

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

**ESTUDIO DEL PAPEL DE LAS PROPIEDADES
REOLOGICAS Y DE LA TENSION
INTERFACIAL EN LA DISTRIBUCION DE
TAMAÑO DE PARTICULA DE LA
POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE
ESTIRENO.**

Tesis que para obtener el grado de
MAESTRO EN INGENIERIA

p r e s e n t a

Ernesto David García Sandoval

Asesores: Dr. Jesús Alvarez Calderón y Dr. Roberto Olayo González

México D. F.

1993

Dedicatoria:

En primer lugar, este trabajo está dedicado a mi familia, especialmente a mis padres, por su apoyo incondicional y su amor, y a mi tía Carmen pues ha sido como una segunda madre.

En segundo lugar, sirva esta tesis de modesto tributo a la gran amistad que cultivé con mis amigos y colegas Francisco Buenrostro, Ricardo Sánchez y Amapola Quirós, así como con Bernardo García y Lorenzo Sánchez. Gracias por su "tolerancia" y amistad.

En tercer lugar, a mi profesora Dra. Gretchen Lapidus y al Dr. Roberto Olayo, por su amistad, compañerismo y apoyo sin el cual este trabajo hubiera quedado peor de lo que quedó.

Por último dedico esta tesis a los amigos y colegas de los laboratorios T-125, T-256 y T-361 por su amistosa ayuda y consejos.

Agradecimiento.

Agradezco el apoyo y colaboración del Area de Ingeniería Química y del Area de Polímeros, por el apoyo del material y equipo utilizados. También agradezco al fotógrafo Jorge Lodigiani por su colaboración en las pruebas fotográficas del reactor en suspensión.

Este espacio es adecuado para agradecer el apoyo financiero aportado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y de Industrias Resistol.

Por último se agradece a las Plantas de Tlaxcala y de Lechería de Industrias Resistol el haber proporcionado el monómero y polímero de estireno de acuerdo a las especificaciones solicitadas.

INTRODUCCION

Existen varios procesos que se llevan a cabo mediante la dispersión mecánica de dos líquidos inmiscibles en el interior de un reactor tanque agitado; como ejemplo podemos citar a los sistemas de extracción de metales, la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión. En los procesos anteriormente citados es muy importante la distribución de tamaño de partícula (DTP) generada por la dispersión mecánica, para su realización. En los procesos de extracción de metales la DTP está relacionada con el rendimiento de la extracción; en la polimerización en emulsión la DTP determina la reactividad de la emulsión y su estabilidad; y en la polimerización en suspensión la DTP determina la eficiencia de la remoción de calor, la estabilidad de la suspensión y la calidad del producto. Este último proceso es un caso especial de las dispersiones líquido-líquido pues las propiedades reológicas de la fase dispersa cambian conforme avanza la reacción; en una etapa de la reacción las partículas comienzan a coalescer debido al incremento de la viscosidad, lo que lleva a una reducción del área de transferencia del calor generado en la reacción. La solución industrial ha sido el adicionar agentes tensoactivos que modifican la superficie de las partículas ayudando a su ruptura.

Los sistemas dispersos son en realidad sistemas en un pseudoequilibrio, pues son el resultado de la igualdad de velocidades de dos fenómenos: ruptura y coalescencia de gotas. Uno de los primeros intentos de modelar estos sistemas se basó en el equilibrio de la tensión interfacial con la deformación producida por la agitación turbulenta del tanque, para obtener una correlación del tamaño máximo de gota. A partir de este resultado se han desarrollado numerosas correlaciones para predecir el diámetro máximo en diferentes condiciones, corrigiendo empíricamente con las propiedades fisicoquímicas que afectan la ruptura de las gotas, además de la tensión interfacial, como es la viscosidad, y con otros

factores como la fracción de fase dispersa, entre otras (Wood 1989 y sus referencias).

Además de las correlaciones para el diámetro máximo mencionadas anteriormente se han generado modelos que describen la DTP en las dispersiones líquido-líquido usando un balance de poblaciones. En ese balance se incluyen mecanismos de ruptura y coalescencia, mecanismos que no han sido completamente comprendidos para sistemas con viscosidades de fase dispersa y continua similares, y bajas fracciones de fase dispersa (Chatzi et. al. 1991). Para sistemas con viscosidad de fase dispersa diferente a la de la fase continua los mecanismos de ruptura y coalescencia son más complicados todavía.

Algunos trabajos que emplean un balance de población para viscosidades de fase dispersa y continua similar, con bajas fracciones de fase dispersa, son estudios en los que se emplea un balance de población discreto (Lasso et. al. 1987 a,b), en el que, sin embargo, es difícil asociar la propiedades fisicoquímicas con las velocidades de ruptura y coalescencia. Otro trabajo teórico-experimental (Chatzi et. al. 1991) consiste en modelar los eventos de ruptura y coalescencia en forma de una serie de pasos necesarios para la realización del evento. Con sus resultados proponen un mecanismo de ruptura que modela mejor sus resultados experimentales.

De los trabajos experimentales que estudian la DTP en la polimerización en suspensión podemos destacar el trabajo de Konno et. al. (1982), quienes reportan el diámetro promedio de la distribución a lo largo de la reacción, para distintas velocidades de agitación, fracción de fase dispersa y presencia de alcohol polivinílico (APV) como estabilizador de la suspensión. En el trabajo de Konno et. al. se genera una correlación empírica que considera como factores la viscosidad, tensión interfacial y fracción de fase dispersa para calcular el diámetro promedio de la distribución.

Dentro de las modelaciones que consideran el cambio de la viscosidad de la fase dispersa en un sistema reaccionante, Alvarez y colaboradores han generado una modelación para la determinación de la DTP en la polimerización en suspensión de estireno utilizando un balance de población (Valadez 1987, Martínez 1990, Alvarez et. al. 1991, Alvarez et. al. 1992) considerando la modelación que Tavlarides y Stamatoudis (1981) realizaron para las velocidades de ruptura y coalescencia. La contribución de Alvarez et. al. ha sido el completar la modelación de Tavlarides y Stamatoudis para considerar el efecto de las propiedades reológicas en las velocidades de ruptura y coalescencia a lo largo de la reacción de polimerización. Como este modelo se relaciona muy estrechamente con el problema de esta tesis, constituirá el marco teórico del trabajo, y será analizado con más detalle posteriormente.

En base a los trabajos de teóricos y experimentales presentados anteriormente, y tomando como punto de partida las especulaciones y conjeturas de la modelación de nuestro grupo para la polimerización en suspensión de estireno, en este trabajo se busca estudiar la DTP no sólo para diferentes tensiones interfaciales, sino también para diferentes viscosidades de agitación, en el sistema estireno-agua con APV como modificador de tensión interfacial, utilizando un sistema experimental que se apegue a las condiciones de la polimerización en suspensión. El conjunto de experimentos a realizar requiere conocer la evolución de las propiedades reológicas del estireno durante su polimerización en masa (cuya cinética es igual a la de la polimerización en suspensión) y la modificación de la tensión interfacial (para dos tipos de APV distintos en peso molecular). Las mediciones de la DTP de la dispersión estireno-agua se comparan con la modelación de la polimerización en suspensión, incluyendo los resultados de viscosidad y tensión interfacial en ésta. También se medirá la DTP con cambios súbitos de agitación (experimentos dinámicos) para evaluar la dinámica de la DTP.

Los resultados principales de este trabajo son: a) se modelaron los resultados de viscosidad como función de la conversión y la temperatura con la teoría de volumen libre, obteniéndose un juego de parámetros que no han sido reportados; b) la relajación de esfuerzos fue modelada con un modelo de Maxwell en el orden de magnitud de los tiempos de interés del fenómeno de ruptura y coalescencia, por lo que es válido para simular estos fenómenos; c) se modeló la variación de la tensión interfacial con la cantidad de tensoactivo y la temperatura, obteniéndose las constantes de adsorción de los sistemas; d) la dinámica de la DTP es independiente de la viscosidad de la fase dispersa; este resultado no es consistente con lo que se espera teóricamente; e) las dispersiones líquido-líquido para los APV dieron distribuciones esperadas de acuerdo a los resultados de divinil benceno con APV; sin embargo esta diferencia no se puede explicar en base a los resultados de tensión interfacial obtenidos. Un mecanismo que podría explicar estas diferencias, de acuerdo a los resultados de tensión interfacial, es la repulsión electrostática; otra explicación posible es la modificación de la viscosidad de la fase dispersa, lo que conlleva a una disminución de la coalescencia de gotas.

La organización de este trabajo de tesis es de la siguiente manera: en el capítulo 1 se presentan las generalidades del proceso de polimerización en suspensión para exponer en ese contexto el problema de estudio; después se presenta la revisión de la literatura relacionada a ese problema y el marco conceptual del trabajo. Por último se presentan los objetivos del trabajo. En el capítulo 2 se detallan los modelos, técnicas y resultados en el estudio reológico del estireno durante su polimerización en masa. En el capítulo 3 se describen las técnicas y las ecuaciones empleadas para modelar los resultados de tensión interfacial de dos tipos de alcohol polivinílico estudiados. En el capítulo 4 se describe la implementación de una estrategia experimental para el estudio

de la dispersión líquido-líquido utilizando los resultados de los capítulos anteriores y a las características físicas del problema para proponer los extremos experimentales del estudio. Se presenta además el ajuste de las constantes del modelo presentado en el capítulo 1. En el capítulo 5 se dan las conclusiones del trabajo y la proyección del mismo. Cada capítulo consta de 1 apéndice (salvo el capítulo 2 que cuenta con tres), con resultados en forma tabular. En el apéndice 6 se describe la técnica de digitalización de imágenes empleada.

INDICE

	Pág.
Capítulo 1: Descripción de la polimerización en suspensión	1
1.1 Generalidades de la polimerización en suspensión	1
1.2 Origen del problema	6
1.3 Revisión de los trabajos de dispersión líquido-líquido.	7
1.3.1 Trabajo experimental.	7
1.3.2 Trabajo de modelación previo.	11
1.4 Marco conceptual de este trabajo	13
1.4.1 Agitación turbulenta en un tanque	13
1.4.2 Balance de población aplicado a la polimerización en suspensión	15
1.4.3 Tasas de ruptura y coalescencia	17
1.4.4 Ruptura de gotas	18
1.4.5 Coalescencia de gotas	21
1.5 Objetivos	24
Capítulo 2: Estudio reológico del estireno durante su polimerización en suspensión	26
2.1 Modelación de la viscosidad	26
2.1.1 Teoría de volumen libre y su comparación con resultados semi empíricos para el caso del estireno	27
2.1.2 Ecuaciones de volumen libre	29
2.2 Modelación de la viscoelasticidad	32
2.2.1 Modelo de Maxwell	32

2.2.2 Modelación del flujo unidimensional de gotas	34
2.3 Sistema experimental	37
2.4 Resultados	38
2.5 Análisis	42
2.6 Conclusiones	44
Apéndice 1: Teoría de volumen libre general	46
Apéndice 2: Descripción del aparato de medición	55
Apéndice 3: Resultados en forma tabular	56
Capítulo 3: Estudio de la interfase estireno-agua-alcohol polivinílico	57
3.1 Descripción del comportamiento interfacial	58
3.1.1 Comportamiento del sistema agua-aire para varios agentes tensoactivos	58
3.1.2 Descripción de la tensión de la interfase estireno-agua con alcohol polivinílico	59
3.2 Técnica experimental para el estudio de la tensión interfacial	60
3.2.1 Técnicas de medición de la tensión interfacial	60
3.2.2 Comparación de las técnicas	61
3.3 Detalles de la técnica de la gota suspendida	62
3.3.1 Teoría	62
3.3.2 Descripción del montaje experimental utilizado	66
3.4 Parte experimental	67
3.5 Resultados	68
3.6 Análisis de resultados	70
3.7 Conclusiones	73

Apéndice: Resultados en forma tabular	74
Capítulo 4: Estudio de la distribución de tamaño de partícula en el sistema estireno-agua-alcohol polivinílico	75
4.1 Selección de parámetros de operación	76
4.1.1 Elección de la tasa de agitación	76
4.1.2 Elección de la viscosidad	78
4.1.3 Estrategia experimental	79
4.2 Método de muestreo	82
4.3 Parte experimental	83
4.4 Resultados	84
4.5 Análisis	89
4.6 Conclusiones	91
Apéndice 5: Resultados en forma tabular	92
Capítulo 5: Conclusiones y proyección	94
Referencias	97
• Apéndice 6: Digitalización de imágenes	104

CAPITULO 1

Descripción de la Polimerización en Suspensión

Resumen

En este capítulo se describe en general el proceso de polimerización en suspensión para identificar el problema que se abordará posteriormente, que es el estudio del papel de las propiedades reológicas y de la tensión interfacial en la distribución de tamaño de partícula de la polimerización en suspensión. Además se realiza la revisión de los antecedentes teóricos y experimentales en los que se estudia este problema, y el marco conceptual a utilizar. En base a esta revisión se exponen los objetivos del trabajo.

1.1 Generalidades de la polimerización en suspensión

El término polimerización en suspensión se aplica a un sistema en el cual un monómero, o una mezcla de monómeros, casi insolubles en agua, es dispersada por medio de agitación mecánica en forma de gotas reactivas (figura 1.1) donde se lleva a cabo la polimerización, obteniéndose un producto sólido (Boyer, 1970). En este proceso se utilizan iniciadores solubles en la fase dispersa (conocida como fase orgánica o reactiva) y tensoactivos para mantener la estabilidad de la dispersión, llamados agentes de suspensión. La reacción ocurre en un sistema que tiene excelentes velocidades de transferencia de calor, la conversión alcanzada es alta y la dispersión formada puede ser agitada y manejada con aparatos convencionales. Además el buen control de temperatura facilita el control de peso molecular. Las desventajas del proceso son que el producto debe ser separado y secado para su utilización y la presencia de tensoactivos utilizados para la estabilización de la dispersión presentes en la superficie de las partículas, pues constituye una impureza del producto.

El proceso de polimerización en suspensión se ha desarrollado rápidamente desde su concepción. Este proceso forma la base para la producción de polímeros comerciales importantes, tales como el poliestireno y el cloruro de polivinilo (PVC), entre otros. Las ventajas de este proceso se pueden enumerar de la siguiente forma:

1. Excelente transferencia de calor, a diferencia de la polimerización en masa, lo que permite tener un buen control de temperatura. Esto permite mantener el proceso dentro de márgenes de seguridad adecuados.

2. El equipo para el manejo es convencional pues la viscosidad de la suspensión no representa problemas para su manejo, a diferencia del proceso de polimerización en masa.

3. Hay menos contaminación con tensoactivos de los productos de este proceso que los polímeros obtenidos en el proceso de polimerización en emulsión, donde es necesario utilizar una cantidad mucho mayor de estabilizante.

4. No hay una contaminación severa del ambiente pues no se usan solventes. Sin embargo, el agua utilizada en este proceso debe ser tratada antes de proceder a eliminarse.

El intervalo de tamaño de partícula obtenida en este proceso varía de 0.1 a 2.5 mm, dependiendo de la aplicación y de las condiciones de operación. Como las impurezas presentes en el agua pueden afectar el tamaño y la distribución de tamaños de partícula, el agua utilizada en la polimerización en suspensión debe ser, al menos, liberada de minerales por medio del uso de columnas de intercambio iónico adecuadas. El proceso de síntesis de poliestireno se representa esquemáticamente por la figura 1.2.

Una de las primeras dificultades encontradas en este proceso fue la coalescencia de las partículas formadas en la suspensión, lo que llevó a la formación de acumulados que reducen la transferencia eficiente de calor de la reacción, obteniéndose productos de baja calidad. Este problema fue resuelto con la adición de varios polímeros solubles en agua como estabilizadores de la suspensión. Posteriormente, y con la misma finalidad, se utilizaron polvos inorgánicos insolubles en agua como el fosfato tricálcico, entre otros (Grim 1954).

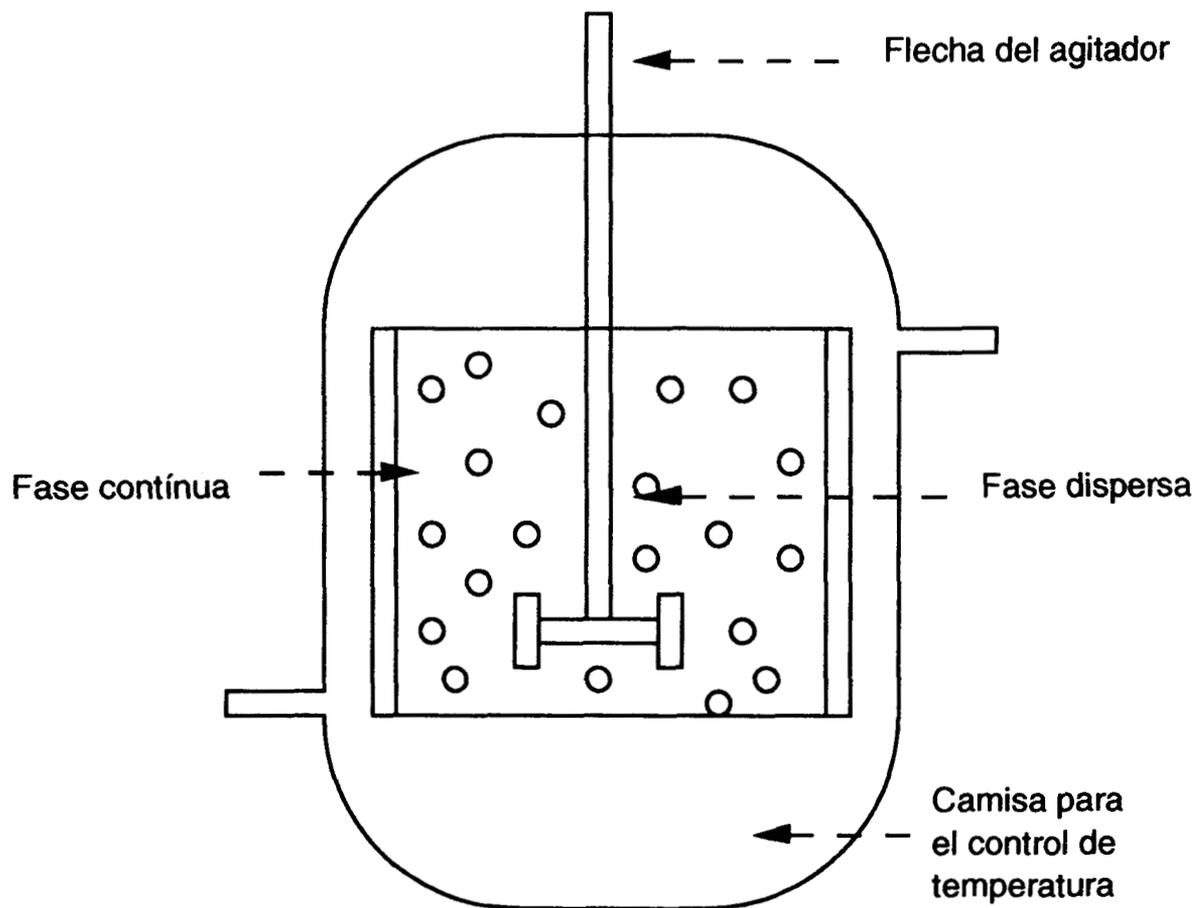


Figura 1.1: Esquema del reactor de polimerización en suspensión en el que se muestran sus componentes.

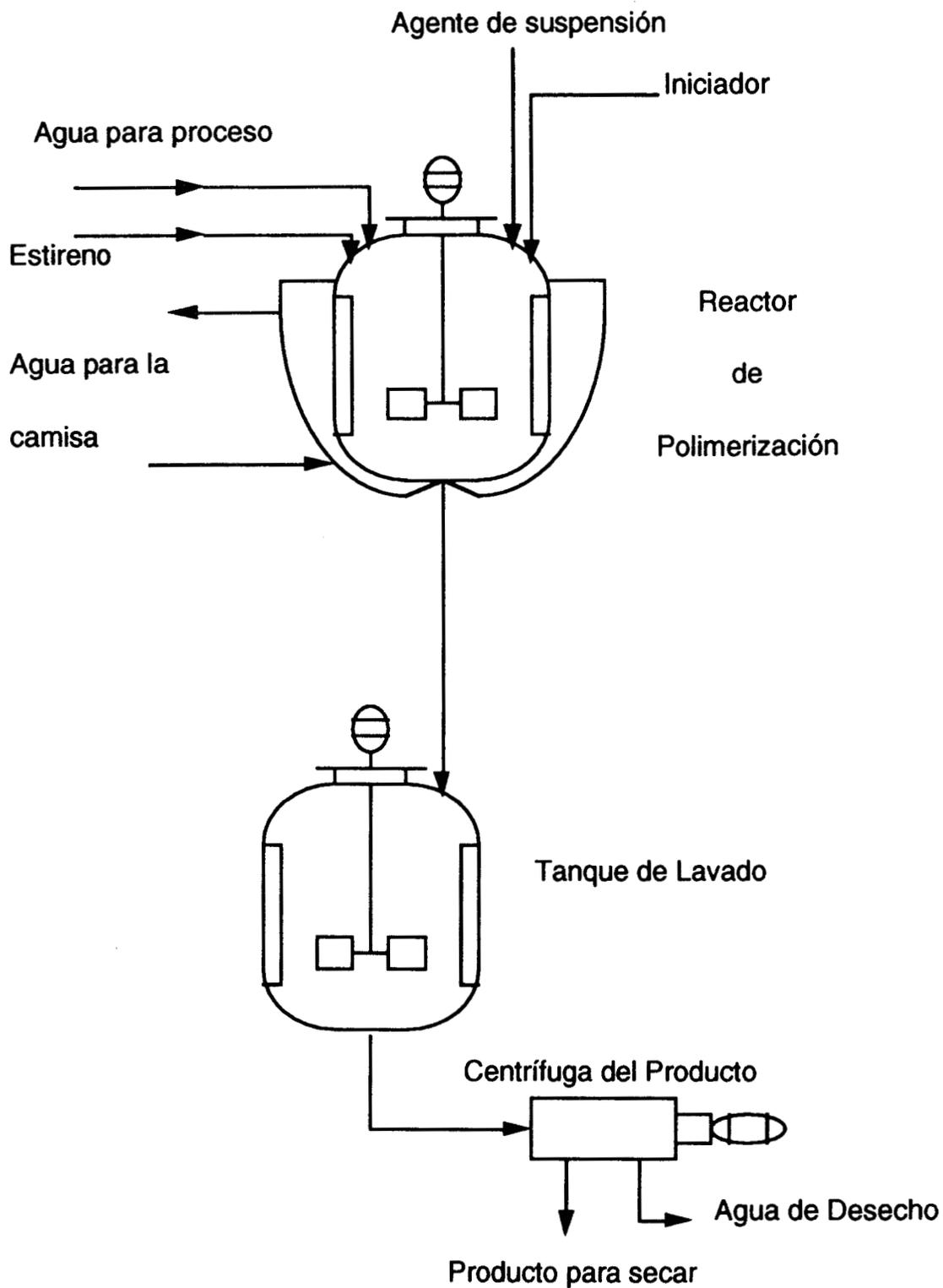


Figura 1.2: Esquema del proceso de polimerización en suspensión.

La cantidad requerida de agua desionizada se carga en el reactor a temperatura ambiente y entonces se comienza la agitación. El estireno y el iniciador se bombean al reactor a velocidad constante, mientras que se adiciona el estabilizador. El reactor es sellado, y comienza el ciclo de calentamiento. La formación de las gotas ocurre durante este ciclo. La variación del diámetro promedio durante la reacción se presenta en la figura 1.3 (Villalobos 1989).

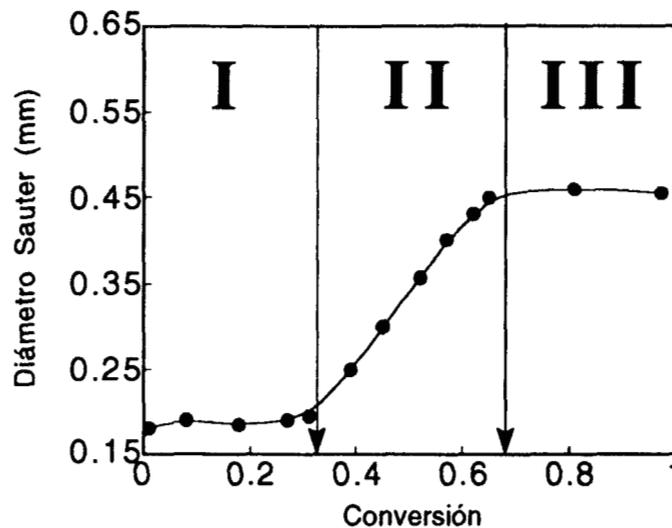


Figura 1.3: Variación del diámetro promedio con la conversión. La región I corresponde a baja viscosidad, la región II corresponde a un estado 'gomoso', y la región III es la zona de identificación de partícula.

De acuerdo a esta figura y para el caso del estireno, cuando se alcanza la temperatura de polimerización dependiendo del iniciador usado, la polimerización procede mediante radicales libres hasta que la conversión alcanzada es de 30 % (fin de la etapa I). Este punto marca el comienzo de una etapa llamada "estado gomoso" (Church y Shinar 1961, Grim 1954), en la cual las partículas de polímero disueltas en monómero alcanzan una viscosidad que aumenta la velocidad de coalescencia, causando un aumento en el tamaño promedio de partículas. Durante esta etapa (etapa II) se agrega estabilizador adicional para evitar la coagulación de la suspensión.

Alrededor del 65 al 68 % de conversión se alcanza el punto de identificación de la partícula (etapa III). En este punto, la viscosidad de la partícula es suficientemente grande para que las colisiones entre las partículas sean elásticas, y no hay crecimiento posterior. En esta etapa de conversión la densidad de la fase dispersa iguala a la densidad de la fase continua, y la suspensión es muy estable (pues no hay problemas de flotación). Sin embargo, en esta etapa se añade una cantidad adicional de estabilizador, para evitar mayores deformaciones o coalescencia durante el proceso de polimerización remanente.

Una vez que las partículas son “duras”, se añade un exceso de agente tensoactivo para evitar que las partículas se aglomeren en el proceso de secado (pues todavía puede producirse reacción entre las partículas). A continuación se expondrán los problemas principales en la polimerización en suspensión.

1.2 Origen del problema

En el diseño y operación de un reactor en suspensión, Wood (1989) ha señalado los siguientes problemas críticos:

1. Estabilidad de la suspensión:
 - a) Arranque
 - b) Mantenimiento de la dispersión.
 - c) Tamaño de partícula
 - d) Distribución de tamaño de partícula.

2. Remoción de calor.

3. Cinética.

Hay dos propiedades importantes que deben controlarse en el producto de la polimerización en suspensión: la distribución de pesos

moleculares y la distribución de tamaño de partícula. La primera propiedad está relacionada con la cinética de polimerización, que es la misma que la polimerización en masa, pues cada una de las partículas formadas actúa como un pequeño reactor de polimerización (Schildknecht y Skeits 1977), que ha sido muy estudiada tanto teórica como experimentalmente. La segunda propiedad está relacionada con la remoción de calor y la estabilidad de la suspensión, por lo que debe controlarse no sólo para la calidad del producto sino también durante todo el proceso. Esta propiedad es la distribución de tamaño de partícula. Para el caso del estireno, Grim (1954) reportó que alrededor del 20% y hasta el 70% de conversión hay problemas críticos de coalescencia entre las partículas, lo que impide una remoción de calor adecuada y puede llevar a un disparo en la temperatura del reactor. Este problema puede ser más grave al utilizar iniciadores bifuncionales, pues la generación de calor es más intensa.

A continuación se presenta una revisión de la literatura en la que se ha estudiado la distribución de tamaño de partícula no sólo en el proceso de polimerización en suspensión sino también en dispersiones líquido-líquido.

1.3 Revisión de los trabajos de dispersiones líquido-líquido

En esta sección se da una revisión de los trabajos experimentales y de modelación en los que se han estudiado dispersiones líquido-líquido o la polimerización en suspensión. La mayoría de los trabajos experimentales propuestos son en realidad teórico-experimentales

1.3.1 Trabajo experimental.

Uno de los primeros propósitos del estudio de dispersiones líquido-líquido fue el desarrollo de correlaciones para el diámetro máximo en el reactor para baja fracción volumen de fase orgánica.

(monómero cuando se trata de polimerización), donde impera la coalescencia de partículas. Así, Hinze (1955) sugiere que una gota se romperá si la razón del esfuerzo deformante a través de su diámetro al esfuerzo restaurador debido a la tensión interfacial pasa de un valor crítico (debe considerarse la viscosidad de las gotas si es muy diferente a la del medio de dispersión). Usando este criterio, Shinar (1961) propone una correlación para el diámetro máximo, a baja viscosidad, basada en el número de Weber (razón de fuerzas inerciales a fuerzas de tensión interfacial, véase más adelante). De acuerdo a esto, la tensión entre las fases en contacto es muy importante en la determinación del diámetro máximo. Sin embargo, de acuerdo al trabajo de Koshy et. al. (1988a), la modificación de la tensión por la presencia de tensoactivos no es descrita por la correlación debida a Shinar, pues ésta predice valores mayores que el diámetro medido por ellos. Así, en dos sistemas con las mismas características en viscosidad, densidad y tensión interfacial, diferentes únicamente por el hecho de que la tensión en uno de ellos es obtenida con el uso de un agente tensoactivo, tienen diferentes diámetros máximos, siendo el diámetro máximo del sistema sin agente de suspensión predicho por la ecuación de Shinar. La misma ecuación predice un diámetro máximo mayor para el sistema con agente de suspensión. Para tener en cuenta el efecto del agente del tensoactivo, Koshy et. al. (1988a) toman en cuenta la diferencia entre la tensión estacionaria (cuando dos fases alcanzan el equilibrio) y la dinámica (cuando dos fases se ponen en contacto), y proponen una modelación basada en un balance de fuerzas que toma en cuenta esta tensión. Este modelo funciona bien sólo cuando se trabaja con fracciones de fase dispersa muy bajas, y sólo fue probado para temperatura ambiente; es muy probable que a una mayor temperatura se pueda tener casi la tensión estacionaria al poner ambas fases en contacto por el aumento de difusión de las moléculas que se adsorben en la superficie dado por el aumento de la temperatura, por lo que el efecto de la diferencia entre tensión estacionaria y dinámica puede ser despreciable.

Además de la influencia de la tensión interfacial, Koshy et. al. (1988b) consideran también el efecto en el tamaño máximo de gota cuando el fluido dispersado tiene propiedades reológicas. Para considerar este efecto midieron separadamente estas propiedades para luego considerarlas en un balance de fuerzas, con lo que se obtuvo una expresión para calcular el diámetro máximo en una dispersión. En el trabajo de Lagisetty et. al. (1986) consideran que la deformación de una gota en un campo turbulento puede ser representada mediante el modelo de Voigt para tomar en cuenta la viscoelasticidad de la fase dispersa.

En otros estudios se trabaja en sistemas en los que se tienen las dinámicas de ruptura y coalescencia. Lasso et. al. (1987a) proponen el estudio de estos sistemas con un balance de población simplificado en base a un balance de clases de gotas. Cada clase tiene un volumen que es el doble de la clase anterior, y el balance entre clases genera un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, en las que los parámetros son las velocidades de ruptura y coalescencia por clases. Además, proponen una serie de experimentos para determinar los parámetros en base a la medición de la distribución de tamaños de partícula de un reactor líquido-líquido (Lasso et. al., 1987b). El sistema de medición consiste en el muestreo del interior de un reactor tanque agitado, y la posterior medición de las distribuciones de tamaño con el uso de un sistema de dispersión de luz. El único problema de esta simplificación es que es casi imposible asociar las propiedades fisicoquímicas (tensión interfacial) con los términos de ruptura y coalescencia del balance de población.

Chatzi et. al. (1989, 1991) trabajaron en el desarrollo de un modelo que considera los fenómenos de ruptura y coalescencia en un balance de población, en forma de eventos compuestos, incluyendo los trabajos de varias modelaciones previas. El sistema experimental utilizado para ajustar las constantes de la modelación en el sistema estireno agua con alcohol polivinílico como tensoactivo, a bajas fracciones de fase orgánica (0.01) y bajas viscosidades. Además

caracterizaron el agente tensoactivo midiendo la tensión interfacial para diferentes concentraciones de agente tensoactivo. El resultado principal de su estudio fue esclarecer una modelación para la ruptura de gotas en la dispersión; esto se mencionará más adelante (sección 1.3.2).

Uno de los primeros estudios donde se analizó la influencia del agente de suspensión en la distribución de tamaño de partícula para una polimerización en suspensión es el trabajo de Winslow y Matreyec (1951). En ese trabajo se estudia, en primer lugar, la calidad de diferentes tipos de sustancias estabilizantes de la polimerización en suspensión, así como el tipo de distribuciones generadas con diferentes tipos de alcohol polivinílico (que fue el mejor agente estabilizante utilizado en aquel trabajo), concluyendo que un peso molecular alto (90,000) y un grado de hidrólisis parcial (88 %) da distribuciones de tamaño de partícula cerradas.

En el estudio de Konno et. al. (1982) se tomó en cuenta tanto la modificación de la tensión interfacial con la presencia de un agente tensoactivo (alcohol polivinílico), así como el cambio de la viscosidad de la fase dispersa. Con esta información y con los resultados del diámetro Sauter se propuso una correlación para estos factores. Sin embargo en este trabajo no se reportó el grado de hidrólisis del tensoactivo utilizado (alcohol polivinílico), sino únicamente el grado de polimerización.

El trabajo de Villalobos (1989) tiene como finalidad evaluar nuevos sistemas de reacción en base a iniciadores bifuncionales. En su estudio se redujo el tiempo de reacción en alrededor de 75 % del tiempo de reacción con respecto a la síntesis tradicional, manteniendo los niveles de conversión y de peso molecular. Se estudió además el efecto de la hidrodinámica y de la cantidad de agente estabilizante en la distribución de tamaño de partícula.

Para el caso de la distribución de tamaño de partícula los experimentos se realizaron con viscosidades de fase dispersa y continua son muy similares. Esto limita su aplicación a la polimerización en suspensión sólo a bajas conversiones.

1.3.2 Trabajo de modelación previo

Los estudios anteriores de dispersiones líquido-líquido tienen correlaciones basadas en el número de Weber (Shinar 1961) que han sido ajustadas con la fracción volumen de la fase dispersa (Doulah, 1975), los efectos del agente de suspensión (Koshy et. al., 1988a) y propiedades viscoelásticas de la fase dispersa (Koshy et. al. 1988b). Sin embargo estos estudios han sido realizados para regímenes en los que impera la ruptura de gotas (sistemas dispersos), pero no en regímenes en los que imperan ambos mecanismos.

Chatzi et. al. (1989, 1991) proponen un modelo para calcular la distribución de tamaño de partícula en estado estacionario en base a un modelo de balance de población, considerando varios mecanismos de ruptura. De acuerdo a sus resultados experimentales, ellos consideran que el modelo que mejor reproduce la ruptura de gotas (pues el sistema experimental tiene una coalescencia mínima) es la oscilación de la gota producida por los remolinos turbulentos.

Para describir la dinámica de ruptura-coalescencia de gotas en la polimerización en suspensión, Valadez (1987) propone un modelo en el que para un balance de población de partículas, las eficiencias de los procesos de ruptura y coalescencia (razones de energía necesaria para la ruptura o coalescencia a la energía disponible) utilizadas son debidas a la energía y al tiempo. Por un lado hay una cantidad de energía disponible solamente por una cantidad de tiempo; por otro lado, existe una cantidad de energía requerida para un evento de ruptura o coalescencia, que se necesita para llevar a fin el evento por una cantidad de tiempo. En este modelo se toma en cuenta los cambios en la viscosidad de la fase dispersa por medio del uso de una ley de

potencias, para la simulación del flujo interno de las gotas. Sin embargo, el modelo de Valadez posee las siguientes limitaciones (Martínez, 1990): 1) no se incorporó un modelo que contemple la viscoelasticidad del polímero; 2) la resolución del balance de población se hizo suponiendo que a cada tiempo de reacción se tiene un estado cuasi-estacionario.

El trabajo de Martínez (1990) mejora los aspectos mencionados anteriormente, considerando además los experimentos de drenado de películas entre gotas que chocan, y en experimentos de contacto e interpenetración de gotas viscosas (Lin y Slattery, 1982; Ivanov et. al. 1985; Hahn y Slattery, 1985). El resultado fue un modelo en el que se plantearon los diferentes eventos de ruptura, como son la perturbación de una gota, si esta perturbación tiene un valor mayor que un valor límite, flujo de una gota teniendo en cuenta que las propiedades reológicas son más importante a medida que avanza la reacción; si este flujo es mayor que cierto límite, se produce la ruptura de la gota; y de coalescencia, que se compone del acercamiento de las gotas, del drenado de la película que las separa; si la energía disponible permite que las gotas se mantengan unidas, tomar en cuenta la interpenetración de las gotas, etc., en un modelo de balance de población que es resuelto con el método de elemento finito en malla adaptable, con 7 constantes que se ajustaron con los resultados reportados por Konno et. al (1982) para el diámetro promedio de una polimerización en suspensión. Con estos resultados reproduce algunos casos especiales, como la coalescencia incontrolable y realizó un análisis de sensibilidad de los diferentes variables de operación. En un trabajo posterior Alvarez et. al. (1992) refinan algunas de las consideraciones de Martínez.

La revisión de la literatura permite establecer las siguientes conclusiones: 1) la mayoría de los trabajos teóricos y experimentales revisados contemplan únicamente la predicción del diámetro máximo de la distribución de tamaño de partícula a diferentes condiciones de viscosidad y tensión interfacial para fracción de volumen baja, y 2) la

modelación que tiene como fundamento el balance de población permitiría solucionar el problema de la distribución de tamaño de partícula. Sin embargo, a nivel experimental, el uso de balances de población ha sido estudiado en forma aproximada (Lasso et. al. 1987b), lo que dificulta asociar las contribuciones al balance de población de los parámetros de operación y de las propiedades fisicoquímicas. Por otro lado, el balance de población aplicado al sistema estireno-agua con alcohol polivinílico ha sido resuelto sin tomar en cuenta cambios en la viscosidad de la fase dispersa, considerando únicamente la presencia de ruptura en el sistema, pues la fracción estudiada es baja. La modelación que más se acerca a la situación de la polimerización en suspensión es la de Alvarez et. al. (1992). En este trabajo tomamos como punto de partida las consideraciones y conjeturas de su modelación como marco conceptual de este trabajo.

1.4 Marco conceptual de este trabajo

En esta sección se presenta la forma en que se modela la distribución de tamaño de partícula en un reactor tanque agitado, basándose en los trabajos de Martínez (1990) y Alvarez et. al. (1992). Esto permitirá tener la base conceptual para poder establecer cuales son los experimentos que se llevarán a cabo.

1.4.1 Agitación turbulenta en un tanque.

El primer fenómeno presente en un reactor tanque agitado es la transferencia de energía desde el motor hasta las partículas, que sigue el siguiente esquema: el motor da la energía necesaria para mover el impulsor, que transfiere la energía a la suspensión en forma de remolinos al fluido dentro del tanque. La energía es transferida desde estos grandes remolinos a remolinos en una escala menor. En este nivel la energía tiene dos posibilidades: la ruptura de partículas o la disipación en forma de calor. La coalescencia de partículas se da por el movimiento suministrado a éstas por los remolinos de tamaño mayor.

Para describir la turbulencia en un tanque agitado es necesario definir algunos conceptos. El número de Reynolds par el interior de un tanque puede escribirse mediante la siguiente expresión (Landahl y Mollo-Christensen 1986):

$$Re = \frac{RD^2}{\nu}, \nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.1)$$

donde ν es la viscosidad cinemática del contenido del tanque, μ es la viscosidad de la mezcla y ρ es la densidad, propiedades que para una polimerización en suspensión son muy similares a las de la fase continua, D es el radio del impulsor y R es la velocidad de agitación. De acuerdo a la teoría de isotropía local de Kolmogorov aplicada por Shinar (1961) a tanques agitados, para un número de Reynolds mayor que 10^4 , los remolinos más pequeños generados por la agitación son independientes estadísticamente del flujo principal. La velocidad de disipación de energía está dada por:

$$\delta = k_\delta R^3 D^2, k_\delta = N_p \frac{V}{D^3} \quad (1.2)$$

donde k_δ es una constante, V es el volumen del reactor y N_p es el número de potencia (Oldshue 1983). La microescala de turbulencia está dada por la siguiente expresión (Shinar 1961, Landahl y Mollo-Christensen 1986):

$$d_m = \left(\frac{\nu^3}{\delta} \right)^{1/4} \quad (1.3)$$

La velocidad media cuadrática entre dos puntos separados por una distancia d_x , que es el diámetro de una gota, esta dado por (Shinar 1961):

$$v^2(d_x) = k_v \frac{(\delta d_x)^{2/3}}{(1+\phi)^2} \quad (1.4)$$

donde ϕ es la fracción de fase dispersa, k_v es una constantes y el denominador es un factor de corrección para el caso en que esté presente una fase dispersa (Coulaloglou y Tavlarides 1977). Estos

conceptos permiten conocer la cantidad de energía disponible para los eventos de ruptura y coalescencia y la velocidad entre dos puntos separados por una distancia dada. Estos conceptos son muy útiles para estimar la energía necesaria para los eventos de ruptura y coalescencia. En las secciones posteriores se utilizan estas ideas. En las secciones siguientes se muestran la descripción fenomenológica y matemática de los eventos de ruptura y coalescencia.

1.4.2 Balance de población aplicado a la polimerización en suspensión

El balance de población constituye una herramienta importante en el estudio de sistemas dispersos. Aunque los balances de población nacieron en el siglo pasado, la utilización en ingeniería química en sistemas dispersos se dan bastante después. Una revisión de estas ideas puede verse en el trabajo de Zamora (1989). El balance de población puede entenderse más claramente con el siguiente esquema (figura 1.6).

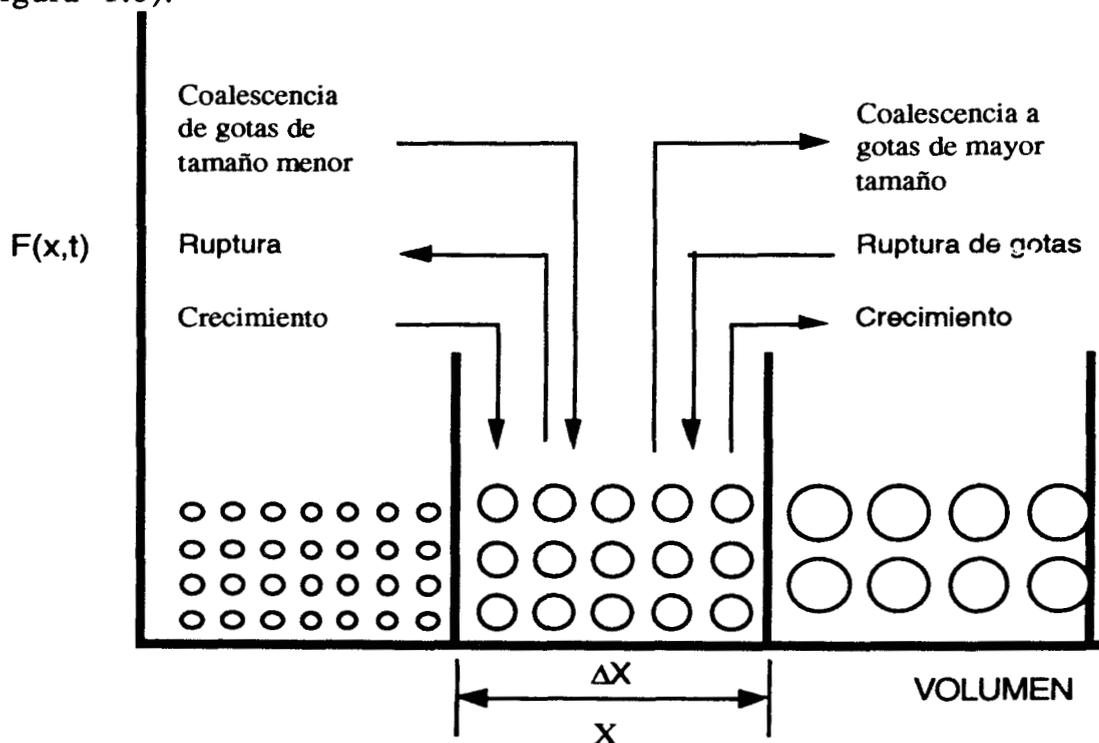


Figura 1.6: Esquema del balance de población. Cada contribución está representada por flechas. La ecuación 1.6 se escribe en base a este esquema.

El balance de población toma en cuenta, básicamente, las contribuciones a los diferentes volúmenes debidas a los mecanismos de ruptura y coalescencia, y a los cambios de densidad por la reacción de polimerización. En la figura anterior se toma un volumen x , con un intervalo Δx , en el cual se consideran las contribuciones desde gotas de tamaño más pequeño, que son coalescencia de dos gotas de tamaño desde cero hasta $x/2$ para dar una de volumen x , ruptura de gotas de tamaño x a un volumen menor y aumento de tamaño por reacción, y desde tamaño más grande como son ruptura de gotas de tamaño mayor a x para contribuir a ese tamaño, coalescencia de dos gotas de tamaño x para dar un volumen mayor y crecimiento de gotas desde un tamaño x a uno mayor.

En su forma general para una distribución de tamaño de partículas, los términos que aparecen en el balance de población son:

$$\begin{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l} \text{acumulación} \\ \text{en el tamaño} \\ \text{de gota } x \end{array} \right\} &= \left\{ \begin{array}{l} \text{expansión} \\ \text{hasta entrar} \\ \text{al volumen } x \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{rompimiento} \\ \text{con partículas} \\ \text{hijas de} \\ \text{tamaño } x \end{array} \right\} \\
 - \left\{ \begin{array}{l} \text{rompimiento} \\ \text{de partículas} \\ \text{de tamaño } x \end{array} \right\} &+ \left\{ \begin{array}{l} \text{coalescencia} \\ \text{para dar gotas} \\ \text{de tamaño } x \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{coalescencia} \\ \text{de } x \text{ para} \\ \text{mayor a } x \end{array} \right\} \\
 &- \left\{ \begin{array}{l} \text{expansión} \\ \text{hasta salir} \\ \text{de } x \end{array} \right\}
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

El planteamiento matemático del balance de población es el siguiente :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial t} &= \epsilon r_p \left(F + x \frac{\partial F}{\partial x} \right) + \int_x^\infty \beta(y) v(y) \xi(y, x) F(y, x) dy - \beta(x, t) F(x, t) \\
 &+ \int_0^x \kappa(x-y, y) F(x-y, t) F(y, t) dy - \int_0^\infty \kappa(x, y) F(y, t) F(x, t) dy
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

donde $F(x,t)$ es la distribución de tamaño de partícula en la suspensión, $\beta(x,t)$ es la velocidad de ruptura de las partículas de volumen x en el tiempo t , $v(x)$ es el número de gotas hijas producidas por la ruptura de una gota madre de volumen x , que tienen una distribución de tamaños normalizada $\xi(x,y)$; la velocidad de coalescencia entre gotas está representada por $\kappa(x,y)$, entre partículas de volumen x y y ; ε es el factor adimensional de contracción del polímero, y r_p es la velocidad de polimerización. En la tabla 1.1 se presentan las dimensiones de cada uno de los términos.

Variable	Dimensiones
F	L^{-3}
β	θ^{-1}
v	-
ξ	L^{-3}
κ	θ^{-1}
r_p	$L^3\theta^{-1}$

Tabla 1.1: Dimensiones de los términos del balance de partículas. L son unidades de longitud, θ son de tiempo y - es adimensional. Véase texto para el significado de las variables.

La influencia de las propiedades fisicoquímicas de la suspensión está reflejada en los términos de ruptura y coalescencia que se desarrollan en la siguiente sección.

1.4.3 Velocidades de ruptura y coalescencia

Como se mencionó anteriormente, en el trabajo industrial común las polimerizaciones en suspensión se llevan a cabo en el intervalo de agitación donde la ruptura y la coalescencia son debidas a la agitación turbulenta (Wood 1989), y donde el movimiento de las gotas es aleatorio. De acuerdo a esto, las velocidades de ruptura y coalescencia

se pueden representar en términos de frecuencias y eficiencias tipo Maxwell (Abrahamson 1975); esto es:

$$\begin{aligned}\beta(x) &= \omega_b(x) \exp(-\lambda_b(x)) \\ k(x,y) &= \omega_c(x,y) \exp(-\lambda_c(x,y))\end{aligned}\quad (1.7)$$

donde ω_b y ω_c representan las frecuencias de ruptura y coalescencia, y λ_b y λ_c representan la eficiencia de la ruptura y la coalescencia, respectivamente.

1.4.4 Ruptura de gotas

En el continuo del tanque se pueden identificar, en general, dos mecanismos de ruptura. Ellos son el mecanismo turbulento y el corte viscoso. Este último mecanismo es poco importante en la polimerización en suspensión, pues este proceso se lleva en un régimen de agitación turbulento (Wood 1989). Hinze (1975) explicó que las gotas suspendidas en un campo turbulento están expuestas a cambios de presión debido a las fluctuaciones de velocidad en el campo (véase figura 1.4). Las gotas oscilan bajo estos cambios de presión, suponiendo que las densidades y viscosidades de ambas fases son similares. Las fluctuaciones de presión producen una energía cinética en las gotas, lo que produce la ruptura sólo si la energía generada excede la energía superficial de la gota. El número de Weber representa la razón de estas energías, por lo que el criterio de ruptura es que el número de Weber de la gota exceda el número de Weber crítico para la ruptura. Para el caso de que las gotas tengan propiedades viscoelásticas apreciables, estas deben ser tomadas en cuenta como resistencias a la ruptura, por lo que romper una gota con tales propiedades es más difícil.

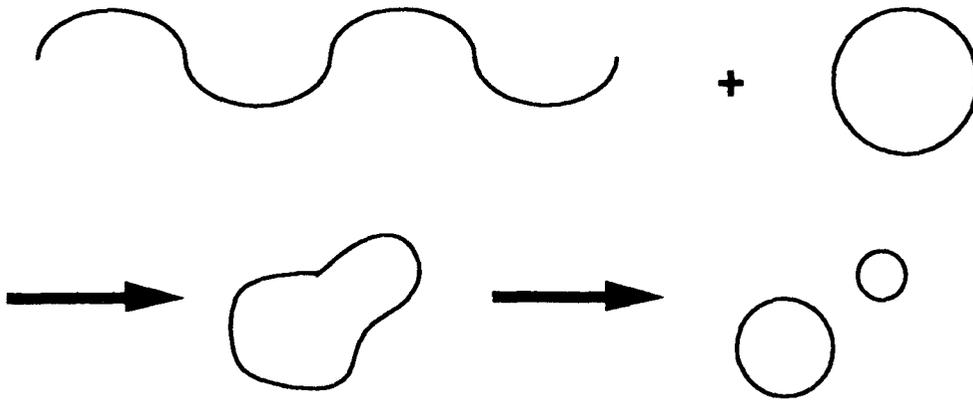


Figura 1.4. Mecanismo de corte turbulento. Una onda turbulenta disturba a la gota, y si la energía es suficiente, se rompe.

Velocidad de rompimiento

En la modelación de Alvarez et. al. (1992) se supone que la ruptura es el resultado de la transferencia de energía de un remolino de tamaño dx a una gota de tamaño dx . Las fluctuaciones con longitudes de onda que son menores que el diámetro dx producen el movimiento oscilatoria de la gota sin rompimiento. Si la fluctuación es de un tamaño mayor que el diámetro de la gota, sólo se produce un movimiento sin ruptura. Únicamente los remolinos de tamaño dx afectan a las gotas de tamaño dx . El término de frecuencia en el núcleo de rompimiento se puede escribir, en base a la velocidad entre dos puntos separados por una distancia dx , como :

$$\omega_b = k_b \frac{\delta_3^{\frac{1}{2}}}{(1+\phi) d_x^{\frac{3}{2}}(x)} \quad (1.8)$$

Para que ocurra la ruptura es necesario que la energía dada por la agitación turbulenta, ε , sea al menos igual a las energías que se oponen a la deformación, que son debidas a la tensión interfacial y al flujo del fluido viscoelástico de que se compone la gota. Es decir:

$$\varepsilon = \varepsilon_v + \frac{2 \sigma}{\rho d_x} \quad (1.9)$$

donde σ es la tensión interfacial, ρ es la densidad de la partícula y ϵ_v es la energía que se opone debida al flujo del fluido. Para calcular ϵ_v es necesario considerar el flujo no estacionario de una gota sujeta a un cambio de presión en escalón debido a la fluctuación turbulenta. Considerando en general como 's' la dirección del flujo y a la gota como un cuerpo de Maxwell, la ecuación que describe el movimiento transitorio de la gota es:

$$\frac{\mu}{E} \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} + \frac{\partial u_x}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 u_x}{\partial s^2} + \frac{\epsilon_v}{d_x} \quad (1.10)$$

con los límites:

$$-\frac{d_x}{2} \leq s \leq \frac{d_x}{2} ; 0 < t \leq \frac{d_x}{v(d_x)}$$

donde se considera que la gota no fluirá más allá de su radio sin romperse, todo en el intervalo de tiempo que dura la fluctuación, que es función del tamaño de la gota y de la velocidad entre dos puntos dada por $v(d_x)$, ecuación 1.4.

La eficiencia de ruptura puede escribirse como:

$$\lambda_b = a_b \Omega(d_x) \quad (1.11)$$

donde a_b es una constante y $\Omega(d_x)$ es el cociente de la energía requerida para el evento a la energía disponible dada por la agitación. Para obtener la energía requerida para la ruptura es necesario resolver la ecuación 1.10 y calcular ϵ_v . Para ello se debe resolver esta ecuación considerando que hay ruptura, es decir, que en el tiempo $d_x/v(d_x)$ el material de la gota fluye una distancia d_x . Con el valor de ϵ_v calculado de esta manera, la tensión interfacial y la energía disponible cedida por la agitación turbulenta del reactor se calcula $\Omega(d_x)$:

$$\Omega(d_x) = \frac{6}{\text{Re}(d_x) [1 + \text{Re}(d_x) \text{Ve}(d_x)]} + \frac{1}{\text{We}(d_x)} \quad (1.12)$$

donde $\text{Re}(d_x)$ y $\text{We}(d_x)$ son los números de Reynolds y Weber dados como:

$$\text{Re}(d_x) = \frac{d_x v(d_x)}{\nu_s}, \quad \text{We}(d_x) = \frac{\rho_s d_x v^2(d_x)}{\sigma} \quad (1.13)$$

donde ν_s es la viscosidad cinemática de la suspensión y $\text{Ve}(d_x)$ es un número adimensional que proviene de la resolución de la ecuación 1.10, que está dado por:

$$\text{Ve}(d_x) = \Theta \exp\left(-\frac{1-\alpha}{2 Y_0 \text{Re}}\right) - \frac{1}{12}, \quad \alpha = \sqrt{1 - 48 Y_0} \quad (1.14)$$

donde el término Θ esta dado por:

$$\Theta = \frac{Y_0}{\alpha(1-\alpha)} \left[1 + \alpha - \frac{(1-\alpha)^2}{1+\alpha} \exp\left(-\frac{1-\alpha}{2 Y_0 \text{Re}}\right) \right] \quad (1.15)$$

donde Y_0 es el cociente adimensional de los tiempos de relajación elástico al viscoso (véase Alvarez et. al. 1992). Debe notarse que la inclusión de las propiedades reológicas y de tensión interfacial se realiza mediante el cálculo de la energía necesaria para la ruptura.

1.4.5 Coalescencia de gotas

La coalescencia de gotas es un fenómeno que puede ser descrito en términos de colisión de gotas. Cuando dos gotas chocan (un choque entre más de dos gotas es poco probable), una cantidad de fase continua permanece entre ellas por un cierto período de tiempo. Si la energía de adhesión entre las gotas las mantiene unidas por un tiempo suficientemente largo que permita el drenado del fluido que las separa, la coalescencia tiene lugar (Chesters 1991). En ese mismo

trabajo, Chesters encuentra que el proceso de coalescencia de gotas toma un período de tiempo mayor comparado a los procesos de ruptura debido a que el material que formará a la nueva gota debe difundirse. Durante la coalescencia existe una resistencia a remover la película entre las gotas que chocan. Además encontró que el tiempo en el que la película es removida es significativamente menor que la difusión del material para la formación de la gota. La tasa a la que las gotas coalescen en un campo turbulento puede ser acelerado o desacelerado por la energía cedida a la mezcla. Un incremento en la intensidad de la energía promueve un incremento en la frecuencia de colisión de gotas y la energía cinética para la colisión. Al mismo tiempo, mayor energía puede dividir gotas unidas antes de que estas puedan difundirse para formar una nueva gota. Este evento está limitado por la cantidad de energía disponible. Una representación esquemática de este mecanismo se representa en la figura 1.5.

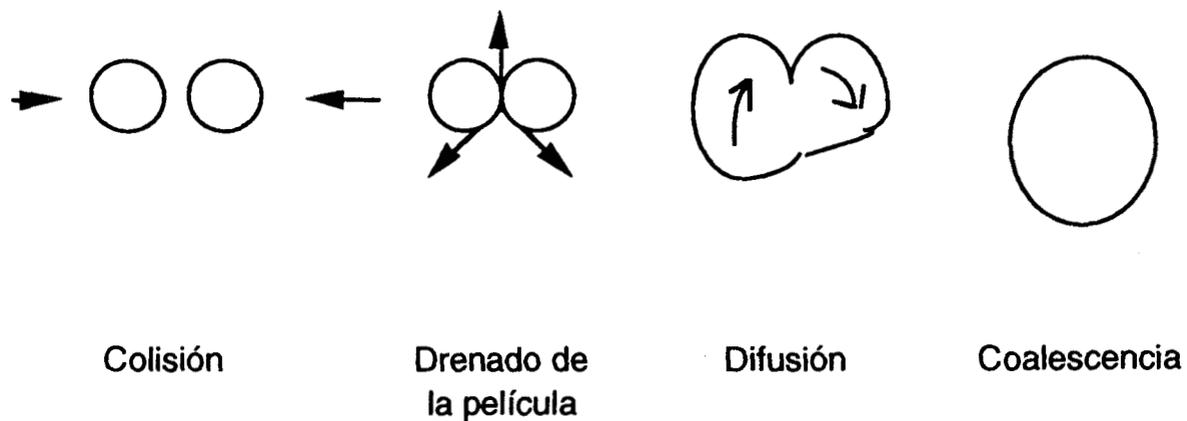


Figura 1.5: Las etapas mostradas llevarán a la coalescencia si la energía disponible permite que ocurra cada evento.

En un régimen de agitación turbulento las partículas suspendidas se mueven aleatoriamente y el mecanismo de colisión es similar al que ocurre en el sistema de gases ideales. De la teoría de gases Tavlarides y Stamatoudis (1981) proponen la siguiente frecuencia de colisión entre gotas de volúmenes 'x' y 'y':

$$\omega_c(x,y) \propto (d_x^2 + d_y^2) \sqrt{v^2(d_x) + v^2(d_y)} \quad (1.16)$$

Después de sustituir el valor de la velocidad cuadrática media para las distancias dx y dy dado por la ecuación 1.4, la ecuación anterior queda de la forma siguiente:

$$\omega_c(x,y) = k_c \frac{\delta^{1/3}}{(1+\Phi)} (d_x^2 + d_y^2) \sqrt{v^2(d_x) + v^2(d_y)} \quad (1.17)$$

donde Kc es una constante de proporcionalidad.

La interpenetración es necesaria para que la coalescencia ocurra (véase figura 1.5). Cuando dos gotas chocan, la gota menor tiene un contenido energético mayor y sufre una mayor deformación (Ivanov et. al. 1985). Para tener en cuenta este efecto, Alvarez et. al. (1992) introducen la siguiente longitud media para la deformación en la interpenetración dada en la coalescencia:

$$d_{xy}(x,y) = (d_x^{-1} + d_y^{-1})^{-1} \quad (1.18)$$

Para que la coalescencia ocurra es necesario hacer las siguientes suposiciones: 1) la energía disponible para la coalescencia es proporcional a $1/2 v^2(d_{xy})$, y 2) la energía requerida para superar la resistencia viscoelástica y de la tensión interfacial es la energía requerida para que una gota de diámetro d_{xy} alcance una deformación media igual a d_{xy} en un período de tiempo igual al cociente de d_{xy} a la velocidad $v(d_{xy})$. La razón de energía disponible a energía requerida para la eficiencia en la coalescencia está dada por:

$$\frac{e_{req}(d_{xy})}{e_{disp}(d_{xy})} \propto \Omega(d_{xy}) \quad (1.19)$$

Tomando además la energía necesaria para drenar el líquido entre dos gotas, se tiene la siguiente expresión para la eficiencia en la coalescencia:

$$\lambda_c = a_c \Omega(d_{xy}) - \frac{b_c}{We_d(d_f)} \quad (1.20)$$

donde We_d es el número de Weber para el drenado de la película, y el término d_f es una longitud característica de drenado escrita como:

$$d_f = \frac{(d_x^3 + d_y^3)}{d_{xy}^2} \quad (1.21)$$

Con las velocidades de ruptura y coalescencia desarrolladas en términos de volúmenes (considerando a las partículas como esféricas y utilizando ese hecho en las ecuaciones anteriores) y con el balance de población (ecuación 1.6) es posible encontrar la distribución de tamaños de partícula con el uso de un método numérico.

Una de las carencias experimentales importantes de la modelación es, en primer lugar, que no se han comprobado las conjeturas de la modelación, y en segundo lugar, que no se han obtenido ecuaciones que describan la variación de las propiedades reológicas durante la polimerización y la modificación de la tensión interfacial con la presencia del agente de suspensión. Al examinar las conjeturas de la modelación y generar ecuaciones que describan los cambios de estas propiedades se tendría una modelación más real, y que podría ser útil para utilizar esa modelación en el control de la distribución de tamaño de partícula. En base a estas consideraciones y lo presentado anteriormente podemos proponer los siguientes objetivos.

1.5 Objetivos

De los antecedentes teóricos y experimentales presentados anteriormente, se propone como método de trabajo el estudiar las propiedades reológicas de la fase dispersa y la tensión interfacial en un sistema similar al sistema de polimerización en suspensión e

integrar los resultados en el estudio de la dispersión estireno-agua-alcohol polivinílico, simulando diferentes condiciones de operación del reactor, lo que llevará a un aumento del grado de entendimiento del efecto de los aspectos fisicoquímicos separadamente en la polimerización en suspensión. De acuerdo a la modelación presentada anteriormente y eligiendo como sistema de estudio al estireno como fase reactiva, al agua como fase dispersa y al alcohol polivinílico como tensoactivo, se proponen los siguientes objetivos particulares de este trabajo:

1. Determinar como varían las propiedades reológicas del estireno (fase dispersa) durante su polimerización por radicales libres para clarificar su importancia en la polimerización en suspensión.

2. Determinar el cambio de las propiedades interfaciales de la interfase estireno-agua agente de suspensión en el marco conceptual de la polimerización en suspensión.

3. Desarrollar una estrategia para medir la distribución de tamaño de partícula en un reactor tanque agitado a diferentes condiciones de operación con un sistema no reactivo, comparando los resultados con los obtenidos por la modelación del fenómeno.

4. Comparar los resultados de la medición de la distribución de tamaño de partícula con los resultados de la modelación de la polimerización en suspensión. En la modelación estarán incluidos los resultados de las mediciones reológicas y de la tensión interfacial.

CAPITULO 2

Estudio reológico del estireno durante su polimerización

Resumen

En este capítulo se presentan los resultados del ajuste de la viscosidad del estireno durante su conversión con la teoría de volumen libre. También se revisa la hipótesis de que la relajación de esfuerzos se pueda modelar con un modelo simple (modelo de Maxwell), comprobándose que esto es cierto en el intervalo de tiempos en el que se lleva a cabo la fluctuación turbulenta que deforma una gota en el interior de un tanque agitado. En el apéndice se revisa, con un enfoque más general, la teoría de volumen libre presentada a lo largo de este trabajo con el objeto de predecir el valor de las constantes a partir de relaciones fundamentales.

Introducción

En los sistemas agitados líquido-líquido las propiedades reológicas de la fase dispersa tienen un papel muy importante, sobre todo en los sistemas líquidos reactivos (véase capítulo 1 para una explicación del papel de las propiedades reológicas). Sin embargo, hasta ahora el campo de estudio se ha limitado a la generación de correlaciones para diámetros promedio y máximo sin tener demasiado en cuenta la viscosidad de la fase dispersa. El estudio de dispersiones con viscosidad entre fases diferentes ha tenido contribuciones de Wang y Calabrese (1983), Koshy et. al. (1988b) y Lagisetty et. al. (1986), entre otros; Konno et. al. (1982) han estudiado el efecto de la viscosidad en un sistema reactivo (polimerización en suspensión de estireno), proponiendo una correlación para el diámetro promedio con una correlación semi empírica en la que incluyó a la viscosidad como factor importante.

La modelación de sistemas dispersos líquido-líquido presentada en el primer capítulo permite proponer el estudio de la reología de la fase dispersa como independiente de las dinámicas de ruptura y coalescencia, y estudiarla en el sistema de polimerización de estireno en masa, como una buena aproximación al sistema de polimerización en suspensión, pues sus cinéticas son prácticamente iguales (Schildknecht y Skeist 1977).

Se estudiará en este capítulo las propiedades reológicas del estireno durante su polimerización en masa. Las propiedades a estudiar son la viscosidad y la relajación de esfuerzos.

El capítulo está organizado de la siguiente manera: en primer lugar se presentan las diferentes formas de modelar la viscosidad en polímeros, decidiendo utilizar la opción más viable en el caso de la modelación de sistemas dispersos en ingeniería, que es la teoría de volumen libre, sustentando esta decisión en resultados de la literatura (véase sección 2.1.1). En la parte experimental se describen los procedimientos de medición; el equipo utilizado se describe en el apéndice B. Posteriormente se presentan los resultados de la teoría de volumen libre en el ajuste de los datos experimentales. En el apéndice A se presenta una modificación de la teoría de volumen libre utilizada para el ajuste de los datos, motivada por algunas limitaciones del uso de esta teoría abajo de una temperatura cercana a la de transición vítrea del polímero (Pickup y Blum 1989), que complementaría el punto de vista de ingeniería de reactores utilizado en este trabajo. Los resultados de este análisis se comparan con los resultados de viscosidad obtenidos con los procedimientos experimentales. En cuanto a la elasticidad se presenta un análisis del comportamiento del estireno con diferentes grados de conversión ante deformaciones súbitas. El modelo utilizado para el ajuste de los datos obtenidos es el modelo de Maxwell, tomando en cuenta los tiempos en los que se lleva a cabo una fluctuación turbulenta que deforma a una gota. El capítulo cuenta con otro apéndice en donde se muestran los resultados experimentales en forma tabular (apéndice C).

2.1 Modelación de la Viscosidad.

En el estudio de la viscosidad en sistemas poliméricos es común tener dos puntos de vista: el de teorías fundamentales, por un lado y puntos de vista más empíricos, por otro lado. El primer punto de vista tiene un inconveniente: no hay correlaciones de viscosidad con la conversión, se estudia un régimen diluido, semi-diluido o concentrado, y se supone que el peso molecular es constante, por lo que no es posible aplicarlas directamente a este problema (Berry y Fox, 1968, y referencias de ese trabajo). En el segundo punto de vista se estudia de manera empírica la relación existente entre la viscosidad en sistemas poliméricos con diversas variables, como el peso molecular, temperatura y la presencia de líquidos que sirven como medio de reacción. Sin embargo, en la literatura existe una teoría formal que no depende del régimen de dilución, y depende sólo de la fracción de polímero, relacionada con la conversión en un sistema reactivo. Dicha teoría es la teoría de volumen libre. A continuación se mostrarán los principios e hipótesis en las que se basa, así como una comparación con los resultados de otros estudios empíricos sobre viscosidad.

2.1.1 Teoría de volumen libre y su comparación con resultados semi empíricos para el caso del estireno

La teoría de volumen libre considera que el movimiento de las moléculas de una sustancia que difunde en una mezcla polímero-solvente (que en nuestro caso es una mezcla de polímero soluble en su monómero) se debe a la reubicación de dichas moléculas en espacios 'vacíos' presentes en la mezcla. Estos espacios se generan debido a los movimientos térmicos de las moléculas. Las hipótesis principales de la teoría de volumen libre son las siguientes: i) el transporte molecular ocurre sólo cuando los huecos 'libres' tienen un volumen igual o mayor al volumen mínimo necesario para que las moléculas que se difunden salten, esto es, que las unidades monoméricas del polímero y el solvente deben tener un tamaño similar, ii) la energía requerida

para la distribución de volumen libre es muy pequeña, prácticamente cero, para un volumen total constante., iii) la distribución de tamaños de cadena en el polímero no es importante, el único factor relevante es la fracción de volumen de las fases presentes; en el caso de sistemas reactivos, esta propiedad está relacionada con la conversión.

En el caso de la polimerización de estireno podemos distinguir dos etapas principales, en lo que se refiere a la aplicación de la teoría de volumen libre: al inicio de la reacción, cuando las cadenas de polímero formadas no interaccionan unas con otras, el volumen libre no es competido por las dos especies presentes, sino principalmente por una sola: el monómero. En este caso, las moléculas pueden saltar a un hueco vacío, pero hay una gran probabilidad de que regresen a su lugar (Paul, 1983). La segunda etapa importante es cuando, en el curso de la reacción, las cadenas de polímero empiezan a interaccionar. El volumen libre es ahora competido por dos tipos de especies: el monómero y las unidades poliméricas presentes. La probabilidad de regreso es mucho menor (Fujita et. al., 1960; Vrentas et. al., 1985). Este fenómeno se presenta en el estireno alrededor del 20% de conversión. La región más importante para el proceso de polimerización en suspensión es esta última, es decir, cuando la interacción de cadenas poliméricas llevan a un incremento grande de la viscosidad.

Aunque en la literatura de ingeniería química se encuentra una gran cantidad de correlaciones de viscosidad como función de varios factores, a diferencia de la teoría de volumen libre que considera únicamente a la fracción de polímero presente y a la temperatura, es útil comparar ambos esquemas. En el caso del estudio de Hui y Hamielec (1968) quienes estudian la polimerización en masa de estireno con AIBN como iniciador, a temperaturas entre 60 y 80 C, y concentraciones de agente iniciador de 0.04 a 0.08 mol/L, condiciones en las que se encuentra el trabajo de esta tesis, ellos encontraron que el factor más importante es la fracción en peso del polímero presente, concordando con la teoría de volumen libre. En otro estudio realizado

(Chen y Nauman, 1989) se encontró que la viscosidad del estireno polimerizado con AIBN como iniciador se relaciona con la temperatura T , la fracción en peso del polímero w_p y el peso molecular promedio, M_w , con el uso de una relación. Con esa relación, y teniendo en cuenta los resultados de la literatura, el peso molecular promedio del estireno, a partir de un 20% de conversión aproximadamente, hasta un 80 % de conversión, no cambia más allá de un 1.5 %. Para un cambio así, la viscosidad sólo cambiaría (suponiendo una fracción de polímero constante) en un 1.4 %, valor que está asociado con el error experimental cometido en la medición. Por otra parte, con un cambio de fracción en peso de polímero (para un peso molecular promedio constante) del 20 % al 80 % se tiene un cambio de la viscosidad del 60% aproximadamente.. Con estos números observamos que la fracción de polímero es más importante que el peso molecular promedio, conclusión que es también a la que llega la teoría de volumen libre presentada anteriormente.

Las comparaciones anteriores permiten concluir que, para el caso del estireno, la teoría de volumen libre es una herramienta razonablemente útil en la modelación de la viscosidad para diferentes grados de conversión del polímero en monómero. Tiene la ventaja de ser más flexible que algunas teorías tan formales en su desarrollo como ella, y la ventaja de esa misma formalidad sobre las teorías empíricas. Cabe mencionar que en los parámetros de volumen libre se debe estudiar también el efecto de la temperatura.

En el siguiente párrafo se presentan las ecuaciones de volumen libre que se usarán en este capítulo.

2.1.2 Ecuaciones de volumen libre

De acuerdo al trabajo de Fujita et. al. (1960) , la difusividad de las moléculas pequeñas (que difunden) en una mezcla polímero solvente puede ser evaluada como una función de la fracción volumen del monómero, v_1 , y de la temperatura T como:

$$D = \frac{RT}{\zeta(v_1, T)} \quad (2.1)$$

donde para evaluar el coeficiente de fricción de la molécula pequeña, $\zeta(v_1, T)$, se puede utilizarse la relación de Williams, Landel y Ferry modificada (Fujita et. al., 1960). Esto es:

$$\log \zeta(v_1, T) = \log A_d + \left[\frac{B_d}{f(v_1, T)} \right] \quad (2.2)$$

donde $f(v_1, T)$ es el volumen libre debido a las moléculas difusoras a la temperatura T , con una fracción v_1 de penetrante; A_d y B_d son constantes. Combinando 2.1 y 2.2, y notando que a $v_1 = 0$, $D = D_0$, tenemos:

$$\log \frac{D}{D_0} = B_d \left\{ \left[\frac{1}{f(0, T)} \right] - \left[\frac{1}{f(v_1, T)} \right] \right\} \quad (2.3)$$

donde la dependencia en concentración de $f(v_1, T)$ se propone como:

$$f(v_1, T) = f(0, T) + \beta' v_1 \quad (2.4)$$

con β' como un parámetro que representa la contribución del penetrante al incremento del volumen libre del sistema. Sustituyendo 2.4 en 2.3 tenemos:

$$\log \frac{D}{D_0} = \frac{\beta' B_d v_1}{[f(0, T)]^2 + [f(0, T)] \beta' v_1} \quad (2.5)$$

La constante B_d es independiente de la temperatura y de la concentración de penetrante y tienen un valor constante, que será un parámetro ajustable.

Si escribimos la ecuación de Doolittle modificada por Fujita et. al (1960) para la viscosidad de mezclas polímero diluyente, μ , tenemos:

$$\log \mu = \log A_v + \left[\frac{1}{f(v_1, T)} \right] \quad (2.6)$$

lo que nos lleva a una ecuación similar a la ecuación 2.5:

$$\log \frac{\mu}{\mu_0} = - \frac{\beta' v_1}{[f(0, T)]^2 + [f(0, T)] \beta' v_1} \quad (2.7)$$

donde μ_0 es la viscosidad para $v_1=0$. Al compara las ecuaciones 2.7 y 2.5 tenemos la relación entre viscosidad y difusión:

$$\log \frac{D}{D_0} = - B_d \log \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.8)$$

Reescribimos la ecuación 2.5 como:

$$\log \frac{D}{D_0} = \frac{\beta' B_d v_1}{[f(0, T)]^2 + [f(0, T)] \beta' v_1} = \frac{v_1}{\frac{[f(0, T)]^2}{\beta' B_d} + \frac{[f(0, T)]}{B_d} v_1} \quad (2.9)$$

o, usando la notación de Chiu et. al. (1983) tenemos:

$$\log \frac{D}{D_0} = \frac{v_1}{A(T) + b(T)} \quad (2.10)$$

con v_1 definida como:

$$v_1 = \frac{\frac{1-x}{\rho_m}}{\frac{1-x}{\rho_m} + \frac{x}{\rho_p}} = \frac{1-x}{1 + \epsilon x} \quad (2.11)$$

donde ρ_m y ρ_p son las densidades del monómero y del polímero, respectivamente, y ϵ es el factor de contracción, definido como:

$$\epsilon = \frac{\rho_m}{\rho_m + \rho_p} \quad (2.12)$$

Sustituyendo la ecuación 2.10 en la 2.8 tenemos:

$$\log \frac{\mu}{\mu_0} = - \frac{v_1 C}{A(T) + b(T) v_1} \quad (2.13)$$

o:

$$\mu = \mu_0 \exp \left(- \frac{v_1 C}{A(T) + b(T) v_1} \right) \quad (2.14)$$

donde C es $1/B_d$. En el trabajo de Alvarez et. al. (1990) se propone una funcionalidad con la temperatura para el factor μ_0 (valor de la viscosidad a cero fracción de penetrante) y para $A(T)$ en base a resultados del sistema metil-metacrilato de la literatura (Bailagou y Soong, 1985):

$$\begin{aligned} \mu &= a_\mu T^{b_\mu} \\ A(T) &= a_a + b_a (T - T_g)^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

La correlación anterior es útil en el trabajo de ingeniería de reactores; sin embargo, en el apéndice A se muestra un desarrollo alternativo en el que se puede obtener los parámetros de volumen libre de relaciones fundamentales.

2.2 Modelación de la viscoelasticidad

Como se analizó en el marco conceptual del capítulo 1, es necesario modelar el flujo de una gota cuando esta se rompe o coalesce. Para ello es necesario tomar en cuenta que el material de esta gota es un fluido viscoelástico. En esta sección se presenta como se modela el flujo de una gota, y como a través de la medición de la

relajación de esfuerzos considerando el modelo de Maxwell se miden las variables involucradas en el flujo.

2.2.1 Modelo de Maxwell

La combinación en serie de un elemento elástico y un elemento viscoso es llamado modelo de Maxwell. En la figura 2.1 se ilustra los equivalentes mecánicos que lo componen junto con la ecuación que gobierna el comportamiento de cada elemento.

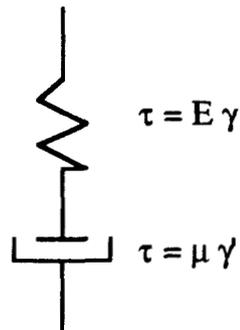


Figura 2.1: Modelo de Maxwell

donde E es el módulo de elasticidad, τ es esfuerzo, γ es la deformación y μ es la viscosidad. Como los elementos están en serie, el esfuerzo a través de cada elemento será común a ambos; la deformación total y la velocidad de deformación será la suma de las deformaciones y las velocidades de deformación de cada elemento. Para obtener la ecuación reológica para el modelo de Maxwell, simplemente se suman las velocidades de deformación:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{E} \dot{\tau} + \frac{1}{\mu} \tau \quad (2.16)$$

La ecuación anterior se puede reescribir como sigue:

$$\dot{\tau} = E \dot{\gamma} - \frac{1}{\lambda} \tau \quad (2.17)$$

donde $\lambda = \mu / E$ es el tiempo de respuesta del modelo (véase sección anterior).

El tiempo de respuesta del modelo de Maxwell para las condiciones de relajación es obtenido observando que cuando γ' es cero después de tener un valor $\gamma(0)$ distinto de cero (inicial), la ecuación 2.17 se integra como:

$$\frac{\tau}{\tau(0)} = \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (2.18)$$

donde $\tau(0)$ es el esfuerzo original necesario para mantener la deformación inicial constante. La gráfica semilogarítmica de τ como función del tiempo t debe ser lineal en el caso en que el sistema tenga un relajamiento de acuerdo al modelo de Maxwell (figura 2.2), siendo la pendiente el inverso del tiempo característico del sistema.

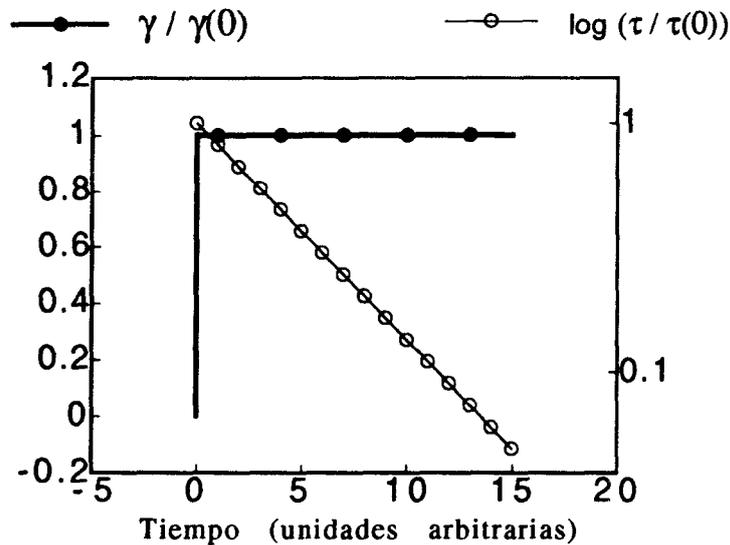


Figura 2.2: Respuesta del modelo de Maxwell a una deformación súbita ($\gamma(0) < > 0$) ecuación 2.18.

2.2.2 Modelación del flujo unidimensional en gotas

La modelación del flujo de una gota bajo un campo turbulento es un problema complejo que, sin embargo, puede resolverse de manera aproximada. En primer lugar, se considera que el flujo de la gota sometida a una deformación súbita es similar a la que tendría el fluido contenido entre dos placas sometido a un esfuerzo cortante. Para modelar esto es necesario tener en cuenta la ecuación de movimiento considerando que la velocidad v_y y v_z son cero (con la posición de los ejes cartesianos en forma normal), que el único esfuerzo presente es el esfuerzo cortante τ_{yx} , y que la velocidad v_x es una función de 'y'. Con estas consideraciones la ecuación de movimiento queda:

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \quad (2.19)$$

donde p es la presión y t el tiempo, y considerando que la ecuación de Maxwell (Bird et. al. 1987) para el caso unidimensional es:

$$\tau_{yx} + \lambda \frac{D \tau_{yx}}{D t} = -\mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \quad (2.20)$$

donde λ es el tiempo característico del fluido y se define como el cociente de μ/G , donde μ es la viscosidad y G es el módulo de rigidez cortante. El valor de G es proporcional al valor de E mediante una constante (Bisplinghoff 1965). Obteniendo la derivada parcial de la ecuación 2.20 con respecto a 'y':

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \lambda \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial t} \right) = -\mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) \quad (2.21)$$

Ahora se deriva parcialmente la ecuación 2.19 con respecto a 't' tenemos:

$$\rho \frac{\partial^2 v_x}{\partial t^2} = - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \quad (2.22)$$

despejando las derivadas parciales de τ_{yx} con respecto a 'y' y a 't' de las ecuaciones 2.21 y 2.22, igualándolas y despejando la parcial de τ_{yx} con respecto a 'y' tenemos (dado que p no varía con 't'):

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = - \frac{dp}{dx} + \lambda \rho \frac{\partial^2 v_x}{\partial t^2} \quad (2.23)$$

y sustituyendo en la ecuación de movimiento 2.19 tenemos:

$$\lambda \frac{\partial^2 v_x}{\partial t^2} + \frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.24)$$

que es la ecuación que describe la velocidad unidimensional de flujo en las condiciones dadas. En la ecuación anterior, el gradiente de presión puede ser sustituido por cualquier otro gradiente de fuerza. El parámetro λ es el mismo de la sección 2.2.1, por lo que los resultados obtenidos con un experimento de relajación de esfuerzos (γ' constante) son aplicables a la ecuación 2.24.

2.3 Sistema Experimental

La polimerización del estireno se llevó a cabo en una ampollita de cristal delgado, a las mismas condiciones de temperatura y cantidad de iniciador reportadas en el trabajo de Konno et. al. (1982) (quienes trabajaron tomando muestras directamente en una suspensión), es decir, concentración de iniciador (AIBN) de 0.05 M, y a 70 +/- 0.1 C como temperatura de reacción, mantenida con un baño de temperatura Haake modelo D8. Cada ampollita contiene 2.5 mL de muestra. A tiempos regulares se retiran tres ampollitas, se sumergen en nitrógeno líquido para detener la reacción, y posteriormente se almacenan en un refrigerador. Dos de ellas sirven para mediciones reológicas y la restante para determinar la conversión gravimétricamente, disolviendo la muestra a analizar en tolueno, y

adicionando esta mezcla gota a gota a una solución de metanol, en donde se precipita el polímero. Posteriormente la masa de polímero es filtrada, secada y pesada, y al compararse con la masa del monómero antes de la reacción, se tiene la conversión.

Las mediciones reológicas se realizaron en un reómetro Bohlin-Vor, donde se llevaron a cabo experimentos de viscosidad. Las geometrías empleadas varían de acuerdo a la viscosidad de la muestra. Así, para el estireno puro se utilizó cilindros concéntricos con un radio interno de 15 mm y un radio externo de 25 mm, para las muestras desde 48 hasta 360 minutos se usaron cilindros concéntricos de un radio interno de 14 mm y un radio externo de 15 mm, y para 384 minutos es la geometría cono y plato con un radio del cono de 30 mm a un ángulo de 5° . La medición de la viscosidad se realizó con un barrido de frecuencias de 0.05 a 125 rad/s, y tomando el valor de la viscosidad como el límite a velocidad de corte cero.

Las medidas de viscosidad para cada tiempo se llevaron a cabo para 4 temperaturas: 15, 25, 40 y 70 C. Para disminuir problemas de evaporación de monómero de la mezcla monómero-polímero se utilizó una trampa de solvente saturada de monómero, lo que permite trabajar con una atmósfera saturada de estireno cerca de la muestra a analizar. Para evaluar la efectividad de esa trampa, se repitió dos veces el barrido de frecuencias, sin observar variación entre los valores de la viscosidad a corte cero.

Las mediciones de relajación de esfuerzos se hicieron imponiendo una deformación constante, y observando la relajación de esfuerzos. Estas mediciones se realizaron a 25 C.

2.4 Resultados

Mediciones de viscosidad

El comportamiento de los datos de conversión es lineal con el tiempo de reacción (véase figura 2.3). Los datos obtenidos concuerdan con los reportados por Konno et. al. que determinó la conversión de una polimerización en suspensión bajo la misma condición de temperatura de reacción y concentración de iniciador, con lo que aseguramos el poder comparar ambos experimentos.

El ajuste de los parámetros de la ecuación (2.14) se hizo con una paquetería comercial (Kaleida Graphics para Macintosh), utilizando para el ajuste el criterio de varianza mínima. Los resultados de estos ajustes se muestran en las figuras 2.4 a 2.7. El ajuste se realizó pidiendo al programa que la variable C (ecuación 2.14) fuera constante para los cuatro juegos de datos, y μ_0 , A y b fueron libres, como metodología de aproximación a los resultados. Las gráficas de A contra $(T-T_g)^2$, b contra $(T-T_g)$ y μ_0 contra T se muestran en las figuras 2.8, 2.9 y 2.10.

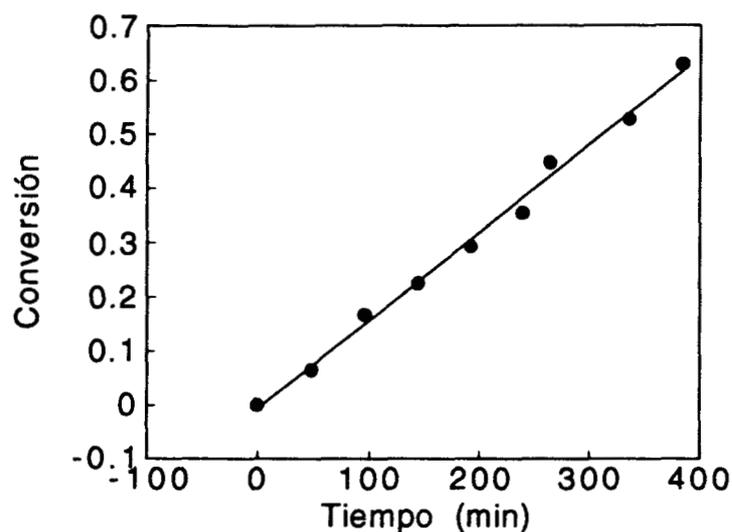


Figura 2.3: Datos de conversión contra tiempo.

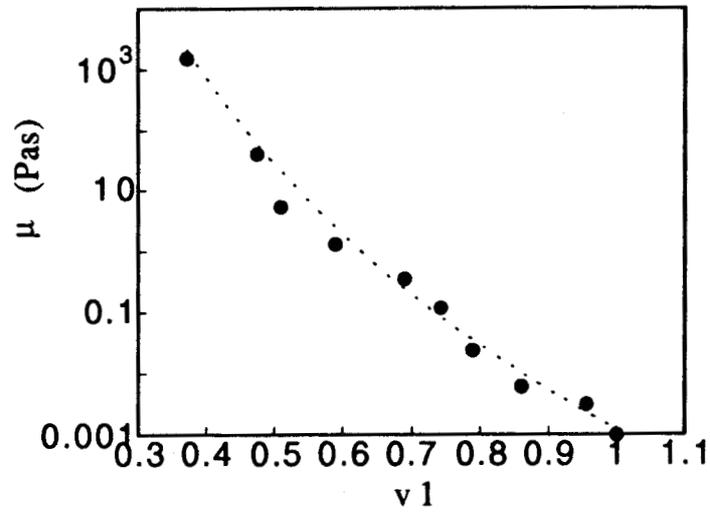


Figura 2.4: Ajuste de la ecuación 2.14 a los datos de viscosidad a 15 C

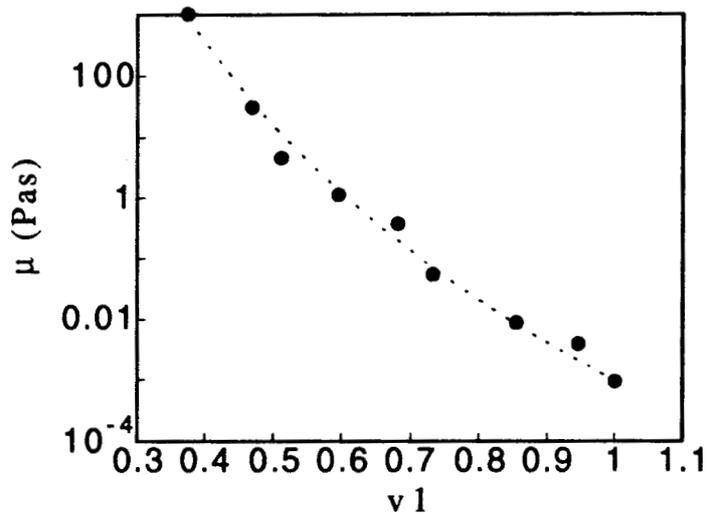


Figura 2.5: Ajuste de la ecuación 2.14 a los datos de viscosidad a 25 C

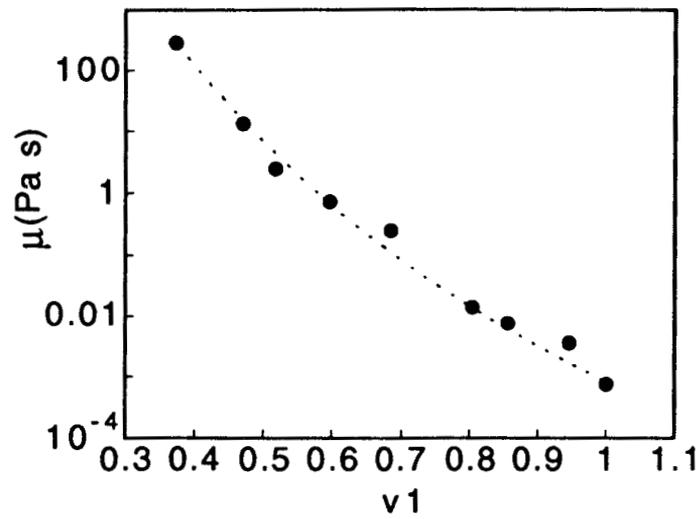


Figura 2.6: Ajuste de la ecuación 2.14 a los datos de viscosidad a 40 C

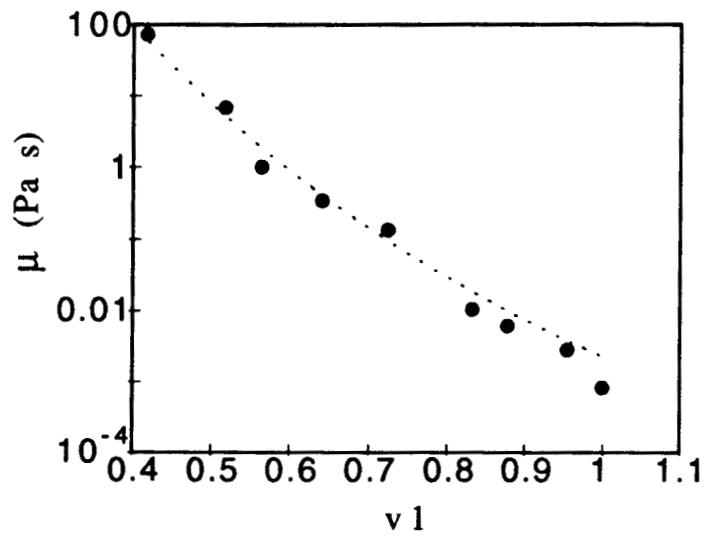


Figura 2.7: Ajuste de la ecuación 2.14 a los datos de viscosidad a 70 C

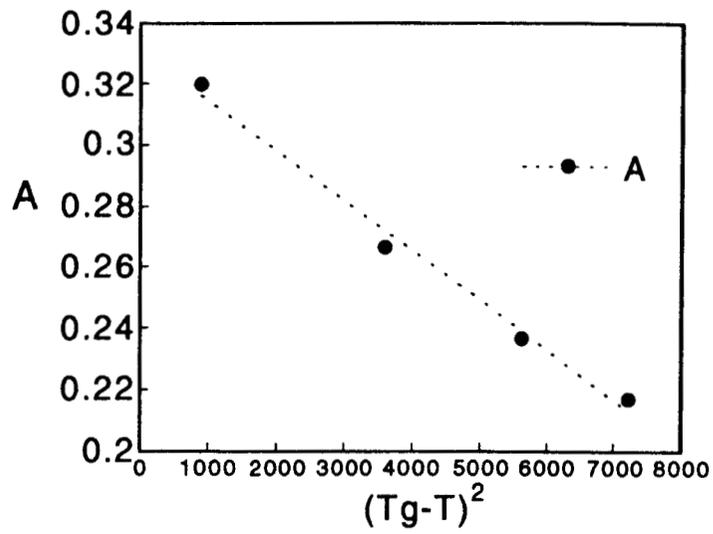


Figura 2.8: Ajuste de A (eq. 2.14) con $(T_g - T)^2$

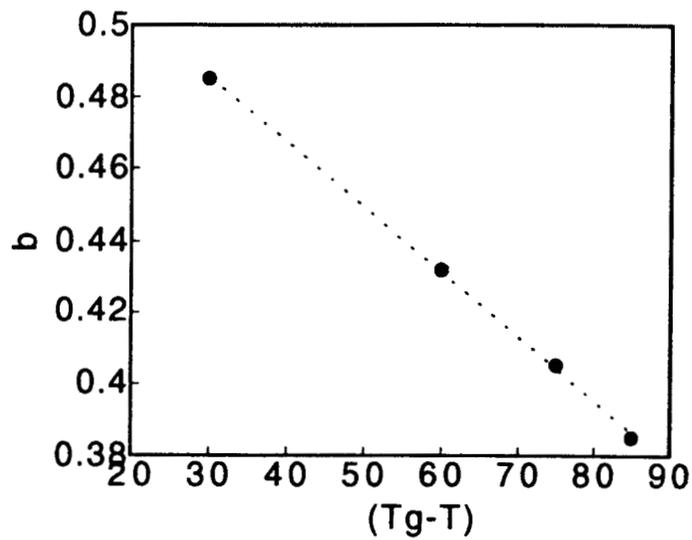


Figura 2.9: Ajuste de b (eq 2.14) con $(T_g - T)$.

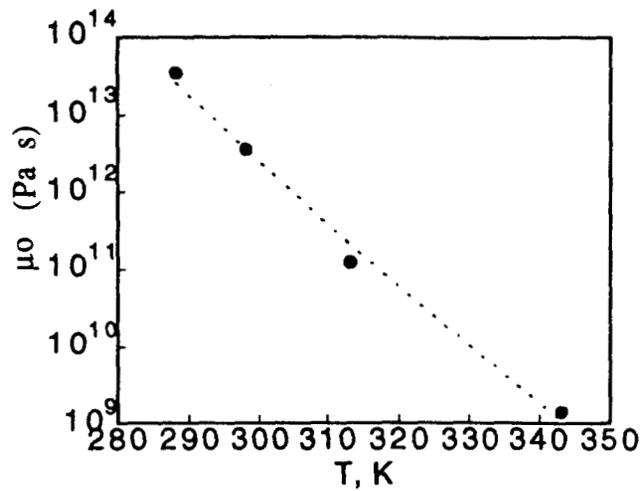


Figura 2.10: Ajuste de μ_0 (eq. 2.14) con la temperatura.

Mediciones de relajación

Las mediciones de relajación se realizaron únicamente con muestras para las que el valor del esfuerzo en la geometría cono y plato es apreciable. No fue posible medir relajación en el Couette pues la inercia de la geometría enmascaraba la relajación. En la figura 2.11 se presenta una curva de relajación para 38.7 % de conversión.

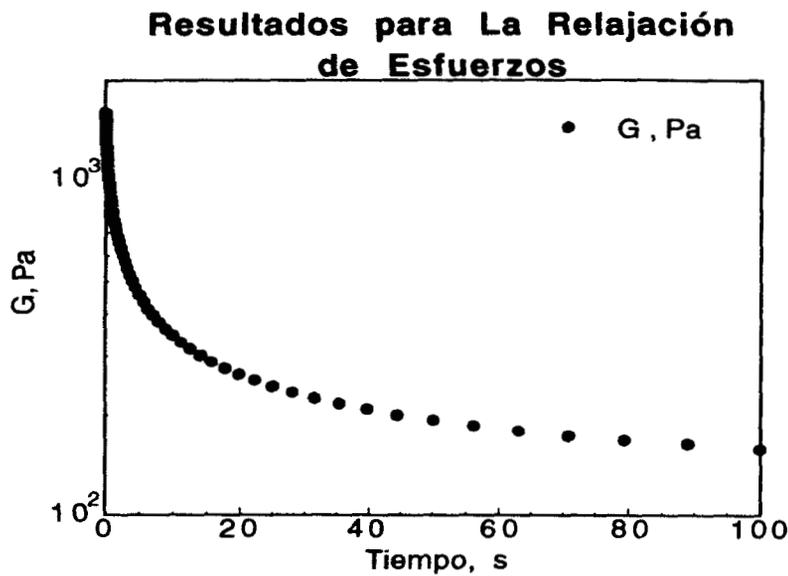


Figura 2.11: Relajación de esfuerzos para una conversión de 38.7 %

2.5 Análisis

Los ajustes de las constantes con la temperatura se ajustan a las funcionalidades propuestas en la sección 2.1.1, en la parte en la que se presentaron las ecuaciones de volumen libre. Estos resultados presentan el mismo orden de magnitud que aquellos reportados para el sistema metil-metacrilato (Alvarez et. al., 1990). Dichos resultados fueron obtenidos usando la teoría de volumen libre mostrada en este trabajo, pero ajustando valores cinéticos de la literatura. La única diferencia es que el valor de b que mejor ajusta sus datos es constante, mientras que el valor reportado aquí varía con la temperatura. Este resultado tiene sentido si observamos las ecuaciones 2.9 y 2.10, en las que se observa que la variable b es lineal con el término $f(0,t)$, mientras que A es proporcional al cuadrado de ese factor, hecho que concuerda con los resultados.

En la figura 2.11 se observa que el relajamiento de esfuerzos a deformación constante no obedece el modelo de Maxwell; sin embargo, al examinar el comportamiento del sistema a tiempos más cortos (figura 2.12) se observa que el comportamiento es lineal, tal y como se espera cuando el sistema obedece el modelo de Maxwell. Es decir, para un intervalo de tiempo similar al que se tiene cuando un remolino deforma una gota (0.02 s para gotas de 0.1 mm, Coualoglou y Tavlarides 1977) es posible hablar de una relajación de esfuerzos simple. En la figura 2.13 se tiene una conversión de 0.37, pero con diferentes amplitudes de deformación (3.28% y 8.28%). El tiempo característico de relajación es distinto en ambos experimentos, lo que indica que la relajación de esfuerzos depende de la deformación. Sin embargo considerando el marco conceptual de esta tesis, notamos que, en primer lugar, el tipo de deformaciones aquí estudiadas (que son aproximadamente 300 % diferentes) no se dan en el sistema estudiado, en el que las deformaciones importantes para la ruptura de una gota son las que tienen un tamaño similar a ella, pues mayores sólo la desplazan, mientras menores únicamente la harían vibrar.

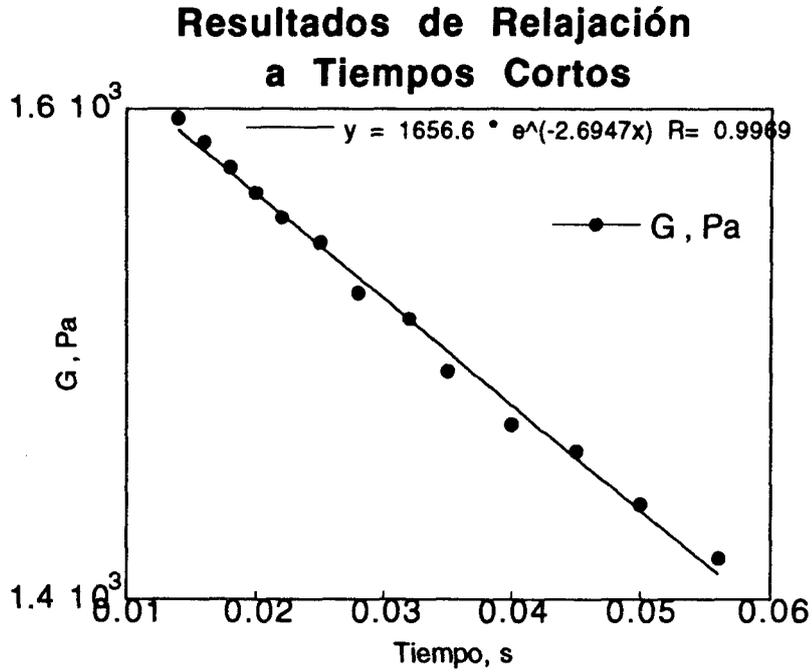


Figura 2.12: Relajación para conversión del 38.7 % con tiempos cortos.

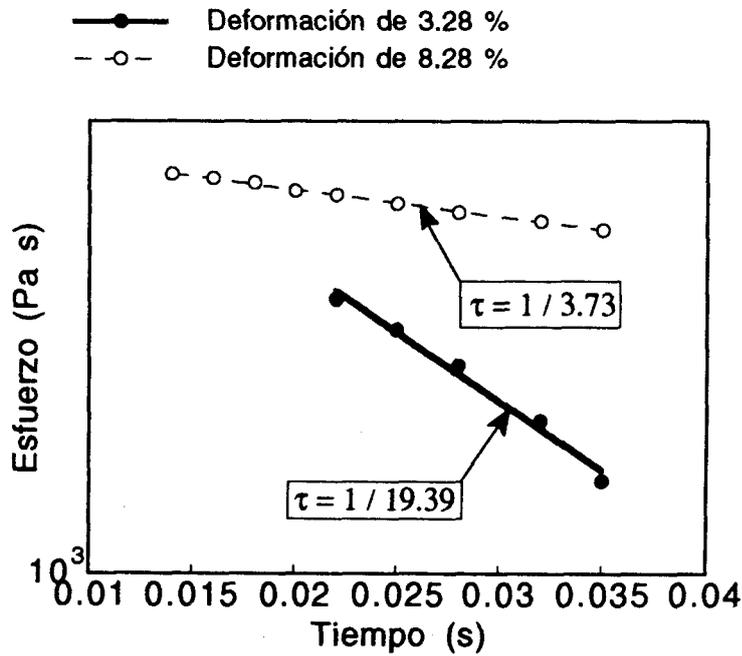


Figura 2.13: Relajación para una conversión del 37% para diferentes amplitudes.

Para obtener datos sobre la elasticidad de las muestras sería necesario realizar otro tipo de experimentos, diferentes a la relajación de esfuerzos. Dada la naturaleza del fenómeno a estudiar, los experimentos más adecuados podrían ser los de la medición de la relajación a flujo. Para subsanar las limitaciones experimentales que no permiten realizar este tipo de experimentos a bajas conversiones (por la inercia de la geometría) se pueden extrapolar los datos a cero conversión.

2.6 Conclusiones.

De acuerdo al análisis mostrado podemos concluir lo siguiente:

1. Se obtuvieron parámetros de la teoría de volumen libre a partir de datos de viscosidad, que son congruentes con los datos determinados mediante estudios cinéticos del sistema metil-metacrilato. La única diferencia es la variación lineal de uno de los parámetros con la temperatura, a diferencia del valor constante que presenta en los resultados de metil-metacrilato. Sin embargo, el asociar un comportamiento lineal con la temperatura tiene sentido de acuerdo a las ecuaciones de volumen libre mostradas.

2. A los tiempos de interés del fenómeno (del orden de $2 \cdot 10^{-2}$ s) y al tipo de deformación presente en el reactor en suspensión la relajación de esfuerzos se puede modelar con el modelo de Maxwell.

3. Es posible plantear (apéndice 1) las ecuaciones de volumen libre en base a teorías más generales con lo que se encuentran los valores de las constantes del modelo a partir de relaciones fundamentales, que para el sistema estireno-poliestireno no ha sido reportada.

Apéndice 1: Teoría de volumen libre general

Este apéndice tiene como finalidad principal el tratar de obtener los parámetros ajustados con los resultados de viscosidad mediante relaciones fundamentales de la teoría de volumen libre reportados en la literatura. Para ello es necesario dar un enfoque más general a la teoría de volumen libre utilizada. La ecuación utilizada por Fujita et. al. (1960) es una ecuación que se puede deducir de otra teoría presentada por Vrentas y Duda (1977) mediante algunas simplificaciones. Además los parámetros obtenidos mediante las mediciones de viscosidad presentadas no han sido reportados para el sistema estireno-poliestireno. En esta dirección han trabajado Zielinsky y Duda (1992).

Teoría

Vrentas y Duda (1977) propusieron que la difusión de una molécula de solvente en un polímero puede ser descrita en una solución semiconcentrada de polímero en solvente mediante la siguiente ecuación:

$$D = D^* \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma(\omega_1 V_1^* + \omega_2 \xi V_2^*)}{V_{FH}}\right) \quad (A1)$$

donde D^* es una constante ajustable, E_a es la energía de activación de la molécula difusora, R es la constante de los gases, T es la temperatura, γ es un factor de traslape cuyo valor está entre 1/2 y 1, V^* es el volumen crítico de las especies a 0 K, V_{FH} es el volumen libre promedio disponible para difusión en el sistema, ξ es la razón de volumen libre crítico de solvente a el volumen de la unidad polimérica "saltante", ω es la fracción masa y los números 1 y 2 como subscritos se refieren a solvente y polímero, respectivamente. La contribución de E_a es considerada muy pequeña (Pickup y Blum 1989) y es cero incluso a temperaturas cercanas menores que la temperatura de transición vítrea (T_g). A partir de este modelo se

puede obtener el modelo propuesto por Fujita, considerando las condiciones específicas propuestas por Vrentas y Duda (1977) . Ellos obtienen una ecuación de la forma:

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{B_d \beta \omega_1}{f_2^2 + \beta \omega_1 f_2} \quad (\text{A2})$$

que es idéntica a la ecuación propuesta por Fujita et. al.(1960). En esta ecuación tenemos las siguientes equivalencias:

$$B_d = \frac{\gamma V_1^0}{V_2^0} \quad (\text{A3})$$

y

$$\beta = f_1 - f_2 \quad (\text{A4})$$

donde f_1 y f_2 están definidos como:

$$f_1 = \frac{V_{FH}(1)}{V_1^0} \quad (\text{A5})$$

$$f_2 = \frac{V_{FH}(0)}{V_2^0}$$

con $V_{FH}(0)$ como el volumen libre promedio cuando la concentración de solvente es cero, y $V_{FH}(1)$ es el volumen libre promedio para polímero puro. Con V_{FH}/g definido como (Vrentas et. al., 1985):

$$\frac{V_{FH}}{\gamma} = \frac{K_{11}}{\gamma} \omega_1 (K_{21} + T - T_{g1}) + \frac{K_{12}}{\gamma} \omega_2 (K_{22} + T - T_{g2}) \quad (\text{A6})$$

y

$$V_1^* = V_1^0 ; V_2^* = V_2^0 \quad (A7)$$

donde V_i^0 es el volumen específico para los componentes i puros, T_{g1} y T_{g2} son las temperaturas de transición vítrea de monómero y polímero, respectivamente, K_{11} , K_{21} , K_{12} y K_{22} son constantes.

La ecuación usada por Chiu et. al. (1983) puede ser obtenida dividiendo la ecuación A2 por $B_d \beta$

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{\omega_1}{\frac{f_2^2}{B_d \beta} + \frac{f_2}{B_d} \omega_1} = \frac{\omega_1}{A(T) + b(T) \omega_1} \quad (A8)$$

La relación entre difusividad y viscosidad fue estudiada por Fujita et. al. (1960), y está dada por la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{\mu}{\mu_0} = - \frac{\beta \omega_1}{f_2^2 + f_2 \beta \omega_1} \quad (A9)$$

y, comparando con la ecuación A2, tenemos:

$$\log \frac{D}{D_0} = - B_d \log \frac{\mu}{\mu_0} \quad (A10)$$

o por comparación con la ecuación A8, la ecuación A10 se escribe de la siguiente manera:

$$\log \frac{\mu}{\mu_0} = - \frac{2.303 \omega_1 \frac{1}{B_d}}{A(T) + b(T) \omega_1} \quad (A11)$$

Puede observarse, dentro de este esquema, que el valor de $A(T)$ y $b(T)$ en el modelo de Chiu et. al. son proporcionales al factor f_2 en el

modelo de Vrentas y Duda (1977). Con este análisis se puede encontrar una limitación en la ecuación de Chiu. De las ecuaciones A5 y A6, se puede observar que el valor de f_2 es menor que cero para temperaturas menores que $(T_{g2}-K_{22})$. El valor asignado usualmente para f_2 en estos casos es cero, debido a que no tiene sentido tener un incremento negativo en el volumen libre por la adición de material (no se podría esperar una remoción de volumen libre (Pickup y Blum, 1989)). Esto nos lleva a limitaciones en la aplicación de la ecuación de Chiu et. al. al sistema estireno-poliestireno. Para nuestro sistema, la ecuación de Fujita et. al. no funciona para temperaturas menores de aproximadamente 327 K (valor estimado con los parámetros de volumen libre del sistema tolueno-poliestireno). Es necesario escribir una ecuación que no tenga esas limitaciones.

Para hacerlo, y siguiendo a Vrentas y Duda (1977) y Fujita et. al. (1960), tenemos:

$$D = D^* \exp\left(-\frac{2.303 B_d}{f(\omega_1, T)}\right) = D^* \exp\left(-\frac{2.303}{f(\omega_1, T)}\right)^{B_d} \quad (A12)$$

y siguiendo a Doolittle (Fujita et. al. 1960) es posible escribir:

$$\mu = \mu^* \exp\left(\frac{2.303}{f(\omega_1, T)}\right) \quad (A13)$$

con $f(\omega_1, T)$ definida como:

$$f(\omega_1, T) = f_2 + \beta \omega_1 = f_2 + (f_1 - f_2) \omega_1 \quad (A14)$$

y

$$B_d = f_1 - f_2 \quad (A15)$$

donde la correlación para viscosidad a temperatura menor que $(T_{g2}-K_{22})$ toma la forma:

$$\mu = \mu^* \exp\left(\frac{2.303}{f_1 \omega_1}\right) \quad (\text{A } 16)$$

que tiene sólo dos parámetros ajustables, μ^* y f_1 . Con los valores reportados en la literatura para un sistema similar (tolueno-poliestireno) es posible calcular un valor para f_1 para compararlo con el ajuste a los datos experimentales. El valor de μ^* es constante con T (Pickup y Blum 1989).

Resultados

Las gráficas de los resultados de viscosidad contra fracción volumen de monómero se presentan en las figuras de la 1 a la 4, para diferentes temperaturas. La línea mostrada en esas curvas representa el ajuste de la ecuación A 16. El valor de μ^* fue tomado constante, y fue calculado optimizando los datos a 15 C (2.67×10^{-5} Pa s). En la figura 5 se representan los valores de f_1 como función de la temperatura, donde f_1 tiene un comportamiento lineal aunque a 70 C la contribución al volumen libre por parte de f_2 no es cero.

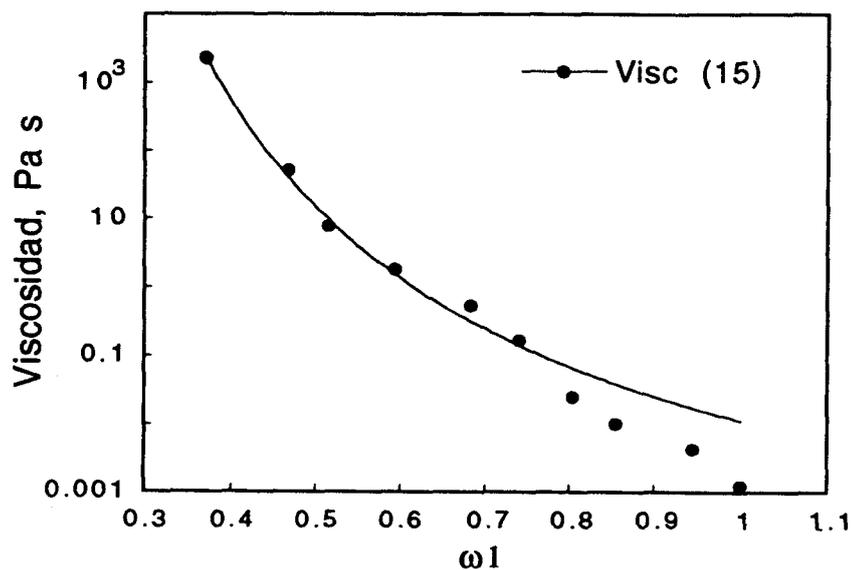


Figura 1: Ajuste de la ecuación A16 a 15 C

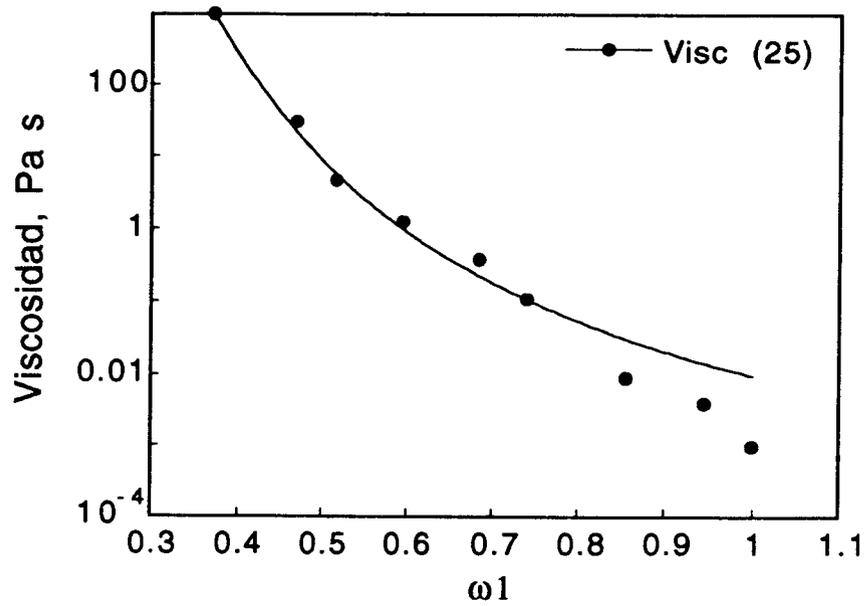


Figura 2: Ajuste de la viscosidad a 25 C

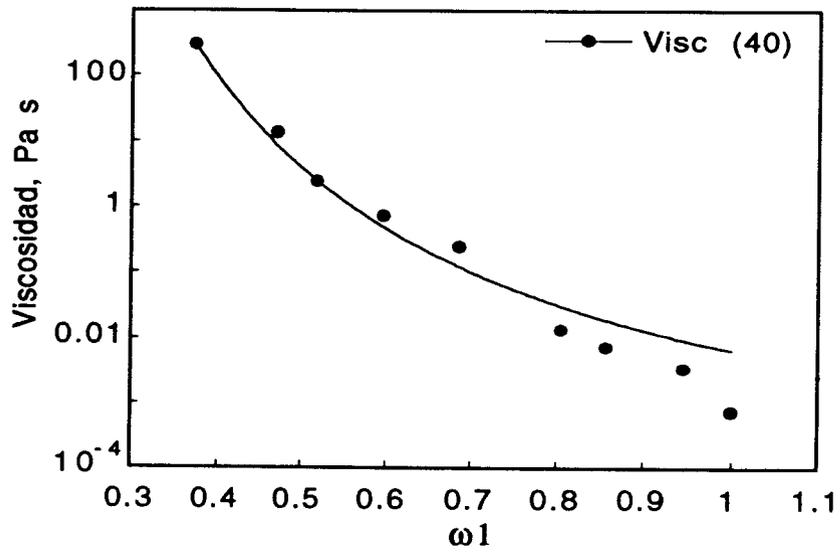


Figura 3: Ajuste de la ecuación A16 a 40 C

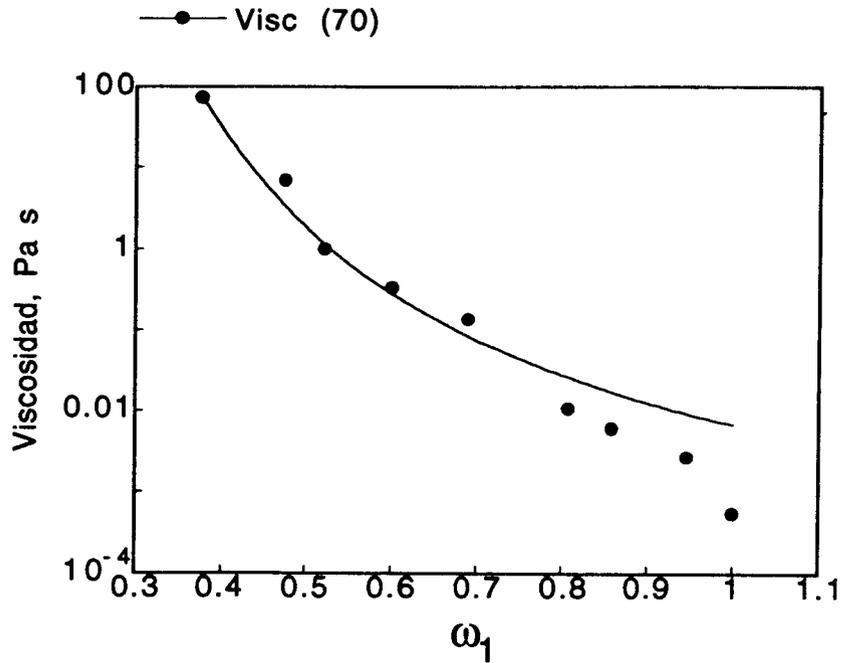


Figura 4: Ajuste de la viscosidad a 70 C

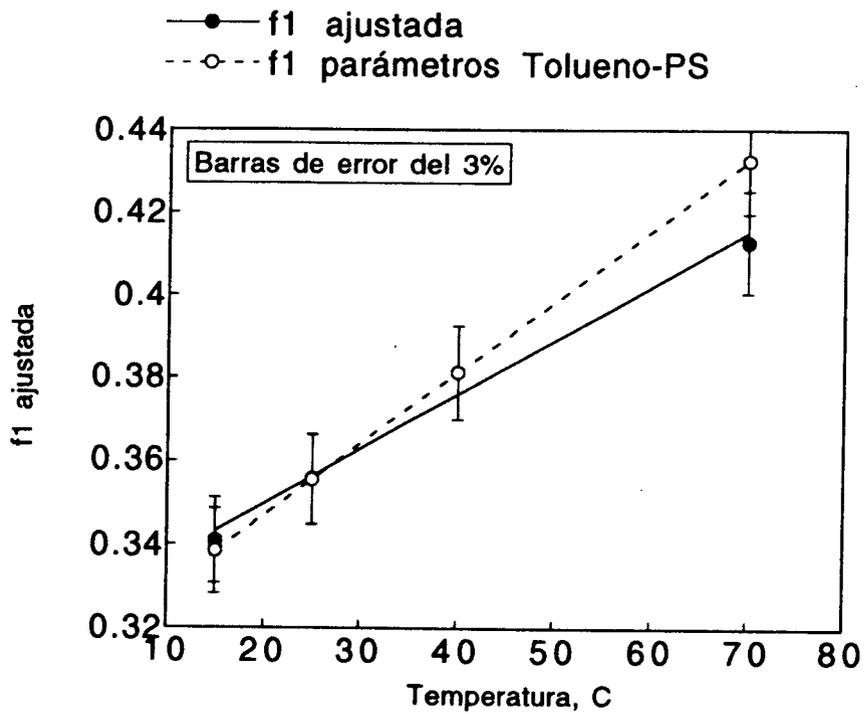


Figura 5: Comparación entre f_1 obtenida del ajuste de la ecuación A16 para varias temperaturas y los valores estimados para el sistema tolueno-poliestireno

Discusión

Como se mencionó anteriormente en este capítulo, existen dos regiones principales para el uso de teorías de volumen libre: una, cuando las moléculas de polímero no se han tocado y, por lo tanto, no interaccionan, descrita por la teoría de Paul, donde la probabilidad de 'regreso' al lugar donde procede la molécula de monómero es alta, y otra región donde las cadenas de polímero empiezan a interaccionar, y es descrita por el modelo general de Vrentas y Duda (1977). En nuestros resultados vemos que hay un buen ajuste hasta una cierta fracción de monómero, después de la cual el ajuste 'suelta' los datos. Esto es, de cierta forma, esperado, pues la teoría usada no ajusta bien dicha región donde hay una viscosidad menor (una difusividad mayor) que la esperada. Además este comportamiento es muy similar al comportamiento mostrado en el trabajo de Zielinsky y Duda (1992), cuyo ajuste de la teoría de volumen libre para datos de difusión para el sistema tolueno-poliestireno se aleja de los datos a una fracción de solvente cercana a 0.7, igual que los resultados aquí presentes. En cuanto al comportamiento de f_1 , es lineal de acuerdo a lo esperado por la teoría (figura 5). Cabe mencionar que los valores mostrados de f_1 tienen una diferencia de menos del 3 % de los valores para el sistema tolueno-poliestireno, reportados en la literatura (Vrentas et. al. 1985) (figura 5).

Para establecer una comparación con resultados experimentales reportados en la literatura (Pickup y Blum 1989), de los resultados de viscosidad obtenidos anteriormente es posible estimar valores para la difusividad. De las ecuaciones anteriores es posible obtener la siguiente expresión:

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{\mu_0}{\mu} \right)^{B_d} \quad (\text{A } 17)$$

donde el subíndice 0 se refiere a los valores máximos. La gráfica de los datos de difusión relativa obtenidos utilizando la ecuación A17 se presentan en la figura 6.

Existen varios modelos microscópicos para modelar el comportamiento de un solvente en soluciones poliméricas. Uno de estos modelos considera el movimiento de una molécula de monómero en una celda cúbica con una cierta tortuosidad, de modo simplificado, la siguiente expresión (Pickup y Blum 1989):

$$\frac{D}{D_0} = \frac{(1 - \omega_2)^2}{(1 + \omega_2)^2} \quad (\text{A } 18)$$

donde ω_2 es la fracción de polímero.

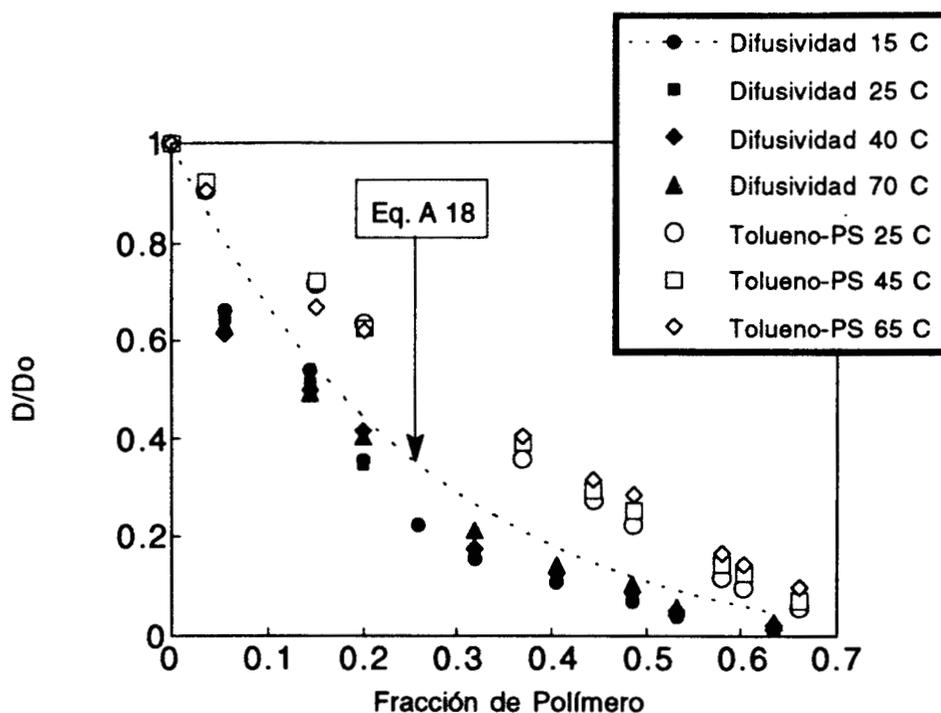


Figura 6: Datos de difusión relativa obtenidos mediante la ecuación A 17 y los reportados para el sistema Tolueno-Poliestireno. La línea punteada es el ajuste de la ecuación de Mackie y Meares, que es la A 18.

En la figura 6 también se muestran los resultados de la difusividad relativa para el sistema tolueno-poliestireno. La concordancia entre ambos resultados es buena, y el ajuste de la ecuación A18 es buena también para ambos resultados.

Apéndice B: Descripción del aparato de medición

El equipo utilizado en la medición de la reología del estireno durante su polimerización en masa fue un equipo BOHLIN-VOR (Viscosidad-Oscilación-Relajación), que es un viscosímetro rotacional comercial. Aunque el equipo se introdujo al mercado en 1983, se ha seguido mejorando a la fecha. El equipo es ahora controlado por una computadora PC.

En el equipo se usan dos motores, uno para mantener la rotación constante, y otro para controlar las oscilaciones en los estudios dinámicos. La operación consiste en el movimiento de la base de la geometría donde se encuentra la muestra (cilindro exterior cuando se usa geometría Couette, el plato cuando se tiene geometría de cono y plato), que mantiene una rotación controlada, mientras en la parte superior de la geometría se registra el torque producida por la rotación mediante una barra de torsión, que está sostenida en un colchón de aire, para evitar rozamientos y garantizar las mediciones.

El control de la temperatura está en un intervalo de 5 a 90 C; el control de las velocidades de rotación se puede fijar en el intervalo de 135 E ^{-6} a 135 rad s^{-1} y el intervalo de frecuencias está entre 0.001 a 20 Hz (14 puntos). Las barras de torsión para la medición de el torque pueden tener una sensibilidad desde 19.6E ^{-6} a 24.4E ^{-3} Nm. En un experimento típico, los parámetros de velocidad, el tipo de geometría, la temperatura del experimento y el tipo de barra de torsión son dados como datos a la computadora. Los resultados son mostrados en forma gráfica mientras se van generando.

Otro de los experimentos útiles para estudiar propiedades viscoelásticas es la respuesta a rampas. La relajación de esfuerzos puede llevarse a cabo con un período que puede ser elegido en un intervalo de 1 -22000 s, con un incremento de rampa cuya pendiente de 20 ms a 20 s.

El equipo cuenta con geometrías cono y plato, y con dos geometrías Couette de diferentes diámetros externos. También se cuenta con un horno para hacer estudios en fundidos poliméricos.

Apéndice C: Resultados en forma tabular.

En este apéndice se presentan los resultados de las mediciones de viscosidad y conversión con tiempo de reacción, en las tablas 1 y 2, respectivamente.

Tiempo (min)	Visc 15 C (Pa s)	Visc 25 C (Pa s)	Visc 40 C (Pa s)	Visc 70 C (Pa s)
0.0	0.0012	0.00097	0.00074	0.00056
48.0	0.0042	0.0041	0.0036	0.0029
96.0	0.010	0.0091	0.0076	0.0062
144.0	0.025	0.019	0.014	0.011
192.0	0.16	0.11		
240.0	0.53	0.38	0.24	0.14
264.0	1.3	1.2	0.71	0.34
336.0	7.7	4.7	2.4	0.90
384.0	52.0	30.1	13.3	6.9
432.0	2230.0	997.0	288.6	72.7

Tabla 1: Resultados de viscosidad contra tiempo de reacción.

Tiempo (minutos)	Conversión
48	0.076
96	0.15
114	0.18
192	0.30
240	0.38
264	0.42
336	0.53
384.	0.61
432	0.69

Tabla 2: Resultados de conversión con el tiempo.

CAPITULO 3

Estudio de la interfase estireno-agua-alcohol polivinílico

Resumen

En este capítulo se estudia la modificación de la tensión interfacial del sistema estireno-agua-alcohol polivinílico, para dos diferentes tipos de alcohol, uno de peso molecular entre 13,000 y 23,000, el otro con un peso entre 85,000 y 141,000, a diferentes concentraciones del tensoactivo y a diferentes temperaturas, correlacionando los resultados con una isoterma de Langmuir. Se analiza además la forma de las curvas de tensión interfacial con resultados para el sistema agua-aire.

Como resultado parcial puede mencionarse que el alcohol polivinílico de peso molecular mayor se comporta como un electrólito simple (hidrofílico) en todo el intervalo de temperaturas, desde 25 C hasta 70 C, mientras que el alcohol de peso menor (13,000 a 23,000) se comporta como un tensoactivo con parte hidrofílica e hidrofóbica, desde 40 C a 70 C. Estos comportamientos son referidos al sistema agua-aire mencionado anteriormente.

En el apéndice se presentan tablas con los resultados experimentales.

Introducción

Las modificación de las propiedades interfaciales en un sistema líquido - líquido agitado se ve grandemente afectado por la presencia de agentes tensoactivos se adsorben en la superficie de la fase dispersa. La modificación de la superficie se refleja en la reducción de la tensión interfacial, por lo que puede ser más fácilmente desestabilizada lo que en el contexto de polimerización en suspensión se traduce en el aumento de la velocidad de ruptura.

En la sección 3.1 se presenta en forma de gráfica el comportamiento reportado para el sistema aire-agua con diferentes clases de tensoactivos. También se presenta el modelo de Langmuir, con el que se analizarán los resultados de tensión interfacial. En la sección 3.2 se presenta la descripción de la técnica empleada, que si bien es una técnica bastante vieja (diseñada por Andreas et. al. en 1938), sigue siendo utilizada ha sido analizada en trabajos más recientes (Manning 1976, Girault et. al. 1984). Posteriormente se presentan los resultados de la medición de la tensión interfacial y algunas conclusiones.

3.1 Descripción del comportamiento interfacial

La presencia de tensoactivos en en una de las fases de un sistema tiene un gran efecto en las propiedades de la interfase. Uno de los efectos principales es el cambio en la tensión interfacial.

3.1.1 Comportamiento del sistema agua-aire para varios agentes tensoactivos

La ecuación 3.1 muestra una forma de la ecuación de Gibbs donde se muestra que la pendiente de una gráfica de la tensión interfacial, σ , contra el logaritmo de la concentración de tensoactivo, c_a (o actividad en una solución concentrada no ideal) da el exceso superficial, Γ_2 , del tensoactivo en la interfase:

$$\Gamma_2 = - \frac{c_a}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc_a} \right)_T = - \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln c_a} \right)_T \quad (3.1)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura y Γ_2 representa el número de moles del tensoactivo, subíndice 2, en la interfase por unidad de área de la misma.

La tensión interfacial del sistema aire-agua se comporta, para la presencia de tensoactivos, de una de las tres formas mostradas en la

figura 3.1. (Hiemenz 1977). El tipo de comportamiento, mostrado en las curvas 1 y 3 en la figura 3.1, indican adsorción del tensoactivo puesto que d/dc_a , y por lo tanto $d/d\ln c_a$ son positivas, por lo que Γ_2 debe ser positiva. El caso contrario se tiene para la curva 2, en la que d/dc_a es negativa, lo que muestra una desorción. Cabe notar que la magnitud de esta desorción es menor que la adsorción. Las curvas del tipo 3 sólo se obtienen en los casos en los que los reactivos tienen una gran pureza (Hiemenz 1977).

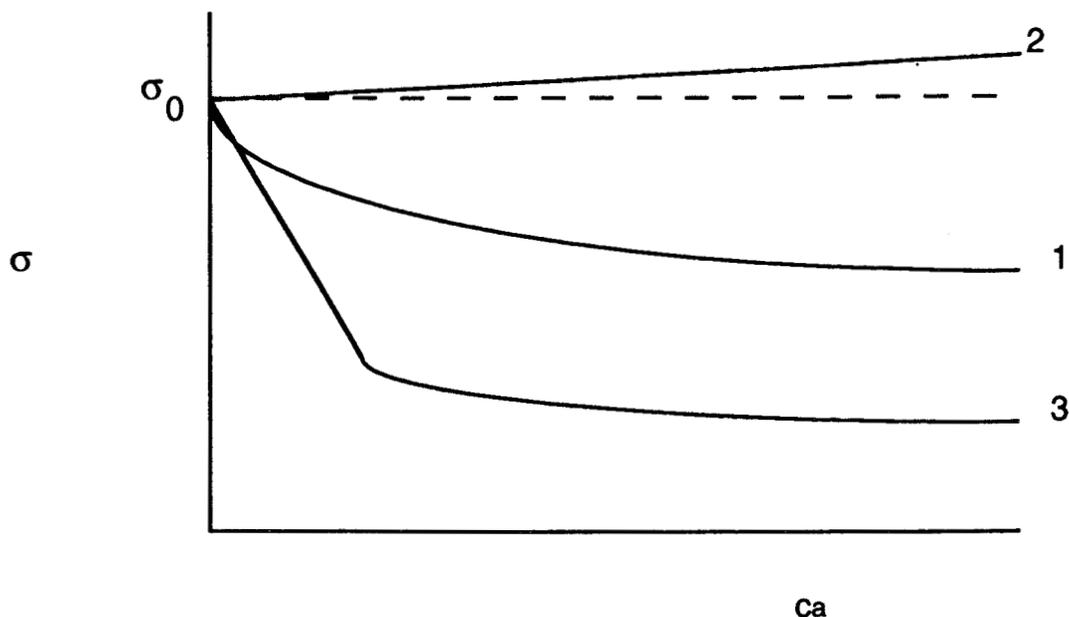


Figura 3.1: Tres tipos de variaciones de σ con c para soluciones acuosas: 1) tensoactivos orgánicos simples (hidrofóbicos), 2) electrólitos simples (hidrofílicos), 3) tensoactivos con parte hidrofílica e hidrofóbica. σ_0 es la tensión inicial.

3.1.2 Descripción de la tensión de la interfase agua-estireno con alcohol polivinílico

La relación entre tensión interfacial y fracción de superficie cubierta por el tensoactivo puede escribirse como (Adamson 1977):

$$\sigma = \sigma_0 - k_\sigma \theta \quad (3.2)$$

donde θ es la cobertura y k_{σ} es una constante. La forma de la cobertura θ puede proponerse de la forma de una isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{k_a c_a}{1 + k_a c_a} \quad (3.3)$$

donde k_a es una constante. Al sustituir 3.3 en 3.2, la ecuación puede ser escrita como:

$$\frac{1}{\sigma_0 - \sigma} = \frac{1}{k_{\sigma}} + \frac{1}{k_{\sigma} k_a} \frac{1}{C_a} \quad (3.4)$$

Las constantes de la ecuación 3.4 se obtendrán mediante la gráfica del inverso de la diferencia de tensión inicial y tensión para una concentración de tensoactivo como función del inverso de esa concentración.

3.2 Técnica experimental para el estudio de la tensión interfacial

Aunque en la literatura es posible encontrar estudios sobre la adsorción de alcohol polivinílico en el sistema poliestireno-agua (van den Boomgaard et. al. 1978; Tadros y Vincent, 1979; Tadros 1990), la aplicabilidad al sistema de polimerización en suspensión no es directa, principalmente por que esos estudios son para látex de poliestireno.

En la siguiente sección examinaremos los métodos de medición de la tensión interfacial. Las descripciones de los métodos dados aquí será breve, pues en la literatura se encuentran descripciones más amplias (Hiemenz, 1977); sólo del método utilizado en este trabajo se darán detalles más amplios.

3.2.1 Técnicas de medición de la tensión interfacial.

Método del Anillo

El método del anillo a sido usado ampliamente en la determinación de la fuerza que ejerce una superficie líquida sobre la superficie de un anillo. La ecuación que represente el fenómeno es:

$$W_{obs} = W_{anillo} + 4pRs$$

donde R es el radio del anillo, W_{obs} es el peso medido y W_{anillo} es el peso del anillo. Sin embargo es necesario trabajar con algunos factores de corrección en este método (Hiemenz 1977).

Métodos que involucran la medición de gotas

En general, las gotas o burbujas tienden hacia una forma esférica debido a que dicha forma tiene un área de contacto mínima en un volumen máximo. Así, una gota de líquido inmerso en otro líquido con densidad similar formará una esfera. Sin embargo, cuando la fuerza de la gravedad y la tensión interfacial son comparables, es posible determinar la tensión mediante la medición de algunas dimensiones de la gota o burbuja.

Los sistemas experimentales para realizar estas mediciones son básicamente dos: el de la suspensión de una gota de una aguja (gota colgante o suspendida) y el de una gota sobre una superficie sólida. En ambos métodos se requiere hacer mediciones de las dimensiones de las gotas para medir la tensión. Para ello se requiere de un sistema óptico que permita medir con suficiente precisión, utilizando además alguna forma de registro, como la fotografía o la filmación. Una discusión muy completa de los métodos que involucran a la medición de gotas se encuentra en el trabajo de (Manning 1976).

3.2.2 Comparación de las Técnicas

Las técnicas de medición anteriormente presentadas tienen una serie de ventajas y desventajas. Sin embargo, el método de la gota suspendida tiene ventajas muy importantes:

1. Las fotografías o el video constituyen registros permanentes de los experimentos.

2. Los experimentos pueden ser llevados a cabo sucesivamente en forma rápida.

3. Se requiere un volumen de muestra pequeño.

4. Se puede hacer un análisis transitorio de la adsorción de los agentes tensoactivos en superficies.

Una de las ventajas específicas del método anterior para este proyecto es que ayuda a optimizar la técnica de análisis de imágenes (descrita en el apéndice de esta tesis) que servirá para el análisis del tamaño de partículas en el reactor por lotes a escala laboratorio utilizado en el capítulo siguiente.

3.3 Detalles de la técnica de la gota suspendida

3.3.1 Teoría

El método de la gota está basado en un equilibrio de fuerzas en una gota suspendida. Dichas fuerzas en equilibrio son, por un lado, la fuerza gravitacional, que atrae a la gota, y, por otro lado, la tensión de la misma, que le impide romperse. En la figura 3.2 podemos observar dicho equilibrio.

La ecuación que describe la curva C_1 de la figura 3.2 es la ecuación de Laplace:

$$\sigma \left(\frac{1}{R_{1P}} + \frac{1}{R_{2P}} \right) = \frac{2\sigma}{b} + gz \Delta\rho \quad (3.5)$$

donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre el líquido 1 y el líquido 2, g es la aceleración de la gravedad, σ es la tensión interfacial entre ambas fases, R_{1P} y R_{2P} son los radios de curvatura principales en el punto P (véase figura 3.2) y b es el radio de curvatura en el ápice.

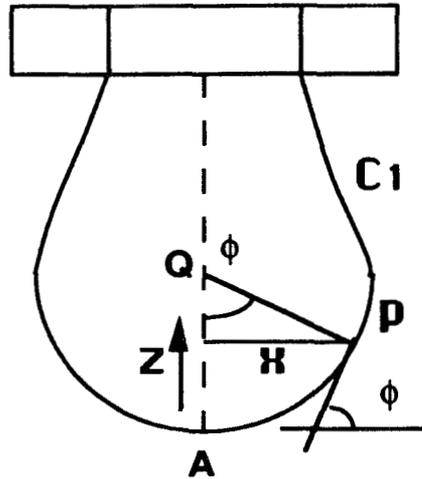


Figura 3.2: Gota Suspendida de una aguja.

En principio, un conocimiento de los radios de curvatura principales en dos puntos de la superficie nos permite evaluar b y σ con la ecuación 3.5. Sin embargo, es posible evaluar σ con cantidades que sean más fácilmente medibles.

Sea R_{1P} el radio de curvatura en el punto P de la curva C_1 y CP_1 la curva que pase por el punto P y sea perpendicular a C_1 . Como la recta PQ es normal a ambas curvas en P, y como Q está en el eje de revolución, P permanece en la curva CP_1 cuando PQ rota sobre el eje AQ. Tenemos que:

$$QP = \frac{x}{\text{sen } \phi} \quad (3.6)$$

es el otro radio de curvatura de la superficie en el punto P = R_{2P} . La ecuación 3.5 se puede escribir como:

$$\sigma \left(\frac{1}{R_{1A}} + \frac{\text{sen } \varphi}{x} \right) = \frac{2\sigma}{b} + gz \Delta\rho \quad (3.7)$$

o

$$\frac{1}{\frac{R_{1A}}{b}} + \frac{\text{sen } \varphi}{\frac{x}{b}} = 2 - \frac{\beta z}{b} \quad (3.8)$$

donde

$$\beta = - \frac{\Delta\rho g b^2}{\sigma} \quad (3.9)$$

Usando la forma estándar de el radio de curvatura en una curva en el plano x-z:

$$R_{1A} = \frac{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad (3.10)$$

y como

$$\text{sen } \varphi = \frac{\tan \varphi}{\left(1 + \tan^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{dz}{dx}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (3.11)$$

tenemos, sustituyendo 3.10 y 3.9 en 3.7:

$$\frac{d^2z}{dx^2} + \frac{dz}{x} + \left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right] = \left(\frac{2}{b} - \beta \frac{z}{b^2} \right) \left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (3.12)$$

La solución de 3.11 nos dará z como función de x conteniendo como parámetros el valor de b y β . Las mediciones de las coordenadas de dos puntos en la periferia de la imagen fotográfica de una gota

suspendida nos permitirá calcular b y β para tal gota. La tensión interfacial podrá ser calculada con la ecuación 3.9.

Sin embargo, Andreas et. al. (1938) utilizaron otro método que evita las dificultades matemáticas de la resolución directa de la ecuación 3.12, modificando la ecuación 3.9 y evaluando empíricamente la función resultante. Ellos definieron una función que depende de la forma de la gota, dada por la ecuación 3.13:

$$S = \frac{d_S}{d_E} \quad (3.13)$$

donde d_E es el diámetro máximo (ecuatorial) de la gota suspendida, y d_S es el diámetro de la gota colgante en el plano seleccionado a una distancia d_E desde el ápice de la gota (figura 3.3).

Las cantidades d_E y d_S pueden ser medidas de un manera directa desde una fotografía del perfil de una gota. Para eliminar la cantidad b de la ecuación 3.9, Andreas et. al. definieron otra función de la forma de la gota:

$$H = -\beta \left(\frac{d_E}{b} \right)^2 \quad (3.14)$$

Sustituyendo la ecuación 3.14 en la 3.9 tenemos:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d_E^2}{H} \quad (3.15)$$

en donde se puede calcular el valor de la tensión si el valor de $1/H$ correspondiente al valor S de la gota colgante en cuestión es conocido. Andreas et. al. evaluaron el valor de $1/H$ correspondiente a un intervalo de valores de S desde 0.700 a 1.00 mediante la determinación de S para gotas de varios tamaños y formas, y calculando $1/H$ de la ecuación 3.15. El sistema utilizado como patrón para determinar la correlación entre $1/H$ y S fue el sistema aire-agua,

cuya tensión, bien conocida, fue tomada como de 72.0 din/cm. La precisión de los valores de $1/H$ dependería de la precisión del valor de tensión, y por la exactitud en que las mediciones fueron hechas. Afortunadamente, desde los valores publicados por Andreas et. al. se han publicado nuevas tablas por lo que ahora se cuenta con bastante información a ese respecto. Las tablas utilizadas en nuestro estudio fueron publicadas por Stauffer para el intervalo 0.30 a 0.66, y por Fordham para el intervalo de 0.66 a 1.00 (Ambwani y Tomlinson, 1979).

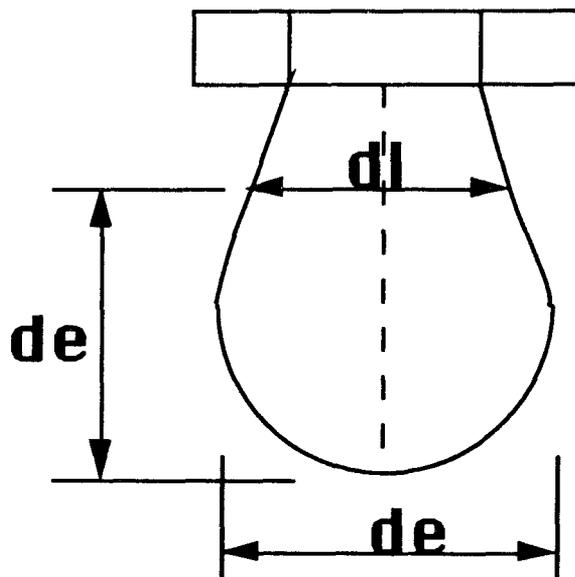


Figura 3.3: Método del plano seleccionado

3.3.2 Descripción del montaje experimental utilizado

Debido a la sencillez de la técnica de medición de gota suspendida esta podría ser adaptada a un laboratorio convencional.

En la figura 3.4 se muestra el esquema experimental utilizado, con las siguientes adaptaciones:

1. En vez de la cámara de acero que se utiliza en los trabajos comunes, se utilizó una celda de cuarzo plana. La jeringa utilizada fue del tipo usado en cromatografía de gases.

2. Se utilizó un equipo de videograbación comercial, y una cámara de video a blanco y negro, donde se adaptó el ocular de un microscopio viajero para aumentar el tamaño de la gota suspendida. El sistema óptico así armado se calibró con el uso de franjas verticales y horizontales para comprobar que no existan deformaciones por el sistema óptico, y con la medición de un objeto de tamaño similar al de las gotas (Ambwani y Tomlinson, 1979).

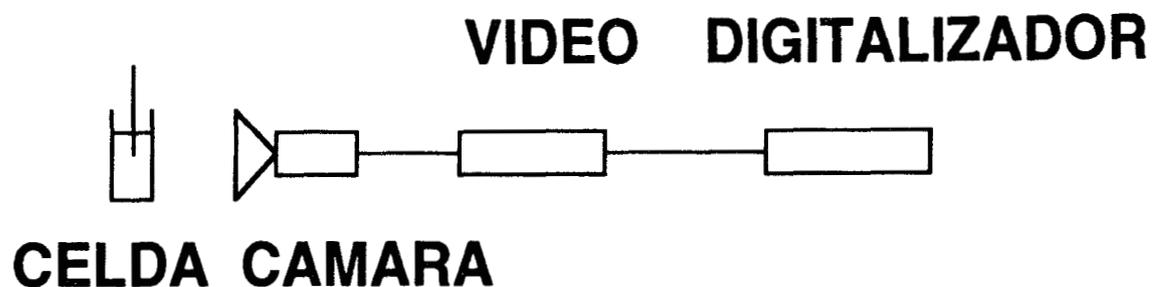


Figura 3.4: Esquema experimental para la medición de tensión interfacial.

El uso de un sistema de videograbación, aunque es más costoso en primera instancia, a la larga resulta más barato y práctico, pues no es necesario revelar placas fotográficas, además de que la video casetera comercial fue adaptada para conectarse a una computadora PC con una tarjeta especial para digitalización de imágenes (véase apéndice de la tesis).

3. El análisis de la imagen capturada en la computadora PC fue realizado en una computadora Macintosh II ci. La transferencia de los datos fue realizada mediante el uso de un programa especial para tal efecto. El uso de otra computadora para hacer el análisis fue motivado por la alta potencialidad de análisis que existe en los programas de este tipo de máquinas.

3.4 Parte experimental

La calibración del sistema óptico se hizo con el uso de un balón metálico de 0.314 mm de diámetro dentro de la celda.

La tensión interfacial fue medida en el intervalo de alcohol polivinílico de 0.1 a 10 g/L (utilizado por Konno et. al.). Las temperaturas a utilizar van desde 25 C a 70 C. Esta última temperatura es la temperatura de polimerización isotérmica en un reactor escala laboratorio.

El estireno utilizado es de grado industrial. El agua utilizada fue desionizada en el sistema Milli-Q Water System. Los alcoholes polivinílicos utilizados fueron de la marca Aldrich, con un peso molecular de 13,000 a 23,000 y de 85,000 a 141,000, con un grado de hidrólisis de 87-89%, elegido de acuerdo al trabajo de Winslow y Matreyec (1956). Los datos del alcohol de alto peso molecular fueron generados en esta tesis, los del alcohol de bajo peso molecular fueron realizados como parte de otro estudio (García y Sánchez, 1993) en los que se utilizó la misma técnica empleada en este trabajo. .

3.5 Resultados

El sistema óptico probó no deformar las rayas verticales y horizontales. Sin embargo el balín mostró una deformación no simétrica, es decir, presente una excentricidad diferente de 1. Esto, sin embargo, fue subsanada definiendo una función de deformación independiente para cada eje del balín, dado que el balín no presenta deformación para rayas verticales y horizontales. Esto es válido pues los pixeles de la computadora no son cuadrados, sino rectangulares (Girault et. al. 1984).

Para comprobar que la técnica utilizada es confiable, primero se evaluaron las tensiones de los sistemas agua-aire y benceno-agua, obteniendo el valor reportado dentro del error experimental de la técnica utilizada (Weast y Astle, 1983). Las mediciones de tensión interfacial tuvieron un error máximo del 10%.

El ajuste de las constantes se realizó con la gráfica de la ecuación 3.4, mostradas en las figuras 3.5 y 3.6, para bajo y alto pesos

moleculares, respectivamente. Al graficar σ como función de ca las gráficas resultantes se muestran en las figuras 3.7 y 3.8 para bajo y alto pesos moleculares, respectivamente.

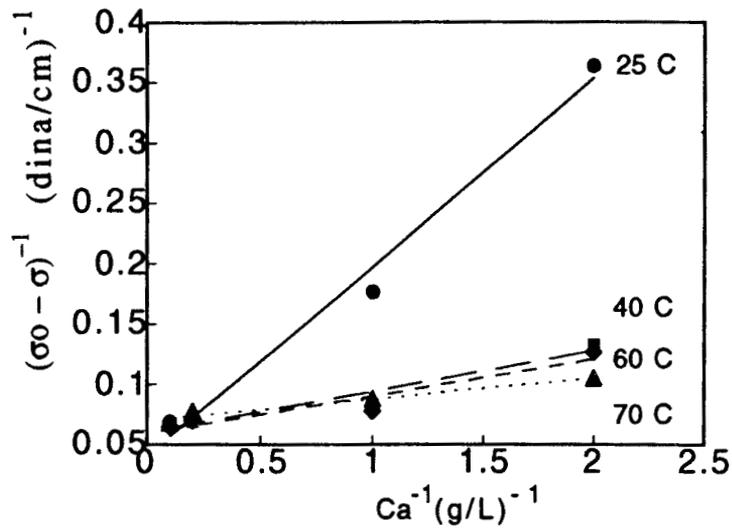


Figura 3.5: Gráfica de la ecuación 3.4 para los resultados con alcohol polivinílico de bajo peso molecular. Las correlaciones son 0.99, 0.97, 0.96 y 0.98 para 25, 40, 60 y 70 C, respectivamente.

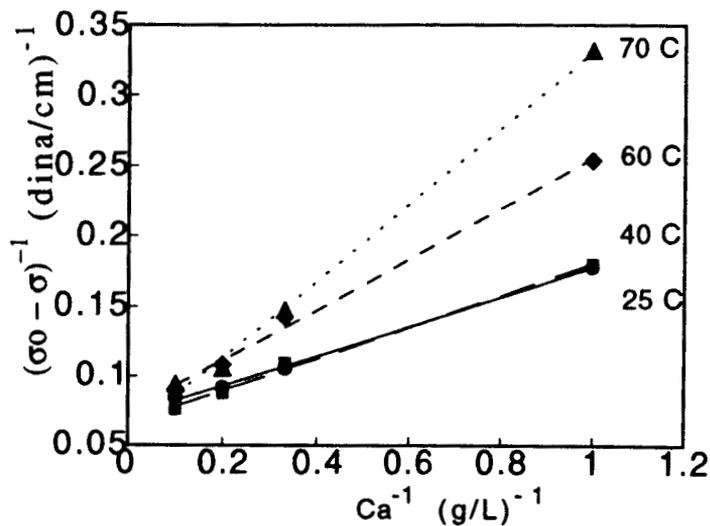


Figura 3.6: Gráfica de la ecuación 3.4 para los resultados con alcohol de alto peso molecular. Las correlaciones para todas las temperaturas son mayores de 0.99.

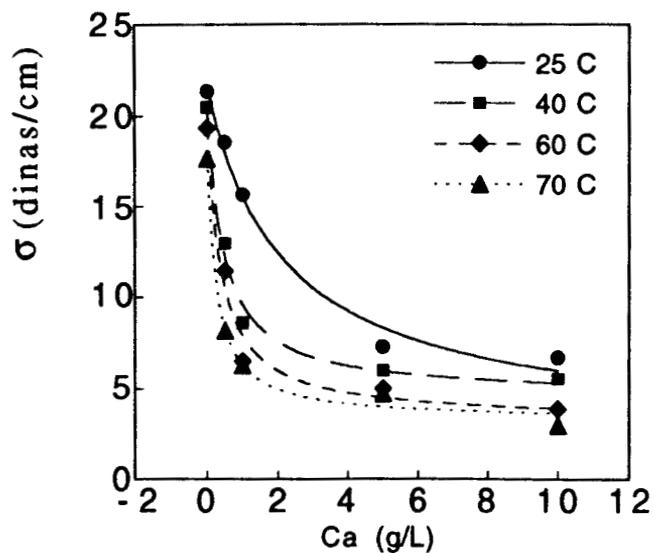


Figura 3.7: Resultados de las mediciones de tensión interfacial para el sistema estireno-agua con alcohol de bajo peso molecular. Las líneas corresponden al ajuste de la ecuación 3.4 de las figuras anteriores.

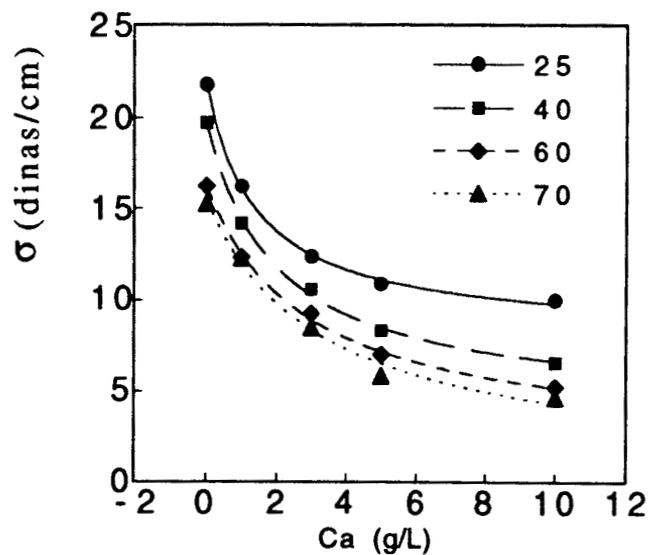


Figura 3.8: Resultados de las mediciones de tensión interfacial para el sistema estireno-agua con alcohol de alto peso molecular. Las líneas corresponden al ajuste de la ecuación 3.4 de las figuras anteriores.

3.6 Análisis de resultados

Al comparar la gráfica de tensión interfacial contra concentración (figuras 3.7 y 3.8) con las curvas mostradas en la figura 3.1 se observa que el comportamiento del alcohol polivinílico de bajo peso molecular es similar al de los tensoactivos con parte hidrofílica e hidrofóbica (tal es su estructura) salvo para el caso de temperatura de 25 C, a diferencia del comportamiento mostrado por el alcohol polivinílico de alto peso molecular, cuyo comportamiento es parecido al que tienen los electrólitos simples (hidrofílicos). Los valores de tensión para una concentración de 0 hasta 2 g/L para ambos tipos de alcohol no difieren en más de 20 %, aproximadamente. Los valores de tensión posteriores a 2 g/L comienzan a separarse gradualmente.

En las gráficas 3.7 y 3.8 se muestra el comportamiento tipo Arrhenius de las constantes de la ecuación 3.4.

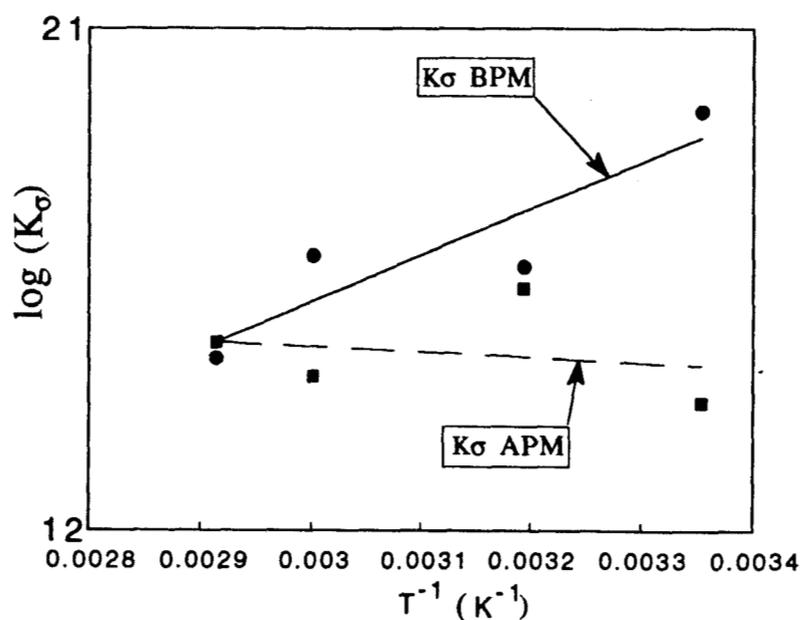


Figura 3.9: Gráfica del log $K\sigma$ contra el inverso de la temperatura. BPM y APM es bajo peso molecular y alto peso molecular, respectivamente.

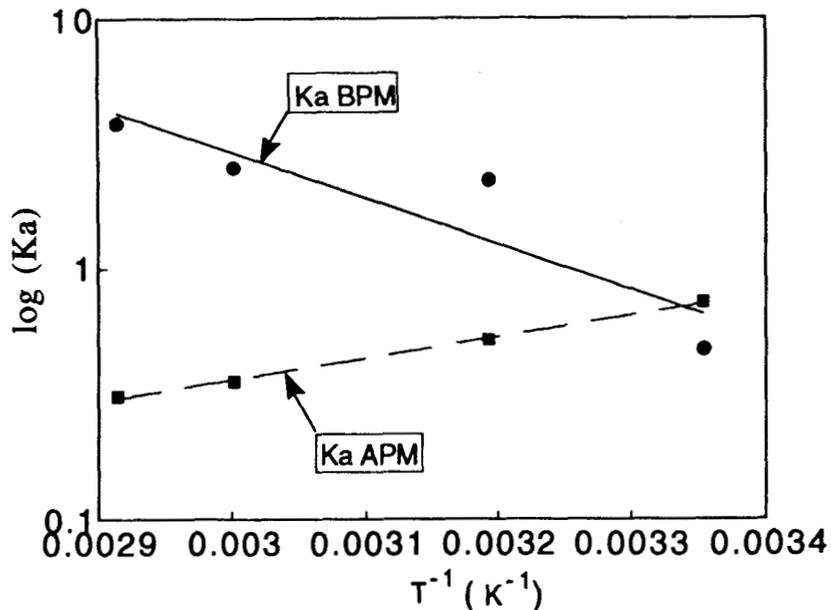


Figura 3.10: Gráfica del log K_a contra el inverso de la temperatura. BPM y APM es bajo peso molecular y alto peso molecular, respectivamente.

Las gráficas anteriores muestran que las constantes K_σ y K_a como función de la temperatura tienen energías de activación con signo diferente. Es decir, el comportamiento de los fenómenos de adsorción es exactamente contrario de un alcohol respecto al otro. Este comportamiento inverso se presenta en los ajustes mostrados en las gráficas 3.5 y 3.6, donde puede notarse que la temperatura que tiene mayor pendiente es la de 25 C, para bajo peso molecular, y la de 70 C, en el caso de alto peso molecular. En el caso del comportamiento de la cobertura (ecuación 3.3) con la temperatura encontramos que para el alcohol de bajo peso molecular la cobertura tiene un límite superior a 70 C mientras que el alcohol de alto peso molecular tiene un límite inferior a esa misma temperatura (figura 3.11). El comportamiento de la cobertura del alcohol de bajo peso molecular que, como se vio anteriormente, tiene un comportamiento del tipo que presentan los tensoactivos con parte hidrofílica-hidrofóbica, que es similar al reportado para el sistema poliestireno agua con alcohol polivinílico como tensoactivo.

3.7 Conclusiones

Se logró modelar la adsorción del alcohol polivinílico para ambos pesos moleculares con el uso de una isoterma de Langmuir para varias temperaturas, con los alcoholes de alto y bajo peso molecular. Las energías de activación para la adsorción de ambos alcoholes tienen signos contrarios, lo que muestra un comportamiento de cobertura opuesto al cambio de temperatura.

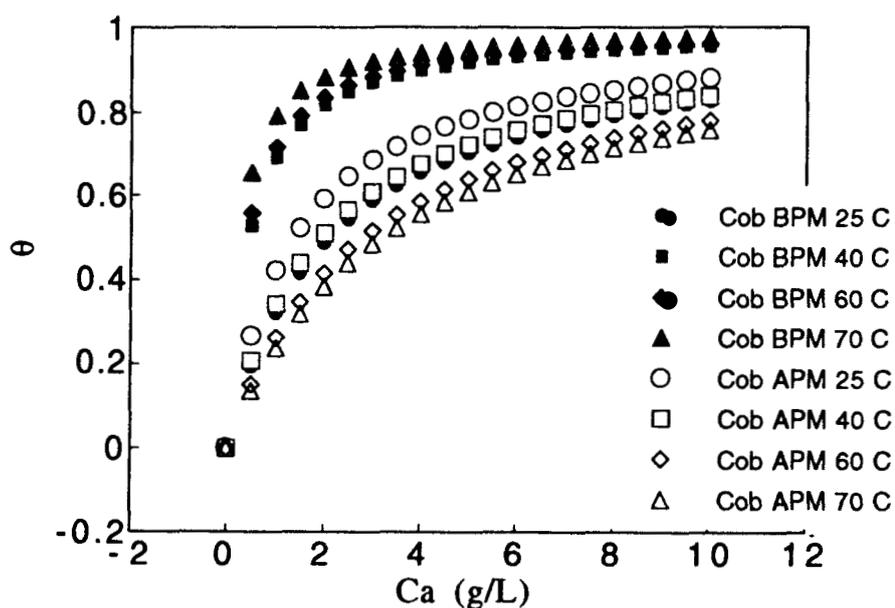


Figura 3.9: Cobertura superficial para bajo peso molecular y alto peso molecular.

Apéndice 4: Resultados en forma tabular

En este apéndice se presentan los resultados de la medición de tensión interfacial para ambos alcoholes polivinílicos, y el valor de las constantes con la temperatura.

C_a (din/cm)	25 C	40 C	60 C	70 C
0.0	21.3	20.5	19.3	17.7
0.5	18.6	12.9	11.4	8.2
1.0	15.7	8.6	6.5	6.3
5.0	7.3	6.0	5.0	4.8
10.0	6.7	5.6	3.9	3.0

Tabla 1: Tensión interfacial como función de la temperatura para alcohol polivinílico de bajo peso molecular.

C_a (din/cm)	25 C	40 C	60 C	70 C
0.0	21.8	19.7	16.2	15.3
1.0	16.2	14.1	12.3	12.3
3.0	12.3	10.6	9.2	8.5
5.0	10.9	8.3	7.0	5.8
10.0	10.0	6.0	5.2	4.7

Tabla 2: Tensión interfacial como función de la temperatura para alcohol polivinílico de alto peso molecular.

Temperatura (C)	$K\sigma$ BPM (dina/cm)	$K\sigma$ APM (dina/cm)	K_a BPM (L/g)	K_a APM (L/g)
25	18.9	13.7	0.5	0.7
40	15.9	15.5	2.2	0.5
60	16.1	14.1	2.5	0.35
70	14.4	14.6	3.8	0.3

Tabla 3: Constantes de la ecuación 3.4 como función de la temperatura.

CAPITULO 4

Estudio de la distribución de tamaño de partícula en el sistema estireno-agua-alcohol polivinílico

Resumen

En este capítulo se desarrolla un esquema experimental mediante la definición de valores máximos y mínimos de la viscosidad, tensión interfacial, fracción de fase dispersa y agitación para el estudio de las dispersiones líquido-líquido en un reactor tanque agitado. Se consideran dos tipos de experimentos, estacionarios y dinámicos. Los primeros se refieren a la medición del tamaño de partícula para un conjunto de condiciones constantes, mientras que los segundos se refieren a mediciones de la distribución cuando se cambia súbitamente (en escalón) la agitación.

En el estudio de dispersión líquido-líquido se utilizó un reactor similar al que utilizaron Konno et. al. (1982) tanto en características geométricas como en energía entregada, y los agentes tensoactivos caracterizados en el capítulo 3. Los resultados para el diámetro promedio (Sauter) obtenidos con el alcohol de bajo peso molecular son del orden de magnitud de los obtenidos por Konno et. al., mientras que los obtenidos con el alcohol de alto peso molecular tienen un valor de 10 veces menor, aunque los valores de las tensiones interfaciales no son tan diferentes.

Con los resultados de los experimentos estacionarios fue posible obtener un juego de constantes para la modelación mostrada en el capítulo 1. Además, con los resultados dinámicos se logró modificar la consideración de que la respuesta a cambios en escalón, a baja viscosidad, es un cambio en escalón en la distribución de tamaño de partícula; el comportamiento encontrado en este trabajo es similar a un cambio de primer orden con un tiempo de asentamiento de

alrededor de 12 minutos en promedio para los momentos 0 y 2 de la distribución, y poco dependientes de la viscosidad.

Los resultados de los experimentos dinámicos se presentan en el apéndice del capítulo.

4.1 Selección de parámetros de operación

De acuerdo a la modelación presentada en el capítulo 1, y como uno de los objetivos de este trabajo es obtener resultados experimentales que permitan evaluar las constantes de los núcleos de ruptura y coalescencia en esa modelación, es necesario acotar el intervalo en el que pueden variar los parámetros de operación del reactor.

La forma de elegir de los intervalos de los parámetros de operación es diferente para cada parámetro. En primer lugar, para poder comparar los resultados de ambos estudios, la cantidad de agente de suspensión, la fracción de fase dispersa y la velocidad de agitación se elegirán tomando como base los trabajos de Konno et. al. (1982). La elección de la viscosidad de trabajo para los experimentos en el sistema no reactivo se hará de acuerdo a la variación del diámetro promedio con la viscosidad, mostrada en el capítulo 1. Los intervalos experimentales de todas las variables se darán en la sección 4.1.3.

4.1.1 Elección de la velocidad de agitación

En la operación de un reactor se debe tomar en cuenta principalmente dos factores; por un lado los factores geométricos, y por otro la energía entregada a la mezcla dentro del reactor. Ambos son muy importantes al elegir la velocidad de agitación requerida en el reactor. A continuación situaremos el reactor de este trabajo en el contexto de los reactores escala laboratorio que se encuentran en la literatura.

El reactor utilizado en este trabajo es similar al usado por Konno et. al. En la figura 4.1 se muestra la forma del reactor. El impulsor es tipo Rushton de 6 paletas; el número de deflectores de flujo es de 4.

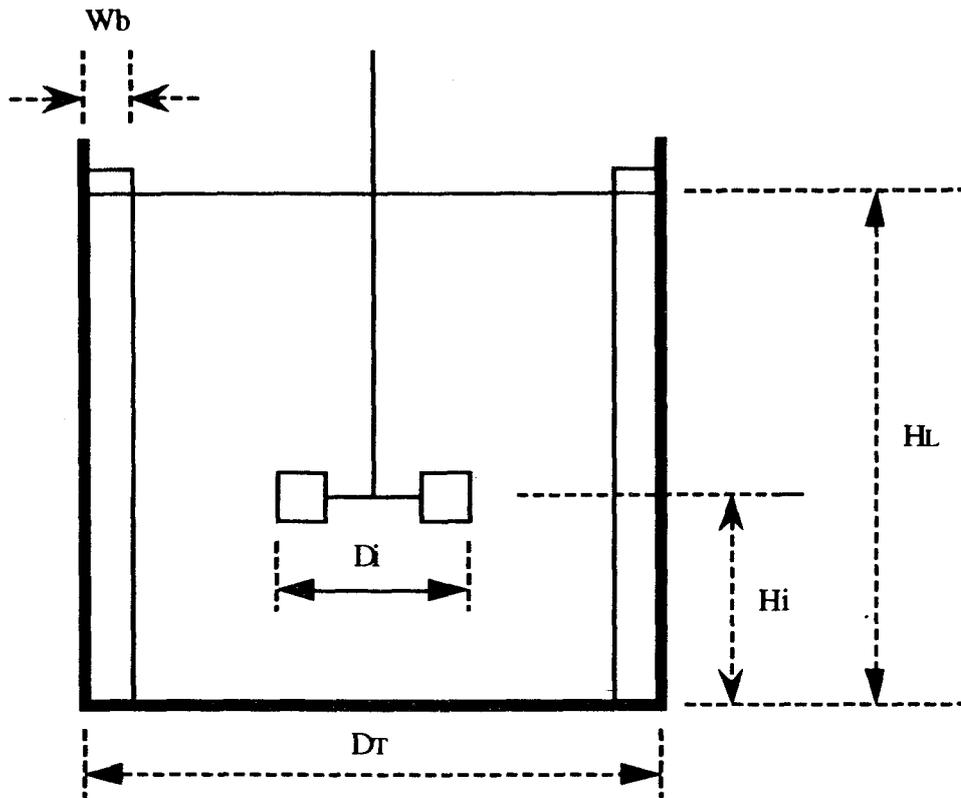


Figura 4.1: Esquema del reactor para la polimerización en suspensión escala laboratorio.

En la tabla 4.1 se comparan las dimensiones relativas de los reactores antes mencionados (normalizados con el diámetro del impulsor) y la de un reactor de dimensiones 'estándares' (Holland y Chapman, 1966).

Dimensión	Reactor utilizado en este trabajo	Reactor utilizado por Konno et. al.	Reactor estándar
D_T	11.2 cm	15.0 cm	-
D_i/D_T	0.41	0.5	1/3
H_L/D_T	1.0	1.0	1.0
H_L/D_T	1/3	1/3	1/3
W_b/D_T	1/10	1/10	1/10

Tabla 4.1: Dimensiones relativas de los reactores.

Se puede observar en la tabla 4.1 que la única relación distinta en los reactores es la relación D_i / D_T . Existe información sobre la energía entregada en un sistema de agitación con cuatro deflectores y un impulsor Rushton de seis paletas (Holland y Chapman, 1966). En el se considera el número de potencia entregado para diferentes relaciones D_i / D_T . La diferencia entre el número de potencia para sistemas similares (se reportaron para reactores sin deflectores) a aquellos reportados en la tabla 4.1 son menores del 5 %. Se puede considerar que hay igualdad de condiciones geométricas y de potencia entre los reactores anteriormente comparados. Ahora se seguirá otro criterio para elegir la velocidad de agitación a la que se debe operar el reactor.

Dada la importancia de la energía suministrada a la suspensión (véase capítulo 1) es necesario suministrar en nuestro reactor una potencia similar a la que suministraron Konno et. al. en su trabajo para poder comparar ambos resultados. La diferencia en este trabajo es que se reportan los valores de las distribuciones de tamaño de partícula en vez de únicamente el diámetro promedio.

La potencia disipada por unidad de volumen está dada por (Landahl y Mollo-Christensen 1986):

$$\delta = K_{\delta} R^3 D^2, K_{\delta} = N_p \frac{V}{D^3} \quad (4.1)$$

donde N_p es el número de potencia, R es la velocidad de agitación, V es el volumen del reactor y D es el diámetro del impulsor.

Para los datos de Konno et. al. (1982), y tomando las tablas de N_p para una geometría estándar, más los datos de este trabajo la agitación para tener una energía igual en ambos reactores es de $R = 305$ RPM. En el desarrollo experimental de esta tesis usaremos una velocidad de agitación de 300 RPM como límite inferior, y de 500 RPM como límite superior.

4.1.2 Elección de la viscosidad

En un sistema de polimerización en suspensión no es posible estudiar cambios en escalón de agitación cuando se tiene una viscosidad cerca del límite de la fase II (figura 1.3) sin que puedan existir problemas en el proceso como la coalescencia incontrolable de la suspensión. Es necesario trabajar con sistemas no reactivos. Es posible obtener una mezcla con una viscosidad dada mediante mezclas de polímero y monómero en las proporciones adecuadas. La mezcla simulará una etapa correspondiente de la conversión.

Los resultados de Konno et. al. muestran que la evolución del tamaño de partícula durante la polimerización en suspensión de estireno tiene tres etapas diferenciadas similares a lo presentado en la figura 1.3. De acuerdo a esto tenemos dos regiones de interés: a baja viscosidad, cuando los diámetros promedio están estables, y cuando las partículas presentan un crecimiento en el tamaño de partícula. En la primera región se tomará como punto representativo de la región de baja conversión al monómero puro. De la segunda región se tomará el valor de 0.30 de conversión como punto representativo de la segunda región; la viscosidad de este sistema es de alrededor de 300 cP (véase capítulo 2). No es posible trabajar a conversiones mayores,

pues la viscosidad es tan grande que no puede dispersarse completamente una mezcla con dicha viscosidad por la agitación en el interior del reactor.

4.1.3 Estrategia experimental

Con los resultados presentados en secciones anteriores, tenemos que los intervalos experimentales son los siguientes (para una temperatura de 70 C):

$$\begin{aligned}\phi &\in [0.1, 0.3] \\ R &\in [300, 500] \text{ RPM} \\ \sigma &\in [12, 15] \text{ dina/cm} \\ \mu &\in [1, 300] \text{ cP}\end{aligned}\tag{4.2}$$

El propósito del estudio de la dispersión estireno-agua es el conjuntar los resultados de los capítulos anteriores para obtener un juego de constantes de la modelación presentada en el capítulo 1. La selección de los experimentos es arbitraria; por ejemplo, Lasso et. al. (1987b) estudian un sistema disperso eligiendo, dentro de un intervalo experimental, aleatoriamente el experimento estacionario y transitorio a realizar. En el caso del problema de este trabajo utilizaremos un esquema similar al utilizado en el diseño factorial de experimentos para seleccionar nuestro espacio de trabajo. Sin embargo, no utilizaremos el diseño 2ⁿ que representaría el caso extremo en el que no se conoce nada del sistema; en cambio utilizaremos un modelo menos complicado, que es el diseño experimental para modelaciones semi empíricas (Ozil 1990). Además estos experimentos serán acompañados con experimentos transitorios de los que se puede obtener información sobre la dinámica del sistema.

Tomando la tensión interfacial, la velocidad de agitación, la fracción de fase dispersa y la viscosidad como variables de estudio cuyos extremos se dieron anteriormente y utilizando el esquema de

diseño de experimentos (matriz D'hadamard) tenemos el conjunto de experimentos mostrados en la tabla 1 (obtenidos de acuerdo a Ozil, 1990), donde los símbolos + y - representan los extremos de los intervalos experimentales.

Nº exper.	ϕ	σ	μ	R
1	-	+	-	-
2	-	+	-	+
3	+	-	-	-
4	+	-	-	+
5	+	+	+	-
6	+	+	+	+
7	-	-	+	-
8	-	-	+	+

Tabla 4.2: Matriz de experimentos con 4 variables.

donde los símbolos + y - representan los extremos de los intervalos experimentales.

Este esquema experimental tiene las siguientes limitaciones físicas: en los experimentos 5 y 6 se maneja la fracción volumen de fase dispersa máxima con la viscosidad máxima. Esto puede llevar a problemas en la dispersión de la mezcla a estudiar. La forma más eficiente de solucionar estos problemas es aumentar la cantidad de agente de suspensión, aunque la utilizada en estos experimentos es la máxima planeada. Para ello se disminuye la tensión a 6 dinas/cm (4 para el alcohol de bajo peso molecular), aumentando la cantidad de agente de suspensión hasta 5 g/L. La otra limitante física la representan los experimentos 7 y 8, en los que se tiene la tensión interfacial mínima. Para evitar los problemas de falta de dispersión, decidimos utilizar la tensión interfacial de 12 dinas/cm, en vez de la de 15 dinas/cm. La matriz experimental modificada se muestra en la tabla 4.3.

Nº exper.	ϕ	σ	μ	R
1	-	+	-	-
2	-	+	-	+
3	+	-	-	-
4	+	-	-	+
5	+	sat	+	-
6	+	sat	+	+
7	-	-	+	-
8	-	-	+	+

Tabla 4.3: Matriz de experimentos modificada.

Para inducir el estado estacionario es necesario mover la velocidad de agitación cuando se tiene el estado estacionario desde el valor mínimo (300 RPM) hasta el valor máximo (500 RPM), y monitoreando la distribución de gotas a diferentes tiempos, hasta que se alcanza el estado estacionario.

Los resultados se presentan por medio de los momentos de la distribución de tamaño de partículas; esta forma de reportar los resultados está motivada por el hecho de que las distribuciones de tamaño de partícula tiene una forma similar a funciones gamma (Alvarez et. al. 1992), funciones que están completamente definidas por sus momentos. Además es posible plantear, en base a funciones gamma, un método con el cual es posible resolver el balance de población de forma más sencilla (Hulburt y Katz, 1964). Los momentos de las distribuciones fueron calculados con las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned}
\mu_0 &= \frac{\text{Número de gotas en la muestra}}{\text{Volumen acuoso de la muestra}} [=] \text{L}^{-1} \\
\mu_1 &= \frac{\text{Volumen orgánico total}}{\text{Volumen acuoso total}} [=] \text{adimensional} \\
\mu_2 &= \frac{\left[\sum_i (\text{Volumen de gota } i)^2 \right]}{\text{Volumen acuoso de la muestra}} [=] \text{L} \\
\text{Volumen acuoso de la muestra} &= \frac{\left[\sum_i \text{Volumen de gota } i \right]}{\mu_1}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

4.2 Método de muestreo

Para estudiar el contenido de reactores con una mezcla de líquidos inmiscibles agitados existen dos estrategias experimentales: la primera consiste en registrar el contenido del reactor directamente mediante fotografía o filmación en video; la segunda consiste en muestrear el interior del reactor con pipetas (Konno et. al., 1984) o tubos dispensadores (Tobin et. al. 1990), y fotografiando o filmando las muestras depositadas en soluciones que inhiban la coalescencia mediante un microscopio, o succionando el contenido del reactor con un tubo de vidrio cuadrado en una cámara en la que se ha igualado el índice de refracción del vidrio y el medio circundante, y midiendo la distribución de tamaño de partículas mediante dispersión de luz (Lasso et. al. 1987b). La primera estrategia es posible contando únicamente con cámaras de video de alta velocidad (1/4000 s), lo que requiere, en compensación, una gran iluminación, y con la que podrían estudiarse fenómenos de ruptura y coalescencia in situ; sin embargo este método no pudo ser implementado en este laboratorio, pues el tamaño de las gotas es demasiado pequeño para poder filmarlas. Esto deja como opción más viable la segunda estrategia. Dentro de la segunda estrategia, y siguiendo los experimentos de Lasso et. al. (1987b) se construyó un sistema de muestreo similar al usado por ellos. Sin embargo, y al igual que en la filmación de alta velocidad, tampoco el número de gotas fue suficiente para hacer cálculos estadísticos; además la muestra del reactor tenía, al ser succionada,

una inercia en el movimiento, lo que impedía detener las gotas un tiempo suficiente para ser analizadas. El método de muestreo que dio resultados fue una combinación del método reportado por Konno et. al. y de Tobin et. al.(1990). El muestreo se realizó en la región del reactor mostrada en la figura 4.2, siguiendo lo reportado por Lasso et. al. (1987b).

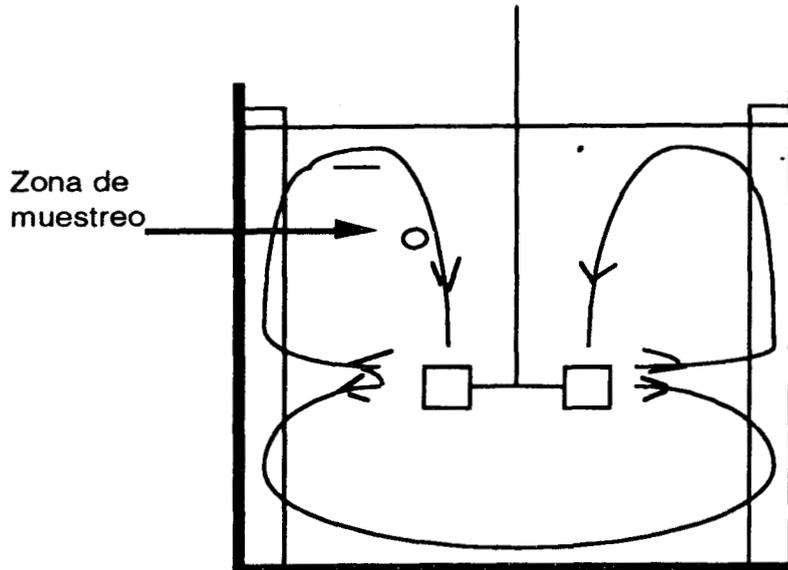


Figura 4.2: Zona de muestreo y líneas de flujo.

4.3 Parte experimental

El reactor utilizado en este trabajo fue un reactor CHEMCO de vidrio con capacidad de 1 L con las dimensiones presentadas en la sección 4.1. El sistema de agitación consiste en un agitador Rushton de 6 paletas, controlado por un sistema digital que mueve a un motor eléctrico. El reactor cuenta con una camisa de vidrio para imponer la temperatura deseada. El sistema de control de temperatura fue un baño de aceite Haake D8.

Las mezclas utilizadas son de materiales industriales, proporcionadas por Industrias Resistol, y fueron usadas tal como fueron recibidas. El poliestireno utilizado tiene un peso molecular alrededor de 200,000, y está libre de pigmentos. La viscosidad de la mezcla se midió posteriormente corroborando que su valor est'

dentro del 10 % del valor reportado en el capítulo 2 para esa composición.

Los experimentos transitorios fueron monitoreados cada 2 minutos después de que se realizó el cambio de agitación, hasta completar 10 minutos, y posteriormente hasta un tiempo de 30 minutos, que sirvió como estado estacionario posterior al cambio de agitación.

El sistema de muestreo consistió en un tubo de vidrio de 1 cm de diámetro con el que se muestreó parte del contenido del reactor en la zona mostrada en la figura 4.2, muestra que fue depositada en una caja Petri que contenía una solución de alcohol polivinílico de 10 g/L para prevenir la coalescencia de las partículas en la muestra (Konno et. al. 1982; Lagisetty et. al. 1986), lo que permitió filmar con el uso de un microscopio la distribución de tamaño de partícula sin problemas de coalescencia entre las gotas. La filmación de la muestra se realizó con la ayuda de un microscopio al que se le adaptó una cámara de video, donde se digitalizaron y analizaron las imágenes. La reproductibilidad de la técnica se demostró cuando se duplicaron algunos experimentos, obteniéndose una distribución con una diferencia menor del 5%.

4.4 Resultados

El valor del diámetro Sauter obtenido en los experimentos a baja viscosidad se presenta en la tabla 4.4 junto con los datos de los diámetros obtenidos por Konno et. al. (1982). Los valores de los momentos 0 y 2 se presentan en la tabla 4.5, para los experimentos estacionarios. La evolución de los momentos 0 y 2 (pues el momento 1 es constante) se presentan de las figuras 4.3 a la 4.10 para los experimentos transitorios, con barras de error del 10 %. El comportamiento de los experimentos transitorios, excepto para el momento 2 del experimento transitorio 3, son muy similares.

Número de exp.	D32 Konno et. al. (mm)	D32 Bajo PM (mm)	D32 Alto PM (mm)
1	0.18	0.12	0.015
2	0.19	0.16	0.012

Tabla 4.4: Resultados para el diámetro Sauter reportado por Konno et. al. y con los alcoholes polivinílicos de este trabajo.

Experimento	Momento 0, 1/m	Momento 2, m
1	2.2×10^8	7.8×10^{-11}
2	2.3×10^9	8.2×10^{-12}
3	1.3×10^8	1.4×10^{-10}
4	1.3×10^9	3.0×10^{-11}
5	8.3×10^8	2.6×10^{-4}
6	2.6×10^9	4.5×10^{-4}
7	1.4×10^9	2.6×10^{-2}
8	1.4×10^{10}	3.7×10^{-3}

Tabla 4.5: Valores de los momentos para los experimentos estáticos. El momento 1 se calcula dividiendo ϕ entre $(1-\phi)$ y es constante.

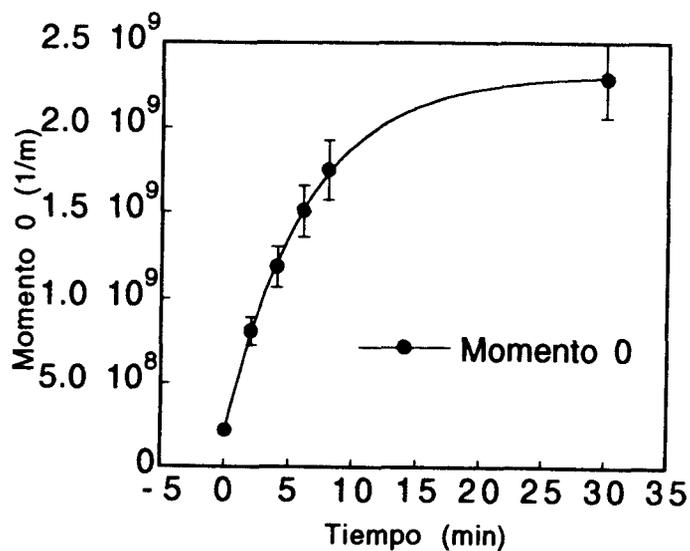


Figura 4.3: Momento 0 para el primer transitorio

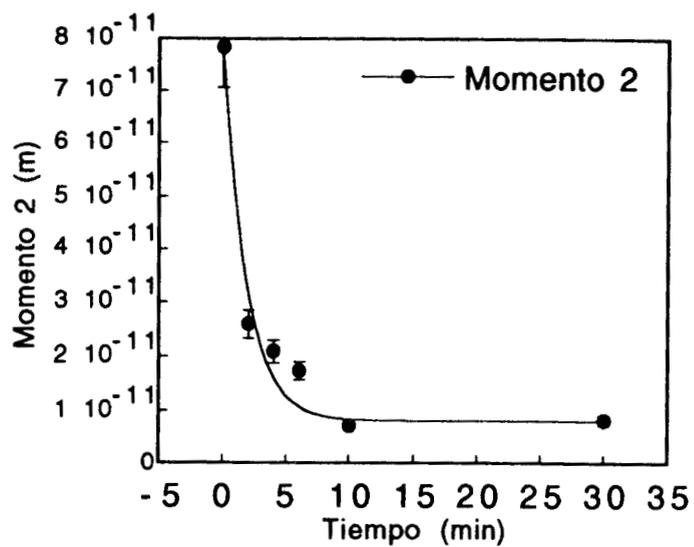


Figura 4.4: Momento 2 del transitorio 1

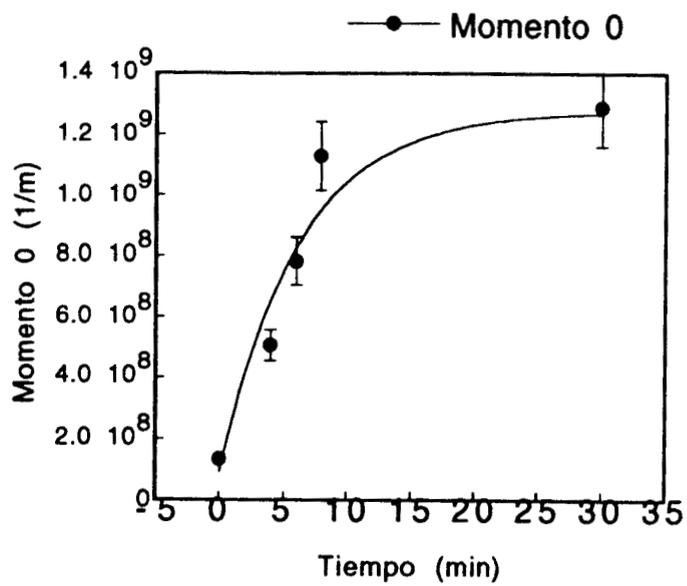


Figura 4.5: Momento 0 del transitorio 2

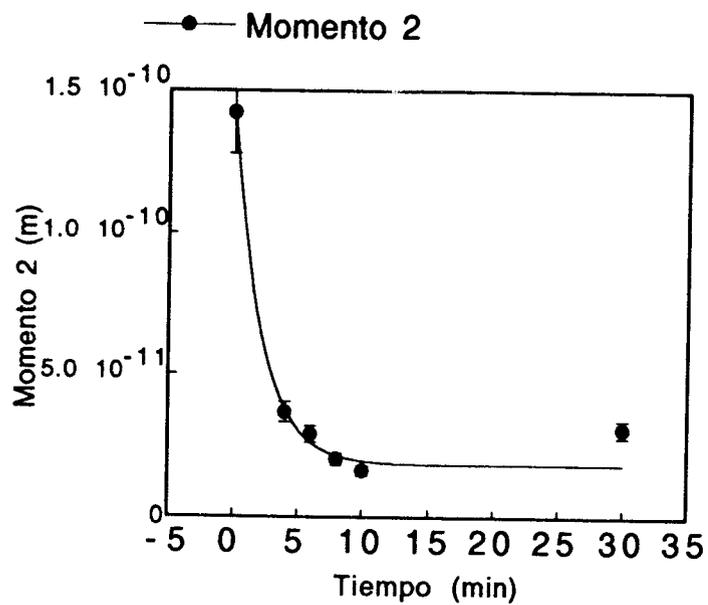


Figura 4.6: Momento 2 transitorio 2

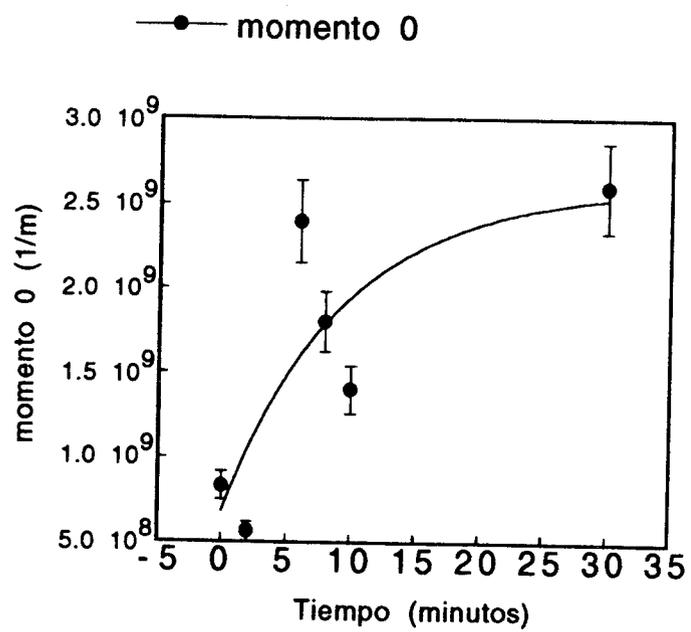


Figura 4.7: Momento 0 transitorio 3.

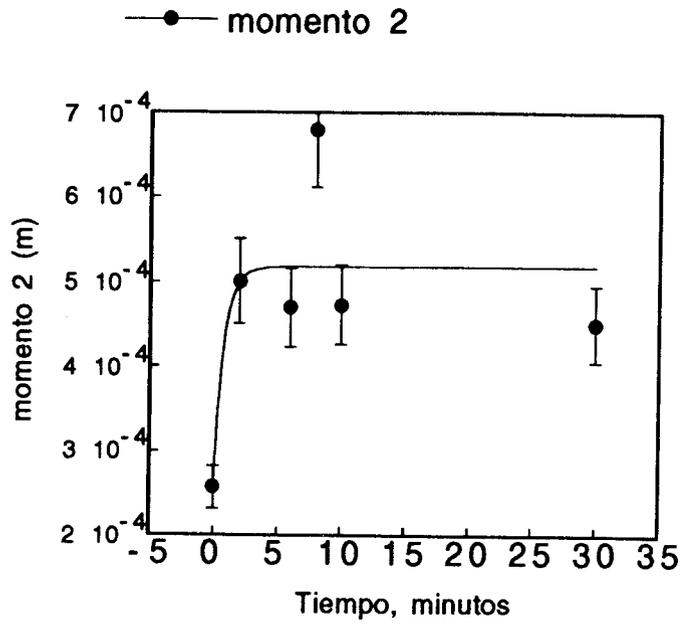


Figura 4.8: Momento 2 transitorio 3

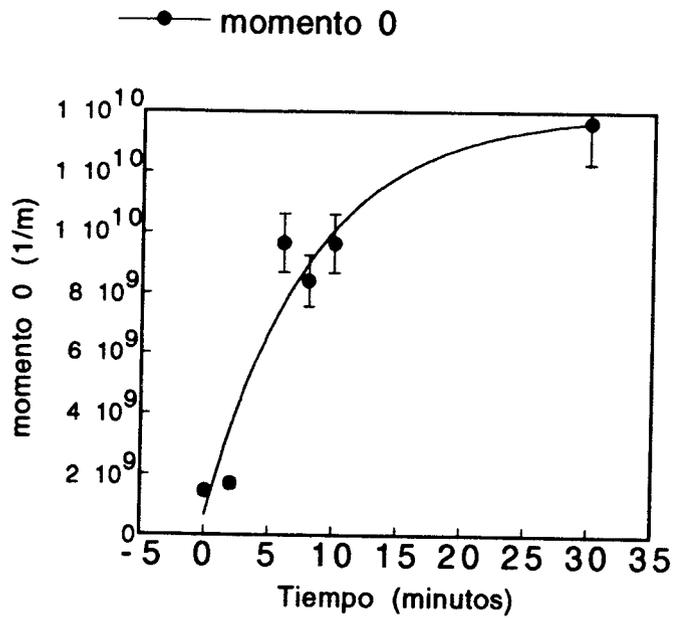


Figura 4.9: Momento 0 transitorio 4

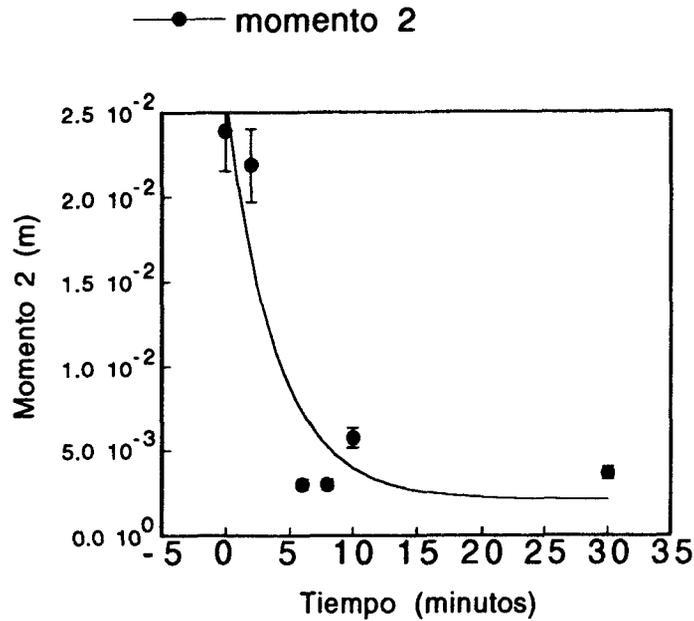


Figura 4.10: Momento 2 transitorio 4

4.5 Análisis

La comparación entre los diámetros Sauter reportado en este trabajo y el reportado en el trabajo de Konno et. al. muestra, en primer lugar, que a bajo peso molecular del alcohol polivinílico, tenemos diámetros muy similares, algo que no sucede a alto peso molecular. Esto es congruente con los resultados de Winslow y Matreyec (1951), en el sistema divinil benceno en suspensión. En su trabajo se reportan diámetros promedio más bajos con un alcohol polivinílico de alto peso molecular. Sin embargo las diferencias entre los diámetros promedio de este trabajo no pueden ser explicadas por los cambios de tensión interfacial, pues de acuerdo a los resultados del capítulo 3, la diferencia de los valores de tensión para un peso molecular medio y bajo son del orden del 10 %, para la concentración de alcohol polivinílico presente. Además la distribución de tamaño de partícula para los experimentos con el alcohol de alto peso molecular no cambia más allá de un 5 % con el tiempo, lo que muestra que las gotas son suficientemente pequeñas para no ser afectadas por la agitación. Esto podría ser el resultado de un mecanismo de estabilización diferente.

Las respuestas a los cambios de agitación (transitorias) son similares a las respuestas de sistemas de primer orden a cambios en escalón. Para el caso del momento cero, se propone el siguiente comportamiento:

$$\mu_0 = a_{\mu_0} - b_{\mu_0} \exp(t * \tau_{\mu_0}) \quad (4.4)$$

Para el caso del momento 2 se tiene un comportamiento similar al presentado por la siguiente ecuación:

$$\mu_2 = a_{\mu_2} + b_{\mu_2} \exp(t * \tau_{\mu_2}) \quad (4.5)$$

La forma en la que están escritas las ecuaciones anteriores es una forma equivalente a la solución de la respuesta a un escalón de un sistema de primer orden. En las ecuaciones 4.3 y 4.4 a, b y τ representan parámetros ajustables. El ajuste se realizó con un paquete comercial

Con los parámetros ajustados se calculó el tiempo de asentamiento considerando como criterio un 10 % del valor de equilibrio. Estos resultados se muestran en la tabla 4.6

Experimento	Tiempo momento cero	Tiempo momento 2
1	13.72	8.28
2	13.95	9.08
3	18.73	-
4	18.41	18.38

Tabla 4.6: Tiempos de asentamiento para los experimentos transitorios.

Estos resultados muestran que que los tiempos de asentamiento de los momentos 0 y 2 son independientes de la viscosidad, pues se encuentran en el mismo orden de magnitud, siendo la viscosidad 3 órdenes de magnitud diferente.

Con los valores de los momentos reportados anteriormente, los resultados de viscosidad y tensión interfacial de los capítulos anteriores y el programa de la modelación presentada en el capítulo 1 es posible obtener un juego de constantes que los ajuste (Hernández 1993). El grado de ajuste entre los resultados del modelo y los experimentales se muestran en la tabla 4.7.

Experimento	μ_0 exp.(1/m)	μ_0 teo. (1/m)	μ_2 exp. (m)	μ_2 teo. (m)
1	2.2×10^8	1.1×10^8	7.8×10^{-11}	1.5×10^{-12}
2	2.3×10^9	7.0×10^8	8.2×10^{-12}	5.5×10^{-13}
3	1.3×10^8	2.2×10^8	1.4×10^{-10}	2.0×10^{-11}
4	1.3×10^9	1.5×10^9	3.0×10^{-11}	8.0×10^{-12}
7	1.4×10^9	1.4×10^8	2.4×10^{-2}	7.2×10^{-11}
8	1.4×10^{10}	7.8×10^8	3.7×10^{-3}	3.6×10^{-12}

Tabla 4.7: Resultados teóricos y experimentales de los momentos 0 y 2 de la distribución. El momento 1 se calcula dividiendo ϕ entre $(1-\phi)$ y es constante. Los números de experimento se refieren a la tabla 4.3.

En la tabla 4.7 se han omitido los resultados de los experimentos 5 y 6 debido a que el comportamiento transitorio del momento 2 (gráficas 4.8) se aleja de lo que se espera teóricamente. La diferencia entre los valores teóricos y experimentales para el momento cero para baja viscosidad es de un factor máximo de 3.3; sin embargo para alta viscosidad el factor crece, siendo de 4.3 para el experimento de baja velocidades de agitación y de 18 para el experimento de alta velocidad de agitación. En lo que respecta al momento 2, los factores son de 50 para el primer experimento, 14.5 para el segundo, 7 para el tercero y 2.5 para el cuarto. Para los otros experimentos es, sin embargo, mucho mayor. Las constantes ajustadas son a_b (ecuación 1.8), k_b (ecuación 1.9), k_c (ecuación 1.15), a_c y b_c (ecuación 1.18) con la resolución del balance de población (ecuación 1.6)

Los factores anteriores muestran una concordancia entre teoría y experimentación bueno para el momento 0, y aceptable para el momento 2, excepto para alta viscosidad. Aunque el fijar la viscosidad mediante mezclas ha sido valioso para analizar el comportamiento de la dispersión a estas condiciones, es posible que la mezcla obtenida por la reacción de polimerización tenga propiedades diferentes.

4.6 Conclusiones.

De los resultados y el análisis de la distribución de tamaño de partículas podemos obtener las siguientes conclusiones:

1. Con las mediciones de los momentos de la distribución de acuerdo a el modelo experimental propuesto se muestran que el tiempo de asentamiento de los momentos es independiente de la viscosidad.

2. La estabilización de partículas mediante el uso de alcohol polivinílico de alto peso molecular no se entiende a la luz de los datos de tensión interfacial.

3. Al sustituir la información obtenida (tensión interfacial y viscosidad) en el modelo de la polimerización en suspensión se pudieron ajustar razonablemente los momentos de todos los experimentos, teniendo sólo discrepancia en el momento 2 de alta viscosidad.

Apéndice 5: Resultados en forma tabular.

En este apéndice se presentan los resultados de los experimentos transitorios cuyas gráficas se presentan en las figuras de la 4.3 a la 4.10. En la tabla 1 se presentan los resultados para los experimentos transitorios 1 y 2, en la tabla 2 los de los experimentos 3 y 4.

Tiempo (min)	μ_0 exp.1 (1/m)	μ_2 exp.1 (m)	μ_0 exp.2 (1/m)	μ_2 exp.2 (m)
0	2.2×10^8	7.8×10^{-11}	1.3×10^8	1.4×10^{-10}
2	8.1×10^8	2.6×10^{-11}	-	-
4	1.2×10^9	2.1×10^{-11}	5.1×10^8	3.7×10^{-11}
6	1.5×10^9	1.7×10^{-11}	7.8×10^8	2.9×10^{-11}
8	1.7×10^9	2.5×10^{-11}	1.1×10^9	2.0×10^{-11}
10	3.0×10^9	7.2×10^{-12}	1.4×10^9	1.6×10^{-11}
30	2.3×10^9	8.2×10^{-12}	1.3×10^9	3.0×10^{-11}

Tabla 1: Resultados de los experimentos transitorios 1 y 2.

Tiempo (min)	μ_0 exp.3 (1/m)	μ_2 exp.3 (m)	μ_0 exp.4 (1/m)	μ_2 exp.4 (m)
0	8.3×10^8	2.6×10^{-4}	1.4×10^9	2.4×10^{-2}
2	5.6×10^8	5.0×10^{-4}	1.7×10^9	2.2×10^{-2}
4	-	-	-	-
6	2.4×10^9	4.7×10^{-4}	9.7×10^9	3.0×10^{-3}
8	1.8×10^9	6.8×10^{-4}	8.4×10^9	3.0×10^{-3}
10	1.4×10^9	4.7×10^{-4}	9.6×10^9	5.7×10^{-3}
30	2.6×10^9	4.5×10^{-4}	1.4×10^{10}	3.7×10^{-3}

Tabla 1: Resultados de los experimentos transitorios 3 y 4.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y PROYECCION

Las conclusiones generales de este trabajo son:

1. Es posible modelar la viscosidad para el sistema estireno-poliestireno durante su polimerización en masa (cuya cinética es similar a la de suspensión) con el uso de la teoría de volumen libre. La funcionalidad mostrada por uno de los parámetros de volumen libre con la temperatura difiere de lo reportado en estudios realizados para el sistema metil metacrilato (Chiu et. al. 1983); sin embargo la funcionalidad obtenida es acorde con las ecuaciones de volumen libre mostradas en el capítulo 2.

2. El modelo de Maxwell es adecuado para modelar las velocidades de ruptura y coalescencia para la escala de tiempos y para el tipo de deformaciones presentes en el reactor tanque agitado.

3. Se modeló la adsorción de dos alcoholes polivinílicos con el uso de la isoterma de Langmuir. La energía de adsorción en ambos alcoholes tiene signo contrario, hecho que aparentemente está relacionado con el mecanismo de estabilización que se tiene en las mediciones de la distribución de tamaño de partícula.

4. De acuerdo a las mediciones obtenidas con el diseño experimental propuesto, los momentos de la distribución tienen tiempos de asentamiento similares, independientemente de la viscosidad del sistema.

5. Los resultados de la distribución de tamaños de partícula obtenidos con el alcohol polivinílico de alto peso molecular son congruentes con los resultados publicados anteriormente; sin embargo no son explicados completamente con los resultados de

tensión interfacial. Los resultados para el alcohol de bajo peso molecular son similares a los reportados anteriormente (Konno et. al. 1982). Es necesario investigar la adsorción y la distribución de tamaño de partícula generada por alcoholes de peso molecular diferente para explicar el fenómeno.

7. Al sustituir los resultados de tensión interfacial y viscosidad mostrados anteriormente fue posible obtener un juego de parámetros que ajustan razonablemente los momentos de todos los experimentos estacionarios propuestos en este trabajo. La única discrepancia fue el momento 2 de alta viscosidad.

Proyección

Para completar la modelación de la viscosidad del sistema estireno-poliestireno es necesario obtener datos de difusión del sistema, con otras técnicas, para comparar sus parámetros con los obtenidos en este trabajo. Por otro lado, es necesario también medir viscosidad a temperaturas más altas para evaluar el grado de predicción obtenida con ese modelo. Se debe estudiar también el efecto de la polidispersidad en la viscosidad del sistema, para establecer límites para la hipótesis de independencia del peso molecular de la teoría de volumen libre.

Respecto a los experimentos de relajación de esfuerzos es necesario estudiar una deformación que sea más representativa del sistema físico estudiado. Para el tipo de deformación que debe tener una gota para romperse sería necesario imponer deformaciones del 50 % y analizar nuevamente las muestras a varias conversiones. Para bajas conversiones en las que no es posible usar la geometría cono y plato se haría extrapolación.

En el estudio de tensión interfacial es necesario completar las mediciones de tensión para otros alcoholes polivinílicos de diferente peso molecular. Puede estudiarse además en función de

la estructura molecular del alcohol (atáctico, sindiotáctico, etc) para relacionar la estructura con el cambio en la propiedad. Por otro lado es necesario medir el cambio de la viscosidad del agua por la presencia de diferentes alcoholes polivinílicos para conocer si esta modificación puede afectar el drenado de la película presente en el choque de dos gotas.

En lo que se refiere a los trabajos de dispersiones líquido-líquido es necesario estudiar la distribución de tamaño de partículas en el sistema de polimerización en suspensión para establecer si la simulación hecha en este trabajo para estudiar los mecanismos de ruptura y coalescencia del sistema reactivo es adecuada. Con la comparación de estos datos y los datos obtenidos en este trabajo se puede concluir si la modelación hecha en este trabajo es adecuada. De ahí se podrán proponer caminos para completar la modelación o no.

Referencias

Abrahamson J. (1975) Collision rates of small particles in a vigorously turbulent field; *Chem. Eng. Sci.* (30), p. 1371.

Adamson, A.W. (1976); "Physical chemistry of surfaces", *John Wiley and Sons, N.Y.*

Alvarez Je, Suárez R. y Sánchez A. (1990); Nonlinear decoupling control of free-radical polymerization continuous stirred tank reactors; *Chem. Eng. Sci.*, 45 (11) p. 3341.

Alvarez Je, Alvarez Jo y Martínez, R.E. (1991); Conformation of the particle size distribution in suspension polymerization. the role of kinetics, polymer viscosity and suspension agent; *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Sym.* 49, p. 209.

Alvarez, Je; Alvarez, Jo y Hernández, M.; (1992) A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors; *Chem. Eng. Sci.*, *en prensa*.

Ambwani D.S. y Fort T.Jr. (1979); Pendant drop technique for measuring liquid boundary tensions, en "Surface and Colloid Science" volumen 11. *Editado por Goor R.J. y Stromberg R.R. Plenum Press, N.Y.*

Andreas J.M., Hauser E.A. y Tucker W.B. (1938); Boundary tension by pendant drops; *J. Phys. Chem.*, 42, p. 1001.

Bailagou, P.L. y Soong, D.S. (1985); A viscosity constitutive equation for PMMA-MMA solutions; *Chem. Eng. Sci. Commun.*, 33, p. 125.

Berry G.C. y Fox T.G. (1968); The viscosity of polymers and their concentrated solutions; *Adv. Polym. Sci.*, 5, p. 261.

Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N. (1987); "Fenómenos de transporte", *Ed. REPLA, México*.

Bisplinghoff, R.L., Mar, J.W. y Pian, Th. H.H. (1965); "Statics of deformable solids", *Addison-Wesley, Mass.*

Boyer, R.F. (1970); Styrene polymers, en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 13; *John Wiley & Sons., Inc. E.U.A.*

Coulaloglou, C.A. y Tavlarides, L.L (1977); Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions; *Chem. Eng. Sci., 32, p. 1289.*

Chatzi, E.G., Gavrielides, A.D. y Kiparissides C. (1989); Generalized model for prediction of the steady state drop size distribution in batch stirred vessels; *Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1704).*

Chatzi, E.G., Boutris J.C. y Kiparisides C. (1991); On-line monitoring of drop size distribution in agitated vessels. 2. Effect of stabilizer concentration; *Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1307).*

Chen, C.C. y Nauman, E.B., (1989); Verification of a complex, variable viscosity model for a tubular polymerization reactor; *Chem. Eng. Sci. 44 (1) p. 179*

Chesters, A.K. (1991); The modeling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding; *Trans IChemE, parte A, 69, p. 259.*

Chiu, W.Y., Carrat, G.M. y Soong, D.S. (1983); A computer model for the gel effect in free-radical polymerization; *Macromol. 16, p. 348.*

Church, J.M. y Shinar, R. (1961); Stabilizing liquid-liquid dispersions by agitation; *Ind. Eng. Chem. 53 (6), p. 479.*

Doulah, M.S. (1975); An effect of the hold-up on drop sizes in liquid-liquid dispersions; *Ind. Eng. Chem. Fund.*; 14 (2) p. 137

Fujita, H., Kishimoto, A. y Matsumoto, K. (1960); Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems poly methyl acrylate and n-alkyl acetates; *Trans. Faraday Soc.* p. 424.

García, B. y Sánchez, L. (1993) *Tesis de licenciatura en preparación, Universidad Autónoma de Tlaxcala - UAM-I, México.*

Girault, H.H.J., Schiffrin, D.J. y Smith, B.D.V. (1984); The measurement of interfacial tension of pendant drops using a video image profile digitizer; *J. of Coll. and Interf. Sci.*, 101, (1), p. 257.

Grim, J.M. (1954); Suspension polymerization, Oficina de patentes de los Estados Unidos de América, Patente N° 2,673,194.

Hahn, P.S. y Slattery, J.C. (1985); Effects of surface viscosities on the stability off draining plane parallel liquid films as a small bubble approach a liquid-gas interface; *AIChE J.* 31 (6) p. 950.

Hernández J.M. (1993) Tesis de maestría en preparación, *UAM-I, México.*

Hiemenz, P.C. (1977); "Principles of colloid and surface science", *Marcel Dekker, N. Y.*

Hinze, J.O. (1955); "Turbulence", , 2a Ed., *McGraw-Hill, N.Y.*

Holland, F.A. y Chapman, F.S. (1966); "Mixing and processing stirred tanks", *Reinhold Publishing Co., N. Y.*

Hui, A.W. y Hamielec, A.E. (1968); Polymer reactors and molecular weight distribution. Part V. Free-radical polymerization in a transient stirred-tank reactors train; *J. Polym. Sci. Part C*, 25, p. 167

Hulburt, H.M. y Katz, S. (1964); Some problems in particle technology: a statistical mechanics formulation; *Chem. Eng. Sci.*, 19 p. 555

Ivanov, I.B., Dimitrov, D.S., Somasundaran, P. y Jain, R.K. (1985); Thinning of films with deformable surfaces: diffusion controlled surfactant transfer; *Chem. Eng. Sci.* 40 (1) p. 137.

Konno, M., Arai, K. y Saito Sh. (1982); The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene; *J. Chem. Eng. of Japan*, 15 (2) p. 131

Koshy, A., Das, T. R. y Kumar, R. (1988a); Effect of surfactants on drop breakage in turbulent liquid dispersions; *Chem. Eng. Sci.*, 43 (3) p. 645

Koshy, A., Das, T.R. y Ghandi, K.S. (1988b); Breakage of viscoelastic drops in turbulent stirred dispersions; *Chem. Eng. Sci.*, 43 (10) p. 2625.

Lagisetty, J.S., Das, P.K., Kumar, R. y Gandhi, K.S. (1986); Breakage of viscous and non-newtonian drops in stirred dispersions; *Chem. Eng. Sci.*, 41 (1) p. 65.

Landahl, M.T. y Mollo-Christensen, E. (1986); "Turbulence and random processes in fluid mechanics", *Cambridge University Press, Cambridge*.

Lasso, M., Steiner, L. y Hartland, S. (1987a); Dynamic simulation of liquid-liquid agitated dispersions I: derivation of a simplified model; *Chem. Eng. Sci.*; 43, p. 2429.

Lasso, M., Steiner, L. y Hartland, S. (1987b); Dynamic simulation of liquid-liquid agitated dispersions II: experimental determination of breakage and coalescence rates in a stirred tank; *Chem. Eng. Sci.*; 42, p. 2437.

Lin, C.Y. y Slattery, J.C. (1982); Thinning of a liquid film as a small drop bubble approach a solid plane; *AIChE J.* 28 (1) p. 147.

Manning, C.D. (1976); Measurement of ultralow interfacial tensions in surfactant-brine-oil systems; *Tesis de maestría, Universidad de Minnesota.*

Martínez, R.E. (1990); Conceptualización y modelado de la polimerización en suspensión; *Tesis de maestría, UAM-I, México D. F.*

Oldshue, J.Y. (1983); "Fluid mixing technology", *McGraw-Hill, N.Y.*

Ozil, P. (1990); Notas del curso "Modelación empírica y diseño experimental"; *Coordinación de Investigación y Posgrado, UAM-I, México D. F.*

Paul, C.W. (1983); A model for predicting solvent self-diffusion coefficients in non glassy polymer/solvent solutions; *J. Appl. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21, p. 425.

Pickup, S. y Blum, F.D. (1989) Diffusion of toluene-polystyrene solutions; *Macromol.* 22, p. 3961.

Schildknecht, C.E. y Skeist, I. (1977); Polymerization processes, en "High polymers", vol. 29, *John Wiley & Sons, N. Y.*

Shinar, R. (1961); On the behavior of liquid dispersions in mixing vessels; *J. Fluid Mech.* 10, p. 259.

Tadros, Th.F. y Vincent, B. (1979); The influence of electrolytes on the adsorption of poly(vinyl alcohol) on polystyrene particles on the stability of the polymer-coated particles; *J. Coll. Interface Sci.*, 72 (3) p. 505.

Tadros, Th.F. (1990); Polymer colloids as models for studying interaction forces in concentrated dispersions, en "Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications", Ed. por Candau, F. y Ottewill, R.H., *Kluwer Academic Publishers, Holanda*.

Tavlarides, L.L. y Stamatoudis M. (1981); the analysis of interface reactions and mass transfer in liquid-liquid dispersions; *Adv. Chem. Eng.* 11, p. 199.

Tobin, T., Muralidhar, R. Wright, H. y Ramkrishna, D. (1990); Determination of coalescence frequencies in liquid-liquid dispersions: effect of drop size dependence; *Chem. Eng. Sci.*, 45 (12) p. 3491.

Valadez, A. (1987) Evolución de la distribución de tamaños de partícula en una polimerización en suspensión; *Tesis de maestría, UAM-I, México D. F.*

van den Boomgaard, Th., King, T.A., Tadros, Th.F., Tang, H. y Vincent, B. (1978); The influence of temperature on the adsorption and adsorbed layer thickness of various molecular weight fractions of poly(vinyl alcohol) on polystyrene latex particles; *J. Coll. Interface Sci.*, 66, (1), p. 68.

Villalobos, M.A. (1989); Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators; *Tesis de maestría, Universidad McMaster*.

Vrentas, J.S. y Duda, J.L. (1977); Diffusion in polymer-solvent systems. I: Reexamination of the free-volume theory; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15, (4), p. 403.

Vrentas, J.S., Duda, J.L. y Ling, H.C. (1985); Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems: I. Conceptual differences in theories; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 23, p. 275.

Wang, C.Y. y Calabresse, R.V. (1986); Drop breakup in turbulent stirred tank contactors; *AIChE J.* 32 (4) p. 667.

Weast, R.C. y Astle, M.J. (1983); "CRC Handbook of Chemistry and Physics", Ed. CRC Press, Inc., Florida.

Winslow, F.H. y Matreyec, W. (1951); Particle size in suspension polymerization; *Ind. Eng. Chem.* 43 (5) p. 108.

Wood, P.E. (1989); Principles of polymer reactors design and operation: Mixing effects in suspension polymerization; *Reporte interno Depto. de Ingeniería Química, Universidad de McMaster.*

Zamora, J.M. (1990); Solución numérica del balance de población para sistemas de partículas con el método de elemento finito con colocación nodal y malla adaptable; *Tesis de maestría, UAM-I, México D.F.*

Zielinsky, J.M. y Duda, J.L. (1992); The influence on the activation energy for diffusion in polymer-solvent systems; *J. Pol. Sci. Part B: Polym. Physics*, 30 (1081).

Apéndice 6: Digitalización de Imágenes.

En este apéndice se describe la técnica de digitalización de imágenes empleada para la medición de las gotas suspendidas del capítulo 3 y para la medición de las partículas en la dispersión líquido-líquido del capítulo 4.

La digitalización de imágenes se realizó en una computadora PC XT con 640 K de memoria RAM, disco duro de 40 M y ratón. Esta computadora tenía adaptada una tarjeta de digitalización de imágenes PCVISION_{plus} capaz de aceptar filmaciones en blanco y negro, además de una cámara de blanco y negro con monitor (marca JAVELIN) y una video casetera VHS comercial (SONY). Además de los programas con los que viene acompañada la tarjeta que permiten evaluar su correcto funcionamiento, fue necesario comprar una paquetería comercial (IMLAB), cuya finalidad es el procesamiento de las imágenes por medio de la tarjeta. Esta paquetería debe estar instalada en el disco duro de la máquina.

La tarjeta de digitalización de imágenes se instala en una de las ranuras de expansión de la máquina. Su instalación se revisa con una serie de diodos emisores de luz colocados en la misma. Si estos están encendidos indica que el contacto físico es adecuado. Después de eso se debe ejecutar un programa (PCPLUSCD.EXE) para la revisión de la configuración, que cambia dependiendo del tipo de máquina utilizado.

Cuando la tarjeta está lista para funcionar, es necesario digitalizar imágenes con el programa IMLAB. Las imágenes se digitalizan con la instrucción DIGITIZE, y se capturan con la instrucción FREEZE. Las imágenes que se desean capturar deben moverse a una velocidad lenta, pues el tiempo de captura de la tarjeta es del orden de 1/30 segundo. Si una imagen se mueve muy rápido será capturada con poca definición. Para evitar este problema se puede usar una video casetera comercial con un control de velocidad adecuado.

Una vez capturada la imagen en la memoria de la máquina se puede archivar en disco abriendo el menú ARCHIVE. En este menú existe la opción de leer archivos (RETRIVE) o guardarlos (STORE). Cuando se elige la instrucción STORE es necesario dar un nombre sin extensión, de máximo cuatro letras. Aunque el programa permite hasta once letras, al exportar este archivo desde otro programa el nombre que tiene en el sistema operativo sólo conserva cuatro letras del nombre dado en el programa. Por ejemplo, el nombre EJEMPLO1 tiene identificables en el directorio las letras EJEM, seguido de números. El nombre tiene este aspecto: EJEM0912.IMG, por lo que si se quiere tener EJEMPLO1 y EJEMPLO2 como nombres serían indistinguibles en el sistema operativo, lo que crearía una confusión si se desean exportar estas imágenes, o si se desea correr un programa de análisis propio.

Para salir del programa IMLAB se elige con el ratón la instrucción EXIT.

En nuestro trabajo analizamos las imágenes con el programa IMAGE 1.27 para Macintosh II ci, que es el modelo que cuenta con los coprocesadores matemáticos necesarios para su ejecución. Este programa cuenta con un ambiente de ventanas para realizar rápidamente la medida de dimensiones de la imagen, dimensiones que se almacenan en un archivo leíble desde una base de datos. Otras herramientas con las que cuenta el programa (no utilizadas en este trabajo) es la identificación de objetos, medición de los perímetros de tales objetos, medición de radios mayores y menores, identificación de centros de gravedad, etc., todo contabilizado en un archivo para leer desde una base de datos.