

PREPARACION DE PINTURAS EN MOLINOS DE BOLAS
INFLUENCIA DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS EN EL
CAMBIO DE ESCALA*

ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE**, ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ,
DR. VICENTE J. D. RASCIO*** Y TCO, QUIM. MARIO A. PRESTA

* Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro (LEMIT-CONICET-CIC)

** Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPIINT

*** Director del CIDEPIINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Preservation des Matériaux en Milieu Marin (COIPM)

SUMMARY*

The preparation of the experimental paints designed for our experimental work, is made in ball-mills, high-speed dispersors, sand mills, etc., in a laboratory scale, owing fundamentally to economic and operative reasons.

The control tests and the evaluation of paints' behaviour is made by statistical interpretation of the results in order to optimize the experimental formulations.

Our research group studies several paint systems for the protection of ships' bottoms, specially anticorrosive and antifouling formulations.

The manufacturing processes requires the detailed knowledge of the operative characteristics of each one of the equipments and prototypes, so as to reproduce later, in a pilot plant scale, the paints of successful performance established in previous trials and to be able to make the definitive service tests.

The variables to be considered in this paper have a marked influence specially on the behaviour of the antifouling paints, since they may be frequently the responsible for not to obtain similar results with paints prepared in the laboratory scale and in industrial scale.

The different variables which affect the dispersion and the milling processes in a ball mill were evaluated. Then, with regard to the porcelain balls employed, the optimum load volume and the interstitial spaces generated were determined, whether for unique size balls, since for mixing (1:1 in weight) of two different diameters.

The experimental results were kept out of the ball mills dimensions in such a way that the conclusions obtained may be applied to ball mills of different capacities.

The influence of the ball load's, density, size and shape is also mentioned.

With regard to the paint charge of the mill, the optimum volume for an efficient dispersion is determined. Besides the influence that exert the density, the viscosity and the pigment/binder ratio is taking into account.

Otherwise, a relation between the more satisfactory rotation speed of the jar and the diameter was found.

The technique employed for the evaluation of the different

milling rates consists in a sedimentation analysis of pigment's size distribution from a selected paint sample, in order to determine the settlement velocity starting from the Stokes' law, which validity and different stages are mentioned.

* Glúdice C. A., Benítez J. C., Rascio V. & Presta M.- Ball mills paints'manufacture. Influence of the variables involved in the scale change. CIDEPINT-Anales, 1980, 31-60.

INTRODUCCION

Por razones operativas y fundamentalmente económicas, la preparación de los ligantes y la de las pinturas experimentales diseñadas ha sido realizada hasta el presente, dentro de los planes de investigaciones en desarrollo, empleando dispersoras de alta velocidad, molinos de bolas, molinos de arena y reactores tipo tanque agitado, en escala de laboratorio.

A su vez, la evaluación de las propiedades de los productos laborados se ha realizado mediante ensayos fisicoquímicos, electroquímicos, envejecimiento acelerado y exposición en balsas experimentales. Luego, por tratamiento estadístico de los resultados, se ha obtenido la información básica necesaria para poder realizar, en una segunda etapa, la optimización de las formulaciones estudiadas.

Posteriormente, y como consecuencia del desarrollo anteriormente mencionado, se iniciaron en forma intensiva los estudios en planta piloto sobre formulaciones anticorrosivas y antiincrustantes que evidenciaron un satisfactorio comportamiento previo (1, 2, 3). Finalizado el equipamiento de la planta, que incluyó el diseño y cálculo de un reactor destinado a la polimerización de aceites y preparación de barnices (4), se iniciaron los estudios de pinturas marinas sobre carenas de embarcaciones. Estas experiencias se realizaron sobre paneles de aproximadamente 12 metros cuadrados de superficie y en algunos casos sobre la totalidad del casco.

Teniendo en cuenta el hecho de que los molinos de bolas han sido los equipos más empleados hasta el presente en la elaboración de pinturas, se ha decidido comenzar estos estudios estableciendo las diferentes variables involucradas en el cambio de escala para los mismos. Además, para las investigaciones en desarrollo, se dispone de molinos de capacidades muy diferentes (3, 10, 28, 141 y 400 litros).

Las variables a evaluar tienen influencia tanto sobre las propiedades de las pinturas anticorrosivas como sobre las de las antiincrustantes. En este último caso es de particular importancia establecer el tiempo adecuado de dispersión del óxido cuproso, de tal manera de lograr una adecuada distribución de tamaño de partícula, mínima reacción entre pigmento y componentes del vehículo y máxima bioactividad y durabilidad en servicio.

MÉTODO PARA EVALUACION DEL GRADO DE DISPERSION

El proceso de dispersión involucra el mojado de la partícula

la, la rotura mecánica de la misma y, finalmente, la estabilización de la dispersión contra la floculación (5). Durante el mojado o humectación la interfase aire húmedo/pigmento es reemplazada por ligante/pigmento; en la segunda etapa, las partículas de pigmento son fragmentadas en otras de tamaño menor; en la estabilización se logra un producto que puede ser mantenido durante períodos prolongados sin modificaciones o alteraciones importantes. Diferentes autores han realizado un estudio exhaustivo de las etapas mencionadas (6, 7).

La evaluación cuantitativa del grado de dispersión del pigmento en la pintura presenta muchos inconvenientes. Normalmente se hace uso de medidores de molienda o cuñas, método que sólo sirve para establecer la presencia de partículas no convenientemente dispersadas pero que no informa sobre las de menor tamaño. En nuestro caso, el examen microscópico, seguido por un análisis por sedimentación, conjuntamente con el empleo de la cuña de molienda, ha sido el método utilizado para determinar la distribución de tamaño de las partículas de pigmento.

Para establecer mediante un análisis por sedimentación la distribución de tamaño de las partículas de pigmento de una pintura, se determinan sus velocidades de asentamiento en base a la ley de Stokes (8). La velocidad final de caída se establece cuando la resistencia viscosa a la caída de una esfera en un fluido es igual a la fuerza de gravedad de esa esfera menos la fuerza de flotación que ejerce el fluido:

$$6 \pi r v \nu = \frac{4}{3} (\pi r^3 d_e g) - \frac{4}{3} (\pi r^3 d_f g)$$

$$v = \frac{2 (d_e - d_f) g r^2}{9 \nu}$$

- donde: r radio de la esfera (cm)
 ν viscosidad dinámica del fluido (poise)
 v velocidad de caída (cm/s)
 d_e densidad de la esfera (g/cm³)
 d_f densidad del fluido (g/cm³)
 g aceleración de la gravedad (cm/s²)

A una temperatura determinada, la expresión se puede simplificar a:

$$v = c D^2$$

donde:

$$c = \frac{(d_e - d_f) g}{18 \nu}$$

De esa manera, conocida la velocidad de asentamiento para una determinada temperatura, se puede calcular el diámetro D de la partícula.

En el sentido estrictamente teórico, la ley de Stokes es válida si se cumplen las siguientes condiciones:

- a) Las partículas tienen que haber llegado a la velocidad final de caída; según Weyssenhoff se llega casi instantáneamente (0,003 s) para partículas cuyo diámetro D es de 50 μm .
- b) Las partículas deben ser esféricas, rígidas y lisas.
- c) No debe existir deslizamiento entre la partícula y el fluido, encontrándose este último en una extensión infinitamente grande en relación a las partículas.
- d) El rango de aplicabilidad varía entre 0,5 y 50 μm ; partículas inferiores a 0,5 μm son afectadas por un movimiento browniano que no permite la caída en línea recta; partículas mayores de 50 μm generan turbulencia, aunque en la fracción 50-62 μm el error que se comete es pequeño.

Con anterioridad a la determinación por sedimentación es necesario realizar la extracción del pigmento mediante un líquido que en un ensayo previo demuestre ser eficiente. En la norma IRAM 1109, A-VI, se mencionan diferentes disolventes y mezclas de ellos.

La técnica utilizada consistió en pesar, con la precisión de 10^{-4} g, aproximadamente 25 g de la pintura preparada. La composición de la muestra se indica en la tabla I.

A fin de eliminar las partículas de tamaño superior al mencionado más arriba (50 μm), el óxido férrico utilizado fue previamente tamizado (IRAM 62 μm , n° 230). De esta manera se evitó la formación de turbulencias y con ello la introducción de errores experimentales durante la determinación. La cantidad retenida fue de 3 por ciento sobre el total del material tamizado.

La muestra se colocó en un tubo de centrifuga de fondo torresférico, con el fin de facilitar la separación de los sólidos. Se adicionó el líquido de extracción (mezcla tolueno/xileno en las primeras extracciones y éter de petróleo al finalizar), se mezcló cuidadosamente con una varilla de vidrio, se lavó esta última y se completó el volumen del tubo hasta el enrase, lo que corresponde aproximadamente a 60 ml. Luego del centrifugado se eliminó la porción sobrenadante y se repitió la extracción hasta que el líquido utilizado quedó límpido.

El pigmento se secó en estufa y se pesó en una balanza analítica (aproximadamente 10 q). Se agregó luego una pequeña canti-

TABLA I
COMPOSICION DE LA PINTURA ESTUDIADA, g/100 g

Pigmento:	Oxido de hierro rojo.....	34,9
	Estearato de aluminio.....	2,1
Ligante:	Resina fenólica (Beckacite n° 5209).....	7,4
	Aceite de tung.....	14,8
Disolventes:	Tolueno/xileno (1/1).....	40,8

PVC = 29,4 %
Sólidos, en volumen = 40,0 %
Densidad = 1,27 g/cm³
Viscosidad (180 s⁻¹) = 3 poise

dad de agua destilada y se procedió a dispersar en un equipo de alta velocidad. A fin de facilitar la defloculación es conveniente calentar y agregar peróxido de hidrógeno para la total eliminación de la materia orgánica.

Se incorporó luego un agente tensioactivo amoniacal a fin de permitir una adecuada dispersión. Posteriormente se volcó el producto en una probeta de 1000 ml de capacidad y se completó con agua destilada hasta ese volumen. Se agitó adecuadamente para lograr una distribución uniforme del material y se realizó un examen microscópico para comprobar la completa defloculación.

Por medio de una pipeta de doble aforo se extrajeron luego alcuotas de la suspensión en tiempos y a profundidades calculadas a partir de la mencionada ley de Stokes. A los efectos de determinar la variable diámetro de la partícula (D) es necesario conocer la temperatura de la suspensión, para así poder introducir en la expresión $v = c.D^2$ los valores correspondientes a la densidad.

Las fracciones extraídas se volcaron en un crisol, se secaron en estufa sin llegar a ebullición y se pesaron en una balanza analítica. Se continuó la operación hasta llegar a peso constante.

La alcuota extraída en tiempo cero, es decir cuando la suspensión está completamente homogénea, corresponde a una muestra representativa de todo el material. Al multiplicar por el factor volumen total/volumen de alcuota el peso obtenido debe ser igual al peso del pigmento introducido originariamente.

En las posteriores extracciones, la disminución de peso entre dos tomas consecutivas indica la fracción depositada correspondiente a esos diámetros.

Finalizada esta serie de operaciones se calculan los porcentajes de cada una de las fracciones depositadas. Dichos valores se graficaron en forma de histogramas, representando en ordenadas el porcentaje de partículas (P) y en abscisas el diámetro (D) de las mismas.

La eficiencia de molienda se establece por medio de *momentos coeficientes* que se calculan de la siguiente forma:

$$\text{Momento coeficiente} = \sum P D_m$$

donde D_m es el diámetro medio de los intervalos considerados. De ello se deduce que momentos coeficientes elevados implican acciones dispersivas menos eficientes que en los casos en que los momentos coeficientes son más pequeños.

VARIABLES ESTUDIADAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

La elaboración de pinturas, ya sea para formulaciones anticorrosivas como antiincrustantes regulares, por los motivos expuestos anteriormente, conocer las variables del proceso que puedan tener influencia sobre su comportamiento.

Por ejemplo, para reproducir las excelentes características de bioactividad de pinturas antiincrustantes preparadas en molinos de laboratorio y ensayadas en balsas experimentales, es necesario definir las características operativas de los equipos que se emplearán en escala de planta piloto.

Para el diseño a partir de modelos pequeños ("scaling up") se pueden emplear dos alternativas diferentes: a) por similitud, y b) experimental.

Para el *diseño por similitud* se pueden utilizar, a su vez, distintos criterios: similitud geométrica, similitud mecánica (estática, cinemática y dinámica), similitud térmica y similitud química.

La similitud geométrica implica que todas las longitudes equivalentes tienen una relación constante, es decir son geométricamente similares; cuando la similitud es distorsionada hay diferentes factores de escala para cada dirección.

En las similitudes mecánicas (estática, cinemática y dinámica), las fuerzas aplicadas, perfiles de velocidad y fuerzas del mismo tipo (viscosas, de inercia, gravitatorias, de presión, etc.) producen deformaciones que tienen relación con puntos correspondientes del sistema.

Existe similitud térmica si las diferencias de temperatura entre puntos correspondientes mantienen una relación constante; la energía calórica es directamente proporcional a dichos incrementos.

La similitud química se presenta cuando las diferencias de concentración de cada uno de los componentes mantienen una relación definida durante el transcurso del proceso.

Es importante destacar que cada una de las similitudes mencionadas lleva implícitas las anteriores; se trata, en consecuencia, de implicancias decrecientes.

En algunos diseños por similitud es factible encontrar una solución que implique, por ejemplo, el cambio de fluido. Si Re y Fr son, respectivamente, los números adimensionales de Reynolds y de Froude, para el modelo pequeño se tiene:

$$Re_1 = \frac{\rho_1 D_1^2 N_1}{\nu_1} \qquad Fr_1 = \frac{D_1 N_1^2}{g}$$

y para el prototipo:

$$Re_2 = \frac{\rho_2 D_2^2 N_2}{\nu_2} \qquad Fr_2 = \frac{D_2 N_2^2}{g}$$

donde: ρ = densidad del fluido (g/cm^3)

D = longitud característica (p.ej. diámetro de la jarra)
(cm)

N = número de revoluciones por unidad de tiempo (rps)

ν = viscosidad absoluta del fluido ($g/cm \ s$)

Igualando los Reynolds y despejando:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\rho_2 \nu_1}{\rho_1 \nu_2} \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^2$$

e igualando los Froude y despejando:

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^{1/2}$$

La solución simultánea de ambas ecuaciones es posible úni-

camente si

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{v_1}{v_2} \neq 1.$$

es decir fluidos diferentes.

Esta incompatibilidad de escala hace que el *diseño por similitud* no haya sido el adoptado en este caso, habiéndose optado en cambio por el *diseño experimental*, basado en definir las variables que influyen en el proceso y determinar mediante ensayos la relación entre ellas, asignando valores constantes a aquellas no sometidas a estudio.

Precisando las *variables a estudiar*, para el caso de los procesos de dispersión y molienda (9), se tienen las *referentes a las bolas* (volumen de carga, densidad, tamaño, forma, espacios intersticiales generados), las *referentes a la carga* (volumen y composición, incluyendo densidad, viscosidad, relación pigmento/li-gante, etc.) y las *referentes a la olla* (diámetro del recipiente y velocidad de rotación).

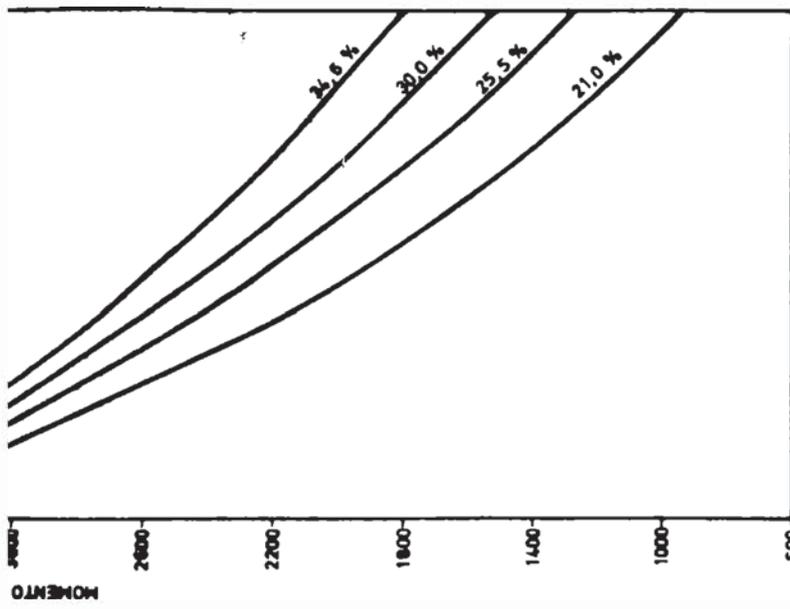
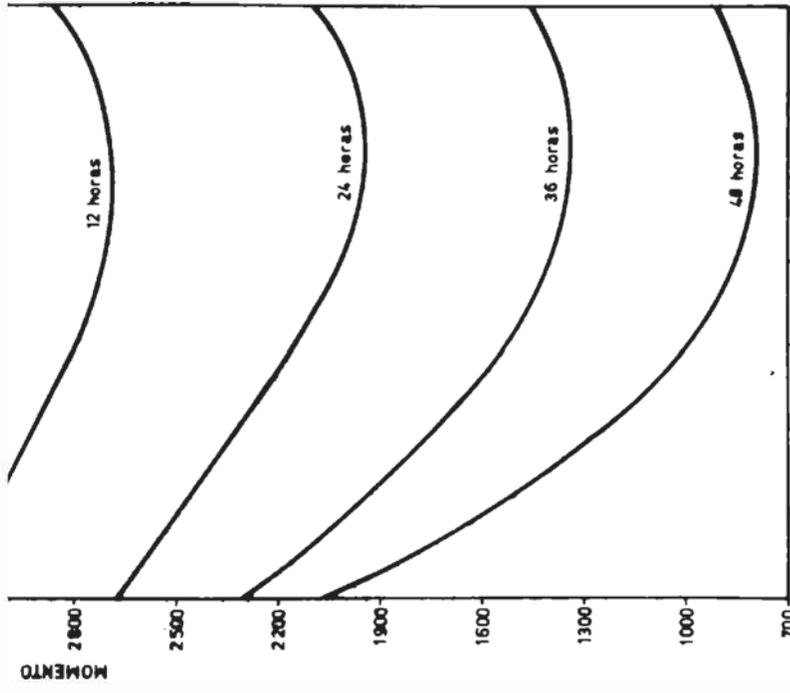
1. VARIABLES REFERENTES A LAS BOLAS Y A LA CARGA

a) Volumen de bolas y carga de pintura

Para realizar una dispersión efectiva será importante determinar la carga y las características de las bolas que conducen a un elevado número de impactos, lo que se logrará con una excesiva carga y mínimo diámetro. Además la densidad de las bolas deberá ser elevada con respecto a la de la carga, para aumentar la fuerza actuante sobre las bolas durante su caída.

Sin embargo, una carga de bolas excesiva tendrá como consecuencia un elevado consumo de energía, mientras que una insuficiente carga de bolas producirá un retardo en la acción dispersante. Entre estas dos situaciones extremas habrá una carga que determina un proceso operativo óptimo. Este aspecto es el que se pretende establecer en esta parte del trabajo. Además, las bolas de mínimo diámetro proporcionan un máximo número de impactos específicos y una máxima área de dispersión, pero paralelamente el menor espacio intersticial entre las bolas limita la carga del molino, disminuyendo el rendimiento del proceso.

Es importante mencionar que la selección de la densidad y del diámetro de las bolas para una molienda eficiente está íntimamente ligada con las propiedades de las pinturas y fundamentalmente con su densidad y viscosidad. La fuerza actuante sobre cada bola es de igual dirección y sentido que la fuerza de gravedad y está dada por la diferencia entre el peso de la bola y el efecto de



flotación ejercido por la carga del molino. La fuerza actuante sobre cada bola está representada por la ecuación:

$$F = (\rho_b - \rho_c) g V_b$$

donde: ρ_c = densidad de la carga (g/cm³)
 ρ_b = densidad de las bolas (g/cm³)
 g = aceleración de la gravedad (cm/s²)
 V_b = volumen de la bola (cm³)

La componente de esta fuerza, paralela a la superficie libre de la carga en movimiento, es la responsable del deslizamiento y de la acción dispersante. Se deduce de esta ecuación que bolas de mayor densidad tienden a producir una mayor acción dispersante.

Para determinar el *volumen óptimo de bolas* se realizaron experiencias con diferentes porcentajes de carga (entre 20 y 80 por ciento del total de la olla); se emplearon para tal fin jarras de 3,3 litros de capacidad total.

La composición de la pintura empleada en las experiencias se indica en la tabla I. Su volumen es considerado una variable por estar directamente vinculado con la carga de bolas. El tiempo y la velocidad de rotación de la jarra (24 horas y 70 rpm, respectivamente) se mantuvieron constantes durante toda la experiencia. La toma de muestras se realizó cada 6 horas, cubriendo un total de dos días de molienda.

Es importante mencionar que una cantidad de pintura menor que la requerida para llenar los espacios libres implica el choque de las bolas entre sí. Esto produce un innecesario desgaste de las bolas y una acción dispersante poco eficaz. En el otro caso extremo, una carga muy grande hace que el exceso no sea dispersado hasta que aleatoriamente quede incorporado en la porción activa; se retarda así el tiempo del proceso.

Por tal motivo, las experiencias se efectuaron con cargas de pintura variables entre la cantidad necesaria para cubrir las bolas y un valor máximo equivalente al 30 por ciento del volumen total de la jarra, incrementándose 5 por ciento en cada experiencia.

Teniendo en cuenta que la temperatura ambiente es una variable de importancia fundamental, las determinaciones se realizaron a 18-20°C.

Representando gráficamente los momentos coeficientes en función de los diferentes tiempos de dispersión (figura 1) se observa que la carga base óptima para cada una de las diferentes cargas de bolas es la que satisface los espacios intersticiales. Así por ejemplo, para una carga de bolas aparente del 50 por ciento de la capacidad total de la olla (que genera un 42 por ciento de espa-

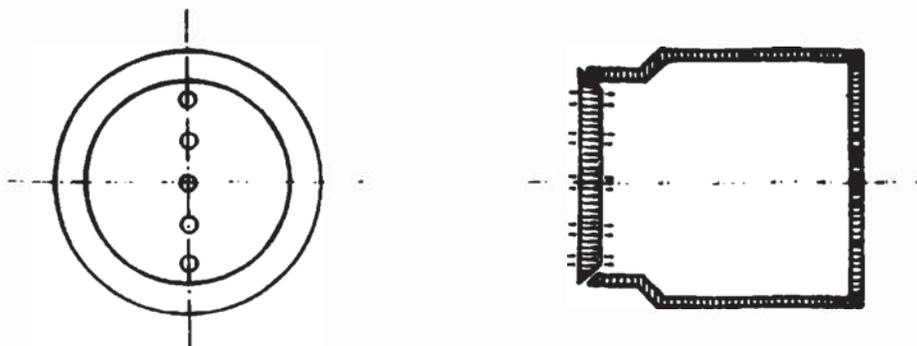


Figura 3

cio intersticial) y para tiempos de molienda de hasta 48 horas y cargas de pintura de 34,6, 30,0, 25,5 y 21,0 por ciento, se puede deducir que si se especifica un volumen de carga base del 21,0 por ciento (valor que corresponde al nivel en que las bolas son cubiertas en su totalidad), se obtendría el grado de molienda más eficiente).

Asimismo, graficando momentos coeficientes para distintas cargas de bolas con tiempos de dispersión constantes, se observa que la carga aparente de bolas más satisfactoria es, en todos los casos, la correspondiente al 50 por ciento del volumen de la jarra (figura 2).

Realizando un análisis de los resultados, esta carga óptima cumple con algunas consideraciones teóricas: la mayor distancia de recorrido de las bolas, en su acción dispersante, corresponderá al caso en que el molino tiene una carga igual a la mitad de su capacidad.

Es importante mencionar además que en la práctica es aconsejable cargar el molino con un exceso de producto de manera tal que en el fondo de la cascada quede una capa de amortiguamiento, para evitar el impacto directo entre las bolas.

Finalmente puede observarse la relación que existe entre el exceso de pintura agregado a un proceso considerado eficiente y el incremento del tiempo de molienda necesario para lograr una misma acción dispersante. Por ejemplo, si se define un momento coeficiente de 1920, se observa que para una carga de pintura del 21,0 por ciento de la capacidad total de la olla se requieren 24 horas de molienda, mientras que para 34,6 por ciento se necesitan aproximadamente 44 horas. En este caso un incremento del 13,6 por ciento de la carga implicará aproximadamente duplicar el tiempo de molienda.

A fin de precisar la influencia de las variables que afectan a los procesos de dispersión y molienda y establecer las condi-

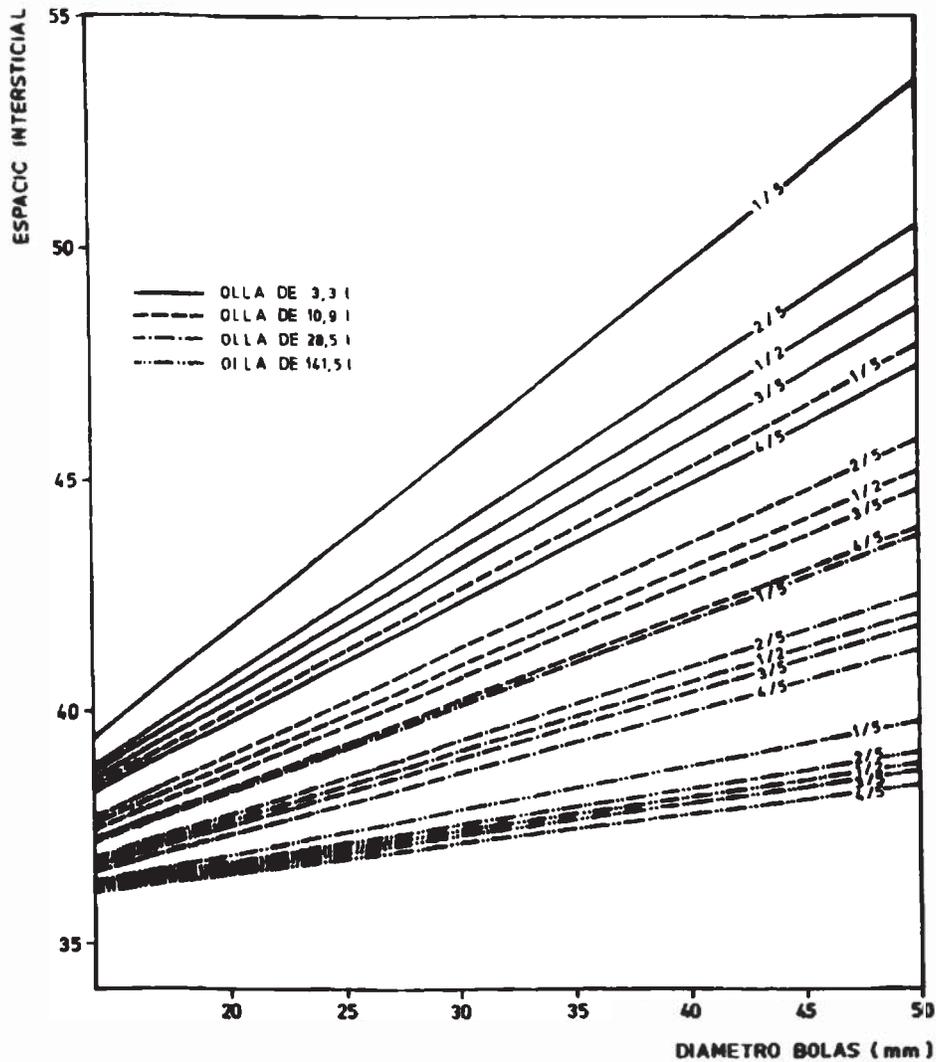


Fig. 4.- Espacios intersticiales generados por bolas esféricas de tamaño uniforme en función de diferentes alturas diametrales de carga

ciones más eficientes de trabajo, se realizó también la determinación de las correlaciones experimentales con las cuáles es factible predecir los espacios intersticiales, expresados en por ciento, con respecto al volumen aparente de carga, que resultan de emplear bolas de diámetro único o bien de dos tamaños diferentes (relación 1/1 en peso) en molinos que, según su capacidad de producción, se pueden clasificar como de laboratorio e industriales.

b) *Espacio intersticial*

Las diferentes etapas en la determinación de los volúmenes intersticiales, se desarrollaron en forma similar en cada una de

TABLA II
 CARACTERISTICAS DE LAS JARRAS EMPLEADAS EN LAS EXPERIENCIAS

Capacidad de la jarra (l)	Altura (mm)	Díámetro (mm)	Relación D/h
3,3	165	170	1,03
10,9	230	235	1,02
28,5	330	330	1,00
141,5	555	570	1,03

TABLA III
 MEZCLAS DE BOLAS (RELACION 1/1 EN PESO) DE DOS DIÁMETROS DIFERENTES (en mm) UTILIZADAS EN LA DETERMINACION DE LOS ESPACIOS INTERSTICIALES

14,0 + 19,5	14,0 + 22,5	14,0 + 25,0	14,0 + 38,0	14,0 + 50,0
19,5 + 22,5	19,5 + 25,0	19,5 + 38,0	19,5 + 50,0	
22,5 + 25,0	22,5 + 38,0	22,5 + 50,0		
25,0 + 38,0	25,0 + 50,0			
38,0 + 50,0				

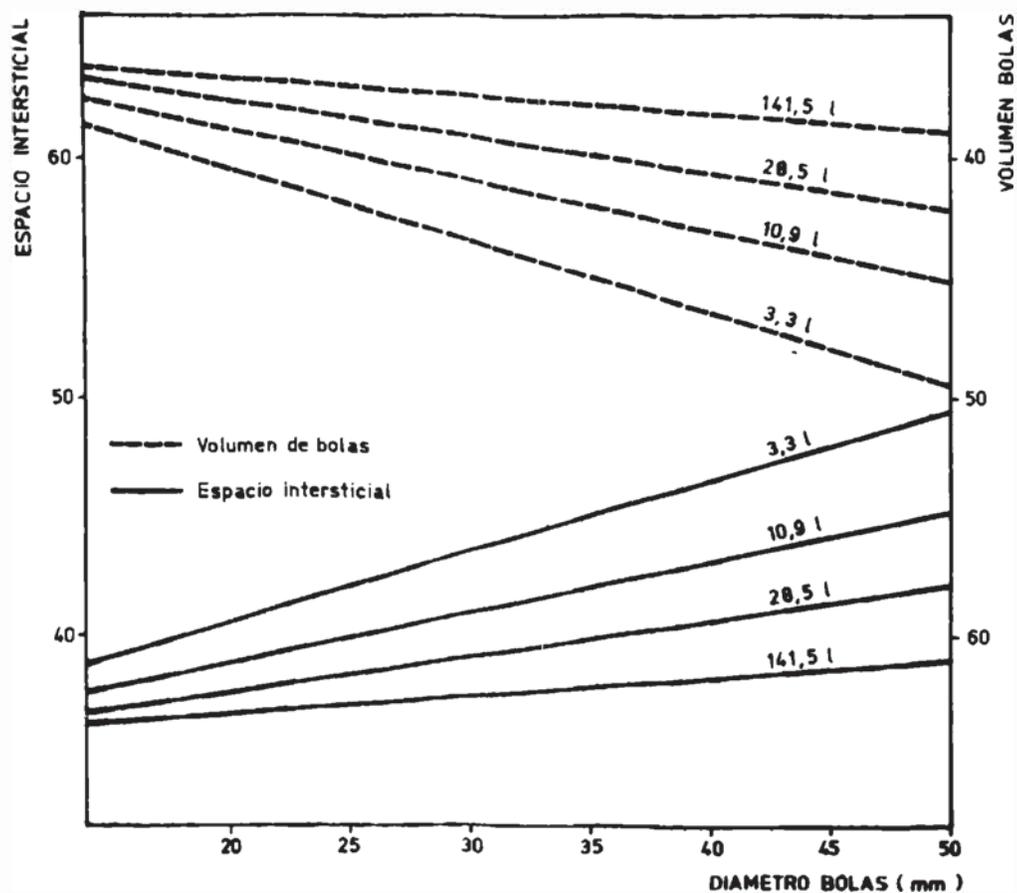


Fig. 5.- Relación entre el espacio intersticial y el volumen real de bolas, con el diámetro de las mismas

las experiencias, tanto para las distintas pinturas ensayadas como para las diferentes cargas de bolas. La altura diametral de cada una de las jarras se fraccionó en cinco partes iguales, realizándose para cada uno de estos cuatro primeros niveles y para el correspondiente al 50 por ciento del diámetro, las determinaciones que permitieron estudiar la influencia de esta variable. No se realizó la evaluación en la olla totalmente llena por carecer la misma de valor práctico.

En relación con la carga de bolas, se eligieron bolas de tamaño uniforme y mezclas en pesos iguales, correspondientes a dos diámetros diferentes. Se utilizaron bolas de porcelana de seis diámetros distintos (14,0 - 19,5 - 22,5 - 25,0 - 38,0 - 50,0 mm), siendo la densidad promedio de las mismas 2,38 g/cm³.

Las jarras seleccionadas corresponden a diferentes volúmenes totales (3,3 - 10,9 - 28,5 - 141,5 litros). Sus características generales se indican en la tabla II.

Para cada determinación se colocó en la jarra la correspondiente carga de bolas. Se las hizo rodar en cada uno de los molinos, empleando el número de revoluciones usual en este tipo de operaciones, con el objeto de lograr una distribución totalmente aleatoria.

La cantidad de bolas empleada es la necesaria para alcanzar cada uno de los niveles prefijados, evitando de esta manera el mojado de las bolas excedentes, lo que introduciría error en las determinaciones.

Luego de pesado el conjunto (olla y bolas) se agregó agua destilada hasta alcanzar diferentes alturas del diámetro interno de la jarra: $1/5$, $2/5$, $1/2$, $3/5$ y $4/5$. Esto último se logró por rebalse a través de orificios ubicados en las tapas y que fueron expresamente preparados para ese fin (figura 3). Es importante mencionar que las jarras, ubicadas en posición horizontal, fueron previamente niveladas para su correcta evaluación.

Por diferencia de peso entre la última medida y la anterior, se determinó la masa de agua intersticial, para cada caso. De la misma manera se determinaron los pesos de los volúmenes parciales correspondientes a cada nivel, sin carga de bolas. En todos los casos el valor final obtenido fue el promedio de tres determinaciones.

Finalmente, y considerando la densidad del agua a la temperatura de la experiencia, cada uno de estos valores fue expresado en volumen y finalmente en por ciento con respecto al volumen aparente de bolas.

Para el caso de *bolas esféricas de tamaño uniforme*, se ha representado gráficamente la relación existente entre el espacio intersticial (I), expresado en por ciento, y el diámetro (D) de las bolas, para cada una de las jarras seleccionadas y para cada nivel ensayado (figura 4).

Puede observarse que hay una proporcionalidad directa entre los parámetros I y D, en función de las diferentes alturas ensayadas.

En la figura 5 se muestra la relación entre el espacio intersticial (I) y el volumen real de bolas (V_r), valor éste complementario del anterior, en función del diámetro de bolas, sólo para volúmenes aparentes correspondientes al 50 por ciento de la capacidad total de la olla. También en este caso se observa la misma proporcionalidad directa entre I y D.

Analizando los resultados obtenidos, se deduce que para alcanzar espacios intersticiales iguales en ollas de capacidades diferentes, será necesario emplear bolas de tamaño muy variado. Por lo tanto, la influencia del efecto de borde es un factor importante y tiene una marcada influencia sobre los resultados. Por ejem-

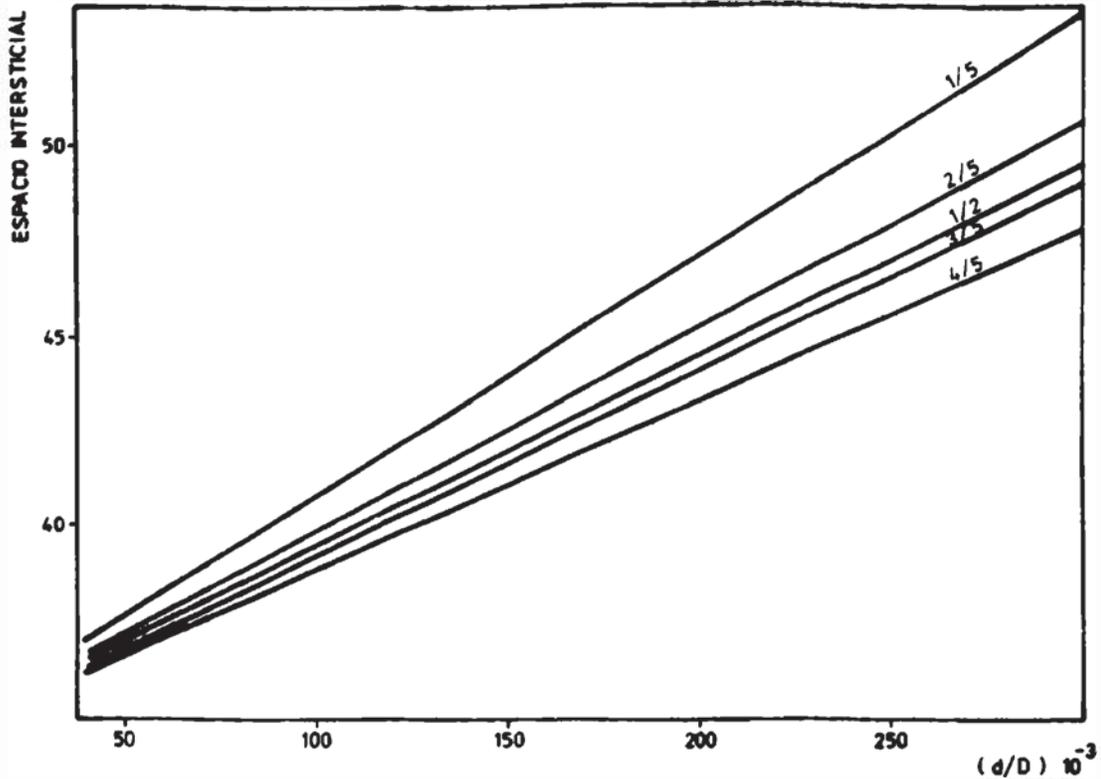


Fig. 6.- Relación entre el espacio intersticial (I) y el parámetro adimensional d/D , en función de los diferentes niveles de carga de bolas

plo, al emplear bolas de 38 mm en jarras de 170 y 570 mm de diámetro, con un volumen aparente de bolas equivalente al 50 por ciento de la capacidad de la olla, se generarán espacios intersticiales de 45,9 y 38,0 por ciento, respectivamente, variando, en consecuencia, la eficiencia de la dispersión.

Considerando un parámetro característico del sistema, como por ejemplo el diámetro de la jarra (D), es posible relacionar el diámetro de las bolas (d) con D , obteniendo el parámetro adimensional d/D . Se observa además una proporcionalidad lineal entre I y d/D (figura 6), pero el hecho de que los valores experimentales sean ahora independientes del tamaño de la jarra resulta de fundamental importancia, ya que así resulta factible aplicar las consideraciones anteriores a molinos de tamaños diversos.

Con mezclas de bolas esféricas de dos tamaños diferentes (tabla III) y con una relación (1/1 en peso), se aplicó la misma técnica detallada anteriormente a la determinación de los espacios intersticiales en cada uno de los molinos mencionados.

Los valores experimentales obtenidos para I en cada uno de

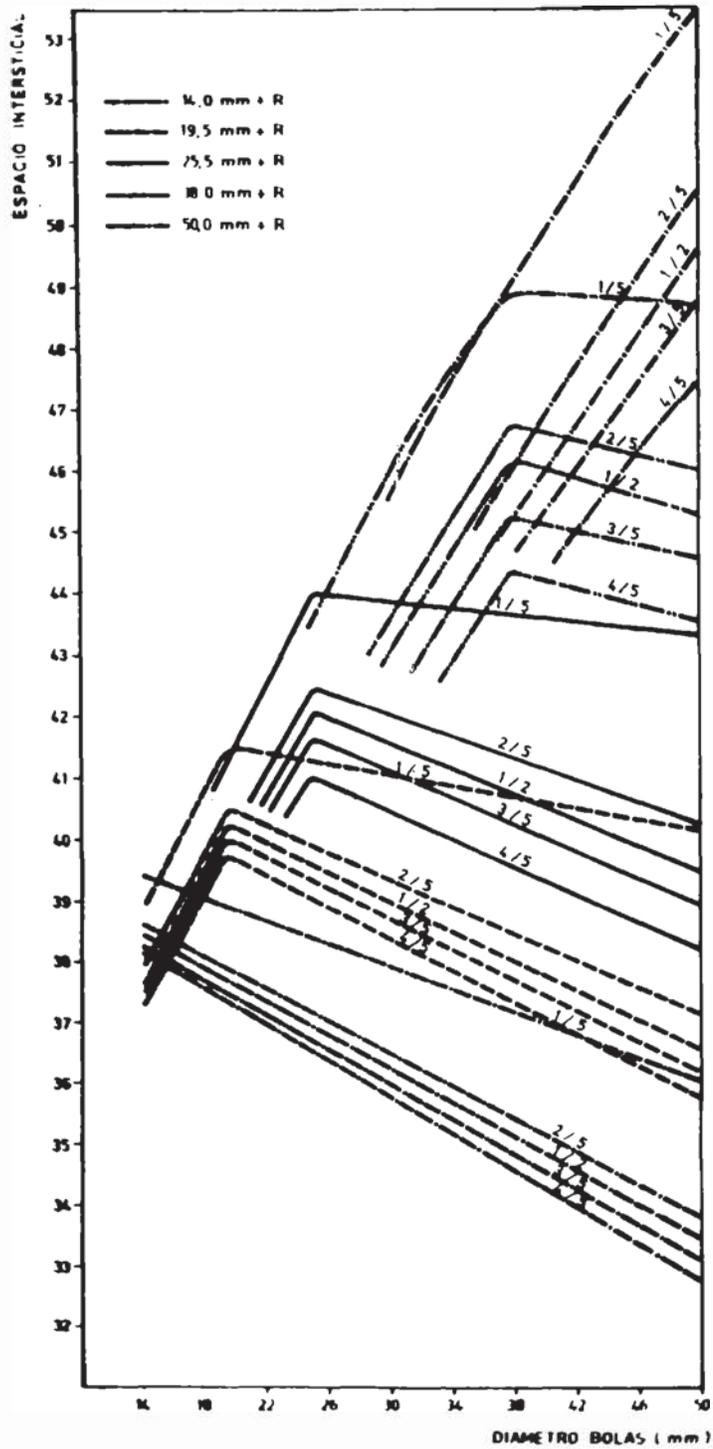


Fig. 7.- Determinación de los espacios intersticiales generados por mezclas de bolas esféricas de dos diámetros diferentes (relación 1/1 en peso), para distintos niveles de carga, en molinos de 3,3 litros de capacidad

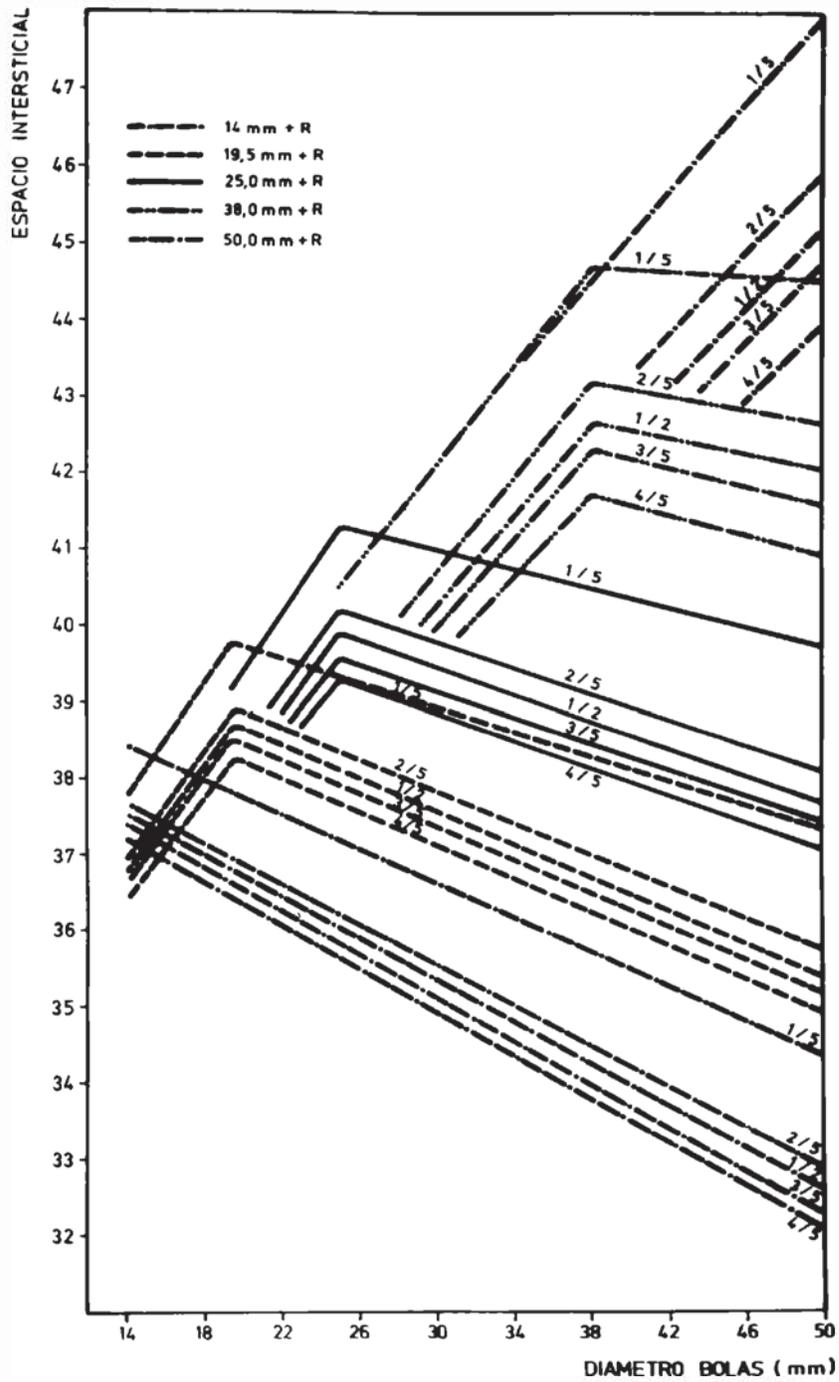


Fig. 8.- Determinación de los espacios intersticiales generados por mezclas de bolas esféricas de dos diámetros diferentes (relación 1/1 en peso), para distintos niveles de carga, en molinos de 10,9 litros de capacidad

Los cinco niveles en que fue subdividido el diámetro de la olla, se representaron en función de los diferentes tamaños de bolas. Así por ejemplo, seleccionada una bola que identifica la curva, se representó gráficamente el correspondiente l en función del diámetro de las bolas restantes que conforman las mezclas de la tabla III, para los diferentes niveles elegidos. En las figuras 7 y 8 aparecen los valores referentes a las jarras de 3,3 y 10,9 litros de capacidad, respectivamente. En la figura 9 se representaron los mismos parámetros para las jarras de 3,3, 10,9 y 28,5 litros, pero ahora únicamente para el nivel $D/2$, es decir un volumen aparente del 50 por ciento de la capacidad de la jarra.

Se observa que los máximos para cada curva corresponden a la bola de tamaño único, es decir la mezcla de la bola consigo misma, y que las curvas para cada molino mantienen entre sí una similitud bastante apreciable, aunque el aumento del diámetro de la jarra implica una disminución en ordenadas de todo el conjunto de curvas.

A fin de que el tamaño del molino sea independiente de los valores experimentales de l , se calcularon los valores d_1/D y d_2/D , donde d_1 es el diámetro de la bola mayor y d_2 el de la bola menor. Posteriormente se representaron gráficamente en ordenadas y abscisas d_1/D y d_2/D para cada uno de los diferentes niveles de carga empleados. La figura 10 corresponde a 20, 40 y 50 por ciento de carga de bolas y la figura 11 a 60 y 80 por ciento.

Haciendo uso adecuado de estos diagramas es factible predecir el tamaño de bolas con que deberá trabajar la jarra de un molino para obtener el espacio intersticial deseado. Por ejemplo, para una jarra de porcelana de 20 litros de capacidad, donde el diámetro es aproximadamente igual a la altura (295 mm) y trabajando con bolas de 45 mm de diámetro, las curvas de la figura 10 permiten establecer que para el caso particular en que se desea trabajar con un volumen aparente de bolas del 50 por ciento de la capacidad total de la jarra y un espacio intersticial del 41 por ciento, bolas de 39 mm o de 69 mm deberán acompañar a las anteriores. Esta alternativa se origina ante la posibilidad de considerar a la bola de 45 mm como la de tamaño mayor o menor, respectivamente.

Por otra parte, también es posible determinar cualquiera de las variables que están vinculadas entre sí, conociendo o definiendo las restantes. Así, precisando el diámetro de la olla ($D = 500$ mm) y los tamaños de las bolas a emplear ($d_1 = 100$ mm y $d_2 = 60$ mm), queda especificado el espacio intersticial generado ($l = 39$ por ciento) para una determinada carga de bolas (50 por ciento).

2. VARIABLES REFERENTES A LA JARRA

Como ya se ha mencionado precedentemente, es de importancia fundamental el diámetro de la jarra y la velocidad de rotación. Ambos aspectos están íntimamente ligados entre sí y por lo tanto la

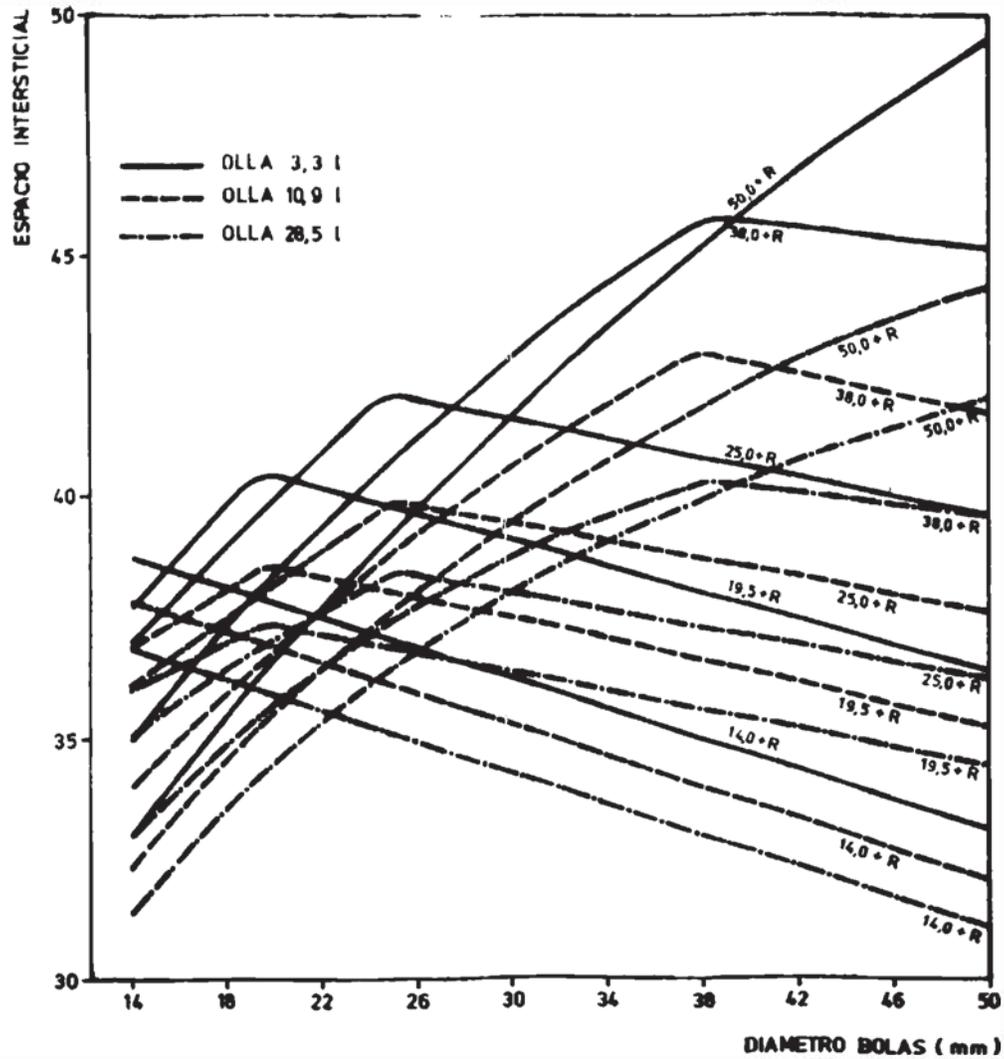


Fig. 9.- Determinación de espacios intersticiales en molinos de diferente capacidad, empleando mezclas de bolas esféricas de dos diámetros distintos (1/1 en peso)

determinación de su influencia debe realizarse simultáneamente.

El recorrido de las bolas en el interior del molino en movimiento depende de la velocidad de rotación del mismo. Un elevado número de revoluciones hará que las bolas queden firmemente retenidas contra la pared interna de la jarra, desplazándose conjuntamente con ella, pero sin moverse. La dispersión, en consecuencia, será poco efectiva.

Por el contrario, con velocidades angulares reducidas, las bolas se desplazarán sobre la cara interna del molino, alcanzando una determinada altura sobre el eje diametral horizontal. Luego caerán, desplazándose sobre las superficie libre de bolas, que

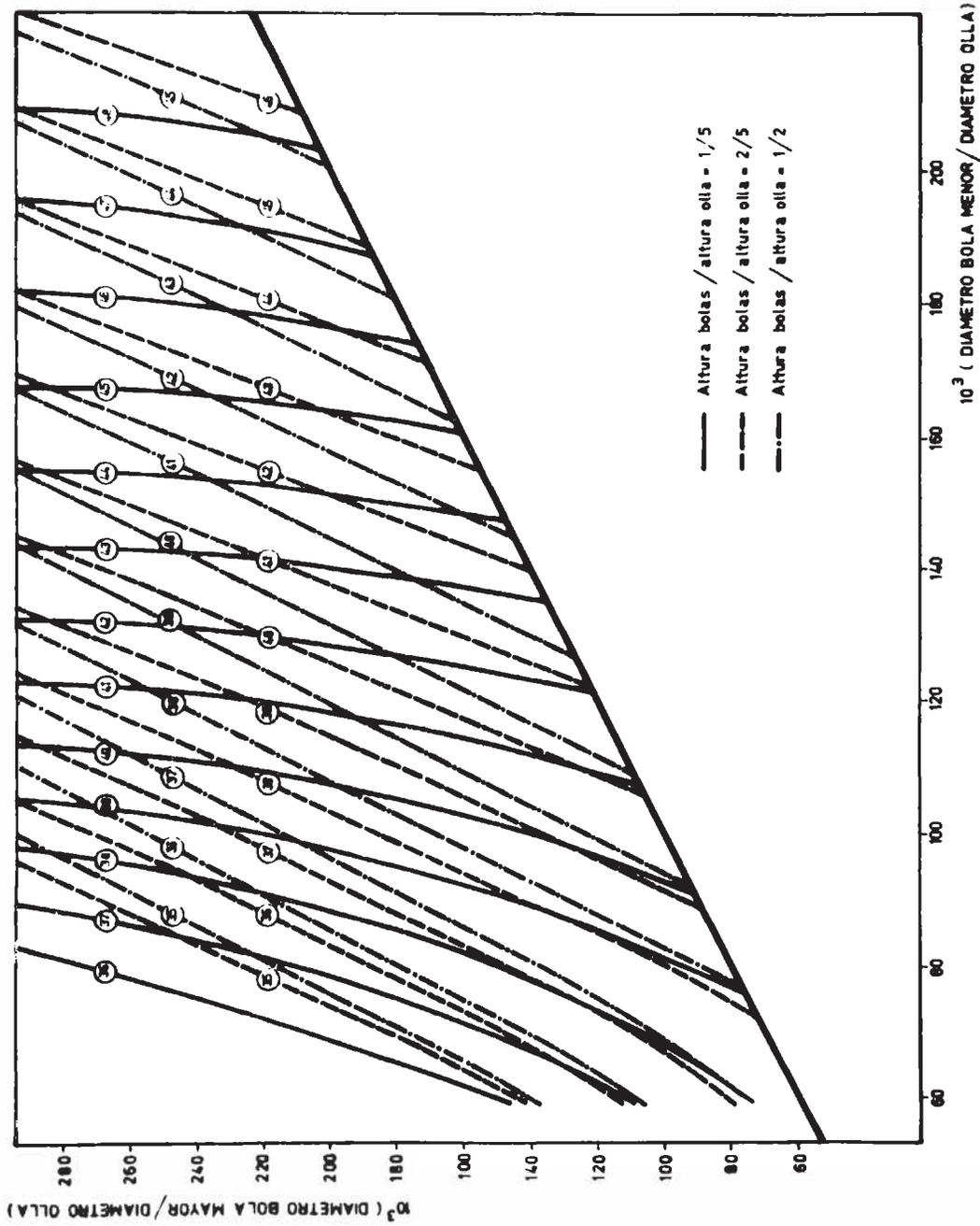


Figura 10

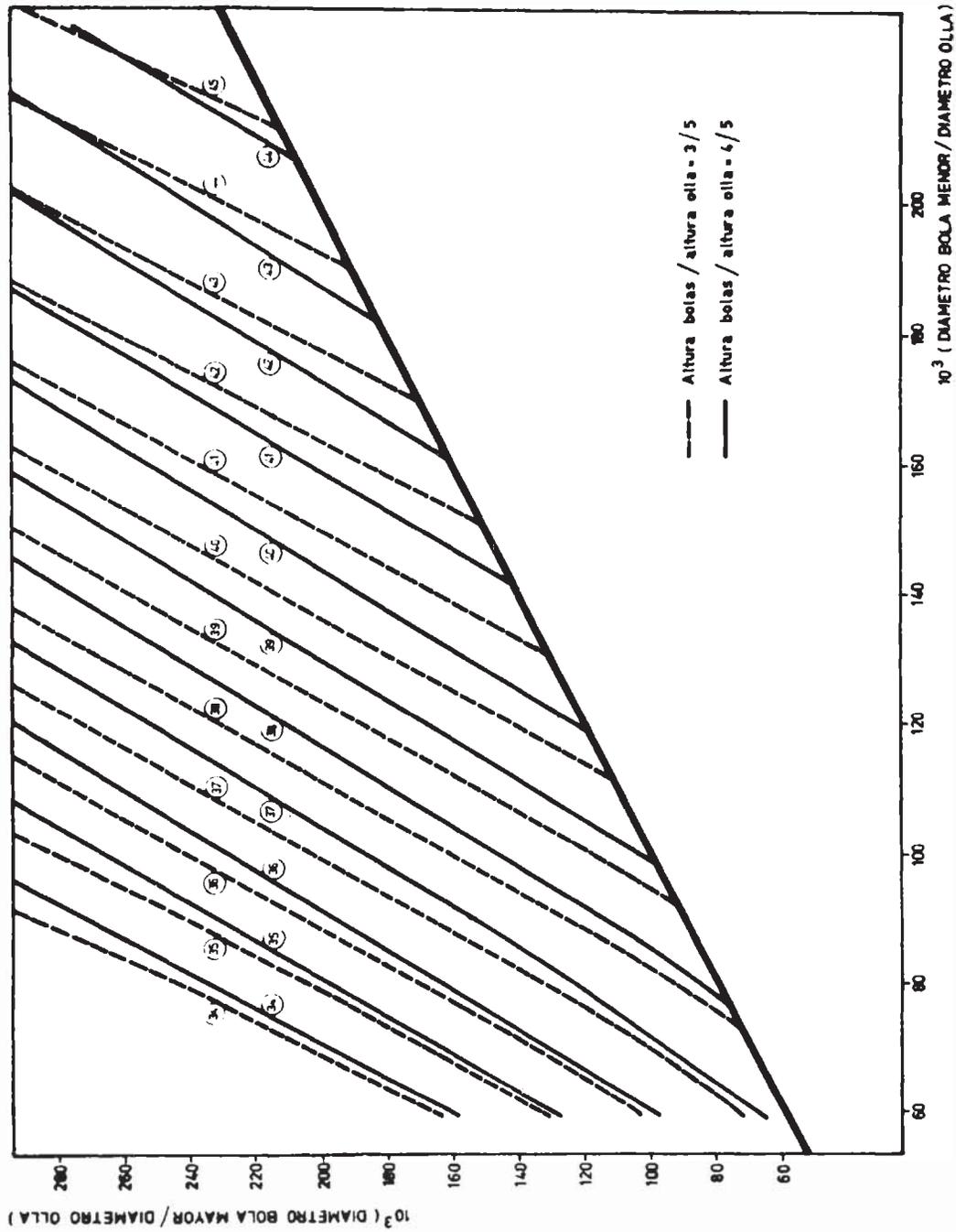


Figura 11

está contenida aproximadamente en un plano inclinado.

Un número de revoluciones que genere este tipo de desplazamiento, para el mayor ángulo conformado entre el plano horizontal y el mencionado plano inclinado, es el óptimo para un proceso eficiente. Velocidades mayores implicarán recorridos de bolas que serán lanzadas al vacío luego de alcanzar la altura máxima y en consecuencia no se producirá el número elevado de impactos que se logra en el deslizamiento superficial.

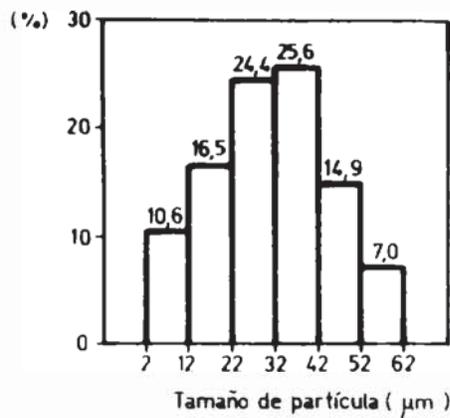
El estudio de estas variables se efectuó utilizando jarras de porcelana de 3,3, 10,9 y 28,5 litros. Para poder trabajar con diferentes velocidades se acopló al molino un variador de velocidad electrónico, que genera velocidades que oscilan entre 10 y 90 revoluciones por minuto.

Seleccionada la carga óptima de bolas (50 por ciento del volumen aparente de la jarra) y bolas esféricas de tamaño uniforme (diámetro 25 mm) que generan espacios intersticiales similares (42, 40 y 38 por ciento del volumen aparente de bolas para las jarras de 3,3, 10,9 y 28,5 litros, respectivamente), se procedió a aplicar diferentes velocidades de rotación. La molienda final se determinó por medio de la cuña IRAM y se efectuaron además los correspondientes análisis por sedimentación, previa observación microscópica. Los valores obtenidos se han representado en las figuras 12 y 13.

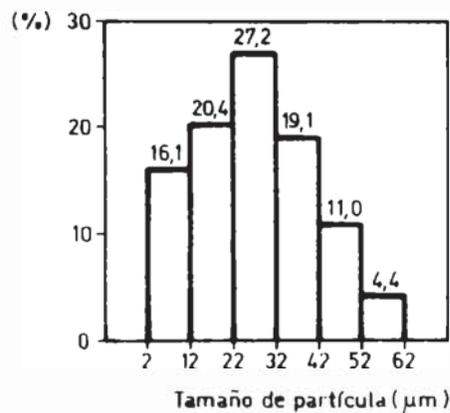
La carga de pintura del molino fue la misma en todos los casos y la composición es la que ya se mencionó en la tabla I. El volumen escogido fue el suficiente para cubrir totalmente las bolas. Considerando para todas las jarras un espacio intersticial promedio del 40 por ciento con respecto al volumen aparente de bolas, en cada jarra se tuvo, con respecto a la capacidad total, 50 por ciento de espacio libre, 30 por ciento de bolas y 20 por ciento de carga.

Representando gráficamente los momentos coeficientes en función de la velocidad de rotación de la olla para los diferentes tiempos de molienda (figura 14) se puede establecer la velocidad de rotación óptima (momento coeficiente mínimo) para cada uno de los molinos estudiados.

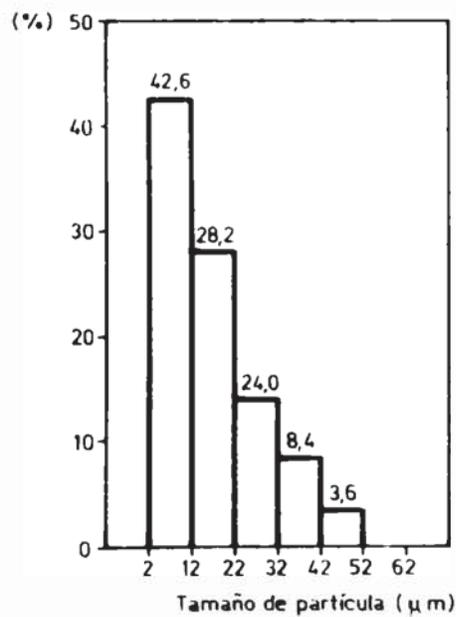
Finalmente, esos puntos, representados en función de los diámetros de las jarras de los molinos, permiten obtener la curva de la figura 15, donde es posible precisar las velocidades de rotación óptimas para molinos de diferentes diámetros, en escala de laboratorio.



(A)
 Rotación = 31,9 r p m
 Molienda (IRAM) = 5 - 6
 Partículas menores que 2 µm = 1,0%
 Momento coeficiente = 3060

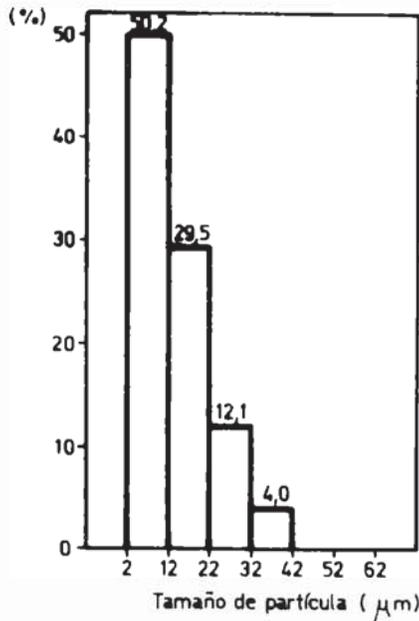


(B)
 Rotación = 36,2 r p m
 Molienda (IRAM) = 4 - 5
 Partículas menores que 2 µm = 1,8%
 Momento coeficiente = 2668



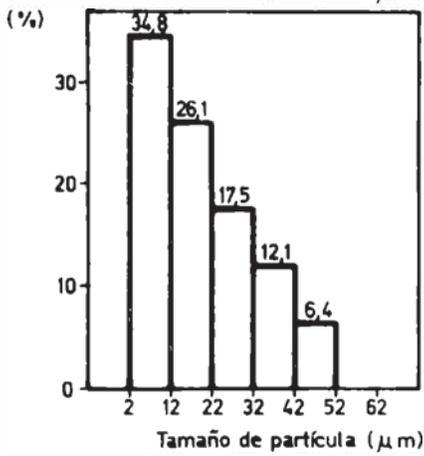
(C)
 Rotación = 52,9 r p m
 Molienda (IRAM) = 3 - 4
 Partículas menores que 2 µm = 3,2%
 Momento coeficiente = 1636

Fig. 12.- Distribución del tamaño de partícula de pigmento en una pintura, para diferentes velocidades de rotación (31,9 - 36,2 - 52,9 rpm)



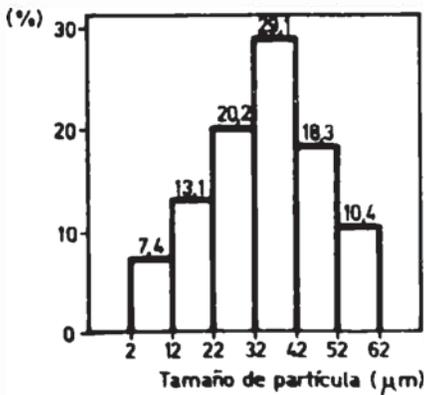
(D)

Rotación = 66,6 rpm
 Molienda (IRAM) = 2 - 3
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 4,2%
 Momento coeficiente = 1328



(E)

Rotación = 81,1 rpm
 Molienda (IRAM) = 4 - 5
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 3,1%
 Momento coeficiente = 1908



(F)

Rotación = 87,1 rpm
 Molienda (IRAM) = 5 - 6
 Partículas menores que $2\mu\text{m}$ = 1,5%
 Momento coeficiente = 3350

Fig. 13.- Distribución del tamaño de partícula de pigmento en una pintura, para diferentes velocidades de rotación (66,6 - 81,1 y 87,1 rpm)

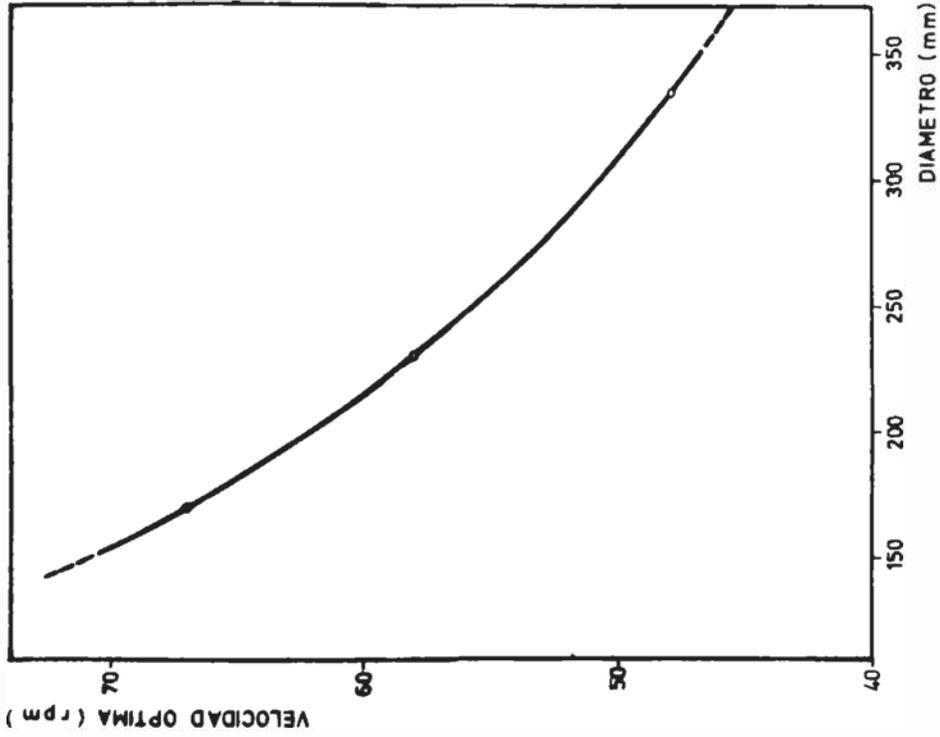


Fig. 15.- Relación entre el diámetro del molino y la velocidad óptima de rotación para un proceso de dispersión eficiente

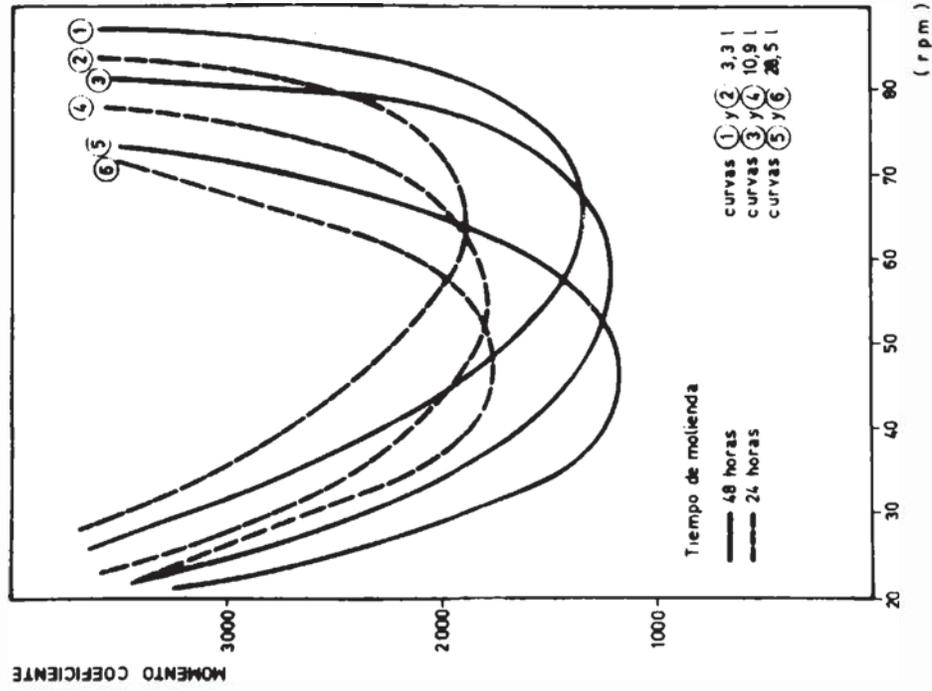


Fig. 14.- Eficiencia de la dispersión (momentos coeficientes) en función de las diferentes velocidades de rotación, para ollas de distinta capacidad

REFERENCIAS

1. Rascío V., Glúdice C. A., Benítez J. C. & Presta M.- Ships'trials of oleoresinous antifouling paints. I. Formulations with high and medium toxicant contents. Journal Oil Col. Chem. Assoc., 61 (10), 383-389, 1978.
2. Rascío V., Glúdice C. A., Benítez J. C. & Presta M.- Ships'trials of oleoresinous antifouling paints. II. Formulations with medium and low toxicant contents. Journal Oil Col. Chem. Assos., 62 (8), 282-292.
3. Rascío V. & Caprari J. J.- A new approach to the use of extenders in toxin leachable antifouling paints. J. Coatings Technology, 50 (637), 65-70, 1978.
4. Benítez J. C. y Glúdice C. A.- Cálculo de un reactor prototipo para planta piloto de pinturas. CIDEPINT-Anales, 157-188, 1978.
5. Crowl V. T.- The theory and practice of dispersion. J. Oil. Col. Chem. Assoc., 55 (5), 388-420, 1972.
6. Crowl V. T.- The interaction of the pigment with the mediums. J. Oil Col. Chem. Assoc., 46 (3), 169-206, 1963.
7. Patterson D. (Editor).- Pigments, an introduction to their physical chemistry. Elsevier, London, 1967.
8. Carver R.- Procedures in sedimentary petrology. Wiley & Sons, New York, 1971.
9. Patton T. C.- Paint flow and pigment dispersion. Interscience, New York, 1968.