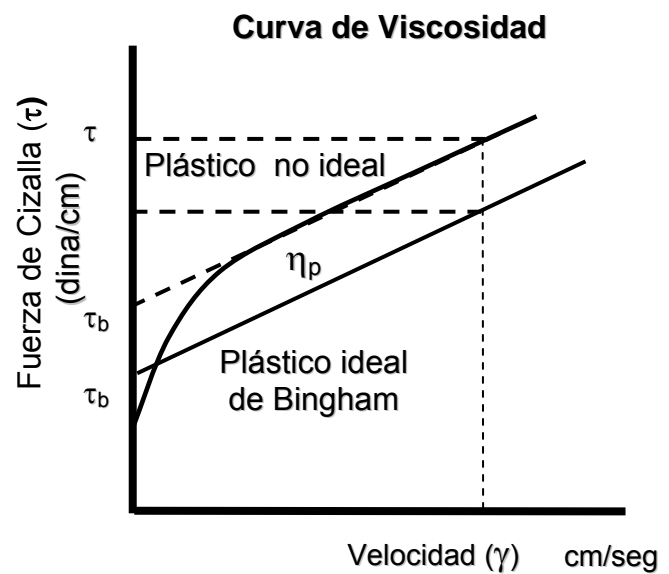
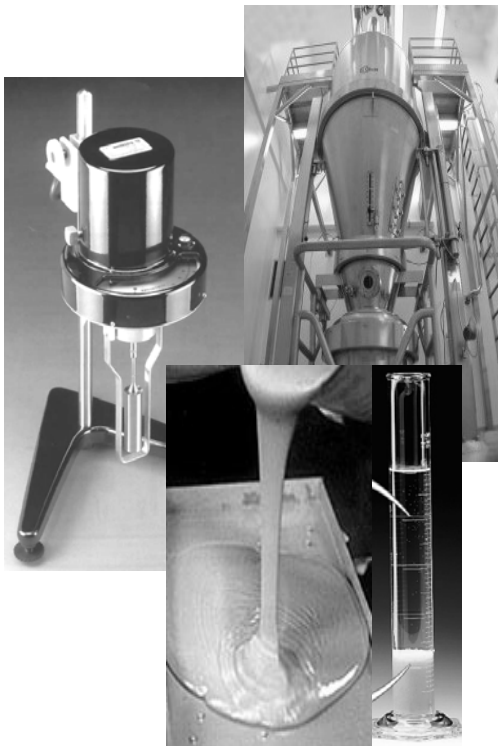


**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE FARMACIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA FARMACEUTICA
TECNOLOGIA FARMACEUTICA II
RÉGIMEN ANUAL**

**SISTEMAS HETEROGENEOS:
REOLOGÍA**



Prof. Robert S. García C.

OCTUBRE, 2010

ÍNDICE DE CONTENIDO**Pág.**

<i>Índice de Contenido</i>	2
<i>Contenido programático</i>	3
<i>Objetivos.</i>	3
<i>Bibliografía recomendada</i>	3
SISTEMAS HETEROGÉNEOS: REOLOGÍA	5
<i>Definición y Justificación.</i>	6
<i>Importancia de su estudio en el campo de Tecnología Farmacéutica.</i>	6
<i>Viscosidad.</i>	7
<i>Tipos de Viscosidad.</i>	7
<i>Tipos de flujo de los materiales según su comportamiento reológico.</i>	9
<i>Líquidos Newtonianos.</i>	10
<i>Fluido Newtoniano.</i>	10
<i>Fluidos No Newtoniano.</i>	13
<i>Comportamiento Plástico Bingham.</i>	13
<i>Comportamiento Pseudoplástico.</i>	15
<i>Comportamiento Dilatante.</i>	17
<i>Comportamiento Tiempo Dependiente.</i>	18
<i>Aspectos Importantes a Considerar Durante las Realizar Mediciones Reológicas.</i>	22
<i>Viscoelasticidad.</i>	23
<i>Viscosímetros para Líquidos Y Semisólidos.</i>	26
<i>Viscosímetros capilares.</i>	26
<i>Viscosímetros de caída de esferas o de aguja.</i>	27
<i>Viscosímetros rotativos.</i>	28
<i>Viscosímetros de Cilindros Coaxiales.</i>	29
<i>Viscosímetro Sincroeléctrico de Aguja (Brookfield).</i>	31
<i>Viscosímetros de Cono y Placa.</i>	32
<i>Penetrómetros.</i>	33
<i>Reómetros.</i>	33
<i>Características Reológicas Ideales de las Suspensiones, Emulsiones Y Sistemas Plásticos</i>	34
<i>Aplicaciones de la reología.</i>	38

TEMA Nº 3. SISTEMAS HETEROGÉNEOS: REOLOGIA

CONTENIDO PROGRAMÁTICO: Reología: concepto e importancia. Viscosidad: definición e importancia de su determinación en los sistemas dispersos de uso farmacéutico. Reograma: concepto. Reogramas para cada tipo de flujo. Tipos de flujo característicos de los sistemas dispersos, definidos en función de su comportamiento reológico. Fluidos newtonianos, no newtonianos: plásticos, pseudoplásticos, dilatantes, con o sin tixotropía. Características de cada reograma, materiales que los presentan, ecuaciones para el cálculo de la viscosidad o los índices respectivos. Características reológicas "ideales" de coloides, suspensiones, emulsiones, semisólidos, sistemas plásticos de uso farmacéutico. Instrumentos utilizados para determinar el comportamiento reológico de los sistemas. Determinación experimental de la reología de sistemas dispersos líquidos heterogéneos y semisólidos. Aplicaciones de la reología a nivel farmacéutico y cosmético. Problemas.

DURACION: 4 horas

Objetivo general: Estudiar la reología como una propiedad de los sistemas heterogéneos, su aplicabilidad e importancia.

Objetivos específicos: al finalizar el estudio de este tema el estudiante estará en capacidad de:

- Definir la reología como ciencia que estudia el comportamiento de los fluidos.
- Justificar la reología como ciencia que estudia el comportamiento de los fluidos.
- Clasificar el flujo de los materiales según su comportamiento reológico.
- Caracterizar cada tipo de flujo según su reograma.
- Establecer diferencias entre los tipos de flujo: plástico, pseudoplástico y dilatante.
- Establecer diferencias entre los instrumentos utilizados, para determinar el comportamiento reológico de los sistemas heterogéneos y homogéneos.
- Explicar con ejemplos la aplicabilidad de la reología en la elaboración de productos farmacéuticos y cosméticos.

Bibliografía recomendada.

1. Vila, J. (2001), Tecnología Farmacéutica. Editorial Síntesis. Madrid. España. Cap.: 4.
2. Attias de G., Doris. (1992), Emulsiones. Consideraciones Fundamentales. Impresiones Servicios gráficos. Facultad de Farmacia. 1992.
3. Martin, A. (1993), Physical Pharmacy. Fourth Edition. Lea & Febiger. USA. Cap.: 18.

4. Remington. (1995), Farmacia. Editorial Médica Panamericana. Tomo I. Cap.: 22
5. Helman J. (1982), Farmacotecnia, Teoría y Práctica. . Tomo II. Cap.: 15
6. Lieberman H., Rieger M., Banker.: Pharmaceutical Dosage Forms, Disperse Systems. Marcel Dekker, Volumen 1. Cap 5.
7. Pinilla. Anexo 1: Introducción a la reología. Disponible en URL: http://www.unizar.es/dctmf/jblasco/pfc_reologia/anexo1.doc (Fecha consulta: 15/06/2008).
8. De Notta, H. Introducción a la reología. 2006. Disponible en URL: <http://www1.universia.net/CatalogaXXI/pub/ir.asp?IdURL=127161&IDC=10010&IDP=C&IDI=1>. (Consultado el 10/06/2008).
9. Biblioteca Digital de la Universidad de Chile. Sistemas de servicios de información y Bibliotecas. SISIB. Disponible en URL: http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/ap-fisquim-farm14/c21.html. (Consultado el 25/06/2008).

SISTEMAS HETEROGÉNEOS: REOLOGÍA.

DEFINICIÓN Y JUSTIFICACIÓN.

La reología es la ciencia que estudia como es la deformación de un cuerpo sometido a esfuerzos externos. En otras palabras la reología se encarga de estudiar cómo se deforma y fluye la materia cuando se le somete a una presión. Esta puede ser una tensión, una compresión o una fuerza de cizalla. Aunque en general los sistemas dispersos y coloidales se comportan de forma muy similar a los líquidos cuando son sometidos a una tensión o una compresión, su comportamiento es, en cambio, muy diferente cuando se les aplica fuerzas de cizalla.

Los sólidos ideales, en general, se deforman cuando se les aplican tensiones y recuperan completamente su forma original cuando éstas cesan. Esa capacidad de recuperar su forma se denomina elasticidad. De manera similar, los líquidos pueden ser comprimidos hasta volúmenes bastante pequeños pero recuperan su volumen original cuando se elimina la presión. De esta manera, la línea divisoria entre sólidos y líquidos no está muy bien definida. De igual manera, algunos sistemas que se comportan como sólidos elásticos (cuando se les somete a pequeñas tensiones y/o tensiones moderadas de corta duración), sufren deformación permanente (como los líquidos muy viscosos), si las tensiones son mayores y/o se aplican por periodos más prolongados de tiempo.

Para realizar el estudio del comportamiento reológico de los líquidos es conveniente imaginarse al líquido contenido entre dos placas paralelas muy grandes, dividido en una pila de capas paralelas muy delgadas, (parecidas a un mazo de cartas), como se muestra en la figura 1. Si se aplica una fuerza externa (empujando o tirando de la placa superior) con una fuerza constante denominada "F", se puede observar que la porción inferior del material se mantiene estacionaria, mientras que la superior es empujada en la dirección "X" en un área "A". Las velocidades de las capas líquidas están representadas en la figura y cuya longitud mide la magnitud de las velocidades y apuntan en la dirección del flujo. La capa líquida superior, en contacto con la placa que se desliza, se adhiere a ella y se mueve a la misma velocidad que la placa. La segunda capa adyacente a la capa superior, es arrastrada por fricción, pero su velocidad está algo reducida por la resistencia de las capas que se encuentran por debajo de ella. De esta manera, cada capa es empujada hacia delante por la capa que se mueve por encima de cada una pero es frenada por la capa que se encuentra por debajo sobre la cual se mueve y a la cual arrastra. Cuanto mas lejos se encuentre las capas líquidas de la placa que se desplaza, menor es su velocidad. La placa inferior se adhiere a la placa estacionaria y tiene la menor velocidad. De esta manera, la velocidad de las capas líquidas aumenta en la dirección "X" perpendicular a la dirección del flujo "Y". Esta fuerza aplicada por unidad de área es lo que se llama "fuerza de cizalla", y causará una deformación " γ " en el material.

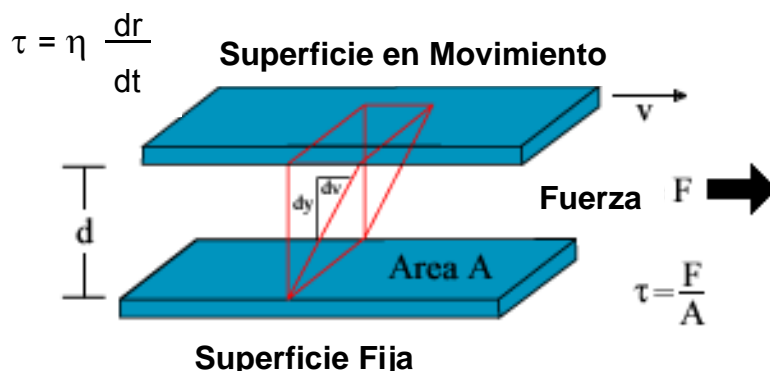


Figura 1. La aplicación de una fuerza de cizalla “ τ ” (F/A) produce una tensión “ γ ” (tangente α).

La viscosidad de un fluido está directamente relacionada con la interacción entre las moléculas que la conforman. Un sólido es incapaz de fluir, ya que la interacción entre las moléculas que lo componen es muy fuerte; por el contrario un gas, fluye rápida y fácilmente, en el espacio donde se encuentre almacenado, debido a que la interacción entre las moléculas que lo conforman es prácticamente inexistente o despreciable. Los líquidos, comparativamente hablando, se ubican en una situación intermedia. Adicionalmente a las interacciones existentes entre las partículas y el medio de dispersión, el comportamiento reológico de un sistema disperso, va a depender de la viscosidad, propiamente dicha, del medio de dispersión, la concentración de la fase dispersa, y la forma y el tamaño de las partículas. El estudio de la reología de un sistema disperso proporciona información sobre su estructura interna. Es por ello que al modificar su estructura, se puede esperar cambios en las propiedades de flujo y de esta manera satisfacer los requisitos de calidad de una determinada formulación.

IMPORTANCIA Y APLICACIÓN DE LA REOLOGIA EN TECNOLOGÍA FARMACÉUTICA

- El estudio de la reología es importante antes, durante y posterior, a la fabricación de un determinado producto, debido a que con el conocimiento del comportamiento reológico de una sustancia:
 - Es posible realizar los ajustes correspondientes en una determinada técnica de manufactura (con la utilización de molinos y/o bombas coloidales, en la preparación de ungüentos sobre placas o molinos de rodillos), con el objeto de cumplir los estándares de fabricación del producto.
 - Se emplea, para evaluar la calidad de los productos terminados además de predecir la estabilidad física de las formulaciones y preparaciones (suspensiones, emulsiones, geles, pastas, dispersiones y/o polímeros, etc.) en el tiempo.

- Proporciona información importante en el momento de realizar la selección del material de envase primario del producto, esto con el objeto de garantizar su estabilidad en dicho envase y garantizar que no ocurrirán derrames del producto durante su transporte.
- También el conocimiento de la reología es utilizado, para evaluar aceptación por parte de paciente (publico) de las características propias de la formulación (adherencia a la piel a través de estudios de mercadeo).

VISCOSIDAD

La viscosidad es la propiedad de un fluido que tiende a oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza. Algunos autores señalan que la viscosidad se puede definir como una medida de la resistencia de un fluido a la deformación. Dicho concepto se encuentra reflejado en la Ley de Newton (ecuación 1), que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

$$\tau = \eta \frac{dr}{dt} \qquad \tau = \eta \gamma \qquad (1)$$

Donde: τ es el esfuerzo cortante (mPa), η es la viscosidad (mPa*seg.) y γ es la velocidad de deformación (seg^{-1}). Otras unidades en las cuales se puede expresar la viscosidad son los milipascales por segundo (mPa*seg.). Se debe tener en cuenta que:

$$1000 \text{ mPa} = 1 \text{ Pa}$$

Otra unidad utilizada para expresar el valor de la viscosidad es el Poise (P) o el centipoise (cp). La conversión de unidades entre los dos sistemas es:

$$\begin{aligned} 1 \text{ cp (centipoise)} &= 1 \text{ mPa*seg.} \\ 1 \text{ Poise} &= 1 \text{ g/cm*seg} \end{aligned}$$

La viscosidad o fricción interna es la resistencia al movimiento relativo de capas adyacentes de líquido. En el sistema CGS la viscosidad se define como la fuerza tangencial por unidad de superficie en dinas/cm² necesaria para mantener una diferencia de velocidad de 1 cm/seg entre dos capas paralelas de líquidos separadas por 1 cm. Su unidad es por lo tanto dinas.seg/cm². o g/cm.seg, denominada poise. Debido a que muchos líquidos comunes, incluyendo el agua tienen viscosidades del orden de 1/100 de poise, su viscosidad suele expresarse en centipoise. En el sistema SI la unidad de viscosidad es newton.seg/m² o Pascal.seg, que equivale a 10 poise.

TIPOS DE VISCOSIDAD

Existen tres tipos de viscosidad: la viscosidad dinámica, la viscosidad aparente y la viscosidad cinemática.

La viscosidad dinámica, descrita anteriormente, se denota con la letra “ η ”. Cuando se representa la curva de fluidez (esfuerzo cortante vs. velocidad de deformación) se define como la pendiente un punto de dicha curva (utilizada para determinar viscosidad en fluidos newtonianos). En cambio, la viscosidad aparente se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación. Este término es el que se utiliza al hablar de “viscosidad” en fluidos no newtonianos (Figura 2), para determinar gráficamente el valor de la viscosidad (pendiente) es necesario conocer dos puntos en la curva.

La viscosidad cinemática, denominada “ ν ” y está descrita en la Ley de Newton. Si se representa la curva de fluidez (fuerza de cizalla vs. velocidad de cizalla) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva, por ende para describir ésta viscosidad se debe indicar la velocidad de cizalla a la cual fue determinada. Las unidades más utilizadas de esta viscosidad son los centistokes (cst).

$$1 \text{ stoke} = 100 \text{ centistokes} = \text{cm}^2/\text{s}$$

Su ecuación es la siguiente:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \tag{2}$$

Siendo:

ν : Viscosidad cinemática.

η : Viscosidad dinámica.

ρ : Densidad del fluido.

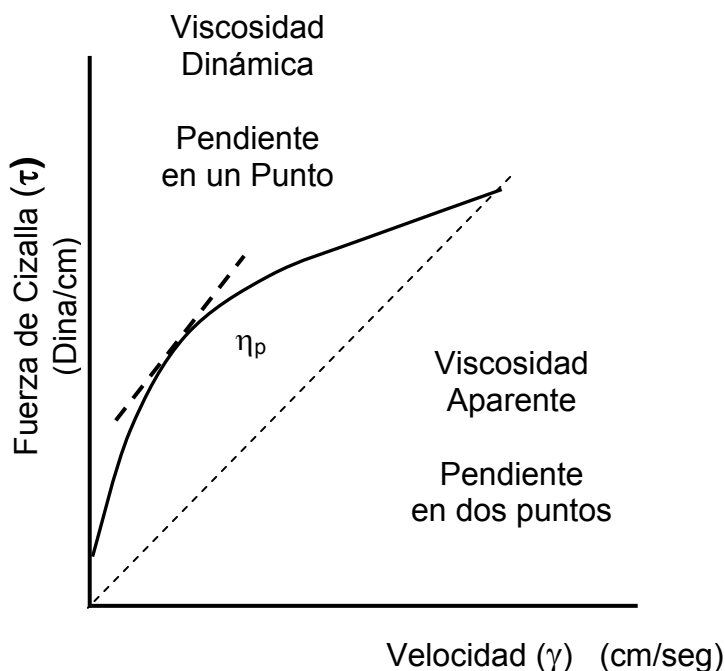


Figura 2: Curva de fluidez para representar la viscosidad dinámica y

Tipos de flujo de los materiales según su comportamiento reológico

De manera general existen 3 tipos de fluidos:

Newtonianos: existe proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, debido a que mantienen su viscosidad constante.

No Newtonianos: no hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, debido a que la viscosidad no se mantiene constante.

Viscoelásticos: se comportan como líquidos y sólidos, presentando propiedades de ambos.

Un esquema conciso de los tipos de fluidos existentes en Reología es el siguiente:



Líquidos Newtonianos

Cuando se aplica una fuerza sobre un fluido newtoniano, éste se deforma con una velocidad proporcional a la fuerza aplicada y fluye; cuando la fuerza cesa no recupera su forma inicial. Ello se debe a que la energía se habrá disipado como calor para vencer la fricción interna que se oponía al flujo. Se define un líquido ideal como aquel cuyo comportamiento es newtoniano. La fuerza tangencial, aplicada para producir una deformación en un líquido, recibe el nombre de fuerza cizalla mientras que el gradiente de velocidad que se establece en el líquido en dirección de la fuerza recibe el nombre de velocidad de cizalla.

Para comprender este planteamiento debemos recordar el ejemplo descrito en la Figura 1. En el cual se colocaba a un líquido entre dos placas, la placa inferior se encontraba fija mientras que la superior se empujaba con una velocidad “v” mediante la aplicación de una fuerza cizalla. Este movimiento generaba un movimiento de las capas intermedias las cuales se desplazaban con velocidades crecientes hasta la capa superior en contacto con el sólido que se mueve con la velocidad igual a la de éste. Así, entre ambas capas, inferior y superior, la velocidad se transforma gradualmente de “0” a “v”, generando un gradiente de velocidad que es lo que se denomina “velocidad de cizalla”. La constante de proporcionalidad entre la fuerza de cizalla y la velocidad de cizalla es la viscosidad del líquido, que en el caso de líquidos newtonianos permanecerá constante.

Fluido Newtoniano

Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre la fuerza de cizalla (esfuerzo cortante) y la velocidad de cizalla (velocidad de deformación). Si por ejemplo se triplica la fuerza cizalla, la velocidad de cizalla se va a triplicar también. Esto se debe a que el término “ η ” (viscosidad) es constante para éste tipo de fluidos y no se modifica con el esfuerzo cortante aplicado. Hay que tener en cuenta también, que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura, como de la presión a la que se encuentre. Newton observó que la tensión de deslizamiento, “ τ ”, o fuerza “F” dividida entre el área “A” de la placa, es directamente proporcional a la velocidad de deslizamiento o gradiente de velocidad. La constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de viscosidad, y se denota con la letra “ η ” (ecuación 1).

$$\tau = \eta \gamma \quad (1)$$

Donde “ τ ”, es la fuerza cizalla aplicada, “ η ”, la viscosidad, y “ γ ” es la velocidad de cizalla. El valor inverso de la viscosidad ($1/\eta$) se le conoce también como fluidez (Φ).

Si se realiza una representación gráfica, de los valores de fuerza de cizalla vs. velocidad de cizalla, obtenidos en el ejemplo planteado anteriormente, en el cual un líquido newtoniano está confinado entre dos placas (una fija y otra en movimiento) se debería obtener una línea recta, de pendiente positiva la cual parte del origen, el valor de dicha pendiente representa la

viscosidad del sistema. Si por el contrario, cuando se realiza dicha representación no se obtiene una línea recta, se dice que se esta en presencia de un fluido que no presenta viscosidad constante y según la forma que se observe en dicha representación se podrán distinguir diferentes tipos de comportamientos reológicos: plásticos, pseudoplásticos y dilatantes (véase mas adelante), Figura 3.

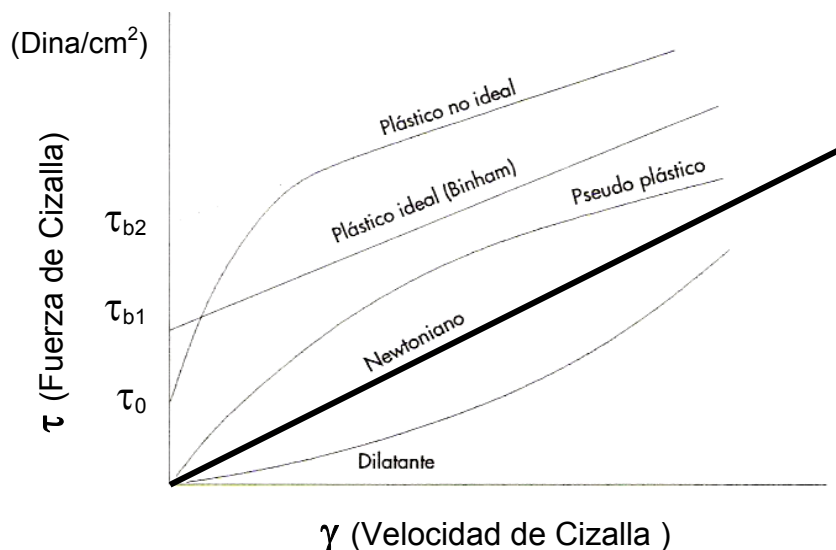


Figura 3. Reograma correspondientes a flujos newtonianos y no newtonianos. La forma de los reogramas se modifica según se utilice una u otra presentación.

“ τ ” representa el valor de la fuerza de ruptura para los diferentes casos (τ_0 , τ_{b1} , τ_{b2}).

La viscosidad de los líquidos simples, es decir los líquidos puros consistentes en pequeñas moléculas y soluciones en las que el soluto y el solvente son moléculas pequeñas, dependen solamente de su composición, temperatura y presión. Aumenta lentamente con los aumentos de presión y rápidamente con los descensos de la temperatura. Los líquidos simples siguen la ley de Newton (descrita anteriormente) de proporcionalidad directa entre la fuerza de cizalla y la velocidad de cizalla de manera que su viscosidad no depende de ninguna de las dos.

Las curvas de flujo de los líquidos newtonianos, como la de la Figura 4, se representan con líneas rectas que pasan por el origen. La viscosidad es el valor de la pendiente de dicha recta o la tangente del ángulo que se forma con el eje horizontal. Dicha pendiente tendrá un valor positivo y el cual se mantiene constante. De los dos líquidos que se muestran en la figura 4, el líquido “A” tiene mayor viscosidad que el líquido “B” debido a que $\alpha > \beta$, de tal forma que $\eta_A = \tan \alpha > \eta_B = \tan \beta$; $\eta_A = \tau_2/\gamma_2 = \tau_1/\gamma_1$ y $\eta_B = \tau_1/\gamma_3 = \tau_3/\gamma_2$. Una tensión de deslizamiento determinada, τ_1 , produce una mayor velocidad de deslizamiento, γ_3 , en el líquido más fluido “B” que γ_1 en el líquido más viscoso “A”. Alternativamente, para producir una determinada velocidad de deslizamiento, γ_2 , en los dos líquidos, se requiere una mayor

fuerza de cizalla, τ_2 , para el líquido más viscoso “A” que τ_3 para el líquido más fluido “B”. La pendiente de esta curva representa la viscosidad y la fluidez es la recíproca de la pendiente.

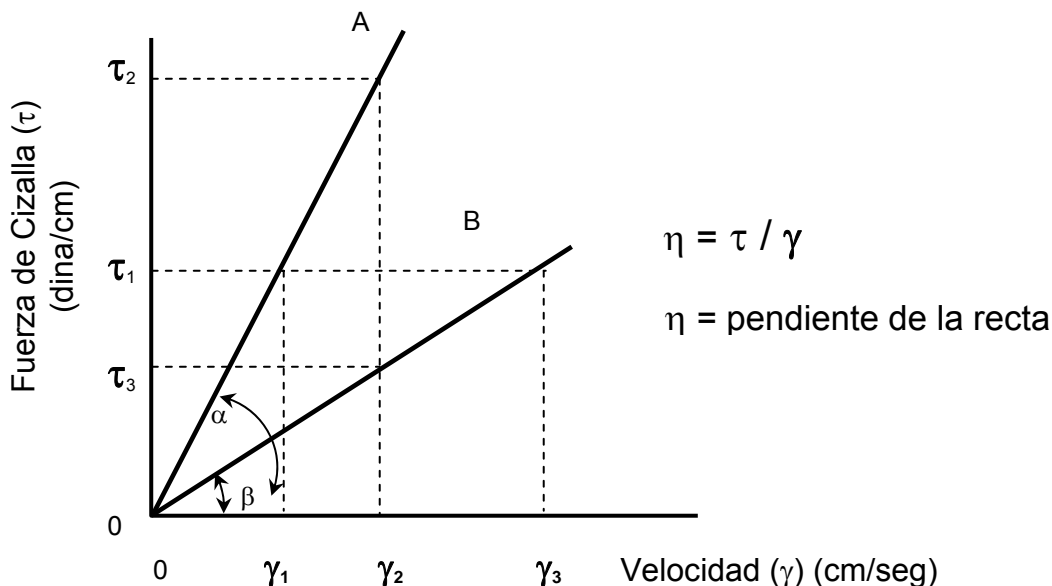


Figura 4: Curva de flujo de dos líquidos newtonianos.

También se puede observar que en la curva de viscosidad el valor de la misma permanece constante para cualquier velocidad de deformación aplicada, (Figura 5)

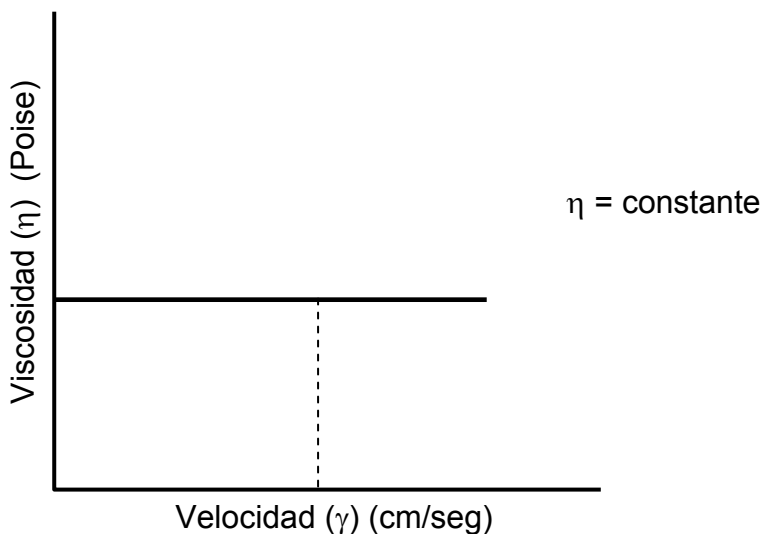


Figura 5: Curva de viscosidad. En un Flujo newtoniano la viscosidad permanece constante a diferentes velocidades de cizalla

Fluidos No Newtoniano

La mayoría de las formulaciones líquidas o semisólidas no cumplen con la ley de Newton, en otras palabras, se comportan como fluidos no newtonianos. Este comportamiento se debe a que son sistemas dispersos y coloidales, tipo geles o suspensiones tipo emulsión. Estas características son las que traen como resultado que estas sustancias al fluir no cumplan con la ley de Newton y por tal razón su viscosidad no permanezca constante, (varia con la velocidad de cizalla aplicada). Aunque, estrictamente, siempre se puede considerar la viscosidad como la proporción entre la fuerza de cizalla y la velocidad de cizalla, lo más habitual es hablar de una viscosidad diferencial " $d\tau/d\dot{\gamma}$ " y considerarla como la pendiente de la tangente de la curva que se obtiene al representar la fuerza de cizalla frente a la velocidad de cizalla en un punto dado.

Existen varios tipos de comportamiento no newtoniano el tipo de comportamiento se fundamenta en el tipo de desviación que presenta con respecto a la ley de Newton. Para describir estos tipos de comportamiento no newtoniano se utilizan reogramas. Los reogramas son representaciones gráficas las cuales describen el tipo de flujo de una sustancia bajo determinadas condiciones (velocidad de cizalla y fuerza de cizalla), descritos anteriormente.

- **Comportamiento Plástico Bingham**

Este tipo de flujo se observa en aquellos materiales que se comportan como un sólido (elástico), es decir no fluyen, a fuerzas de cizalla menores de cierto valor umbral, denominado "valor de ruptura Bingham" (en honor al científico que describió su comportamiento). En el momento en que se aplica una fuerza de cizalla superior a dicho valor umbral, el material fluye y su comportamiento es similar al de un fluido newtoniano. Para caracterizarlos se utilizan dos parámetros, la viscosidad plástica " η_p ", (obtenidas de la pendiente de la línea recta), y el valor de ruptura (que se obtiene extrapolando esta porción recta al eje donde se representa la fuerza de cizalla), véase la figura 6. Para estudiar su comportamiento se utiliza la expresión siguiente (ecuación 3):

$$\tau = \tau_b + \eta_p \dot{\gamma} \quad (3)$$

Donde " τ " y " τ_b " son la fuerza de cizalla aplicada y el valor de ruptura, respectivamente, y " $\dot{\gamma}$ ", la velocidad de cizalla.

Cuando se realiza la representación gráfica de una sustancia que posee un flujo plástico se observa que la curva no parte del origen (como en el caso de los fluidos newtonianos). En este caso se observa que al inicio de la curva existe cierta curvatura (a medida que aumenta la velocidad de cizalla y la fuerza de cizalla) hasta que se llega a cierto punto o valor umbral en el cual la curva se transforma en una recta de pendiente positiva. Si se proyecta la porción recta sobre el eje de las abscisas, que corta en un punto se denomina valor umbral, este valor surge (o es consecuencia) de la existencia de flóculos, en forma de malla, que se rompen cuando el líquido comienza a fluir (Figura 6). También se ha sugerido, que este comportamiento puede ser consecuencia de la gran interacción existente entre las partículas

suspendidas en su interior, las cuales están formando una capa llamada de solvatación. Están formados por dos fases, con una fase dispersa formada por sólidos y burbujas distribuidos en una fase continua. Esta condición nos indica que el material suele comenzar a fluir muy lentamente a fuerza de cizallas menores que el valor de ruptura el cual aumenta progresivamente y gradualmente (hasta convertirse en una línea recta).

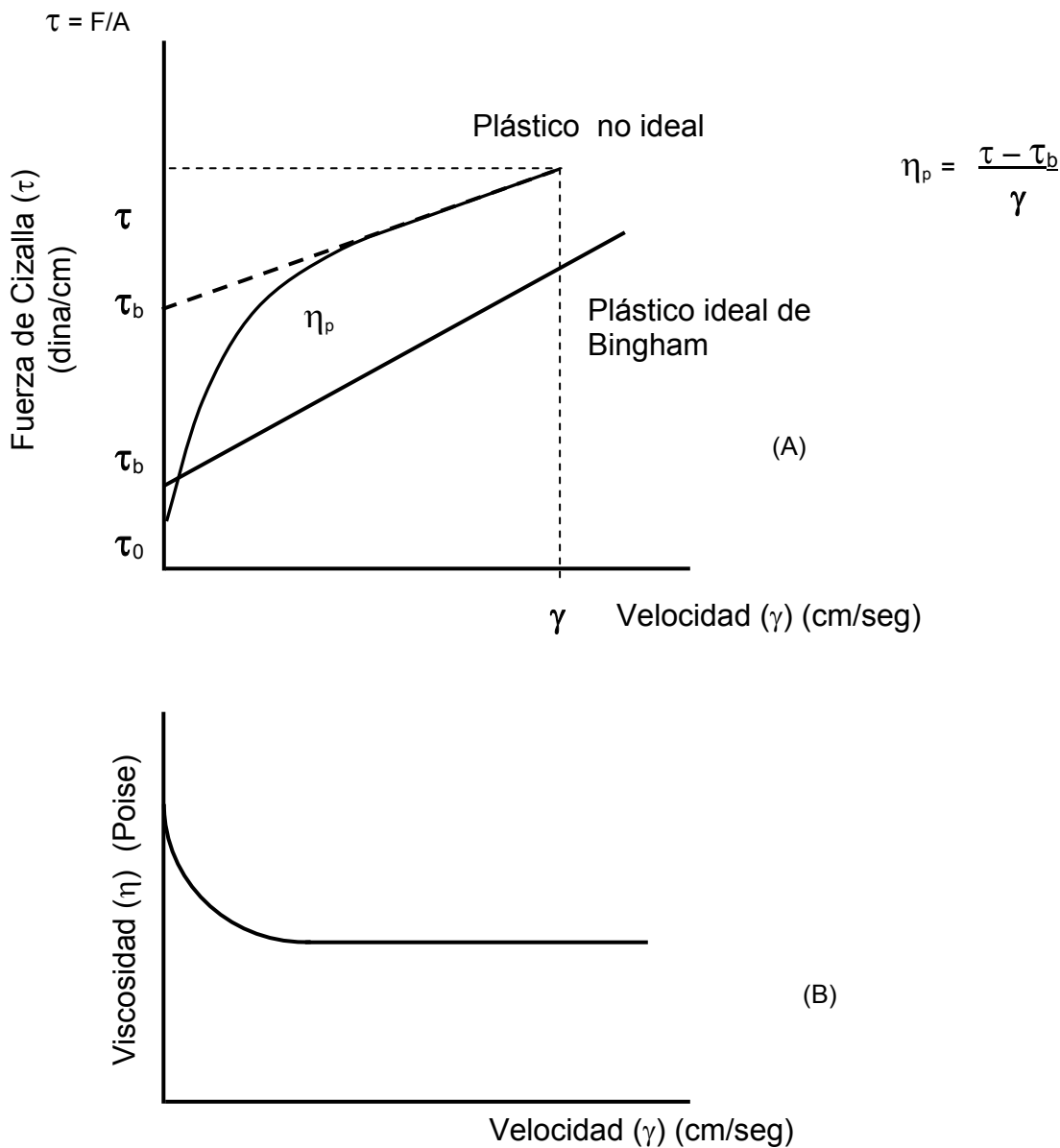


Figura 6: Comportamiento plástico. (A) Curva de flujo y (B) Curva de viscosidad.

Para entender el comportamiento de estos materiales es necesario tomar en consideración la estructura tridimensional de las moléculas que conforman a la sustancia ya que ésta debe ser lo suficientemente consistente como para impedir el flujo, hasta que se apliquen fuerzas de cizallas superiores a determinado valor. A partir de ese momento, la estructura se colapsa, de forma que el material fluye independiente de la velocidad de cizalla aplicada. En muchos casos, ésta ruptura estructural es lenta y progresiva, durante este proceso se observa una disminución en la viscosidad diferencial. A este proceso de ruptura progresiva corresponde la porción curva del reograma, tras esta porción curva, el flujo se comporta como un flujo newtoniano (descrito anteriormente). Es muy común observar este comportamiento plástico en las pinturas, preparados alimenticios, farmacéuticos y cosméticos. Las suspensiones floculadas suelen poseer flujos plásticos especialmente en el caso de partículas floculadas o si la fase dispersante es muy viscosa.

Para conocer y estudiar el comportamiento de estos materiales es necesario determinar el valor de ruptura. Por ejemplo, el ketchup tiene un valor de ruptura considerado medio (50-500 dinas/cm²) y una viscosidad plástica baja (1 – 5 Ps), algunas cremas y ungüentos suelen tener valores de rupturas elevados (1.000 – 10.000 dinas/cm²) y viscosidades plásticas de medias a altas (5 – 50 Ps) ². El flujo plástico se presenta en algunas suspensiones concentradas como por ejemplo; en las de óxido de zinc en aceite mineral. Esto puede deberse al contacto de las partículas con un sistema floculado, en el que estas se mantendrían unidas por las débiles fuerzas de Van der Waals, o fuerzas de floculación.

- **Comportamiento Pseudoplástico**

Este tipo de fluidos se caracterizan por presentar una disminución en su viscosidad con el aumento de la velocidad de deformación. Como se ha visto, los materiales para los cuales no existe valor de ruptura (o es tan bajo que no se observa) fluyen en cuanto se le aplica una fuerza. También se conoce que el punto de ruptura es el resultado de la destrucción de la estructura interna estática de un material. En algunos casos, cuando se aplican fuerzas mayores al valor de ruptura, se provoca una continua degeneración de la estructura del material, lo que conlleva una reducción continua del valor de la viscosidad. Este fenómeno se denomina "aclaramiento por cizalla" e indica que la estructura interna es demasiado frágil como para soportar las fuerzas aplicadas, por lo que se desintegra progresivamente al aumentar las mismas.

Cuando se realiza la representación gráfica de una sustancia que posee un flujo pseudoplástico no se observa una recta a partir del punto de ruptura, sino una curva (convexa). Si a dicha curva se le determina la tangente en diferentes puntos se observa que el valor de las pendientes disminuye progresivamente. Este tipo de comportamiento reológico se observa en polímeros en solución o en dispersiones de gomas, a elevada concentración. Este modelo se basa en que a velocidades de cizalla muy altas y muy bajas se suele observar cierta linealidad, con lo cual se puede definir una viscosidad cero (η_0) y una viscosidad infinita (η_∞), entre las cuales se sitúa la viscosidad aparente (η) a velocidades de cizallas intermedias. Adicionalmente si calculamos un valor de viscosidad aparente a alta velocidad y otro a baja velocidad, podemos relacionar ambos y obtener el *Índice de Pseudoplasticidad*. Éste índice nos indica el grado de pseudoplasticidad que presenta el

sistema en estudio; su valor debe ser mayor a 1 para indicar que el fluido es, en efecto, pseudoplástico (Figura 7).

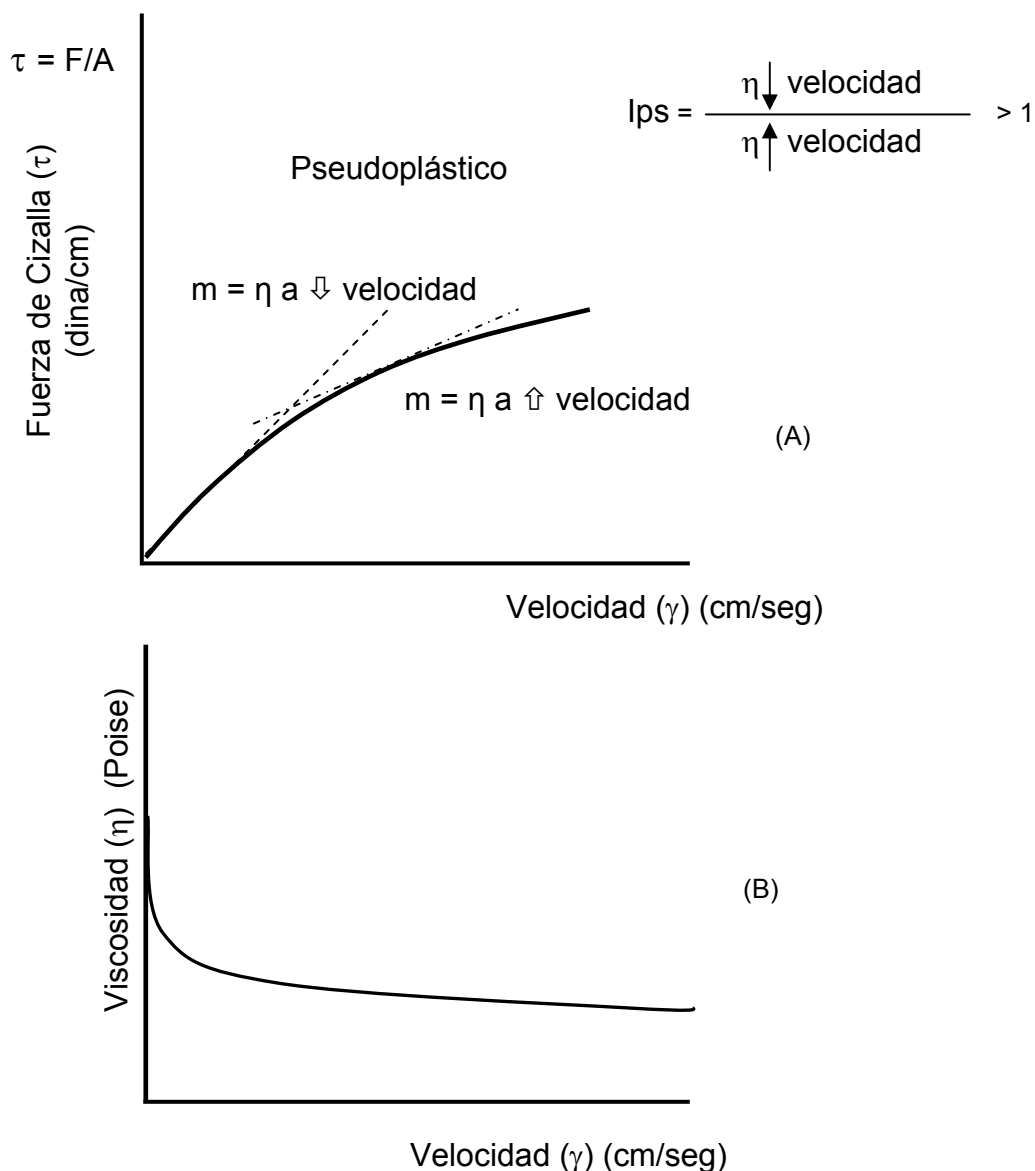


Figura 7: Comportamiento pseudoplástico. (A) Curva de flujo y (B) Curva de viscosidad.

Muchas soluciones de agentes viscosantes empleados en las emulsiones, presentan flujo pseudoplástico, entre ellos la gelatina, la carboximetilcelulosa, la goma tragacanto, así como otros mucílagos y gomas solubles en agua. Estas sustancias están constituidas por moléculas de cadena larga o tienen estructuras complejas, que se encuentran desordenadas y enredadas en el estado de reposo, pero que a medida que se aplica sobre ella una fuerza, se van alineando en dirección del sentido de dicha fuerza y van presentando menor

resistencia a fluir. Estos cuerpos disminuyen su viscosidad bajo agitación, por ello, en inglés a este fenómeno se le denomina Shear thinning, adelgazamiento, fluidificación bajo efectos de una fuerza tangencial. La mejor manera de expresar el comportamiento reológico de una sustancia que presente características pseudoplásticas, es a través de un reograma completo.

Otros autores utilizan el denominado índice de pseudoplásticidad que corresponde a la relación de dos viscosidades, que se obtiene de los valores recíprocos de la inclinación de la curva en un gráfico, fuerza de cizalla vs. velocidad de cizalla, de rectas proyectadas desde dos puntos del reograma, los cuales corresponden a valores de baja velocidad de flujo, cerca del origen y a valores de alta velocidad de flujo, cuando la curva tiende a hacerse lineal. El índice de pseudoplásticidad quedará expresado entonces por la fórmula (ecuación 4):

$$\text{Índice de Pseudoplásticidad} = \frac{n/a \text{ baja velocidad de flujo}}{n/a \text{ alta velocidad de flujo}} \quad (4)$$

- **Comportamiento Dilatante**

El flujo dilatante es un fenómeno inverso al flujo pseudoplástico. Las sustancias que presentan este comportamiento aumentan su viscosidad cuando se agitan retornando a un estado de mayor fluidez cuando se dejan en reposo. Por eso, estos cuerpos se dice que se espesan con la agitación, lo que se denomina en inglés “shear thickening”, o espesamiento por efecto de la acción tangencial de una fuerza. Este comportamiento se observa en sistemas que poseen una concentración de partículas muy elevada en las cuales el líquido actúa como lubricante. Cuando la sustancia se encuentra en reposo, las partículas están bien empaquetadas y dejan unos pocos espacios vacíos entre ellas que están ocupados por el líquido. Un ejemplo que puede ilustrar lo antes planteado son las suspensiones formuladas con más de un 50% de polvos insolubles: cuando sedimenta una suspensión desfloculada, lo hace en forma compacta, ocupando un pequeño volumen. En estas circunstancias se necesita solo una pequeña cantidad de líquido para llenar los intersticios que dejan entre sí las partículas; quedando estas lubricadas y permitiendo de ese modo que la suspensión fluya. Cuando se agita el sedimento se expande de nuevo, ocupando un mayor volumen, aumenta el tamaño de los intersticios entre las partículas y el líquido se hace insuficiente para rellenarlos, de esta forma quedan partículas sin lubricar, las que en consecuencia presentan resistencia a fluir.

Sin embargo, cuando la sustancia se somete a bajas velocidades de cizalla el líquido es capaz de lubricar el movimiento. Si esto se realiza de una manera abrupta y rápida, estas pierden su distribución homogénea, se agrupan en unas zonas dejando grandes vacíos en otras. A estos espacios vacíos drena el líquido que, por lo tanto, ya no lubrica el movimiento de las partículas. El sistema se hace así cada vez más resistente al flujo, pudiendo llegar a reducirse hasta desaparecer totalmente. Sin embargo, este proceso es reversible y la sustancia vuelve a la condición original si se deja de aplicar la fuerza. En pocas palabras los

fluidos dilatantes son suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad.

Cuando se realiza la representación grafica de una sustancia que posee un flujo dilatante se observa una curva cóncava, que parte del origen, la cual no presenta una pendiente constante, en ella se observa como aumenta progresivamente la fuerza de cizalla con el aumento de la velocidad de cizalla. Como ya se menciono se pueden determinar las viscosidades aparentes a una alta y baja velocidad de agitación, a partir de líneas rectas tangentes a la curva, trazadas a dos velocidades de cizalla diferentes. Al relacionar ambas viscosidades obtenemos el *Índice de Dilatancia*, cuyo valor debe ser menor a 1 para indicar que el fluido, presenta comportamiento dilatante (Figura 8). En la Tecnología Farmacéutica, la dilatancia puede ocasionar problemas durante la obtención de dispersiones de elevada concentración de polvos insolubles (>50%). Por ejemplo, si al agitar un sistema a escala industrial se alcanza la zona en la que se presenta el fenómeno de dilatancia, la sustancia evidenciará un aumento considerable de la viscosidad, lo cual ocasionará un incremento en la energía necesaria realizar el proceso.

Comportamiento Tiempo Dependiente.

El comportamiento reológico estudiado hasta este momento, ha considerado a un flujo que no depende del tiempo de agitación (tiempo independiente), es decir, aquellos casos en que aunque la viscosidad varíe con la velocidad de cizalla, no se observa variación de la misma con una mayor o menor duración del tiempo durante el cual se aplica dicha fuerza. Con este planteamiento se esperaría obtener siempre el mismo valor de viscosidad para dicho fluido independientemente del tiempo que duren estos experimentos. Sin embargo, existe otro grupo de materiales cuyo comportamiento depende del tiempo durante el cual se someta a agitación (tiempo-dependiente). Son materiales cuya viscosidad depende no sólo de la velocidad de cizalla, sino también del tiempo que el material haya sido sometido a la misma.

En estas condiciones las unidades que fluyen (partículas o macromoléculas) requieren cierto tiempo para adaptarse a las nuevas condiciones; a medida que el tiempo de relajación es mayor, se encuentra una mayor evidencia de un comportamiento tiempo-dependiente. En otras palabras, la estructura del sistema, que es lo que determina la viscosidad, se altera a una velocidad observable durante el tiempo de medida. Análogamente, aunque un sistema sea reversible y pueda recuperar su estructura inicial una vez que se haya cesado de aplicar una fuerza, esta recuperación no será instantánea, sino que requerirá cierto tiempo. Estos cambios y rearrreglos a nivel estructural son los responsables que existan dos fenómenos: tixotropía y reopexia.

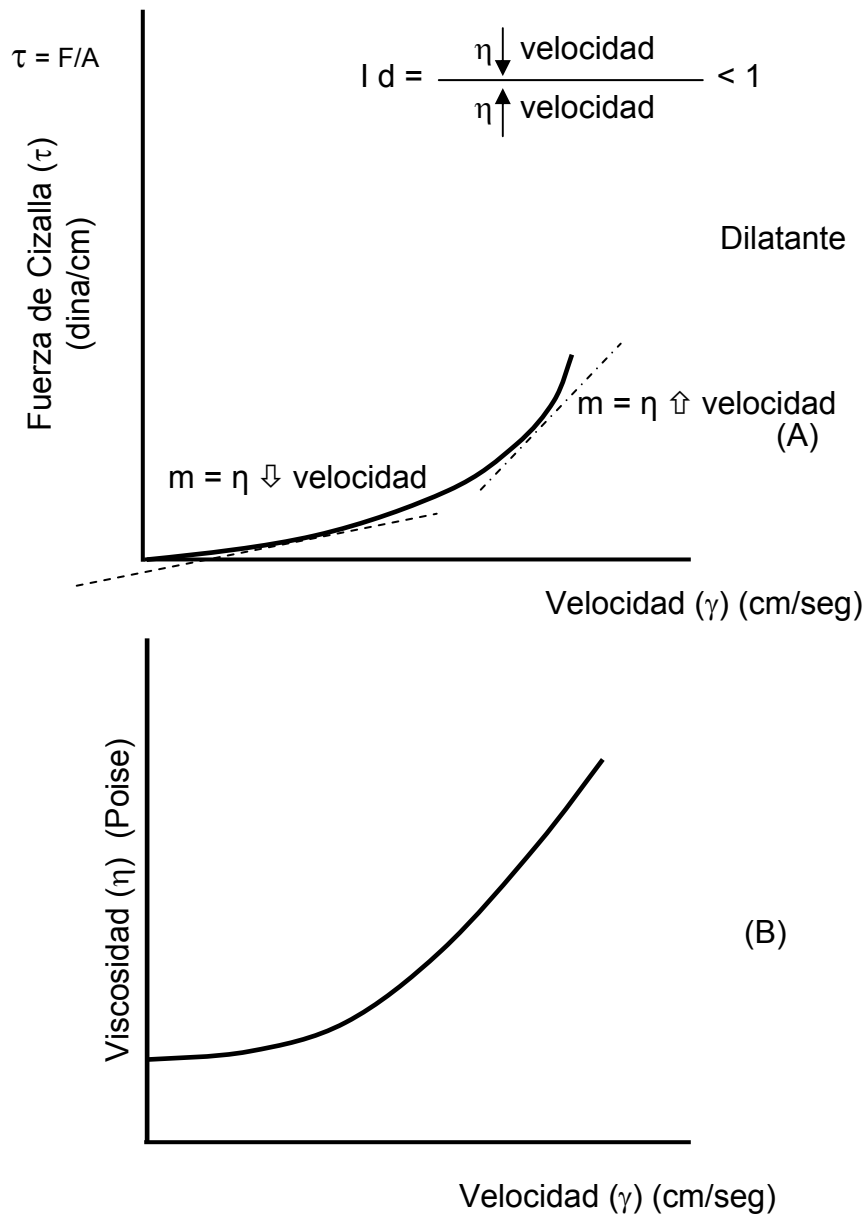


Figura 8: Comportamiento dilatante. (A) Curva de flujo y (B) Curva de viscosidad.

Los fluidos tixotrópicos, son aquellos en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, el cual recupera su estado inicial después de un reposo prolongado. Los fluidos que experimentan este fenómeno tardan cierto tiempo en recomponer la estructura interna una vez que haya sido rota por la fuerza aplicada. Este tiempo puede variar de segundos hasta meses, según la naturaleza del sistema. En resumen, la tixotropía es el resultado de la ruptura y del reordenamiento subsiguiente de las

moléculas o partículas que conforman una sustancia. Ejemplo de este fenómeno se observa en las grasas, las cuales disminuyen su viscosidad con el tiempo mientras están sujetos a cizallamiento constante.

En una sustancia que presenta tixotropía, la viscosidad se determina a diferentes ciclos de velocidad cizalla, en ellos se determina la viscosidad en aumento de fuerza de cizalla y en disminución. Si las curvas obtenidas en cada dirección son diferentes, se obtiene un ciclo de histéresis. Cuando el reograma descendente se sitúa por debajo del ascendente (la curva que desciende se sitúa hacia la derecha de la ascendente), ello indica que la estructura interna se recupera lentamente. De hecho, la facilidad de reestructuración del sistema se evalúa mediante el área englobada en el ciclo de histéresis. (Figura 9).

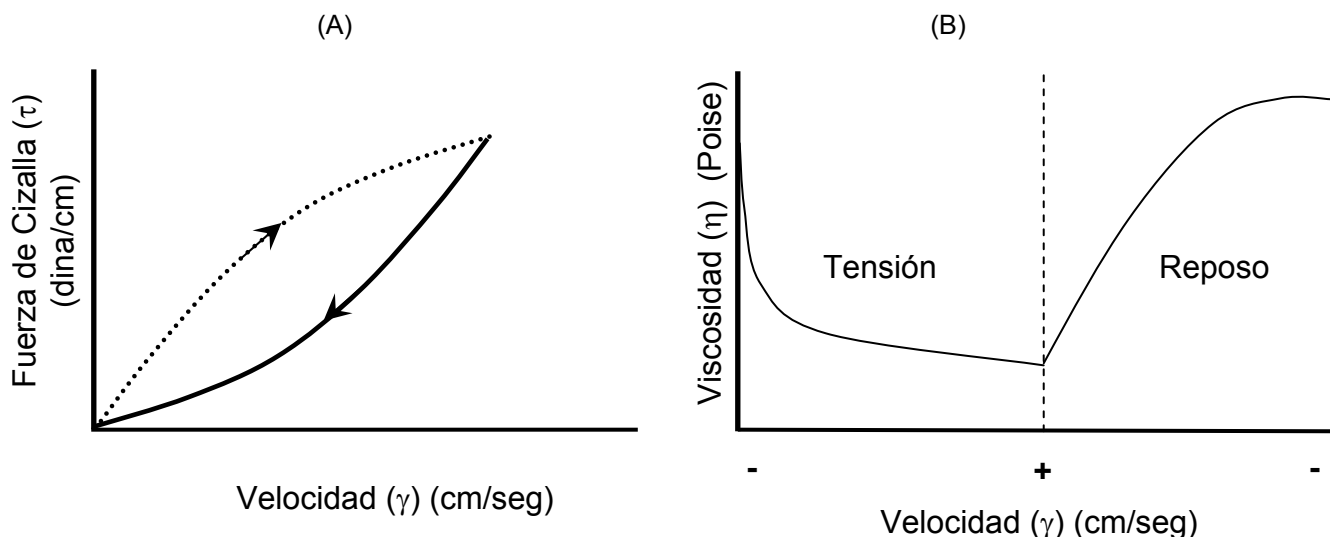


Figura 9: Tiempo Dependiente. (A) Curva de flujo y (B) Curva de viscosidad.

Un ejemplo de este fenómeno se observa en la celulosa microcristalina y las arcillas (bentonita, veegum y hectorina), también en sistemas con aceites autoemulsificables constituidos por mezclas de polisorbato 80: Sorbitan monooleato, isopropil miristato y con mezclas de los anteriores emulsificantes y alcohol bencílico.

La curva ascendente proporciona más información por referirse al sistema antes de la pérdida de su estructura. En algunos casos, se procede a dar el valor del área incluida en el ciclo de histéresis pues éste valor nos permite identificar la intensidad de la tixotropía. Cuando el anillo de histéresis es muy cerrado indica que la recuperación de la estructura sucede muy rápido y por ende, si se trata de una suspensión, es posible que al momento de dosificar el medicamento no se administre la dosis correcta pues ya las partículas suspendidas sedimentaron. Por el contrario, si el anillo de histéresis es muy abierto, la preparación va a conservar la uniformidad de dosis por un tiempo muy prolongado, siendo esto innecesario. Por esta razón lo ideal sería tener un anillo de histéresis intermedio (Figura 10).

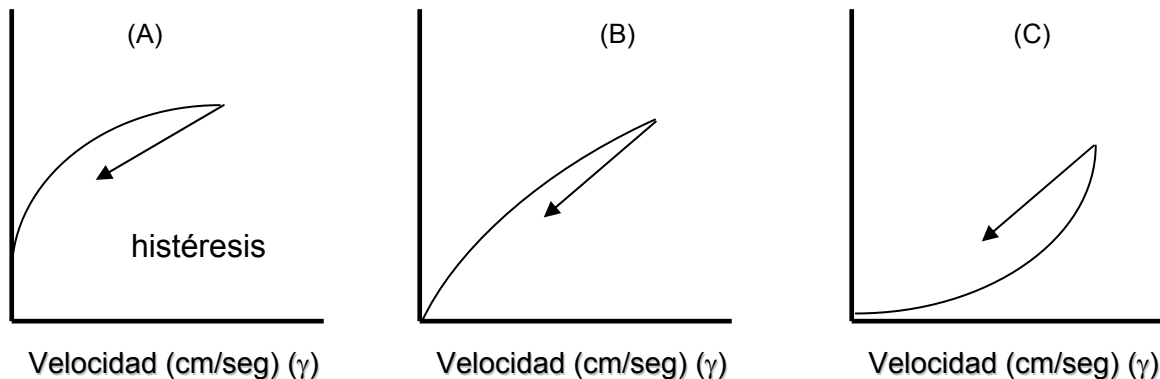


Figura 10: Tixotropía con diferentes anillos de histéresis. (A) Anillo cerrado, (B) anillo abierto y (C) anillo intermedio.

Otro método para determinar la presencia o no de tixotropía, es a través de la construcción de un reograma a velocidades de cizalla ascendentes y descendentes, con los datos proporcionado con estos registros se podrá determinar el Índice de tixotropía, el cual no es más que un número que cuantifica el grado de tixotropía de la muestra en estudio. Para calcularlo debemos hacer determinaciones de fuerza de cizalla a velocidad constante (función del intervalo de tiempo seleccionado) a diferentes intervalos de tiempo, luego aplicamos la ecuación siguiente:

$$M = \frac{2 (\eta_1 - \eta_2)}{\ln (t_1/t_2)}$$

donde “ η_1 ” y “ η_2 ” son los valores de viscosidad obtenidos a un tiempo “ t_1 ” y “ t_2 ” respectivamente, durante el cual se realiza la determinación. Ejemplo de sustancias que presentan tixotropía lo constituyen las arcillas, las dispersiones de polímeros, las pastas, etc. En todos estos casos se observa como el valor de la viscosidad no solo habrá de incluir información de la velocidad de cizalla.

En el caso de preparaciones farmacéuticas tipo suspensiones nos interesa que exista cierto grado de tixotropía, es decir, que cuando el paciente agite la preparación antes de administrarla ésta disminuya su viscosidad permitiendo una redispersión adecuada y homogénea de las partículas y la fácil dosificación; al momento de cesar la agitación el proceso de recuperación debe ser lo suficientemente lento como para que el paciente pueda dosificar la preparación con la seguridad de llevar la cantidad de principio activo adecuada en la unidad de dosificación medida.

Los fluidos reopécticos, en cambio, se caracterizan por tener un comportamiento contrario a los tixotrópicos, es decir, que su viscosidad aumenta con el tiempo y con la velocidad de deformación aplicada y presentan una histéresis inversa a estos últimos. Esto es debido a que si se aplica una fuerza se produce una formación de enlaces intermoleculares conllevando un aumento de la viscosidad, mientras que si cesa ésta se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad.

Aspectos Importantes a Considerar Durante las Realizar Mediciones Reológicas.

Es importante destacar que para caracterizar una muestra, idealmente debemos realizar un reograma completo de forma tal de identificar el tipo de comportamiento pues sustancias que presentan diferentes comportamientos reológicos pueden presentar iguales valores de viscosidad, para determinados valores de fuerza cizalla (τ) y velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) como se evidencia en la Figura 11. De igual manera se deben realizar varias determinaciones para identificar el tipo de comportamiento reológico de la sustancia en estudio. También deben hacer determinaciones a velocidades ascendentes y descendentes para identificar la presencia o no de tixotropía o reopexia.

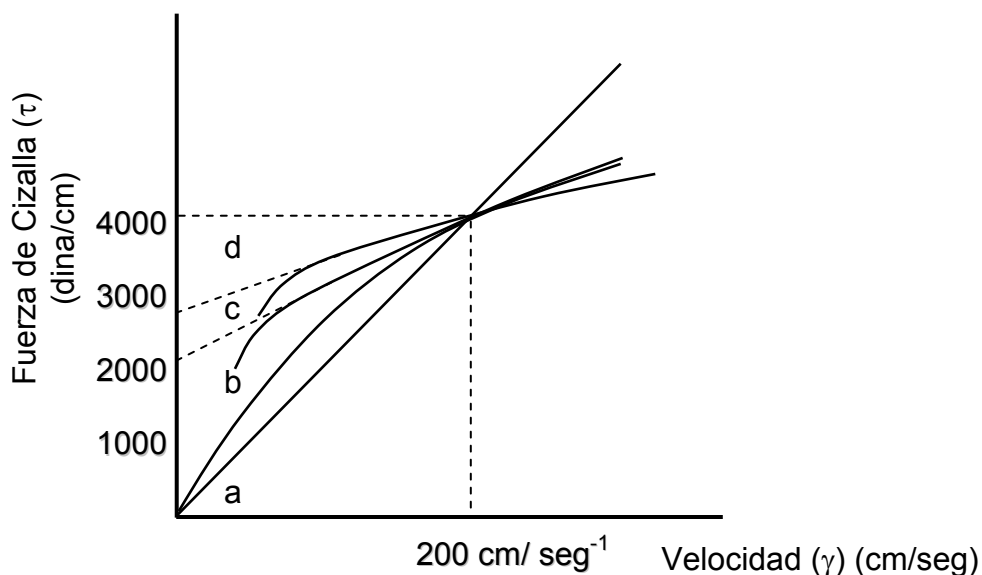


Figura 11. Diagrama de flujo de cuatro productos con diferentes características reológicas. A.- newtoniano, B.- pseudoplástico, C y D.- cuerpos de Bingham con diferentes valores de fuerza crítica de cizalla.

Observamos el diagrama de flujo de cuatro productos con diferentes características, reológicas: a) tipo newtoniano, b) tipo pseudoplástico, c) y d) son cuerpos de Bingham con diferentes valores de viscosidades plásticas. Supongamos que operamos un viscosímetro a una sola velocidad de corte “ $\dot{\gamma}$ ”, para obtener la medida de la consistencia de los cuatro materiales. Como estas mediciones son definidas por un solo punto, en el reograma se

expresaran las propiedades de cuatro materiales en términos de viscosidad newtoniana, que vendrá representado por:

$$\eta = \tau_1 / \dot{\gamma}_1 = \frac{4000 \text{ dinas /cm}^2}{200 \text{ seg}^{-1}}$$

$$\eta = 20 \text{ dinas} \cdot \text{seg/cm}^2$$

Así podríamos registrar la viscosidad de varios productos como si fuese de 20 poise, cuando en realidad al ver la gráfica se observa que tienen diferentes valores de viscosidad. Podríamos definir a estos materiales pseudoplásticos y cuerpos de Bingham en términos de parámetros newtonianos y ello sería incorrecto, aunque los resultados se reporten en términos de viscosidad aparente, ya que estamos comparando cuatro tipos de materiales que se comportan diferentes durante el procesamiento, fluyen a diferentes velocidades a través de las líneas de alimentación y las salidas desde los envases que lo contienen.

Al considerar un solo punto, por tanto, obtenemos un parámetro de viscosidad que origina malas interpretaciones. Ni siquiera es un procedimiento recomendable para el control de los diferentes lotes con los cuales se está trabajando. Esto último podría, en el caso de las curvas “c” y “d” en el gráfico considerado, caracterizarlos como de lotes idénticos, por tener todas unas viscosidades aparente de 20 poise. Sin embargo, la curva de flujo nos muestra que el material “c” debe ser más suave al tacto que “d”, porque presenta un valor de fuerza cizalla o valor umbral mas bajo. Por otra parte, porque su viscosidad plástica es menor que la de “c”.

Podemos concluir entonces que la determinación de un solo punto en la caracterización reológica de una sustancia, no es adecuada para el análisis de control de calidad de materiales que no sean líquidos newtonianos. Es necesario considerar asimismo que la medida de viscosidad aparente en un rango de velocidad de corte, pero manteniendo el material solo a cortos periodos de tiempo también podría inducir a malas interpretaciones de los resultados. Puesto que se ignora el efecto tixotrópico. Esto último, usualmente, se detecta midiendo primero, la consistencia con valores crecientes de velocidades de cizalla y luego al almacenar un valor máximo, se le hace a valores decrecientes de velocidades de cizalla. Este ciclo puede repetirse hasta tanto las curvas ascendentes coincidan o hasta que ellas no experimenten mas cambios.

Viscoelasticidad.

La viscoelasticidad también conocida como anelasticidad, es el tipo de comportamiento que presentan ciertos materiales que exhiben tanto propiedades viscosas (presente en los líquidos) como propiedades elásticas (presentes en los sólidos) cuando se deforman. En un sólido viscoelástico, la deformación generalmente depende del tiempo; aún en ausencia de fuerzas, la velocidad de deformación puede ser diferente de cero. Las tensiones y esfuerzos dependen tanto de la deformación como de la velocidad de deformación.

Físicamente las propiedades elásticas son el resultado de desplazar ligeramente los átomos de su posición de equilibrio a lo largo de planos cristalográficos, mientras las propiedades viscosas proceden de la difusión de átomos o moléculas en el interior del material. Los materiales viscoelásticos poseen cierto grado de elasticidad y de viscosidad. En estos materiales se observa un comportamiento característico, por ejemplo, cuando se agitan en un recipiente por medio de una varilla de rotatoria, tienden a acumularse hacia la misma “trepano por ella” en vez de acumularse en las paredes del recipiente (Figura 12). Un ejemplo de cuerpos viscoelásticos son sistemas tensoactivos como el champú.

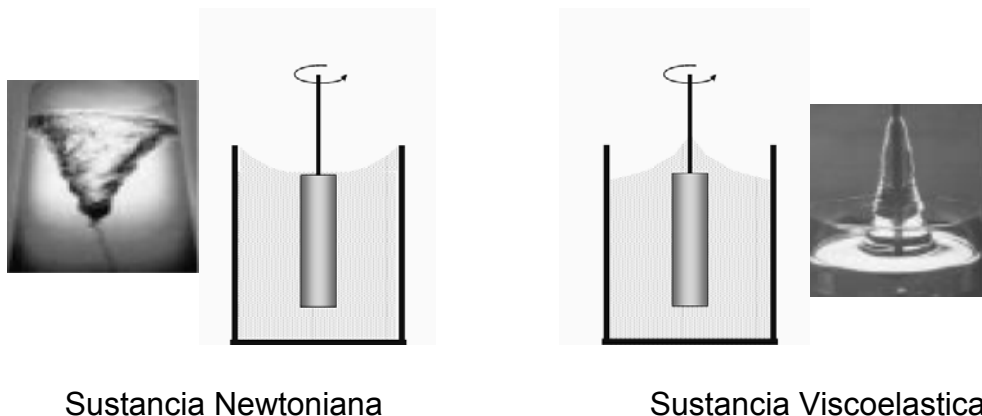


Figura 12: Diagrama esquemático de la diferencia en comportamiento, entre una sustancia newtoniana y una viscoelastica, frente a la acción de una fuerza cizalla.

Cuando sobre un cuerpo sólido actúan una fuerza, puede experimentar varios cambios: al aplicar fuerzas de pequeña intensidad, éste se deformará pero en el momento que cese la fuerza recuperará su forma inicial (deformación reversible). Si se incrementa la fuerza aplicada sobre el cuerpo, éste se deformará y mantendrá dicha deformidad después de que la fuerza haya cesado (deformación irreversible). Finalmente, si se aumenta el valor de la fuerza aplicada, se puede alcanzar un valor que ocasione la fractura del material. Al realizar la representación grafica (esfuerzo vs. deformación) de la deformación que sucede en el sólido, se pueden observar las etapas descritas anteriormente (Figura 13). En el segmento AB se representa la deformación reversible. El punto “B” es el coeficiente de elasticidad, que representa la fuerza que hay que superar para que el cuerpo mantenga la deformación. El punto “C” representa el punto de fractura.

En las cremas y en los ungüentos se evidencia un comportamiento similar distinguiéndose en el reograma correspondiente varias etapas: AB) región de elasticidad instantánea, en donde la fuerza aplicada provoca una deformación la cual es recuperada de manera instantánea, BC) región de elasticidad retardada donde las fuerzas rompen uniones entre las partículas comienza a fluir el material lentamente, CD) una región de flujo newtoniano, posterior a la ruptura y DEF) región de recuperación, en donde se recuperan las condiciones iniciales. (Figura 14).

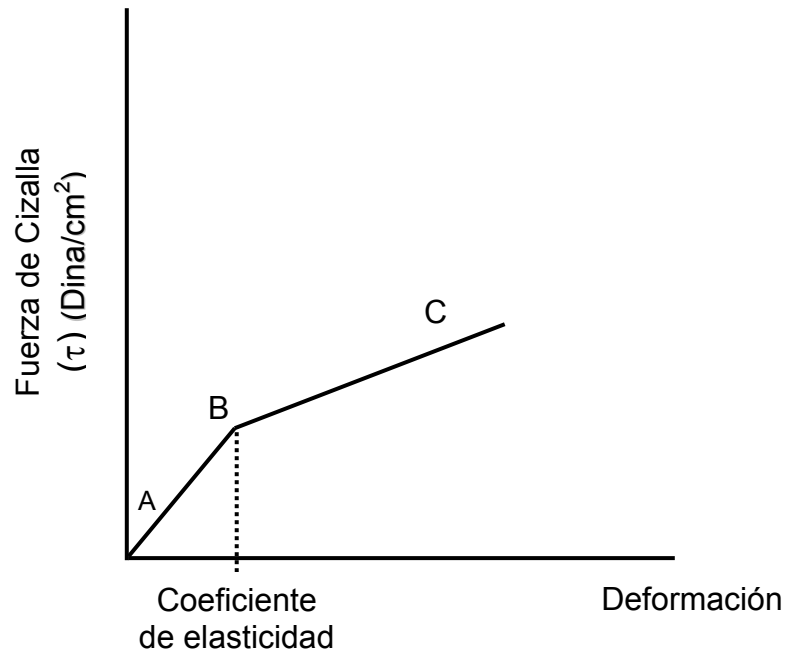


Figura 13: Representación grafica de la deformación en sólidos

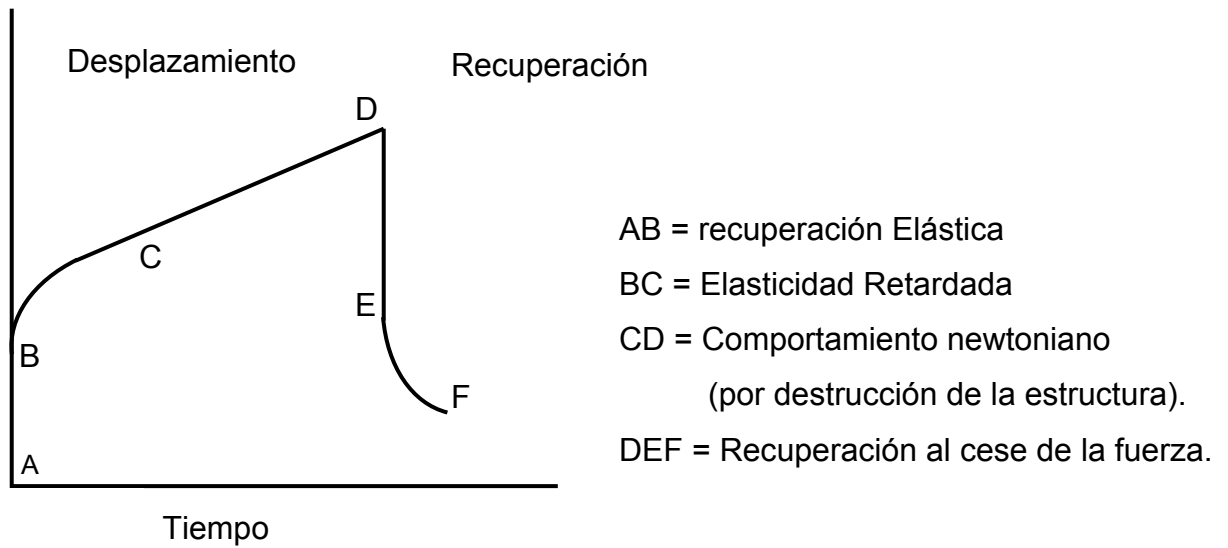


Figura 14: Reograma de una sustancia viscoelástica

Este tipo de grafica es útil para conocer el comportamiento reológico de un vehículo o una determinada sustancia, por ejemplo; si se determina el comportamiento reológico de una sustancia a una determinada temperatura se puede conocer en que momento y a que temperatura se produce el flujo newtoniano. Si el flujo newtoniano se produce a 35 °C es de esperar que ese material fluya con ese comportamiento al aplicarlo sobre la piel. Sin embargo, ese mismo material dentro del frasco, donde la temperatura es de 25 °C (temperatura ambiente) se comporta como elástico.

VISCOSÍMETROS PARA LÍQUIDOS Y SEMISÓLIDOS.

En la actualidad existen una amplia variedad de viscosímetros (véase más adelante). Para realizar una medición de viscosidad de manera correcta, debe seleccionarse el viscosímetro en función de un rango aproximado de viscosidad para la sustancia en estudio. De esta manera el instrumento proporcionará la información reológica requerida a lo largo del espectro deseado de deslizamiento, tiempo de deslizamiento y temperatura. Esto debe combinarse con la facilidad de manejo y una buena reproducibilidad de los resultados. De igual manera es necesario establecer un esquema de mediciones que permitan diferenciar los diferentes comportamientos encontrados en las sustancias (plástico del pseudoplástico y del dilatante) al mismo tiempo que permite reconocer la existencia o no de tixotropía o reopexia.

Viscosímetros capilares: de vidrio de Cannon-Fenske, Ubbelohde y Ostwald

Los viscosímetros capilares son los instrumentos más populares y prácticos de utilizar. El método que usa para determinar la viscosidad se basa en la velocidad de flujo del líquido a través de un orificio o conducto de geometría simple. El conducto es un capilar cilíndrico y la fuerza que hace que el líquido fluya es su propio peso. Se coloca un volumen estándar de líquido dentro del viscosímetro, se hace entrar el líquido en el bulbo superior del instrumento por succión (figura 15).

La altura “h” es la diferencia entre los niveles de líquido en las dos ramas del viscosímetro. Para determinar la viscosidad aplicamos la ecuación (ecuación 5):

$$\eta = Ktd \quad (5)$$

donde “t” es el tiempo de flujo necesario para que el nivel del líquido descienda de la marca superior a la inferior (vacando el recipiente superior), “d” es la densidad del líquido y “K” es una constante del instrumento. La calibración del instrumento consiste en la determinación de la constante “K” con un líquido de viscosidad y densidad conocidas midiendo el tiempo de flujo. Se dispone de una variedad de viscosímetros capilares de vidrio de diferentes diámetros para líquidos de diferente viscosidad. Los tiempos de flujo deben ser superiores a 200 segundos para minimizar la corrección por energía cinética y el posible error cuando se pone en marcha y se para el cronometro. Los viscosímetros capilares de vidrio comunes permiten medir viscosidades solamente a un valor promediado en el tiempo de velocidad de

deslizamiento. Puede cubrirse una gran gama de velocidades de deslizamiento cuando debe aplicarse presión externa para forzar a un líquido viscoso a través de un capilar estrecho.

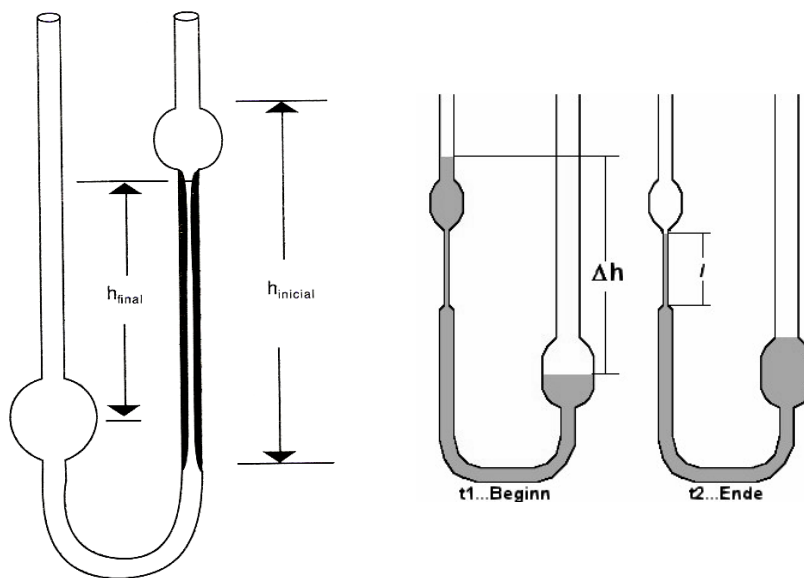


FIGURA 15. Viscosímetro capilar de vidrio.

Viscosímetros de caída de esferas o de aguja:

Con estos instrumentos las viscosidades se determinan midiendo la velocidad de una esfera que cae o se desliza, o una burbuja que asciende en el líquido en estudio (Figura 16). Este método es óptimo para los líquidos newtonianos debido a que mide las viscosidades a una sola velocidad de deslizamiento. Para los líquidos no newtonianos se obtiene una viscosidad aparente para esa velocidad de deslizamiento.



FIGURA 16. Viscosímetro de caída de esferas, viscosímetro de Hoeseppler.

Cuando una esfera de radio "R" y densidad "d₂" desciende verticalmente a través de un líquido de densidad "d₁" la fuerza motriz es el peso efectivo de la esfera es decir el peso de la esfera menos el peso del líquido que desplaza. Es igual al volumen de la esfera multiplicado por la densidad neta (d₂ - d₁) y por la aceleración de gravedad "G", es decir $(4\pi R^3/3)(d_2 - d_1)G$. La resistencia viscosa del líquido está dada por la ley de Stokes, es decir $6\pi\eta Rv$. Cuando la esfera alcanza su velocidad final o constante v (lo que ocurre rápidamente después de que es dejada caer en la columna líquida), las dos fuerzas opuestas son iguales, de manera que la viscosidad está dada por (ecuación 6):

$$\eta = \frac{2R^2 (d_2 - d_1) G}{9v} \quad (6)$$

Cuando enunció su ley Stokes supuso que la velocidad de sedimentación era muy baja y que el medio líquido se extendía a la distancia infinita a partir de la bola. Por lo tanto, entre los factores que requieren corrección se encuentra la proximidad de la pared. En lugar de esferas las viscosidades pueden obtenerse por la velocidad de sedimentación de agujas cilíndricas de metal con extremos hemisféricos que caen verticalmente a través de líquidos contenidos en tubos capilares de vidrio. Estos últimos tienen un diámetro mucho mayor que las agujas y están cerrados en la base. Para hacer mediciones a diferentes velocidades de deslizamiento se usan agujas huecas y sus densidades se modifican con diferentes aditamentos. Para líquidos muy viscosos, los valores de la viscosidad newtoniana o aparente a una sola velocidad de deslizamiento pueden medirse con un émbolo de metal cilíndrico sumergido concéntricamente en un tubo cilíndrico vertical lleno de líquido. El tubo está cerrado abajo y termostatizado. El diámetro del embolo metálico es aproximadamente 68% del diámetro interno del tubo de vidrio. La velocidad final o de equilibrio de descenso del embolo es proporcional a la viscosidad del líquido.

Viscosímetros rotativos

Estos instrumentos poseen un cuerpo sólido rotatorio el cual se encuentra sumergido en un líquido el cual ejerce una fuerza de retardo debida al arrastre viscoso, que es proporcional a la viscosidad del líquido. Estos viscosímetros poseen un sistema que permite realizar mediciones de viscosidad a diferentes velocidades de deslizamiento adicionalmente permiten efectuar mediciones de viscosidad de forma continua a una velocidad o tensión dadas de deslizamiento durante períodos prolongados de tiempo, lo que permite medir el comportamiento de la sustancia en el tiempo así como la dependencia del deslizamiento respecto de la viscosidad. En estos sistemas es posible observar una aumento progresivo de la temperatura a medida que aumente la energía utilizada para vencer la resistencia de la sustancia. Cuanto mayor sea la viscosidad mayor será la producción de calor. Dado que la viscosidad de los líquidos depende fuertemente de la temperatura, es esencial un control preciso de ésta. Los viscosímetros rotativos poseen dispositivos para hacer circular agua proveniente de un baño a temperatura constante por la muestra.

Viscosímetros de Cilindros Coaxiales.

En los viscosímetros tipo Couette o viscosímetros de cilindros coaxiales (Figura 17) el material está contenido en la cavidad anular que se forma entre un balancín cilíndrico interno y un vaso cilíndrico concéntrico externo. El balancín o rotor es movido por pesas suspendidas de una polea a la que está unido el vástago del balancín. La tensión de deslizamiento se varía aplicando diferentes pesas. La velocidad de deslizamiento se mide como la velocidad de rotación del balancín en revoluciones por minuto (rpm), el cual se determina por medio de un contador de revoluciones conectado al vástago del balancín y un cronometro. El instrumento se detiene entre lecturas mientras se rebobina la polea y se cambia los pesos. Es poco apropiado para estudiar materiales tixotrópicos de cortos tiempos de recuperación.

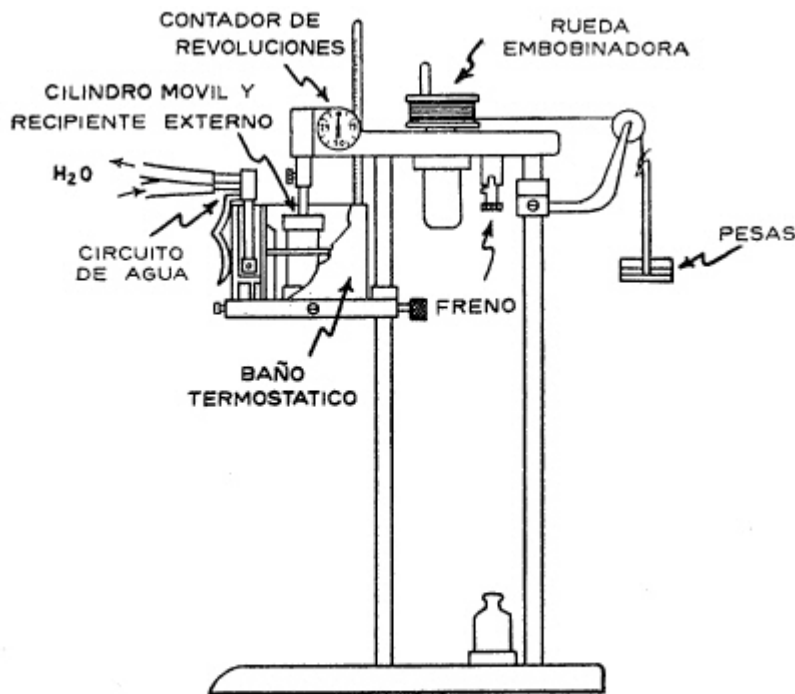


Figura 17. Viscosímetro de Stormer. Las pesas en su caída hacen girar el cilindro móvil dentro del recipiente estacionario que contiene el líquido. La velocidad del cilindro se lee mediante el contador de revoluciones y un cronometro.

El más avanzado y versátil Haake Rotovisco el vaso es fijo (Figura 18). El balancín se hace rotar a una velocidad constante aunque ajustable que puede modificarse para cubrir cuatro intervalos de decenas de rpm o velocidades de deslizamiento. La fuerza de rotación necesaria en el balancín rotativo para mantener una velocidad de rotación constante contra el arrastre viscoso del líquido se mide con un dinamómetro representado por un resorte de torción intercalado entre el motor y el balancín. La fuerza de rotación es el producto de la fuerza que produce la rotación por la longitud del vástago o la distancia perpendicular entre el eje de rotación y la línea a lo largo de la cual actúa la fuerza. La deflexión o giro del resorte genera una señal eléctrica por medio de un potenciómetro. La tensión de deslizamiento se

lee como la deflexión de una aguja en la escala de la fuerza de rotación o se representa en la escala vertical de un registrador x-y, en el que la escala horizontal representa las rpm. Los viscosímetros rotativos modernos se encuentran conectados a computadoras para someter las muestras a esquemas preseleccionados de tensiones-velocidades de deslizamiento, que imprimen la curva de flujo y computan las viscosidades aparentes a las velocidades de deslizamiento preseleccionadas, incluyendo la velocidad de deslizamiento cero, y las tensiones plásticas límite, (Figura 18).

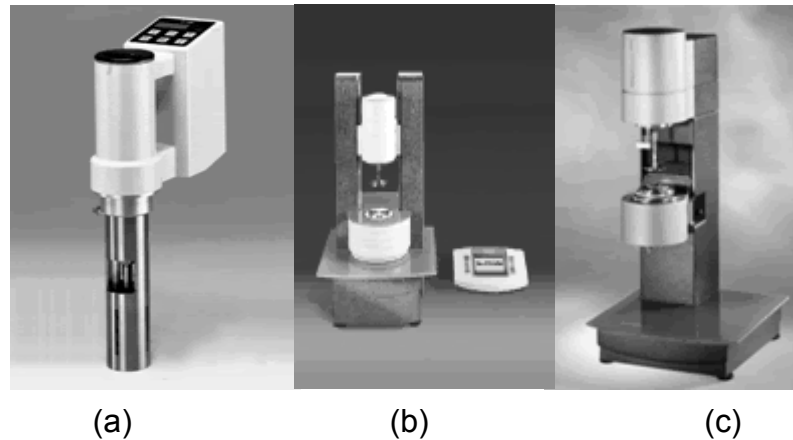


Figura 18. Viscosímetros Haake Rotovisco. (a) haake viscotester 550, (b) haake series 1 - haake rotovisco 1 and haake rheostress 1, (c) haake rheostress 600.

En el otro modelo de viscosímetro rotativo el vaso externo se hace rotar a una velocidad constante (aunque ajustable). La fuerza de rotación en el balancín se mide como la deflexión o giro del alambre de torsión del que se encuentra suspendido el balancín, (este es el principio del viscosímetro de MacMichael). La geometría de un viscosímetro de cilindros coaxiales se muestra en la Figura 19.

Una desventaja de estos viscosímetros de Coutte es que la velocidad de deslizamiento no es uniforme a un valor determinado de rpm (revolución por minuto) sino que varía a lo ancho de la cavidad anular. Los viscosímetros de Couette tienen varios balancines y/o vasos. La variación de velocidad de deslizamiento a lo ancho de la cavidad puede minimizarse eligiendo una combinación de vasos y balancines con cavidad pequeña. En el caso de suspensiones es importante considerar que la cavidad debe ser de 10 a 100 veces más ancha que el diámetro de las partículas más grandes. Además, las superficies de los cilindros pueden ser erosionadas por las partículas finas y rayadas o estriadas por las partículas gruesas, lo que causa que algunas partículas sean atrapadas y arrastradas por el cilindro que gira. También puede suceder que el líquido de suspensión se separe a nivel de la

superficie móvil y se mida su viscosidad y no la de la suspensión total. La cantidad de muestra necesaria es elevada, alrededor de 500ml.

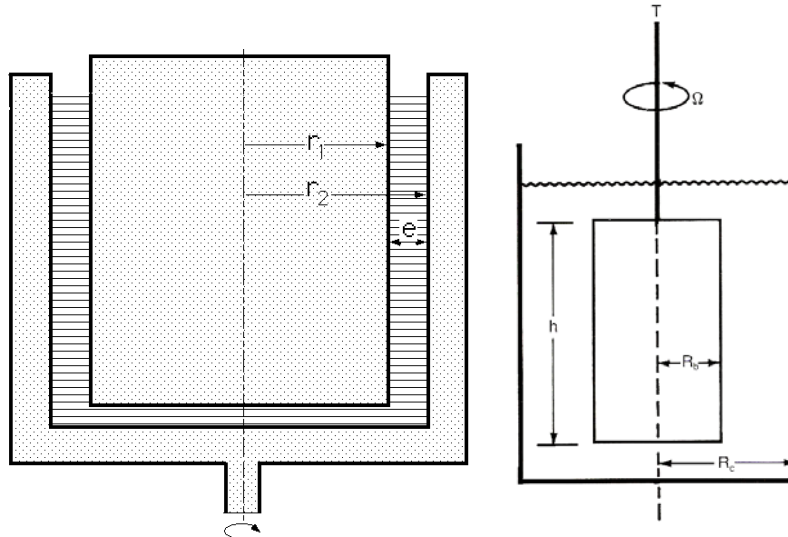


FIGURA 19. Geometría de un viscosímetro cilíndrico coaxial.

El viscosímetro sincroeléctrico de Aguja (Brookfield).

El viscosímetro sincroeléctrico de Brookfield o de aguja (Figura 20) mide la tracción viscosa ejercida sobre un huso que rota en el líquido contenido en un vaso de precipitación. Existen varios modelos equipados con cuatro u ocho velocidades fijas. Cada equipo posee un juego de husos cilíndricos o discos intercambiables de diferentes diámetros para ser utilizados con líquidos de distintas viscosidades. Los diferentes modelos de viscosímetros son utilizados para determinar amplios espectros de viscosidad. El grado al cual es enrollado el resorte a un valor determinado de revoluciones por minuto (rpm) es indicado por un señalador sobre un dial calibrado en unidades de fuerza de rotación. Multiplicando la lectura del dial por la constante apropiada para el huso y las rpm se obtienen la viscosidad aparente del líquido en centipoises para esas rpm. Puede montarse una protección alrededor del huso para evitar que se desvíe lateralmente por lo tanto se desalinee el vástago. El uso del viscosímetro puede insertarse no solamente dentro de vasos de precipitación en el laboratorio si no también en reactores y tanques de mezclado en las plantas industriales. Así el viscosímetro puede adaptarse para mediciones continuas en las líneas de producción así como para registrar y/o controlar viscosidades. Al igual que en el de Coutte, la cantidad de muestra necesaria es elevada, alrededor de 500ml.



FIGURA 20. Viscosímetros de Agujas (Brookfield).

Viscosímetros de Cono y Placa.

Los viscosímetros de cono y placa consisten en un cono rotatorio con un ángulo muy obtuso y una placa plana inferior estacionaria. La placa se eleva justamente hasta que el vértice del cono toca su superficie. El líquido llena la estrecha cavidad triangular entre el cono y la placa (Figura 21). Su tensión superficial le impide distribuirse sobre la placa. Ésta última se mantiene a temperatura constante por medio de la circulación de agua. El cono se mueve a velocidades controladas que pueden ser variadas continuamente. El arrastre viscoso sobre el cono rotatorio produce un torque sobre un dinamómetro que es proporcional a la tensión de deslizamiento. El ángulo θ formado por el cono y la placa habitualmente es menor de 3° y el ancho promedio de la cavidad es menor de 2mm. Esto da como resultado una velocidad de deslizamiento uniforme en toda la muestra, expresada por Ω/θ . Otra ventaja del instrumento es que se requieren muestras de un volumen menor de $0,5\text{cm}^3$. Para pequeños valores de θ en radianes la viscosidad newtoniana o la viscosidad aparente de materiales no newtonianos esta dada por la siguiente formula (ecuación 7):

$$\eta = \left(\frac{3\theta}{2\pi R_b^3} \right) \left(\frac{T}{\Omega} \right) \quad (7)$$

Donde “T” es la fuerza de rotación y “ Ω ” es la velocidad angular, en radianes/seg; y R_b es el radio máximo del cono.

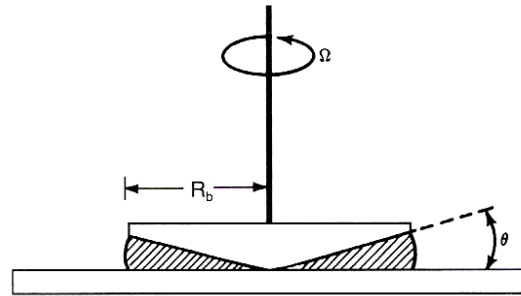


FIGURA 21. Geometría de un viscosímetro de cono y placa.

Penetrómetros.

Se utilizan en el caso de semisólidos o líquidos muy viscosos, este dispositivo posee un cono o aguja unido a un vástago de soporte el cual al ser soltado penetra verticalmente en la muestra por la influencia de su peso, propio o con agregados. La profundidad de la penetración en un período determinado de tiempo, por ejemplo, 10 segundos se usa para evaluar la consistencia del material. Los resultados no pueden ser trasladados a valores de viscosidad o límites plásticos (Figura 22).

Reómetros.

Son básicamente los mismos viscosímetros ya mencionados, que están acoplados a un computador o poseen internamente un software que permite obtener, procesar y graficar los valores de viscosidad facilitando así el estudio reológico de los líquidos. En el mercado, entre otros modelos, se encuentra el reómetro capilar CFT-500D (Figuras 23 y 24) el cual mide la viscosidad de la muestra usando la resistencia al flujo a través del orificio del capilar.



FIGURA 22: Penetrómetros.



FIGURA 23: Reómetros.

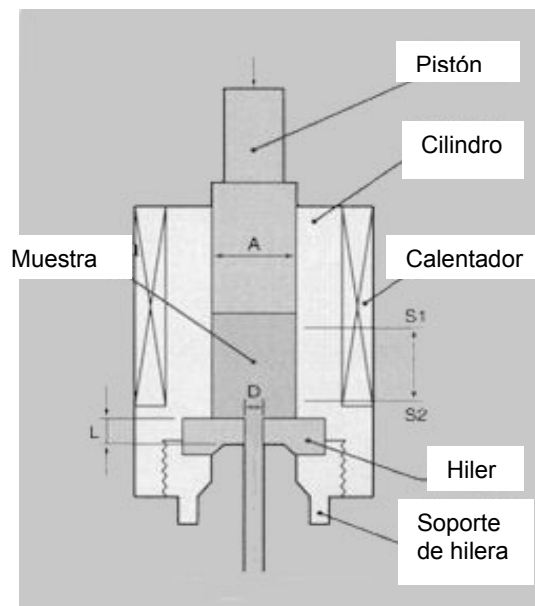


FIGURA 24: Esquema del reómetro capilar CFT-500D.

CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS IDEALES DE LAS SUSPENSIONES, EMULSIONES Y SISTEMAS PLÁSTICOS.

Las propiedades reológicas en suspensiones, emulsiones y sistemas plásticos, tienen gran incidencia sobre la estabilidad física, así como la dosificación y su administración.

Las propiedades reológicas de la fase continua de una suspensión farmacéutica están principalmente determinada por un agente suspensor. Esto significa que debe tener una alta viscosidad a bajas velocidades de corte y baja viscosidad a altas velocidades de corte. Un ejemplo de este tipo de comportamiento se observa en los derivados de polímeros

carboxivinilicos como el carbopol. La sedimentación juega un importante rol en la estabilidad física de los productos farmacéuticos. La velocidad de sedimentación “v” de una partícula esférica en un agente suspensor esta dada por la ley de stoke (ecuación 9):

$$v = \frac{2r^2(\Delta\rho)g}{9\eta} \quad (8)$$

donde: “ $\Delta\rho$ ” representa la diferencia de densidades entre la fase suspendida y la fase continua, “g” representa la aceleración de gravedad; “r” es el radio de la partícula y “ η ” es la viscosidad de la fase continua. El uso de esta ecuación esta limitado por la forma y el tamaño de las partículas suspendidas. Un importante punto que debe ser considerado en la estabilidad física de las suspensiones es la floculación. En suspensiones floculadas, las partículas están dentro de flóculos y su sedimentación esta determinada por el tamaño del floculo y su porosidad. El método usual para incrementar la viscosidad suspensiones farmacéuticas es a través, de la incorporación de polímeros. Existe una amplia variedad de hidropolímeros que son utilizados para incrementar la viscosidad y estabilizar de las suspensiones.

De esta manera, en las suspensiones, debe existir una alta viscosidad durante el tiempo en que la preparación este en reposo (para minimizar la sedimentación del principio activo) y baja viscosidad después de la agitación (para garantizar la uniformidad del principio activo). Significa que en reposo, las partículas se mantienen suspendidas y la sedimentación no es máxima. Después de la agitación, esta última provoca la redispersión de las partículas, con la subsecuente distribución homogénea de la dispersión, lo que aunado a la reducción de la viscosidad favorecerá el flujo de la dispersión fácil y homogénea, lográndose que el paciente dosifique con facilidad el producto. Todo este proceso culmina cuando después de la ingesta del medicamento el frasco, es cerrado y dejado en reposo, retornando la viscosidad a su valor inicial, dejándolo en condiciones de estabilidad física. Desde el punto de vista tecnológico, las propiedades reológicas de las suspensiones, deben manifestar la asociación de comportamientos pseudoplásticos con tixotropía.

Las gomas como acacia, tragacanto, los derivados de la celulosa como la carboximetilcelulosa y carboximetilcelosa sódica, proporcionan a las suspensiones propiedades de flujo pseudoplástico. Las arcillas como la bentonita, el veegum y un derivado de la metilcelulosa como es la celulosa microcristalina, proporcionan tixotropía. Las proporciones a las que se podrían asociar para obtener pseudoplasticidad y tixotropía, deberán determinarse experimentalmente. Así para una suspensión de un principio activo en particular, se incorporarían mezclas de porcentajes variables, evaluándose los respectivos reogramas y los índices de sedimentación. La mejor mezcla será aquella que con menor cantidad proporcione una buena propiedad pseudoplástica y tixotrópica, con un máximo volumen de sedimentación durante el reposo. La evaluación del mejor volumen de sedimentación, se logra comparando el volumen de sedimentación de la suspensión recientemente elaborada (V_{s1}) y después de someter a stress (V_{s2}). El índice de sedimentación, esta dado por la expresión (ecuación 8)

$$IS = \frac{Vs_1}{Vs_2} \quad (9)$$

a menor diferencia entre Vs_1 y Vs_2 el cociente tiende a 1, y mas estable es la suspensión. Entre dos agentes suspensores, será mejor aquel que genere una suspensión con mas alto índice de sedimentación. Para un mismo agente, será mejor aquella proporción que determine una suspensión con más alto índice de sedimentación.

Por otra parte, en las suspensiones floculadas, debe tenerse precaución de acondicionar la formulación para que el valor de fluencia sea fácilmente superable con una ligera agitación del frasco. Considerando que se emplean en la obtención de estas suspensiones, los fosfatos, habrá que evaluar con cuidado la cantidad que de ellos se incorpore, pues un exceso de los mismos podría conducir a una neutralización del potencial zeta, en cuyo caso, el efecto será negativo. La cantidad a incorporar, será aquella capaz de provocar el máximo volumen de sedimentación.

La incorporación de levigantes, como la glicerina y de agentes humectantes, como el tween 80, son de utilidad. Los primeros, actúan reduciendo el tamaño de partículas, desalojando el aire entre partículas, cubriéndolas de una capa de liquido de naturaleza polar, que favorecerá la interacción posterior con el agua, (solvatación) e incrementando la viscosidad para una mayor estabilidad física. Por su parte, los agentes tensoactivos humectantes como el tween 80, actúan reduciendo el ángulo de contacto agua - sólido, favoreciendo la humectación (solvatación), incrementándose la viscosidad y estabilizando el sistema.

De igual manera, en el caso de las emulsiones se requiere que el producto fluya de manera homogénea, con rapidez al momento de la dosificación y que mantenga la estabilidad física durante el reposo. Estos sistemas, son muy difíciles de evaluar, pues son numerosos los factores vinculados con el comportamiento reológico, los cuales no actúan solos, por el contrario, actúan conjuntamente. Además, hay factores que aumentan la viscosidad, y simultáneamente otros las disminuyen, por lo que el resultado neto no puede adjudicarse a alguno en particular. A continuación, ilustraremos con algunos ejemplos estos efectos:

1. La reducción del tamaño de los glóbulos aumenta la viscosidad. Por ello la utilización de homogeneizadores es útil para estabilizar la emulsión. A menor tamaño de los glóbulos mayor es la superficie específica, mayor el grado de interacción agua - aceite, mayor hidratación y mayor viscosidad. Por otra parte, cuando los glóbulos de la fase externa son más o menos uniformes, la viscosidad es mayor que en los casos en los que la fase interna presenta tamaños de glóbulos de diferente tamaño, aun cuando la media sea similar.

2. Concentraciones crecientes de emulsificantes aumentan la viscosidad, como consecuencia del espesor de la película alrededor de los glóbulos.
3. Concentraciones de la fase dispersa inferiores a 5%, exhiben flujo newtoniano. Si se aumenta la concentración, el sistema ofrece mayor resistencia a fluir y presenta flujo pseudoplástico y a muy elevadas concentraciones exhibe flujo plástico.
4. Cuando se supera la relación fase volumen 74:26, el empaquetamiento de la fase interna supera el valor el máximo de partículas que pueden coexistir, la emulsión se invierte y por ende la viscosidad cambia.
5. La fase continua determina que la emulsión tenga una mayor viscosidad que cuando se encuentra sola. Hay experimentos que demuestran que si la fase continua forma una película de espesor entre 100 y 200 Å, la viscosidad del sistema es mucho mayor que la de la fase continua sola. Ello se ha demostrado, porque al aplicar agitación a la emulsión la viscosidad cae, como consecuencia de la disminución de la viscosidad de la fase continua y del aumento en la distancia que separa los glóbulos.
6. El tipo de emulsificante, afecta la floculación de las partículas así como la atracción entre partículas, con la subsecuente modificación de la viscosidad. Igualmente, afecta la concentración del emulsificante, así a mayor concentración, mayor viscosidad.
7. La estructura de la película del emulsificante, su fortaleza y su potencial zeta, están relacionados con la viscosidad, pues van a determinar fenómenos de floculación o atracción entre partículas con la subsecuente modificación de la viscosidad.

La evaluación de las propiedades reológicas de una emulsión no es fácil, dada la diversidad de factores que inciden. Supone un trabajo de preformulación, en el que el estudio meticuloso de principio activo, agentes emulsificantes, fases oleosas y acuosas etc, conducen a una fórmula tentativa, la cual deberá ser evaluada una vez elaborada, para obtener parámetros que serán objeto de comparación, con los resultados obtenidos después de repetir los ensayos, una vez que la fórmula es sometida a estrés de temperatura. Bajo estas condiciones se evalúan los respectivos reogramas, tamaños de partículas, evidencias de floculación o de coalescencia, etc. Aquella formulación en las que se evidencie menores cambios, así como ausencia de floculación o coalescencia (propiedad o capacidad de ciertas sustancias para unirse o fundirse con otras en una sola), serán las ideales.

En las emulsiones se pueden encontrar todas las propiedades reológicas estudiadas. Las gomas son frecuentemente utilizadas para incrementar la viscosidad y estabilidad de las emulsiones. Las largas cadenas moleculares de las gomas pueden interactuar entrelazando las moléculas o a través de fuerza electrostática para mecánicamente inhibir la coalescencia de la fase interna lo que estabiliza la emulsión. Por otro lado, un comportamiento viscoelástico puede ser inducido en una emulsión con la utilización de gomas adecuadas. Un comportamiento pseudoplástico se puede ver en emulsiones constituidas por macromoléculas. Las macromoléculas tienden a orientar grandes cadenas entrelazadas en reposo, cuando se le aplica una fuerza cizalla, la viscosidad inicialmente alta decrece de forma no lineal, lo que se traduce con un incremento no constante de la velocidad de flujo. Cuando se utilizan agentes tensoactivos en las emulsiones se puede inducir la aparición de tixotropía. Los sistemas pseudoplásticos, tixotrópicos y viscoelásticos no son exclusivos,

todos ellos pueden presentarse simultáneamente en sistemas dispersos, sin embargo las emulsiones generalmente no presentan flujo dilatante.

APLICACIONES DE LA REOLOGÍA.

El conocimiento del comportamiento reológico de una sustancia tiene diferentes aplicaciones, entre las cuales se pueden mencionar:

1. En tecnología farmacéutica el conocimiento del comportamiento reológico de una sustancia, permite realizar ajustes en una determinada técnica de manufactura y en el envase final de la formulación.
2. En la evaluación de productos terminados, (distribución una loción o crema sobre la piel, llenado de envases, atomizado de líquidos con aerosoles, entre otros).
3. En el estudios de mercadeos relacionados con la textura del producto y la aceptación del mismo por las personas o pacientes.
4. Predicción de la estabilidad química y del comportamiento durante los procesos de fabricación de las formulaciones y preparaciones medicamentosas, tiempo de vida útil de suspensiones, dispersiones y polímeros.
5. Caracterización de elastómeros y de polímeros tipo PVC.
6. Optimización de parámetros en la fabricación (calor y/o velocidad de cizalla) en la fabricación de polímeros.
7. Diseño y uso adecuado de bombas, boquillas y tuberías en el proceso de llenado de los envases.

En resumen, la reología es la rama de la tecnología farmacéutica que estudia las propiedades de flujo y el comportamiento de los materiales utilizados en la preparación y elaboración de formas farmacéuticas. Encontramos diferentes tipos de comportamientos o flujos, (newtoniano, plástico, pseudoplástico y dilatante). Estos comportamientos son importantes puesto que las diferentes formas farmacéuticas deben cumplir con ciertas propiedades y requisitos los cuales les permitan cumplir con los requisitos de dosificación, aplicación y/o administración, como por ejemplo las emulsiones y/o suspensiones, las cuales deben ser capaces de fluir desde el envase para su dosificación (oral) o aplicación (tópica); manteniendo una distribución uniforme de su contenido. En el caso de los sistemas semisólidos, nos interesa una viscosidad tal que la preparación fluya desde el envase pero conserve su consistencia para que al ser aplicado permanezca en el sitio de aplicación.