 6$
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$n' \times 10^{-6}$	$n'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.6028	0.2408	2.4080	6.0280	0.3995	0.1	1.2
0.8040	0.2238	1.2587	4.5219	0.2780	0.18	2.0
0.9006	0.2240	0.7084	2.8482	0.2490	0.3162	2.5
0.9780	0.2227	0.3960	1.7390	0.2280	0.5624	2.7
1.0360	0.2017	0.2017	1.0360	0.1950	1.0	3.1
1.1030	0.1825	0.1026	0.6204	0.1650	1.8	3.4
1.1600	0.1703	0.0539	0.3669	0.1450	3.162	3.8
1.2080	0.1597	0.0284	0.2148	0.1320	5.624	4.2
1.2360	0.1491	0.0149	0.1236	0.1210	10.0	4.4
1.2520	0.1383	0.0078	0.0704	0.1105	18.0	4.6
1.2690	0.1265	0.0040	0.0401	0.0997	31.62	4.7
1.2910	0.1153	0.0021	0.0229	0.0893	56.24	4.8
1.3130	0.1069	0.0011	0.0131	0.0814	100.0	5.0

TABLA 2.

TABLA

TAMAÑO DE PART. $d_p = 149 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 1.5 ; T = 298 °K; pH = 2.0						Tm = 8
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$\eta' \times 10^{-6}$	$\eta'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.5612	0.2303	2.3030	5.6120	0.4100	0.1	1.6
0.7530	0.2608	1.4668	4.2199	0.3500	0.18	2.8
0.8586	0.2453	0.7760	2.7154	0.2860	0.3162	3.5
0.9320	0.2267	0.4031	1.6572	0.2430	0.5624	3.9
0.9827	0.2054	0.2054	0.9827	0.2090	1.0	4.2
1.0260	0.1887	0.1061	0.5771	0.1840	1.8	4.5
1.0520	0.1710	0.0541	0.3327	0.1630	3.162	4.9
1.0340	0.1496	0.0266	0.1839	0.1450	5.624	5.3
1.0220	0.1301	0.0130	0.1022	0.1270	10.0	5.5
1.0340	0.1177	0.0066	0.0582	0.1140	18.0	5.7
1.0500	0.1056	0.0033	0.0332	0.1000	31.62	5.8
1.0680	0.0932	0.0017	0.0189	0.0873	56.24	5.9
1.0850	0.0844	0.0084	0.0109	0.0780	100.0	6.1

TABLA 3.

TADLA

TAMAÑO DE PART. $d_p = 149 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 1.7 ; T = 298 °K; pH = 2.0						$T_m = 20$
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$\eta' \times 10^{-6}$	$\eta'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.4377	0.1728	1.7280	4.3770	0.3950	0.1	1.7
0.4940	0.1644	0.9246	2.7784	0.3330	0.18	2.9
0.5328	0.1592	0.5035	1.6850	0.2990	0.3162	3.4
0.5608	0.1449	0.2577	0.9972	0.2580	0.5624	3.7
0.5788	0.1274	0.1274	0.5788	0.2200	1.0	4.0
0.5961	0.1163	0.0654	0.3353	0.1950	1.8	4.4
0.6015	0.1026	0.0325	0.1902	0.0171	3.162	4.7
0.5891	0.0828	0.0147	0.1048	0.1400	5.624	5.1
0.5585	0.0792	0.0079	0.0559	0.1420	10.0	5.4
0.5524	0.0694	0.0039	0.0311	0.1260	18.0	5.5
0.5518	0.0625	0.0020	0.0175	0.1132	31.62	5.7
0.5527	0.0563	0.0010	0.0098	0.1020	56.24	5.8
0.5532	0.0530	0.0005	0.0055	0.0960	100.0	5.9

TABLA 4.

TABLA

TAMAÑO DE PART. $d_p = 149 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 1.85 ; T = 298 °K; pH = 2.0						$T_m = 8$
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$\eta' \times 10^{-6}$	$\eta'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.2556	0.1171	1.1710	2.5560	0.4580	0.1	1.6
0.3266	0.1218	0.6850	1.8369	0.3730	0.18	2.3
0.3664	0.1050	0.3321	1.1590	0.2870	0.3162	2.9
0.4023	0.0963	0.1713	0.7153	0.2390	0.5624	3.3
0.4296	0.0884	0.0884	0.4296	0.2060	1.0	3.6
0.4577	0.0834	0.0469	0.2574	0.1820	1.8	3.9
0.4837	0.0749	0.0237	0.1530	0.1550	3.162	4.3
0.5095	0.0706	0.0126	0.0906	0.1390	5.624	4.7
0.5358	0.0662	0.0066	0.0536	0.1240	10.0	4.9
0.5577	0.0625	0.0035	0.0314	0.1120	18.0	5.1
0.5784	0.0591	0.0019	0.0183	0.1022	31.62	5.2
0.6000	0.0557	0.0010	0.0107	0.0930	56.24	5.4
0.6300	0.0510	0.0005	0.0063	0.0810	100.0	5.6

TABLA 5.

TABLA

TAMAÑO DE PART. $d_p = 149 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 2.0 ; T = 298 °K; pH = 2.0						Tm = 7
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$\eta'' \times 10^{-6}$	$\eta' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.1470	0.0538	1.4760	0.5375	0.3642	0.1	1.2
0.1755	0.0621	0.9871	0.3492	0.3538	0.18	2.0
0.2137	0.0663	0.6758	0.2096	0.3102	0.3162	2.7
0.2383	0.0626	0.4237	0.1113	0.2626	0.5624	3.1
0.2595	0.0581	0.2595	0.0582	0.2241	1.0	3.4
0.2780	0.0549	0.1564	0.0310	0.1976	1.8	3.7
0.2967	0.0511	0.0938	0.0161	0.1720	3.162	4.1
0.3118	0.0488	0.0554	0.0087	0.1566	5.624	4.5
0.3239	0.0455	0.0324	0.0046	0.1403	10.0	4.7
0.3320	0.0426	0.0187	0.0024	0.1283	18.0	4.9
0.3385	0.0397	0.0107	0.0013	0.1172	31.62	5.0
0.3466	0.0364	0.0616	0.0006	0.1050	56.24	5.2
0.3551	0.0350	0.0036	0.0004	0.0985	100.0	5.3

TABLA 6.

TAMAÑO DE PART. $d_p = 280 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 1.2 ; T = 298 °K; pH = 2.0						$T_m = 5$
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$\eta' \times 10^{-6}$	$\eta'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.7651	0.2254	2.2540	7.6510	0.2946	0.1	1.1
1.0050	0.2263	1.2728	5.6524	0.2253	0.18	2.4
1.1240	0.2353	0.7442	3.5547	0.2094	0.3162	2.9
1.2300	0.2148	0.3819	2.1871	0.1747	0.5624	3.2
1.3130	0.2045	0.2045	1.3130	0.1558	1.0	3.5
1.3980	0.1911	0.1075	0.7863	0.1367	1.8	3.8
1.4860	0.1826	0.0578	0.4699	0.1229	3.162	4.2
1.5550	0.1718	0.0305	0.2765	0.1100	5.624	4.6
1.5930	0.1623	0.0162	0.1593	0.1020	10.0	4.8
1.6160	0.1506	0.0085	0.0910	0.0932	18.0	5.0
1.6360	0.1408	0.0045	0.0517	0.0860	31.62	5.1
1.6640	0.1313	0.0023	0.0296	0.0790	56.24	5.2
1.6900	0.1207	0.0012	0.0169	0.0710	100.0	5.3

TABLA 7.

TABLA

TAMAÑO DE PART. dp = 280 μm; REL. AC/BOHEM = 1.5 ; T = 298 °K; pH = 2.0								T _m = 6
G' X 10 ⁻⁵	G'' X 10 ⁻⁶	η' X 10 ⁻⁶	η'' X 10 ⁻⁶	Tan δ	ω		Ta	
0.6332	0.2176	2.1760	6.3320	0.3440	0.1		1.2	
0.7411	0.2448	1.3768	4.1682	0.3300	0.18		2.1	
0.8558	0.2178	0.6888	2.7065	0.2550	0.3162		2.7	
0.9360	0.2009	0.3572	1.6643	0.2150	0.5624		3.1	
1.0010	0.1822	0.1822	1.0010	0.1820	1.0		3.5	
1.0620	0.1694	0.0953	0.5973	0.1590	1.8		3.8	
1.1120	0.1546	0.0489	0.3517	0.1390	3.162		4.1	
1.1520	0.1444	0.0257	0.2048	0.1250	5.624		4.5	
1.1890	0.1334	0.0133	0.1189	0.1122	10.0		4.8	
1.2210	0.1254	0.0071	0.0687	0.1030	18.0		4.9	
1.2560	0.1184	0.0037	0.0397	0.0943	31.62		5.1	
1.2940	0.1106	0.0020	0.0230	0.0855	56.24		5.2	
1.3300	0.1080	0.0011	0.0133	0.0812	100.0		5.3	

TABLA 8.

TABLA

TAMAÑO DE PART. $d_p = 280 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 1.7 ; T = 298 °K; pH = 2.0						$T_m = 5$
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$n' \times 10^{-6}$	$n'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.3923	0.1297	1.2970	3.9230	0.3300	0.1	1.1
0.4582	0.1421	0.7992	2.5771	0.3100	0.18	2.0
0.5279	0.1322	0.4181	1.6695	0.2500	0.3162	2.7
0.5789	0.1224	0.2176	1.0293	0.2120	0.5624	3.1
0.6182	0.1114	0.1114	0.6182	0.1800	1.0	3.4
0.6583	0.1058	0.0595	0.3703	0.1600	1.8	3.7
0.6952	0.0975	0.0309	0.2199	0.1400	3.162	4.1
0.7276	0.0917	0.0163	0.1294	0.1260	5.624	4.5
0.7566	0.0863	0.0086	0.0757	0.1140	10.0	4.7
0.7813	0.0810	0.0045	0.0439	0.1030	18.0	4.9
0.8045	0.0761	0.0024	0.0255	0.0950	31.62	5.0
0.8306	0.0711	0.0013	0.0148	0.0860	56.24	5.1
0.8500	0.0699	0.0007	0.0085	0.0822	100.0	5.2

TABLA 9.

TABLA

TAMAÑO DE PART. $dp = 280 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 1.85 ; T = 298 °K; pH = 2.0						Tm = 7
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$\eta' \times 10^{-6}$	$\eta'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.3069	0.1245	1.2450	3.0690	0.4055	0.1	1.1
0.3846	0.1152	0.6479	2.1631	0.2990	0.18	1.8
0.4295	0.1086	0.3434	1.3583	0.2530	0.3162	2.5
0.4697	0.0992	0.1763	0.8352	0.2110	0.5624	2.9
0.5044	0.0926	0.0926	0.5044	0.1840	1.0	3.2
0.5414	0.0856	0.0482	0.3045	0.1580	1.8	3.6
0.5784	0.0812	0.0257	0.1829	0.1400	3.162	3.9
0.6154	0.0785	0.0139	0.1094	0.1275	5.624	4.3
0.6491	0.0755	0.0076	0.0649	0.1160	10.0	4.5
0.6775	0.0727	0.0041	0.0381	0.1070	18.0	4.7
0.7017	0.0693	0.0022	0.0222	0.0987	31.62	4.9
0.7261	0.0667	0.0012	0.0129	0.0920	56.24	5.0
0.7500	0.0630	0.0006	0.0075	0.0840	100.0	5.1

TABLA 10.

TABLA

TAMAÑO DE PART. $d_p = 280 \mu\text{m}$; REL. AC/BOHEM = 2.0 ; T = 298 °K; pH = 2.0						$T_m = 10$
$G' \times 10^{-5}$	$G'' \times 10^{-6}$	$\eta' \times 10^{-6}$	$\eta'' \times 10^{-6}$	Tan δ	ω	Ta
0.2329	0.1008	1.0080	2.3290	0.4330	0.1	2.1
0.2893	0.0994	0.5589	1.6271	0.3440	0.18	2.8
0.3222	0.0852	0.2693	1.0189	0.2640	0.3162	3.4
0.3564	0.0821	0.1460	0.6337	0.2300	0.5624	3.9
0.3794	0.0748	0.0748	0.3794	0.1970	1.0	4.2
0.4058	0.0696	0.0392	0.2282	0.1720	1.8	4.6
0.4303	0.0650	0.0206	0.1361	0.1500	3.162	4.9
0.4529	0.0613	0.0109	0.0805	0.1350	5.624	5.3
0.4740	0.0578	0.0058	0.0474	0.1220	10.0	5.5
0.4905	0.0541	0.0030	0.0276	0.1100	18.0	5.7
0.5025	0.0491	0.0016	0.0159	0.0976	31.62	5.9
0.5185	0.0447	0.0008	0.0092	0.0860	56.24	6.0
0.5231	0.0393	0.0004	0.0052	0.0750	100.0	6.1

TABLA 11.

TABLA 12. Variación de la viscosidad dinámica (η') con el tiempo manteniendo constante la frecuencia de oscilación (ω) del disco superior en 0.2 rad/s y la relación ácido /boehmita en $r=1.6$

Tamaño de partícula $d_p = 149 \mu m.$

t (min)	$\eta' \times 10^{-5}$
0	5.855
3	7.270
6	8.920
9	10.240
12	9.965
15	8.750
18	8.160
21	7.320
24	6.570
27	5.155
30	4.089
33	3.540
36	3.240
39	4.445
42	6.080
45	7.370

$\eta' [=] Pa.S$

TABLA 13. Variación de la viscosidad dinámica (η') con el tiempo manteniendo constantes la frecuencia de oscilación (ω) del disco superior en 18 rad/s y la relación ácido /boehmita $r= 1.6$

Tamaño de partículas $dp= 149 \mu\text{m}$.

t (min)	$\eta' \times 10^{-3}$
0	2.557
3	2.865
6	3.273
9	3.265
12	2.831
15	2.361
18	1.788
21	1.403
24	1.168
27	0.961
30	0.887
33	0.771
36	0.705
39	0.654
42	0.573
45	0.445

$\eta' [=] \text{Pa}\cdot\text{S}$

TABLA 14. Resistencia a la compresión de extruidos calcinados preparados a diferentes tasas de corte ($\dot{\gamma}$).

Relación ácido/boehmita $r = 1.2$
 partículas con $dp = 149 \mu m$

Vex (cm/s)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	R.C. (kg/cm ²)
0.020	123	6.55
0.029	181	6.58
0.053	337	6.63
0.068	425	6.64
0.110	688	7.13
0.250	1563	7.45
0.420	2626	7.65

Vex = Velocidad de extrusión

R.C. = Resistencia a la compresión

dp = diámetro promedio de partículas

TABLA 15. Resistencia a la compresión de extruidos calcinados preparados a diferentes tasas de corte ($\dot{\gamma}$).

Relación ácido/boehmita $r = 1.5$

Particula con $d_p = 149 \mu m$

Vext.	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	R.C. (kg/cm^2)
0.020	123	5.6
0.029	181	5.73
0.053	337	6.47
0.068	425	6.62
0.110	688	6.67
0.250	1563	6.7
0.420	2626	6.74

Vext = velocidad de extrusión

R.C. = Resistencia a la compresión

d.p. = Diámetro promedio de partículas

TABLA 16. Resistencia a la compresión y área superficial de los extruidos calcinados preparados a diferentes relaciones ácido/boehmita.

Velocidad de extrusión = 0.02 cm/s

Tasa de corte (cte.) $\dot{\gamma} = 123 \text{ s}^{-1}$

\bar{r} ($\text{cm}^3 \text{ HNO}_3/\text{g}$ de boehmita)	A.S. (m^2/g)	R.C. (kg/cm^2)
1.2	198	6.55
1.5	186	5.6
1.7	165	5.8
2.0	130	5.6

A.S. = Area Superficial

TABLA 17. Area superficial de los extruidos calcinados preparados a diferentes tasas de corte ($\dot{\gamma}$).

Relación ácido/boehmita $r = 1.2$

Partículas con $dp = 149 \mu m$

v_{ext} (cm/s)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	A.S. (m^2/g)
0.020	123	198
0.029	181	192
0.053	337	175
0.068	425	175
0.110	688	225
0.250	1563	248
0.420	2626	192

v_{ext} = Velocidad de extrusión

A.S. = Area Superficial.

TABLA 18. Area Superficial de los extruidos calcinados preparados a diferentes tasas de corte ($\dot{\gamma}$)

Relación ácido/boehmita $n = 1.5$

Partículas con $dp = 149 \mu m.$

v_{ext} (cm/s)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	A.S. (m^2/g)
0.020	123	198
0.029	181	175
0.053	337	198
0.068	425	187
0.110	688	237
0.250	1563	241
0.420	2626	167

v_{ext} = Velocidad de extrusión

A.S. = Area superficial

APENDICE B

APENDICE B

DETERMINACION DE PROPIEDADES REOLOGICAS EN PASTAS

Es sabido que los sistemas estructurales tipo gel exhiben un comportamiento viscoelástico (Mitchel, 1980). Este comportamiento puede ser caracterizado con diferentes técnicas experimentales. Por ejemplo, el comportamiento No-Newtoniano de una pasta puede ser caracterizado por sus propiedades de flujo cuando se varía continuamente la tasa de corte $\dot{\gamma}$ (gradiente de velocidad), o el esfuerzo de corte, τ . Es posible también, estudiar su respuesta a pequeños esfuerzos de corte constantes durante determinado período de tiempo. En esta situación, la estructura no sufre alteración, y la pasta exhibirá flujo plástico bajo la influencia de un esfuerzo o una tasa de corte variable.

Es también posible estudiar propiedades viscoelásticas por las respuestas a un esfuerzo periódico en el tiempo. Este tipo de pruebas son conocidas como pruebas dinámicas. Cuando un esfuerzo de frecuencia ω (rad/s) es aplicado con una deformación máxima constante, el esfuerzo será proporcional a la amplitud del esfuerzo si la pasta tiene propiedades lineales. La frecuencia ω es cualitativamente equivalente a un experimento transitorio con tiempo característico $t = 1/\omega$.

La técnica de corte oscilatorio con pequeñas amplitudes (Fig. B-1) involucra mediciones de las respuestas de una muestra contenida entre dos discos paralelos, uno de los cuales (el superior) produce oscilaciones de pe

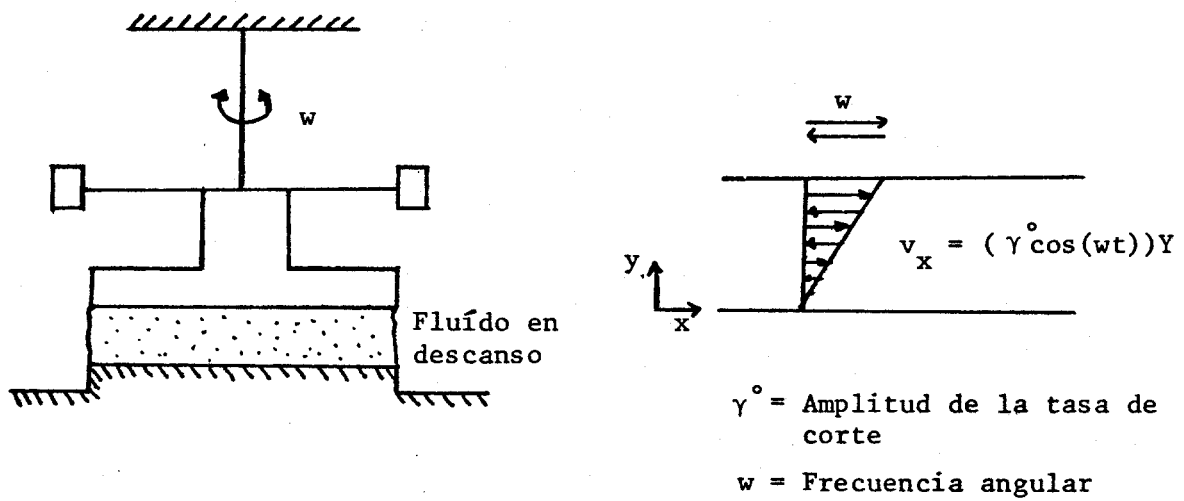


Fig. B-1. Técnica de corte oscilatorio y perfiles de velocidad.

queñas amplitudes en el plano de referencia con una frecuencia w . El perfil de velocidades instantáneo será cercanamente lineal en Y si $w \rho h^2 / 2\eta_0 \ll 1$ (Bird et al., 1977) donde h es la distancia entre los platos, ρ es la densidad y η_0 es la viscosidad cuando la tasa de corte es cero.

Para fluidos Newtonianos el esfuerzo de corte T_{yx} está en fase con la tasa de corte γ_{yx} y no hay esfuerzos normales. Para materiales no-Newtonianos, la respuesta se muestra cualitativamente en la Fig. B-2. Las dos principales características que hay que notar en esta figura son que el esfuerzo de corte oscila con una frecuencia w , pero está fuera de fase con la tasa de corte, y que el esfuerzo normal oscila con una frecuencia $2w$ alrededor de un valor medio que no es cero.

Para esfuerzos cortantes se puede medir la amplitud y el desfazamiento como una función de la frecuencia w . A menudo los datos son presentados en términos de las partes real e imaginaria de la viscosidad compleja $\eta^*(w)$. Podemos notar en la Fig. B-2 que el gradiente de velocidad está variando sinusoidalmente de acuerdo a $\gamma_{yx} = \text{Re} (\gamma_{yx}^* \exp(iwt))$ donde γ_{yx}^* es en general un número complejo y $\exp(iwt) = \cos(wt) + i \sin(wt)$

Similarmente, el esfuerzo de corte varía sinusoidalmente y puede ser representado como $T_{yx} = \text{Re} (T_{yx}^* \exp(iwt))$ donde T_{yx}^* es una función compleja.

La función de viscosidad compleja es definida por

$$T_{yx}^* = -\eta^* \gamma_{yx}^* \quad (\text{B.1})$$

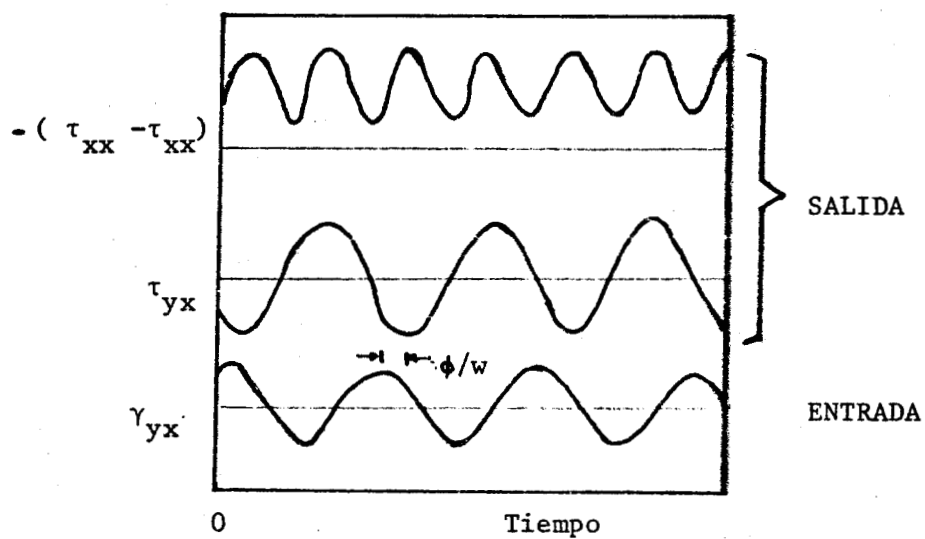


Fig. B-2. Tasa de corte, esfuerzo de corte y diferencia de esfuerzos normales oscilando en un flujo oscilatorio con pequeñas amplitudes.

Así, es necesario que η^* sea complejo a fin de tener en cuenta el desfazamiento entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte, de manera que η^* puede ser dividida en sus partes real e imaginaria como

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (\text{B.2})$$

donde la parte real η' , denominada la viscosidad dinámica, puede ser considerada como la contribución viscosa asociada con una disipación de energía, mientras que la parte imaginaria η'' , puede considerarse como la contribución elástica asociada con un almacenamiento de energía.

Dado que η^* determina los esfuerzos que son lineales con la tasa de corte, η' y η'' son a menudo llamada propiedades viscoelásticas lineales, las cuales son importantes para caracterizar fluidos en algunos modelos viscoelásticos. En el caso de fluidos Newtonianos, $\eta' = \mu$ y $\eta'' = 0$. Para más detalles sobre estas propiedades, pueden consultarse referencias estandares como Ferry (1970) y Leaderman (1958).

Ahora, si γ_{yx}° se toma como real y positivo, entonces $\gamma_{yx} = \gamma_{yx}^\circ \cos (wt)$ y la ecuación B.1 es equivalente a

$$\tau_{yx} = - \eta' \gamma_{yx}^\circ \cos (wt) - \eta'' \gamma_{yx}^\circ \text{sen} (wt) \quad (\text{B.3})$$

la cual contiene el término de la componente en fase (η') y el término de la componente de cambio de fase (η''). Alternativamente puede inscribirse

$$\tau_{yx} = - A \cos (wt - \phi) \quad (\text{B.4})$$

donde

$$A(\omega) = (\eta' + \eta'')\gamma_{yx}^{\circ} \quad (\text{B.5})$$

$$\phi(\omega) = \arctan(\eta''/\eta') : (0 < \phi < 1/2 \pi) \quad (\text{B.6})$$

donde A y ϕ son la amplitud y el cambio de fase respectivamente.

Así, las funciones $\eta'(\omega)$ y $\eta''(\omega)$ contienen la misma información contenida en la amplitud y cambio de fase como función de la frecuencia.

Otras funciones comunmente usadas en reología son

$$G^* = i\omega \eta^* = G' + iG'' \quad (\text{B.7})$$

donde $G' = \omega\eta''$ es conocida como el módulo de almacenamiento (elástico) y $G'' = \omega\eta'$ es conocida como el módulo de pérdida (viscoso). También $\tan \delta = G''/G'$ es conocido como el ángulo de pérdida y da idea del comportamiento viscoelástico global, i. e., si $\tan \delta < 1$ se tiene un comportamiento predominantemente elástico y si $\tan \delta > 1$ el comportamiento es predominantemente viscoso.

APENDICE C

APENDICE C

MODELAMIENTO MATEMATICO EMPIRICO EN PASTAS Y CRITERIOS DE SELECCION

En últimas fechas, una gran cantidad de ecuaciones empíricas han sido propuestas para representar el comportamiento de flujo de los materiales (R. W. Whorlow, 1980). En esta sección, se presenta un análisis estadístico de los resultados con el fin de establecer el grado de correlación de las variables reológicas (las respuestas como la η' , η'' y η^*) con variables de proceso (tales como w , r y tiempo) involucradas durante la preparación del soporte, con el objeto de establecer un modelo empírico que describa de manera adecuada los comportamientos reológicos obtenidos.

El procedimiento seguido para el análisis consistió en fijar una de las respuestas como variable dependiente en una función polinómica de las variables de proceso involucradas. En esta forma se procedió a estimar los coeficientes de dichas variables y a estimar su efecto sobre las variables reológicas.

El polinomio de partida para el análisis fue el siguiente:

$$\ln Y = A_0 + \sum_{i=1}^5 B_i X_i' + \sum_{i=1}^5 B_{i+5} X_i'^2 + \sum_{i=1}^5 B_{i+10} X_i'^3$$

donde X_i' son variables estandarizadas de la siguiente forma:

$$X'_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{S_{xi}}$$

donde las interacciones fueron eliminadas debido a que éstas mostraron -
muy poca contribución a la respuesta reológica.

En el anterior polinomio, las variables pueden tomar los siguientes nombres:

- Y, = puede ser cualquier variable reológica tal como η' , η'' o η^*
 X_1 = $\ln w$, y w es la frecuencia de oscilación del disco superior, rad/s
 X_2 = r , relación ácido/boehmita, cm^3/g
 X_3 = m , tamaño de partícula, # de mallas
 X_4 = t_a , tiempo requerido para alcanzar la frecuencia deseada, min.
 X_5 = t_m , tiempo de montado = intervalo de tiempo en que se termina de preparar la pasta y se somete a la prueba.
 B_i = parámetros de la regresión, $i=1, 2, \dots, 15$
 A_0 = término independiente de la regresión
 \bar{X}_i = valores promedios de las variables independientes
 S_{xi} = desviaciones estandar de variables independientes

Los coeficientes desnormalizados serían

$$B_i = B_i / S_{xi}$$

$$A_0 = A_0 - B_{ixi}$$

Para determinar el "mejor" modelo empírico derivado de los datos experi-

mentales se utilizó el siguiente procedimiento:

- 1.- Obtención del coeficiente de correlación, R , para cada una de las variables en forma independiente y sus potencias.
- 2.- Obtención de R para cada uno de los términos de interacción y sus posibles combinaciones.
- 3.- Obtención de R para una serie de combinaciones de las variables de proceso y sus interacciones hasta llegar al polinomio completo.
- 4.- Obtención de los intervalos de confianza de cada coeficiente para desechar aquellos que fueran no-significativos.

Una vez obtenidos los resultados anteriores, la selección de los modelos empíricos se hizo en base a los siguientes criterios.

CRITERIOS DE SELECCION DEL MODELO OPTIMO

Es sabido que, entre mayor sea el número de variables involucradas en un polinomio, éste tendrá una mayor capacidad para representar de manera satisfactoria los datos experimentales. Consecuentemente, el coeficiente de correlación múltiple (R) aumentará hasta que se llegue a un punto en donde R ya no crezca significativamente, tal y como se muestra en la Fig. C-1.

Así el procedimiento se reduce a seleccionar aquel polinomio en el que haya un número mínimo de variables y que tenga un coeficiente de correlación

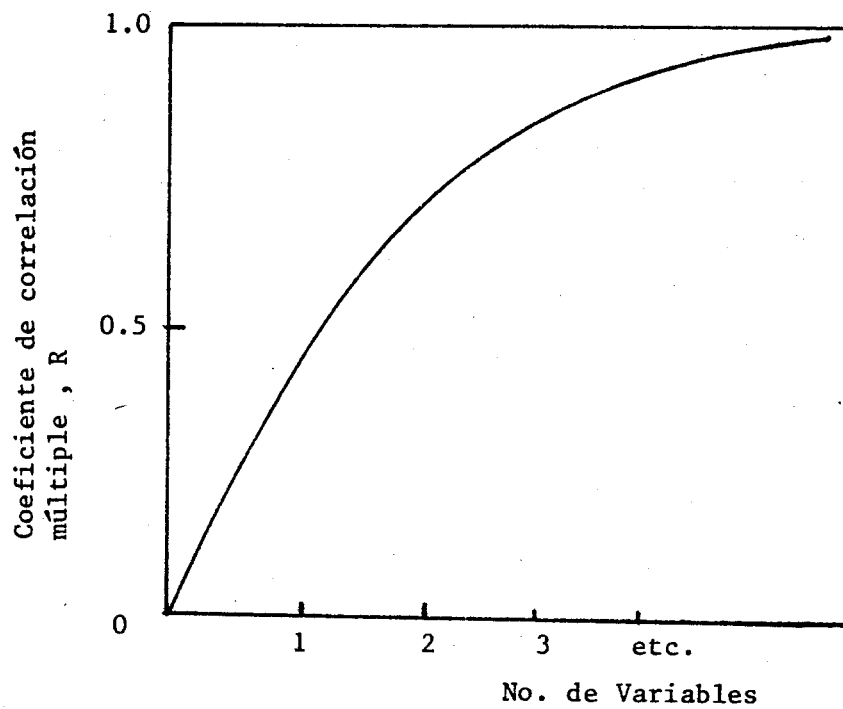


Fig. C-1. Variación del coeficiente de correlación múltiple, R , con el número de variables involucradas en el modelo.

múltiple máximo.

La selección de una ecuación con máxima R no es suficiente, ya que la ecuación seleccionada puede estar constituida tal vez por dos o más variables - altamente relacionadas. La información del grado de correlación entre dos o más variables, puede ser obtenida haciendo un análisis de la matriz de correlación de varianzas. Dicha matriz está constituida en su diagonal principal por la varianzas de las variables involucradas en el polinomio, mientras que los elementos fuera de la diagonal representan la covarianza entre las parejas de variables involucradas. Si la covarianza mostrada por la matriz de correlación es alta (mayores o iguales a 0.8 para este estudio), esto indica que las dos variables están altamente relacionadas, y basta sólo incluir a una de ellas como "predictor". Hasta este punto, el problema se ve reducido a la selección de una de las dos variables.

Una alternativa sería estimar parámetros con ambas variables por separado y ver con cual de ellas se obtiene una mayor R, puesto que tendrá una mayor capacidad predictiva.

Una vez que se selecciona un modelo, éste debe ser sometido a algún tipo de prueba que le de validez, ya que el modelo puede mostrar o esconder discrepancias importantes. Esas discrepancias pueden ser detectadas a través de un análisis de los residuos, esto es, por un examen del conjunto de desviaciones entre los valores predichos y experimentales de la variable dependiente $(Y_i - \hat{Y}_i) = E_i$, donde Y_i es el valor experimental, mientras que \hat{Y}_i es el valor predicho por el modelo seleccionado.

Se deben hacer ciertos supuestos básicos para el análisis de regresión, tales como, independencia del error inobservable, varianza constante y una distribución normal del error (E_i). Si el modelo representa adecuadamente los datos, los residuos deberán mostrar las anteriores características, o al menos no refutar los supuestos básicos.

El análisis de la magnitud y dirección de los residuos es un camino para verificar que uno o más de los supuestos delineados en el análisis de regresión no hayan sido violados. Por ejemplo, si el modelo es adecuado, los residuos deberán mostrar una distribución aleatoria alrededor del valor predicho (γ), por la ecuación de regresión, tal y como se muestra en la Fig. C-2.

La obtención de una distribución aleatoria de los residuos a lo largo de una franja horizontal da idea de que se tiene una distribución normal en el error, validando ésto el modelo seleccionado, al menos en lo que respecta a la teoría de residuos.

Desviaciones sistemáticas a la aleatoriedad indica que el modelo no es satisfactorio. Un examen de los patrones formados por los residuos provee una guía de como el modelo puede mejorarse; por ejemplo, en la Fig. C-3a y Fig. C-3b se muestran patrones de distribución de error posibles. La distribución de error en la Fig. C-3a sugeriría la ausencia de términos lineales en la regresión. Los cuales deberán ser incluidos para mejorar el modelo seleccionado, mientras que la distribución del error en la Fig. C-3b indica el efecto de la ausencia de términos cuadráticos en el modelo seleccionado.

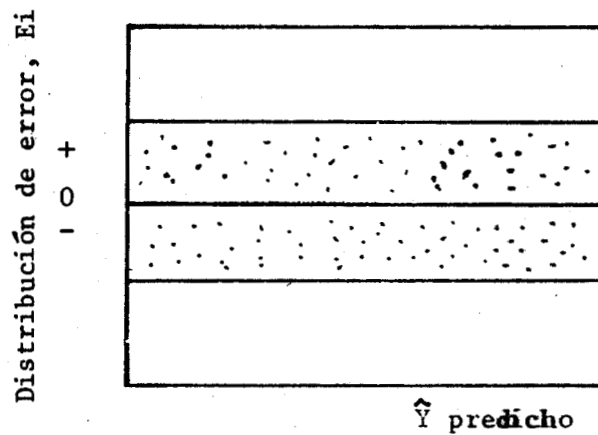


Fig. C-2. Distribución aleatoria de residuos.

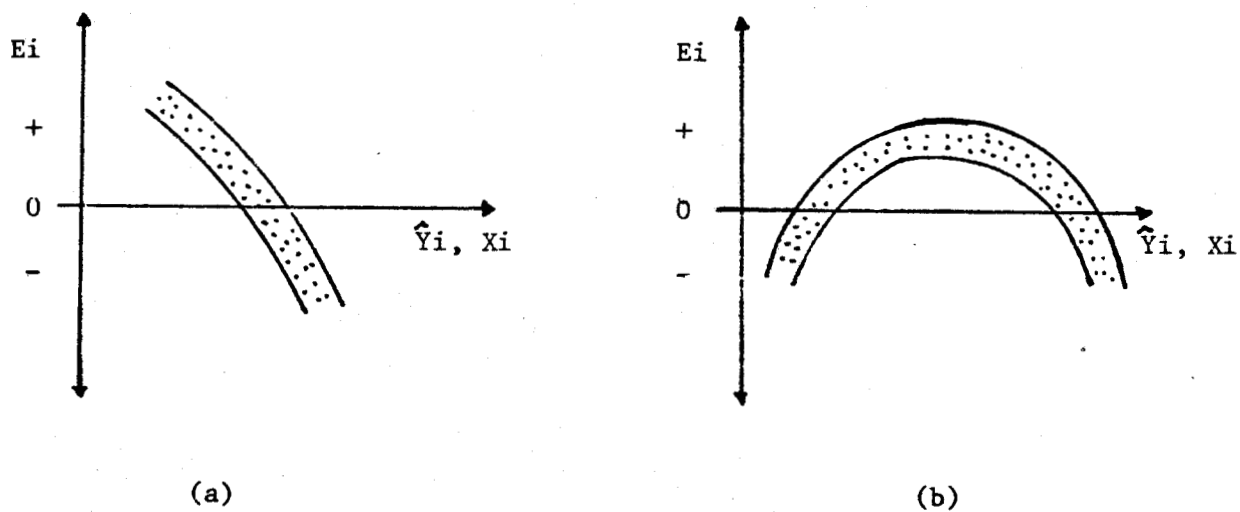


Fig. C-3. Patrones de distribución de errores que indican que un modelo no es satisfactorio.