

91
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**SIMULACION NUMERICA DEL PROCESO DE COAGULACION
DE LATEX DE POLIMERO UTILIZANDO UN MODELO DE
BALANCE POBLACIONAL**

FALLA DE ORIGEN



EXAMEN DE PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

MIGUEL ANGEL RODRIGUEZ TORAL





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE DE CONTENIDO

	Pág.
Lista de símbolos.	i
Introducción.	1
1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE COAGULACIÓN.	6
1.1. Generalidades del proceso de polimerización en emulsión.	8
1.2. Generalidades del proceso de coagulación.	10
1.2.1. Definiciones.	10
1.2.2. Métodos de Coagulación.	11
1.2.3. Velocidad de Coagulación.	14
1.2.4. Estructura de los Agregados.	17
1.2.5. Aplicaciones.	17
1.3. Características de los Látex Poliméricos.	18
1.4. Fuerzas de Interacción entre Partículas Coloidales.	22
1.4.1. Atracción: Fuerzas de van der Waals.	22
1.4.2. Repulsión: Fuerzas Electrostáticas.	23
1.4.3. Efecto Estérico.	25
1.5. Mecanismos de Coagulación.	25
1.5.1. Coagulación de superficie.	25
1.5.2. Coagulación por Colisión.	26

1.6. Estabilidad Coloidal.	30
1.6.1. Estabilidad en el Campo de Difusión.	34
1.6.1.1. Factor de Estabilidad Primaria. ..	34
1.6.1.2. Factor de Estabilidad Secundaria..	36
1.6.2. Estabilidad en un Campo de Corte.	39
1.6.2.1. El Movimiento de las Partículas debido a un gradiente de corte. ..	39
1.6.2.2. Criterios de Estabilidad en el Campo de Corte.	42
1.6.3. Factores de Estabilidad Total en los Campos de Difusión y de Corte.	45
1.7. El Arranque de la Inestabilidad del Látex y la Concentración Crítica de Coagulación.	47
2. VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO DE COAGULACION.	50
2.1. Presencia de tensoactivos.	50
2.1.1. Grupos de cabeza iónica con carga del mismo signo al de las partículas de látex. 51	51
2.1.2. Grupos de cabeza iónica con carga de signo opuesto al de las partículas de látex. ...	54
2.1.3. Surfactantes no iónicos.	56
2.2. Efecto de las Macromoléculas Adsorbidas.	58
2.3. Efecto del Agente Coagulante sobre la Estructura de los Agregados.	60
2.4. Efecto del Tamaño de Partícula de Látex sobre la Estabilidad.	62

2.5. Efecto del Tiempo de Almacenamiento del Látex Previo al Proceso de Coagulación.	63
2.6. Efecto de los Iones del Agente Coagulante que Interactúan químicamente con el Agua.	64
2.7. Efecto de la concentración de electrolito.	67
2.8. Efecto de la velocidad de agitación del sistema.	69
2.9. Efecto de la Temperatura.	69
3. REVISION DE MODELOS MATEMATICOS PARA COAGULACION. ..	71
3.1. Modelos de Balance Poblacional.	72
3.2. Modelo poblacional de Smoluchowski.	74
3.3. Teoría cinética aproximada para la coagulación en el mínimo primario, en el mínimo secundario y su combinación.	75
3.4. Modelo discreto para coagulación de partículas rígidas.	76
3.5. Estabilidad de emulsiones - estudio combinado coagulación y formación de "nata" (creaming). .	78
3.6. Modelos de adición y condensación para la cinética de coagulación.	79
3.7. Modelo para coagulación en un tanque agitado. ..	80
3.8. Modelo para colisiones elásticas considerando efectos hidrodinámicos.	81
3.9. Simulación de la agregación de aerosoles.	82

3.10. Cinética de coagulación inducida con agitación.	84
3.11. Cinética de coagulación en tiempos extensos. . .	85
3.12. Cinética de coagulación con fragmentación.	86
3.13. Modelamiento dinámico de aerosoles utilizando el método de los momentos.	87
3.14. Concentración de dispersiones por coalescencia.	87
4. SELECCION DEL MODELO MATEMATICO.	89
4.1. EL modelo utilizado en la simulación numérica. . .	92
4.2. Desarrollo de la ecuación de rapidez de coagulación.	94
4.3. Cálculo de la porosidad de aglomerados.	97
4.4. Estimación de la densidad aparente de aglomerados.	99
4.5. Cálculo de la distribución de tamaño para los nuevos aglomerados.	102
5. SIMULACION NUMERICA DEL PROCESO DE COAGULACION DE LATEX.	105
5.1. Breve descripción de la lógica del programa. ...	105
5.2. Procedimiento para el cálculo numérico.	108
5.2.1. Determinación del tamaño de clases partículas.	108

5.2.2. Descripción de la distribución inicial de tamaño de partículas.	111
5.2.3. Modificación de las expresiones cinéticas mediante el uso de expresiones adimensionales.	112
5.2.4. Algoritmo de cálculo de la distribución de tamaño de tamaño de aglomerados	115
5.3. Sistema utilizado: Látex de Poliestireno.....	116
5.4. Características del Sistema Coagulante: datos requeridos por los programas de simulación.	117
6. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE COAGULACIÓN..	119
6.1. Reactivos utilizados en el sistema coagulante. .	121
6.2. Preparación de la dispersión.	123
6.3. Sistema experimental.	124
6.3.1. Geometría del recipiente.	124
6.3.2. Estimación de la rapidez de corte.	125
6.4. Desarrollo de la experimentación.	130
6.4.1. Condiciones Experimentales.	131
7. CONTRASTACIÓN DE RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.	132
7.1 Comparación de la Distribución de Tamaño de Partículas obtenida teórica y experimentalmente.	133

7.1.1. Análisis de los resultados obtenidos para la validación del modelo.	138
7.1.2. Propuesta de modificaciones al modelo para su uso en la cinética de coagulación de PS.	140
7.2. Análisis de sensibilidad de parámetros.	143
7.2.1. Efecto del tamaño de partícula sobre los principales parámetros que influyen en las ecuaciones cinéticas.	144
7.2.1.1. Efecto del tamaño de partícula sobre la porosidad.	145
7.2.1.2. Efecto del tamaño de partícula sobre las constantes de rapidez de colisión por difusión.	145
7.2.1.3. Efecto del tamaño de partícula sobre las constantes de rapidez de colisión por corte.	147
7.2.1.4. Efecto del tamaño de partícula sobre los Factores de Estabilidad Primaria en el Campo de Difusión.	147
7.2.1.5. Efecto del tamaño de partícula sobre los Factores de Estabilidad Secundaria en el Campo de Difusión.	149
7.2.2. Importancia relativa de los mecanismos de colisión por corte y por movimiento Browniano.	149
7.2.3. Concentración de Electrolito.	154

7.2.4. Velocidad de Agitación.	159
7.2.5. Potencial Zeta.	160
7.2.6. Constante de Hanaker.	162
7.2.7. Concentración de Polímero.	164
7.2.8. Distribución Inicial de Tamaño de Partícula.	169
7.3. Variación de la densidad de aglomerados en función del tiempo de coagulación.	174
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	176
8.1. Conclusiones.	177
8.1.1. Factores de Estabilidad.	177
8.1.2. Tipos de Coagulación.	178
8.1.3. El Modelo Matemático utilizado.	179
8.1.4. Porosidad de Aglomerados. 7.....	182
8.1.5. Conclusiones generales sobre el trabajo desarrollado.	182
8.2. Recomendaciones.	183
Referencias.	186
Lista de Patentes relativas a la coagulación de polímeros en emulsión.	192
APENDICE A1. POROSIDAD DE DOS PARTICULAS ESFERICAS QUE SE AGLOMERAN.	197
APENDICE A2. DETALLES TECNICOS DE LOS PROGRAMAS DE COMPUTO Y LISTADOS.	201

A2.1. Programa de Clasificación de Agregados.	203
A2.2. Programa para calcular los Factores de Estabilidad en el campo de Difusión...	208
A2.3. Programa para calcular los Factores de Estabilidad en el campo de corte.	214
A2.3.1. Programa para estimar la distancia correspondiente al máximo primario y al mínimo secundario de la curva de Fuerza de Interacción entre partículas.	214
A2.4. Programa de cálculo de los factores de Estabilidad Efectivos para los campos combinados de difusión y corte.	221
A2.5. Programa para la Cinética de Coagulación.	223

APENDICE A3. Resultados del Experimento realizado para la Coagulación de Poliestireno.	236
---	-----

LISTA DE SIMBOLOS

SIMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCION
a	$R_{i,j}$	Radio de partícula "reducido", [cm]
A	HMKR	Constante de Hanaker, [erg]
A_{kij}	AKIJ	Parámetro definido por la ec (5.14) para las partículas i,j , [-]
A_{kik}	AKIK	Parámetro definido por la ec (5.14) para las partículas i,k , [-]
a_1		Radio de la partícula 1, [cm]
a_2		Radio de la partícula 2, [cm]
B_i		Volumen correspondiente al límite inferior de la clase "i", [cm ³]
B_k		Volumen correspondiente al límite inferior de la clase "k", [cm ³]
B_{k+i}		Volumen correspondiente al límite superior de la clase "k", [cm ³]

SIMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCION
CCMB	CCBM	Criterio de convergencia para el balance de masa, [-]
C.C.C.		Concentración Crítica de Coagulación, [mol/dm ³]
C _i		Concentración de la especie ionica "i", [ion/cm ³]
C _{ij}		Parámetro definido en la ec. (4.20), [cm ⁻³ s ⁻¹]
C _{ik}		Parámetro definido por la ec. (4.21), [l/s]
C _k	CC(1)	Parámetro definido por la ec. (5.15), [cm ⁻³ s ⁻¹]
CONSOL	CONSOL	Concentración de polímero, [g/cm ³]
CRCC	CRCC	Constante de rapidez de colisión por corte, [cm ³]
CRCD	CRCD	Constante de rapidez de colisión por difusión, []
C _v	CONSOL	Concentración de polímero, [g/cm ³]
DELTA	DELTA	Factor de pérdida de energía por deformación, [-]

SÍMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCIÓN
DENSOL	DENSOL	Densidad del polímero, [g/cm ³]
DIEL	DIEL	Constante dieléctrica del medio dispersante, [erg/volt ² cm]
D _{ij}		Coefficiente de Difusión simultánea, [cm ² /s]
DITP		Distribución inicial de tamaño de partículas.
d _p		Diámetro de partícula, [nm]
DTP		Distribución de tamaño de partículas.
E _{ij}		Factor de eficiencia de coagulación secundaria, dado por la ec. (1.24) [-]
e	CEL	Carga del electrón, [C]
F	F	Factor de "conservación de la masa", utilizado en la ec. (4.36), [-]
F _{ij}		Constante de rapidez de desagregación de partículas [cm ² /s]
F _{Max}	FMAX	Fuerza de interacción en el máximo primario, [Din]

SIMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCION
F_{min}	FMIN	Fuerza de interacción en el mínimo secundario, [Din]
F_{int}		Fuerza de interacción total entre partículas sometidas a corte, $\frac{\partial v_x}{\partial h}$, [Din]
Fr		No. de Froude, [-]
G	RCORTE	Gradiente de velocidad del fluido, [1/s]
\bar{G}		Gradiente de velocidad media del flujo del fluido, [1/s]
g		Aceleración gravitacional, [cm/s^2]
h	H	Distancia entre las superficies de las partículas al semento de la interacción, [cm]
H_{max}	HMAX	Distancia correspondiente al máximo primario de la curva de energía potencial, [cm]
H_{min}	HMIN	Distancia correspondiente al mínimo secundario de la curva de energía potencial, [cm]

SÍMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCIÓN
HMKR	HMKR	Constante de Hanaker, [erg]
H_1		Distancia entre el centro del impulsor y la base del recipiente, [ca]
H_2		Altura de la dispersión desde la base del recipiente, [ca]
i	I	Como subíndice, indica partículas de la clase "i", [-]
I	ION	Concentración del electrolito coagulante, [mol/l]
I_c		Rapidez de colisión debida al movimiento de corte, [ca ⁻² s ⁻¹]
I_s		Rapidez de colisión debida a sedimentación, [ca ⁻² s ⁻¹]
$I_{(j)}$		Rapidez de coagulación Browniana [ca ⁻² s ⁻¹]
IMSL		International Mathematics and Statistics Library
ION	ION	Concentración del electrolito coagulante, [mol/l]

SIMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCION
J_{ij}		Rapidez de coagulación lenta en el campo de corte, [$cm^3 s^{-1}$]
k	K	Como subíndice, denota a la clase "k" de partículas en la DTP, [-]
k	BOLTZ	Constante de Boltzman, [$erg/^\circ K$]
K_{ij}		Constante de rapidez de coagulación, (representa a cualquier mecanismo de coagulación en el espectro discreto) [cm^3/s]
\bar{K}_{ij}		Constante de rapidez de coagulación lenta (en régimen cinético), dada por la ec. (7.1) [cm^3/s]
K_{ij}^0		Constante de rapidez de coagulación lenta (en régimen cinético), dada por las ec. (7.2) y (7.3) [cm^3/s]
$K(V, \bar{V})$		Constante de rapidez de colisión en el espectro continuo entre las

SIMBOLO
EN EL TEXTO

VARIABLE EN
PROGRAMA

DESCRIPCION

$K(V, V-V)$		partículas de tamaño V y V , [ca^3/s] Constante de rapidez de colisión en el espectro continuo entre las partículas de tamaño V y las de tamaño $V - V$, [ca^3/s]
l_0	KK	No. total de clases de partículas en la DTP, [-]
m_i		Masa de partículas de la clase "i", [g]
m_j		Masa de partículas de la clase "j", [g]
\bar{M}_i	NF3CIN(I)	Fracción masa de partículas de la clase "i", [-]
M_k	MASA(K)	Masa de aglomerados de la clase "k" al tiempo t_k [g]
M_i		Masa de aglomerados de la clase "k" que permanecen desde t_1 , [g]
M_2		Masa de aglomerados de la clase "k" formados entre t_1 y t_2 , [g]

SIMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCION
n_i		No. de partículas de la clase "i", [partic./cm ³]
n_i^o	NF1	Fracción de partículas de tamaño "i" en la DTP o en la DTP, [-]
n_j		No. de partículas de la clase "j", [partic./cm ³]
$n_k(t)$		No. de aglomerados de la clase "k" al tiempo t, [-]
$n_m(x)$		Función densidad de probabilidad en masa basada en el tamaño "x", [-]
$N_m(x_i)$	CUMNF3(I)	Fracción acumulada en masa para partículas de tamaño menor que x_i , [-]
$n(V, t)$		Función densidad de partículas basada en un volumen V, [partic./cm ³]
$n(V-\bar{V}, t)$		Función densidad de partículas basada en un volumen $V-\bar{V}$, [partic./cm ³]
n_i		No. de aglomerados de la clase "k" que permanece desde t_1 , [-]

SÍMBOLO
EN EL TEXTO

VARIABLE EN
PROGRAMA

DESCRIPCIÓN

n_2		No. de aglomerados de la clase "k" formados entre t_1 y t_2 , [-]
P		Relación de tamaño de las partículas j e i , dado por la ec. (4.18), [-]
P		Potencia disipada por el impulsor, [erg/s]
PS		Poliestireno
PTFE		Politetrafluoroetileno
P_0		Parámetro definido en la ec. (1.4), [-]
P_0		No. de Potencia, [-]
Q_k	QCINSS(I)	Parámetro definido en la ec. (4.32), [-]
q	VIBR	Parámetro utilizado en la ec. (1.24), [-]
r		Distancia entre partículas al momento de la interacción, [ca]
RAMDA	RAMDA	Longitud de onda característica. [ca]
R_{sp}		Rapidez de aparición dada por la ec. (4.7), [ca ³ s ⁻¹]

SIMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCION
R_{ap}		Término aditivo a la rapidez de aparición dado por la ec. (4.9), [$ca^{-3} s^{-1}$]
RCORTE	RCORTE	Gradiente de velocidad del fluido, [$1/s$]
R_{des}		Rapidez de desaparición total para la clase "k", dada por la ec. (4.11), [$ca^{-3} s^{-1}$]
R_{des}		Término aditivo a la rapidez de desaparición para la clase "k", dado por la ec. (4.10), [$ca^{-3} s^{-1}$]
R_o		No. de Reynolds, [-]
R_{ij}	AY	Distancia entre los centros de dos partículas en contacto, [ca]
R_{ij}		Distancia entre los centros de dos partículas en contacto incluyendo la distancia a la que se presenta el mínimo secundario, de acuerdo a la ec. (1.20), [cm]

<u>SIMBOLO EN EL TEXTO</u>	<u>VARIABLE EN PROGRAMA</u>	<u>DESCRIPCION</u>
R_{max}	RMAX	Distancia correspondiente al máximo primario de la curva de fuerza, [cm]
R_{min}	RMIN	Distancia correspondiente al mínimo secundario de la curva de fuerza, [cm]
S	S	Parámetro dado por la ec. (5.7) partículas de la DTP, [-]
SC		Factor de estabilidad en el campo de corte, [-]
S_p	RELC1	Factor de estabilidad primaria en el campo de corte, [-]
S_s	RELC2	Factor de estabilidad secundaria en el campo de corte, [-]
SIGMA	SIGMA	Desviación estándar geométrica, [-]
S_1		Relación de diámetro del recipiente a diámetro del impulsor dado por la ec. (6.5), [-]
S_2		Factor de forma dado por la ec. (6.6), [-]

SÍMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCIÓN
S_f		Factor de forma dado por la ec. (6.7), [-]
t	TIEMPO	Tiempo de coagulación, [seg]
T	TEMP	Temperatura absoluta, [°K]
TEMP	TEMP	Temperatura absoluta, [°K]
$T_{(j)}$		Rapidez de coagulación total en régimen cinético, dado por la ec. (1.36), [-]
t_{max}	TMAX	Tiempo de coagulación máximo, [seg]
TOTALO(1)	TOTALO(1)	No. inicial de partículas dispersas, [partic./cm ³]
t_1		Tiempo al inicio de un intervalo de coagulación, [seg]
t_2		Tiempo al final de un intervalo de coagulación, [seg]
v		Volumen del sistema disperso, [cm ³]
v_o		Volumen de un aglomerado, dado por la ec. (4.3), [cm ³]

SÍMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCIÓN
V_A		Energía de atracción de Van der Waals, dada por la ec. (1.1), [erg]
V_i	V(I)	Volumen de partícula de la clase "i", [cm^3]
V_{i-1}		Volumen de partícula de la clase i-1, [cm^3]
VISC	VISC	Viscosidad del medio dispersante, [cp]
V_k		Volumen de aglomerados de la clase "k", [cm^3]
V_l		Volumen correspondiente a la clase de partículas "l" que interviene en la ec. (4.8), [cm^3]
V_m	VMAX	Energía en el máximo primario, [erg]
V_{min}	VMIN	Energía en el mínimo secundario, [erg]
V_{mp}		Energía en el mínimo primario, [erg]
V_{poro}		Volumen poroso en los aglomerados, [cm^3]
V_B		Energía de repulsión de doble capa eléctrica, [erg]

SÍMBOLO
EN EL TEXTO

VARIABLE EN
PROGRAMA

DESCRIPCIÓN

V_s		Volumen de sólido presente en un aglomerado, [cm^3]
V_o		Volumen de partícula más pequeño de la DITP, [cm^3]
V_o'		Energía de oscilación en el inicio secundario, ec. (1.23), [erg]
V_T	VT	Energía total de interacción, dado por la ec. (1.15), [erg]
M'	TOTL3	Masa total de aglomerados formados en un intervalo de coagulación, [g]
M_{eff}	MEFF	Factor de estabilidad total, [-]
$M_{eff,1}$	PEFF	Factor de estabilidad primaria total, [-]
$M_{eff,2}$	REFF	Factor de estabilidad secundaria total, [-]
M_p	REL1(I,J)	Factor de estabilidad primaria en difusión, [-]
M_s	REL2(I,J)	Factor de estabilidad secundaria en difusión, [-]
M_s'		Factor de estabilidad secundaria dado por la ec.

SÍMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCIÓN
		(1.22), [-]
x_a		Díámetro del impulsor (hélice marina), [ca]
x_t		Díámetro del recipiente de agitación, [ca]
x		Díámetro de partícula, [ca]
x_0	XMED	Tamaño medio logarítmico de la DITP, [ca]
XMED	XMED	Tamaño medio logarítmico de la DITP, [ca]
XMIN	XMIN	Tamaño mínimo de partícula de la DITP, [ca]
x_o	XMIN	Tamaño mínimo de partícula de la DITP, [ca]
y^*		Parámetro definido por la ec. (5.6), [-]
ZETA	ZETA	Potencial "zeta" (electrostático) de las partículas dispersas, [Volt]
z_i		Valencia de las especies iónicas en solución, [-]
z_k	BB(K)	Parámetro dado por la ec. (5.16), [1/s]

SÍMBOLO
EN EL TEXTO

VARIABLE EN
PROGRAMA

DESCRIPCIÓN

a_i		Partículas de la clase "i", [-].
a_j		Partículas de la clase "j", [-].
a_k		Partículas de la clase "k", [-].
$a_{k,j}$		Agregado formado entre las partículas de las clases "i" y "j", (en las etapas intermedias y avanzadas del proceso), [-].
$a_{k,i}$		Agregado formado entre las partículas "k" y "i" (en las etapas iniciales del proceso), [-].
β		Parámetro utilizado en la ec. (1.28), [-].
δ		Dimensionalidad "fractal", [-].
$\Delta\phi$		Barrera de energía potencial para coagulación (energía de activación), dada por la ec. (1.16), [erg]

SÍMBOLO EN EL TEXTO	VARIABLE EN PROGRAMA	DESCRIPCIÓN
Δt		Intervalo de tiempo ($t_2 - t_1$) [s]
Δt_1	TINIC	Intervalo de tiempo para la coagulación de la clase "k" [s]
Δt_{min}	TMINS	Intervalo mínimo de tiempo para la coagulación de la clase "k", [s]
ϵ		Porosidad de agregados, [-]
$\bar{\epsilon}$	DIEL	Constante dieléctrica del medio dispersante, [erg/volt ² cm]
ϵ_k	AVPORD	Porosidad promedio de aglomerados de la clase "k", [-]
ϵ_{ij}	PORD	Porosidad debida a la coagulación de las partículas "i" y "j", [-]
$\epsilon_k(t)$		Porosidad promedio de los aglomerados formados en el tiempo "t", [-]
ϵ_{Δ}		Porosidad formada entre las partículas "l" y "k", [-]
V_0	ZETA	Potencial "zeta" (electrostático) de las

SÍMBOLO
EN EL TEXTO

VARIABLE EN
PROGRAMA

D E S C R I P C I O N

		partículas dispersas, [volt]
ϕ		Angulo latitudinal, [-]
κ	KAPA	Inverso de la longitud de Debye-Hückel, [l/cm]
λ	RAMDA	Longitud de onda característica, [cm]
μ	VISC	Viscosidad del medio dispersante, [cp]
ν		Rapidez de agitación de la hélice marina, [l/s]
ρ_a		Densidad de aglomerados, [g/cm ³]
ρ_b	MIN	Densidad promedio de aglomerados definida por la ec. (4.28), [g/cm ³]
ρ_i	RHD(1)	Densidad promedio de aglomerados de la clase "1", [g/cm ³]
$\rho_k(t)$		Densidad promedio de aglomerados de la clase "k" en "t", [g/cm ³]
ρ_f		Densidad del fluido, [g/cm ³]

SIMBOLO
EN EL TEXTO

VARIABLE EN
PROGRAMA

D E S C R I P C I O N

ζ		Función de potencia mostrada en la Fig. 6-3., [-]
θ		Angulo azimutal, [-]
ζ		Parámetro que interviene en la ec. (6.9), [-]
ρ_s	DENSOL	Densidad del polímero, [g/cm ³]
σ	SIGMA	Desviación estándar geométrica, [-]
ν	HMEPS	Módulo elástico que interviene en la ec. (7.3)
x	DELTA	Factor de pérdida de energía por deformación, [-]
x_{ij}	DELTA	Factor de pérdida de energía por deformación en función del tamaño de partícula, dado por la ec. (7.3)
ω		Potencia por unidad de volumen para producir flujo viscoso, [erg/s cm ³]

La simulación numérica se basa en la solución de modelos matemáticos que se hacen para comprender y dominar muchos de los problemas científico-técnicos actuales, lo que contribuye de una manera global a la mejor comprensión y solución de los problemas de la sociedad en su conjunto.

Actualmente, es indispensable que en nuestro país se incremente el uso de las herramientas computacionales para dar solución a problemas tecnológicos y científicos, puesto que con el apoyo de la simulación numérica se pueden abordar problemas tan complejos como se desee. Sin embargo, la simulación numérica, que es un área relativamente incipiente en México ha tenido poco apoyo y difusión en general.

En el presente trabajo se efectuó la simulación numérica del proceso de coagulación de látex.

La coagulación se refiere al proceso completo de aglomeración de partículas dispersas para formar agregados compactos cuya densidad es diferente a la de las partículas originales debido a que se forman agregados porosos. El látex es el producto obtenido de un proceso de polimerización en emulsión que posee partículas dispersas de dimensiones coloidales.

Existen sistemas dispersos de partículas coloidales que son ampliamente utilizados en diversos campos de la ciencia y la tecnología, como son: la industria de los polímeros, procesos

de beneficio mineral, procesos alimenticios, procesos de fabricación de materiales de construcción y de cosméticos.

Desde el punto de vista científico el fenómeno de aglomeración de partículas en sistemas dispersos es de gran importancia en sistemas coloidales y aerosoles.

Los objetivos de este trabajo fueron: realizar la simulación del proceso de coagulación de látex poliméricos provenientes de una reacción de polimerización en emulsión, estudiar el efecto de las principales variables que afectan el proceso. Finalmente, con la realización de este trabajo se pretendía predecir en la medida de lo posible las condiciones adecuadas para coagular el látex y obtener así un polímero coagulado con la estructura macroscópica deseada (densidad, tamaño).

El modelo matemático utilizado se validó al contrastar sus predicciones con resultados experimentales de un látex de Poliestireno, PS.

Para abordar el problema, el trabajo se estructuró de la siguiente forma: primero se describe el proceso de coagulación, posteriormente se enfatiza en las principales variables que afectan al proceso de coagulación. Una vez habiéndose comprendido con detalle el problema, se procedió a hacer una recopilación de modelos matemáticos reportados en la literatura con el fin de conocer el estado del arte al respecto. Con lo anterior, se eligió un modelo matemático que fuera lo más general posible, éste se implementó y se utilizó para contrastar sus predicciones con resultados experimentales obtenidos para PS. Asimismo, el modelo

matemático se utilizó para estudiar cuantitativamente el efecto de las principales variables que afectan el proceso de coagulación.

El modelo matemático utilizado considera el cálculo de la densidad y de la porosidad de aglomerados en función del tiempo de coagulación e implica la solución de las ecuaciones cinéticas de coagulación considerando la formación de agregados de parejas de partículas sometidas a los mecanismos de colisión por difusión y por flujo del fluido.

Adicionalmente, en el modelo matemático utilizado se considera que:

- A) Un sistema disperso es inestable si sus partículas están en un proceso de agregación, de otro modo, la dispersión es estable.
- B) La estabilidad de un sistema disperso es un proceso combinado de colisiones y fuerzas de interacción entre partículas.
- C) La estabilidad de un látex puede describirse considerando los siguientes aspectos: propiedades del polímero, propiedades del agente coagulante, propiedades de la fase dispersante, el tamaño de partículas y los mecanismos de colisión.
- D) La rapidez de coagulación está afectada por los factores de estabilidad, niveles que están determinados por la energía potencial de interacción entre partículas. Los factores de estabilidad indican el grado de estabilidad de un látex y pueden modificarse por efecto de la

concentración de coagulante y del potencial zeta.

E) La coagulación de sistemas dispersos se debe a distintos mecanismos de colisión, como son: coagulación Browniana, coagulación debida al movimiento del fluido por flujo de corte y coagulación por sedimentación. Para partículas muy pequeñas como las de Poliestireno ($0.1 - 0.5 \mu\text{m}$) no es importante la coagulación por sedimentación.

F) A causa de la complejidad del proceso de coagulación, el entendimiento de la influencia del tamaño de partículas durante el proceso no ha progresado más allá de las interacciones entre parejas de partículas dispersas o entre parejas de clases de partículas.

G) Como el proceso de coagulación no es físicamente un proceso de coalescencia de partículas, la densidad de aglomerados varía debido a la porosidad de los mismos conforme avanza la coagulación.

El modelo matemático utilizado permitió establecer algunas peculiaridades del sistema estudiado, a saber:

A) Las principales variables que afectan el proceso de coagulación son: el tamaño de partículas, las propiedades físicas del polímero como su densidad, la cantidad y el tipo del agente coagulante, la velocidad de agitación del sistema y la temperatura.

B) En el caso estudiado, existen fuerzas de interacción entre partículas que favorecen un mecanismo de coagulación lenta.

C) Se simuló una distribución de tamaño de partículas móvil,

considerando porosidad, densidad y tamaño de clases de partículas (en las que se dividió el espectro de tamaños de las mismas) todo ello en función del tiempo incluyendo tiempos largos de coagulación.

- D) El modelo matemático utilizado (originalmente creado para partículas minerales) predijo distribuciones de tamaño de partículas, DTP que se desplazan más rápidamente en la parte de tamaños finos que lo que se observó experimentalmente (para tiempos mayores de 600 seg.).
- E) Se logró simular con mucha precisión la etapa inicial del proceso de coagulación (de 0 a 600 seg.).
- F) A causa de la divergencia experimento/modelo encontrada para tiempos mayores de 600 seg. se propuso que la existencia de una fracción de pérdida de energía por deformación de las partículas al chocar, en realidad, producía velocidades de coagulación más lentas que las calculadas. Se hicieron modificaciones muy sencillas considerando lo anterior pero no se consiguieron resultados satisfactorios.
- G) Se determinó numéricamente que la coagulación se promueve con el aumento de la concentración de polímero y de la concentración del agente coagulante.
- H) Se efectuó un análisis de sensibilidad de parámetros que permitió el entendimiento de los factores que afectan el proceso de coagulación.

DESCRIPCION DEL PROCESO DE COAGULACION

Debido a que el presente trabajo está enfocado al proceso de coagulación de látex de polímero, se presentan en este capítulo algunas características generales del proceso de polimerización en emulsión en donde se obtienen como producto tales látex. A continuación se describe el proceso de coagulación, que se requiere para poder separar el polímero sólido por métodos convencionales (centrifugación, filtración). Posteriormente, se mencionan en este capítulo algunas características de las partículas de látex de polímero, las fuerzas de interacción entre partículas coloidales, los mecanismos de coagulación y la estabilidad coloidal.

Algunas veces, los látex poliméricos pueden usarse directamente (en fase acuosa), tal es el caso de las bases para pinturas, adhesivos e impermeabilizantes.

Sin embargo, en otros casos se requiere separar el polímero del medio acuoso. Aún cuando es técnicamente posible efectuar separaciones sólido-líquido cuando las partículas suspendidas son muy pequeñas (0.1 - 0.5 μm), se requieren utilizar equipos y procesos muy costosos.

Es por ello que se prefiere, a escala industrial, aglomerar las partículas de látex mediante un proceso de coagulación, para formar agregados macroscópicos, del orden de 100 - 2000

na, fácilmente separables por procesos de separación convencionales (centrifugación, filtración).

La importancia económica de las operaciones de coagulación es enorme, ya que la energía requerida para centrifugar (o filtrar) y posteriormente secar, transportar, extruir y empaclar el material depende fuertemente de las propiedades de los aglomerados formados durante la coagulación, en especial de su granulometría, densidad aparente, contenido de humedad y propiedades de flujo libre (powder properties).

La importancia industrial de los procesos de coagulación, se manifiesta por el número de patentes publicadas al respecto, (ver Lista de Patentes Relativas a Coagulación de Polímeros en Emulsión en la página 192 de este trabajo).

Sin embargo, es poco lo que se ha hecho por abordar, desde un punto de vista teórico, este problema. De ahí la importancia de comprender las bases teóricas del proceso y abordarlo mediante la simulación numérica, que es el objetivo de este trabajo.

Cabe mencionar que las fuerzas de interacción entre partículas, los mecanismos de colisión y las bases de la estabilidad son las mismas para cualquier sistema disperso que se someta a coagulación (partículas minerales, poliméricas o biológicas).

1.1. GENERALIDADES DEL PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION.

En el proceso de polimerización en emulsión se utiliza un monómero inmiscible en agua, el cual forma una emulsión con la ayuda de un emulsificante. La polimerización se efectúa utilizando un iniciador soluble en la fase acuosa o en la orgánica. El producto de la reacción es un látex de polímero, esto es, una solución coloidal que posee esferas pequeñísimas de polímero (0.1 - 0.5 μm) suspendidas en agua. Este tipo de polimerización se puede efectuar mediante:

A) PROCESO POR LOTES. En el que se añaden al reactor todos los ingredientes desde el principio. La mezcla se mantiene en agitación y se calienta hasta la temperatura en que se lleva a cabo la polimerización (típicamente 60 - 100 °C).

B) PROCESO SEMICONTINUO. En el que el monómero así como los demás ingredientes se agregan continuamente o a intervalos regulares durante el curso de la polimerización, para eliminar el calor de reacción que no puede ser transferido al sistema de enfriamiento del reactor, o bien para obtener una morfología específica en el polímero final.

C) PROCESO CONTINUO. En el cual los ingredientes se añaden continuamente a un reactor tubular o a un reactor de tanque agitado, utilizándose normalmente reactores en serie; en este caso el látex que puede estar parcial o totalmente polimerizado se extrae continuamente.

Los tres tipos de procesos mencionados se pueden efectuar induciendo la polimerización, esto es, añadiendo el

monómero, el iniciador y el emulsificante a un poco de látex que se ha preparado previamente, denominado semilla. El propósito de "sembrar" la polimerización es uniformizar la etapa inicial de la polimerización, obteniéndose mejor reproducibilidad de lote en lote y un látex estable del tamaño de partícula deseado.

Una formulación típica para polimerización en emulsión se muestra en la Tabla 1-1.

TABLA 1-1

FORMULACION TIPICA PARA POLIMERIZACION EN EMULSION

Agua	150 partes
Monómeros	100 partes
Jabón (emulsificante) ...	3 partes
Catalizador	0.5 partes

Se han hecho diversas hipótesis acerca de la estabilidad del látex producido en este tipo de polimerización. Es necesario predecir el efecto de la adición de electrolitos, la velocidad de agitación del sistema y la temperatura entre otras cosas, para comprender las condiciones requeridas para desestabilizar el látex, esto es, para conseguir la coagulación y separar el polímero coagulado para su posterior tratamiento. Lo anterior implica un problema industrial importante.

1.2. GENERALIDADES DEL PROCESO DE COAGULACION.

En este trabajo se utilizan términos relacionados con la química de superficies, algunos de los cuales se definen aquí brevemente con el fin de facilitar la comprensión global del trabajo.

(2 4 8)

1.2.1. DEFINICIONES:

- AGENTE DE SUPERFICIE ACTIVA (Tensoactivo). Es una sustancia que posee una marcada tendencia a adsorberse en la superficie o en la interfase.

- COALESCENCIA. Es la combinación de partículas para formar un cuerpo simple, como en el caso de dos gotas de aceite en emulsión que coalescen para formar una gota de tamaño mayor.

- COAGULACION. La coagulación se refiere al proceso completo de aglomeración de partículas microscópicas (0.1 - 0.5 μm) en un medio disperso para formar agregados compactos macroscópicos (100 - 2000 μm) que conduzcan a su separación por métodos tradicionales (filtración, centrifugación).

- CONTRA-IÓN. Es un ion con carga eléctrica opuesta a la carga de la superficie de un agregado.

- DISPERSION. Es un sistema en el que se tienen presentes partículas sólidas separadas, suspendidas en una fase continua, llamada fase dispersante.

- DOBLE CAPA ELECTRICA. Se produce por el exceso de iones que poseen un tipo de carga, y que se encuentran en la

interfase que está en contacto con una cantidad equivalente de iones de carga opuesta, presentes en la fase líquida, que generalmente es agua.

- ESTABILIDAD COLOIDAL. El uso de la palabra estabilidad se entiende como opuesto a las condiciones de inestabilidad, que son necesarias para propiciar la agregación de partículas en sistemas dispersos.

- FLOCULACION. Es un proceso de aglomeración de partículas en el que éstas se mantienen esencialmente separadas por una fina capa de líquido. Los agregados formados son menos compactos que los obtenidos mediante la coagulación.

- POTENCIAL ZETA. Es el potencial de las partículas en movimiento debido a su carga eléctrica. Es el potencial de doble capa eléctrica, se presenta entre la fase fluida y una envoltura de iones adsorbidos en la superficie de las partículas dispersas.

1.2.2. METODOS DE COAGULACION. ^(4)

Se conocen diversos métodos de uso práctico para la aglomeración de partículas, los más importantes son:

- A) Adición de electrolito a un látex para vencer el potencial electrocinético.
- B) El uso de floculantes poliméricos para producir puentes entre partículas.
- C) La adición de un segundo líquido inmiscible, para

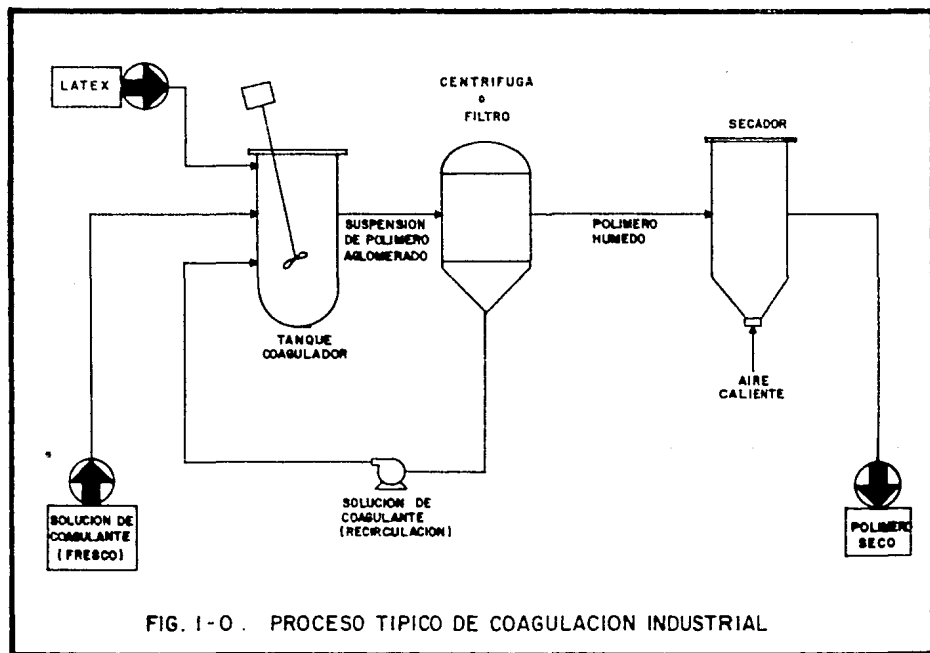
humedecer selectivamente a un cierto tipo de partículas y producir la adhesión entre ellas debido a fuerzas de capilaridad interfacial.

D) Coagulación mecánica, que se induce con la agitación del sistema.

E) Aglomeración por adición de solvente. Con la ayuda del aumento en la temperatura y el uso de un solvente se separa el látex solubilizado que después se obtiene seco al destilar el solvente.

F) Aglomeración por congelamiento. Se utiliza ampliamente en el tratamiento del látex de Estireno-butadieno, las ventajas de este método de aglomeración son: el control del sistema es muy fácil además de que no se emplean aditivos que aumentan el contenido de sólidos no poliméricos en el látex.

Un proceso típico de coagulación industrial se muestra en la Fig. 1-0 (Fig. = figura).



1.2.3. VELOCIDAD DE COAGULACION.

En sistemas dispersos, la colisión entre partículas puede deberse a uno o varios de los siguientes mecanismos: movimiento Browniano, sedimentación y convección. Dichos mecanismos de colisión pueden producir agregados permanentes de partículas dependiendo de las fuerzas de interacción entre ellas. Para describir la estabilidad de sistemas dispersos es necesario comprender el proceso combinado de colisión e interacción entre partículas.

Desde el inicio de este siglo se mostró que la estabilidad de sistemas coloidales podía modificarse por la presencia de iones de carga opuesta a la de las partículas dispersas (contra-iones). Se demostró que la efectividad del electrolito para producir la coagulación se incrementaba rápidamente con el aumento de la valencia del contra-ión.

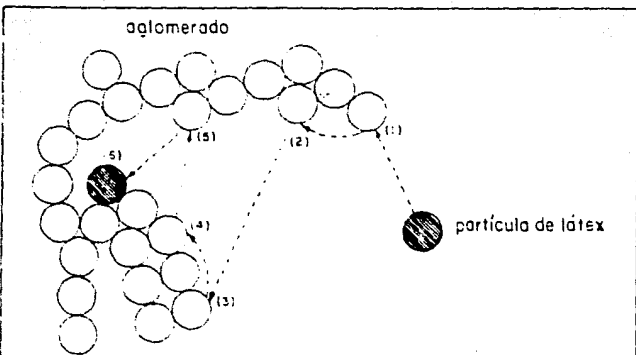
La velocidad de coagulación puede medirse determinando la disminución del número de partículas dispersas a diferentes intervalos de tiempo. El primer estudio teórico al respecto hecho por Smoluchowski, ^(5) suponía que no existía energía de interacción entre las partículas dispersas y que toda colisión producía agregados de partículas. Sin embargo, si se considera que existe una cierta energía de interacción entre las partículas, no todas las colisiones producirán agregados de partículas.

Posteriormente, el modelo de Smoluchowski se extendió y se encontró que la rapidez de coagulación disminuía al aumentar la energía potencial de interacción entre

partículas. Dicha disminución se cuantificó mediante un factor llamado el factor de estabilidad que se usa frecuentemente para medir el grado de estabilidad de un sistema coloidal.

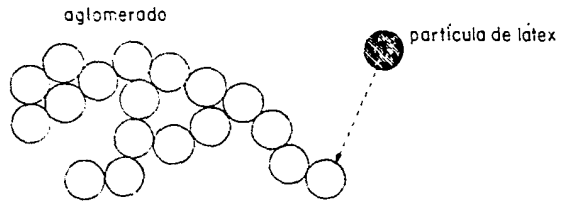
La rapidez de aglomeración de partículas coloidales por coagulación no se ha entendido completamente a causa de la complejidad de la teoría, por lo que sólo se tienen soluciones analíticas y numéricas para algunos sistemas particulares. Sin embargo, se sabe que si la interacción entre partículas es cero, cada colisión entre partículas producirá un agregado permanente. En este caso, la rapidez de la coagulación está determinada por el mecanismo de COAGULACION RAPIDA. La velocidad global del proceso está gobernada por la velocidad de difusión de las partículas en el medio, que es mucho más lenta que la velocidad de coagulación entre partículas (régimen difusional) como se muestra en la Fig. 1-1b.

En caso de existir una energía de interacción finita entre las partículas, no todas las colisiones entre ellas producirán la formación de un agregado. En este caso, la rapidez de coagulación está determinada por un mecanismo de COAGULACION LENTA. La velocidad global del proceso está gobernada por la velocidad de coagulación entre partículas, que es mucho más lenta que la velocidad de difusión de las partículas en el medio (régimen cinético). como se muestra en la Fig. 1-1a.



(A) REGIMEN CINETICO 2 DE COAGULACION LENTA

La partícula de látex al difundirse en el medio, sufre varias colisiones inefectivas (1 a 5) y finalmente se incorpora al agregado mediante una colisión efectiva (6).



(B) REGIMEN DIFUSIONAL 0 DE COAGULACION RAPIDA

La partícula de látex se difunde en el medio y en la primera colisión se incorpora al agregado.

Fig. 1-1. Regimenes de coagulación.

1.2.4. ESTRUCTURA DE LOS AGREGADOS.

La estructura final del agregado (densidad, porosidad) depende de la rapidez y mecanismo del proceso de coagulación. Sin embargo, esta dependencia no ha podido ser bien estudiada, debido principalmente a que no existen técnicas para medir tales parámetros directamente, sino tan sólo valores promedio.

1.2.5. APLICACIONES.

Los procesos de coagulación tienen aplicación en diversos campos de la ciencia y la tecnología como son:

- A) Ciencia de los polímeros.
- B) Química coloidal.
- C) Hematología.
- D) Mineralogía (procesos de beneficio mineral).
- E) Cerámica (control de la porosidad en materiales cerámicos).
- F) Aerosoles.
- G) Estudio de reacciones entre anticuerpos y antígenos (crecimiento de tumores cancerígenos).
- H) Procesamiento de alimentos.
- I) Tratamiento de aguas.
- J) Diseño de equipo para aglomeración de partículas coloidales.

1.3. CARACTERISTICAS DE LOS LATEX POLIMERICOS.

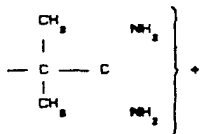
Dadas las características del presente trabajo, es necesario conocer la naturaleza de las partículas de látex. Se sabe, por ejemplo, que cada partícula se compone de un gran número de cadenas poliméricas, cadenas que tienen un peso molecular en el rango de 10^5 a 10^7 . Además, las partículas pueden ser: Amorfias, cristalinas, "pegajosas", vidriadas o monómeros dilatados y pueden estar en el rango de tamaño de 0.1 a 2µm. Por lo tanto, las propiedades físicas de las partículas afectan directamente el estado físico de los agregados. Por ejemplo, si las partículas son blandas, la coalescencia puede formar un agregado continuo, mientras que en el caso de partículas rígidas, después de haber formado un agregado, mantienen su individualidad. La naturaleza de las partículas obtenidas está directamente relacionada a su método de preparación (condiciones de polimerización), en tanto que las propiedades de superficie frecuentemente están determinadas por las siguientes causas:

- A) Grupos provenientes del iniciador utilizado.
- B) Agentes de superficie activa adsorbidos o injertados.
- C) Polímeros solubles adsorbidos o injertados en el medio de dispersión.
- D) Las propiedades características de los polímeros que forman a las partículas.

En el caso de grupos provenientes del iniciador se pueden tener los siguientes:

Acido débil	-COOH
Acido fuerte	-O-SO ₃
No-iónicos (alcohol)	-OH

Base



Las porciones hidrofóbicas de superficie que acompañan a dichos grupos están determinadas por el polímero. Por lo tanto, existen muchas posibilidades de obtener formas distintas de las partículas como las que aparecen en la Fig. 1-2. La forma de la superficie de las partículas de látex es una variable adicional en la estabilidad. En sistemas donde se presente una extensión de la superficie de las partículas de látex (casos B, C, y D de la Fig. 1-2) la estabilidad debe predecirse en función del efecto de dichas superficies sobre la energía potencial de interacción.

En la práctica, los sistemas de látex de polímero (que pueden ser diluidos o concentrados) frecuentemente requieren tener buena estabilidad con el fin de darles un tratamiento posterior, que puede ser:

- A) Adición de electrolitos.
- B) Someterlos a trabajo mecánico o de corte.
- C) Congelamiento.

D) Calentamiento (para esterilizar).

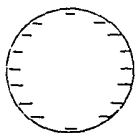
E) Almacenamiento durante periodos de tiempo prolongado. Tal es el caso de los látex destinados a servir como base de pinturas, adhesivos, recubrimientos, impermeabilizantes, etc.

En otros casos, es conveniente que las partículas dispersas sean poco estables para conseguir lo siguiente:

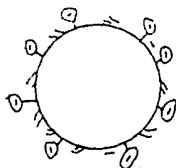
A) Agregados porosos de partículas que favorezcan la filtración.

B) Agregados compactos de partículas que posean facilidad de fijación o bien, se puedan utilizar en la fabricación de materiales. Tal es el caso de los látex de polímero destinados a ser procesados (inyección, extrusión, soplado, termoformado, calandreado, etc.)

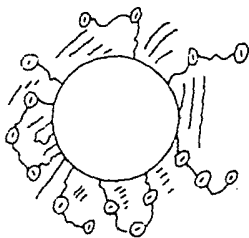
Para la obtención de los dos tipos de agregados mencionados es deseable tener un estado coagulado (partículas que se encuentren en contacto íntimo). Para otros propósitos se requiere del estado floculado.



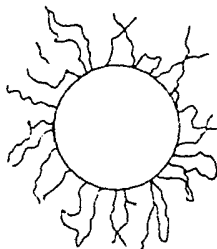
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 1-2

Representación de la naturaleza de la superficie de distintas partículas de látex de polímero.

1.4. FUERZAS DE INTERACCION ENTRE PARTICULAS COLOIDALES.

Se consideran tres tipos de interacciones importantes en la coagulación de sistemas dispersos:

- A) Atracción de London - van der Waals.
- B) Repulsión electrostática.
- C) Efecto estérico.

1.4.1. ATRACCION: FUERZAS DE VAN DER WAALS.

Las fuerzas de atracción de van der Waals explican la interacción entre un par de partículas no polares, ésta teoría fue apoyada por un desarrollo mecánico cuántico hecho por London F. Dicha fuerza de atracción es de un tipo muy general ya que los coloides dispersos en agua coagulan cuando la fuerza de repulsión de doble capa se elimina.

Hamaker, sumó la energía entre dos pares de átomos de cuerpos condensados y obtuvo una expresión para esas condiciones, para la energía potencial de atracción (V_A) dicha expresión ha sufrido modificaciones al considerar efectos de retardo electromagnético sobre la energía de interacción interatómica, así, para el caso de dos partículas de radio a_1 y a_2 respectivamente y separadas una distancia h , se tiene: [24]

$$V_A = - \frac{A a_1 a_2}{6(a_1 + a_2)h} f(\rho) \quad \dots (1.1)$$

$$\text{Con: } f(p_0) = \frac{1}{(1 + 1.77p_0)} \quad (0 < p_0 < 2) \quad \dots (1.2)$$

$$f(p_0) = \frac{4.9}{10p_0} - \frac{4.34}{30p_0^2} + \frac{1.18}{70p_0^3} \quad (0.5 < p_0 < \infty) \quad \dots (1.3)$$

$$p_0 = 2\pi h/\lambda \quad \dots (1.4)$$

Donde:

V_A = energía de atracción, [erg].

A = Constante de Hamaker para las partículas dispersas, [erg]

a_1, a_2 = Radio de la partícula 1 y 2 respectivamente, [cm].

h = Distancia entre partículas, [cm].

λ = Longitud de onda característica de los átomos dispersos, [cm].

1.4.2. REPULSION: FUERZAS ELECTROSTATICAS.

En medios ionizantes, tales como agua, las partículas de látex generalmente están cargadas eléctricamente ya sea por la adsorción de grupos de superficie activa o por la adsorción de materiales iónicos. En virtud de que el agua es un buen medio para mantener solvatados a los iones pequeños, pero es incapaz de solubilizar a las partículas de látex de polímero, se mantiene la condición de electroneutralidad al balancearse la carga de la superficie de látex con la de los iones de carga opuesta, produciéndose la conocida "doble capa eléctrica", que da lugar a la repulsión entre partículas, como consecuencia de dicha carga superficial las partículas de látex tienen un potencial electrostático, ψ_0 .

[2]

El modelo de Doble Capa de Stern y Graham para superficies planas cargadas donde la doble capa resultante es difusa, considera que la interacción entre partículas ocurre en la capa externa de Helmholtz que corresponde a los contra-iones adsorbidos en la superficie de las partículas. En este trabajo, por simplicidad, se utiliza una aproximación para la energía de repulsión (V_R) entre dos partículas esféricas de radio a_1 y a_2 ⁽³⁴⁾ donde se supone que durante la aproximación de dichas partículas el potencial de superficie (ψ_0) permanece constante, la expresión es:

$$V_R = \frac{\bar{\epsilon} \psi_0^2}{2} Z_0 [1 + \exp(-\kappa h)] \quad \dots (1.5)$$

Donde:

$\bar{\epsilon}$ = constante dieléctrica del medio, [erg/volt² cm].

a = radio de partícula "reducido", [cm].

$$a = a_1 a_2 / (a_1 + a_2)$$

ψ_0 = Potencial de superficie, [volt].

κ = Recíproco de la longitud de Debye-Hückel, [1/cm].

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\bar{\epsilon} kT} \sum_i C_i Z_i^2 \quad \dots (1.6)$$

Donde:

C_i = Concentración de especies iónicas, [ion/cc].

e = Carga del electrón, [Coulomb].

k = Constante de Boltzman, [erg/°K].

T = Temperatura absoluta, [°K].

Z_i = Valencia de las especies iónicas en solución, [-].

1.4.3. EFECTO ESTÉRICO.

La interacción estérica o "Fuerzas Estructurales" entre partículas coloidales se presenta cuando dichas partículas poseen capas adsorbidas de solvente, surfactante o macromoléculas.

En el caso de tener una dispersión en agua, si se supone la adsorción de una sola monocapa por partícula coloidal y despreciando las interacciones dipolo-dipolo entre dos monocapas de agua, entonces se incrementa la estabilidad de la dispersión, simplemente debido a que la distancia entre centros de partículas se incrementa.

Un aspecto muy importante que debe considerarse para la estabilidad estérica es el efecto de las partículas poliméricas (no adsorbidas), sobre la interacción entre partículas coloidales.

El efecto estérico es importante cuando se usan floculantes poliméricos.

1.5. MECANISMOS DE COAGULACION.

1.5.1. COAGULACION DE SUPERFICIE.

Existen casos de sistemas poliméricos coloidales donde el proceso de coagulación puede ocurrir en la interfase aire-líquido a concentraciones de electrolito que están lejos de ser las requeridas para producir coagulación en toda la

solución. El mecanismo parece estar relacionado con la dehumidificación de las partículas que están en la interfase aire-agua ya sea como consecuencia de la desorción de surfactante que es estabilizador o debido a la falta de homogeneidad de las partículas en la superficie.

Por ejemplo, las partículas de látex de PIFE (Politetrafluoroetileno) son particularmente sensibles a la coagulación de superficie, ello parcialmente es consecuencia de su forma no esférica. Las partículas de este polímero, al tener una forma "no lisa" pueden albergar en sus extremos (que son fácilmente plegables) grupos de superficie iónica, produciendo una capa exenta de entidades estabilizantes. Consecuentemente, en la superficie de látex se presenta un gran ángulo de contacto con el agua que favorece el mecanismo de coagulación de superficie. Este tipo de coagulación produce que, al eliminar la interfase aire-líquido en un recipiente donde se lleve a cabo la coagulación inducida, se tenga una velocidad de coagulación menor que en el caso de utilizar un recipiente con interfase aire-agua (parcialmente lleno).

1.5.2. COAGULACION POR COLISION.

Partiendo de consideraciones cualitativas, es evidente que los procesos asociados a los mecanismos de colisión son muy complejos. Generalmente, sólo se consideran tres mecanismos de colisión, éstos se ilustran en la Fig. 1-3 y son:

A) COLISION DEBIDA A MOVIMIENTO BROWNIANO. Cuando las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas, se presentan colisiones entre éstas y las moléculas del fluido circundante, lo cual conduce al Movimiento Browniano. El Movimiento Browniano es completamente aleatorio y produce difusión de las partículas. Smoluchowski⁽⁵⁾ encontró que el número de colisiones por unidad de tiempo y por unidad de volumen, I_{ij} (rapidez de colisión por movimiento Browniano), entre n_i partículas de tamaño i y n_j partículas de tamaño j está dado por:

$$I_{ij} = \frac{2kT}{3\mu} \left[x_i + x_j \right] \left[\frac{1}{x_i} + \frac{1}{x_j} \right] n_i n_j \quad \dots(1.7)$$

La expresión equivalente es:⁽⁶⁾

$$I_{ij} = 4\pi D_{ij} K_{ij} n_i n_j \quad \dots(1.8)$$

(Ver la lista de símbolos para el significado de todas las variables que aparecen en las ecuaciones).

En este caso, en base a la ec. (1.7) la constante de rapidez de colisión K_{ij} , se puede definir como:

$$K_{ij} = \frac{2kT}{3\mu} \left[x_i + x_j \right] \left[\frac{1}{x_i} + \frac{1}{x_j} \right] \quad \dots(1.9)$$

Donde:

μ = Viscosidad del líquido, [g/cm·s].

x_i = Diámetro de partícula de tamaño "i", [cm].

B) COLISION DEBIDA A FUERZAS DE CORTE. Cuando se examina un sistema disperso sometido a un gradiente de velocidad diferente de cero, se encuentra el hecho de que dicho

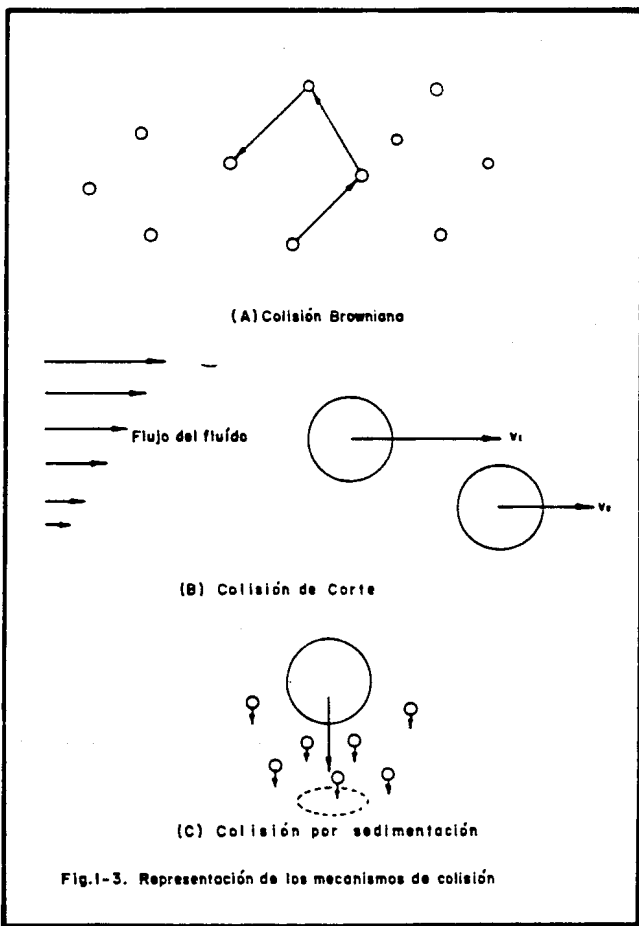


Fig.1-3. Representación de los mecanismos de colisión

gradiente de velocidad induce el contacto entre las partículas dispersas. si la distancia entre dos partículas no es mucho mayor que la suma de sus radios, las partículas pueden formar un agregado. La rapidez de colisión debida a un gradiente de velocidad se obtiene del

$$I_c = \frac{1}{6} G [x_i + x_j]^3 n_i n_j \quad \dots(1.10)$$

o bien:

$$I_c = [4/3] BR_{i,j}^3 n_i n_j \quad \dots(1.11)$$

Donde:

B = Gradiente de velocidad del fluido, [1/s].

$R_{i,j}$ = $x_i + x_j$ (distancia entre centros de partículas que estén en contacto)

La constante de rapidez de coagulación se calcula de la expresión:

$$K_{i,j} = \frac{1}{6} G [x_i + x_j]^3 \quad \dots(1.12)$$

En la ecuación anterior se aprecia el considerable aumento en el número de colisiones conforme se incrementa el tamaño de partículas (debido al exponente cubico).

C) COLISION POR SEDIMENTACION. Suponiendo que las partículas se sedimentan a distinta velocidad debido a su masa, en ausencia de interacciones eléctricas o hidrodinámicas entre ellas; la rapidez de colisión por sedimentación (1), depende [21] de su velocidad relativa y se obtiene del:

$$r_g = \frac{\pi [\rho_s - \rho_f] g}{72\mu} [x_1 + x_j]^3 [x_j - x_1] n_1 n_j \dots (1.13)$$

Donde:

ρ_s = densidad del sólido, [g/cc]

ρ_f = densidad del fluido, [g/cc]

g = aceleración de la gravedad, [ca/s²]

La constante de rapidez de colisión se obtiene de:

$$k_{ij} = \frac{\pi [\rho_s - \rho_f] g}{72\mu} [x_1 + x_j]^3 [x_j - x_1] \dots (1.14)$$

La coagulación por sedimentación es particularmente importante para sistemas polidispersos con diámetro de partícula grande (> 1000 μ m).

1.6. ESTABILIDAD COLOIDAL.

Un sistema coloidal es ESTABLE si las partículas que lo integran tienden a permanecer dispersas en el medio e INESTABLE si, por el contrario, tienden a aglomerarse entre sí.

La estabilidad de un sistema coloidal esta influenciada por:

A) ESPECIES HIDROLIZADAS. Las cuales normalmente son especies no plásticas que se asocian con las partículas de látex. La interacción de estas especies con la fase acuosa es muy importante para látex no sintéticos.^[6]

B) FUERZAS DE INTERACCION ENTRE PARTICULAS. Un sistema disperso es termodinámicamente inestable puesto que al

ocurrir agregación de partículas se presenta una reducción en el área de superficie específica del sistema y por lo tanto en la energía libre interfacial por unidad de volumen disperso.

La teoría de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) ⁽⁸⁾ relativa a la estabilidad de partículas liofóbicas coloidales, supone la adición de la energía potencial de repulsión electrostática, V_R y la de atracción de van der Waals, V_A para la interacción entre dos partículas esféricas:

$$V_T = V_R + V_A \quad \dots(1.15)$$

La energía de interacción entre dos partículas en función de la distancia entre ellas muestra la tendencia mostrada en la Fig. 1-4. Ahí se aprecia que a distancias pequeñas se tiene una energía potencial única, V_{mp} que se denomina el MINIMO PRIMARIO; a una distancia intermedia, denominada H_{max} la repulsión electrostática tiene su mayor contribución y se presenta un máximo de magnitud V_m , que se denomina el MAXIMO PRIMARIO y a una distancia mayor, denominada H_{min} se presenta un mínimo de la energía potencial, V_{min} , llamado el MINIMO SECUNDARIO. Este último no es importante para partículas pequeñas (0.1 - 0.5 μ m) pero llega a ser apreciable para partículas mayores de 1 μ m a altas concentraciones de electrolito. La forma de la curva mostrada en la Fig. 1-4 se obtiene siempre y cuando $V_R \gg V_A$. Esta curva muestra inmediatamente que la estabilidad de una

dispersión con un electrolito, tiene un origen cinético más que termodinámico.

Esto es, el estado mínimo de energía libre se encuentra en el mínimo primario y la entrada a este se previene por la presencia de una gran energía de activación, representada por $\Delta\phi$, ec. (1.10).

La coagulación mínima primaria (CMP) ocurre cuando las partículas son capaces de sobrepasar la diferencia de energía:

$$\Delta\phi = V_m - V_{min} \quad \dots(1.16)$$

Donde $\Delta\phi$ se conoce como la barrera potencial; es obvio pensar que sólo algunas de las partículas que se encuentran unas a otras poseen energía suficiente para sobrepasar esa barrera potencial. Por lo tanto, la rapidez de CMP es menor que la frecuencia de colisión entre partículas y está afectada por una cierta eficiencia de colisión.

Otra forma de coagulación puede tener lugar si las partículas que se encuentran a la separación correspondiente al mínimo secundario son incapaces de separarse debido a que no pueden vencer la diferencia de energía ($-V_{min}$), este fenómeno se denomina coagulación mínima secundaria (CMS). Su rapidez es menor que la correspondiente a la coagulación rápida debido a que el mínimo secundario es finito y a que existen siempre algunas partículas con energía cinética suficiente para sobrepasar la barrera potencial y separarse.

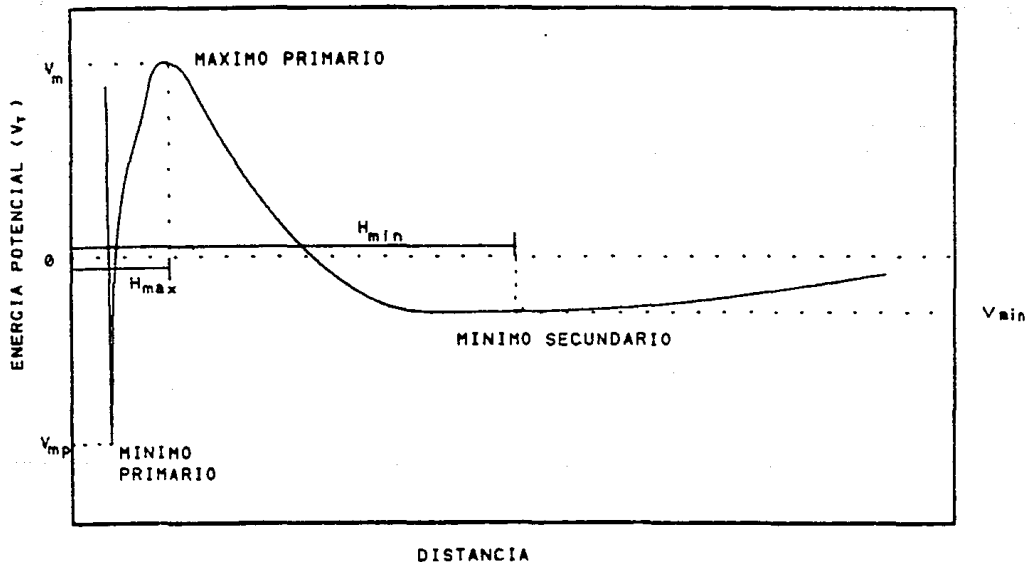


Fig. 1-4. Curva de Energia Potencial Vs distancia para la Interacción entre partículas esféricas. La energía de Interacción total Incluye la repulsión electrostática y la atracción de Van der Waals.

1.6.1. ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE DIFUSION.

1.6.1.1. FACTOR DE ESTABILIDAD PRIMARIA.

Existe una barrera de energía entre los dos mínimos de la curva de energía potencial la cual impide que las partículas entren en contacto. Entonces, la coagulación primaria se da únicamente cuando la energía térmica de las partículas es suficiente para vencer dicha barrera.

Se ha extendido [8] la teoría de Smoluchowski de coagulación rápida para el caso de la existencia de una barrera de energía debida a la interacción entre partículas en el campo de difusión, se encontró que la rapidez de coagulación I_{ij} se ve disminuida por un factor w_p , llamado el factor de estabilidad primaria, de modo que:

$$I'_{ij} = \frac{4\pi D_{ij} R_{ij} n_i n_j}{w_p} \quad \dots (1.17)$$

Donde:

$$w_p = R_{ij} \int_{R_{ij}}^{\infty} \exp\left(-\frac{V_T}{kT}\right) \frac{dr}{r^2} \quad \dots (1.18)$$

Con:

R_{ij} = Separación de centro a centro cuando las partículas están en contacto, [ca].

V_T = Energía total de interacción a una distancia "r" entre los centros de las dos partículas, [erg].

k = Constante de Boltzman, [erg/ °K].

T = Temperatura absoluta, [°K].

r = Distancia entre los centros de las partículas, [ca].

La obtención de W_p requiere de la integración numérica de la ec. (1.18).

Para sistemas muy estables, el valor de la energía potencial correspondiente al máximo primario es muy alto, en este caso, se utiliza:

$$W_p \approx \frac{1}{2\pi a} \exp(V_m/kT) \quad \dots (1.19)$$

Con:

V_m = máximo de la curva de energía potencial, [erg].

κ = recíproco de la longitud de Debye-Hückel, [1/cm].

a = radio de partícula "reducido", [cm].

Si la energía total V_T es cero a cualquier separación entre las partículas, W_p es igual al uno y la situación equivale a la coagulación rápida definida por Smoluchowski. W_p es algunas ocasiones < 1 debido a la presencia de una rango amplio de atracción de van der Waals, lo cual realmente acelera la coagulación.

Cuando V_m aumenta, resulta una coagulación lenta, debido al descenso de la eficiencia de colisión. Si V_m es muy alto, se tendrá alto grado de estabilidad del sistema para periodos largos de tiempo debido a un valor alto de W_p .

El factor W_p se conoce también como la relación de estabilidad del sistema, pues denota la relación entre la coagulación lenta y la rápida. Existen en la literatura distintas modificaciones a la expresión para W_p , que consideran interacciones hidrodinámicas entre partículas. [9,10].

Para valores de la cte. de Hamaker mayores de 10^{-14} la

influencia de las interacciones hidrodinámicas no es tan apreciable.^[2]

1.0.1.2. FACTOR DE ESTABILIDAD SECUNDARIA.

La coagulación secundaria se puede efectuar cuando se agregan partículas que se encuentran a una distancia H_{min} , correspondiente al mínimo secundario de la curva de energía potencial. En muchos casos este proceso de coagulación es importante, por lo que es deseable contar con una descripción cuantitativa de este proceso. La expresión para el factor de estabilidad secundario es similar a la ec. (1.18), pero en este caso, el radio efectivo de colisión es:

$$R'_{ij} = R_{ij} + H_{min} \quad \dots(1.20)$$

Como la curva de energía en el mínimo secundario es poco profunda, la agregación en el mínimo secundario puede ser cinéticamente reversible.^[24] Este fenómeno de reversibilidad puede ser considerado mediante el uso de un "Factor de Eficiencia". E_{ij} , definido como la fracción de partículas que permanecen en el mínimo secundario, así, la ecuación de rapidez en el mínimo secundario esta dada por:

$$I'_{ij} = \frac{4\pi D_{ij} R'_{ij} n_i n_j E_{ij}}{N_0} \quad \dots(1.21)$$

Donde:

$$W_0 = R' \int_{R_{ij}}^{\infty} \exp \left[\frac{V_T}{kT} \right] \frac{dr}{r^2} \quad \dots (1.22)$$

En el mínimo secundario, las partículas que poseen baja energía comenzarán a oscilar en la base del "valle", en donde la fuerza de interacción es cero, y en donde eventualmente formarán agregados "a distancia", siempre y cuando la profundidad en el mínimo secundario no permita que los agregados escapen de dicha barrera de energía. Existe una cierta energía V_0 que determina el nivel máximo de oscilación alcanzado sobre la curva de la fig. 1-5; así, si la energía térmica de las partículas es menor que $(|V_{\min}| - |V_0|)$, se presentará agregación, mientras que si es mayor, simplemente escaparán del mínimo secundario.

Si se supone que la energía térmica de las partículas está descrita por la distribución de Boltzman, existirá una fracción:

$$\left[\exp \left(- \frac{|V_{\min}| - |V_0|}{kT} \right) \right] \quad \dots (1.23)$$

que tendrá suficiente energía para escapar. Sustituyendo $V_0 = qkT$, donde: $q = 2^{(24)}$, $q = 1^{(18)}$, o $q = 0^{(12)}$ -- este último valor implica despreciar las posibles oscilaciones en el mínimo secundario. El factor de eficiencia de la ec. (1.21) puede reemplazarse por:

$$E_{ij} = 1 - \exp \left[q - \frac{|V_{\min}|}{kT} \right] \quad \dots (1.24)$$

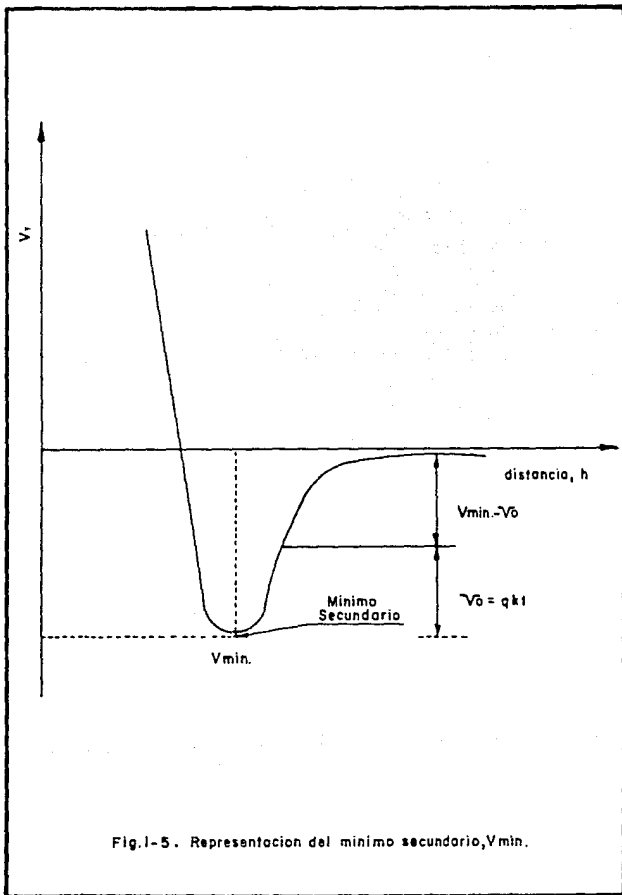


Fig.1-5. Representacion del minimo secundario, V_{min} .

El factor de estabilidad secundaria, W_s , se define como:

$$W_s = \frac{R \int_{r_1}^{\infty} \exp\left(\frac{V_T}{KT}\right) \frac{dr}{r^2}}{1 - \exp\left[q - \frac{|V_{min}|}{KT}\right]} \quad \dots(1.25)$$

Existen otras ec. similares a la (1.25) ^[12,18] donde el valor de la integral se hace igual a uno, quedando la expresión para el factor de estabilidad secundaria así:

$$W_s = \frac{1}{1 - \exp\left[q - \frac{|V_{min}|}{KT}\right]} \quad \dots(1.26)$$

1.6.2. ESTABILIDAD EN UN CAMPO DE CORTE.

1.6.2.1. EL MOVIMIENTO DE LAS PARTICULAS DEBIDO A UN GRADIENTE DE CORTE.

Uno de los mecanismos de colisión de partículas que produce coagulación es el movimiento del fluido que produce una fuerza de corte, en este caso, es necesario considerar el problema de la estabilidad dinámicamente, calculando el movimiento relativo de dos partículas.

Considerando un par de partículas del mismo tamaño en un flujo de corte simple, el movimiento de las partículas está

gobernado por las fuerzas que actúan sobre éstas (despreciando la inercia). Esto es: una fuerza causada por el gradiente de velocidad del fluido y una fuerza de interacción debida a la repulsión de la doble capa eléctrica y la atracción de London-van der Waals.

En ausencia de fuerzas de interacción no se forman "dobletes" debido a que a valores del número de Reynolds bajos, las fuerzas debidas al movimiento relativo de dos partículas no son suficientes para formar agregados. Sin embargo a separaciones muy pequeñas, la fuerza de interacción debida a la atracción entre partículas es capaz de sobrepasar la resistencia hidrodinámica y producir la formación de un "doblete". La trayectoria de las partículas que describe las posiciones relativas de dos esferas depende de h , θ , y ϕ (Fig. 1-6), teniendo como componentes de la velocidad relativa en coordenadas esféricas: ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

$$\left(\frac{dh}{dt}, \frac{d\theta}{dt}, \frac{d\phi}{dt} \right) \quad \dots (1.27)$$

La ecuación de velocidad de separación para distancias muy pequeñas ⁽¹⁸⁾ es:

$$\frac{dh}{dt} = \beta G h \text{ Sen}(2\theta) \text{ Sen}^2 \phi + \frac{2h F_{int}(h)}{3\pi\mu a^2} \quad \dots (1.28)$$

Donde:

h = Distancia de separación entre las esferas, [cm].

$\beta = 4.0775$

μ = Viscosidad del fluido, [g/cms].

G = Gradiente de velocidad del fluido, [1/s]

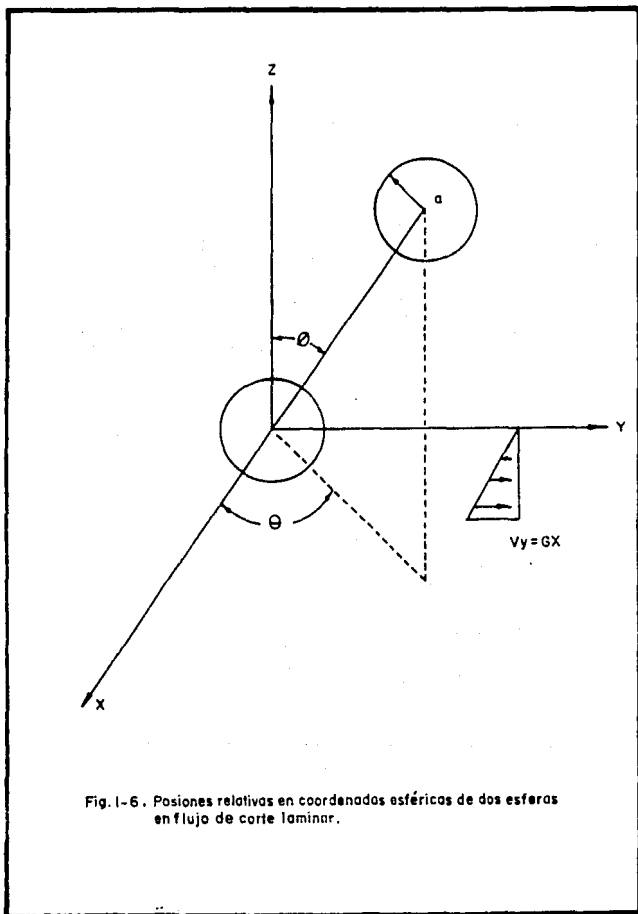


Fig. I-6. Posiciones relativas en coordenadas esféricas de dos esferas en flujo de corte laminar.

θ, ϕ = Coordenadas polares que describen la orientación del par.

$$F_{int} = \text{Fuerza de interacción} = \frac{\partial V_T}{\partial h} \quad [\text{Din}] \quad \dots (1.29)$$

dh/dt representa la velocidad relativa de aproximación de las superficies al tiempo "t" y tiene el siguiente significado físico: Las partículas se alejan una de otra a cierta separación si la dh/dt es positiva; se aproximan si dh/dt es negativa y en el caso de que $dh/dt = 0$, no existe movimiento relativo.

1.6.2.2. CRITERIOS DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE CORTE.

Para determinar la estabilidad en el campo de corte, es necesario estudiar la trayectoria de una partícula alrededor de otra, dicha trayectoria depende ampliamente de la relación entre las fuerzas de interacción de partículas (atracción y repulsión) y las fuerzas hidrodinámicas, los estudios detallados al respecto [19,20] implican amplias necesidades de cómputo, que se salen de propósitos prácticos.

A partir de la ec. (1.29) se puede obtener una curva para la fuerza de interacción entre partículas, la forma de esta curva es análoga a la de la Fig. 1-4 y se ilustra en la Fig. 1-7. En esta figura se muestra un máximo de altura F_{max} y un mínimo denominado F_{min} . Si la fuerza máxima de repulsión F_{max} es menor que la fuerza hidrodinámica de empuje, las partículas se juntarán. Análogamente, si la fuerza de

atracción máxima $|F_{min}|$ es mayor que la fuerza de empuje hidrodinámico, las partículas también se juntarán.

En la ecuación (1.28) se puede considerar que $\text{Sen}(2\theta)\text{Sen}^2\phi = \pm 1$. Dicha ec. proporciona los valores máximos de la fuerza de compresión y de extensión hidrodinámica entre dos partículas causadas por el gradiente de velocidad del flujo del fluido. Eso es equivalente al caso en el que los centros de las dos partículas estén en el plano $\phi = \pi/2$ cuando $\theta = \pm \pi/4$. Siendo ϕ el ángulo de latitud con respecto al eje perpendicular al movimiento del fluido y θ es el ángulo azimutal.

Si el factor de estabilidad "SC" se define como un valor extremadamente elevado o igual a uno, representará el estado estable y el inestable respectivamente de un sistema disperso sujeto a un campo de corte. Se pueden establecer las siguientes condiciones:

Para coagulación primaria:

$$\text{Si } \frac{2F_{max}}{3\pi\beta\mu G a^2} \leq 1, S_p = 1, \text{ de otro modo } S_p = \infty \dots (1.30)$$

Para coagulación secundaria:

$$\text{Si } \frac{2|F_{min}|}{3\pi\beta\mu G a^2} \geq 1, S_s = 1, \text{ de otro modo } S_p = \infty \dots (1.31)$$

La rapidez de coagulación lenta ($J_{(j)}$) debida al gradiente de velocidad del flujo del fluido puede escribirse de la siguiente forma, y es equivalente al caso de difusión:

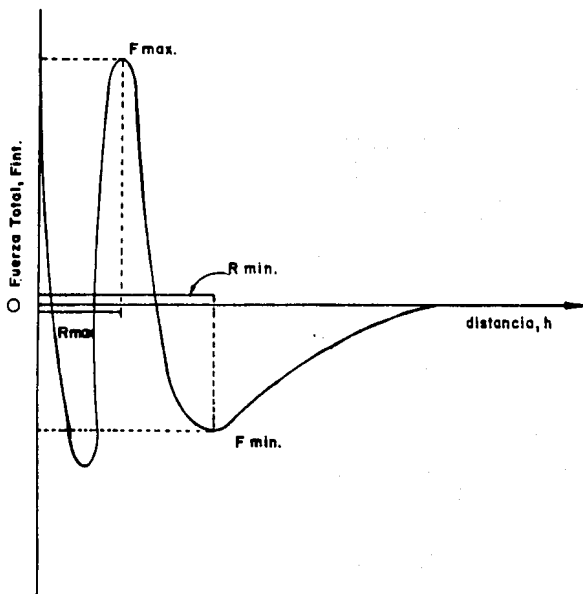


Fig. 1-7. Curva de fuerza de interacción entre las partículas
Vs. distancia, h. $F_{int.} = \partial V_r / \partial h$

$$J_{1,j} = \frac{(4/3)GR_{1,j} n_l n_j}{Sp(w)} \quad \dots(1.32)$$

Con: $Sp(s)$ que puede ser Sp (Factor de estabilidad primario en el campo de corte) o bien, S_s (Factor de estabilidad secundario en el campo de corte).

1.6.3. FACTORES DE ESTABILIDAD TOTAL EN LOS CAMPOS DE DIFUSION Y DE CORTE.

La coagulación primaria total, causada por difusión y fuerza de corte ocurre cuando alguno de los factores de estabilidad es lo suficientemente pequeño para que las partículas queden en contacto una con otra; en otras palabras, la formación de agregados compactos requiere que las partículas posean alta energía térmica o alta fuerza hidrodinámica que induzca que las partículas se junten, venciendo la barrera de energía. Por lo tanto, la eficiencia total de coagulación primaria, puede representarse en términos de factores de estabilidad, de la siguiente forma:

$$W_{eff,1} = \text{Minimo } [W_p, S_p] \quad \dots(1.33)$$

La coagulación secundaria, ocurre sólo cuando los factores de estabilidad secundaria en el campo de difusión y de corte son bajos, por otra parte, la desagregación de partículas es posible cuando la energía térmica y la fuerza hidrodinámica que poseen las partículas es suficiente para que éstas escapen del mínimo secundario. Por lo tanto, la eficiencia

total en la coagulación secundaria puede determinarse en términos de factores de estabilidad de la siguiente forma:

$$W_{eff,2} = \text{Mayor } [W_s, S_s] \quad \dots (1.34)$$

En los campos combinados de difusión y de fuerza de corte, se puede tener un sistema en el que se produzcan dos tipos de "dobletes" que pueden ser primarios o secundarios. Por lo tanto, se induce que la aglomeración total es posible cuando alguno de los factores de estabilidad efectivo, ya sea el primario ($W_{eff,1}$) o bien el secundario ($W_{eff,2}$) es suficientemente pequeño, consecuentemente, el FACTOR DE ESTABILIDAD TOTAL (W_{eff}) puede definirse como:

$$W_{eff} = \text{Mín } [W_{eff,1} \text{ y } W_{eff,2}] \quad \dots (1.35)$$

Suponiendo que la rapidez de colisión para difusión y corte laminar son aditivas, entonces, la rapidez de coagulación lenta para difusión y corte T_{ij} , puede describirse utilizando W_{eff} mediante la ecuación:

$$T_{ij} = \frac{(4nD_{ij}R_{ij} + 1.3336R_{ij}^3) n_i n_j}{W_{eff}} \quad \dots (1.36)$$

La expresión anterior indica que la existencia de fuerzas de interacción entre partículas disminuye la rapidez total de coagulación en un factor W_{eff} .

1.7. EL ARRANQUE DE LA INESTABILIDAD DEL LATEX Y LA CONCENTRACION CRITICA DE COAGULACION.

Cuando la magnitud del máximo primario V_m es alta, la probabilidad de la transición hacia la coagulación de las partículas en el mínimo primario es pequeña. Sin embargo, cuando V_m es pequeña o tiende a cero, la transición es fácil y el sistema llega a ser inestable a causa de la asociación de partículas. Teóricamente, la definición conveniente para el arranque de la inestabilidad puede considerarse como:

$$V_T = 0 \quad \text{ó} \quad \frac{dV_T}{dh} = 0 \quad \dots(1.37)$$

Para el caso de la utilización de un electrolito como agente coagulante, existe una concentración de éste que satisface la ec. (1.37), el valor de dicha concentración se conoce como la CONCENTRACION CRITICA DE COAGULACION, C.C.C. la cual depende inversamente de la valencia del contra-ion^[22], de modo que un electrolito con mayor valencia del contra-ion es un coagulante que acelera las condiciones de coagulación. Es obvio que la C.C.C. es una cantidad importante para un sistema de coagulación de látex puesto que, esencialmente, representa la concentración de electrolito a la cual ocurre una pérdida total de estabilidad.

[22]
En la tabla i-1. aparece el valor de la C.C.C. para algunos látex de polímero; en todos los casos se utilizan electrolitos que no interactúan químicamente con el H_2O para formar nuevas especies iónicas, en esta tabla se aprecia una

tendencia que está cualitativamente de acuerdo a lo mencionado, en el sentido de que, al aumentar la valencia del contra-ion disminuye el valor de la C.C.C. Los valores mostrados en la tabla 1-i se deben utilizar sólo como una guía cualitativa ya que existen variaciones de la C.C.C. con el tamaño de partícula, el tipo y densidad de los grupos de superficie activa, el tiempo de medición después de la adición de electrolito y la presencia o ausencia de sustancias estabilizantes tales como surfactantes. En la práctica, se requiere determinar el valor de la C.C.C. para cada sistema en particular.

TABLA 1-2 . VALORES DE LA CONCENTRACION CRITICA DE COAGULACION, (C.C.C.) PARA DIFERENTES LATEX DE POLIMERO.

LATEX	CONTRA-ION	C.C.C. (mgol/dm ³)
Poliestireno (Superficie carboxilica)	H ⁺	1.3
	Na ⁺	160.0
	Ba ⁺²	14.3
	La ⁺³ (pH = 4.6)	0.3
Poliestireno (Superficie asidina)	Cl ⁻	150.0
	Br ⁻	90.0
	I ⁻	43.0
Divinil-Estireno	Na ⁺	160.0 - 360.0
Butadieno-Estireno	Na ⁺	200.0
	K ⁺	320.0
	Mg ⁺²	6.0
	Ba ⁺²	6.0
	La ⁺³ (pH = 3)	0.5
P.V.C.	Na ⁺	50.0 - 200.0
	Mg ⁺²	2.0 - 10.0

VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO DE COAGULACION

Las variables que tienen influencia en la rapidez de coagulación son principalmente:

- La presencia de tensoactivos.
- La presencia de macromoléculas adsorbidas.
- Las características del agente coagulante.
- Las condiciones de tiempo de almacenamiento del látex (afloramiento).
- La concentración de electrolitos.
- El tipo e intensidad de agitación del sistema.
- La temperatura.

A continuación se resume la influencia de dichas variables en el proceso de coagulación.

2.1. PRESENCIA DE TENSOACTIVOS.

En general, los tipos de surfactantes que pueden estar presentes en una solución de látex pueden ser: aniónicos, cationicos y no-iónicos, dicha clasificación obedece a la naturaleza del grupo exterior. Si suponemos que las partículas de látex tienen una superficie libre de materiales adsorbidos y que están cargadas negativamente, entonces existen diversas posibilidades de adsorción del surfactante,

dichas posibilidades se ilustran en la Fig. 2-1, en base a los modelos ilustrados en esta figura, se puede hacer una discusión de los fenómenos observados para un látex de Poliestireno (PS).

2.1.1. GRUPOS DE CABEZA IONICA CON CARGA DEL MISMO SIGNO AL DE LAS PARTICULAS DE LATEX.

La presencia de este tipo de surfactantes, denominados "anionicos" promueve la estabilidad del látex debido a un incremento de cargas negativas adsorbidas sobre las partículas de látex.

Como ejemplo, se considera la coagulación del látex de Politetrafluoroetileno (PTFE), en la tabla 2-1 se muestran algunos valores de la concentración crítica de coagulación (C.C.C.) para diferentes electrolitos, en dicha tabla se observa que la adición de 2.5×10^{-2} mol/dm³ de perfluoro-octanato de amonio incrementa la estabilidad del látex frente a la adición de NaCl y Al(NO₃)₃; en este caso, los iones de perfluoro-octanato son adsorbidos en la superficie de las partículas de PTFE, la presencia de las cadenas de perfluorocarbono incrementa la densidad de carga superficial y por ende el potencial de superficie, promoviendo de esa forma la estabilidad del látex.

En la misma tabla 2-1, se observa que en el caso de utilizarse Ba(NO₃)₂ como agente coagulante, no se aprecia incremento en la estabilidad del látex debido a que la C.C.C.

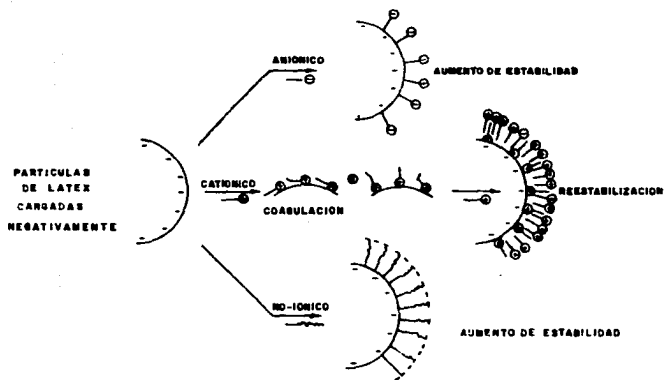


Fig. 2-1. Diagrama que ilustra el efecto de surfactantes anionicos, cationicos y no-ionicos sobre las partículas de látex de poliestireno que poseen carga negativa.

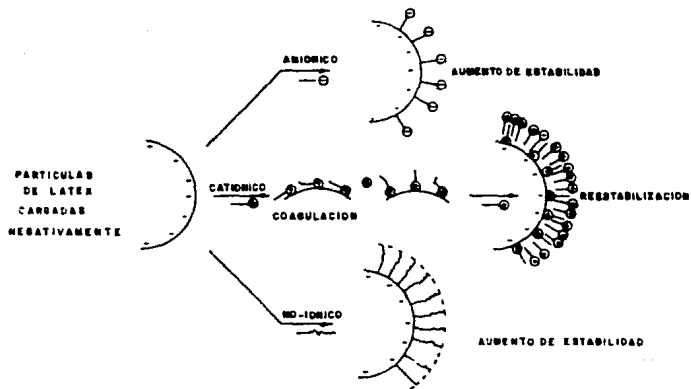


Fig. 2-1. Diagrama que ilustra el efecto de surfactantes anionicos, cationicos y no-ionicos sobre las partículas de látex de poliestireno que poseen carga negativa.

es la misma con o sin la presencia del surfactante, la razón de tal comportamiento es la formación del perfluoro-octanato de bario, el cual aparentemente agota el surfactante adsorbido en la superficie de las partículas. En base a lo anterior pueden resaltarse dos puntos importantes:

— Cuando un ion del electrolito añadido puede interactuar con el surfactante para formar sales insolubles, ocurre una reacción que puede remover la capa adsorbida de la partícula, eliminando así el efecto estabilizante del surfactante.

— Los surfactantes aniónicos que promueven la estabilidad de un látex son aquellos que tienen la facilidad de adsorberse sobre las partículas del mismo.

TABLA 2-1.

VALORES DE C.C.C. PARA LÁTEX DE PTFE A ¹²²¹ pH = 3.3

Electrolito	C.C.C. (mol/dm ³) Látex dializado	C.C.C. (mol/dm ³) Látex con 0.025 mol/dm ³ de perfluoro-octanato de amonio.
NaCl	4.7×10^{-2}	0.22
Ba(NO ₃) ₂	7.4×10^{-9}	7.4×10^{-9}
Al(NO ₃) ₃	1.6×10^{-6}	5.4×10^{-9}

2.1.2. GRUPOS DE CABEZA IONICA CON CARGA DE SIGNO OPUESTO AL DE LAS PARTICULAS DE LATEX.

Los surfactantes tratados en este punto son los llamados surfactantes cationicos. Como se ilustra de una manera muy simple en la Fig. 2-1, en el caso de particulas de látex cargadas negativamente, la primera etapa de la adsorción de un surfactante cationico se efectúa por medio de la parte estructural del surfactante que posee carga positiva, lo cual produce que se neutralice la carga sobre las particulas hasta que el potencial de superficie ψ_0 , sea igual a cero, y consecuentemente $V_s = 0$, consiguiéndose la coagulación del látex.

(22)
Se han hecho estudios en los que se utilizó una serie de surfactantes cationicos del alquil-trimetil-amonio en comparación con el uso de un electrolito simple para la coagulación de un látex de Poliestireno (PS), de los resultados de dichos estudios cabe mencionar en este trabajo lo siguiente:

- Cuando se utilizan surfactantes cationicos como los haluros de alquil-trimetil-amonio para la coagulación de PS, el rango de concentración de surfactante para el cual ocurre coagulación es muy limitado, además la C.C.C. depende fuertemente de la cadena hidrocarbonada de la molécula de surfactante, de modo que, a mayor longitud de cadena hidrocarbonada se requiere menor cantidad de surfactante para lograr la coagulación.
- El uso de surfactantes cationicos a concentraciones

mayores que la C.C.C. promueve la formación de una superficie hidrocarbonada sobre las partículas de látex, de tal manera que una vez que las cargas negativas de las partículas de látex han sido neutralizadas, ocurre una adsorción adicional de surfactante, lo cual proporciona una carga positiva a las partículas y entonces ocurre una reestabilización del látex, tal como se muestra en la Fig. 2-1.

— Después de la etapa de reestabilización mencionada en el párrafo anterior, si la adición de surfactante es muy alta, se incrementa apreciablemente la concentración de electrolito, entonces ocurre una compresión muy alta de la doble capa eléctrica de las partículas de látex y ello conduce a una segunda región de coagulación.

— La C.C.C. para el caso del KBr utilizado como coagulante del PS es mayor que la requerida cuando se utiliza algún surfactante catiónico.

Los puntos mencionados deben considerarse sólo como una guía cualitativa debido a la complejidad y diversidad del proceso estudiado y a que los resultados experimentales de un sistema en particular están ampliamente dominados por las condiciones específicas del problema en estudio, para ilustrar esto, en la tabla 2-2 se presentan algunos valores de la C.C.C. para un látex de PS y para PTFE, utilizando diferentes surfactantes catiónicos.

De la observación de dicha tabla, cabe mencionar que:

— Para el látex de PS, a mayor longitud de cadena hidrocarbonada del surfactante catiónico menor es la C.C.C.

— Para el látex de PTFE la C.C.C de surfactante catiónico es casi independiente de la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante, esto es consecuencia de la falta de afinidad entre las partículas hidrocarbonadas y la superficie de fluoro-carbono del látex.

TABLA 2-2.

COAGULACION DE LATEX DE PS Y PTFE USANDO SURFACTANTES CATIONICOS

SURFACTANTE	C.C.C. (mol/dm ³) LATEX DE PS	C.C.C. (mol/dm ³) LATEX DE PTFE
C ₈ H ₁₇ N ⁺ Me ₃ Br ⁻	1.59 x 10 ⁻⁴	4.5 x 10 ⁻⁵
C ₁₀ H ₂₁ N ⁺ Me ₃ Br ⁻	1.99 x 10 ⁻⁵	3.1 x 10 ⁻⁵
C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Me ₃ Br ⁻	2.93 x 10 ⁻⁶	2.9 x 10 ⁻⁵

2.1.3. SURFACTANTES NO IONICOS.

Como se ilustra en la Fig. 2-1, la presencia de surfactantes no-iónicos produce un aumento en la estabilidad del látex, simplemente por el hecho de que se adsorben sobre las partículas de látex. Como ejemplo de esto, se ha reportado el

estudio de la presencia del surfactante Dodecyl Hexa-etilenglicol monoéter ($C_{12}E_6$) en un látex de PS y se ha encontrado que dicho surfactante es adsorbido sobre las partículas de látex y que las cadenas alquílicas del surfactante se adsorben directamente sobre la superficie de las partículas de PS, quedando los grupos de óxido de etileno (que posee el surfactante) extendidos hacia la fase en solución. Estos últimos grupos quedan extremadamente hidratados, produciéndose así la ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA. Es importante señalar que dicha estabilidad es función de la cantidad de surfactante adsorbido, de modo que si la cantidad de surfactante adsorbido en las partículas de látex es mayor, la C.C.C. para un determinado electrolito se incrementa, sin embargo, puede ocurrir que la cantidad de surfactante añadido sea tan alta que no se pueda conseguir la coagulación mediante el uso directo de un electrolito, por lo que se haría necesario eliminar totalmente el surfactante, con el fin de conseguir la coagulación posterior utilizando algún coagulante adecuado.

2.2. EFECTO DE LAS MACROMOLECULAS ADSORBIDAS.

En relación con las partículas "no lisas" del tipo de las mostradas en la Fig. 1-2, las moléculas de un polielectrolito que se utilice como coagulante, se pueden unir químicamente a la superficie de las partículas de látex ocurriendo además adsorción por diversos mecanismos incluyendo enlace iónico vía cargas de signo opuesto, puentes de hidrógeno, unión con iones inorgánicos multivalentes y enlace hidrofóbico de regiones hidrofóbicas de la macromolécula con la superficie. El resultado neto se muestra esquemáticamente en la Fig. 2-2. En lugar de presentarse un arreglo de cargas superficiales que conduzca a una densidad de carga bien definida y por ende un potencial de superficie definido, se produce una distribución de cargas que contribuye a la formación de la doble capa eléctrica alrededor de la partícula. A concentraciones de electrolito bajas la doble capa eléctrica se extiende más allá de la capa de polielectrolito, de modo que la energía de repulsión entre las partículas es significativa.

De aquí cabe resaltar que el uso de un polielectrolito como coagulante, frecuentemente produce dos efectos estabilizantes: uno es la adsorción de éstos sobre las partículas de látex, produciendo un efecto estérico y el otro es la formación de la doble capa eléctrica.

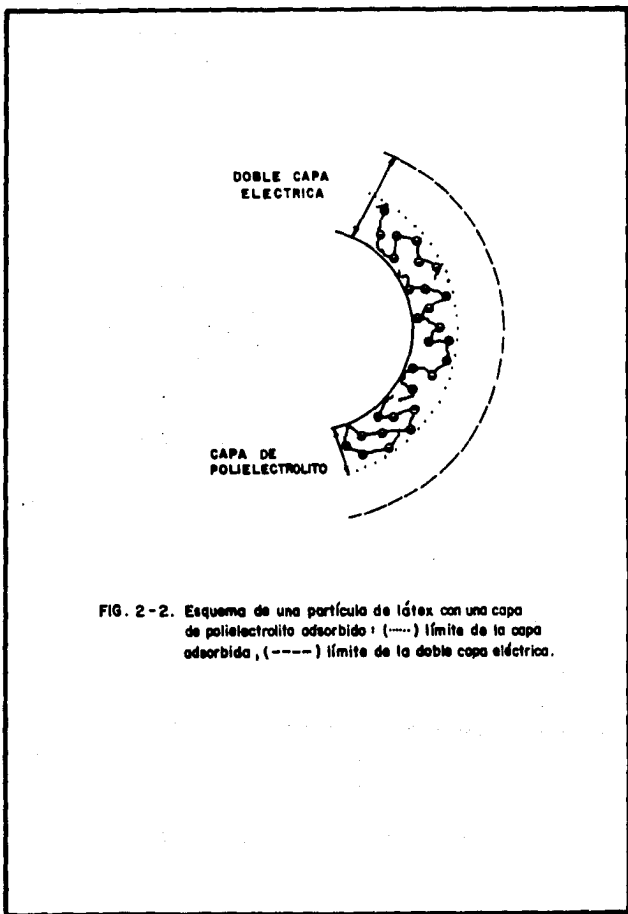


FIG. 2-2. Esquema de una partícula de látex con una capa de polielectrolito adsorbido: (-----) límite de la capa adsorbida, (- - - -) límite de la doble capa eléctrica.

2.3. EFECTO DEL AGENTE COAGULANTE SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS AGREGADOS.

Para ilustrar el efecto del agente coagulante sobre la estructura de los agregados, en la Fig. 2-3 se muestran las consecuencias de añadir un aditivo X a un látex estable, al respecto, se debe resaltar lo siguiente:

1) Si X es una sal simple con tamaño de partícula de $0.3 \mu\text{m}$ o menos, se obtiene un agregado compacto, mientras que con partículas grandes de electrolito, se forman principalmente cadenas.

2) Cuando X es un agente catiónico de superficie activa o un ion de aluminio hidrolizado se forman agregados grandes y muy compactos.

3) Si X es una molécula de polímero no iónica, frecuentemente se forman estructuras porosas muy "flojas", en las cuales las fuerzas repulsivas electrostáticas entre partículas mantienen apartadas a las mismas, pero gracias a las moléculas de polímero éstas se mantienen unidas, formando una red tridimensional, tales sistemas poseen un gran volumen.

4) En el caso de que X posea partículas grandes (de diámetro mayor de $1 \mu\text{m}$), como las partículas de polímero normalmente son de menor tamaño, se forma una capa de adsorción que proporciona un cierto grado de estabilidad estérica.

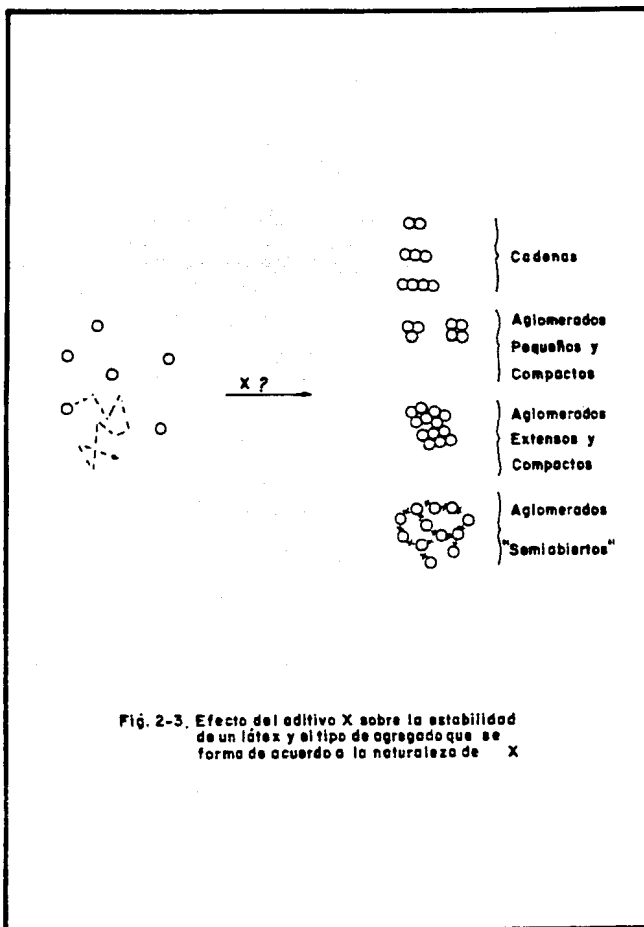


Fig. 2-3. Efecto del aditivo X sobre la estabilidad de un látex y el tipo de agregado que se forma de acuerdo a la naturaleza de X

De los puntos mencionados, es menester aclarar que, debido a que la densidad y el tamaño de los agregados son los criterios principales para determinar la efectividad del proceso de coagulación, se debe tener cuidado al seleccionar el agente coagulante adecuado para cada sistema en estudio.

2.4. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA DE LATEX SOBRE LA ESTABILIDAD.

Tanto en el dominio de la coagulación primaria como secundaria, la estabilidad de un sistema disperso se incrementa al aumentar el tamaño de partícula.

Cuando se desee investigar el efecto del tamaño de partícula sobre la estabilidad de un látex, y por ende sobre la rapidez de coagulación, debe analizarse el orden de importancia tanto de la coagulación primaria como de la coagulación secundaria.

2.5. EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO DEL LÁTEX PREVIO AL PROCESO DE COAGULACION.

Ya que un látex de polímero que se somete a coagulación proviene de una reacción de polimerización en emulsión, el tiempo transcurrido después de haber terminado la polimerización para luego efectuar la coagulación es una variable que afecta parámetros importantes del proceso, como es el caso de la C.C.C.

Se ha reportado que la C.C.C. de HCl necesaria para un látex de PTFE es menor cuando se efectúa el proceso de coagulación 24 Hr después de haberse obtenido el látex que cuando se realiza 2 Hr después de haberse obtenido el mismo. La explicación de ello es que, como el estado de agregación de las partículas es más avanzado después de 24 Hr, se requiere menor cantidad del agente coagulante para alcanzar la C.C.C.

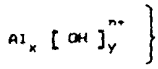
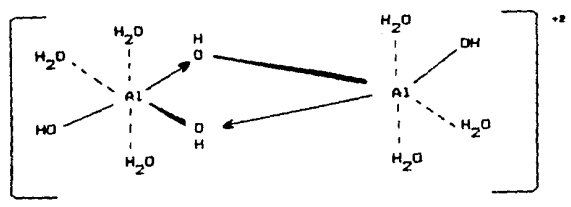
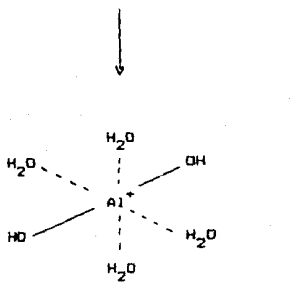
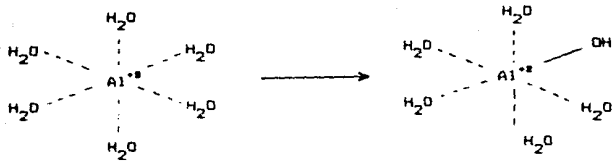
Por lo anterior, se debe tener cuidado cuando se comparen valores de la C.C.C. obtenidos por diferentes métodos e investigadores.

Se sabe que, industrialmente el efecto de almacenamiento del látex modifica también las propiedades macroscópicas de los agregados obtenidos de la coagulación, sin embargo, no se ha reportado nada al respecto, al menos en la literatura consultada. Pero es una variable que debe considerarse en estudios teórico-experimentales detallados para el caso de sistemas muy específicos en los que se tengan materiales muy especializados o novedosos.

2.6. EFECTO DE LOS IONES DEL AGENTE COAGULANTE QUE INTERACTUAN QUÍMICAMENTE CON EL AGUA.

Como las partículas del látex que se somete a coagulación están dispersas en agua, es importante saber si los contra-iones del electrolito seleccionado como coagulante interactúan o no con el agua, para saber si la selección del coagulante es la más adecuada.

Quando se habló de la C.C.C. se supuso que el contra-ión utilizado para la coagulación no interactuaba químicamente con el agua, sin embargo, es ampliamente conocido que muchos iones multivalentes llegan a reaccionar con agua para formar especies hidrolizadas que algunas veces son de naturaleza polimérica. Por ejemplo, en el caso del aluminio, los iones Al^{3+} existen a valores de pH menores de 3.3 como iones hexa-acuo con seis moléculas de agua en posición octaédrica coordinada. Conforme se incrementa ligeramente el pH ocurre una reacción con agua para formar una secuencia de especies. La química involucrada en esas reacciones es un tanto compleja y no se ha comprendido totalmente, pero se puede proponer un esquema de reacciones plausibles como el que se muestra en la página siguiente, las especies del tipo de las que se muestran pueden adsorberse en las partículas cargadas negativamente y reducir la carga superficial efectiva hasta cero. Dicha situación conduce inmediatamente a la coagulación. A altas concentraciones de las especies de Al^{3+} puede tener lugar una adsorción que produzca una carga



Representa polímero inorgánico soluble en agua.

positiva en las partículas, induciendo una reestabilización de la dispersión al contener las partículas cargas [+] en lugar de cargas [-] que poseían originalmente. Además, las especies poliméricas positivas pueden hacer un puente sobre dos partículas de látex cargadas negativamente, favoreciendo la coagulación. La naturaleza exacta de las especies poliméricas que existen en soluciones de sales de aluminio no se conoce con toda certeza. Es posible que coexistan diversas especies dependiendo de sus constantes de estabilidad. Se han propuesto especies como $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, donde la valencia alta reduce la concentración de iones requerida para producir coagulación. El efecto combinado de la valencia alta y la reducción de la carga superficial hasta cero, hace que las sales de aluminio sean coagulantes muy efectivos en el rango de pH de 4.4 a 5.5. La coagulación se alcanza a concentraciones de sal muy bajas, pero ocurre que gran parte del aluminio es adsorbido por las partículas dispersas por lo que queda poca sal en solución. Dicho fenómeno se aprovecha al utilizar sales de aluminio para tratamiento de agua potable, pero puede no ser del todo adecuado para látex poliméricos.

2.7. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ELECTROLITO.

El efecto directo de la concentración de electrolito en un sistema coagulante es, por supuesto, favorecer la coagulación, de modo que a mayor valencia del contra-ion, menor es la cantidad de electrolito necesaria para coagular el látex, sin embargo, este efecto no presenta las mismas características para coagulación primaria que para el caso de coagulación secundaria. Los agregados obtenidos en la coagulación primaria son agregados compactos, de manera que se puede hablar de un estado coagulado, el cual esencialmente es irreversible, mientras los que se obtienen en el mínimo secundario son agregados que son poco compactos y que pueden ser reversibles, pudiendo definirse éstos como dentro de un estado floculado.

El incremento de la concentración de electrolito una vez conseguida la aglomeración puede producir una transición entre el estado coagulado y el flocculado, para ilustrar esto se han hecho estudios experimentales que muestran valores de $C.C.C.$ para látex de PS de diferente diámetro de partícula (d_p), apreciándose el efecto que tiene sobre el estado asociado el hecho de utilizar diálisis para remover la sal, (con el fin de visualizar la reversibilidad de los agregados) y utilizando concentraciones de sal iguales o mayores que la C.C.C. para conseguir la coagulación, dichos resultados se sintetizan en la tabla 2-3.

De los datos de esa tabla se pueden obtener las

TABLA 2-3.

C.C.C. Y ESTUDIO DE REVERSIBILIDAD DE AGREGADOS AL SOMETERLOS A UNA DIALISIS, UTILIZANDO CONCENTRACIONES DE ELECTROLITO \geq C.C.C. PARA LATEX DE PS.

d_p (nm)	C.C.C. (mol/dm ³) NaCl	Conc. NaCl (mol/dm ³)	Comportamiento durante la dialisis.
210.	0.208	0.208	Grandes agregados irreversibles.
400.	0.155	0.155	Ligera redispersión.
		0.25	Ligera redispersión
		0.40	No-reversibilidad
580.	0.150	0.150	Ligera redispersión
		0.60	Ligera redispersión
		0.70	Ligera redispersión
		> 1.	No-reversibilidad
1340.	0.108	0.108	Redispersión
		0.40	Redispersión
		1.50	Redispersión
3240.	0.158	0.158	Redispersión
		0.40	Redispersión
		1.0	Redispersión

siguientes conclusiones al respecto:

— Al aumentar el tamaño de partícula los agregados formados son esencialmente reversibles.

— Para la agregación de partículas de Poliestireno, usando cloruro de sodio como coagulante, existe un dominio en el campo del diámetro de partícula (d_p), para floculación ($d_p \geq 1340$ nm) para el que se tienen agregados reversibles y otro, para coagulación ($d_p \leq 580$ nm), en el que se consiguen agregados esencialmente irreversibles.

2.8. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION DEL SISTEMA.

Cuando un sistema disperso se somete a una forma de agitación, se desarrollan gradientes de velocidad que tienen un doble efecto en la coagulación: incrementar la fuerza y la frecuencia de colisión. Proporcionando energía a las partículas dispersas para poder vencer la energía de repulsión entre las mismas y favorecer la coagulación.

2.9. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Para un valor dado de concentración de polímero el aumento de temperatura produce menor estabilidad en el látex pues aumenta la probabilidad de colisión de las partículas al poseer mayor energía cinética.

Algunos estudios experimentales indican que las constantes de rapidez de coagulación aumentan con la temperatura.

Finalmente, aunque a nivel industrial se ha visto que la temperatura tiene influencia importante en las propiedades macroscópicas de los agregados (densidad, porosidad, etc.), no se encontraron, al menos en la bibliografía revisada estudios extensos al respecto.

REVISIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA COAGULACIÓN

La descripción matemática de un proceso de agregación de partículas dispersas que pueden ser de polímero, minerales, o de otro tipo, es muy compleja debido al nivel de multiagregación de partículas y de desintegración de agregados, producto de distintas variables como son: la temperatura, la concentración de partículas dispersas, la velocidad de agitación del sistema, etc.

Con el fin de hacer la selección de un modelo matemático que pueda utilizarse para describir la cinética de coagulación de un látex de polímero, en este capítulo se hace un análisis de algunos modelos matemáticos típicos reportados en la literatura, dicho análisis involucra un breve resumen de cada modelo, indicándose fundamentalmente, las principales suposiciones y el alcance del mismo.

Antes de hacer la revisión de modelos matemáticos, conviene aclarar la existencia de dos tipos de modelos para la agregación de partículas dispersas:

— El primer tipo de modelo se aplica al proceso idealizado en el cual, dos partículas que chocan forman una nueva partícula cuyo volumen es igual a la suma de los volúmenes individuales de las partículas antes de la colisión.

— El segundo tipo de modelo es aplicable para muchos procesos prácticos (particularmente aquellos que involucran

partículas sólidas) y considera la formación de agregados porosos cuyo volumen es mayor que la suma de los volúmenes de las partículas antes de la colisión.

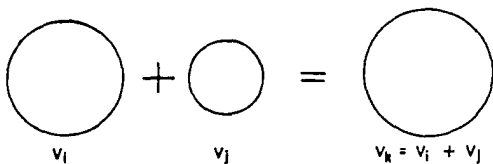
Estos dos tipos de modelos se denominan: MODELO DE COALESCENCIA Y MODELO DE COAGULACIÓN respectivamente, ambos se ilustran en la Fig. 3-1.

Los modelos para agregación de partículas más utilizados que pueden pertenecer a cualquiera de los tipos mencionados son aquellos que se denominan de Balance Poblacional, por lo que a continuación se hace referencia a los mismos.

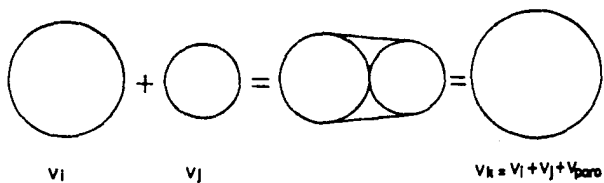
3.1. MODELOS DE BALANCE POBLACIONAL.

En un modelo de Balance Poblacional se utiliza el concepto de "tamaño" para alguna propiedad de la distribución de partículas, la cual varía en función del tiempo y está descrita mediante una ecuación de Balance Poblacional.

Para el caso de un proceso de coagulación, en la ecuación de Balance Poblacional se considera la variación en la concentración de partículas o agregados de partículas como función del tiempo y como consecuencia de la competencia de los fenómenos de agregación y ruptura de agregados de partículas. Así, la solución de un modelo de Balance Poblacional nos permite hacer la descripción dinámica del proceso de coagulación bajo distintas condiciones "ideales" en las que se puede efectuar la coagulación para un sistema disperso.



(A) Modelo de Coalescencia de partículas



(B) Modelo de Coagulación de partículas

Fig. 3-1. Representación esquemática de la aglomeración de 2 partículas esféricas descrita mediante modelos diferentes.

3.2. MODELO POBLACIONAL DE SMOLUCHOWSKI.

(SMOLUCHOWSKI, 1917).

Se trata de un modelo de coalescencia de partículas en el que se supone que no existe energía de interacción entre partículas dispersas, por lo que toda colisión entre partículas dispersas produce agregados (Coagulación rápida). Se describe la cinética de coagulación rápida con la ayuda de la teoría del movimiento Browniano.

La ecuación principal del modelo de Smoluchowsky (Ec. 4-1) es considerada como la ecuación básica de coagulación y es utilizada en muchos otros modelos matemáticos con diversas modificaciones.

El modelo fue resuelto analíticamente por Smoluchowski, considerando una K_{ij} (constante de rapidez de colisión) invariable. Este modelo ignora el efecto del tamaño de partícula sobre la rapidez de coagulación.

3.3. TEORIA CINETICA APROXIMADA PARA LA COAGULACION EN EL
MINIMO PRIMARIO, EN EL MINIMO SECUNDARIO Y SU
(22)
COMBINACION.

(CHARHUR, 1979).

Esta teoria considera la eficiencia de colisión mediante el uso de un factor de estabilidad (esto implica que no todas las colisiones producen agregación).

El modelo supone que la interacción entre un par específico de partículas es local y no está afectada por la presencia de otras partículas (se trata de sistemas muy diluidos), donde la distancia media entre partículas es muy grande en comparación con su tamaño.

Otras suposiciones importantes del modelo son:

— La energía cinética de un par de moléculas que sufren colisión cambia durante la interacción, pero sólo en relación a su energía potencial y no como resultado de sus interacciones mecánicas con el fluido.

— La distribución de velocidades a la separación correspondiente al mínimo secundario está dada por la distribución de Maxwell-Boltzman.

— Se supone que la cinética de coagulación se produce en estado estable.

Por otra parte, el modelo contempla el cálculo de la fracción de colisiones que producen coagulación primaria y secundaria, así como sus factores de estabilidad.

Dentro del alcance del modelo se tiene:

- Simula adecuadamente para tiempos cortos los datos

experimentales acerca de la dependencia del tamaño de partícula respecto a la relación de estabilidad.

- Permite aproximar el factor de estabilidad en términos de la diferencia ($V_{mp} - V_{min}$) independientemente del modelo utilizado para obtener esas cantidades, como es el caso de [24, 25, 28] otros modelos que requieren de la integración de la función supuesta para la energía potencial V_T para el cálculo de factores de estabilidad.

- Predice una débil dependencia entre el factor de estabilidad y el tamaño de partícula. (en contraste con la teoría clásica de estabilidad de soluciones hidrofóbicas). [8]

3.4. MODELO DISCRETO PARA COAGULACION DE PARTICULAS RIGIDAS. [24]

(CHUNG, 1980).

Se considera un proceso de coagulación en el que se forman agregados porosos, cuyo volumen es mayor que la suma de los volúmenes individuales de las partículas que coagulan.

El modelo toma en cuenta una masa promedio de aglomerados debido a que no existe una masa puntual sino que varía de agregado en agregado.

El modelo calcula la eficiencia de colisión para la formación de agregados. Dicha eficiencia se calcula como el inverso del factor de estabilidad efectivo, el cual se elige entre los factores de estabilidad en difusión y corte.

El modelo es una modificación de la ecuación de Smoluchowski [5]

considerando la cinética de coagulación como un modelo discreto basado en un número total de tipos de agregados de partículas (clases de agregados).

Como características relevantes del modelo cabe mencionar que:

— Se calcula la densidad de agregados considerando su porosidad.

— Como criterio para determinar la amplitud del intervalo de tiempo a considerar para los cálculos, se utiliza la ley de la conservación de la masa para las partículas dispersas inicialmente.

— Puede utilizarse para estudiar el efecto de la distribución inicial de tamaño de partículas.

— Se puede evaluar el desarrollo del proceso de coagulación debido a distintos mecanismos de colisión, como son: Browniana, por sedimentación, o por el efecto de un campo de corte.

— El modelo se hizo para partículas muy finas, rígidas (partículas minerales).

- Se puede aplicar para el estudio del proceso de coagulación en tiempos "prolongados".

3.5. ESTABILIDAD DE EMULSIONES - ESTUDIO COMBINADO SOBRE
COAGULACION Y FORMACION DE "NATA" (CREAMING) . ^[25]

(CREDY, 1981).

Los aspectos principales del modelo son:

— Se supone que la concentración de partículas varía sólo en la dirección del campo gravitacional (verticalmente).

— La base de la ecuación general de estabilidad del modelo es un balance de partículas sobre un rango de tamaño v a $v + \Delta v$ en un volumen Δv de emulsión. Las partículas en ese rango de tamaños entran y salen de Δv por formación de "nata" y aparecen y desaparecen por coagulación con partículas de otros tamaños.

— Se obtiene una ecuación para la dinámica del comportamiento de una emulsión polidispersa donde ocurre simultáneamente: coagulación Browniana, coagulación-sedimentación y la formación de una "nata". La ecuación resultante es un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas.

El modelo se puede usar para diversos casos límite, tales como: formación de "nata" despreciable, coagulación despreciable y la presencia de distintos grados de estabilidad de la emulsión.

3.6. MODELOS DE ADICION Y CONDENSACION PARA LA CINETICA DE
(20)
 COAGULACION.

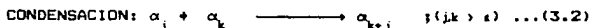
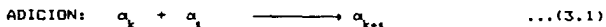
(HENDRIKS, 1984).

El modelo supone forma cilíndrica para las unidades "monoméricas", que pueden ser partículas dispersas, las cuales sufrirán el proceso de agregación. Se consideran dos casos límite de la forma cilíndrica de las unidades "monoméricas":

A) Partículas en forma de "disco plano", para describir agregados lineales.

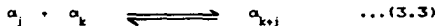
B) Partículas en forma de segmento cilíndrico, para describir agregados ramificados.

Para describir la cinética de agregación, se utilizan los modelos de:



El modelo de adición se aplica para las etapas iniciales y el de condensación para las etapas posteriores del proceso de agregación.

Al transcurrir el proceso de agregación llegan a ser importantes las rupturas de agregados lo cual se describe con una reacción reversible:



El modelamiento de casos límite, se basa en suponer unidades monoméricas de forma cilíndrica, que poseen las "tapas" cubiertas con un cierto tipo de unidades "reactivas" y las paredes cubiertas de otro tipo de unidades "reactivas", de

manera que es posible obtener agregados lineales o ramificados.

La cinética global de coagulación se describe con una ecuación del tipo de Smoluchowski, modificada para las reacciones de adición y condensación. En el modelo, se obtienen fundamentalmente soluciones analíticas que podrían utilizarse para verificar modelos más complicados. Modelos que requieren de métodos numéricos para resolver un sistema de ecuaciones acopladas no lineales, que describan la cinética de coagulación en forma más realista.

3.7. MODELO PARA COAGULACION EN UN TANQUE AGITADO. [27]

(KHO, 1984).

Se aplica para la agregación de partículas en donde se requiera una velocidad crítica de corte (v.c.c.), se supone que, para velocidades de agitación menores que la v.c.c., la rapidez de coagulación es cero.

El modelo se aplica sólo para las etapas iniciales del proceso, puesto que no considera la ruptura de agregados. Para velocidades de agitación mayores a la v.c.c., la eficiencia de colisión es constante.

El modelo se probó para una dispersión de partículas minerales con un $d_p < 2.E03 \text{ nm}$, se obtuvo una v.c.c. de 138 s^{-1} , ello está restringido a la geometría del sistema utilizado (recipiente con mamparas, forma del agitador, diámetro del tanque, etc.).

3.8. MODELO PARA COLISIONES ELASTICAS CONSIDERANDO EFECTOS (28) HIDRODINAMICOS.

(SERAYSSOL, 1986).

Es un modelo muy complejo que supone la existencia de deformaciones dinámicas de una esfera elástica que se desplaza hacia una segunda esfera o hacia una superficie plana.

Para describir las colisiones elásticas de un fluido se acoplan las ecuaciones de mecánica de sólidos, dinámica de fluidos y fuerzas de interacción.

Se considera que las partículas que rebotan disminuyen la rapidez de coagulación; que la disipación de energía es despreciable, excepto en sistemas sujetos a fuerzas viscosas, las cuales conducen a que se disipe energía cinética en el fluido. Se contempla la deformación de superficies que intervienen en la colisión, dichas superficies se consideran lisas y separadas por una capa de fluido Newtoniano. Se desprecian los efectos de la gravedad y del flujo de la fase fluida.

En lo que respecta al tipo de solución del modelo se tiene:

— Las ecuaciones para los perfiles de presión dinámica y de deformación (deducidas en el artículo original), se resuelven simultáneamente y se acoplan las ecuaciones de fuerza entre partículas, utilizándose un método de diferencias finitas.

Como aspectos importantes del alcance de este modelo cabe mencionar lo siguiente:

— Se considera el efecto de las fuerzas de atracción de van

der Waals, las de repulsión de la doble capa eléctrica sobre el movimiento y la deformación superficial de las partículas.

— Se considera sólo la coagulación en el mínimo primario.

— El modelo describe adecuadamente las etapas iniciales de la agregación de partículas.

(29)

3.9. SIMULACION DE LA AGREGACION DE AEROSOLES.

(MOUNTAIN, 1986).

El proceso de aglomeración modelado involucra coalescencia y coagulación rápida. Se considera que en las etapas iniciales del proceso todas las partículas que chocan, se aglomeran, pero posteriormente, las partículas mantienen su estructura después de chocar. Se caracteriza un grado de porosidad en términos de una dimensionalidad "fractal" δ , la cual se define con la ecuación:

$$m_i \sim x_i^\delta \quad \dots(3.4)$$

Se supone una aglomeración de partículas por movimiento Browniano; se utiliza una serie de condiciones para ponderar la posibilidad de aglomeración de partículas. Las condiciones iniciales consisten de coordenadas para un número finito de partículas con una masa m_0 y un diámetro unitario. Las coordenadas se generan por un número aleatorio que coloca las posiciones iniciales de las partículas en un cubo de arista "L". Las velocidades iniciales se obtienen con números aleatorios que producen velocidades distribuidas normalmente

con varianza igual a 1.

Se obtiene una $\delta = 1.8$ ($\ll 3$), ello implica la disminución de la densidad promedio al aumentar el radio.

En el modelo se deriva una expresión general para la fuerza de fricción en el límite continuo, y una expresión para el campo de flujo. Las ec. del modelo se resuelven para un intervalo de tiempo, después del cual se examina el sistema para ver si se formaron aglomerados, si es así, se determina entre otras cosas, el tamaño de los mismos. Este procedimiento se repite hasta alcanzar un número especificado de interacciones entre partículas. El modelo se hizo para la aglomeración de aerosoles a alta temperatura, incluyendo: hollín, (formado en flamas y máquinas de combustión interna), sílica (producida en la combustión de silano) y partículas metálicas (producidas en la vaporización de metales). Se derivan ecuaciones para el régimen molecular libre, el cual se aproxima a las condiciones de flama y para el régimen continuo, el cual es más representativo de grandes aglomerados que se forman dentro de un escape de humo. Se consideran aglomerados hasta de 3500 partículas.

3.10. CINÉTICA DE COAGULACIÓN INDUCIDA CON AGITACIÓN.

(VERN LOWRY, EL - AASSER, 1986).

Para el estudio de la cinética de coagulación inducida por agitación de un sistema de látex, se considera que el factor de estabilidad es independiente del tamaño de agregados. Como el látex utilizado era estable cuando no se sometía a agitación, en ese momento, la rapidez de coagulación era igual a cero.

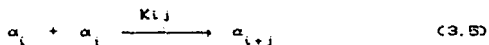
Se obtienen ecuaciones para la coagulación de superficie, de corte y Browniana para describir la rapidez total de coagulación. La fracción coagulada se obtiene de una ecuación que relaciona la fracción inicial de sólidos y la fracción de sólidos al tiempo "t". Dicha fracción coagulada "C", se utiliza para resolver una ec. diferencial que involucra parámetros relacionados con la coagulación superficial y de corte. El estudio se hizo para la cinética de coagulación mecánica con un alto contenido de sólidos. La coagulación se investigó en dos sistemas: un STR (reactor de tanque agitado) en el que se usó un agitador de aspas y un recipiente tapado que contenía látex, el cual se rotó sobre su propio eje (este sistema maximiza la coagulación de superficie, minimizando los efectos de corte).

3.11. CINÉTICA DE COAGULACION EN TIEMPOS EXTENSOS.

(KANG, REDDER, 1980).

Se trata de un modelo de coalescencia de partículas. Se predice numéricamente un comportamiento asintótico para la cinética de coagulación, determinada por "Kernel" (constantes de rapidez de colisión de diferentes tipos).

Se supone el siguiente esquema de reacción para procesos de coagulación:



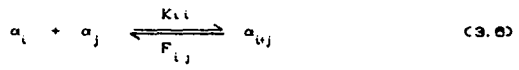
Se suponen sólo colisiones binarias (sistemas diluidos).

Existe una dependencia entre las constantes de rapidez y la masa de agregados. Dicha dependencia se deriva para un sistema específico. El modelo considera eficiencias de colisión. La cinética se calcula de modo que, cuando todos los agregados han sido sometidos a una coalescencia, el intervalo de tiempo se incrementa y se inicia el cálculo de una nueva distribución de tamaño de partículas.

3.12. CINETICA DE COAGULACION CON FRAGMENTACION.

(FEREYDOON, HEAKIN, 1986).

Se utiliza una función de escalamiento que describe la distribución de tamaño de partículas en estado estable. El mecanismo de reacción planteado es:



Existe un tiempo dado en el que se establece el equilibrio de dichas reacciones.

La principal suposición en las aproximaciones de escalamiento para los procesos de agregación es la existencia de un tamaño característico de agregados en el sistema.

Se supone una función para la probabilidad de ruptura de agregados, la cual se valida en el modelo.

Mediante una aproximación en estado estable de la ecuación de rapidez de coagulación reversible, se obtiene el exponente de la forma de escalamiento de la distribución de tamaño de agregados. Así mismo el modelo considera una constante de rapidez invariable durante el proceso de coagulación.

3.13. MODELAMIENTO DINAMICO DE AEROSOLES UTILIZANDO EL METODO
(83)
DE LOS MOMENTOS.

(FRENKLACH, 1987).

El método se basa en la descripción de tamaños de las partículas de un aerosol mediante los momentos de la función de distribución de tamaños. La ecuación se desarrolla para coagulación molecular libre. Se considera que las constantes de rapidez de coagulación son independientes del tamaño de partícula. La aproximación del modelo se basa en la solución de ecuaciones diferenciales que definen los momentos de la función de distribución. El modelo puede considerar simultáneamente nucleación, coagulación y reacciones de superficie.

(84)
3.14. CONCENTRACION DE DISPERSIONES POR COALESCENCIA.

(RATKE, 1987).

Se aplica para gotas de partículas dispersas. Durante las colisiones se disminuye la tensión interfacial entre partículas. Se consideran procesos de transporte para el "crecimiento" de partículas como difusión y convección.

La cinética de coagulación se describe con un sistema de ecuaciones integrodiferenciales, esto es, la forma continua de la ecuación de Smoluchowski. La solución involucra un procedimiento iterativo en el que la distribución de tamaño de partículas se describe con una serie de potencias que posee un parámetro evolutivo arbitrario que se prueba a lo

largo del proceso numérico. El procedimiento desarrollado no se aplica (al menos en la referencia), a un sistema real; el modelo se puede aplicar para dispersiones líquidas o minerales.

Después de haber hecho en este capítulo una revisión de modelos matemáticos con el fin de conocer el estado del arte en la modelación de procesos de coagulación, se apreció la complejidad de los modelos, su grado de aplicabilidad general, sus restricciones, etc., se procede en el siguiente capítulo a describir de manera detallada el modelo seleccionado, entre los que se consultaron, para hacer la simulación numérica en el presente trabajo.

SELECCION DEL MODELO MATEMATICO.

Entre los modelos estudiados en la literatura para describir un proceso de coagulación o agregación y cuyo resumen se enunció de forma muy escueta en el capítulo anterior, se seleccionó un modelo matemático que cubriera en la medida de lo posible los siguientes objetivos:

- Considerar la eficiencia de colisión de partículas para formar agregados, mediante la aplicación de factores de estabilidad (cubrir los regímenes de coagulación lenta y coagulación rápida).
 - Considerar el tamaño de aglomerados así como su densidad y porosidad en función del tiempo.
 - Describir el proceso de coagulación mediante un modelo matemático de fácil aplicación.
 - Que el modelo considere los distintos mecanismos de colisión de partículas presentes en la coagulación (Browniano, Hidrodinámico, etc.)
 - Apreciar el efecto del tamaño de partícula sobre la estabilidad de la dispersión.
 - Comprender el proceso de coagulación efectuado durante periodos de tiempo largos.
 - Estimar la porosidad y densidad aparente de aglomerados como función del tamaño de éstos.
- Se seleccionó el "Modelo discreto para coagulación de

Partículas rígidas. (CHUNG, 1980) debido a que cubre los puntos enunciados y es de aplicación general pues está basado en la teoría cinética de coagulación.

A continuación se describe el modelo matemático utilizado en el presente trabajo de manera detallada.

Del modelo clásico de Smoluchowski, el cambio en el número de partículas en la clase "k" esta dado por:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i+j=k \\ i=1}}^{k-1} K_{ij} n_i(t)n_j(t) - n_k(t) \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik} n_i(t) \dots (4.1)$$

Donde n_k es el número de partículas de volumen V_k al tiempo "t" y K_{ij} es la constante de rapidez de coagulación entre las partículas de volumen V_i y V_j .

El primer término del lado derecho de la ec. (4.1) representa el aumento del número de los agregados tipo "k" producto de las colisiones entre las partículas "i" y "j", el segundo término de la ecuación denota la disminución del número de agregados tipo "k" debida a colisiones entre partículas de tamaño "k" y partículas de cualquier otro tamaño.

Cabe señalar que la expresión (4.1) representa la cinética de coagulación en forma discreta. En el caso del modo continuo la ecuación de rapidez equivalente a la ec. (4.1) puede reescribirse como una ec. integrodiferencial:

$$\frac{dn(v,t)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^v K(v, v-\tilde{v}) n(\tilde{v}, t) n(v-\tilde{v}, t) d\tilde{v} -$$

$$n(v,t) \int_0^{\infty} K(v, \tilde{v}) n(\tilde{v}, t) d\tilde{v} \quad \dots (4.2)$$

Donde, la concentración de partículas en el rango de tamaños v a $v + dv$ al tiempo t está dada por $n(v,t)dv$.

El modelo de coagulación en espectro continuo (ec. 4.2) puede considerarse que es menos realista desde el punto de vista físico que el modelo con formulación discreta (ec. 4.1).

Sin embargo, en este último se debe tener mucho cuidado al hacer la selección del número de clases de agregados de partículas a considerar, ya que un número de clases demasiado alto hace que los modelos discretos sean inmanejables computacionalmente sobre todo si no se tiene implementado un buen método numérico para su tratamiento.

La solución práctica de las ec. de rapidez de coagulación requiere del planteamiento de casos generalizados que puedan particularizarse de acuerdo al sistema en estudio, lo anterior resulta complejo debido a los grandes requerimientos de tiempo de máquina que esto representa y a la variación continua de la distribución de tamaño de partículas (DTP) pues se tiene una DTP "móvil" con el tiempo de coagulación.

Para eliminar esos problemas, en el modelo matemático seleccionado se utiliza un eficiente método numérico para

resolver las ec. de coagulación. El modelo es una formulación discreta del problema en el que se consideran clases o "tipos" de partículas o de agregados que describen la DTP a lo largo del proceso. La característica más importante del modelo es que se desacoplan las ecuaciones diferenciales (que describen al Modelo de Balance Poblacional) para resolverlas individualmente y aligerar el tiempo de cómputo.

4.1 EL MODELO UTILIZADO EN LA SIMULACION NUMERICA.

Las ecuaciones (4.1) y (4.2) se aplican al proceso idealizado en el que dos partículas que chocan forman una nueva partícula cuyo volumen es igual a la suma de los volúmenes de las partículas individuales (Modelo de Coalescencia).

El modelo utilizado en este trabajo considera que se forman agregados porosos cuyo volumen es mayor que la suma de los volúmenes individuales de las partículas (Modelo de Coagulación).

Para describir la aglomeración en sistemas coagulantes es necesario considerar la porosidad de los agregados. El volumen de un aglomerado formado por la asociación de partículas individuales V_i y V_j está dado por:

$$V_a = \frac{V_i + V_j}{1 - \epsilon_{ij}} \quad \dots(4.3)$$

Donde ϵ_{ij} es la porosidad del "doblete" formado de la asociación de las partículas de tamaño "i" y "j".

Se puede hacer una descripción discreta del tamaño de partículas estableciendo límites superior e inferior sobre una base en volumen para cada clase de partículas. Así pues, se añade masa a una determinada clase de partículas "k" (la cual comprende un cierto rango de tamaños) si la suma de los volúmenes de dos partículas que chocan es mayor que el límite inferior y menor que el límite superior del intervalo correspondiente a la clase "k"; desaparece masa de una clase de agregados "k" si el volumen combinado resultante de la colisión entre una partícula de la clase "k" y una partícula de cualquier otra clase es mayor que el volumen correspondiente al límite superior para la clase "k".

Matemáticamente esas condiciones se expresan en la siguiente forma:

Existe aparición de aglomerados en la clase "k" si:

$$B_k \leq \frac{V_i + V_j}{1 - \epsilon_{ij}} < B_{k+1} \quad (V_i, V_j < V_k) \quad \dots (4.4)$$

Desaparecen aglomerados de dicha clase si:

$$B_{k+1} \leq \frac{V_i + V_k}{1 - \epsilon_{ik}} \quad \dots (4.5)$$

Donde B_k es el volumen correspondiente al límite inferior de

la clase "k" y $B_{k,i}$ es el volumen en el límite superior.

4.2. DESARROLLO DE LA ECUACION DE RAPIDEZ DE COAGULACION.

Durante la formación de agregados porosos se espera que la densidad aparente no sea constante sino que varíe de clase en clase dependiendo del tamaño del aglomerado. Por lo tanto, la masa promedio de los aglomerados para una clase de partículas está en términos de V_i mediante:

$$m_i = V_i \rho_i \quad \dots(4.6)$$

Donde ρ_i es la densidad promedio del aglomerado en la clase "i".

Si $m_i + m_j$ es la masa del material que se añade a la clase "k" por la formación de un aglomerado de una partícula de tamaño "i" y una partícula de tamaño "j", entonces cada asociación conduce a la adición de $(m_i + m_j)/m_k$ partículas a la clase "k".

Por lo tanto, el término de aparición de la ec. (4.1) se puede expresar como:

$$R_{op} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} n_i n_j \frac{V_i \rho_i + V_j \rho_j}{V_k \rho_k} \quad \dots(4.7)$$

Donde $\sum_{i,j}$ se refiere a la suma de todas las asociaciones entre la clase "i" y la clase "j" de modo que la desigualdad dada por la ec. (4.4) se cumpla.

Cuando se forma un aglomerado de partículas de tamaño "i" y partículas de tamaño "k", ese aglomerado puede crecer alcanzando un tamaño que supere el límite máximo de la clase "k". Sin embargo, si existe una clase "l" tal que:

$$V_{l-1} < [B_{k+l} (1 - \epsilon_{lk}) - V_k] < V_l \quad \dots(4.8)$$

la asociación de las partículas de la clase "k" con partículas menores que las de tamaño l, produce la adición de material a la clase "k". La rapidez a la cual ocurre tal asociación está dada por:

$$R'_{ap} = n_k \sum_{i=1}^l K_{ik} n_i \frac{V_i \rho_i}{V_k \rho_k} \quad \dots(4.9)$$

en la cual la adición de la fracción n_i/n_k se utiliza para corregir cada asociación debido a la adición de n_i a la clase "k" como en la ec. (4.7).

Por otro lado, cuando $i \geq l$ ocurre desaparición de agregados en la clase "k", y la rapidez de desaparición es:

$$R'_{des} = n_k \sum_{i=l+1}^{\infty} K_{ik} n_i \quad \dots(4.10)$$

El término de desaparición total dado en la ec. (4.1) se puede expresar como sigue, combinando las ecuaciones (4.9) y (4.10):

$$R_{des.} = n_k \sum_{i=1}^L K_{ik} n_i \frac{V_i \rho_i}{V_k \rho_k} - n_k \sum_{i=L+1}^{\infty} K_{ik} n_i \quad \dots (4.11)$$

En resumen, la ec. de rapidez global para la coagulación equivalente a la ec. (4.1), partiendo de las ec. (4.7) y (4.11) es:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} = C_k(t) + n_k(t) Z_k(t) \quad \dots (4.12)$$

Donde:

$$C_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} n_i(t) n_j(t) \frac{V_i \rho_i(t) + V_j \rho_j(t)}{V_k \rho_k(t)} \quad \dots (4.13)$$

$$Z_k(t) = \sum_{i=1}^L K_{ik} n_i(t) \frac{V_i \rho_i(t)}{V_k \rho_k(t)} - \sum_{i=L+1}^{\infty} K_{ik} n_i(t) \quad \dots (4.14)$$

4.3. CALCULO DE LA POROSIDAD DE AGLONERADOS.

Para describir el modelo de coagulación (mostrado en la Fig. 3-1B) se requiere determinar la porosidad de aglomerados. De la ec. (4.3) se obtiene la expresión para la porosidad de dos partículas que chocan:

$$\epsilon = 1 - \frac{V_s}{V_a} \quad \dots(4.15)$$

Donde V_s es la suma de volúmenes de las dos partículas que chocan y V_a es el volumen total del poro más el de las partículas encerradas por la superficie tangencial, como se muestra en la Fig. (3-1B).

La porosidad de un aglomerado de dos esferas de diámetro X_i y X_j se obtiene considerando una geometría apropiada (Apendice I):

$$\epsilon_{ij} = \frac{p^2 (1-p)}{1 - p^2} ; \quad (X_i \neq X_j) \quad \dots(4.16)$$

y:

$$\epsilon_{ij} = 0.2 \quad ; \quad (X_i = X_j) \quad \dots(4.17)$$

Donde:

$$p = X_j / X_i \quad \dots(4.18)$$

Para cada pareja de partículas que coagulan en una clase dada, la porosidad se calcula con las ec. anteriores. Después de considerar todas las posibles interacciones entre partículas, se obtiene una porosidad promedio para una clase

"k", partiendo de las ec. (4.7) y (4.9):

$$c_k = \frac{\sum_{i,j} C_{ij} c_{ij} + n_k \sum_{i=1}^k C_{ik} c_{ik}}{\sum_{i,j} C_{ij} + n_k \sum_{i=1}^k C_{ik}} \quad \dots(4.19)$$

donde:

$$C_{ij} = \frac{1}{2} K_{ij} n_i n_j \frac{V_i \rho_i + V_j \rho_j}{V_k \rho_k} \quad \dots(4.20)$$

yi

$$C_{ik} = K_{ik} n_i \frac{V_i \rho_i}{V_k \rho_k} \quad \dots(4.21)$$

Este tratamiento es necesario debido a que el volumen vacío en un nuevo aglomerado se determina por el choque de un gran número de pequeños aglomerados y/o un pequeño número de aglomerados grandes, cada uno de los cuales contiene diferente volumen vacío. En otras palabras, nótese que en la ec. (4.19) el denominador representa la rapidez de aparición total en la clase "k"; la porosidad aparente de los aglomerados de la clase "k" se pondera mediante el producto de la porosidad obtenida en cada choque de partículas (i, j) y la rapidez de ocurrencia de cada choque de partículas (i, j).

4.4. ESTIMACION DE LA DENSIDAD APARENTE DE AGLOMERADOS.

Por conveniencia, supóngase que t_1 es el tiempo al inicio de un cierto ciclo y t_2 el final del mismo. La masa del material en cada clase a t_2 es simplemente la suma de las masas de aglomerados originales que permanece en la clase a t_1 más los nuevos aglomerados formados en el intervalo de tiempo, para la clase "k":

$$M_k = M_1 + M_2 \quad \dots(4.22)$$

Esta ec. también se puede expresar mediante:

$$n_k(t_2)V_k\rho_k(t_2) = n_1V_k\rho_k(t_1) + n_2V_k\rho_b [1 - \epsilon_k(t_2)] \quad \dots(4.23)$$

Donde:

M_k = Masa de aglomerados de la clase k al tiempo t_2 .

M_1 = Masa de aglomerados de la clase k que permanecen desde t_1 .

M_2 = Masa de aglomerados de la clase k formados entre t_1 y t_2 .

n_1 = No. de aglomerados de la clase k que permanece desde t_1 .

n_2 = No. de aglomerados de la clase k formados entre t_1 y t_2 .

$n_k(t)$ = No. de aglomerados de la clase k al tiempo t.

$\rho_k(t)$ = Densidad promedio de aglomerados de la clase k en t.

$\epsilon_k(t)$ = Porosidad promedio de los aglomerados formados en t.

ρ_b = Densidad promedio de partículas o agregados más

pequeños que al coagular forman aglomerados de la clase k .

V_k = Volumen de los aglomerados de la clase k .

Para el tiempo t_2 :

$$n_k(t_2) = n_1 + n_2 \quad \dots(4.24)$$

La sustitución de esta ec. en la (4.22) conduce a:

$$\rho_k(t_2) = \frac{n_1}{n_k(t_2)} \rho_k(t_1) + \left[1 - \frac{n_1}{n_k(t_2)} \right] \rho_b [1 - c_k(t_2)] \quad \dots(4.25)$$

n_1 se estima integrando el término de rapidez de desaparición dado por la ec. (4.10); suponiendo que la cantidad:

$\sum_{i=1}^{\infty} [K_{ik} n_i(t)]$ a t_1 se mantiene aproximadamente

constante durante un pequeño intervalo de tiempo, entonces:

$$n_1 = n_k(t_1) \exp \left[-\Delta t \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik} n_i(t_1) \right] \quad \dots(4.26)$$

Donde $\Delta t = t_2 - t_1$. La sustitución de esta ec. en la (4.25) produce:

$$\rho_k(t_2) = \rho_b [1 - \epsilon_k(t_2)] \left[1 - \frac{n_k(t_1)}{n_k(t_2)} \left[1 - \frac{\rho_k(t_1)}{\rho_b [1 - \epsilon_k(t_2)]} \right] \right] \exp \left[- \Delta t \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik} n_i(t_1) \right] \quad \dots (4.27)$$

Esta ec. se utiliza para estimar la densidad promedio de aglomerados para una clase al término de un ciclo dado, $[\rho_k(t_2)]$.

La densidad promedio ρ_b , se pondera mediante:

$$\rho_b = \frac{\sum_{i,j}^{k-1} [n_i \rho_i(t_1) + n_j \rho_j(t_1)]}{\sum_{i,j}^{k-1} [n_i + n_j]} \quad \dots (4.28)$$

En la práctica, las sumas en esta ec. se requieren solamente para las clases i, j cuya asociación conduzca a la formación de un nuevo aglomerado de tamaño k .

4.5. CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑO PARA LOS NUEVOS
AGLOMERADOS.

Si $C_k(t)$ y $Z_k(t)$ dados por las ec. (4.13) y (4.14), se suponen prácticamente constantes para un intervalo de tiempo pequeño, la ec. (4.2) (modelo de coalescencia) se puede reescribir, para el modelo de coagulación, como:

$$\frac{dn_k(t)}{dt} \cong C_k + Z_k n_k(t) \quad \dots(4.29)$$

Donde:

$$C_k = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} n_i(t_1) n_j(t_1) \frac{V_i \rho_i(t_1) + V_j \rho_j(t_1)}{V_k \rho_k(t_2)} \quad \dots(4.30)$$

$$Z_k = \sum_{l=1}^k K_{lk} n_l(t_1) \frac{V_l \rho_l(t_1)}{V_k \rho_k(t_2)} - \sum_{l=1}^{\infty} K_{lk} n_l(t_1) \quad \dots(4.31)$$

Esto implica que el número y la densidad promedio de aglomerados se mantienen aproximadamente constantes durante un pequeño intervalo de tiempo excepto para la clase de interés, (desacoplamiento de las ecuaciones diferenciales que describen el balance poblacional original (ec. 4.2)).

Si la siguiente relación para la densidad promedio de aglomerados es aproximadamente correcta:

$$\frac{\rho_k(t_1)}{\rho_k(t_2)} \cong \frac{\rho_k(t_0)}{\rho_k(t_1)} = \rho_k \quad (4.32)$$

El factor desconocido $\rho_k(t_2)$ que aparece en la ec. (4.30) y (4.31) puede sustituirse por los parámetros conocidos $\rho_k(t_0)$ y $\rho_k(t_1)$. Siendo $\rho_k(t_0)$ la densidad promedio de la clase k al inicio del ciclo de tiempo anterior, de ahí, se puede escribir partiendo de la ec. (4.30) y de la (4.31):

$$C_k \cong \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} n_i(t_1) n_j(t_1) \frac{V_i \rho_i(t_1) + V_j \rho_j(t_1)}{V_k \rho_k(t_1)} Q_k \dots (4.33)$$

$$Z_k \cong \sum_{i=1}^L K_{ik} n_i(t_1) \frac{V_i \rho_i(t_1)}{V_k \rho_k(t_1)} Q_k - \sum_{i=L+1}^{\infty} K_{ik} n_i(t_1) \dots (4.34)$$

Las ecuaciones (4.29), (4.33) y (4.34) son las que finalmente se utilizan (después de ser adimensionalizadas como se verá en el capítulo No. 5) en el modelo para describir la evolución de la distribución de tamaños de partícula en función del tiempo.

Y finalmente, la integración de la ec. (4.29) proporciona el número de partículas al tiempo t_2 :

$$n_k(t_2) \cong n_k(t_1) \exp[Z_k \Delta t] - \frac{C_k}{Z_k} [1 - \exp(Z_k \Delta t)] \dots (4.35)$$

Donde Δt es el intervalo de tiempo.

La DTP obtenida de la ec. (4.35) se utiliza como distribución inicial de tamaño de partículas (DITP) para el siguiente

intervalo de tiempo considerado en la simulación. Este procedimiento se repite hasta alcanzar el tiempo de coagulación deseado.

Se requiere que Δt sea suficientemente pequeño con el fin de satisfacer la restricción de la conservación de la masa durante el proceso de coagulación. Como primera aproximación, para determinar un intervalo de tiempo razonable, éste se elige como el valor mínimo de una serie de Δt 's que se calculan de: (24)

$$\Delta t_k = \frac{F}{\sum_k n_k} \quad (k = 1, 2, \dots) \quad \dots(4.36)$$

Donde F es un factor de conservación de la masa y se elige como un valor arbitrario (normalmente igual a 1). La nueva distribución de tamaño de partículas se calcula de la ec. (4.35) y esta distribución se utiliza como la distribución inicial para el siguiente intervalo de tiempo. Luego, con la ayuda de esa nueva distribución se calcula la masa total, si dicha masa difiere de la concentración inicial de sólidos en más de un valor deseado, por ejemplo $\pm 0.5\%$ se calcula nuevamente la nueva distribución de tamaños con un valor menor de F hasta que la nueva distribución satisfaga el balance de masa.

SIMULACION NUMERICA DEL PROCESO DE COAGULACION DEL LATEX.

La simulación numérica se efectuó resolviendo las ecuaciones cinéticas de coagulación de partículas mismas que requerían de parámetros obtenidos tanto experimental como numéricamente. En este capítulo, se encuentra la descripción del procedimiento seguido para realizar la simulación.

Se inicia con la descripción de la lógica de programa así como el procedimiento numérico y se finaliza el capítulo mostrando particularidades del ejemplo numérico para Látex de Poliestireno.

5.1. BREVE DESCRIPCION DE LA LOGICA DEL PROGRAMA.

La solución de las ec. cinéticas de coagulación requiere de parámetros tales como: el número y tamaño de clases de agregados de partículas (DITP), las constantes de rapidez de colisión y los factores de estabilidad, los cuales se obtienen en rutinas de cálculo separadas del programa que resuelve las ec. cinéticas. En esta sección se menciona la lógica global del programa de simulación, aclarando que la simulación completa del proceso no se efectúa con un programa que integre todas las rutinas de cálculo, sino

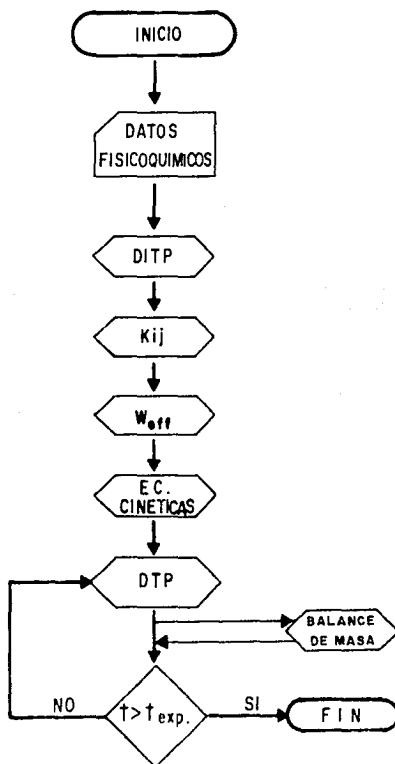
mediante el uso de programas (módulos) independientes. En el apéndice II se dan algunos detalles técnicos de las rutinas de cálculo utilizadas.

En la Fig. 5-1 se muestra un diagrama de flujo que indica la lógica global que se siguió para la simulación por computadora de la coagulación de látex.

El primer paso, como se aprecia en la Fig. 5-1 es la lectura de ciertos parámetros fisicoquímicos del sistema coagulante, tales como: concentración de sólidos, No. total de clases de partículas, temperatura, velocidad de agitación, etc., después de lo cual, se calculan CRCD, CRCC, c_{ij} , U_i , x_i , (ver lista de símbolos) y se almacenan en la computadora.

Posteriormente, se obtienen los diferentes factores de estabilidad (Browniana y por flujo de corte) y se calculan a partir de éstos los factores de estabilidad efectivos W_{eff} , los cuales también se almacenan en la computadora para luego ser alimentados como datos al programa donde se hace el seguimiento dinámico del proceso. Donde el balance de masa se hace converger para cada intervalo de tiempo hasta alcanzar el tiempo de coagulación total para el que se desee hacer la simulación.

FIG. 5-1. LA LOGICA DE LA SIMULACION NUMERICA DEL PROCESO DE COAGULACION DE LATEX .



5.2. PROCEDIMIENTO PARA EL CALCULO NUMERICO.

Antes de detallar el algoritmo seguido en la simulación (sección 5.2.4.), cabe mencionar la manera como se determinó el tamaño de cada clase de partículas (o de aglomerados); ya que se trata de un modelo discreto, se indica la forma de representar la distribución inicial de tamaño de partículas y finalmente, la modificación de las ecuaciones cinéticas mediante el uso de expresiones dimensionales.

5.2.1. DETERMINACION DEL TAMANO DE CLASES DE PARTICULAS.

Para describir la distribución de tamaño de partículas, fue necesario dividir el rango de tamaños en un cierto número de clases de partículas de determinado tamaño. Con el fin de representar un sistema disperso, se utilizó una progresión ^(22.22) logarítmica para el tamaño de las clases, que ofrece una mejor resolución que una progresión lineal debido a que en aquella el rango de tamaño se expande en varios órdenes de magnitud abarcando una distribución extensa, además puede describir regiones de tamaño muy pequeño que posean un gran número de partículas.

El tamaño de clases de partículas se determinó especificando el diámetro de partícula más pequeño, x_0 y el tamaño medio logarítmico x_g , de modo que:

$$x_i = x_o \left[\frac{x_g}{x_o} \right]^{\frac{2(i-1)}{L_o - 1}} \quad \dots(5.1)$$

Donde L_o es el No. total de clases de partículas. De ahí, el volumen correspondiente al tamaño "i" es:

$$V_i = V_o \left[\frac{x_g}{x_o} \right]^{\frac{6(i-1)}{L_o - 1}} \quad \dots(5.2)$$

y el límite inferior de la clase "i", puede definirse como:

$$B_i = V_o \left[\frac{x_g}{x_o} \right]^{\frac{6(i - s/s)}{L_o - 1}} \quad \dots(5.3)$$

donde V_o es el volumen y x_o es el tamaño de partícula más pequeño de la distribución inicial de tamaño de partículas (DITP). En la Fig. 5-2 se muestra esquemáticamente el tamaño para algunas clases de partículas con sus límites correspondientes, de acuerdo a lo que se ha definido.

Durante el proceso de coagulación, eventualmente se forman aglomerados que alcanzan tamaños superiores a los límites descritos por la DITP, para cada clase. Para fines de cálculo, tales aglomerados desaparecerían del sistema, por estar fuera de los límites de la DITP, dicho problema se resuelve añadiendo nuevas clases que incluyen a los nuevos aglomerados que poseen tamaños apreciables a medida que avanza el proceso de coagulación. De manera análoga, cuando se tienen clases de tamaño muy pequeño, estas tienden a

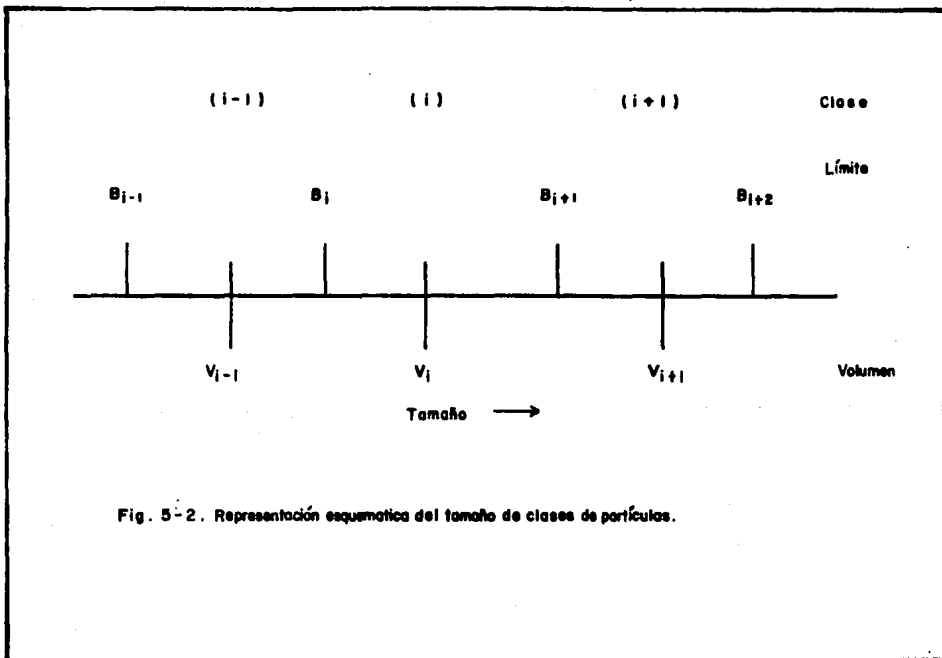


Fig. 5-2. Representación esquemática del tamaño de clases de partículas.

agotarse del sistema. Para la simulación numérica, y con el fin de ahorrar tiempo de cómputo, no se considera la existencia de partículas en una clase cuando su fracción en masa es despreciable. Ello se aprecia para tiempos largos de coagulación, en los que las partículas más pequeñas tienden a desaparecer del sistema pues forman agregados durante el proceso.

5.2.2. DESCRIPCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN INICIAL DE TAMAÑO PARTICULAS.

Para describir la DITP se utilizó una distribución Log-Normal debido a su aplicabilidad a muchos materiales no-metálicos.

Si se define a la función de densidad en masa como:

$$n_m(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma)} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x) - \ln(x_g)}{\ln(\sigma)}\right)^2\right] d\ln(x) \quad \dots(5.4)$$

La fracción acumulada en masa para las partículas de tamaño menor que x' es:

$$N_m(x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{y'} \exp\left[-\frac{y^2}{2}\right] dy \quad \dots(5.5)$$

Donde:

$$y' = \frac{\sum n(x') - \sum n(xg)}{\sum n(\sigma)} \quad \dots(5.6)$$

aquí σ es la desviación estándar geométrica.

En el caso de que se desee simular un sistema coagulante en el que la DIF no se pueda describir globalmente con una sola distribución Log-Normal se puede suponer que está compuesta de varios segmentos Log-Normal con diferente tamaño medio y desviación estándar. Esto no se hizo en el presente trabajo, sin embargo el hacerlo no representa demasiadas dificultades numéricas.

5.2.3. MODIFICACION DE LAS ECUACIONES CINETICAS MEDIANTE EL USO DE EXPRESIONES ADIMENSIONALES.

Con el fin de simplificar los cálculos, se utilizan expresiones adimensionales para el tamaño de agregados, mismas que modifican las expresiones para la porosidad y distribución de tamaño de partículas que se mencionaron en el capítulo No. 4 (ecuaciones 4.29, 4.33 y 4.34).

Se puede utilizar una progresión geométrica con respecto al diámetro de partícula como la siguiente:

$$S = \frac{x_i}{x_{i-1}} \quad \text{ó} \quad S^3 = \frac{V_i}{V_{i-1}} \quad \dots(5.7)$$

Así, el límite inferior de la clase "i", puede describirse

como:

$$B_i = \left[V_{i-1} V_i \right]^{1/2} \quad \text{o} \quad B_i = V_i S^{-3/2} \quad \dots(5.8)$$

Las relaciones x_j / x_i y V_j / V_i , se pueden escribir como:

$$\frac{x_j}{x_i} = S^{j-i} = p \quad \dots(5.9)$$

$$\frac{V_j}{V_i} = S^{3(j-i)} = p^3 \quad \dots(5.10)$$

Con lo anterior, se obtienen expresiones adimensionales para la porosidad, las condiciones de coagulación y la distribución de tamaño de aglomerados.

1. POROSIDAD DE AGLOMERADOS.

La expresión (4.16) para la porosidad de aglomerados producto de la coagulación de partículas de tamaño x_i y x_j , se puede reescribir utilizando las expresiones de arriba, quedando de la siguiente manera:

$$c_{ij} = \frac{S^{2(j-i)} \left[1 - S^{(j-i)} \right]}{1 - S^{3(j-i)}} \quad \dots(5.11)$$

2. CONDICIONES DE COAGULACION:

Las condiciones para el crecimiento de aglomerados dentro de una clase "k" y fuera de la misma definidas con las desigualdades (4.4) y (4.5) pueden expresarse del modo

siguiente:

Para aparición de aglomerados en la clase "k":

$$1 \leq A_{kij} < S^3 \quad \dots(5.12)$$

y para desaparición de aglomerados de la clase "k":

$$A_{kik} \geq S^3 \quad \dots(5.13)$$

(24)

Donde:

$$A_{kij} = \frac{S^{(0.5-k)} \left[\frac{s_i}{S} + \frac{s_j}{S} \right]}{1 - e_{ij}} \quad \dots(5.14)$$

3. DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE AGLOMERADOS.

El número de aglomerados para una clase "k" al tiempo t_2 se calcula utilizando el número de aglomerados que se tengan de esa clase al tiempo t_1 mediante el uso de la ecuación (4.29), donde los coeficientes C_k y Z_k se expresan como:

$$C_k \cong \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} n_i(t_1) n_j(t_1) \left[S^{(i-k)} \frac{\rho_i(t_1)}{\rho_k(t_1)} + S^{(j-k)} \frac{\rho_j(t_1)}{\rho_k(t_1)} \right] a_k \quad \dots(5.15)$$

$$Z_k \cong \sum_{i=1}^{\ell} K_{ik} n_i(t_1) \frac{\rho_i(t_1)}{\rho_k(t_1)} S^{(i-k)} a_k - \sum_{i=\ell+1}^{\infty} K_{ik} n_i(t_1) \quad \dots(5.16)$$

5.2.4. ALGORITMO DE CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE AGLOMERADOS.

El método numérico empleado en la evaluación de la distribución de tamaño de aglomerados se describe a continuación (ver la Fig. 5-1).

1. Se calcula la DITP con datos experimentales (ver Apéndice A2.1.).
2. Se calculan las porosidades ϵ_{ij} , mediante la DITP (ver Apéndice A2.1.).
3. Se obtienen las constantes de rapidez de colisión para los mecanismos que intervengan en la coagulación (Difusión, corte o ambos), (ver Apéndice A2.1.).
4. Se obtienen los factores de estabilidad primarios y secundarios W_p, W_s, S_p, S_s para calcular el factor de estabilidad efectivo W_{eff} (ver Apéndices A2.2., A2.3. y A2.4.).
5. Se evalúan las condiciones de coagulación para cada pareja de partículas o agregados de partículas. De acuerdo a las desigualdades (5.12) y (5.13), se obtienen las cantidades A_{kij} y A_{kk} para cada clase "k" (ver Apéndice A2.5.)
6. Se calcula la rapidez de aparición y de desaparición de agregados. Para cada asociación o disociación se evalúan C_k y Z_k con las ecuaciones (5.15) y (5.16). (ver Apéndice

- A2.5.).
7. Se obtiene la porosidad promedio mediante la ec. (4.19). (ver Apéndice A2.5.).
 8. Se calcula la densidad promedio de aglomerados para cada clase mediante la ec. (4.25), (ver Apéndice A2.5.).
 9. Se evalúa la porosidad aparente de aglomerados utilizando la densidad promedio de aglomerados (ver Apéndice A2.5.).
 10. Se efectúa el balance de masa. Con la nueva DTP se calcula la masa total y se compara con la masa inicial de polímero, si la diferencia es mayor que un valor deseado, por ejemplo $\pm 0.5\%$, se utiliza un Δt menor hasta que se obtenga la convergencia.

5.3. SISTEMA UTILIZADO: LATEX DE POLIESTIRENO.

El presente estudio se efectuó utilizando como sistema coagulante un LATEX DE POLIESTIRENO, la justificación del uso de tal sistema esta dada por los siguientes puntos:

— La validación del modelo matemático es más factible si se utiliza un sistema coagulante de alta pureza con el fin de controlar las principales variables que afectan la cinética de coagulación así como las características finales del polímero coagulado.

— La comprensión y el dominio teórico-práctico de un sistema

coagulante de alta pureza puede ser la vía para abordar el problema para el caso de los látex de uso industrial.

— Es relativamente sencillo conseguir látex de poliestireno de alta pureza (ya sea comercialmente u obtenido en el laboratorio) completamente caracterizado, lo cual facilita un estudio de la naturaleza del realizado en el presente trabajo.

— Los látex de poliestireno son ideales para modelar debido a que se pueden obtener monodispersos y sus partículas poseen forma esférica.

5.4. CARACTERISTICAS DEL SISTEMA COAGULANTE: DATOS REQUERIDOS POR LOS PROGRAMAS DE SIMULACION.

El modelo requiere de algunos parámetros fisicoquímicos del sistema coagulante, los cuales sirven como datos para los programas de cómputo y se enlistan en la presente sección en la Tabla 5-1.

Dichos parámetros constituyen la base para efectuar el análisis de sensibilidad de parámetros que se presenta en el capítulo No. 7. Así pues, en esta sección sólo se detallan los datos utilizados para el sistema tomado como base para la contrastación de las predicciones del modelo matemático seleccionado. (Para apreciar con detalle los datos alimentados a cada programa ver el Apéndice A2).

TABLA 5-1

(a)
DATOS REQUERIDOS PARA LA SIMULACION

VARIABLE	FUENTE
kk = 50	Prueba y error
RCORTE = 3.81 s^{-1}	Experimental (b)
CONSOL = $2.918 \times 10^{-6} \text{ g/cc}$	Experimental (b)
TEMP = $298 \text{ }^\circ\text{K}$	Experimental (b)
VISC = 1.0 cp	Valor conocido
DENSOL = 1.11 g/cc	Por fabricante del látex.
SIGMA = 1.5	Experimental (b)
XMIN = $608 \times 10^{-7} \text{ cm}$	Experimental (b)
XMED = $1818 \times 10^{-7} \text{ cm}$	Experimental (b)
ZETA = 0.06 Volt	(46)
ION = 0.0176 mol/l	Experimental (b)
HBKR = $8.328 \times 10^{-21} \text{ erg}$	(47 - 53) (Valor Promedio)
RAMBA = 10^{-8} cm	(2, 24)
DIEL = $8.7452 \times 10^{-4} \frac{\text{erg}}{\text{volt}^2 \text{ cm}}$..	(24)

NOTAS:

(a) Consultar la lista de símbolos, pag. i.

(b) Datos experimentales, ver Apéndice A3.

DESCRIPCION EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE COAGULACION.

En general, los métodos experimentales para darle seguimiento al proceso de coagulación de partículas dispersas son sofisticados. A continuación se mencionan algunos de ellos:

— ULTRAMICROSCOPIA. Se basa en la dispersión de la luz incidente en un ángulo fijo sobre las partículas dispersas.

— CONTADOR ELECTRICO. o "Coulter Counter", que se basa en la medición del cambio de resistencia eléctrica que se presenta cuando las partículas pasan a través de un capilar que está bajo la influencia de un campo eléctrico.

— METODO BASADO EN LA TURBIDEZ DE LA SOLUCION COLOIDAL. Este método, como su nombre lo indica, se basa en la medición de la turbidez que es producto de la reducción de la intensidad de la luz transmitida debido a la presencia de los agregados de partículas.

— MEDICION DE FENOMENOS ELECTRO-ÓPTICOS. Eléctricamente se inducen fenómenos ópticos que pueden utilizarse para la caracterización de dispersiones coloidales.

— FLUCTUACIONES ESPECTROSCÓPICAS. Este método se basa en la medición de fluctuaciones en la potencia de dispersión de luz debida a partículas confinadas en un volumen pequeño.

— MÉTODOS DE SEDIMENTACIÓN. Los métodos de sedimentación para el análisis del tamaño de partículas se basan en la determinación de la velocidad de sedimentación de las partículas antes de la coagulación con el fin de compararla con la velocidad de sedimentación de los aglomerados formados y poder obtener su distribución de tamaños. En el caso de aglomerados porosos, este método muestra valores gruesos, sin embargo, este método es muy adecuado para sistemas polidispersos.

— MÉTODOS EN LOS QUE SE "DETIENE" EL PROCESO DE COAGULACIÓN. Son muy utilizados para investigar la Coagulación Rápida, el procedimiento consiste en "fijar" el número de partículas dispersas mediante el uso de soluciones macromoleculares como "Goma Arábiga" con el fin de detener el proceso de coagulación.

Cabe resaltar que, en este trabajo se usó el *BI-90 Particle Sizer de Brookhaven Instruments Corporation*, que es un espectrofotómetro que mide la dispersión de la luz laser a través de un volumen pequeño de suspensión. No se siguió el Proceso de Coagulación en forma continua, sino tomando muestras del matraz de coagulación a intervalos regulares de tiempo (ver Tabla A3-1 en el Apéndice A3) analizándolas en el aparato mencionado, el cual registraba la Distribución de Tamaño de Partículas.

6.1. REACTIVOS UTILIZADOS EN EL SISTEMA COAGULANTE.

El látex utilizado fue POLIESTIRENO (PS), fabricado por "Dow Chemical". Las características principales de tal látex se anotan en la tabla 6-1, la DITP obtenida experimentalmente aparece en la Fig. 6-1.

TABLA 6-1.

**CARACTERISTICAS PRINCIPALES DEL LATEX DE POLIESTIRENO
UTILIZADO.**

Fuente	Dow Chemical
Composición	Poliestireno 100% puro
XMED (cm)	181×10^{-7}
SIGMA	1.5

A continuación, en la tabla 6-2 se muestran las características principales de los reactivos utilizados en el estudio experimental.

Sample ID = unknown
08/30/89

(Log Norm.

181 nm. 1.5)

11:12.54

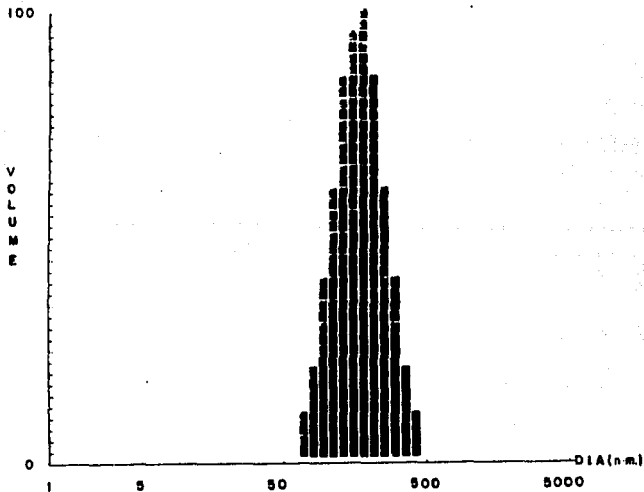


Fig. 6-1. Distribución inicial de tamaño de partículas obtenida experimentalmente para Poliestireno, mediante el uso del BI-90 Particle Sizer de Brookhaven Instruments Corporation.

TABLA 6-2

REACTIVOS UTILIZADOS EN EL SISTEMA COAGULANTE

Fase dispersante	H ₂ O deionizada
Agente coagulante	HCl Grado analítico J.T. Baker, $\rho = 1.185$ g/cc y Pureza = 36.8 %

6.2. PREPARACION DE LA DISPERSION.

COAGULANTE.

Se tomó con una pipeta la cantidad deseada de HCl y se diluyó en el agua deionizada.

La solución de HCl así preparada se colocó en el matraz de coagulación.

Se colocó un termómetro de mercurio en la solución, registrando la temperatura a intervalos regulares de tiempo.

Se colocó el impulsor (hélice marina) dentro de la solución, se ajustó la altura y se encendió el motor del agitador controlando la velocidad de agitación (ver Fig. 6-2).

LATEX.

Se tomó con una pipeta la cantidad deseada de látex y se agregó directamente al matraz de coagulación. La adición del látex se consideró como el inicio del Proceso de Coagulación.

6.3. SISTEMA EXPERIMENTAL.

El sistema utilizado en la experimentación debe ser de características muy especiales con el fin de controlar experimentalmente las variables que afectan el proceso.

6.3.1. GEOMETRIA DEL RECIPIENTE.

La agitación de un sistema líquido tiene la finalidad de causar el flujo del fluido y efectuar el mezclado de dispersiones o bien inducir agregación de partículas. Esta agitación fue proporcionada por un impulsor accionado mecánicamente el cual inducía la circulación del líquido dentro del recipiente

Los tres principales tipos de impulsores son: paletas, turbinas y hélices, cada uno de los cuales posee muchas variaciones y subtipos que se utilizan para propósitos muy específicos.

Debido a que el proceso de coagulación se ve afectado por las fuerzas de corte, depende ampliamente del tipo de sistema de agitación utilizado, por lo tanto, se debe contar con un sistema estandarizado y con un control cuidadoso del proceso de agitación para fines experimentales.

Holland y Chapman describieron un "tanque estandarizado para mezclado" el cual proporciona condiciones apropiadas de mezclado para muchos procesos encontrados en la industria. La

configuración del tanque estandarizado contempla un nivel de líquido constante que mantenga una cierta relación entre la altura de dicho nivel y la altura del impulsor respecto a la base del tanque, asegurando con ello un patrón de flujo y energía mecánica constante.

Las dimensiones del aparato utilizado para la agitación se muestran en la Fig. 6-2. Se usó una hélice marina de 3 hojas unida a un eje motriz de velocidad variable que se instaló al centro del recipiente.

6.3.2. ESTIMACION DE LA RAPIDEZ DE CORTE.

La potencia requerida para mover el impulsor no puede determinarse teóricamente sino que debe estudiarse mediante el análisis dimensional basado en experimentos cuantitativos. Para un sistema dado, suponiendo que el líquido es Newtoniano se sabe que la potencia (que depende del patrón de flujo producido por el agitador y de las proporciones geométricas del equipo) está relacionada con el Número de Potencia, (P_o) mediante la ec.:

$$P_o = \frac{P}{\rho_f v^3 X_a^5} \quad (6.1)$$

Donde P es la potencia, ρ_f es la densidad del fluido, v es la velocidad del impulsor y X_a es el diámetro del impulsor.

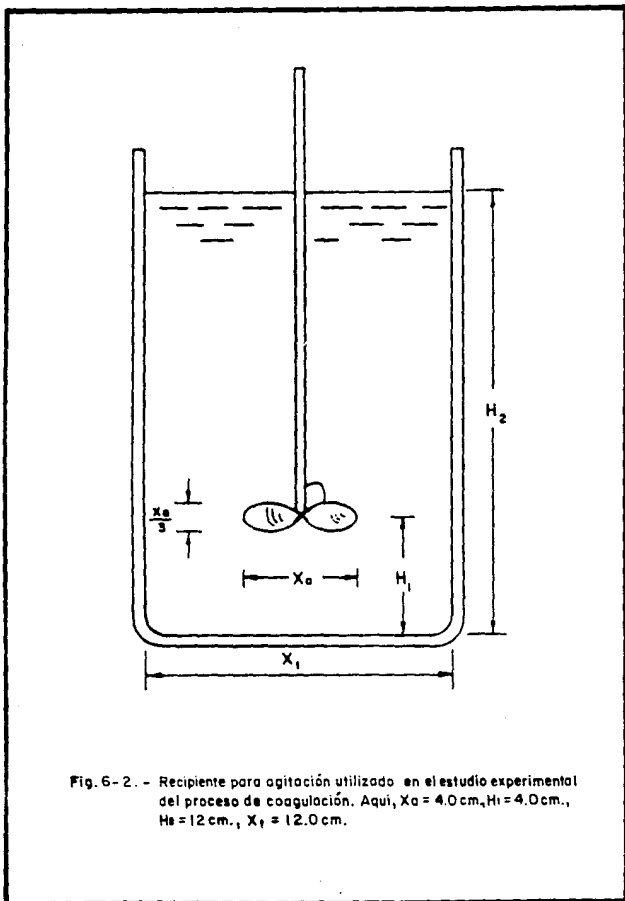


Fig. 6-2. - Recipiente para agitación utilizado en el estudio experimental del proceso de coagulación. Aquí, $X_a = 4.0\text{ cm}$, $H_1 = 4.0\text{ cm}$, $H_2 = 12\text{ cm}$, $X_1 = 12.0\text{ cm}$.

Del análisis dimensional, se sabe que P_o está relacionado con los números de Reynolds (R_o), Froude (F_r) y los factores de forma del sistema de agitación, esto es:

$$\frac{P_o}{F_r^m} = f(R_o, S_1, \dots, S_n) = C \quad \dots (6.2)$$

Donde:

C = función de potencia.

R_o = Número de Reynolds, que es la relación entre las fuerzas inerciales a fuerzas de corte,

$$R_o = \frac{\rho_f v X_a^2}{\mu} \quad \dots (6.3)$$

F_r = Número de Froude, que es la relación de fuerzas inerciales a fuerzas gravitacionales.

$$F_r = \frac{v^2 X_a^3}{g} \quad \dots (6.4)$$

Los factores de forma para el agitador estrado en la Fig. 6-2 son:

$$S_1 = \frac{X_1}{X_o} \quad \dots (6.5)$$

$$S_2 = \frac{H_1}{X_o} \quad \dots (6.6)$$

$$S_3 = \frac{H_2}{X_1} \quad \dots (6.7)$$

El exponente "m" de la ec. (6.2) se relaciona empíricamente con el criterio de Reynolds (R_o). Para el caso del agitador

utilizado (mostrado en la Fig. 6-2), está dado por: (43)

$$m = 0.128 - 0.056 \text{ Log} [R_e] \quad \dots(6.8)$$

La curva obtenida para ζ Vs. R_e basada en el trabajo de Rushton para un tanque que posee un impulsor vertical con hélice marina de 3 hojas, se muestra en la Fig. 6-3.

Para el presente estudio, la hélice marina se localizó a un diámetro arriba de la base del recipiente, i.e. $S_2 = 1.0$; la relación del radio del recipiente al radio de la hélice $S_1 = 12.0/4.0 = 3.0$ y la relación de altura del líquido en el recipiente a diámetro del mismo $S_3 = 1.0$.

En la práctica, conocidas las variables del sistema y las dimensiones del agitador, la potencia disipada P , se puede obtener de la Fig. 6-3.

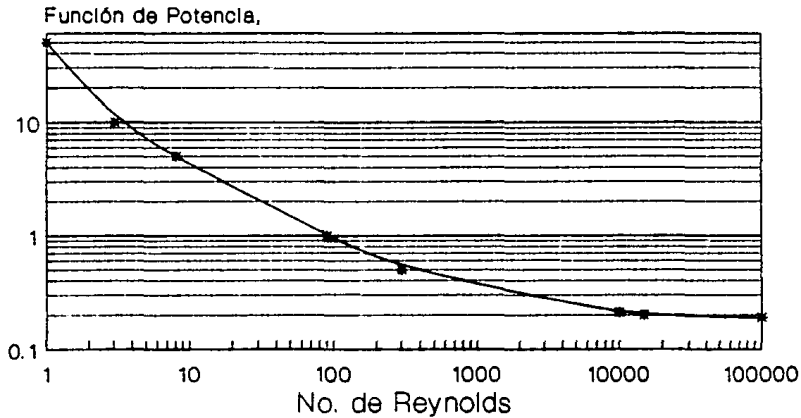
Mason, encontró que la potencia de entrada por unidad de volumen $\omega = P/v$ requerida para producir flujo viscoso en un fluido esta dada por:

$$\omega = \mu G^2 [1 + \zeta]^2 \quad \dots(6.9)$$

Donde ζ es un parámetro adimensional y esta en el rango $-1 \leq \zeta \leq +1$. Cuando $\zeta = -1$, el líquido esta sometido sólo a rotación y no a deformación; cuando $\zeta = +1$, el líquido esta sometido sólo a deformación por corte sin rotación; cuando $\zeta = 0$, el líquido esta sometido a rotación y a deformación por corte.

Para flujo turbulento de baja intensidad. Camp y Stein utilizaron un gradiente de velocidad medio \bar{G} en lugar

Fig. 6-3. Función de Potencia VS. No. de Reynolds para una hélice de 3 aspas.



$S_1 = 3.0, S_2 = 1.0,$
 $S_3 = 1.0, [43]$

de G y mostraron que:

$$\omega = \mu \bar{G}^2 \quad \dots (6.10)$$

Aquí cabe destacar que se puede utilizar G o \bar{G} para calcular la rapidez de colisión por flujo de corte, utilizando la ec. (1.11) la cual originalmente está dada para flujo laminar simple ⁽²⁴⁾ y fue la que se utilizó en el presente trabajo.

Consecuentemente, si la agitación produce un flujo en régimen parecido al laminar ($\zeta = 0$) o semiturbulento, el gradiente de velocidad medio del flujo de corte puede obtenerse estimando la disipación de potencia de la Fig. 6-3.

6.4. DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACION.

El látex, se transfirió al recipiente de agitación que contenía al agente coagulante (HCl) de una concentración conocida, (con el fin de controlar las condiciones de coagulación deseadas). El agitador se hacía funcionar a bajas velocidades para producir un R_0 bajo (≤ 2100), produciendo así flujo laminar o semiturbulento suficiente para mantener los aglomerados suspendidos. Después de alcanzar el tiempo de coagulación deseado se tomó una muestra de la suspensión para trasladarla rápidamente al dispositivo de medición de la DTP (Brookhaven BI - 90).

La coagulación se efectuó a temperatura ambiente.

6.4.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Las condiciones y resultados experimentales se detallan en el Apendice A3.

CONTRASTACION DE LOS RESULTADOS DE LA SIMULACION.

Los resultados obtenidos de la simulación se presentan de acuerdo a lo siguiente:

— Distribución de tamaño de partículas, (DTP) teórica y experimental para diferentes tiempos de coagulación.

— Análisis de los resultados obtenidos numéricamente mediante el modelo matemático seleccionado (Modelo Discreto para Coagulación de Partículas Rígidas^(24)).

— Propuesta de modificaciones a realizar en el modelo matemático, para su uso en la cinética de coagulación de Poliestireno (PS).

— Análisis de sensibilidad de parámetros. Se analiza el efecto que, (sobre la DTP o sobre parámetros específicos que afectan el proceso y/o el modelo utilizado) produce la variación de: tamaño de partícula, concentración de electrolito, velocidad de agitación, potencial zeta, constante de Hamaker, concentración de polímero y distribución inicial de tamaño de partícula (DITP).

— Variación de la densidad de agregados de partículas en función del tiempo de coagulación.

7.1. COMPARACION DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULAS OBTENIDA TEÓRICA Y EXPERIMENTALMENTE.

En las Fig. 7-1 a 7-10 se graficó la DTP teórica y experimental obtenida para diferentes tiempos de coagulación. De la observación de tales gráficas cabe indicar que:

- A) El modelo matemático predice adecuadamente la DTP experimental sólo en las etapas iniciales del proceso, es decir de 0 a 600 seg., de acuerdo a lo mostrado en las Fig. 7-1 y 7-2.
- B) En las DTP experimentales se observa que las partículas más finas se "pierden" más lentamente que lo que se predice mediante la simulación numérica. Obsérvese, por ejemplo, que a $t = 0$ seg., las DTP teórica y experimental (Fig. 7-1) son prácticamente iguales y que a $t = 2400$ seg., para el 10% de fracción acumulada el tamaño de partícula es $\cong 200$ nm teóricamente y de 145 nm experimentalmente (Fig. 7-4). Dicha diferencia se acentúa a tiempos largos, a $t = 21600$ seg., para el 10% de fracción acumulada el tamaño de partículas es $\cong 390$ nm de acuerdo al modelo matemático y $\cong 165$ nm de acuerdo al experimento realizado, (Fig. 7-10).
- C) Lo anterior implica que la simulación numérica predice una aglomeración de partículas finas (con su consecuente desaparición del sistema) mucho más rápido de lo que ocurre realmente, de acuerdo al experimento realizado para la validación del modelo.

- D) En las etapas intermedias del proceso (Fig. 7-3 a 7-6) las DTP teórica y experimental se separan en la parte fina de la distribución, sin embargo, en la parte gruesa de la misma, la tendencia de las dos curvas es similar.
- E) Para tiempos de coagulación largos (mayores de 15 000 seg., Fig. 7-7 a 7-10), se predice teóricamente una DTP "cerrada", en donde la parte fina de la distribución se ha consumido durante el proceso.

Fig. 7-1. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS.

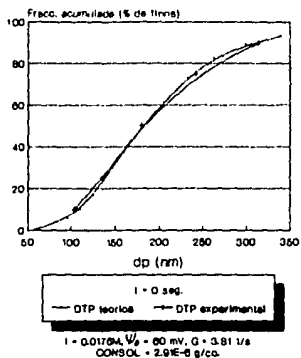


Fig. 7-2. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS.

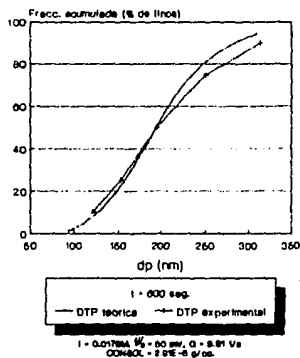


Fig. 7-3. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS.

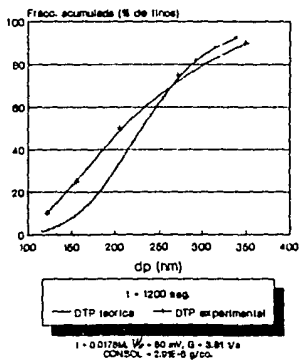


Fig. 7-4. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS.

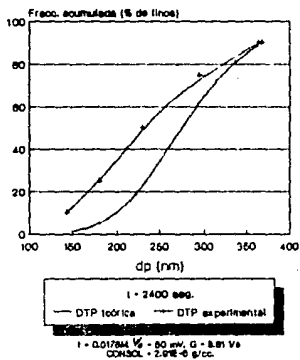


Fig. 7-6. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS

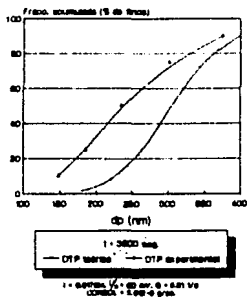


Fig. 7-6. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS

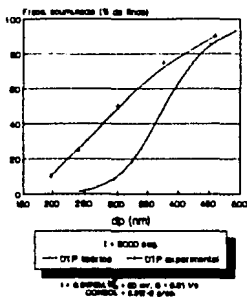


Fig. 7-7. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS

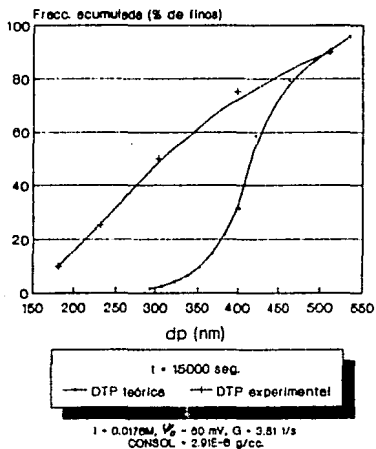


Fig. 7-8. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS

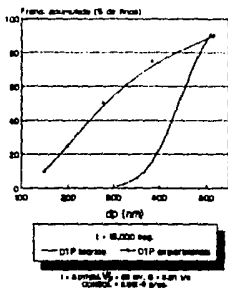


Fig. 7-9. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS

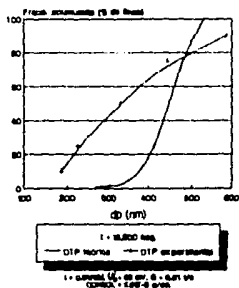
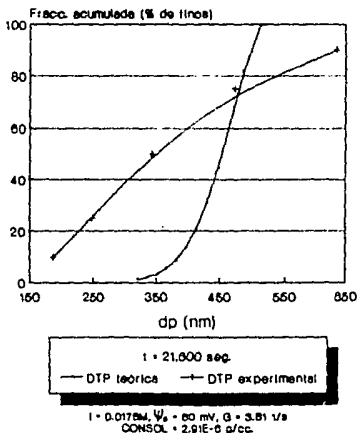


Fig. 7-10. Gráfica comparativa de la DTP teórica y experimental para látex de PS



7.1.1. ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA VALIDACION DEL MODELO.

De acuerdo a las gráficas comparativas de las DTP teórica y experimental se puede resaltar que la aplicación directa del "Modelo Discreto para Coagulación de partículas rígidas" proporciona divergencia entre la realidad experimental y el modelo, particularmente para tiempos de 1200 seg. o mayores. Por otro lado, cabe añadir que, numéricamente se simuló el proceso utilizando el modelo de coalescencia de partículas (Fig. 3-1A) sin embargo, la predicción del modelo no se afinó.

La divergencia modelo/experimento es función de los siguientes conceptos:

- A) El modelo considera partículas rígidas y no flexibles (que pueden deformarse al coagular), como lo serían las de PS. Esto trae como consecuencia que, a medida que transcurre el tiempo de coagulación, los aglomerados sean realmente menos porosos de lo que se predice numéricamente.
- B) El modelo considera que cuando las partículas no poseen energía suficiente para sobrepasar la energía potencial y coagular sufren colisiones perfectamente elásticas, lo cual puede no ser del todo aplicable a las partículas de PS.
- C) Si se supone que las partículas de PS absorben inelásticamente parte de la energía de colisión debido a

su deformación, entonces la energía resultante no sería suficiente para rebasar la barrera energética que las repele. De esa manera, se producirían rapidezces de coagulación menores que las que se describen teóricamente.

- D) El modelo considera aditividad de las velocidades de coagulación (Browniana y por Corte), de acuerdo a lo indicado en la ec. (1.36). Para el caso de un látex, se requiere desarrollar una combinación matemática de velocidades de coagulación más adecuada, la cual podría ajustarse numérica y experimentalmente.
- D) El cálculo de porosidad y densidad de aglomerados considera partículas rígidas. Lo anterior, de acuerdo a la validación del modelo, no es estrictamente aplicable para la coagulación de PS, particularmente a tiempos mayores de 1200 seg., pues se predice un aumento muy rápido del tamaño de aglomerados, consecuencia del aumento de porosidad.

7.1.2. PROPUESTA DE MODIFICACIONES AL MODELO PARA SU USO EN LA CINÉTICA DE COAGULACION DE PS.

El principal problema de la validación del modelo es que se predicen teóricamente velocidades de desaparición de partículas más rápidas que lo que se observó experimentalmente.

Si se supone que parte de la energía cinética (difusional o convectiva) de dos partículas que chocan se absorbe o disipa como energía de deformación de dichas partículas (choques inelásticos con pérdida irreversible de energía), entonces, la eficiencia de coagulación, $(1/W_{eff})$ real es menor que la calculada, de acuerdo a lo indicado en la ec. (1.36) y la cinética de coagulación real es más lenta que la simulada.

Se puede suponer la existencia de choques de partículas con deformación, a lo anterior se le puede denominar "Efecto de deformación".

Dicho "Efecto de deformación" se podría cuantificar utilizando un Factor de pérdida de eficiencia de coagulación por deformación de partículas al chocar, llamado "Factor de pérdida de energía por deformación", (χ) , el cual tendría valores en el rango de $0 < \chi < 1$.

Dicho rango de valores implica que la fracción de pérdida de energía por deformación inelástica durante el choque de dos partículas puede variar entre 0 y 100%.

Las constantes de rapidez de coagulación efectivas cuando hay energía de interacción entre partículas (coagulación lenta)

que se utilizaron en la simulación están dadas por:

$$\bar{K}_{ij} = \frac{K_{ij}}{W_{eff}} \quad \dots(7.1)$$

Nota: el W_{eff} está dado para cada pareja de partículas de acuerdo a lo indicado en la sección 1.6.3.

Si se desea considerar la fracción de energía perdida por deformación inelástica se puede definir una constante de rapidez de coagulación lenta como:

$$K_{ij}^* = \frac{K_{ij}}{W_{eff}} [1 - \chi] \quad \dots(7.2)$$

En primera instancia, se puede suponer que el factor de pérdida de energía por deformación, (χ), es independiente del tamaño de las partículas que chocan y se podría ajustar el valor de χ hasta optimizar la concordancia experimento/modelo.

En una segunda instancia, podría suponerse que χ depende del tamaño de las partículas que chocan, es decir, que existe un valor de χ_{ij} para cada posible pareja de partículas en colisión.

Si se supone que la capacidad de absorción de energía por deformación depende del volumen de las partículas, entonces puede definirse un factor de pérdida de energía por deformación en función del tamaño de partícula, (χ_{ij}), como:

$$\chi_{ij} = v [x_i + x_j]^3 \quad \dots(7.3)$$

Donde v es un módulo elástico, que es una propiedad

intrínseca del material (adimensional). En este caso, podría realizarse el ajuste del valor de v hasta optimizar la concordancia experimento/modelo.

Ahora se puede definir una constante de rapidez de coagulación lenta como:

$$K_{ij}^* = \frac{K_{ij}}{W_{eff}} [1 - x_{ij}] \quad \dots(7.4)$$

Las propuestas de modificaciones indicadas en esta sección, fueron numéricamente sencillas de incluir en el modelo. Hechas las modificaciones a los programas de acuerdo a lo indicado, se procedió a una nueva validación del modelo.

7.1.3. RESULTADOS DE LAS MODIFICACIONES PROPUESTAS AL MODELO.

Se trabajó en dos etapas:

A) Considerando las constantes de rapidez de coagulación lenta de acuerdo a lo indicado en la ec. (7.2). Ello considera que el factor χ es independiente del tamaño de partícula. Se probaron diferentes valores de χ , desde 0.05 hasta 0.4.

Para el caso de $\chi = 0.25$ se lograron ajustar adecuadamente los resultados experimentales pero sólo de 0 a 1200 seg. Después de dicho tiempo de coagulación se tuvieron problemas de convergencia para mantener el balance de masa considerado en la simulación.

B) Considerando las constantes de rapidez de coagulación lenta de acuerdo a lo indicado en la ec. (7.4). Esto es, suponiendo que el factor x_{ij} dependía del tamaño de partícula. En este caso no se consiguieron resultados satisfactorios para diferentes valores de ν .

Por lo anterior, no se consideró necesario incluir las curvas comparativas de DTP teórica y experimental para las modificaciones propuestas.

7.2. ANALISIS DE SENSIBILIDAD DE PARAMETROS.

En esta sección se pretende apreciar el efecto de las variables principales que influyen en el proceso de coagulación, con ayuda del modelo matemático utilizado y con el fin de abordar predicciones tentativas respecto al proceso de coagulación. Las DTP consideradas en esta sección se calcularon para tiempos de coagulación cortos, esto es, menores de 2400 seg., considerando la divergencia experimento/modelo encontrada para tiempos largos y además para obviar tiempo de cómputo.

7.2.1. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LOS PRINCIPALES PARAMETROS QUE INFLUYEN EN LAS ECUACIONES CINETICAS.

La simulación para látex de Poliestireno tomó como base los datos de la tabla 5-1; en esta sección se presenta gráficamente la variación de los principales parámetros de las ecuaciones cinéticas de coagulación en función del tamaño de las partículas.

Las figuras presentadas en esta sección ofrecen una idea cualitativa acerca del efecto que tiene el tamaño de partículas sobre: la porosidad de aglomerados (ϵ_{ij}), las constantes de rapidez de colisión (K_{ij}) y los factores de estabilidad en difusión (W_p y W_s).

En las Fig. 7-11, 7-12, 7-13, 7-14 y 7-15 se graficaron parámetros producto de la interacción entre partículas de las clases i y j en función del tamaño de partículas. En dichas figuras se consideró que i corresponde a la clase de partícula de menor tamaño de la DITP cuyo diámetro es x_0 y j abarca todo el espectro de la DITP, de tal modo que en el eje de las abscisas se graficó el diámetro de partícula correspondiente a la clase j . En las gráficas mencionadas aunque sólo se representaron los parámetros ya indicados para las interacciones de todo el espectro de la DITP con las partículas de la clase cuyo tamaño es x_0 , se obtiene una idea clara del efecto del tamaño de partículas sobre ϵ_{ij} , K_{ij} , W_p y W_s , lo cual apoya la comprensión del proceso de coagulación en base a los resultados de la simulación.

7.2.1.1. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LA POROSIDAD.

En la Fig. 7-11 se aprecia el efecto del tamaño de partícula sobre la porosidad de aglomerados ϵ_{ij} , obtenida de la ec. (5.11) producto de la interacción entre partículas de las clases i y j . Se observa que al aumentar el tamaño de partícula de la clase j disminuye la porosidad de aglomerados, como físicamente era de esperarse (véase el área sombreada de la Fig. A1-1) y que, para partículas del mismo tamaño, esto es ϵ_{ij} con $i=j$, la porosidad es máxima.

7.2.1.2. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LAS CONSTANTES DE RAPIDEZ DE COLISION POR DIFUSION.

De los valores graficados en la Fig. 7-12 se observa que las constantes de rapidez de colisión por difusión K_{ij} , obtenidas de la ec. (1.9) se incrementan al aumentar el tamaño de partículas. Esto se debe a que a mayor tamaño de partícula, se tiene mayor superficie de contacto entre distintas clases de partículas.

FIG. 7-11. Gráfica de dp VS. porosidad para látex de poliestireno.

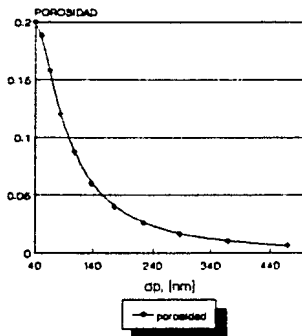
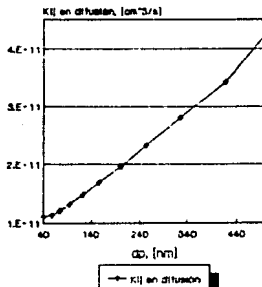


Fig. 7-12. Gráfico de $K(f)$ en difusión VS. dp para látex de Poliestireno.



7.2.1.3. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LAS CONSTANTES DE RAPIDEZ DE COLISION POR CORTE.

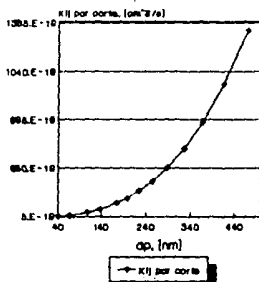
Tal como se muestra en la Fig. 7-13, la tendencia de la variación de las constantes de rapidez de colisión por corte, obtenidas mediante la ec. (1.12), es cualitativamente similar al caso de las constantes de rapidez de colisión por difusión, esto es, son mayores conforme se incrementa el tamaño de partícula.

7.2.1.4. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LOS FACTORES DE DE ESTABILIDAD PRIMARIA EN EL CAMPO DE DIFUSION.

Los valores numéricos graficados en la Fig. 7-14 muestran que los factores de estabilidad primaria en el campo de difusión W_p , obtenidos de la ec. (1.18), aumentan conforme se incrementa al tamaño de partícula. Como el factor de estabilidad es una medida de la eficiencia de colisión entre partículas, entonces, cabe decir que a mayor tamaño de partículas un sistema disperso es más estable hacia la coagulación primaria en el campo de difusión (debido a que los W_p son mayores).

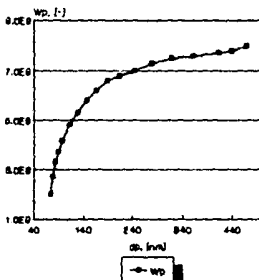
Al observar los valores de W_p , graficados en la Fig. 7.14, los cuales son muy altos (del orden de 10^6), se deduce la alta estabilidad del sistema hacia la coagulación primaria en difusión.

Fig. 7-13. Gráfica de KI por corte Vs. dp para Míx de Poliestireno.



Los KI por corte se miden para perfic. I) donde I es la clase de menor tamaño y J es el dp para toda la DTP.

Fig. 7-14. Gráfica de Wp Vs. dp para Míx de Poliestireno.



El Wp se calcula para perfic. I) donde I es la clase de menor tamaño y J es el dp para toda la DTP.

7.2.1.5. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LOS FACTORES DE DE ESTABILIDAD SECUNDARIA EN EL CAMPO DE DIFUSION.

El incremento en el tamaño de partícula promueve el aumento en los factores de estabilidad secundaria en el campo de difusión, W_g , tal como se aprecia en la Fig. 7-15, dicha tendencia es la misma que para los factores de estabilidad primaria en el campo de difusión.

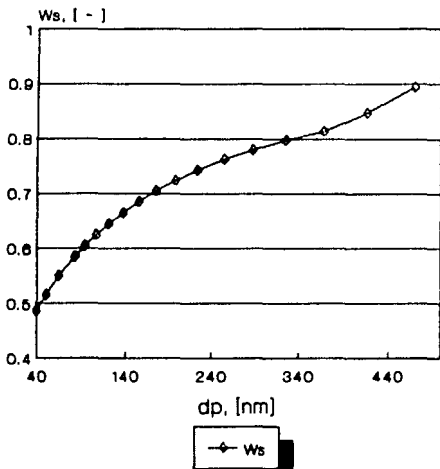
Es importante resaltar que, de acuerdo a los valores graficados en la Fig. 7-15 los factores de estabilidad secundaria son menores que 1 para todos los tamaños de partícula.

7.2.2. IMPORTANCIA RELATIVA DE LOS MECANISMOS DE COLISION POR CORTE Y POR MOVIMIENTO BROWNIANO.

Los mecanismos de colisión considerados en el presente estudio son: por corte (convectivo) y por movimiento Browniano (difusional), cuya rapidez de colisión denominada I_c e $I_{t,j}$, respectivamente se obtuvo en el modelo matemático. La colisión por sedimentación cuya rapidez se denomina I_g , no se consideró en las simulaciones en virtud de las dimensiones tan reducidas de las partículas del látex estudiado.

Para analizar la importancia relativa de los mecanismos de colisión por corte y Browniana $I_c/I_{t,j}$, por simplicidad, se

Fig. 7-15. Gráfica de W_s VS. dp
para látex de Poliestireno.



El W_s se calculó para partículas i ,
donde i es la clase de menor tamaño y
 j es el dp para toda la DITP.

consideró la rapidez de colisión entre partículas del mismo tamaño. La relación entre la rapidez de colisión por corte y Browniana puede expresarse utilizando las ec. (1.7) y (1.10), de donde se obtiene:

$$\frac{I_c}{I_b} = \frac{\mu G x^3}{2kT} \quad \dots(7.5)$$

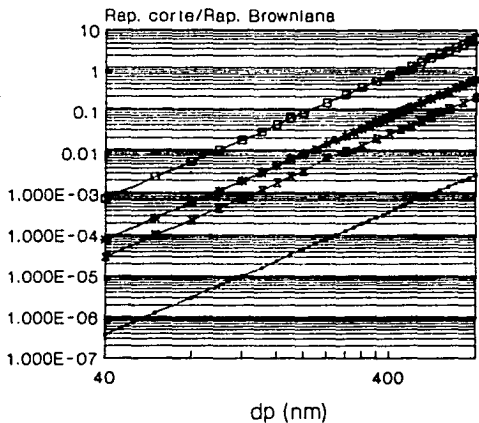
En la Fig. 7-16 se graficó la relación entre la rapidez de colisión por corte y Browniana como función del tamaño de partícula. En dicha figura aparece la línea correspondiente a la rapidez de corte utilizada en el experimento realizado para la validación del modelo matemático ($G = 3.811 \text{ s}^{-1}$), en la misma gráfica se incluyeron otros valores de gradientes de velocidad de corte, para fines de comparación.

De la observación de la Fig. 7-16, es claro que la rapidez de colisión por corte se hace más importante que la rapidez de colisión Browniana conforme se incrementan el tamaño de partícula y el gradiente de velocidad de corte.

Por otra parte, se aprecia que para las condiciones del experimento realizado para PS (curva para $G = 3.811$) la rapidez de colisión por corte es siempre menor que la rapidez de colisión Browniana para todo el rango de tamaño de partículas considerado (este rango incluye el tamaño de partícula máximo obtenido experimentalmente para un tiempo de coagulación de 450 min. y que es de $\cong 770 \text{ nm}$, de acuerdo a los datos obtenidos en la experimentación, mostrados en el apéndice A3).

En la Fig. 7-16 se resalta también el hecho de que la rapidez

Fig. 7-16. Gráfica para la Relación entre la rapidez de colisión de corte/Browniana VS. dp .



Partículas de PS de igual tamaño a 298 K
 G = Grad. de velocidad del fluido, [1/s]

de colisión de partículas esta influenciada fuertemente por el tamaño de partícula y por los mecanismos de transporte, nótese la variabilidad de las curvas mostradas para distintos valores del gradiente de velocidad por corte.

NOTA:

En las siguientes secciones, el análisis de sensibilidad de parámetros se efectuó variando el parámetro de interés en cada caso y manteniendo todas las demás variables fijas (con su correspondiente valor indicado en la Tabla 5-1, lo cual implica parámetros experimentales), ello con el fin de poder hacer predicciones tentativas del comportamiento del modelo, al contarse con resultados teóricos y experimentales para el sistema estudiado.

7.2.3. CONCENTRACION DE ELECTROLITO.

Para abordar el efecto de la fuerza iónica del agente coagulante, se calcularon los factores de estabilidad en el campo de difusión y en el campo de corte, ya que éstos determinan el factor de estabilidad efectivo, M_{eff} (Sección 1.6.3.), el cual interviene en las ecuaciones cinéticas que describen la DTP del sistema coagulante.

En la Fig. 7-17 se graficó el factor de estabilidad primaria en el campo de difusión, M_p , para dos valores de fuerza iónica, 0.001M y 0.0176M (ésta última se utilizó experimentalmente), en dicha gráfica se aprecia que cuando la concentración del agente coagulante es muy pequeña, los factores de estabilidad primaria, M_{pi} son constantes (iguales a 1.20), lo que implica una estabilidad total del sistema hacia la coagulación primaria en el campo de difusión; para el caso de la fuerza iónica de 0.0176, los valores de M_p implican también alta estabilidad aunque ésta sí varía con el tamaño de partícula.

En la Fig. 7-18 se observa una variación muy drástica en los valores de M_p , al pasar el valor de la fuerza iónica de 0.0176M (Fig. 7-17) a 0.1M o 1.0M (Fig. 7-18), en esta última los valores de M_p son siempre menores que 1.0, y prácticamente no se alteran al aumentar la fuerza iónica (sea 0.1M o 1.0M), esto implica una pérdida total de la estabilidad del látex desde que la concentración del agente coagulante es de 0.1M, para el sistema estudiado.

Para el caso de los Factores de Estabilidad Secundaria en el campo de Difusión, W_s , en la Fig. 7-19 se aprecia que para valores de Fuerza Ionica iguales o mayores al utilizado en el experimento (0.0176) los W_s no varían. Por otra parte, obsérvese que existe mayor estabilidad a la coagulación secundaria para una Fuerza Ionica de 0.001 (los valores de W_s son los más altos de la gráfica).

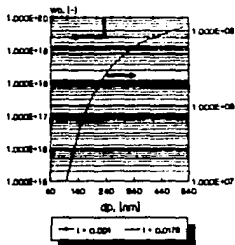
Adicionalmente, se calcularon los factores de estabilidad primaria y secundaria en el campo de corte para los valores de fuerza ionica considerados. Al estudiar el efecto de la fuerza ionica sobre los factores de estabilidad en el campo de corte, (i.e. fuerza ionica = 0.001M, 0.0176M, 0.1M y 1.0M), en todos los casos se obtuvieron los mismos valores de factor de estabilidad:

— Los factores de estabilidad primaria en el campo de corte son siempre iguales a 1.0 (implica inestabilidad del sistema hacia la coagulación primaria en corte) para todos los valores indicados de fuerza ionica.

— Los factores de estabilidad secundaria en el campo de corte son siempre iguales a 1.0×10^{20} (implica estabilidad total hacia la coagulación secundaria en corte) para todos los valores indicados de fuerza ionica.

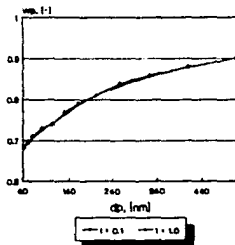
Esto significa que la concentración de electrolito, como era de esperarse físicamente, no afecta a la estabilidad del sistema en el campo de corte.

Fig. 7-17. Efecto de la fuerza iónica del agente coagulante, (I) sobre los W_p .



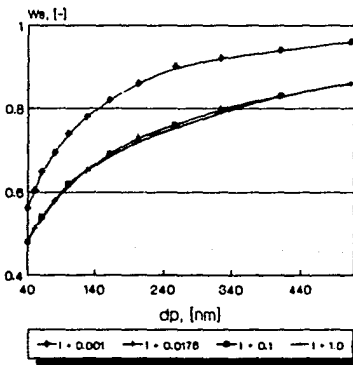
El W_p se calculó para las partículas L1 donde I es la clase de menor tamaño y J es el dp para toda la DITP.

Fig. 7-18. Efecto de la fuerza iónica del agente coagulante, (I) sobre los W_p .



El W_p se calculó para las partículas L1 donde I es la clase de menor tamaño y J es el dp para toda la DITP.

Fig. 7-19. Efecto de la fuerza iónica del agente coagulante, (I) sobre los W_s .



El W_s se calculó para partículas L1 donde I es la clase de menor tamaño y J es el dp para toda la DITP.

En las Fig. 7-20 a 7-22 se graficó la DTP teórica, influenciada por la fuerza ionica del agente coagulante, se consideró, además del valor de Fuerza Ionica experimental (0.0176M); el valor para el cual existe una pérdida de estabilidad primaria en el campo de difusión (0.1M), de acuerdo a los valores de W_p mostrados en la Fig. 7-18.

En estas gráficas se observa, como era de esperarse, que la DTP se "desplaza" más rápidamente cuando se utiliza una concentración más alta de coagulante (mayor valor de Fuerza Ionica).

Fig. 7-20. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS, utilizando distintos valores de Fuerza Iónica, (I)

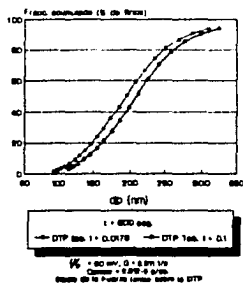


Fig. 7-21. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS, utilizando diferentes valores de Fuerza Iónica, (I)

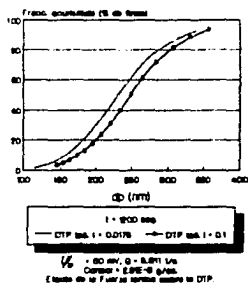
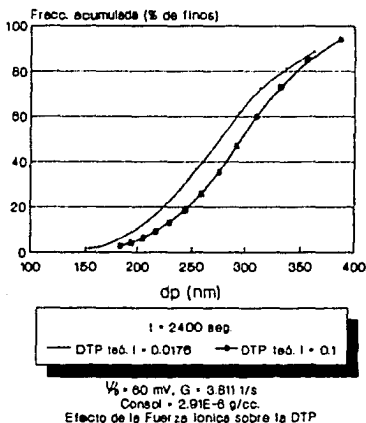


Fig. 7-22. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS, utilizando diferentes valores de Fuerza Iónica, (I)



7.2.4. VELOCIDAD DE AGITACION.

En la sección 7.2.2. se mostró que al incrementarse la velocidad de agitación del sistema, aumenta la importancia relativa de la coagulación por corte y esto es más apreciable a mayor tamaño de partícula.

Para estudiar el efecto de la velocidad de agitación del sistema coagulante, se calcularon los factores de estabilidad en el campo de corte para los siguientes valores de gradiente de velocidad, G : 0.381 s^{-1} , 3.811 s^{-1} y 38.1 s^{-1} en todos los casos los factores de estabilidad primaria en corte fueron iguales a 1.0 y los de estabilidad secundaria iguales a 1.0×10^{20} .

Lo anterior es válido, por supuesto, para las condiciones del experimento realizado, el cual implica una DITP que por sus características (tamaño de partícula muy pequeño) produce que la coagulación Browniana sea la más importante, de acuerdo lo predicho en la Fig. 7-16. Provocando que la variación de los parámetros que afectan la coagulación por corte no modifiquen sustancialmente la cinética global de coagulación. Por lo anterior no fue necesario calcular DTP para distintos valores de G .

7.2.5. POTENCIAL ZETA.

El efecto del potencial zeta (ψ_0), en el Proceso de Coagulación de látex de PS, se estudió calculando los factores de estabilidad para diferentes valores del potencial zeta, mismos que abarcan el rango de valores reportados en la literatura para ψ_0 .¹⁴⁰

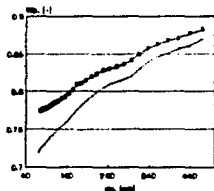
En la Fig. 7-23, se graficó el W_p para diferentes valores del potencial zeta, se observa que cuando éste es igual a 20 mV, los factores estabilidad primaria en difusión están comprendidos entre ± 0.72 y 0.87 , dependiendo del tamaño de partículas. Por otro lado, para el caso de un valor de $\psi_0 = 40$ mV, los valores de W_p son ligeramente mayores (están entre ± 0.77 y 0.88) que para el caso de $\psi_0 = 20$ mV.

Es importante resaltar, de la observación de las Fig. 7-23 y 7-24 que el valor del potencial zeta, ψ_0 , es un parámetro muy importante en la determinación de la estabilidad de un Sistema Coagulante y que, a valores mayores de ψ_0 , el sistema se hace más estable hacia la Coagulación Primaria en el campo de difusión. Nótese la gran diferencia de valores de W_p que existen para ψ_0 menores o iguales a 40 mV (Fig. 7-23) y los correspondientes W_p para valores mayores o iguales a 60 mV (Fig. 7-24).

Lo anterior implica que la rapidez de coagulación puede modificarse drásticamente si se cambia el potencial zeta.

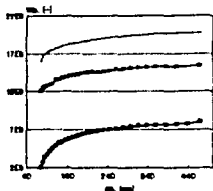
Para el caso de los Factores de Estabilidad Secundaria en el Campo de Difusión, W_s , se aprecia en la Fig. 7-25 que, éstos

Fig. 7-63. Gráficas de W_n Vs. d_p para látex de Poliestireno, utilizando diferentes valores de Potencial Zeta.



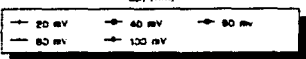
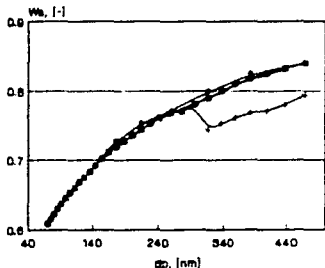
El W_n se calculó para partículas L1 donde i es la clase de menor tamaño y j es el d_p para toda la DTP.

Fig. 7-64. Gráficas de W_n Vs. d_p para látex de Poliestireno, utilizando diferentes valores de Potencial Zeta.



El W_n se calculó para partículas L1 donde i es la clase de menor tamaño y j es el d_p para toda la DTP.

Fig. 7-25. Gráficas de W_n Vs. d_p para látex de Poliestireno, utilizando diferentes valores de Potencial Zeta.



El W_n se calculó para partículas L1 donde i es la clase de menor tamaño y j es el d_p para toda la DTP.

practicamente son independientes del valor del Potencial Zeta.

Para el caso de los Factores de Estabilidad Primaria y Secundaria en el campo de Corte, S_p y S_s respectivamente, no se apreció ninguna variación de su valor al modificarse el valor de ψ_0 , en todos los casos $S_p = 1.0$ y $S_s = 1.0 \times 10^{20}$.

No se consideró relevante el mostrar las gráficas de DTP para diferentes valores de Potencial Zeta ya que, lo único que variaba para fines de la solución de las ec. cinéticas (que definen la DTP dinámicamente), en este caso, eran sólo los valores de W_{eff} , los cuales se modificaban muy poco (se encontraban entre 1.0 y 1.3) y ello hacía que las DTP para un determinado tiempo de coagulación fueran muy similares y se mantuviera la divergencia experimento/modelo.

7.2.6. CONSTANTE DE HAMAKER.

Los valores reportados para la constante de Hamaker para PS varían demasiado (en dos órdenes de magnitud), de acuerdo a lo indicado en la Tabla 7-1, el análisis de la sensibilidad de la coagulación respecto a este parámetro se hizo considerando distintos valores dentro del rango reportado en la tabla mencionada (la cual aparece en la siguiente hoja).

TABLA 7-1

CONSTANTE DE HAMAKER,(A), PARA POLIESTIRENO

A (erg)	METODO	REF.
9.E-13	Calculado	47
5.E-12	Rapidez de Coagulación	48
5.E-14	Tension Interfacial	49
9.E-14	Calculado	50
1.E-13	Rapidez de Coagulación	51
1.5E-13	Calculado	51
3.5E-14	Rapidez de Coagulación	52
3.8E-13	Calculado	52
7.8E-13	Calculado	53

Con el fin de apreciar el comportamiento del Proceso de Coagulación al variar la constante de Hamaker, A, se calcularon y graficaron los factores de estabilidad para distintos valores de A, que se seleccionaron de tal manera que se abarcara todo el rango indicado en la Tabla 7-1.

En la Fig. 7-26 se graficó el valor de W_p para diferentes valores de la constante de Hamaker, en esta gráfica se observa que a medida que aumenta el valor de A, los W_p disminuyen, aquí se observa un cambio drástico al variar la constante de Hamaker de 9.E-13 a 5.E-12 erg, pues de acuerdo a

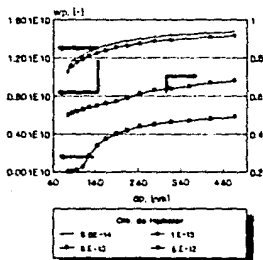
lo indicado en dicha Fig., el sistema pasa de ser estable a la coagulación primaria en difusión para $A = 9.E-13$ (valores de W_p del orden de 10^{10}) a un sistema inestable cuando $A = 5.E-12$ (valores de W_p menores que 1.0).

En la Fig. 7-27, se graficó el valor de los W_p para distintos valores de A , observándose que al aumentar el valor de la constante de Hamaker, el Sistema de Látex de PS disminuye su estabilidad hacia la coagulación secundaria en difusión.

Para el caso de los factores de estabilidad en el campo de corte, no se apreció ningún cambio por el hecho de modificar el valor de A .

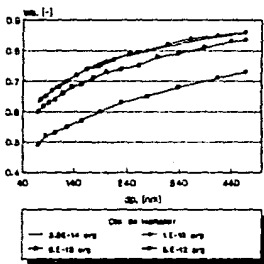
No se observó diferencia significativa al simular DTP para diferentes valores de la constante de Hamaker, por lo que no se incluyeron las gráficas correspondientes.

Fig. 7-26. Gráfica de Wp Vs. dp para láminas de Poliestireno, utilizando diferentes valores de la Cta. de Hamaker



El Wp se calculó para partículas 1J donde 1 es la clase de menor tamaño y 1 es el dp para toda la DTP.

Fig. 7-27. Gráfica de Wv Vs. dp para láminas de Poliestireno, utilizando diferentes valores de la Cta. de Hamaker



El Wv se calculó para partículas 1J donde 1 es la clase de menor tamaño y 1 es el dp para toda la DTP.

7.2.7. CONCENTRACION DE POLIMERO.

La influencia de la concentración de polímero en la cinética global de coagulación de PS se simuló para tres valores distintos de la concentración de sólidos dispersos, (CONSOL) variándose en dos órdenes de magnitud con el fin de visualizar el efecto del parámetro en estudio.

En la Fig. 7-28 se aprecia que el uso de una concentración de polímero, (CONSOL) baja, como lo es 1.0×10^{-8} g/cc implica que se tenga un sistema en el que es demasiado lenta la coagulación, de manera que se predice que a un tiempo de 2400 seg. la DTP sigue igual a la DITP.

En la Fig. 7-29 se ilustraron, como referencia, los resultados de la simulación utilizando los datos del experimento hecho para la validación del modelo, en este caso, la CONSOL = 2.91×10^{-6} g/cc y se aprecia como la DTP para 600 seg. 1200 seg. y 2400 seg. se desplaza hacia la formación de clases de partículas mayores, ello en contraste con lo observado en la Fig. 7-28 donde a $t = 2400$ seg. no se predice avance en la coagulación.

En la Fig. 7-30, se muestran los resultados obtenidos de simular la DTP para PS, utilizándose una CONSOL = $1. \times 10^{-4}$ g/cc, en esta Fig. se aprecia que la DTP se desplaza mucho más rápidamente que en el caso de utilizar una CONSOL = 2.91×10^{-6} g/cc (Fig. 7-29). Obsérvese por ejemplo, que para $t = 120$ seg. el uso de $1. \times 10^{-4}$ g/cc de Poliestireno produce un tamaño de partícula correspondiente al 50% de fracción acumulada de

$\cong 320$ nm (Fig. 7-30). Mientras que en el caso de usar $2.91E-6$ g/cc de Poliestireno, a un tiempo de 2400 seg. se alcanza apenas un tamaño de partícula correspondiente al 50% de fracción acumulada de $\cong 290$ nm, (Fig. 7-29).

De la observación de las gráficas 7-28, 7-29 y 7-30, se aprecia que el aumento en la concentración de polímero disperso fomenta la rapidez de coagulación.

Fig. 7-28. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS a dif. tiempos de Coagulación, efecto de la conc. de PS

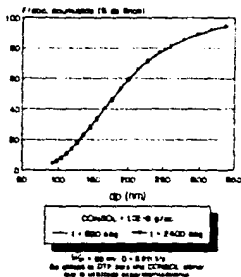


Fig. 7-29. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS a dif. tiempos de coagulación, efecto de la conc. de PS

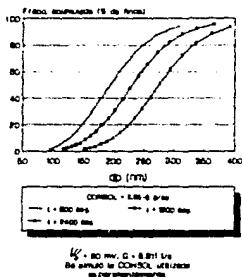
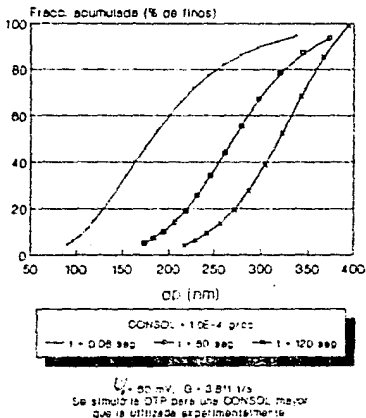


Fig. 7-30. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS a dif. tiempos de Coagulación, efecto de la conc. de PS



7.2.8. DISTRIBUCION INICIAL DE TAMAÑO DE PARTICULAS.

En esta sección, se analizó el efecto de la DITP en las predicciones del modelo respecto a los factores de estabilidad en el campo de difusión y la DTP a diferentes tiempos de coagulación.

Para visualizar el efecto de la DITP sobre los factores de estabilidad en el campo de difusión, se utilizaron las DITP cuyas características aparecen en la Tabla 7-2, éstos datos representan los valores extremos del tamaño medio logarítmico (x_g) obtenidos experimentalmente.

TABLA 7-2

DITP UTILIZADAS PARA CALCULAR LOS FACT. DE ESTAB. EN DIFUS.

DITP	$x_o \cdot 10^7, [cm]$	$x_g \cdot 10^7, [cm]$	σ
1	40	181	1.5
2	225	240	1.2

Obsérvese en la Fig. 7-31 que los W_p aumentan al utilizarse una DITP con x_g mayor. Por ejemplo, para $x_g = 181 \cdot 10^{-7}$ cm (181 nm) los W_p varían entre 0.02E11 y 0.08E11, mientras que cuando la DITP tiene un $x_g = 274 \cdot 10^{-7}$ cm (274 nm) los valores de W_p son mayores, esto es, fluctúan entre 1.E11 y 1.26E11.

Fig. 7-31. Gráfica de W_p VS. d_p
para Místex de Poliestireno.
Efecto de la DITP.

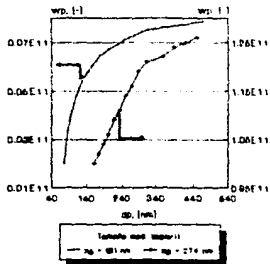
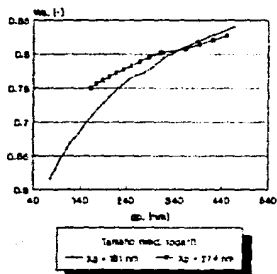


Fig. 7-32. Gráfica de W_s VS. d_p
para Místex de Poliestireno.
Efecto de la DITP.



Para el caso de los W_s , en la Fig. 7-32 se observa que estos no varían considerablemente por utilizar diferente DITP, aquí se observa nuevamente el hecho de que los W_s aumentan al aumentar el tamaño de partícula.

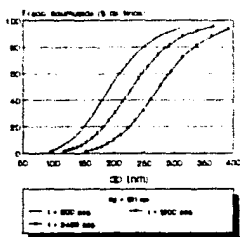
Para estudiar como variaba la DTP por efecto de utilizar diferentes DITP, se utilizaron tres diferentes DITP, esto es, las indicadas en la tabla 7-2 y una 3a. DITP que se eligió por tener valores de tamaño de partícula mucho más altos que los que aparecen en la tabla 7-2, con la finalidad de apreciar su efecto en la cinética, aunque experimentalmente no representó una DITP sino una distribución de tamaño de partículas a un tiempo diferente de cero.

En la Fig. 7-33 se muestran los resultados de la DTP obtenida hasta 2400 seg. para los datos del experimento original, en el que se tenía una DITP con $x_g = 181 \cdot 10^{-7}$ (181 nm), solo para fines de comparación con el uso de otras DITP.

En la Fig. 7-34, se muestran los resultados obtenidos al simular la DTP para una DITP con $x_g = 274 \cdot 10^{-7}$ cm (274 nm), en esta gráfica se muestra como el modelo predice una desaparición rápida de las clases de partículas más finas, pero en la parte gruesa de la distribución, esta se desplaza lentamente al transcurrir el tiempo de coagulación en comparación con la parte fina de la DTP.

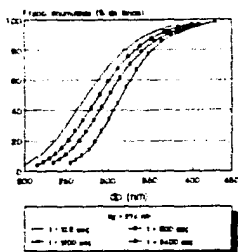
En la Fig. 7-35 se graficaron las DTP calculadas al utilizar una DITP con $x_g = 421 \cdot 10^{-7}$ cm (421 nm), en esta figura se observa un desplazamiento uniforme de la DTP conforme avanza el tiempo de coagulación.

Fig. 7-33. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS a diferentes tiempos de coagulación, efecto de DTP.



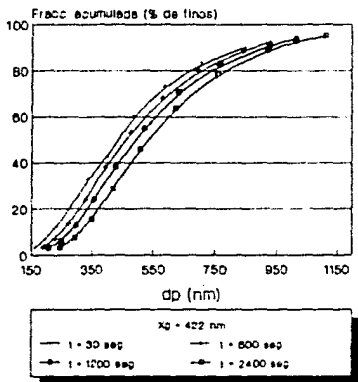
$\psi_c = 60 \text{ mV}$, $G = 3.811 \text{ 1/seg}$
En esta Fig. se utilizó la DTP del experimento hecho con un látex de Polyst.

Fig. 7-34. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS a diferentes tiempos de coagulación, efecto de DTP.



$\psi_c = 60 \text{ mV}$, $G = 3.811 \text{ 1/seg}$

Fig. 7-35. Gráfica comparativa de la DTP teórica para látex de PS a diferentes tiempos de coagulación, efecto de DTP.



$\psi_c = 60 \text{ mV}$, $G = 3.811 \text{ 1/seg}$

De la observación conjunta de las gráficas de las Fig. 7-33 a 7-35 se deduce que las DITP que poseen tamaños mayores de partículas producen la formación más rápida de clases de partículas más gruesas; comparéese por ejemplo, para un tiempo de 2400 seg. el tamaño máximo de partículas (obtenido de tales figuras) el cual se enlista en la tabla 7-3.

TABLA 7-3

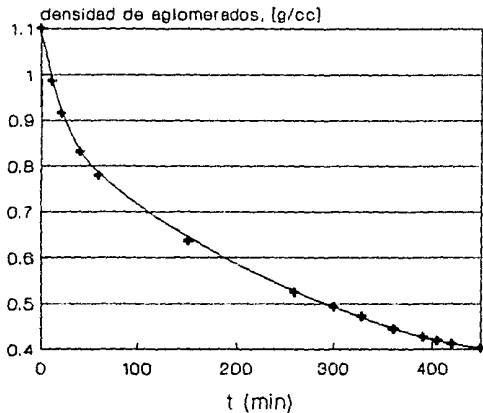
**EFFECTO DE LA DITP SOBRE EL TAMAÑO MÁXIMO DE PARTICULA
PARA UN TIEMPO DE COAGULACION DE 2400 SEG.**

DITP	$x_g \cdot 10^7, [\text{cm}]$	$x_{\text{máximo}} \cdot 10^7, [\text{cm}]$
1	181	390
2	274	440
3	422	1110

7.3. VARIACION DE LA DENSIDAD DE AGLOMERADOS EN FUNCION DEL TIEMPO DE COAGULACION.

Con el fin de apreciar gráficamente la variación de la densidad de aglomerados, en la Fig. 7-36, se graficó la densidad promedio de aglomerados, obtenida de la simulación numérica. En la gráfica se presenta la densidad de agregados para los tiempos de coagulación considerados en el experimento de coagulación de Poliestireno (Apéndice A3). Los valores de densidad mostrados (para fines ilustrativos) se graficaron para los aglomerados cuyo tamaño correspondiera al 50% de fracción acumulada. En la Fig. 7-36 se aprecia que al transcurrir el tiempo de coagulación la densidad de aglomerados disminuye, pues el modelo considera la formación de agregados porosos. También se observa en dicha gráfica que a tiempos cercanos a 400 min. la densidad de aglomerados tiende a aproximarse a 0.4 g/cc. Los datos indicados en la Fig. 7-36 no fueron validados experimentalmente, sin embargo se muestran para resaltar el hecho de que el modelo matemático considera dinámicamente el cambio de densidad de agregados asociado a la distribución de tamaño de partículas.

Fig. 7-36. Variación dinámica de la densidad prom. de aglomerados de PS. Resultados de la simulación.



Látex de PS

—•— Densidad promedio

$I = 0.0176M$, $\omega = 60$ mV, $G = 3.811$ 1/s
Consol = $2.91E-6$ g/cc.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Partiendo del fundamento teórico del proceso de coagulación y del estado del arte en su modelamiento, se seleccionó, implementó y aplicó un modelo matemático para simular la coagulación de un látex de Poliestireno comercial. Para verificar la aplicabilidad de dicho modelo matemático en un sistema práctico, se efectuó un trabajo experimental (cuyos resultados aparecen en el apéndice A3), en el que la coagulación de un látex de Poliestireno se indujo por la adición de HCl como agente coagulante y mediante agitación del sistema.

En el modelo matemático utilizado se resolvieron las ecuaciones de rapidez de coagulación aplicando métodos matemáticos relativamente sencillos.

El SIMULADOR del proceso de coagulación desarrollado en este trabajo se puede emplear fácilmente en cualquier sistema coagulante del que se tenga la información requerida para alimentar al modelo matemático (Distribución inicial de tamaño de Partículas, densidad y concentración del polímero, concentración del agente coagulante, etc.).

B.1 CONCLUSIONES.

B.1.1. FACTORES DE ESTABILIDAD.

- A) En la cinética de coagulación se consideraron criterios de estabilidad al estudiar: las fuerzas de interacción entre las partículas dispersas debido a la atracción de Van der Waals y a la repulsión de doble capa eléctrica; y las fuerzas de corte causadas por el gradiente de velocidad del fluido.
- B) Con el uso de los factores de estabilidad calculados se puede determinar la estabilidad de un látex.
- C) Los factores de estabilidad describen la estabilidad del látex en los campos de difusión y corte, y se utilizaron para determinar la cinética de coagulación total.
- D) Se encontró que los factores de estabilidad en el campo de difusión aumentan conforme aumenta el tamaño de partícula.
- E) Para el sistema estudiado, se encontró que la estabilidad en el campo de difusión es mayor hacia la coagulación primaria, mientras que en el campo de corte, la estabilidad hacia la coagulación secundaria es mayor.
- F) Se encontró que existen parámetros que influyen fuertemente sobre la estabilidad primaria en el campo de difusión, como lo son: la concentración de electrolito y el potencial zeta. En tanto que los factores de

estabilidad secundaria están afectados (de manera no muy drástica) por la concentración de electrolito y la constante de Hamaker.

- G) Con el SIMULADOR desarrollado es posible determinar las condiciones de estabilidad e inestabilidad de un látex.

8.1.2. TIPOS DE COAGULACION.

Existen dos tipos de coagulación, el primero es la coagulación rápida, para la cual no existen fuerzas de interacción entre las partículas dispersas y se producen agregados en cada colisión de las mismas. El segundo tipo de coagulación es la coagulación lenta, en la que las fuerzas de interacción entre partículas dispersas (que pueden ser por repulsión de doble capa, atracción de Van der Waals y debidas al flujo del fluido) determinan la estabilidad de un látex.

Dentro de la clasificación de la coagulación lenta, en el campo de difusión, existen además dos tipos de coagulación, de acuerdo a la curva de energía potencial debida a repulsión de doble capa y atracción de Van der Waals (Fig. 1-4). Uno se llama coagulación primaria, que ocurre cuando las partículas llegan a estar en contacto a una distancia equivalente a la del mínimo primario y el otro tipo es la coagulación secundaria, que ocurre cuando las partículas están asociadas en el mínimo secundario.

Tomando como antecedente lo anterior, se pueden establecer

las siguientes conclusiones para el sistema estudiado:

- A) Se pueden predecir las condiciones para lograr la coagulación primaria, que produce agregados compactos y/o la coagulación secundaria, que produce agregados poco compactos e incluso reversibles.
- B) Con el simulador desarrollado en este trabajo es posible predecir las condiciones para conseguir coagulación primaria o secundaria. Simplemente modificando las condiciones fisicoquímicas necesarias, como pueden ser potencial zeta y concentración del agente coagulante.
- C) En este trabajo se simuló la coagulación lenta para Poliestireno.

B.1.3. EL MODELO MATEMATICO UTILIZADO.

- A) Dada la complejidad que representa simular el proceso de coagulación, el modelo utilizado plantea la formación de agregados de parejas de partículas para describir la cinética global del proceso.
- B) El modelo matemático evalúa el cambio en el tamaño de partículas dinámicamente, causado por mecanismos de colisión por difusión y por flujo del fluido.
- C) La solución numérica de las ecuaciones de rapidez de coagulación cubre un amplio rango de condiciones, como son: el uso de cualquier DITP, diferentes valores de Potencial Zeta, de concentración de polímero y

- de electrolito, ademas distintos sistemas hidrodinamicos.
- D) El modelo proporciona una descripción completa del proceso de coagulación de un latex de Poliestireno, considerando efectos de porosidad y de densidad de agregados en función del tiempo.
 - E) Con el modelo matemático se logró simular la coagulación de un latex de Poliestireno a tiempos extensos con un tiempo de computo razonable, esto es, 32 min. de CPU para simular 450 min. de tiempo real del proceso estudiado, (utilizando el sistema SPERRY UNIVAC 80 del Instituto Mexicano del Petróleo).
 - F) El modelo matemático considera la conservación de la masa total de agregados de partículas durante el proceso de coagulación.
 - G) El modelo considera un factor de estabilidad total para los campos combinados de difusión y corte.
 - H) El trabajo experimental realizado con un latex de Poliestireno para verificar la aplicabilidad del modelo matemático mostró que este predice las DTP experimentales adecuadamente para tiempos cortos de coagulación (menores de 600 seg.).
 - I) A medida que transcurre el tiempo de coagulación las DTP simuladas pierden más rápidamente la parte fina del rango de tamaño de partículas que lo que se apreció experimentalmente. Así, de acuerdo al experimento realizado, siguen existiendo en el sistema clases de partículas muy finas aun a tiempos de coagulación largos.

la cual numericamente no se predice.

- J) Con el modelo se predijo que, conforme avanza la coagulación, la densidad de aglomerados desciende debido a la consideración de su correspondiente porosidad.
- K) El modelo matemático utilizado e implementado en este trabajo, en lenguaje FORTRAN 77 constituye un SIMULADOR del proceso de coagulación de látex de polímero de fácil aplicación.
- L) Tal SIMULADOR se pudo utilizar para predecir la sensibilidad del proceso de coagulación a la influencia de factores como: la concentración de coagulante, la velocidad de agitación, la DITP y el Potencial Zeta.
- M) Se pudo verificar numericamente que el aumento en la concentración de polímero y de agente coagulante aceleran la coagulación del látex, tal como se observa experimentalmente.
- N) Se encontró que la estabilidad del látex está determinada por el potencial zeta y por la concentración de coagulante.
- O) El modelo matemático, al considerar la densidad de los aglomerados, puede utilizarse para encontrar condiciones experimentales de coagulación que prueban la densidad requerida para el látex coagulado.

B.1.4. POROSIDAD DE AGLOMERADOS.

- A) En un modelo de coagulación de partículas, se alcanzan rápidamente tamaños de partícula mayores a los iniciales ($\theta t = 0$ seg.), a causa del incremento de la porosidad durante el proceso de coagulación. Lo que produce una pronta desaparición de partículas finas del sistema coagulante.
- B) El modelo utilizado para determinar la porosidad de dos partículas que se aglomeran (Apéndice A1), proporciona una base satisfactoria para el cálculo de la densidad y la porosidad de los aglomerados formados, aunque las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas numéricamente sean ligeramente mayores que aquellas obtenidas experimentalmente.

B.1.5. CONCLUSIONES GENERALES SOBRE EL TRABAJO DESARROLLADO.

Para abordar esta sección, se mencionan aquí nuevamente los objetivos del presente trabajo:

- A) Realizar la simulación del proceso de coagulación de un látex polimérico proveniente de una reacción de polimerización en emulsión.
- B) Estudiar el efecto de las principales variables que afectan el proceso.

C) Predecir las condiciones adecuadas para coagular el látex y obtener así un polímero coagulado con la estructura macroscópica deseada.

Al finalizar el presente estudio, se puede decir que, en general se cumplieron los objetivos planteados originalmente. Solo en el caso del tercer objetivo (inciso C) de esta sección, cabe indicarse que, si bien con el uso del SIMULADOR desarrollado no se pueden predecir con toda precisión las condiciones adecuadas para obtener un látex coagulado con las características macroscópicas deseadas (densidad y tamaño de partículas), si se pueden simular con cierto grado de aproximación las condiciones para coagular un látex.

Se consiguió entender y dominar el proceso de coagulación con ayuda de la simulación numérica. De tal manera que se tienen identificadas cuantitativamente las variables que promueven el proceso de coagulación.

8.2. RECOMENDACIONES.

A) La cinética de coagulación de partículas dispersas debe estudiarse considerando la energía de interacción que existe entre ellas. En un sistema donde la interacción entre partículas esté determinada por un campo combinado de movimiento Browniano y flujo del fluido debe utilizarse una relación analítica más adecuada para la rapidez de colisión total que la simple adición de

velocidades utilizada.

- B) El presente trabajo está limitado al uso de coagulantes inorgánicos.
- C) Si se deseara simular la coagulación del látex con coagulantes poliméricos, se tendrían que modelar otro tipo de efectos sobre las ecuaciones cinéticas. La presencia de múltiples colisiones sobre segmentos de cadenas de coagulantes poliméricos modificaría las ecuaciones de rapidez utilizadas en este trabajo, que están basadas en mecanismos de colisión de un par de partículas. Lo anterior complicaría matemáticamente las ecuaciones a resolver.
- D) El modelo presentado está limitado al régimen de flujo laminar.
- E) Industrialmente, la coagulación se promueve por flujo de alta intensidad (régimen turbulento). Este hecho debe considerarse cuando se quiera simular y optimizar la obtención de un látex coagulado a nivel industrial.
- F) Para abordar modelos más complejos de coagulación, es necesario contar con distintas técnicas de medición del tamaño de partículas, de densidad de aglomerados y de porosidad con el fin de validar y/o ajustar los modelos propuestos.
- G) El presente trabajo hizo uso de un látex que se considera ideal por poseer partículas esféricas y estar completamente caracterizado (se conoce su composición, densidad, potencial zeta). Se deben hacer estudios más

profundos sobre coagulación de látex industriales.

- H) Las propuestas de modificación al modelo utilizado (sección 7.1.2.) fueron físicamente razonables y muy sencillas de implementar en el SIMULADOR, sin embargo, no proporcionaron resultados satisfactorios. Tales modificaciones intentaron considerar una fracción de pérdida de energía por deformación de las partículas al chocar, lo cual implicaba velocidades de coagulación experimentales menores que las calculadas originalmente. Se deben desarrollar posteriormente modificaciones que consideren el efecto indicado a fin de ajustar con mayor precisión la concordancia experimento/modelo.

REFERENCIAS

Las referencias listadas a continuación se muestran de acuerdo a su orden de aparición en el texto de la tesis.

1. Ramirez M. W., "Relations procédé de shyntése microstructure - morphologie - propriétés des copolimères Acrylate de Méthile - Styrene". Tesis Doctoral, Univ. Claude Bernard, Lyon I, France, 1987.
2. Sonntag, H.; Strenge K. "Coagulation Kinetics and Structure Formation". Academy of Sciences of de GDR, Plenum Press, London, England, 1987.
3. Osipow, L.I. "Surface Chemistry". Theory and Industrial Applications. A.C.S., No. 153, Series of Chemical Monographs. Robert E. Krieger Pub. Co., U.S.A., 1977.
4. Backley, D.C., "High Polymer Latices". Vol I, Fundamental Principles. Maclaren & Sons LTD, London England, 1966.
5. Smoluchowski, M.V., "Versuch einer Mathematicschen Theorie der Koagulations - Kinetic Kolloider Lösung". Z. Physik Chem. (Leipzig), Vol. 92, 129, 1917.
6. London, F. "Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte". Z. Phys., Vol. 63, 245, 1930.
7. Hamaker, K.C. "The London - van der Waals Attraction Between Spherical Particles". Physica, Vol. 4, 1058, 1938.
8. Overbeek, J. Th. G. "Kinetics of Flocculation". Colloid Science, Vol. I, Ed. Kruyt, H. R. Elsevier, Amsterdam, 1952.

9. Spielman, L. A. "Viscous Interactions in Brownian Coagulation". J. Colloid Sci., Vol. 33, 562, 1970.
10. Honig, E. P., Roeberson, G. J. y Wiersema, P.H., "Effect of Hydrodynamic Interaction in the Coagulation rate of Hydrophobic Colloids ". J. Colloid Sci., Vol 36, 97, 1971.
11. Long, J. A., Osmond, D. W. y Vincent, B. "Equilibrium Aspects of Weak Flocculation". J. Colloid Interface Sci., Vol. 42, 545, 1973.
12. Hogg, R. y Yang, K.C., "Secondary Coagulation". J. Colloid Interface Sci., Vol. 56, 573, 1976.
13. Bagchi, P., "Kinetic Theory for the Slow Flocculation at the Secondary Minimum". Colloidal Dispersions and Micellar Behavior, ed. Mittal, K. L., A.C.S. Symp., 1975.
14. Verwey, E. J. W., y Overbeek, J. Th. G. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
15. Goldman, A. J.; Cox, R. G. y Brenner, H., "Slow Viscous Motion of a Sphere Parallel to a Plane Wall". Chem. Eng. Sci., Vol. 22, 653, 1967.
16. Lin, C. J.; Lee, K. J. y Sather, N. F. "Slow Motion of Two Spheres in a Shear Field". J. Fluid Mech., Vol. 43, 35, 1970.
17. Batchelor, G. K. y Green, J. T. "The Hydrodynamic Interaction of Two Small Freely - Moving Spheres in a Linear Flow Fluid". J. Fluid Mech., Vol. 56, 375, 1972.
18. Curtis, A. S. G. y Hocking, L. M. "Collision Efficiency of Equal Spherical Particles in a Shear Flow". Trans.

Faraday Soc., Vol. 66, 1381, 1970.

19. Van de Ven, T. G. M. y Mason, S. G. "Microrheology of Colloidal Dispersions - Pairs of Interacting Spheres in Shear Flow". J. Colloid Interface Sci., Vol. 57, 505, 1976.
20. Zeichner, G. R. y Schowalter, W.R. "Use of Trayjectory Analysis to Study Stability of Colloidal Dispersions in Flow Fields". AIChE J., Vol. 23, 243, 1977.
21. Hidy, G. M. y Brock, J. R. "The Dynamics of Aerocolloidal Systems". Pergamon, N. Y., U.S.A., 1970.
22. Basset, D. R. "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", A.C.S. Symposium Series, Washington, D. C., U.S.A., 1981.
23. Marmur, A. "A Kinetic Theory approach to Primary and Secondary Minimum Coagulation and their Combination". J. Colloid Interface Sci., Vol. 72, No. 1, 1979.
24. Chung, H. S. "Coagulation Process for Fine Particles". Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State Univ., U.S.A., 1980.
25. Redy, S. R.; Melik, D. H. y Floger, H. S. "Emulsion Stability - Theoretical Studies on Simultaneous Flocculation and Creaming". J. Colloid Interface Sci., Vol. 82, No. 1, 1981.
26. Hendriks, E. M. y Ernst, M. H. "Exactly Soluble Addition and Condensation Models in Coagulation Kinetics". J. Colloid Interface Sci., Vol. 97, No. 1, 1984.
27. Kho, P. T. L. "Compartmental Modeling of Stirred Tank for

- Flocculation requiring a Minimum Critical Shear Rate".
Chem. Eng. Sci., Vol. 39, No. 12, 1984.
28. Serayssol, J. M. y Davis, R. H. "The Influence of Surface Interactions on the Elasto-hydrodynamic Collision of Two Spheres". J. Colloid Interface Sci., Vol. 114, No. 1, 1986.
29. Mountain, R. D.; Mulholland, G. W. y Baum, H. "Simulation of Aerosol Agglomeration in the Free Molecular and Continuum Flow Regimes". J. Colloid Interface Sci., Vol. 114, No. 1, 1986.
30. Vern Lowry, M. S.; El - Aasser, J. W.; Vanderhoff, A. K. y Silebi, C. A. "Kinetics of Agitation - Induced Coagulation of High Solid Latexes". J. Colloid Interface Sci., Vol. 112, No. 2, 1986.
31. Kang, K., Redder, S. "Long Time Crossover Phenomena in Coagulation Kinetics". Physical Review A., Vol. 33 No. 2, 1986.
32. Fereydoon, F.; Meakin, P. y Deutch, J. M. "Kinetics of Coagulation with Fragmentation". Physical Review Letters., Vol. 57, No. 6, 1986.
33. Frenklach, M. y Harris, S. J. "Aerosol Dynamics Modeling Using the Method of Moments". J. Colloid Interface Sci., Vol. 118, No. 1, 1987.
34. Ratke, L. "Simultaneous Coarsening of Dispersions by Growth and Coagulation". J. Colloid Interface Sci., Vol. 119, No. 2, 1987.
35. Gelbard, F. y Seinfeld, J. H. "Numerical Solution of the

- Dynamic Equation for Particulate Systems". J. Computational Phys., Vol. 28, 357, 1978.
36. Berry, E. "Cloud Droplet Growth by Collection", J. Atmos. Sci., Vol. 24, 688, 1967.
 37. Allen, T. Particle Size Measurement. Chapman & Hall, London, England, 1974.
 38. Uhl, V. W. y Gray, J. B. "Mixing: Theory and Practice I". Acad. Press., N. Y., U.S.A., 1966.
 39. Oldshue, J. V. y Mady, O. B. "Flocculation Performance of Mixing Impellers". Chem. Eng. Progr., Vol. 74, 103, 1978.
 40. Keys, R.O. "Mixing Problems in Polymer Flocculation". M. S. Thesis, The Pennsylvania State Univ., U.S.A., 1979.
 41. Holland, F. A. y Chapman F. S. "Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks". Reinhold Publ., N. Y., U.S.A., 1966.
 42. Mc Cabe, W. L. y Smith, J. C. "Unit Operations in Chemical Engineering". McGraw - Hill, N.Y., U.S.A., 1967.
 43. Rushton, J. H.; Cotich, E. W. y Everett, H. J. "Power Characteristics of Mixing Impellers". Chem. Eng. Progr., Vol. 46, 467, 1950.
 44. Mason, S.G. "Orthokinetic Phenomena in Disperse Systems", J. Colloid Interface Sci. Vol. 58, 275, 1977.
 45. Camp, T. R. y Stein, P. C. "Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion", J. Boston Soc. Civ. Eng., Vol. 30, 219, 1943.
 46. Ma, C. M.; Micale, F.J.; El -Aasser, M. S. y Vanderhoff, J. W. "The Relationship Between the electrophoretic

Mobility and the Adsorption of Ions of Polystyrene Latex",
(22)
en Basset.

47. Schenkel, J. H. y Kitchener, J. A. "A Test of the Deryaguin -Verwey - Overbeek Theory with a Colloidal Suspension". Trans. Faraday Soc., Vol. 56, 161, 1960.
48. Van de Ven, T. G. M. y Mason, S. G. "Microrheology of Colloidal Dispersions - Primary and Secondary Doublets of Spheres in Shear Flow". J. Colloid Interface Sci., Vol. 57, 517, 1976.
49. Fowkes, F. M. "Attractive Forces at Interfaces". Ind. Eng. Chem., Vol. 56, 40, 1964.
50. Gingell, D. y Parsegian, U. A. "Prediction of Van der Waals Interactions between Plastics in Water using the Lifshitz Theory", J. Colloid Interface Sci., Vol. 44, 456, 1973.
51. Watillon, A. y Joseph - Petit, A. M. "Interactions between Spherical Particles of Monodisperse Polystyrene Latices", Dis. Faraday Soc., Vol. 42, 143, 1966.
52. Ottewill, R. H. y Shaw, J. N. "Stability of Monodisperse Polystyrene Latex, Dispersions of various Sizes", Dis. Faraday Soc., Vol. 42, 154, 1966.
53. Vincent, B. "The Van der Waals Attraction between Colloid Particles Having Adsorbed Layers - Calculation of Interaction Curves", J. Colloid Interface Sci., Vol. 42, 270, 1973.
54. IMSL Library, "Fortran Subroutines for Mathematics and Statistics". Vol. 1, IV. Ed. 9.2, Nov. 1984.

LISTA DE PATENTES RELATIVAS A LOS PROCESOS DE COAGULACION
DE POLIMEROS EN EMULSION

1. Semon, W. L. "Method of Coagulating Dispersions", US Pat 2,366,460 (1945).
2. Mekhtiev, M. A.; Ismailov, T. L. "Synthetic Rubber Latex Coagulation Control". U.S.S.R. SU Pat. 897,773 (1980).
3. Kanegafuchi Chem. Ind. Co., LTD. "Latex Coagulation Apparatus", JP Pat. 82,59,929 (1980).
4. Tinena, Jaramis; Paulicek, Jio; v Tua Iuan. "Continuous Multistages Coagulation of Latex of Two Phase Multicomponent Resins", Czech. CS Pat. 200,305 (1980).
5. Guurak, N., "Coagulation of Latex". US Pat. 4,303,569 (1981).
6. Guurak, N., "Latex Coagulation". US Pat. 4,302,377 (1981).
7. Kato, S., "Method for Production of Coagulated Synthetic Polymer Latex", US Pat. 4,277,426 (1981).
8. Govoni, G., "Continuous Process for Recovering Polymers from their latexes". US Pat. 4,334,057 (1982).
9. Sugimori, T. "Method for Treating Emulsified Latex", US Pat. 4,429,114 (1982).
10. Japan Synthetic Rubber Co., LTD. "Coagulation of Thermoplastic Resin Latex", JP Pat. 82,98,503 (1982).

11. Siol, W.; Rauch, I y Fleck, G. "Salt - Free Solid Products from Emulsion Polymers", Geo. Offes. DE Pat. 3,149,941 (1983).
12. Toyo Mfg. Co., LTD., "Acceleration of Drying of Emulsion Coating Materials". JP Pat. 58,36,683 (1983).
13. Dainichiseika Color and Chemicals Mfg. Co., LTD., "Temperature - Sensitizers for nonionic and anionic polymer dispersions in water", JP Pat. 58,49,750 (1983).
14. Covington, R.,; Ekineo, O., (Dupont de Nemours E.I. and Co.) "In - line Coagulation for Fluoroelastomer Emulsions", US Pat. 4,408,038 (1983).
15. Kubata, LTD., "Coagulation", JP Pat., 58,143,806 (1983).
16. Yasui, H.; Miki, Y., "Coagulated Latex and Apparatus Therefor", Eur Pat. Appl. EP 80,147 (1983).
17. Denki, K., y Kogyo, K., "Coagulation of Neoprene Rubber Latex". JP Pat. 58,189,202 (1983).
18. Mitsubishi Monsanto Chemical Co. "Coagulation of Thermoplastic Resin Latexes", JP Pat. 59,84,922 (1984).
19. Japan Synthetic Rubber Co., LTD., "Recovery of Thermoplastic Resins", JP Pat. 54,91,103 (1984).
20. Mitsubishi Ragan Co., LTD., "Coagulation of Polymer Latex". JP Pat. 59,182,801 (1984).
21. Hufenreuter, W; Karman, D. y Zill, W., "Salt Free and Coagulation of Elastic Latexes". Ger. (East) DA Pat. 213,931 (1984).
22. Mitsubishi Monsanto Kasei Vinyl K.K. "Coagulants for PVC Latexes", JP Pat. 59,155,402 (1984).

23. Manfred, A.; Strieker, J., Jost, R. y Zill, W. "Coagulation of Polymer Latex", Ger. (East) DD Pat. 214,614 (1984).
24. Sugimori, T., Habara, H., "Coagulating Polymer Latexes", US Pat. 4,491,658 (1985).
25. Yasni, H., "Process for Producing a Coagulated Latex of Spherical Configuration", US Pat. 4,539,396 (1985).
26. Hufenreuter, W.; Muench, E. y Zill W., "Salt Free Acid Coagulation", Ger. (East) DD Pat. 218,894 (1985).
27. Shigeru, U., Hiroshi, H. y Kugawa, T., "Coagulating Synthetic Rubber Latex", Eur. Pat. Appl. EP Pat. 143,126 (1985).
28. Mitsubishi Ragon Co., LTD., "Coagulating Method for a Polymer Latex", JP Pat. 60,15,407 (1985).
29. Mitsubishi Ragon Co., LTD., "Coagulation of Thermoplastic Polymer Emulsions", JP Pat. 60,124,627 (1985).
30. Neupert, H.; Anold, M. y Huchm, G., "Coagulation of Thermoplastic, Plastic Latexes", Ger. (East) DD Pat. 227,438 (1985).
31. Hung, J. (Rohm and Haas Co.) "Coagulating Polymer Latexes and Polymeric Articles prepared by this Process", Eur. Pat. Appl. EP 187,715 (1985).
32. Moore, E., "Freeze Coagulation Process", US Pat. 4,591,632 (1985).
33. Konecny, D.; Prokopec, L.; Toney, J. y Konecny, V., "Coagulation of Grafted ABS resin Latex at reduced", Czech. CS Pat. 227,842 (1986).

34. Steadman, G. (Polysar LTD.) "Coagulating Agents for Synthetic Polymer Latexes", FR Pat. 2,573,766 (1986).
35. Maragama, S.; Urabe, K.; Kawahara, Y. y Takeuchi, M. (Japan Synthetic Rubber Co., LTD.) "Method for Polymer Recovery", JP Pat. 62,30,106 (1987).
36. Yasui, H.; Miki, Y. y Okada, W. (Kanegafuchi Chemical Industry Co. LTD.) "Method for de Manufacture of Compacted Agglomerates of Polymer Latex Particles", Eur. Pat. EP 240,983 (1987).
37. Lindner, C.; Wulff, C. y Ott, K. (Bayer A.-G.) "Recovering Polymers from Emulsions or Dispersions by Coagulation with Polybasic Acids", Ger. Offer. DE 3,605,798 (1987).
38. Konecny, D.; Prokopec, L.; Uyoral, L.; Zavodsk, V.; Konecny, V. y Petry, U. "Coagulation of Graft ABS Latexes", Czech. CS Pat. 247,971 (1987).
39. Nishiwak, I.; Luranaga, S.; Owak, M. y Nobayo, K. (Japan Synthetic Rubber Co. LTD.) "Method and Apparatus for Coagulation of Diene Polymer Latexes", JP Pat. 63,159,404 (1988).
40. Kajimaro, K.; Ikeda, I.; Kawamura, T. y Kimura, A. (Mitsubishi Ragon Co. LTD.) "Continuous Coagulation of Polymer Latexes with a Pressurized Second Stage". JP Pat. 63,135,404 (1988).
41. Igarashi, Y. (Ube Cyca LTD.) "Coagulation of Polymer Latexes", JP Pat. 63,117,005 (1988).

42. Stricker, J.; Jost, R.; Fuchs, H.; Fischer, F.; Miletzky, F. y Schirne, R. (UEB Chemische Werke buna), "Process for Coagulating Polymer Latexes". Ger. (East) DD Pat. 259,195 (1988).
43. Gosset, S. (Roquette Freres S.A.) "Preparation of Solidified Elastomers Particles for use in Moldings", FR Pat. 2.608,162 (1988).
44. Kando, M. y Kuramoto, K. (Samitomo Naugatuck Co. LTD.) "Manufacture of Fine Thermoplastic Resin Powder with Good Recovery", JP Pat. 01,16,816 (1989).

APENDICE A1

POROSIDAD DE DOS
PARTICULAS ESFERICAS
QUE SE AGLOMERAN

POROSIDAD DE DOS PARTICULAS ESFERICAS QUE SE AGLOMERAN

Cuando dos partículas esféricas se aglomeran, el volumen del poro es el volumen encerrado en la superficie tangencial de las partículas, tal como lo muestra la parte sombreada de la Fig. A1-1.

El volumen del aglomerado poroso, representado en la Fig. A1-1 puede expresarse como:

$$V_o = V_1 - V_2 + V_3 + V_4 \quad \dots(A1.1)$$

Donde:

$$V_1 = \frac{1}{3} \pi a_1^3 \cot \beta \operatorname{Sen}^3 \theta \quad \dots(A1.2)$$

$$V_2 = \frac{1}{3} \pi a_2^3 \cot \beta \operatorname{Sen}^3 \theta \quad \dots(A1.3)$$

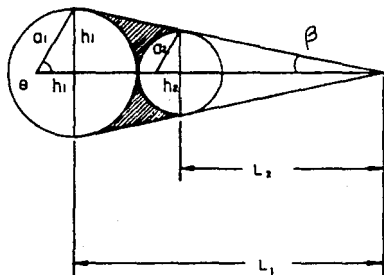
$$V_3 = \frac{1}{3} \pi a_1^3 [2 + 3 \operatorname{Cos} \theta - \operatorname{Cos}^3 \theta] \quad \dots(A1.4)$$

$$V_4 = \frac{1}{3} \pi a_2^3 [2 - 3 \operatorname{Cos} \theta - \operatorname{Cos}^3 \theta] \quad \dots(A1.5)$$

Entonces, la porosidad ϵ , puede calcularse utilizando la siguiente definición:

$$\epsilon = 1 - \frac{V_s}{V_a} \quad \dots(A1.6)$$

Donde, V_s es la suma de los volúmenes de las partículas sólidas:



- V_1 = Cono circular recto de radio h_1 y altura L_1 .
 V_2 = Cono circular recto de radio h_2 y altura L_2 .
 V_3 = Tapa esférica de radio a_1 y altura $(a_1 - a_1 \cos \theta)$
 V_4 = Tapa esférica de radio a_2 y altura $(a_2 - a_2 \cos \theta)$

Fig. A1-1. Geometría para el modelo de coagulación entre dos partículas esféricas.

$$V_s = \frac{4}{3} \pi [a_1^3 + a_2^3] \quad \dots(A1.7)$$

$$p = \frac{a_2}{a_1} \quad \dots(A1.8)$$

Los siguientes parámetros se pueden definir en función de p:

$$\cos \theta = \frac{1 - p}{1 + p} \quad \dots(A1.9)$$

$$\text{Sen } \theta = \frac{2p^{0.5}}{1 + p} \quad \dots(A1.10)$$

$$\text{Cot } \theta = \frac{2p^{0.5}}{1 - p} \quad \dots(A1.11)$$

Sustituyendo estos parámetros en la ec. (A1.1) y (A1.7), se obtiene la siguiente expresión simplificada para la porosidad:

$$\epsilon = \frac{p^2 [1 - p]}{1 - p^3} \quad \dots(A1.12)$$

APENDICE A2

DETALLES TECNICOS
DE LOS PROGRAMAS DE
COMPUTO Y LISTADOS

DETALLES TÉCNICOS DE LOS PROGRAMAS DE COMPUTO Y LISTADOS.

Los programas utilizados en la simulación estan escritos en FORTRAN 77. En esta sección aparecen algunos detalles de dichos programas.

En todos los casos, se muestra un listado de los datos alimentados para cada programa con la correspondiente descripción de las variables involucradas.

A2.1. PROGRAMA DE CLASIFICACION DE AGREGADOS.

Este programa se utilizó para calcular las constantes de rapidez de colisión: Browniana (CRCD) y por corte (CRCC), mediante el uso de las ec. (1.9) y (1.11) respectivamente, pero considerando sólo la parte que involucra el diámetro de partícula (esto se hizo para tener comodidad en el uso de tales constantes al trabajarse en la solución de las ecuaciones de la cinética de coagulación). Además con este programa se calculó la porosidad (ϵ_{ij}) con el uso de la ec. (5.11). La distribución inicial de tamaño de partículas (DITP) se obtuvo con la ayuda de la subrutina ANDRDF, de la paquetería de IMSL, ⁽⁵⁴⁾ la cual calcula el área bajo la curva de distribución normal:

$$Z(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{EXP} \left[-t^2/2 \right] \quad (\text{A2.1})$$

Los parámetros indicados (constantes de rapidez, porosidad y DITP) se almacenaron en un archivo interno para luego ser alimentados como datos al programa de la cinética de coagulación.

```

100
110
120
130
140
150 ***** A2.1 PROGRAMA DE CLASIFICACION DE AGREGADOS *****
160
170 DATOS REQUERIDOS PARA ESTE PROGRAMA
180 LOS DATOS SON ALIMENTADOS CON LA INSTRUCCION "NAMELIST": TESDA
190 @PRT,5 FABDC=NRRTTCT,CLASIF/DATPS
200 @XQT FABDC=NRRTTCT,CLASIF/ABS
210 TESDA KK = 50 ,RCORTE = 3.811 ,CONSOL = 2.91E-6,TEMP = 298.,
220 VISC = 1.0 ,DENSOL = 1.11 ,SIGMA = 1.5, XMIN = 40.E-7,
230 XMED3 = 121.E-7,
240 SYSTEM = "LATEX DE POLIESTIRENO" , ,KQ=200,TMAX=27000.,
250 TCOAG = , COALES = 0, SEND
260
270
280
290
300 ***** SIGNIFICADO DE VARIABLES *****
310
320 KK = NUMERO TOTAL DE CLASES DE PARTICULAS EN LA DTP, [ - ]
330
340 RCORTE = GRADIENTE DE VELOCIDAD DEL FLUIDO, [ 1/S ]
350
360 CONSOL = CONCENTRACION DE POLIMERO, [ G/CM3 ]
370
380 TEMP = TEMPERATURA DEL SISTEMA (COAGULANTE), [ K ]
390
400 VISC = VISCOSIDAD DEL MEDIO DISPERSANTE, [ CP ]
410
420 DENSOL = DENSIDAD DEL POLIMERO, [ G/CM3 ]
430
440 SIGMA = DESVIACION ESTANDAR GEOMETRICA, [ - ]
450
460 XMIN = TAMAÑO MINIMO DE PARTICULA DE LA DTP, [ CM ]
470
480 XMED = TAMAÑO MEDIO LOGARITMICO DE LA DTP.
490 INICIAL DE TAMAÑO DE PARTICULAS, [ CM ]
500
510 SYSTEM = SISTEMA COAGULANTE UTILIZADO
520
530 KQ = CONTADOR DE CICLOS DE CALCULO PARA EL PROGRAMA DE CINETICA
540 ( SECC. A2.5. )
550
560 TMAX = TIEMPO MAXIMO DE COAGULACION A SIMULAR
570
580 TCOAG = TIEMPO EN EL QUE SE DEFINE LA DTP, [ SEG ]
590 (CONFORME AVANZA LA COAGULACION, SE PIERDEN CLASES DE PARTICULAS
600 FINAS Y APAPECEEN AGREGADOS, SI ES NECESARIO, SE AGREGAN MAS
610 CLASES DE PARTICULAS GRUESAS, ESTO DEBE CONSIDERAR UN TIEMPO DE
620 COAGULACION "TCOAG" DIFERENTE DE CERO)
630
640 COALES = 1 (IMPLICA LA SIMULACION DEL MODELO DE COALESCENCIA)
650
660 COALES = 0 (IMPLICA LA SIMULACION DEL MODELO DE COAGULACION)
670
680
690

```

```

100          *****  PROGRAMA DE CLASIFICACION DE AGREGADOS  *****
110 C
120 @PRT,S FABDC=MTTCT,CLASIF
130 @FTN,DSR ,FABDC=MTTCT,CLASIF/REL
140     EXTERNAL #NORDF
150     IMPLICIT REAL*(A-H,O-Z)
160     REAL*4 NF1,NF2,ND
170     CHARACTER*4G SISTEM
180     CHARACTER*14 FILES
190     DIMENSION X(50),V(50),B(50),PORO(50,50),NF3(30,50),CRCD(50,50),
200     NF1(30,50), CUMNF3(50), ND(50),TOTALD(30),CRCC(50,50),CUMNF1(50),
210     #PM1(50)
220     NANELIST/TESSDA/ KK, RCORTE, CONSOL, TEMP, VISC, DENSOL, SIGMA,
230     #XMIN, #XMED3,SISTEM, KQ, TMAX, TCOAG, COALES
240     READ(5,TESSDA)
250     BOLTZ = 1.38 E-16
260     CONST = 2.*BOLTZ*TEMP/(3.*(VISC/100.))
270     AKK = FLOAT(KK)
280     Q1 = 2./(AKK - 1)
290     S = (#XMED3/#XMIN)**Q1
300     ***** CALCULO DEL LIMITE DE LA CLASE "I" Y SU TAMAÑO MEDIO *****
310 *
320     DO 10 K = 1, KK
330         Q2 = K - 1
340         AK = FLOAT(K)
350         Q3 = 3.*(AK - 0.5)
360         S1 = S**Q2
370         S2 = S1**3.
380         S3 = S**Q3
390         Q4 = #XMIN**3.
400         Q5 = 0.5235*Q4
410         X(K) = #XMIN*S1
420         V(K) = Q5*S2
430         B(K) = Q5*S3
440 10 CONTINUE
450     ***** CALCULO DE CRCD: CONSTANTE DE RAPIDEZ DE COLISION POR DIFU-
460 *           SION.
470 *           CRCC: CONSTANTE DE RAPIDEZ DE COLISION DE CORTE
480 *           PORO: POROSIDAD
490 *
500     DO 11 I = 1, KK
510     DO 12 J = 1, KK
520         CRCD(I,J) = (X(I) *X(J))*(1./X(I) + 1./X(J))
530         CRCC(I,J) = ((X(I) + X(J))*3.)/S.
540         IF (.EQ. J) THEN
550             IF (COALES .EQ. 1.) THEN
560                 PORO(I,J) = 0.
570                 GO TO 15
580             ENDIF
590             PORO(I,J) = 0.2
600 15 GO TO 12
610 C
620 C
630 C
640     ELSE
650         S1 = S**(J - 1)
660         S2 = S1**2.
670         S3 = 1. - S1
680         S4 = S1**5.
690         S5 = 1. - S4

```

```

700         IF (COALES .EQ. 1.) THEN
710         PORO(I,J) = 0.
720         GO TO 13
730         ENDF
740         PORO(I,J) = S2*S2/55
750 16      ENDF
760 12      CONTINUE
770 11      CONTINUE
780 *
790 ***** DISTRIBUCION INICIAL DE TAMAÑO DE PARTICULAS *****
800 *
810         QQ1 = 0.E00
820         QQ2 = 0.E00
830         R1 = 1./SQRT(2*3.141592)
840         DO 13 K = 1, KK
850             Q11 = LOG(X(K))
860             Q22 = LOG(XMED3)
870             Q33 = LOG(SIGMA)
880             T = (Q11 - Q22)/133
890             SN = T
900             PHI(K) = R1*EXP(-SN*SN/2.)
910             QQ3 = 4*ORDR(SN)
920             CUMNF3(K) = QQ3
930             IF (K .NE. 1) THEN
940                 K1 = K - 1
950                 NF3(1,K) = CUMNF3(K) - CUMNF3(K1)
960             ELSE
970                 NF3(1,1) = CUMNF3(1)
980             ENDF
990             NC(K) = NF3(1,K)*CONSOL/V(K)/DENSOL
1000            QQ1 = QQ1 + NC(K)
1010 13      CONTINUE
1020            TOTALD(1) = QQ1
1030            DO 14 K = 1, KK
1040                NF1(1,K) = NC(K)/TOTALD(1)
1050                IF (NF1(1,K) .LE. 1.E-33) NF1(1,K) = 1. E-33
1060                QQ2 = QQ2 + NF1(1,K)
1070                CUMNF1(K) = QQ2
1080 14      CONTINUE
1090            FILE2 = "FABDC*WRTDATCO"
1100            OPEN (UNIT=8 ,FILE=FILE2 ,STATUS="OLD" ,ACCESS="SER" )
1110            WRITE(8,902)(X(K),K=1,KK)
1120            WRITE(8,102)(V(K),K=1,KK)
1130            WRITE(8,202)((PORO(I,J), J= 1,KK), I=1, KK)
1140            WRITE(8,302)((CRCO(I,J), J= 1, KK), I= 1, KK)
1150            WRITE(8,402)((CRCC(I,J), J= 1,KK), I= 1, KK)
1160            WRITE(8,9C3)(NF1(1,K), K= 1, KK)
1170            WRITE(8,503) TOTALD(1)
1180            WRITE(8,919) KK, RCORTE, CONSOL, S, CONST
1190            WRITE(8,920) DENSOL, KA, TMAX, VISC, TEMP
1200            CLOSE (UNIT=8)
1210            WRITE(6,80)SYSTEM
1220            WRITE(6,90) S, TOTALD(1), TCOAG
1230            WRITE(6,91)
1240            WRITE(6,92)(K,X(K),V(K),B(K),NF1(1,K), CUMNF1(K), NF3(1,K), CUMNF3
1250            I(K), PHI(K), K= 1, KK)
1260            WRITE(6,93)((PORO(I,J), J= 1,KK), I=1, KK)
1270            WRITE(6,94)((CRCO(I,J), J= 1, KK), I= 1, KK)
1280            WRITE(6,95)((CRCC(I,J), J= 1, KK), I= 1, KK)
1290 80      FORMAT (1H1,7(/),22X,"UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO",//

```

```

1300      33X,"FACULTAD DE QUIMICA",//,2EX,"SISTEMA COAGULANTE: ",A40)
1310 90      FORMAT(///,2DX,"S = ",E12.6E2,10X,"TOTALD(1) = ",E12.6E2, 10X,
1320      &"TIEMPO DE COAGULACION = ", E12.6E2)
1330 91      FORMAT(///,5X,"K ",3X,"TAMBO (CM)",3X,"VOL. (CM**3)", 3X,"LIMITE
1340      &" ", 5X,"NFI ", 6X," CUMNFI ", 1X,"NFS ", 19X,"CUMNFS ",
1350      &6X,"PHI(K)")
1360 92      FORMAT(4X,12,3E14.5)
1370 93      FORMAT(1H,///,2BX,"TABLA DE POROSIDAD [PORO(1,J)]",//,14X,5E12.6)
1380 94      FORMAT(///,35X,"TABLA DE CRCD",//,14X,5E12.6E2)
1390 95      FORMAT(///,35X,"TABLA DE CRCC",//,14X,5E12.6E2)
1400 919     FORMAT("CLASE ", 2X,13,"RCTE ",E12.6E2,"CMSOL ",E12.6E2,"ESEX1",
1410     &E12.6E2,"CONTE ", E12.6E2)
1420 921     FORMAT("RHOSC ", E12.6E2,"CACHU", 14,"TIMAX ", E12.6E2,
1430     &"VISC ", E12.6E2,"TEMP ", E12.6E2)
1440 902     FORMAT("TAMA",3X,5E12.6E2)
1450 102     FORMAT("VULU",3X,5E12.6E2)
1460 222     FORMAT("PORO",3X,5E12.6E2)
1470 302     FORMAT("CVCD",3X,5E12.6E2)
1480 422     FORMAT("CVCC",3X,5E12.6E2)
1490 903     FORMAT("FNFI", 3X,5E12.6E2)
1500 503     FORMAT("NOTP", 3X,E12.6E2)
1510      STOP
1520      END

```

A2.2. PROGRAMA PARA CALCULAR LOS FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE DIFUSION.

Los factores de estabilidad primaria y secundaria se calcularon para cada pareja de clases de partículas. Las integrales de las ecuaciones (1.18) y (1.25) se obtuvieron con la ayuda de la subrutina DCADRE de IMSL.⁵⁴

Este programa requiere utilizar la distancia correspondiente al máximo primario, (H_{max}) y al mínimo secundario, (H_{min}), de la curva de energía potencial VS. distancia (Fig. 1-4). Para obtener tales distancias, se utilizó el paquete LOTUS.

```

100
110
120 **** DATOS REQUERIDOS PARA CALCULAR LOS FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL
130 CAMPO DE DIFUSION *****
140
150 PRPT,S FABDC*HRTTCT,ESTDIF/DAT
160 BKQT FABDC*HRTTCT,ESTDIF/ADS
170 SFESDAT DIEL = 2.7452E-4,HMKR = 3.32E-14,ZETA = 60.E-3,ION = 0.0176,
180 A1 = 0.1E-9 ,B1 = 0.5E-7,AERR = 0.0E00,RERR = 1.E-1,
190 A2 = 0.5E-7,B2 = 0.5E-6,A3 = 0.5E-6,B3 = 0.5E-5,
200 A4 = 0.5E-5,B4 = 0.5E-4,A5 = 0.5E-4,B5 = 0.5E-3,
210 A6 = 0.5E-3,B6 = 0.5E-2,A7 = 0.5E-2,B7 = 0.5E00,
220 C1 = 5.7C53E-6,D1 = 0.5E-5,AERR7 = 1.0E-3,RERR7 = 1.0E-1,
230 C2 = 0.5E-5,D2 = 0.5E-4,C3 = 0.5E-4,D3 = 0.5E-3,
240 C4 = 0.5E-3,D4 = 0.5E-2,C5 = 0.5E-2,D5 = 1.0E00,
250 RAMDA = 1.E-5,TEMP = 293.,KK = 50,RCORTE = 3.811C,
260 CONSOL = 2.91E-6,S = 1.06355 ,HMAX = 1.38E-90,
270 HMIN = 4.006E-40,DENSOL = 1.11,
280 VIBR = 2.0 SEND
290
300
310
320 ***** DESCRIPCION DE LAS VARIABLES *****
330
340 DIEL = CONSTANTE DIELECTRICA DEL MEDIO, [ ERG/VOLT^2 CM ]
350 HMKR = CONSTANTE DE HAMAKER PARA EL POLIMERO, [ ERG ]
360 ZETA = POTENCIAL ZETA (ELECTROSTATICO) DE LAS PARTICULAS
370 DISPERSAS, [ VOLT]
380 ION = CONCENTRACION DEL ELECTROLITO COAGULANTE, [ MOL/L ]
390 RAMDA = LONGITUD DE ONDA CARACTERISTICA ,[CM]
400 TEMP = TEMPERATURA DEL SISTEMA COAGULANTE, [ K ]
410 KK = NO. TOTAL DE CLASES DE PARTICULAS EN LA DITP, [ - ]
420 RCORTE = GRADIENTE DE VELOCIDAD DEL FLUIDO, [ 1/S ]
430 CONSOL = CONCENTRACION DE POLIMERO, [ G/CM^3 ]
440 S = RELACION DE TAMAÑO DE CLASES DE PARTICULAS (XI/XI- ),
450 OBTENIDA EN EL PROGRAMA DE CLASIFICACION DE AGREGADOS, [ - ]
460 HMAX = DISTANCIA CORRESPONDIENTE AL MAXIMO PRIMARIO DE LA CURVA
470 HMIN = DISTANCIA CORRESPONDIENTE AL MINIMO SECUNDARIO DE LA CURVA
480 HMIN = DE ENERGIA POTENCIAL, [ CM ]
490 DENSOL = DENSIDAD DEL POLIMERO, [ G/CM^3 ]
500 VIBR = PARAMETRO UTILIZADO EN LA EC. 1.25 QUE CONSIDERA UN EFECTO
510 DE VIBRACION EN EL "VALLE" DEL MINIMO SECUNDARIO, EL VALOR
520 RECOMENDADO PARA EL MODELO UTILIZADO ES 2.0
530
540 LAS VARIABLES A1 HASTA A7, B1 HASTA B7, C1 HASTA C5 Y D1 HASTA D5
550 REPRESENTAN INTERVALOS DE INTEGRACION (UTILIZADOS POR LA RUTINA
560 "DCADRE" DE IMSL) QUE SIRVEN PARA CALCULAR LA INTEGRAL QUE APARECE
570 EN LA EC. 1.18 DEL TEXTO Y OBTENER LOS FACTORES DE ESTABILIDAD EN
580 EL CAMPO DE DIFUSION.
590
600 LAS VARIABLES AERR, RERR, AERR7 Y RERR7 REPRESENTAN LOS ERRORES
610 ABSOLUTO Y RELATIVO RESPECTIVAMENTE QUE SE REQUIEREN PARA EL
620 RAMDA = LONGITUD DE ONDA CARACTERISTICA ,[CM]
630 #FIN

```

```

100 BRUN MIGUEL,2303/FABDCRRT,FABDC,1,50 ,MIGUEL ANGEL RODRIGUEZ TORAL.
110 @HDG, ***** FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE DIFUSION *****
120 @PRT,5 FABDC@MRTTCT,ESTDIF
130 @FTN,FDSR ,FABDC@MRTTCT,ESTDIF/REL
140 C CALCULO DE FACTORES DE ESTABILIDAD
150 CHARACTER=14 FILEB, FILE9
160 C CHARACTER=4 TAMA
170 IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
180 DIMENSION X(50), REL1(50,50), REL2(50,50), EFF(50,50),
190 1 WIJ1(50,50), WIJ2(50,50), WEFF(50,50)
200 COMMON AT, BT, KAPA, AZ, BX, RAMDA, AX, HMKR, HMIN
210 REAL*4 KAPA, HMKR, ION
220 EXTERNAL FCTN
230 EXTERNAL FUNC
240 EXTERNAL DCADRE
250 NAMELIST /FESDAT/DIEL, HMKR, ZETA, ION, A1, B1, AERR, RERR,
260 1 A2, B2, A3, B3, A4, B4, A5, B5, A6, B6, A7, B7, C1, D1,
270 2 AERR7, RERR7, C2, D2, C3, D3, C4, D4, C5, D5, RAMDA, TEMP,
280 3 KK, RCORTE, CONSOL, S, HMAX, HMIN, DENSOL, VIBR
290 C NAMELIST /WDF/WIJ1,WIJ2
300 READ(5,FESDAT)
310 FILEB = "FABDC@MRTDTCO"
320 OPEN (UNIT=8, FILE=FILEB, STATUS="OLD", ACCESS="SEQ")
330 READ(8,902)(H(K),K=1,KK)
340 CLOSE (UNIT=8)
350 WRITE(6,905)
360 WRITE(6,909) HMKR, ION, ZETA, DIEL, HMAX, HMIN
370 C CALL FTNPMD
380 BOLTZ = 1.38E-16
390 AVOG = 6.023E23
400 FCONV = 2*AVOG*0.001*1.0E14
410 BT = BOLTZ*TEMP
420 CEL = 1.602E-19
430 KAPA = ((FCONV*4.*3.141592*(CEL**2.)/(DIEL*BT))**0.5)*(ION**0.5)
440 GMIN = EXP(-KAPA/HMIN)
450 QES1 = 1. - (4.59D-2)*RAMDA/HMIN + (3.71D-4)*RAMDA*RAMDA/HMIN/HMIN
460 SES1 = KAPA/HMAX
470 IF( SES1 .GE. 38.0) SES1 = 38.0
480 G1 = EXP(-SES1)
490 GG1 = 1.0/(1.0 + 11.12*HMAX/RAMDA)
500 DO 1 I = 1, KK
510 DO 2 J = 1, KK
520 AX = X(I)*X(J)/4.0
530 AY = (X(I) + X(J))/2.0
540 AZ = HMKR*AX/6.0/AY
550 C ***** ENERGIA DE REPULSION *****
560 BX = AX/AY*DIEL*(ZETA**2.0)
570 SES1 = BX*LOG(1.0 + GMIN)
580 C *** POTENCIAL DE ATRACCION ****
590 SES2 = 1.3D-2*AX/AY*HMKR*RAMDA/HMIN/HMIN*QES1
600 XX = SES1 - SES2
610 VMIN = ABS(XX)
620 SEV = VIBR - VMIN/BT
630 IF( SEV .LT. -38.0) SEV = -38.0
640 GGS = VMIN/BOLTZ/TEMP
650 IF( GGS .LT. -38.0) GGS = -38.0
660 C ***** REPULSION - ATRACCION *****
670 VMAX = BX*LOG(1.0 + G1) - AZ/HMAX*GG1
680 GG2 = VMAX/BOLTZ/TEMP
690 IF(GG2 .GT. 38.0) GG2 = 38.0

```



```

700          IF(GG2 .LT. -38.0) GG2 = -38.0
710 C          ***** FACTOR DE ESTABILIDAD PRIMARIO *****
720 C
730          FMAX =EXP(GG2)/KAPA/AY
740          IF (FMAX .LT. 1.0D15) GO TO 72
750          REL1(I,J) = 1.0D20
760          GO TO 71
770 72      CONTINUE
780 C          CALL FTFMPD
790          DAT1 = DCADRE(FCTN, A1, B1, AERR, RERR, ERROR, IER)
800 C          CALL FTFMPD
810          DAT2 = DCADRE(FCTN, A2, B2, AERR, RERR, ERROR, IER)
820 C          CALL FTFMPD
830          DAT3 = DCADRE(FCTN, A3, B3, AERR, RERR, ERROR, IER)
840 C          CALL FTFMPD
850          DAT4 = DCADRE(FCTN, A4, B4, AERR, RERR, ERROR, IER)
860 C          CALL FTFMPD
870          DAT5 = DCADRE(FCTN, A5, B5, AERR, RERR, ERROR, IER)
880 C          CALL FTFMPD
890          DAT6 = DCADRE(FCTN, A6, B6, AERR, RERR, ERROR, IER)
900 C          CALL FTFMPD
910          DAT7 = DCADRE(FCTN, A7, B7, AERR, RERR, ERROR, IER)
920 C          CALL FTFMPD
930          DAT = DAT1 + DAT2 + DAT3 + DAT4 + DAT5 + DAT6 + DAT7
940          REL1(I,J) = DAT
950 71      REL1(J,I) = REL1(I,J)
960          WIJ1(I,J) = 1.0/REL1(I,J)
970          WIJ1(J,I) = WIJ1(I,J)
980          IF (SEV .GE. D.0) GO TO 79
990          FMIN = 1.0/(1.0 - EXP(SEV))
1000 C          ***** FACTOR DE ESTABILIDAD SECUNDARIO *****
1010          IF (FMIN .LT. 1.0D15) GO TO 74
1020 79      REL2(I,J) = 1.0D20
1030          GO TO 73
1040 74      RAT1 = DCADRE(FUNC, C1, D1, AERR7, RERR7, ERROR, IER)
1050          RAT2 = DCADRE(FUNC, C2, D2, AERR7, RERR7, ERROR, IER)
1060          RAT3 = DCADRE(FUNC, C3, D3, AERR7, RERR7, ERROR, IER)
1070          RAT4 = DCADRE(FUNC, C4, D4, AERR7, RERR7, ERROR, IER)
1080          RAT5 = DCADRE(FUNC, C5, D5, AERR7, RERR7, ERROR, IER)
1090          RAT = RAT1 + RAT2 + RAT3 + RAT4 + RAT5
1100          REL2(I,J) = RAT*FMIN
1110 73      REL2(J,I) = REL2(I,J)
1120          WIJ2(I,J) = 1.0/REL2(I,J)
1130          WIJ2(J,I) = WIJ2(I,J)
1140          IF (WIJ2(I,J) .LE. WIJ1(I,J)) WEFF(I,J) = WIJ1(I,J)
1150          IF (WIJ2(I,J) .GT. WIJ1(I,J)) WEFF(I,J) = WIJ2(I,J)
1160          IF (WIJ2(J,I) .LE. WIJ1(J,I)) WEFF(J,I) = WIJ1(J,I)
1170          IF (WIJ2(J,I) .GT. WIJ1(J,I)) WEFF(J,I) = WIJ2(J,I)
1180          EFF(I,J) = 1.0/WEFF(I,J)
1190          EFF(J,I) = 1.0/WEFF(J,I)
1200 2      CONTINUE
1210          WRITE(6,800) KAPA
1220          WRITE(6,803) I
1230          WRITE(6,8003)
1240          WRITE(6,800) (REL1(I,J),J=1,KK)
1250          WRITE(6,804) I
1260          WRITE(6,8004)
1270          WRITE(6,806) (REL2(I,J),J=1, KK)
1280          WRITE(6,805) I
1290          WRITE(6,8005)

```

```

1300      WRITE(6,206) (EFF(I,J), J = 1, KK)
1310 1      CONTINUE
1320      DO 11 I = 1, KK
1330          DO 12 J = 1, KK
1340              IF (WEFF(I,J) .LT. 1.0D-20) WEFF(I,J) = 0.0
1350              IF (WIJ1(I,J) .LT. 1.0D-20) WIJ1(I,J) = 0.0
1360              IF (WIJ2(I,J) .LT. 1.0D-20) WIJ2(I,J) = 0.0
1370 12      CONTINUE
1380 11      CONTINUE
1390 C      WRITE(8,WDF)
1400      FILE9 = "FABDCMRTDATWD"
1410      OPEN (UNIT=8, FILE=FILE9, STATUS="OLD", ACCESS="SEQ")
1420      WRITE(8,901) ((WIJ1(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
1430      WRITE(8,902) ((WIJ2(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
1440 C      WRITE(8,901) ((WEFF(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
1450          CLOSE (UNIT=8)
1460 800      FORMAT(1H1,7(/),7X,"FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE
1470      8DIFUSION",//,20X, "KAPA = ",E12.6E2)
1480 8003      FORMAT(/,15X,"RELACION DE ESTABILIDAD PRIMARIA")
1490 803          FORMAT(/,10X, I3)
1500 8004      FORMAT(/,12X,"RELACION DE ESTABILIDAD SECUNDARIA")
1510 804          FORMAT(2X, I3)
1520 8005      FORMAT(/,12X,"RELACION DE ESTABILIDAD EFECTIVA")
1530 805          FORMAT(2X, "=== EFECTIVO =", I3)
1540 806          FORMAT(/, 3X, 6E15.6)
1550 901          FORMAT("1K11", 3X, 5E12.6E2)
1560 902          FORMAT("TAMA", 3X, 5E12.6)
1570 9022         FORMAT("1K1J2", 3X, 5E12.6E2)
1580 908          FORMAT(/, 12X, "RELACION DE ESTABILIDAD:")
1590 909          FORMAT(/,12X,"CTE. HAMAKER =",E12.6E2,7X," FUERZA IONICA =
1600      1          ",E12.6E2,/,8X,"POTENCIAL ZETA =",E12.6E2,7X,"CONSTANTE DI
1610      2ELECTRICA = ",E12.6E2,/,8X,"HMAX = ",E12.6E2,7X,"HMIN=",E12.6E2)
1620          STOP
1630          END
1640 C
1650 C
1660      FUNCTION FCTN(Y)
1670      IMPLICIT REAL*4 (A-H, O-Z)
1680      COMMON AY, BT, KAPA, AZ, BX, RANDA, AX, HMKR, HMIN
1690      REAL*4 KAPA
1700      PZ = KAPA*Y
1710      IF (PZ .GE. 38.0) PZ = 38.0
1720      G = EXP(-PZ)
1730      GG = 1.0/(1.0 + 11.12*Y/RANDA)
1740      VT = BX*LOG(1.0 + G) - AY/Y*GG
1750      DT = (Y + AY)*Y*(Y + AY)
1760      UT = VT/BT
1770      FT = LOG(AY) + UT - LOG(DT)
1780      IF (FT .GE. 38.0) FT = 38.0
1790      IF (FT .LE. -38.0) FT = -38.0
1800      FCTN = EXP(FT)
1810      RETURN
1820      END
1830 C
1840 C
1850 C
1860      FUNCTION FUNC(Z)
1870      IMPLICIT REAL*4 (A-H, O-Z)
1880      COMMON AY, BT, KAPA, AZ, BX, RANDA, AX, HMKR, HMIN
1890      REAL*4 KAPA

```

```

1900      PZ = KAPA*Z
1910      IF (PZ .GE. 38.0) PZ =38.0
1920      G = EXP(-PZ)
1930      GG = 1.0 - (4.69D-2)*RAMDA/Z + (8.71D-4)*RAMDA*RAMDA/Z/Z
1940      VT = 9X*LOG(1.0 + G) - (1.3D-2)*AX/AY*HNKR*RAMDA/Z/Z*GG
1950      DT = (Z + AY)*(Z + AY)
1960      UT = VT/DT
1970      FT = LOG(AY + HMIN) + UT - LOG(DT)
1980      IF (FT .GE. 38.0) FT = 38.0
1990      IF (FT .LE. -38.0) FT = -38.0
2000      FUNC = EXP(FT)
2010      RETURN
2020      END

```

A2.3. PROGRAMA PARA CALCULAR LOS FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE CORTE.

Los factores de estabilidad en el campo de corte se obtuvieron de acuerdo a lo indicado en la sección 1.6.2.

A2.3.1. PROGRAMA PARA ESTIMAR LA DISTANCIA CORRESPONDIENTE AL MÁXIMO PRIMARIO Y AL MÍNIMO SECUNDARIO DE LA CURVA DE FUERZA DE INTERACCIÓN ENTRE PARTICULAS.

En este programa se encuentra la distancia correspondiente al máximo primario, (R_{max}) y al mínimo secundario (R_{min}), de la curva de Fuerza de interacción entre partículas VS. distancia (Fig. 1-7). Estos datos son requeridos por el programa que calcula los factores de estabilidad en el campo de corte.

Para calcular los valores de R_{max} y de R_{min} , se encuentran los ceros de la derivada de la función de Fuerza de Interacción (F_{int}) VS. distancia, siendo la función de Fuerza:

$$F_{int} = \frac{\partial V_T}{\partial h} \quad \dots(A2.2)$$

Donde V_T es la energía total de interacción entre partículas, (erg) y h es la distancia entre partículas.

En este caso se utilizó la subrutina ZBRENT de IMSL⁽⁵⁴⁾ la cual encuentra los ceros de una función continua que cambia de signo en un cierto intervalo del dominio de la misma función.

```

100
110
120
130
140
150 ***** DATOS REQUERIDOS PARA CALCULAR LA DISTANCIA CORRESPONDIENTE AL
160 MAXIMO PRIMARIO, Y AL MINIMO SECUNDARIO DE LA CURVA DE FUERZA
170 DE INTERACCION ENTRE PARTICULAS *****
180
190 @PRT,S FABDC=MRTYES.FUER/DAT
200 @XGT FABDC=MRTYES.FUER/ABS
210 @DATPU ZETA = 60.E-3 , ION = 0.0176 , NMKR = 8.32E-14
220 DIEI = 8.7452E-4, RARDA = 1.E-5 , EPS = 1.0E-10
230 NSIG = 12 , A = 1.38E-8 , B = 1.98E-7 ,
240 ITRAX = 20 , EQS = 1.E-10, NSJ6 = 12
250 C = 2.93E-7 , D = 8.54E-6 , IUMAX = 20, TEMP = 298., SEND
260
270
280 ***** SIGNIFICADO DE LAS VARIABLES *****
290
300 ZETA = POTENCIAL ZETA "ELECTROSTATICO" DE LAS PARTICULAS DISPERSAS,
310 ION = FUERZA IONICA , [MOL/L]
320 NMKR = CONSTANTE DE HAMAKER , [ ERG ]
330 DIEI = CONSTANTE DIELECTRICA DEL MEDIO DISPERSANTE, [ ERG/VOLT^2 CM ]
340 RARDA = LONGITUD DE ONDA CARACTERISTICA , [ CM ]
350 EPS = PRIMER CRITERIO DE CONVERGENCIA DE LA SUBROUTINA "ZBRENT" QUE
360 ENCUENTRA CEROS DE FUNCIONES (PROPORCIONADA POR "IMSL") E IGUAL
370 AL LA VARIABLE "EQS"
380 NSIG = SEGUNDO CRITERIO DE CONVERGENCIA.
390 A, B = VALOR ESTIMADO DE "RMAX" DE MODO QUE F(A) Y F(B) SEAN
400 DE SIGNO OPUESTO.
410 ITRAX = LIMITE MAXIMO DEL NUMERO DE ITERACIONES (IGUAL QUE IUMAX).
420 C, D = VALORES ESTIMADOS DE "HMIN" DE MODO QUE F(C) Y F(D)
430 SEAN DE SIGNO OPUESTO.
440 TEMP = TEMPERATURA DEL SISTEMA COAGULANTE, [ K ]

```

```

100 ***** PROGRAMA PARA ESTIMAR LA DISTANCIA CORRESPONDIENTE AL MAXIMO
110 PRIMARIO Y AL MINIMO SECUNDARIO DE LA CURVA DE FUERZA DE
120 INTERACCION ENTRE PARTICULAS *****
130
140 @PRT,S MCC=MRTTES,DIS/FUER
150 @NDG, CALCULO DE DISTANCIA PARA LA CURVA DE ENERGIA POTENCIAL.
160 @FTN,DSR ,MCC=MRTTES.DISTFU/REL
170 C ***** SE OBTIENE LA DISTANCIA A LA CUAL ES MAXIMA O MINIMA LA
180 C FUERZA DE INTERACCION *****
190 C
200 IMPLICIT REAL*4(A-M,O-Z)
210 EXTERNAL F1
220 EXTERNAL G1
230 EXTERNAL ZBRENT
240 COMMON KAPA, W, ZETA, DIEL, HMKR
250 REAL*4 KAPA, W, ZETA, DIEL, HMKR
260 NAMELIST/ DATFU / ZETA, ION, HMKR, DIEL, RAMDA, EPS, NSIG, A,
270 B, ITMAX, ERS, NSJG, C, D, IUMAX, TEMP
280 READ(S,DATFU)
290 BOLTZ = 1.38E-16
300 AVOG = 6.023E23
310 FCONV = 2*AVOG*0.001*1.0D14
320 BT = BOLTZ*TEMP
330 CEL = 1.602E-19
340 KAPA = ((FCONV*4.*3.141592*(CEL**2.)/(DIEL*BT))**0.5)*(ION**0.5)
350 W = 2.*3.141592/RAMDA
360 CALL ZBRENT(F1, EPS, NSIG, A, B, ITMAX, IER)
370 WRITE(6,9) B, KAPA
380 CALL ZBRENT(G1, ERS, NSJG, C, D, IUMAX, IFR)
390 WRITE(6,10) D
400 9 FORMAT(///,12X," BMAX = ",D15.8, 10X, " KAPA= ",D15.8)
410 10 FORMAT(///,12X," BMIN = ",D15.8)
420 STOP
430 END
440 C
450
460 C
470 FUNCTION F1(W)
480 IMPLICIT REAL*4 (A-M,O-Z)
490 COMMON KAPA, W,ZETA, DIEL, HMKR
500 REAL*4 KAPA
510 Q1 = 1. + 1.77*W*M
520 FP = 1./Q1
530 DFP = -1.77*W/Q1/Q1
540 DDFP = 6.2655*W*W/(Q1*Q1*Q1)
550 Q2 = -KAPA*W
560 Q3 = DEXP(Q2)
570 F11 = DIEL*KAPA*KAPA*ZETA*ZETA*Q3/(1. + Q3)/(1. + Q3)
580 F22 = HMKR*(M+DDFP-2.*M*DFP + 2.*FP)/(M**3.)/D.O
590 F1 = F11 - F22
600 RETURN
610 END
620 C
630 FUNCTION G1(M)
640 IMPLICIT REAL*4 (A-M,O-Z)
650 COMMON KAPA, W, ZETA, DIEL, HMKR
660 REAL*4 KAPA
670 FP = 0.49/W/M - 0.1447/(M*W)/(M*M) + 0.01686/(W*W*W)/(M*M*M)
680 DFP = -0.49/W/(M*M) + 0.2893/(W*W)/(M*M*M) - 0.05057/(W*M*W)/
690 (M*M*M*M)

```

```

700      DDFP = 0.98/W/(H*H*H) - 0.8679/(W*W)/(H*H*H*H) + 0.2022/(W*W*W)
710      &      / (H*H*H*H*H)
720      Q4 = -KAPA*H
730      Q5 = DEXP(Q4)
740      F11 = DIEL*KAPA*KAPA*ZETA*ZETA*Q5/(1. + Q5)/(1. + Q5)
750      F22 = HMKR*(H*H*DDFP - 2.*H*DFP + 2*FP)/(H*H*H)/6.0
760      G1 = F11 - F22
770      RETURN
780      END
790  @FIN

```

```

100 **** DATOS REQUERIDOS PARA CALCULAR LOS FACTORES DE ESTABILIDAD EN
110 EL CAMPO DE CORTE ****
120
130 QNDG, FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE CORTE.
140 QPRT,S FABDC=MRITCTL,SCORTE/DAT
150 QXZI FABDC=MRITCTL,SCORTE/ADS
160 SCORTE ZETA = 50.0E-2 , PION = 0.0176 , HMKR = 8.32E-14
170 DIEL = 2.7452E-4 , RANDA = 1.E-5 , TEMP = 293.
180 KK = 50 , RCORTE = 3.511 , CONSOL = 2.91E-6,
190 S = 1.06355 , DENSOL = 1.11
200 RMAX = 1.088E-7 , RMIN = 1.732E-5 , VISC = 1..
210 SEND
211
212
213
220 ----- SIGNIFICADO DE LAS VARIABLES -----
221
230 ZETA = POTENCIAL ZETA (ELECTROSTATICO) DE LAS PARTICULAS DISPERSAS,
231 [ VOLT ]
232 ION = CONCENTRACION DEL ELECTROLITO COAGULANTE, [ MOL/L ]
250 HMKR = CONSTANTE DE HARAKER , [ ERG ]
260 DIEL = CONSTANTE DIELECTRICA DEL MEDIO DISPERSANTE, [ ERG/VOLT2 CM ]
270 RANDA = LONGITUD DE ONDA CAPACERISTICA , [ CM ]
271 TEMP = TEMPERATURA DEL SISTEMA COAGULANTE, [ K ]
272 KK = NO. TOTAL DE CLASES DE PARTICULAS EN LA DITP, [ - ]
273 RCORTE = GRADIENTE DE VELOCIDAD DEL FLUIDO, [ 1/S ]
274 CONSOL = CONCENTRACION DE POLIMERO, [ G/CM3 ]
275 S =
276 DENSOL = DENSIDAD DEL POLIMERO, [ G/CM3 ]
280 RMAX = DISTANCIA CORRESPONDIENTE AL MAXIMO PRIMARIO DE LA CURVA DE
290 DE FUERZA DE INTERACCION, [ CM ]
300 RMIN = DISTANCIA CORRESPONDIENTE AL MINIMO SECUNDARIO DE LA CURVA
310 DE FUERZA, [ CM ]
320 VISC = VISCOSIDAD DEL MEDIO DISPERSANTE, [ CP ]
360 #FIN

```



```

100 ***** PROGRAMA PARA CALCULAR LOS FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO
110 DE CORTE *****
120
130 ***** FACTORES DE ESTABILIDAD EN EL CAMPO DE CORTE *****
140 *PRY,S FABDC=NRITCT,SCORTE
150 *FTN,DSR ,FABDC=NRITCT,SCORTE/REL
160 CHACTER=14 FILEB, FILE7
170 IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
180 REAL*4 KAPA, ION
190 DIMENSION X(50), RELC1(50,50), RELC2(50,50), CEFF(50,50), WCIIJ(50
200 1,50), WCIIJ2(50,50), WCEFF(50,50)
210 NAMELIST/CORTE/ ZETA, ION, HMKR, DIEL, RAMDA, TEMP, KK, RCORTE,
220 1 CONSOL, S, DENSOL, RMAX, RMIN, VISC
230 READ(5,CORTE)
240 FILEB = "FABDC=NRITDATCD"
250 OPEN (UNIT=E ,FILE=FILEB ,STATUS="OLD" ,ACCESS="SEQ" )
260 READ(6,902) ( X(K), K=1,KK)
270 CLOSE (UNIT=E)
280 WRITE(6,12) (X(K), K=1,KK)
290 WRITE(6,80E)
300 WRITE(8,809)RCORTE
310 BOLTZ = 1.38E-16
320 AVOG = 6.023E23
330 FCONV = 2.*AVOG*0.001=1.0E14
340 BT = BOLTZ*TEMP
350 CEL = 1.402E-19
360 KAPA = ((FCONV*4.*3.141592*(CEL**2.)/(DIEL*BT))*0.5)*(ION**0.5)
370 W = 2.*3.141592/RAMDA
380 DO 1000 I = 1,KK
390 DO 2000 J = 1,KK
400 C ***** CALCULO DE RIJ *****
410 RIJ = X(I)*X(J)/(X(I) + X(J))
420 FPCOR = 1.0/(1.0 + 1.77*W*RMAX)
430 C***** DERIVADA DE LA FUNCION DE ENERGIA POTENCIAL RESPECTO DE M *****
440 C
450 DFPCOR = -1.77*W/(1.0 + 1.77*W*RMAX)/(1.0 + 1.77*W*RMAX)
460 FU = -DIEL*ZETA*ZETA*KAPA/(1.0 + EXP(KAPA*RMAX)) - HMKR*(RMAX
470 1DFPCOR = FPCOR)/6.0/(RMAX*RMAX)
480 FU = -FU
490 C ***** DH/DT *****
500 C
510 QCOR1 = 3.*3.141592*(VISC/100.0)*RCORTE*RIJ
520 FMAX = -4.0775 + FU/QCOR1
530 IF (FMAX .GT. 0.E0) THEN
540 RELC1(I,J) = 1.0E20
550 ELSE
560 RELC1(I,J) = 1.0E0
570 ENDF
580 EPCOR1 = 0.49/W/RMIN - 0.1447/W/W/(RMIN**2.) + 0.01686/(W*W*W)/
590 (RMIN**3.)
600 C ***** DERIVADA DE F(PS), 0.5 PD INF.
610 EFPCOR = -0.49/W/(RMIN*RMIN) + 0.2893/(W*W)/(RMIN**3.) - 0.05057/
620 (W**3.)/(RMIN**4.)
630 E = -DIEL*(ZETA**2.)*KAPA/(1. + EXP(KAPA*RMIN)) - HMKR*
640 1(RMIN*EFPCOR - EPCOR1)/6.0/(RMIN**2.)
650 EU = -EU
660 C ***** DH/DT EN EL SECUNDARIO *****
670 FMIN = 4.0775 + EU/QCOR1
680 IF (FMIN .GT. 0.E00) THEN
690 RELC2(I,J) = 1.E20

```

```

700      ELSE
710      RELC2(I,J) = 1.0E0
720      ENDIF
730      RELC1(J,I) = RELC1(I,J)
740      RELC2(J,I) = RELC2(I,J)
750      WCIJ1(I,J) = 1./RELC1(I,J)
760      WCIJ2(I,J) = 1./RELC2(I,J)
770      WCIJ1(J,I) = WCIJ1(I,J)
780      WCIJ2(J,I) = WCIJ2(I,J)
790      IF (WCIJ2(I,J) .LE. WCIJ1(I,J)) WCEFF(I,J) = WCIJ1(I,J)
800      IF (WCIJ2(I,J) .GT. WCIJ1(I,J)) WCEFF(I,J) = WCIJ2(I,J)
810      IF (WCIJ2(J,I) .LE. WCIJ1(J,I)) WCEFF(J,I) = WCIJ1(J,I)
820      IF (WCIJ2(J,I) .GT. WCIJ1(J,I)) WCEFF(J,I) = WCIJ2(J,I)
830      CEFF(I,J) = 1./WCEFF(I,J)
840      CEFF(J,I) = 1./WCEFF(I,J)
850 2000  CONTINUE
860      WRITE(6,18C3) I
870      WRITE(6,18D6) (RELC1(I,J), J = 1, KK)
880      WRITE(6,18C4) I
890      WRITE(6,18D6) (RELC2(I,J), J = 1, KK)
900      WRITE(6,18D5) I
910      WRITE(6,18D6) (CEFF(I,J), J = 1, KK)
920 1000  CONTINUE
930      DO 4000 I = 1, KK
940          DO 5000 J = 1, KK
950              IF (WCEFF(I,J) .LT. 1.E-15) WCEFF(I,J) = 0.0
960              IF (WCIJ1(I,J) .LT. 1.E-15) WCIJ1(I,J) = 0.0
970              IF (WCIJ2(I,J) .LT. 1.E-15) WCIJ2(I,J) = 0.0
980          CONTINUE
990 4000  CONTINUE
1000 C      WRITE(8,19D0)
1010      FILE7 = "FABDC*WRTDATSE"
1020      OPEN (UNIT=8, FILE=FILE7, STATUS="OLD", ACCESS="SEQ")
1030 C      WRITE(8,WCT)
1040      WRITE(8,11) KK
1050      WRITE(8,19D1) ((WCIJ1(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
1060 C      WRITE(8,19D2)
1070      WRITE(8,19D2) ((WCIJ2(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
1080      CLOSE (UNIT=8)
1090 11      FORMAT("CLASE", 2X, I4)
1100 12      FORMAT(" X(I)", 5E12.6E2)
1110 808      FORMAT(1M1,5(//),12X,"RELACION DE ESTABILIDAD EN UN CAMPO D
1120 1E CORTE //)
1130 809      FORMAT(12X, "RAPIDEZ DE CORTE = ",E12.4, " [1/SEG],//)
1140 902      FORMAT("TAMA",3X, 5E12.6)
1150 18D3      FORMAT(12X, " *** PRIMARIO = ",I3)
1160 18D4      FORMAT(12X, " ** SECUNDARIO = ",I3)
1170 18D5      FORMAT(12X, " *** EFECTIVO = ",I3)
1180 18D6      FORMAT(12X,5E15.6)
1190 19D2      FORMAT("IKCJ2", 3X, 5E12.6E2)
1200 19D1      FORMAT("IKCJ1",3X, 5E12.6E2)
1210      STOP
1220      END

```

**A2.4. PROGRAMA DE CALCULO DE LOS FACTORES DE ESTABILIDAD
EFECTIVOS PARA LOS CAMPOS COMBINADOS DE DIFUSION Y
CORTE.**

Este programa esta basado en lo indicado en la sección (1.6.3.). Los resultados obtenidos en este programa, representados por la variable STOT que es el inverso del factor de estabilidad total para los mecanismos de colisión Browniana y por corte, son alimentados como datos para el programa que resuelve las ecuaciones cinéticas.

```

100 @RUM MIGUEL,2306/FABDCMRT,FABDC,2,100 ,MIGUEL ANGEL RODRIGUEZ TORAL.
110 @ND6, ***** FACTORES DE ESTABILIDAD EFECTIVOS *****
120 @PRT,5 FABDC*MRTTCT,ESTEF
130 @FTN,@FDR ,FABDC*MRTTCT,ESTEF/REL
140 C ***** CALCULO DE FACTORES DE ESTABILIDAD EFECTIVO PARA LOS
150 C CAMPOS DIFUSIONAL Y DE CORTE *****
160 C STOT= INVERSO DEL FACTOR DE ESTABILIDAD TOTAL
170 C RELT = FACTOR DE ESTABILIDAD TOTAL
180 C ***** CALCULO DE FACTORES DE ESTABILIDAD EFECTIVO PARA LOS
190 C CAMPOS DIFUSIONAL Y DE CORTE *****
200 C
210 CHARACTER=14 FILE7, FILE9, FILE6
220 C CHARACTER=5 IKIJ1, IKIJ2, IKCJ1, IKCJ2, IFTOT, CLASE
230 IMPLICIT REAL=4(A-H,O-Z)
240 DIMENSION WIJ1(50,50), WIJ2(50,50), WCIJ1(50,50),
250 WCIJ2(50,50), STOT(50,50), RELT(50,50)
260 FILE7 = "FABDC*MRTDATSC"
270 OPEN (UNIT=8 ,FILE=FILE7 ,STATUS="OLD" ,ACCESS="SEQ" )
280 READ(8,11)KK
290 READ(8,1901)((WCIJ1(I,J), J=1,KK), I = 1, KK)
300 READ(8,1902)((WCIJ2(I,J), J=1,KK), I = 1, KK)
310 CLOSE (UNIT = 8 )
320 FILE9 = "FABDC*MRTDATMD"
330 OPEN (UNIT=8 ,FILE=FILE9 ,STATUS="OLD" ,ACCESS="SEQ" )
340 READ(8,901)((WIJ1(I,J), J = 1,KK), I = 1, KK)
350 READ(8,9022) ((WIJ2(I,J), J=1,KK), I = 1, KK)
360 CLOSE (UNIT = 8 )
370 DO 100 I = 1, KK
380 DO 200 J = 1, KK
390 IF (WIJ1(I,J) .GE. WCIJ1(I,J)) PEFF = WIJ1(I,J)
400 IF (WIJ1(I,J) .LT. WCIJ1(I,J)) PEFF = WCIJ1(I,J)
410 IF (WIJ2(I,J) .LE. WCIJ2(I,J)) REFF = WIJ2(I,J)
420 IF (WIJ2(I,J) .GT. WCIJ2(I,J)) REFF = WCIJ2(I,J)
430 IF (PEFF .GE. REFF) STOT(I,J) = PEFF
440 IF (PEFF .LT. REFF) STOT(I,J) = REFF
450 RELT(I,J) = 1./STOT(I,J)
460 200 CONTINUE
470 WRITE(6,8006) I
480 WRITE(6,8007) (RELT(I,J), J = 1, KK)
490 100 CONTINUE
500 FILE6 = "FABDC*MRTDATEF"
510 OPEN (UNIT=8 ,FILE=FILE6 ,STATUS="OLD" ,ACCESS="SEQ" )
520 WRITE(8,11) KK
530 WRITE(8,101) ((STOT(I,J), J=1,KK), I=1, KK)
540 CLOSE (UNIT = 8 )
550 11 FORMAT("CLASE", 2X, I4)
560 901 FORMAT("IKIJ1", 3X, 5E12.6)
570 101 FORMAT("IFTOT", 3X, 5E12.6E2)
580 1901 FORMAT("IKCJ1", 3X, 5E12.6)
590 1902 FORMAT("IKCJ2", 3X, 5E12.6)
600 9022 FORMAT("IKIJ2", 3X, 5E12.6)
610 8006 FORMAT(1H1,/,/,12X," RELACION DE ESTABILIDAD TOTAL = ", I3)
620 8106 FORMAT(1H1,/,/,12X," RELACION DE ESTABILIDAD TOTAL ")
630 8007 FORMAT(/,6E15.6)
640 9030 FORMAT(/,3X,5E15.9)
650 STOP
660 END

```

A2.5. PROGRAMA PARA LA CINÉTICA DE COAGULACION.

El diagrama de flujo de este programa, en el que se expresa la lógica del mismo, aparece en la Fig. A2.1.

De acuerdo a lo indicado en la Fig. A2.1, el programa inicia leyendo parámetros fisicoquímicos. Mediante el uso de archivos internos de transferencia de datos el programa para la cinética de coagulación, lee tales datos fisicoquímicos a saber: la DITP, matriz de porosidades obtenida a partir de la DITP, matriz de constantes de rapidez de colisión Browniana, matriz de constantes de rapidez de colisión por corte y matriz de factores de estabilidad total. Con estos datos, el programa resuelve las ecuaciones cinéticas. Se inicia calculando las condiciones de coagulación A_{kij} y A_{kik} con ayuda de la ec. (5.14). Luego se obtiene el intervalo de tiempo para calcular la coagulación de la clase i (Δt_{min}). Posteriormente, se calculan los términos de aparición y de desaparición de agregados de partículas, C_i y I_i respectivamente, con las ec. (5.15) y (5.16). Después se verifica el balance de masa considerando la nueva distribución de tamaño de partículas y se disminuye, si es necesario, el intervalo de tiempo de coagulación, hasta obtener la convergencia en el balance de masa de todos los aglomerados formados. Finalmente, para cada tiempo experimental se imprime la distribución de tamaño de partículas.

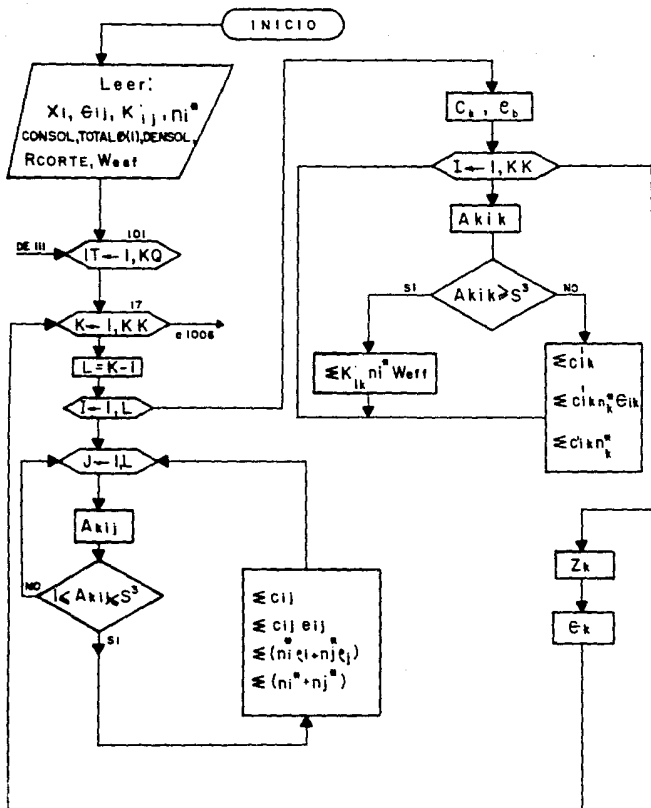


FIG. A.2.1 LA LOGICA DEL PROGRAMA PARA LA CINETICA DE COAGULACION

NUEVA DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA

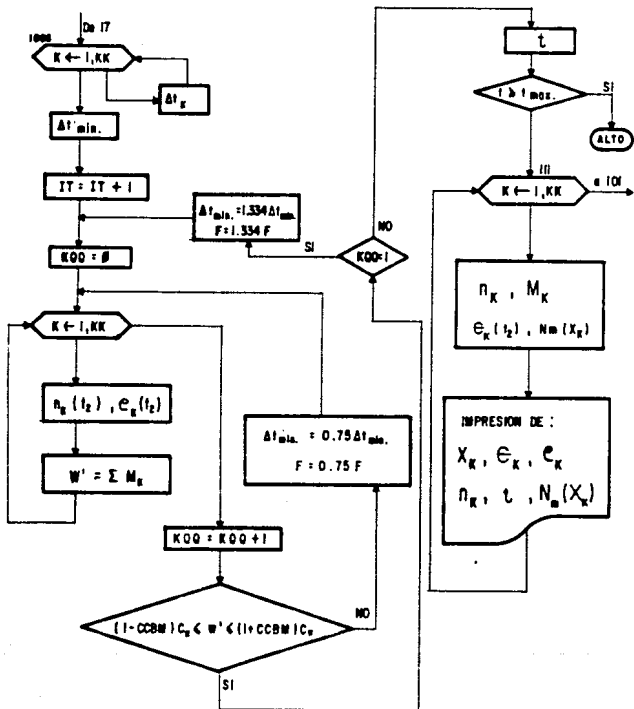


FIG. A2. I. CONT.

100 ** DATOS REQUERIDOS POR EL PROGRAMA DE LA CINETICA DE COAGULACION **

110

120

130 @PRT,S FABDC=MRTEETH.CINDEF1/DAT

140 @KRT FABDC=MRTEETH.CINDEF1/ABS

150 \$BATCIN NT= 10000,TEXP= 10., 20., 40., 60., 150., 260., 300.,

160 330., 360., 390., 405., 420., 450., NVTEXP = 13,

170 DITP = 0., CCBM = 5.E-3,

180 CCFM3 = 5.E-4, TIDTP = 0.0 , RHODTP = 1.11, VPSIMP = 0.9,

190 DELTA = 0.00, VMF = 1.E-08 SEND

200

210

220

----- DESCRIPCION DE LAS VARIABLE -----

230

240 NT = CONTADOR DE CICLOS DE CALCULO PARA CONSEGUIR SIMULAR EL TIEMPO
250 TOTAL DE COAGULACION

260 TEXP = TIEMPOS EXPERIMENTALES PARA LOS CUALES SE REQUIERE LA IMPRESION
270 DE LAS DTP CALCULADAS

280 NVTEXP = NO. DE VALORES DE TIEMPO EXPERIMENTAL CONSIDERADOS

290 DITP = SI DITP ES IGUAL A CERO SE HACE LA SIMULACION PARTIENDO DESDE
300 EL TIEMPO INICIAL DE COAGULACION, DE OTRA MANERA, LA SIMULACION
310 CONSIDERA QUE SE AGREGARON CLASES DE PARTICULAS QUE APARECIERON
320 DURANTE EL PROCESO.

330 CCBM = CRITERIO DE CONVERGENCIA PARA EL BALANCE DE MASA (EN ESTE CASO
340 SE UTILIZO 0.05)

350 CCFM3 = CRITERIO PARA ELIMINAR DEL SISTEMA A UNA CLASE DE PARTICULAS
360 QUE POSEA UN VALOR MENOR QUE CCFM3 DE FRACCION EN MASA.

370 TIDTP = TIEMPO DE BASE PARA HACER LA SIMULACION (PUEDE SER CERO SEG.
380 O BIEN UN VALOR DIFERENTE DE CERO CUANDO SE SIMULE EL PROCESO
390 PARA TIEMPOS MUY LARGOS (EN LOS QUE TODA LA DITP HAYA
400 DESAPARECIDO DEL SISTEMA)

410 RHODTP = DENSIDAD PROMEDIO DE AGLOMERADOS

420 VPSIMP = VARIABLE PARA DETERMINAR LA FRECUENCIA DE IMPRESION DE NUEVAS
430 DTP

440 DELTA = FACTOR DE PERDIDA DE ENERGIA POR DEFORMACION (EL MODELO ORIGINA
450 CONSIDERA DELTA = 0.)

460 VMF = CRITERIO DE CONVERGENCIA PARA EL VALOR MINIMO DE TIEMPO DE
470 COAGULACION


```

100 ***** PROGRAMA PARA LA KINETICA DE COAGULACION *****
110
120 @PRT,S FABDC=MRTED:TH.CINDEF41
130 @FTN,FDSR ,FA=DC-MRTED:TH.CINDEF41/REL
140 C
150 C
160 C
170 C ***** RAPIDEZ DE APARICION Y DESAPARICION *****
180 C
190 CHARACTER*14 FILE6, FILE7, FILE8, FILE9
200 IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
210 REAL*4 NF1, NF3CIN, MASA, NF1C, MIN
220 DIMENSION NF1(100,50), CRCDC(50,50), X(50), V(50), PORO(50,50),
230 &NF3CIN(50), CUMNF1(50), CUMNF3(50), CC(50), BB(50), TDESAP(50),
240 &TAPAR(50), QCIN3S(50), TOTALD(205), NF1C(50), DENS(200,50),
250 &LTINIC(50), AVPORO(50), EE(50), TIEMPO(205), MASA(1), MIN(50),
260 &DENZ(50), PVPORO(50), STOT(50,50), CRCDC(50,50), TEXP(30),
270 NAMELIST/DATCIN/MT, TEXP, NVTEXP, DITP, CCBM, CCFM3, TIDTP, RHODTP,
280 &VPSIMP, DELTA, VNF
290 READ(5,DATCIN)
300 WRITE(6,173)
310 FILE6 = "FABDC=MRTDATEF"
320 OPEN (UNIT=3, FILE=FILE6, STATUS="OLD", ACCESS="SEQ")
330 READ(3,11) KK
340 READ(3,101) ((STOT(I,J), J=1, KK), I=1, KK)
350 CLOSE (UNIT = 3)
360 FILE8 = "FABDC=MRTDATCO"
370 OPEN (UNIT=8, FILE=FILE8, STATUS="OLD", ACCESS="SEQ")
380 READ(8,700)(X(K),K=1, KK)
390 READ(8,722)(W(K),K=1, KK)
400 READ(8,702) ((PORO(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
410 READ(8,302) ((CRCDC(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
420 READ(8,402) ((CRCDC(I,J), J = 1, KK), I = 1, KK)
430 READ(8,903) (NF1(I,K), K = 1, KK)
440 READ(8,503) TOTALD(1)
450 READ(8,919) KK, REORTE, CONSOL, S, CONST
460 READ(8,920) DENSOL, KQ, TNAK, VISC, TEMP
470 CLOSE (UNIT=8)
480 BOLTZ = 1.38E-16
490 L = 1
500 L1 = L
510 C ***** DENSIDAD DEL SOLIDO *****
520 DO 16 K = 1, KK
530 IF (DITP .EQ. 0.) THEN
540 DENS(1,K) = DENSOL
550 ELSE
560 DENS(1,K) = RHODTP
570 ENDIF
580 16 CONTINUE
590 NF1 = CONSOL*(1 - CCBM)/TOTALD(1)
600 NF2 = CONSOL*(1 + CCBM)/TOTALD(1)
610 F = 1.
620 SC13 = S**3.
630 DO 26 ITIM = 1, MT
640 KTIM = ITIM
650 IF (KTIM .GT. 1) THEN
660 DO 27 K = L, KK
670 DENS(1,K) = DENS(IQ,K)
680 DENS(2,K) = DENS(IQ-1,K)
690 NF1(3,K) = NF1(IQ,K)

```

```

700 27          CONTINUE
710          TOTALC(3) = TOTALJ(IQ)
720          TIEMPO(3) = TIEMPO(IQ)
730          IKL = 3
740          ELSE
750          IKL = 1
760          ENDDIF
770          DO 111 IT = IKL,KK
780             DO 17 K = L,KK
790 C          ***** APARICION DE AGREGADOS DE PARTICULAS *****
800 C
810             TCAPP = 0.0
820             TCPORO = 0.0
830             TBAPP = 0.0
840             TBDESA = 0.0
850             QSUM = 0.0
860             PSUM = 0.0
870             TBPORO = 0.0
880             TBEE = 0.0
890             IQ = IT
900             AKCIN = FLOAT(K)
910             QC1 = 3.0*(0.5 - AKCIN)
920             SC1 = 5**QC1
930             IF (K .EQ. L) THEN
940                CC(K) = 0.0
950                GO TO 102
960             ELSE
970                II = K - 1
980 C             CALL FTNPMO
990             ENDDIF
1000            DO 18 I = L, II
1010                QC2 = 3.*I
1020                QC5 = 3.*(I - K)
1030                SC4 = 5**QC5
1040                SC6 = SC4*DEMS(IT,I)
1050            DO 19 J = L, II
1060                QC3 = 3.*J
1070                SC2 = 5**QC2 + 5**QC3
1080                QC4 = 1. - PORO(I,J)
1090                AKIJ = SC1*SC2/QC4
1100                IF ((AKIJ .LT. 1.) .OR. (AKIJ .GE. SC13)) GO TO 19
1110 C          ***** APARICION DE AGREGADOS *****
1120 C
1130                QC6 = 3.*(J - K)
1140                SC5 = 5**QC6
1150                SC7 = SC5*DEMS(IT,J)
1160                SC8 = SC6 + SC7
1170                QC20 = NF1(IT,I)*1.E19
1180                QC21 = NF1(IT,J)*1.E19
1190                QC22 = QC20*QC21
1200                IF (QC22 .LE. 1.) THEN
1210                   Q7 = 1.E-38
1220                ELSE
1230                   Q8 = STOT(I,J)*CRCD(I,J)*(1 - DELTA)
1240                   Q9 = 2.*RCORTE*VISC/100./BOLTZ/TEMP*STOT(I,J)*CRCC(I,J)*(1-DELTA)
1250                   Q7 = (Q8 + Q9)*NF1(IT,I)*NF1(IT,J)
1260                ENDDIF
1270                IF(KTIM .GT.1) GO TO 432
1280                IF (IT .EQ. 1) THEN
1290                   QCIN35(K) = 1.

```

```

1300 ELSE
1310 432 QCIN35(K) = DENS(IT-1,K)/DENS(IT,K)
1320 ENDDIF
1330 C1J = Q7*SC3/DENS(IT,K)+QCIN35(K)
1340 TCAPP = TCAPP + C1J
1350 TCPORO = TCPORO + C1J*PDRO(I,J)
1360 Q1J = NF1(IT,1)*DENS(IT,1) + NF1(IT,J)*DENS(IT,J)
1370 P1J = NF1(IT,1) + NF1(IT,J)
1380 QSUM = QSUM + Q1J
1390 PSUM = PSUM + P1J
1400 19 CONTINUE
1410 18 CONTINUE
1420 102 CC(K) = TCAPP/2.
1430 EE(K) = TCPORO/2.
1440 IT1 = IT + 1
1450 IF (DITP .EQ. 0.) THEN
1460 IF (K .EQ. L) MIN(K) = DENSOL
1470 ELSE
1480 MIN(K) = RHODTP
1490 ENDDIF
1500 IF (K .NE. L) MIN(K) = QSUM/PSUM
1510 C ***** DESAPARICION DE AGREGADOS DE PARTICULAS *****
1520 C
1530 Q8 = 3.*K
1540 S9 = 5.*Q8
1550 DO 20 I = L, KK
1560 Q9 = 3.*(I-K)
1570 SC10 = 5.*Q9
1580 QC10 = 3.*I
1590 SC11 = 5.*QC10 + S9
1600 QC11 = 1. - PDRO(I,K)
1610 QC30 = STOT(I,K)*CRCD(I,K)*(1 - DELTA)
1620 QC31 = 2.*RCORTE*VISC/100./BOLTZ/TEMP*STOT(I,K)*CRCC(I,K)*(1-DELTA)
1630 AKIK = SC1 + SC11/QC11
1640 IF (AK)K .GE. SC13) THEN
1650 BIK0 = (QC30 + QC31)*NF1(IT,1)
1660 TBDESA = TBDESA + BIK0
1670 ELSE
1680 BIKAP = (QC30 + QC31)*NF1(IT,1)+SC10*DENS(IT,1)/DENS(IT,K)
1690 BIKA = BIKAP+QCIN35(K)
1700 TBAPP = TBAPP + BIKA
1710 TBPORO = TBPORO + BIKA*PDRO(I,K)*NF1(IT,K)
1720 TBEE = TBEE + BIKA*NF1(IT,K)
1730 ENDDIF
1740 20 CONTINUE
1750 C CALL FTNPMD
1760 TAPAR(K) = TBAPP
1770 TDESAP(K) = TBDESA
1780 BB(K) = TAPAR(K) - TDESAP(K)
1790 IF (CC(K) .EQ. 0.) GO TO 64
1800 PVPORO(K) = (EE(K) + TBPORO)/(CC(K) + TBEE)
1810 GO TO 17
1820 64 PVPORO(K) = 0.
1830 17 CONTINUE
1840 C CALL FTNPMD
1850 IF (KTIM .GT. 1) GO TO 1000
1860 IF (IT .NE. 1) GO TO 1005
1870 C ***** INTERVALO MINIMO DE TIEMPO *****
1880 C
1890 DO 30 K = L, KK

```

```

1900          QC15 = F/BB(K)/NF1(IT,K)
1910          TINIC(K) = ABS(QC15)
1920 C          CALL FTNPMO
1930 3D          CONTINUE
1940          TMIN5 = TINIC(1)
1950          DO 31 K = L, KK
1960          IF (TINIC(K) .LT. TMIN5) TMIN5 = TINIC(K)
1970 C          CALL FTNPMO
1980 31          CONTINUE
1990 C          CALL FTNPMO
2000 C          ***** DISTRIBUCION Y DENSIDAD APARENTE *****
2010 C
2020 C          ***** DETERMINACION DEL VALOR DE "F" *****
2030 C
2040 1004          TIEMPO(1) = D. + TIDTP
2050          TOTL = D.
2060          TOTL3 = D.
2070          DO 22 K = L, KK
2080          QC1 = BB(K)*TMIN5
2090          IF (QC1 .LE. -38.) QC1 = -38.
2100          QC2 = EXP(QC1)
2110          QC3 = NF1(IT,K)*QC2
2120          QC4 = CC(K)*(1. - QC2)/BB(K)
2130          NF1(IT1,K) = QC3 - QC4
2140          TOTL = TOTL + NF1(IT1,K)
2150          QC1 = -TDESAP(K)*TMIN5
2160          IF (QC1 .LE. -38.) QC1 = -38.
2170          QC2 = EXP(QC1)
2180          QC3 = 1. - PVPORO(K)
2190          IF (K .EQ. L) THEN
2200          QC4 = 1. - DENS(IT,K)/DENS(IT,L)/QC3
2210          QC5 = 1. - NF1(IT,K)/NF1(IT1,K)*QC2*QC4
2220          DENS(IT1,K) = DENS(IT,L)*QC3*QC5
2230          ELSE
2240          QC4 = 1. - DENS(IT,K)/MIN(K)/QC3
2250          QC5 = 1. - NF1(IT,K)/NF1(IT1,K)*QC2*QC4
2260          DENS(IT1,K) = MIN(K)*QC3*QC5
2270          ENDIF
2280          MASA(K) = NF1(IT1,K)*V(K)+DENS(IT1,K)
2290          TOTL3 = TOTL3 + MASA(K)
2300 C          CALL FTNPMO
2310 22          CONTINUE
2320 C          CALL FTNPMO
2330          IF ((TOTL3 .LT. WF1) .OR. (TOTL3 .GT. WF2)) THEN
2340          TMIN5 = TMIN5/2.
2350          F = F/2.
2360          IF (F .LT. WMF) STOP " F ES MENOR QUE EL WMF"
2370          GO TO 1004
2380          ENDIF
2390          F = 1.5*F
2400          TMIN5 = TMIN5*1.5
2410 1105          KK9 = D
2420 1005          TOTL = D.
2430          TOTL3 = D.
2440          DO 32 K = L, KK
2450          QC1 = BB(K)*TMIN5
2460          IF (QC1 .LE. -38.) QC1 = -38.
2470          QC2 = EXP(QC1)
2480          QC3 = NF1(IT,K)*QC2
2490          QC4 = CC(K)*(1. - QC2)/BB(K)

```

```

2500      NF1(IT1,K) = QC3 - QC4
2510      TOTL = TOTL + NF1(IT1,K)
2520      QC1 = -TDESAP(K)*TMINS
2530      IF (QC1 .LE. -38.) QC1 = -38.
2540      QC2 = EXP(QC1)
2550      QC3 = 1. - PVPORO(K)
2560      IF (K .EQ. L) THEN
2570        QC4 = 1. - DENS(IT,K)/DENS(IT,L)/QC3
2580      QC5 = 1. - NF1(IT,K)/NF1(IT1,K)*QC2*QC4
2590      DENS(IT1,K) = DENS(IT,L)*QC3*QC5
2600      ELSE
2610      QC4 = 1. - DENS(IT,K)/MIN(K)/QC3
2620      QC5 = 1. - NF1(IT,K)/NF1(IT1,K)*QC2*QC4
2630      DENS(IT1,K) = MIN(K)*QC3*QC5
2640      ENDIF
2650      MASA(K) = NF1(IT1,K)+V(K)*DENS(IT1,K)
2660      TOTL3 = TOTL3 + MASA(K)
2670 C      CALL FTNPMO
2680 C 32      CONTINUE
2690 C      CALL FTNPMO
2700      KKQ = KKQ + 1
2710      IF ((TOTL3 .LT. WF1) .OR. (TOTL3 .GT. WF2)) THEN
2720        F = 0.33*F
2730        TMINS = TMINS*0.83
2740        IF (F .LE. VMF) STOP " F ES MENOR QUE EL VMF"
2750        GO TO 1005
2760      ENDIF
2770      IF (KKQ .EQ. 1) THEN
2780        F = 1.17*F
2790        TMINS = 1.17*TMINS
2800        GO TO 1105
2810      ENDIF
2820      TMIN = TMINS/CONST/TOTALO(1)
2830      TIEMPO(IT1) = TIEMPO(IT) + TMIN
2840      GO TO 1008
2850 C **** CALCULO DE LA DISTRIBUCION Y DENSIDAD DESPUES DE DOS CICLOS ***
2860 C
2870 C 1006      DO 33 K = L, KK
2880        QC15 = F/BB(K)/NF1(IT,K)
2890        TIMIC(K) = ABS(QC15)
2900 C      CALL FTNPMO
2910 C 33      CONTINUE
2920 C      CALL FTNPMO
2930      TMINS = TIMIC (1)
2940      DO 34 K = L, KK
2950        IF (TIMIC(K) .LT. TMINS) TMINS = TIMIC(K)
2960 C      CALL FTNPMO
2970 C 34      CONTINUE
2980 C      IF (TMINS .GE. 1.2) TMINS = 1.2
2990 C      CALL FTNPMO
3000 C 1009      KKQ = 0.
3010 C 1007      TIEMPO(1) = 0. + TIDTP
3020      TOTL = 0.
3030      TOTL3 = 0.
3040      DO 35 K = L, KK
3050      QC1 = 93(K)*TMINS
3060      IF (QC1 .LE. -38.) QC1 = -38.
3070      QC2 = EXP(QC1)
3080      QC3 = NF1(IT,K)*QC2
3090      QC4 = CC(K)*(1. - QC2)/BB(K)

```

```

3100      NF1(IT1,K) = QC3 - QC4
3110      TOTL = TOTL + NF1(IT1,K)
3120      QC1 = -TDESAP(K)*TMINS
3130      IF (QC1 .LE. -32.) QC1 = -32.
3140      QC2 = EXP(4C1)
3150      QC3 = 1. - PVPORO(K)
3160      IF (K .EQ. L) THEN
3170      QC4 = 1. - DENS(IT,K)/DENS(IT,L)/QC3
3180      QC5 = 1. - NF1(IT,K)/NF1(IT1,K)*QC2*QC4
3190      DENS(IT1,K) = DENS(IT,L)*QC3*QC5
3200      ELSE
3210      QC4 = 1. - DENS(IT,K)/MIN(K)/QC3
3220      QC5 = 1. - NF1(IT,K)/NF1(IT1,K)*QC2*QC4
3230      DENS(IT1,K) = MIN(K)*QC3*QC5
3240      ENDIF
3250      MASA(K) = NF1(IT1,K)*V(K)*DENS(IT1,K)
3260      CDENSM = DENSOL/15.
3270      IF (DENS (IT1,K) .LE. CDENSM) STOP "LA DENSIDAD DE AGLOME
GRADOS ES DEL ORDEN DE 0.07 "
3280      TOTL3 = TOTL3 + MASA(K)
3290      CALL FTNPMD
3300 C
3310 35      CONTINUE
3320      KKQ = KKQ + 1
3330 C      CALL FTNPMD
3340      IF ((TOTL3 .LT. WF1) .OR. (TOTL3 .GT. WF2)) THEN
3350      TMINS = 0.75*TMINS
3360      F = 0.75*F
3370      IF (F .LE. VWF) STOP " F ES MENOR QUE EL VWF "
3380 C      CALL FTAPMC
3390      GO TO 1007
3400      ENDIF
3410      IF (KKQ .EQ. 1) THEN
3420      F = 1.334*F
3430      TMINS = 1.334*TMINS
3440 C      CALL FTNPMD
3450      GO TO 1009
3460      ENDIF
3470      TMIN = TMINS/CONST/TOTALO(1)
3480      TIEMPO(IT1) = TIEMPO(IT) + TMIN
3490 1008      CUM = 0.
3500      TOT = 0.
3510      DO 23 K = L, KK
3520      AVPORO(K) = 1. - DENS(IT1,K)/DENSOL
3530      NF1(K) = NF1(IT1,K)/TOTL
3540      TOT = TOT + NF1(K)
3550      CUMNF1(K) = TOT
3560      NF3CIN(K) = MASA(K)/TOTL3
3570      CUM = CUM + NF3CIN(K)
3580      CUMNF3(K) = CUM
3590      RHDEFF = DENS(IT1,K) + AVPORO(K)*1.
3600      Q99 = (RHDEFF - 1.00)/DENSOL - 1.00)
3610      XAPP(K) = X(K)*(Q99**0.5)
3620      NF1(IT1,K) = NF1(IT1,K)*CONSOL/TOTALO(1)/TOTL3
3630      IF (CUMNF3(K) .LE. CCFM3) L1 = K
3640 C      CALL FTNPMD
3650 23      CONTINUE
3660 C      CALL FTNPMD
3670      IF (TIEMPO(IT1) .GT. TRAX) GO TO 1010
3680      TOTALO(IT1) = TOTALO(1)*TOTL
3690      IF ( KTIM .GT. 1) GO TO 321

```

```

3700      IF (IT .EQ. 1 ) GO TO 1010
3710 321      TPRINT = TIEMPO(IT1)/60.
3720          DO 211 JT = 1,NVT*XP
3730              DIFT = TPRINT - TEXP(JT)
3740              IF((DIFT .GT. 0.) .AND. (DIFT .LE. VPSIMP)) THEN
3750                  WRITE(6,910) IT, F, KTIM
3760                  WRITE(6,913)
3770                  WRITE(6,914) (K,X(K),XAPP(K),NF1(IT1,K),CUMNF1(K),
3780 6          DENS(IT1,K),AVPORO(K), NF3CIN(K),CUMNF3(K), K=L,KK)
3790                  WRITE(6,915) TOTL,TOTALD(1),TOTALD(IT1),TIEMPO(IT1)
3800                      L = L1
3810                      TEXP(JT) = 1.E35
3820                          ENDIF
3830 211          CONTINUE
3840                      L = L1
3850                      IF(IT .NE. 1.) GO TO 111
3860 1010         WRITE(6,910) IT, F, KTIM
3870                     WRITE(6,913)
3880                     WRITE(6,914) (K,X(K),XAPP(K),NF1(IT1,K),CUMNF1(K),
3890 8          DENS(IT1,K),AVPORO(K), NF3CIN(K),CUMNF3(K), K=L,KK)
3900                     WRITE(6,915) TOTL,TOTALD(1),TOTALD(IT1),TIEMPO(IT1)
3910                         L = L1
3920 C          CALL FTNPRD
3930 111          CONTINUE
3940              IF (CUMNF3(KK-2) .LE. 0.8) STOP "CUMNF3(KK-2) .LE. 0.8"
3950 C          CALL FTN PMD
3960 26          CONTINUE
3970 103          IQ = IQ + 1
3980              FILE7 = "FABDC*MRTDATC1"
3990              OPEN (UNIT=8 ,FILE=FILE7 ,STATUS="OLD" ,ACCESS="SEQ" )
4000                  WRITE(8,11) KK
4010                  WRITE(8,902) (X(K), K = L,KK)
4020                  WRITE(8,276) (XAPP(K), K = L,KK)
4030                  WRITE(8,278) (CUMNF3(K), K = L,KK)
4040                  IF (TIEMPO(IT1) .GT. TMAX) STOP "SE ALCANZO EL TIEMPO A SIMUL
4050 BAR "
4060                  WRITE(8,281) L
4070                  CLOSE (UNIT = 8)
4080                  DO 40 K = L, KK
4090 C          CALL FTNPRD
4100                      TIEMPO(1) = TIEMPO(IQ)
4110                      NF1(1,K) = NF1(IQ,K)
4120                      DENS(1,K) = DENS(IQ,K)
4130                      DENZ(K) = DENS(IQ-1,K)
4140 C          CALL FTNPRD
4150 40          CONTINUE
4160 C          CALL FTNPRD
4170              FILE9 = "FABDC*MRTDATND"
4180              OPEN (UNIT=8 ,FILE=FILE9 ,STATUS="OLD" ,ACCESS="SEQ" )
4190                  WRITE(8,11) KK
4200                  WRITE(8,270) IQ
4210                  WRITE(8,271) (DENS(IQ,K), K = L,KK)
4220                  WRITE(8,272) (DENS(IQ-1,K), K = L,KK)
4230                  WRITE(8,274) TIEMPO(IQ)
4240                  WRITE(8,273) TOTALD(IQ)
4250                  WRITE(8,903) (NF1(IQ,K), K = L,KK)
4260                  WRITE(8,231) L
4270                  CLOSE (UNIT=8)
4280                      KP = IQ - 1
4290                      WRITE(6,923) F,L

```

```

4300          WRITE(6,955)KK,KP,CONSOL,S,CONST,DENSOL,TIEMPO(1),TOTAL(1)
4310          WRITE(6,922) (NF1(1,K), K = L, KK)
4320          WRITE(6,942) (DENS(1,K), K = L, KK)
4330          WRITE(6,985) (DENS(K), K = L, KK)
4340 173      FORMAT(1H1, '///', 22X, 'UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE M
4350          BEXICO', '///', 25X, 'FACULTAD DE QUIMICA', '///', 33X, 'CINETICA DE COAGULAC
4360          ION')
4370 11      FORMAT('CLASE', 2X, 14)
4380 101     FORMAT('TIPTOT', 3X, 5E12.6)
4390 270     FORMAT('I', 3X, 14)
4400 271     FORMAT('DENSIA', 3X, 5E12.6)
4410 272     FORMAT('DENSIO-1', 3X, 5E12.6)
4420 273     FORMAT('NOTPIQ', 3X, E12.6)
4430 274     FORMAT('TIEMPO', 3X, E12.6)
4440 276     FORMAT('XAPP', 3X, 5E12.6)
4450 278     FORMAT('CUMNF3', 3X, 5E12.6)
4460 281     FORMAT('L', 3X, 14)
4470 902     FORMAT('TAMA', 3X, 5E12.6)
4480 222     FORMAT('VOLU', 3X, 5E12.6)
4490 202     FORMAT('PORO', 3X, 5E12.6)
4500 302     FORMAT('CVD', 3X, 5E12.6)
4510 402     FORMAT('CVCC', 3X, 5E12.6)
4520 903     FORMAT('FNFI', 3X, 5E12.6)
4530 503     FORMAT('NOTP', 3X, E12.6)
4540 919     FORMAT('CLASE', 2X, 13, 'RCTE', 12, 'E12.6', 'CONSOL', 12, 'E12.6',
4550          'ESEX1', 12, 'E12.6', 'CONTE', 12, 'E12.6)
4560 920     FORMAT('RHOSO', 12, 'E12.6', 'CACMU', 14, 'TIMAX', 12, 'E12.6',
4570          'VISC', 12, 'E12.6', 'TEMP', 12, 'E12.6)
4580 910     FORMAT('///', 5X, '*** NUEVA DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULAS
4590          & ***', '///', 5X, 'IT =', 14, 4X, 'F =', 12, 'E12.6E2', '///', 5X, 'CONTADOR DE
4600          & CALCULO =', 14)
4610 913     FORMAT('///', 3X, 'K', 4X, 'DP', 9X, 'XAPP', 7X,
4620          '& NF1', 4X, 'CUMNF1', 6X, 'DENSIDAD', 3X, 'DENS. REL.',
4630          '& 4X, 'NF3CIN', 4X, 'CUMNF3')
4640 914     FORMAT('///', 3X, 12, 8E12.6E2)
4650 915     FORMAT('///', 5X, 'FRACCION TOTAL NO CORREGIDA =', 12, 'E12.6E2,
4660          '& '///', 5X, 'NUM. INICIAL DE PARTICULAS =', 12, 'E12.6E2', '///', 5X, 'NUM. TOTAL
4670          '& =', 12, 'E12.6E2', '///', 5X, 'TIEMPO =', 12, 'E12.6E2, 4X, 'SEG')
4680 955     FORMAT('///', 8X, 'KK =', 14, 5X, 'KP =', 14, 5X, 'CONSOL =',
4690          'E12.6E2, 5X, 'S =', 12, 'E12.6E2', '///', 'CONST =', 12, 'E12.6E2, 5X,
4700          '& DENSOL =', 12, 'E12.6E2, 5X, 'TIEMPO DE COAGULACION =', 12, 'E12.6E2, 5X,
4710          '& SEG =', 12, 'E12.6E2, 5X, 'NO. DE PARTICULAS/CM3 =', 12, 'E12.6E2, 4X,
4720          '& @ T = 0')
4730 922     FORMAT('///', 5X, 'FRACCION DE PARTICULAS DE LA CLASE K AL
4740          & CANZADA EN EL TIEMPO TOTAL DE COAGULACION', '///', 5X, 5E12.6E2)
4750 923     FORMAT(3X, E12.6E2, 13)
4760 930     FORMAT(2X, 5E12.6E2)
4770 931     FORMAT(3X, E12.6E2)
4780 942     FORMAT('///', 5X, 'DISTRIBUCION DE VALORES DE DENSIDAD
4790          & PARA CADA CLASE AL TIEMPO TOTAL DE COAGULACION', '///', 5X,
4800          'E12.6E2)
4810 988     FORMAT('///', 5X, 'DISTRIBUCION DE VALORES DE DENSIDAD PARA
4820          & CADA CLASE K PARA EL INTERVALO DE TIEMPO PREVIO AL TIEMPO TOTAL
4830          & DE COAGULACION', '///', 5X, 5E12.6E2)
4840          STOP
4850          END

```


APENDICE A3

**RESULTADOS DEL EXPERIMENTO
REALIZADO PARA LA
COAGULACION DE POLIESTIRENO**

RESULTADOS DEL EXPERIMENTO REALIZADO PARA LA COAGULACION DE
POLIESTIRENO.

DR. ALEJANDRO MALUPODE CARUANTES. ID. REGISTO. S.A.

TABLA A3-1

(a)	
DATOS EXPERIMENTALES DE LA COAGULACION DE POLIESTIRENO	
Conc. de Polímero:	2.91E-6 g/cc
Fuerza Iónica de HCl:	0.0194M
Temperatura:	298 °K
Vel. de agitación:	43 rpm (b)

Notas:

- (a) El dispositivo de medición de tamaño de partículas fue el BI-90 particle sizer de Brookhaven corporation.
- (b) Esta velocidad de agitación del sistema implica un gradiente de velocidad de corte, $G = 3.811 \text{ s}^{-1}$, de acuerdo a lo indicado en la sección 6.3.2.).

Las restricciones geométricas del recipiente utilizado para la coagulación de Poliestireno se mostraron en la Fig. 6-2. En dicho recipiente se tienen dimensiones perfectamente controladas para: el impulsor (que promueve la agitación del sistema), la altura del líquido dispersante contenido en el recipiente y el ancho del recipiente. Ello fue necesario para poder modelar un sistema coagulante sometido a flujo del fluido.

Cabe indicar que, la concentración de sólidos utilizada en el experimento está en el rango de concentración de polímero que produce un número inicial de partículas dispersas por cm^3 que se reporta en estudios cinéticos de coagulación.

TABLA A3-2

**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CINETICA DE COAGULACION PARA
POLIESTIRENO COMERCIAL, DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE
PARTICULAS**

	FRACCION DE PARTICULAS MAS FINAS					
	10	25	50	75	90	
TIEMPO / DESV. EST. GEOM. /	dp, (nm)					
t = 0 min.	1.5	104	135	181	242	314
t = 10 min.	1.4	121	152	195	252	314
t = 20 min.	1.5	122	156	206	272	349
t = 40 min.	1.4	144	180	230	395	368
t = 60 min.	1.4	148	185	236	301	375
t = 150 min.	1.4	197	241	302	377	461
t = 260 min.	1.5	181	231	304	399	511
t = 300 min.	1.6	148	199	277	384	516
t = 330 min.	1.6	186	224	330	446	586
t = 360 min.	1.6	185	248	343	474	636
t = 390 min.	1.6	193	262	366	513	695
t = 405 min.	1.7	173	238	339	481	661
t = 420 min.	1.6	191	259	363	509	690
t = 450 min.	1.7	220	300	422	594	808