

# CUADERNO FIRP S122-N

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

*en español*

## Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos

\*\*\*\*\*

*Jean-Louis SALAGER*

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES  
REOLOGIA Y PROCESOS

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE INGENIERIA  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Venezuela  
Versión # 5 (2002)

# FENOMENOS INTERFACIALES en DISPERSIONES POLIFASICAS y en MEDIOS POROSOS

---

## INDICE

1.	GENERALIDADES sobre FENOMENOS INTERFACIALES	
1.1.	Definiciones	3
1.2.	Surfactantes	4
1.3.	Aplicaciones de los fenómenos interfaciales	5
1.4.	Dispersiones polifásicas	6
2.	PROPIEDADES de las SOLUCIONES de SURFACTANTES	
2.1.	Carácter anfífilo	8
2.2.	Adsorción	9
2.3.	Asociación	11
3.	FENOMENOS INTERFACIALES de EQUILIBRIO	
3.1.	Cohesión y Adhesión	15
3.2.	Los dos tipos de repulsión	17
3.3.	Teoría DLVO	18
3.4.	Mojabilidad y Angulo de contacto	22
3.5.	Capilaridad	24
3.6.	Fenómenos capilares en medios porosos	26
4.	FENOMENOS INTERFACIALES DINAMICOS	
4.1.	Potencial de flujo	29
4.2.	Hidrodinámica - viscosidad aparente	30
4.3.	Viscosidad interfacial	30
4.4.	Movimientos indicidos por Capilaridad	31
5.	DETERGENCIA	
5.1.	Cambio de Mojabilidad	33
5.2.	Desestabilización de la adhesión	34
5.3.	Estabilización de la dispersión	35
5.4.	Otros fenómenos involucrados	35
	BIBLIOGRAFIA	37

# 1. GENERALIDADES sobre FENOMENOS INTERFACIALES

## 1.1. Definiciones

Un fenómeno interfacial es por definición un fenómeno que se produce en una interfase o cuya existencia está ligada a la presencia de una interfase.

Una **interfase** es el límite entre dos fases inmiscibles. La propiedad más relevante de la interfase es su área, la cual es en general grande en la mayoría de las aplicaciones de interés. Al dispersar una fase en otra, se obtienen varios sistemas, llamados **dispersiones** en forma genérica.

<b>humo</b>	=	dispersión de sólido en gas
<b>niebla</b>	=	dispersión de líquido en gas
<b>espuma</b>	=	dispersión de gas en líquido o sólido
<b>emulsión</b>	=	dispersión de líquido en líquido
<b>suspensión</b>	=	dispersión de sólido en líquido

a los cuales hay que añadir los sistemas en los que el gran área no se obtiene por dispersión, sino por formación de un medio poroso bicontínuo, como en las aplicaciones petroleras, catalíticas y otras.

Nótese que la palabra española interfase es la traducción de dos palabras que en otros idiomas expresan dos conceptos levemente diferentes. Por ejemplo en inglés se tiene la palabra "*interface*" que textualmente significa entre caras, y la palabra "*interphase*" que significa entre fases. Ya que la superficie de contacto de una fase con otra se hace a través de una "cara", los conceptos son muy vecinos y es probablemente por eso que la lingüística castellana no hace la diferencia. La fusión de los dos conceptos es todavía más obvia cuando se nota que el sustantivo "interfase" se escribe con "s" y el adjetivo correspondiente "interfacial" se escribe con "c".

En muchos textos se encontrará un uso equivalente de las palabras "**superficie**" e "**interfase**", particularmente en la literatura anglosajona. En el presente se prefiere introducir una leve diferencia entre el uso de las palabras, guardando el vocablo "superficie" para el caso del límite entre una fase condensada (líquido o sólido) con una fase no condensada (gas y eventualmente vacío). En cuanto a la palabra interfase se aplicará al límite entre dos fases condensadas (líquidos inmiscibles o un líquido y un sólido).

En la mayoría de las aplicaciones de interés se encuentra en la interfase un tercer tipo de sustancia llamada **surfactante** del inglés "*surfactant*" ( = *surface active agent* ). Estas sustancias permiten controlar las propiedades del sistema y según el caso y el uso se califican como jabón, detergente, tensoactivo, emulsionante, dispersante, espumante, humectante, hidrofobante, inhibidor de corrosión, etc... El surfactante juega un papel de primera importancia en los sistemas que poseen una fase continua líquida en la cual el surfactante puede migrar por convección o difusión: las espumas, las emulsiones y las suspensiones.

La lista anterior evidencia el gran número de propiedades que puede tener un agente activo superficialmente o surfactante. Por eso se prefiere el neologismo "surfactante" a la palabra castellana tradicional "tensoactivo", porque esta última implica una acción sobre la tensión, lo que es sólo una de las propiedades de los surfactantes.

## 1.2. Surfactantes

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un **grupo polar** y un **grupo apolar**. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P; los grupos polares más comunes son los grupos: carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio y fosfato. Los grupos hidroxilo y éter deben tener un cierto orden de multiplicidad para producir un grupo polar apropiado (poliol, poliéter).

En cuanto al grupo apolar es en general una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo ó alquil-arilo con típicamente 12 a 20 átomos de carbonos.

La figura 1 indica la estructura molecular de algunos de los surfactantes más corrientes. Usualmente se clasifican los surfactantes de acuerdo a su ionización en medio acuoso. Aquellos que se disocian en un ion surfactante cargado negativamente (anion) y un cation metálico se llaman **surfactantes aniónicos**.

A esta categoría pertenecen los jabones o carboxilatos, los alquilbenceno sulfonatos (detergentes en polvo), el dodecil (éster) sulfato (agente espumante más corriente), y los xantatos (agentes colectores para flotación de minerales). Estos son los surfactantes más importantes desde el punto de vista de la producción ya que representan más del 50% del total.

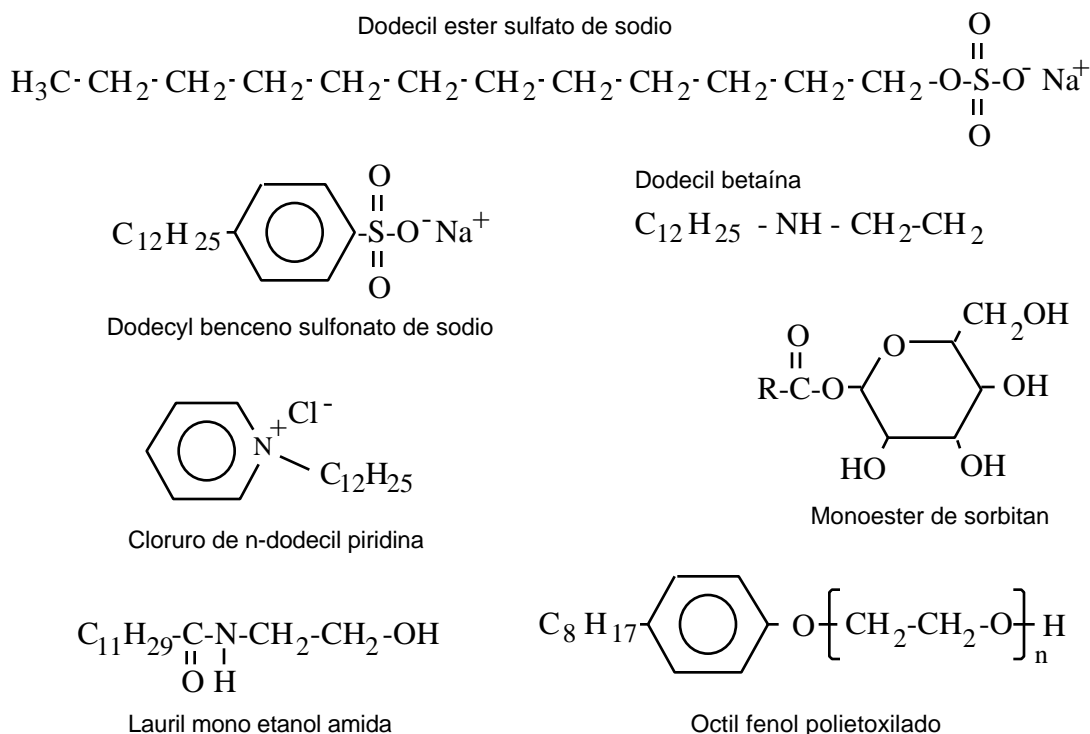


Figura 1: Algunos surfactantes

Después de los surfactantes aniónicos, los más importantes son los **surfactantes noiónicos** que representan un 40% de la producción total. Estos surfactantes no producen iones cuando se encuentran en solución acuosa y sus grupos polares son del tipo polialcohol y/o poliéter (poli-óxido de etileno o de propileno). A esa categoría pertenecen

los alcoholes, alquilfenoles polietoxilados, y los esteres de sorbitan etoxilados o no.

Los surfactantes noiónicos son mucho menos sensibles a los electrólitos que los surfactantes aniónicos y por tanto pueden usarse en medio salino, particularmente en agua dura que contiene iones bivalentes calcio y magnesio.

Los demás surfactantes son los **catiónicos** que poseen una carga positiva y los **anfóteros** que tienen a la vez una carga positiva y una carga negativa. Se usan, exclusivamente en aplicaciones especiales que justifican su costo.

### 1.3. Aplicaciones de los fenómenos interfaciales.

Como no existe prácticamente ninguna actividad individual, comercial o industrial que no involucre detergencia, espumas, emulsiones, dispersiones etc., se puede decir que tenemos que enfrentar o usar fenómenos interfaciales cada vez que estemos en presencia de una frontera bidimensional de los objetos tridimensionales que conforman nuestro mundo.

A pesar de esta situación, no se contemplan cursos de fenómenos interfaciales en la mayoría de las carreras técnicas de las Universidades o Institutos Tecnológicos Superiores. Esto se debe probablemente a que la enorme cantidad de trabajos de investigación producidos en este campo han sido difíciles de adaptar a pensa universitarios, y como consecuencia la transferencia de conocimiento en este campo ha quedado a nivel de grupos de investigación y en algunos escasos cursos de postgrado. Este cuaderno es un intento de divulgación a un nivel relativamente elemental.

Volviendo a las aplicaciones de los surfactantes en los procesos industriales se puede citar una gran variedad de actividades e industrias que hacen uso extensivo de ellos.

El cuerpo humano hace uso de sustancias surfactantes en los alvéolos pulmonares, en los jugos biliares, en las lágrimas, en la saliva, etc., sin contar que las paredes celulares son membranas bicapas formadas de fosfolípidos, una variedad de surfactante anfótero.

Las industrias del sector higiene y salud producen un sin número de lociones, cremas, leches, espumas, ungüentos, suspensiones etc., en los cuales el acondicionamiento dispersado es esencial para conferirles las propiedades deseadas.

La industria de la limpieza, bien sea con fines domésticos (jabones, detergentes, formulas para lavar ropa o platos, desinfectantes etc.) ó industriales (metal mecánica, agro alimenticia) es la que hace el mayor uso de surfactantes en forma de polvos ó líquidos.

La industria de la celulosa y del papel involucra también numerosos fenómenos interfaciales, tanto en cuanto a sus operaciones básicas (dispersión de fibra, preparación de encolados para recubrimientos, y acabados) así como en los nuevos procesos, tal como el destintado de papel reciclado que reúne operaciones de detergencia, dispersión y flotación.

Las industrias de pinturas, barnices y tintas usan formulaciones complejas que involucran líquidos y sólidos finamente divididos y que son ejemplos típicos de dispersiones y emulsiones.

La industria agro alimenticia usa surfactantes en formulaciones pesticidas para pulverizar sobre las cosechas, en formulaciones limpiadoras o protectoras de frutas y vegetales, en el acondicionamiento de alimentos en forma de emulsiones, dispersiones o espumas. No habría mayonesa, ni helado, ni pan de emparedado esponjoso sin la presencia de surfactantes naturales o sintéticos.

Varias operaciones fundamentales de la industria química y petroquímica involucran fenómenos interfaciales: enriquecimiento de minerales por flotación, lixiviación, intercambio iónico, extracción líquido - líquido, etc. Ciertos procesos tienen su fundamento en un sistema dispersado como la polimerización en emulsión o en suspensión, y la fabricación de espumas sólidas o elastómeras.

La industria petrolera hace un uso intensivo de los surfactantes, desde su inyección en los yacimientos para vencer las fuerzas capilares que atrapan el petróleo en el medio poroso rocoso, hasta la utilización de la química deshidratante, o el acondicionamiento en forma de emulsión aceite-en-agua para conferir la forma de combustible fluido a los bitúmenes (Orimulsion®) o residuos altamente viscosos, o para almacenar y transportar los asfaltos destinados a la construcción o reparación de carreteras.

Se podría probablemente encontrar unas cuantas aplicaciones más (véase Cuaderno FIRP # 300), pero es tiempo de abordar el tema central de este cuaderno, a saber los fenómenos interfaciales en las dispersiones polifásicas.

#### **1.4. Dispersiones polifásicas.**

El término dispersión polifásica es algo redundante, ya que si existe una dispersión, ésta es necesariamente polifásica. Sin embargo se guarda el calificativo polifásico para insistir en que no se trata solamente de dos fases inmiscibles presentando una interfase entre sí, sino que en muchos casos el fenómeno de interés involucra dos interfases, y por tanto tres fases (distintas o no) como se discutirá más adelante.

Cuanto más dividida la dispersión de una fase (discontinua, interna, o dispersa) en la otra fase (continua o externa), mayor es el área interfacial o superficial, y por tanto mayor la importancia de los fenómenos interfaciales. Tomando la geometría esférica como base, se puede calcular que el área específica de una dispersión (superficie por unidad de volumen) varía en forma inversamente proporcional al tamaño del "grano" elemental de la dispersión. Cuando dicho tamaño se torne muy pequeño (por ejemplo algunos micrómetros), entonces el área interfacial puede volverse considerable: varios metros cuadrados por gramo. Nótese que los surfactantes son sustancias que se adsorben sobre la superficie, y por tanto que su efecto está relacionado con el recubrimiento de dicha superficie.

En sistemas que contienen una gran proporción volumétrica de fase dispersada (por ejemplo > 50%), el aumento del área interfacial produce un fenómeno nuevo, a saber el acercamiento de dos interfases; ejemplos de tal fenómeno es el acercamiento de dos partículas sólidas, de dos gotas, o de dos burbujas, que atrapan entre si una fina película de fase externa fluida (véase figura 2-a).

En este caso la situación es mucho más complicada que en el caso de una sola interfase, puesto que los fenómenos interfaciales que ocurren en la vecindad de cada una de las interfases pueden interactuar entre si, y que de otra parte el movimiento del fluido de la película al acercarse las dos interfases puede poner en juego otros fenómenos de índole hidrodinámico o capilar.

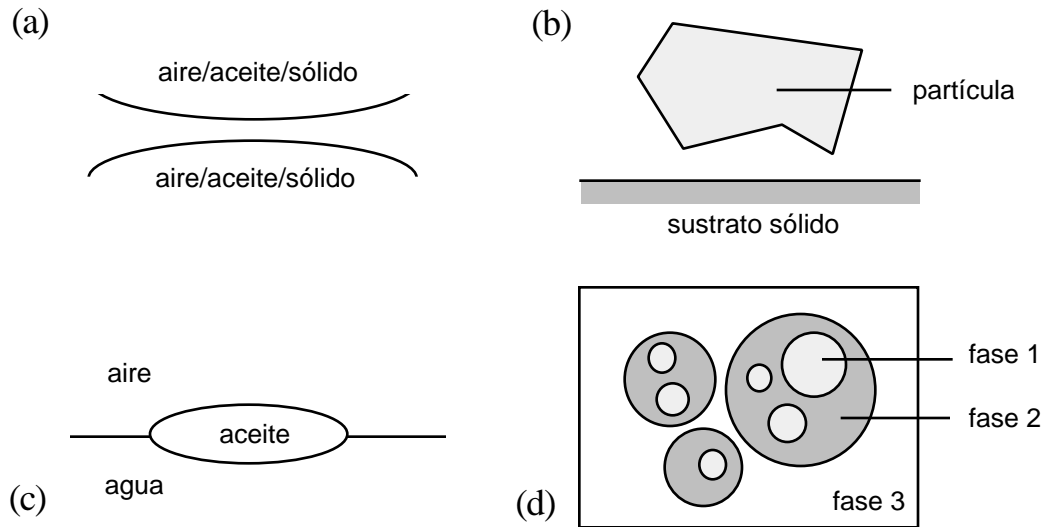


Figura 2: Acercamiento de dos interfases en sistemas polifásicos

Este caso es aquel de los sistemas trifásicos en los cuales los dos "granos" de fase dispersada son de misma naturaleza. Aquí habrá que tomar en cuenta las fuerzas atractivas entre la materia de los dos granos que se refiere generalmente como fuerza de cohesión.

Sin embargo no es siempre el caso; puede ocurrir que existen dos fases continuas y una fase dispersada, como por ejemplo una partícula de sucio susceptible de dispersarse en una fase acuosa o de adherirse sobre un sustrato sólido como una fibra textil, un cabello, un plato (figura 2-b), o una gota de grasa flotando en la superficie aire-agua (figura 2-c). También puede tratarse de una doble dispersión, a saber dos tipos de partículas de naturaleza diferente dispersadas dentro una misma fase continua. Estos sistemas son más complejos porque involucran no solamente una interacción a la interfase entre las dos fases, aún repetida, sino tres interacciones binarias distintas.

Existen casos aún más complejos como por ejemplo, el caso en el cual la fase dispersada es dispersible en dos fases continuas o el caso en que existen dos o más fases dispersadas en una fase continua, ó el caso en el cual una primera fase dispersada está dispersada en las gotas de otra fase dispersada como en el caso de una emulsión múltiple (figura 2-d).

Estos casos complejos se presentan a menudo en la práctica. Por ejemplo en el caso de la utilización de una pasta de diente se forma una espuma, la cual contiene finas burbujas de aire dentro de un medio continuo acuoso en el cual están dispersadas partículas abrasivas de talco o de otras sustancias, y a veces gotas de aceite insoluble en agua.

Un ejemplo semejante se obtiene en los champús, en particular para los champús que contienen gotas de aceite; en tal caso se obtendrá a la vez una espuma, una dispersión y una emulsión, es decir tres fases dispersadas dentro de una misma fase continua acuosa.

Otro ejemplo es aquel de los lodos de perforación utilizados en la industria petrolera que contienen partículas de arcilla y de barita, gotas de aceite, y a veces burbujas de gas todas dispersadas dentro de un medio acuoso. Existen muchos otros ejemplos, en particular en la industria alimenticia.

En el presente cuaderno se estudiarán algunos de los fenómenos interfaciales puestos en juego en este tipo de sistema, en los cuales existe una fase líquida y otra fase, bien sea un gas, otra fase líquida, o una fase sólida dispersada en la primera.

## 2. PROPIEDADES de las SOLUCIONES de SURFACTANTES

Los surfactantes poseen dos propiedades fundamentales. Son capaces de ubicarse en una interfase según el fenómeno llamado **adsorción**, y también son capaces de asociarse para formar polímeros de **agregación** llamados micelas. Todas las propiedades de las soluciones de surfactantes provienen de estas dos propiedades fundamentales.

### 2.1. Carácter anfífilo

Los surfactantes son sustancias que poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. Como tales pertenecen a la clase de las sustancias **anfífilas**. El vocablo anfífilo fue propuesto por Winsor por su significado etimológico: de *ambos lados* ("anfi" como anfiteatro o anfibio) y *amigo* ("filo" como en filósofo o filántropo). Un anfífilo es por lo tanto una sustancia química cuya molécula posee una afinidad a la vez por las sustancias polares y por las sustancias apolares. Se habla también de afinidad hieroglífica y lipofílica (o hidrófoba).

La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferencialmente en una superficie o una interfase. La figura 3 muestra que la ubicación a la superficie o a la interfase es la única forma que tiene un surfactante para satisfacer su doble afinidad grupo hidrofílico-agua y grupo apolar-aceite. Si el surfactante está dentro del seno de la fase acuosa, su grupo polar está rodeado de moléculas de agua (solvatación) lo que es favorable para su solubilización, pero su grupo apolar está separando moléculas de agua, lo que es desfavorable. Si el surfactante está disuelto en una fase oleica, su grupo apolar posee interacciones con el solvente pero no su grupo polar.

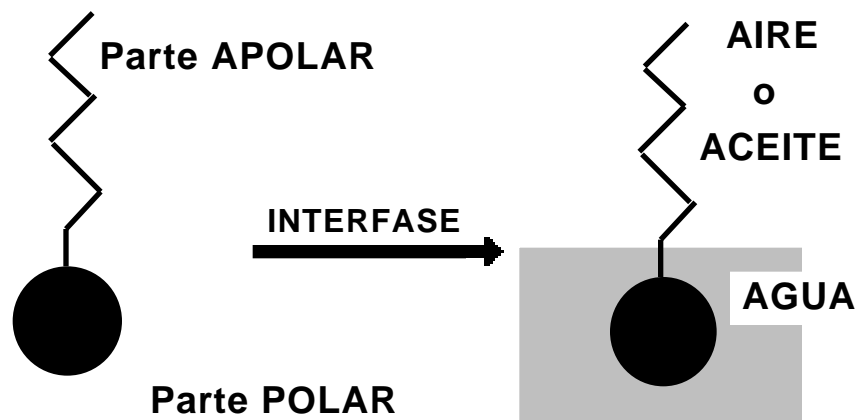



Figura 3: Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase

Nótese que las interacciones entre el grupo polar ionizado o el agua son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares (London) entre los grupos metilenos de la parte apolar con el aceite. En consecuencia un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posea un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado (carboxilato, sulfonato, sulfato, amonio, fosfato...), por eso un surfactante se esquematiza a menudo con una pequeña "**cabeza**" polar y una larga "**cola**" apolar. Ciertos anfífilos como por ejemplo los sulfonatos de tolueno o de isopropil benceno, no son surfactantes porque su grupo apolar es demasiado pequeño; son sustancias esencialmente solubles en agua, llamadas hidrótrofos.



 Como regla general se requieren por lo menos 10 a 12 grupos metileno en la parte apolar. En forma semejante las funciones polares no ionizadas de tipo hidroxilo -OH y éter -O- son relativamente poco polares y deben estar presente en forma múltiple para que lleguen a formar un grupo polar adecuado. Por ejemplo el dodecanol no es un surfactante sino un aceite (levemente polar). Al contrario el dodecanol con 10 grupos óxido de etileno es un surfactante.

## 2.2. Adsorción

Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase o una superficie, se dice que se **adsorbe**.

La **adsorción** es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-agua o líquido-sólido. En tal caso el llamado efecto hidrófobo es la principal fuerza motriz, ya que remueve el grupo apolar del agua.

En presencia de una interfase entre un sólido y un líquido, la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir al surfactante a adsorberse por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola) (Véase figura 4). En presencia de un sólido, la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático, y por tanto no está limitada a las sustancias surfactantes.

El agua contiene iones  $H^+$  y  $OH^-$  susceptibles de adsorberse en una superficie sólida, dependiendo del pH; en consecuencia una superficie sólida mojada por agua posee en general una carga superficial no nula.

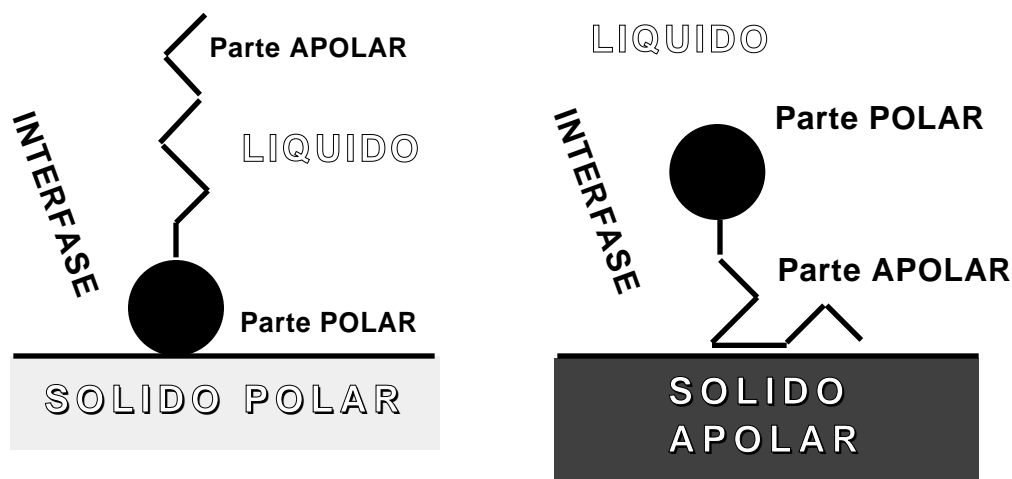


Figura 3: Adsorción en una interfase sólido-líquido

La adsorción es un fenómeno dinámico que está contrarrestado por la desorción. El **equilibrio adsorción-desorción** se establece entre la interfase y la o las fases líquidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante

posee una energía libre menor. En consecuencia se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible a la interfase, lo que resulta en lo que se llama una **monocapa**. En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones). Típicamente una molécula de surfactante ocupa unos 30-50 Å<sup>2</sup> de área interfacial.

Cuando se produce una monocapa, todo ocurre como si la interfase estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfase entre la solución acuosa y una superficie metálica, está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación. Tal hidrofobación se utiliza en la flotación de minerales o en la inhibición de la corrosión.

El grado de hidrofobación se mide mediante el **ángulo de contacto** aire-agua-sólido que define el concepto de **mojabilidad** el cual se discutirá más adelante.

Estas y otras propiedades indicadas en la figura 5 se deben a la presencia de surfactantes adsorbidos en la interfase.

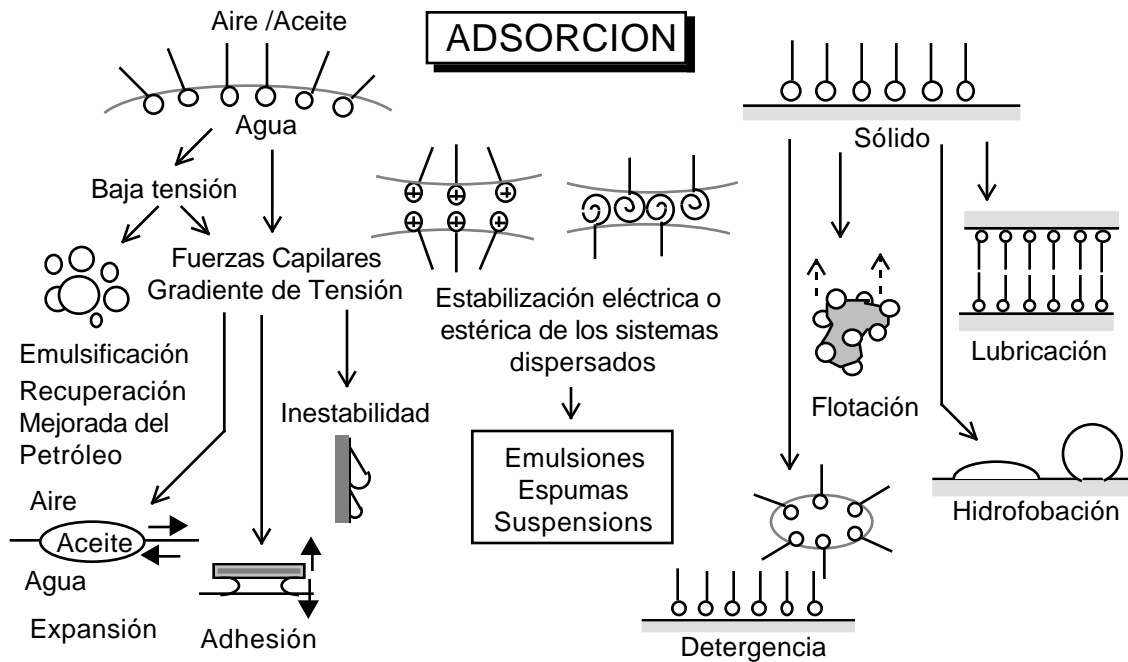


Figura 5: Propiedades resultantes de la adsorción del surfactante en la interfase

## 2.3. Asociación

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de **auto-asociación**.

Se acaba de ver que las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, a saber la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse.

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada **concentración micelar crítica**, el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamadas **micelas**. Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga al ambiente acuoso.

La concentración micelar crítica o **CMC** es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares).

Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de **solubilización**. Pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos se pueden producir soluciones micelares que contienen más aceite que agua. Tales sistemas de alta solubilización se llaman **microemulsiones** o **cristales líquidos** según su estado de fluidez. La figura 6 indica algunas de las estructuras observadas en solución acuosa de surfactante (véase Cuaderno FIRP N° 201).

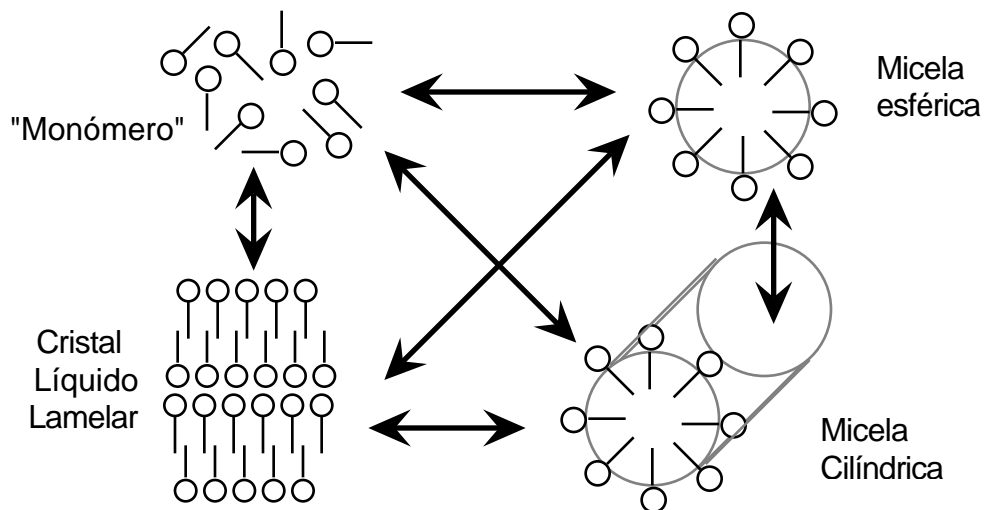



Figura 6: Micela y otras estructuras de autoasociación de moléculas surfactantes

 Aunque se puede considerar que la micelización es algún tipo de microprecipitación, debe quedar claro que una solución micelar es una monofase estable.

Los cristales líquidos son asociaciones no estequiométricas de moléculas que presentan a la vez características de sólido y de líquido. El cristal líquido lamelar de las Figuras 6 y 7, tiene como elemento de base una bicapa de moléculas de surfactantes con las partes hidrófobas por dentro y las partes hidrofílicas por fuera. En tal bicapa, el arreglo entre las partes polares, corresponde a fuerzas atractivas y repulsivas de tipo Keesom o Debye, que se deben a las interacciones entre dipolos. Estas fuerzas son muy direccionales, es decir que actúan cuando las moléculas están orientadas en forma bien particular, como en los cristales de sales inorgánicas. Estas fuerzas son grandes, del orden de varias Kcal por mole. Estas son las fuerzas que garantizan el estado “cristalino” en un cristal líquido.

Al contrario las “colas” de los surfactantes, que se parecen a moléculas de hidrocarburos, están enlazadas mediante fuerzas de London, que son mucho menos direccionales y más que todo mucho más débiles (alguna fracción de Kcal/mol). En el interior de la bicapa, es decir entre las colas existe un estado líquido en el cual el desorden prevalece, con un cierto grado de libertad entre las moléculas. Se puede por tanto decir que en un cristal líquido lamelar, hay una alternancia de capas sólidas y de capas líquidas.

Lo que se discutió para un cristal lamelar es también válido para otros como el llamado cristal líquido hexagonal en el cual se asocian las moléculas en micelas cilíndricas y los cilindros se ubican en apilamiento hexagonal. Ambos tipos de cristales líquidos son anisotrópicos y producen un efecto llamado birefringencia que permiten observarlos en luz polarizada. El tercer tipo de cristal líquido, llamado cúbico, es isótropo y no produce birefringencia. Sin embargo tiene propiedades sólidas, incluso produce resonancia sónica que le ha valido el calificativo “*ringing gel*” en inglés.

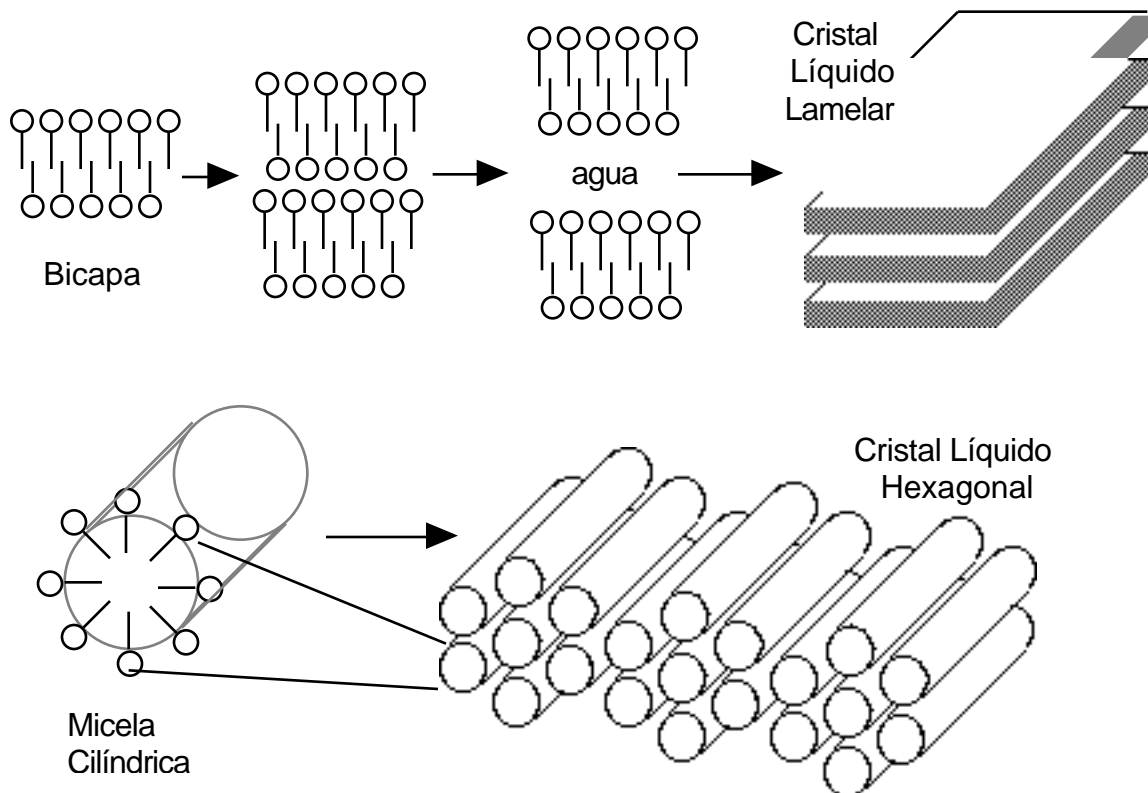


Figura 7: Dos tipos de cristal líquido

Lo que vale para los arreglos de moléculas de surfactante solo, también se extiende al caso de tales estructuras que han solubilizado agua o aceite. El agua se ubica entre las capas de los grupos polares, mientras que el aceite se ubica en la capa conformada por las colas. Al incorporar agua y/o aceite, es obvio que se debilita la rigidez de la estructura y por tanto el carácter cristalino. Es cierto que el cristal líquido puede incorporar una cierta cantidad de agua o de aceite y mantener su estructura, por lo que no es estequiométrico. Sin embargo, más allá de cierta cantidad crítica de líquido solubilizado el cristal líquido se deshace, en lo que se llama una transición liotrópica (lio = solvente).

Puesto que un cristal líquido debe su rigidez a la presencia de orden, es también obvio que un aumento de temperatura puede destruir un cristal líquido, por fusión, en una transición que se llama termotrópica. En tal caso el desorden está creado por el aumento de agitación molecular fomentado por el aumento de temperatura.

Aquí cabe notar que los cristales líquidos producidos por surfactantes iónicos poseen en general fuerzas polares importantes y por tanto exhiben una buena estabilidad termotrópica e incluso liotrópica. Al contrario los surfactantes no iónicos del tipo polietoxilados poseen grupos polares que son “medianamente” polares puesto que para cada oxígeno de tipo éter hay dos grupos metileno, y por tanto las fuerzas de naturaleza polar entre estos grupos no son tan fuertes que en el caso de los surfactantes iónicos. Además de eso, la gran mayoría de estos surfactantes son mezclas de diferentes oligómeros, debido a la reacción de síntesis. Es decir que las cadenas poli óxido de etileno no tienen todas la misma longitud, de donde un factor de desorden adicional. En consecuencia los surfactantes no iónicos polietoxilados no forman tal fácilmente cristales líquidos que los iónicos, a si lo hacen, éstos son menos estables.

La Figura 8 indica un diagrama de fase típico entre un surfactante (derecha) y agua (izquierda). El diagrama tiene en su parte de abajo una línea horizontal que es el punto de congelación del agua.

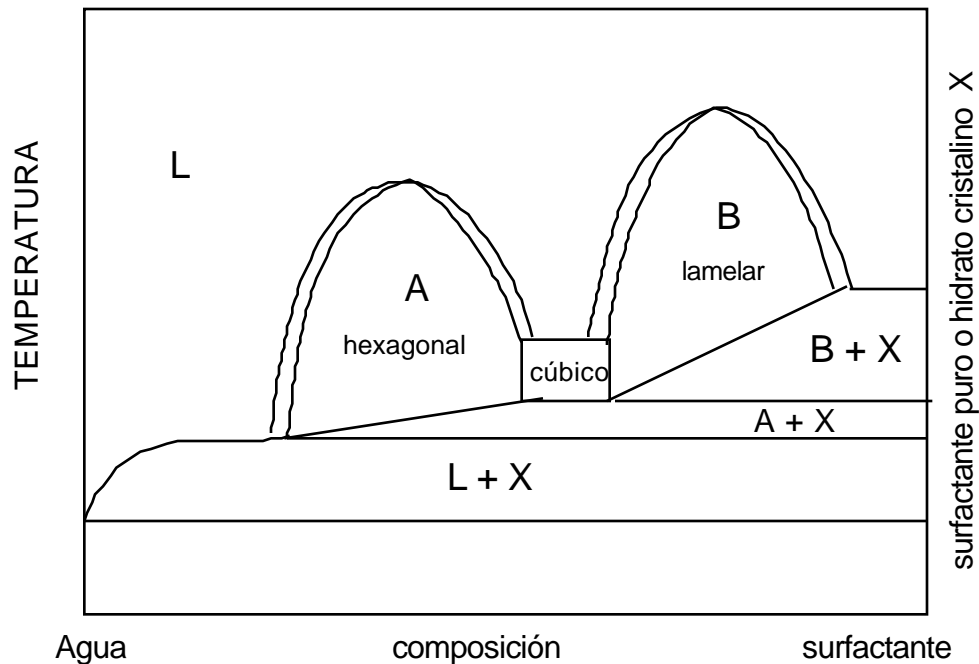


Figura 8: Diagrama de fase típico entre el agua y un surfactante, por ejemplo alcohol (C10) etoxilado (EO6)

Más arriba se tienen varias regiones indicadas L (líquido), X (cristal, o sea surfactante puro o eventualmente un hidrato estequiométrico), A y B (zonas en forma de domo que son las zonas de cristal líquido) hexagonal y lamelar respectivamente.

La zona L+X corresponde al equilibrio entre el surfactante puro y una solución líquida saturada de este surfactante. Es por tanto la curva de solubilidad. Se nota que la solubilidad crece muy rápidamente en la zona izquierda. Eso corresponde a la llamada línea de Kraft, ya que se están formando micelas y por tanto la solución disuelve mucho más surfactante que si fuera por equilibrio del tipo producto de solubilidad. Encima de la línea de Kraft se encuentran las zonas que involucran cristales líquidos.

El domo de la derecha (B) corresponde a una estructura lamelar de tipo bicapa con más o menos agua entre las capas polares. Se notará que tiene una extensión notable, típicamente de 80% de surfactante a 50%, en este caso que es un surfactante líquido en su estado puro. Si fuera sólido la zona de cristal líquido llegaría probablemente al 100% de surfactante. De parte y otra del domo se observa una delgada zona, que representa un equilibrio bifásico entre el cristal líquido y una solución líquida. En general estas zonas son tal delgadas que no se mencionan en los diagramas. En todo caso es preciso notar que las dos zonas desaparecen en la parte superior del domo exactamente como en el caso de un azeótropo en equilibrio líquido-vapor. Por tanto si se calienta el cristal líquido con la composición que corresponde exactamente a la cima del domo, este funde como una sustancia pura, ya que el líquido en equilibrio tiene la misma composición.

El domo de la izquierda corresponde a cristales líquidos que contienen mucho más agua, típicamente entre 75 y 50%). Tienen estructura de cilindros agrupados en forma hexagonal, y aunque sean todavía cristales líquidos su estructura es mucho menos resistente como lo indica una menor temperatura de fusión (el domo de la izquierda está más bajo que aquel de la derecha).

Entre los dos domos existe a menudo una zona líquida que se extiende a baja temperatura, y por tanto una zona en que es difícil producir una organización estable. Esta zona puede verse como una mezcla de las dos estructuras anteriores, lo que resulta en desorden. Al “fondo” de esta zona se encuentra a veces una estructura de cristal líquido llamada cúbica en la cual existe un arreglo cúbico de micelas esféricas pero con cierto grado de libertad ya que las esferas rodean más fácilmente que las la o los cilindros. De hecho este tipo de cristal es isótropo. Hay evidencia que si se le añade algo de aceite a esta estructura se encuentra la llamada estructura de microemulsión bicontinua, que es aquella que es capaz de la mayor solubilización posible de agua y aceite.

### 3. FENOMENOS INTERFACIALES de EQUILIBRIO

#### 3.1. Cohesión y Adhesión

La **cohesión** entre las moléculas de un fragmento de una sustancia se debe a las llamadas fuerzas de interacción molecular de Van der Waals. Estas fuerzas son el "cemento" de la materia y actúan a muy corta distancia, típicamente en función del inverso de la sexta potencia de la distancia.

Existen tres tipos de fuerzas de Van der Waals, llamadas de Keesom (interacción entre dipolos permanentes), de Debye (interacción entre dipolo permanente y dipolo inducido) y de London (fuerzas de dispersión). Las dos primeras involucran moléculas polares y poseen valores del orden de algunos Kcal/mol, mientras que la tercera se aplica a moléculas apolares y tienen un valor diez veces menor.

La Figura 9 ilustra la diferencia entre **cohesión** y **adhesión**, la primera siendo la energía requerida para despegar un área unitaria entre dos caras de una misma sustancia, la segunda siendo el mismo concepto aplicado a dos caras de sustancias diferentes.



Figura 9: Cohesión y Adhesión

El llamado "**parámetro de solubilidad**", suministra un estimado de las fuerzas de cohesión; se define tal que su cuadrado es igual a la entalpía molar de vaporización ( $H_{VAP}$ ) dividida por el volumen molar en estado líquido,  $V_{LIQ}$ :


$$\delta^2 = \frac{H_{VAP}}{V_{LIQ}}$$

La adhesión entre dos sustancias diferentes 1 y 2 se obtiene tomando la media geométrica entre los valores de cohesión correspondientes a las sustancias respectivas:

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_{11} \sigma_{22}}$$

Esta relación ilustra la diferencia entre adhesión y cohesión. Si las sustancias 1 y 2 poseen una cohesión muy diferente (por ejemplo una es polar y la otra apolar), el valor de la adhesión será muy distinto a ambos valores de cohesión y como consecuencia no habrá adhesión fuerte.

Al contrario si las sustancias son de la misma naturaleza y por lo tanto poseen una cohesión semejante, será la adhesión también semejante.

 Recientemente Barton ha dedicado un libro "enciclopédico" a los parámetros de solubilidad y a su uso; este texto se ha vuelto un instrumento de gran utilidad para el formulador que desea alejarse del empirismo total.

Los conceptos de cohesión y adhesión son los que determinan las fuerzas atractivas entre partículas, gotas o burbujas dispersadas en una fase continua líquida. Estas fuerzas atractivas tienden a reunir los fragmentos de fase dispersada y por lo tanto tienden a desestabilizar la dispersión.

Nótese que la presencia de una capa de surfactante adsorbido en la interfase (véase Figura 10) puede modificar considerablemente las fuerzas de cohesión o adhesión, puesto que estas actúan a muy corta distancia (del mismo orden de magnitud que el espesor de la capa de material adsorbido). Es en esta propiedad que se fundamenta la acción de los agentes dispersantes, además de la posibilidad de repulsión por parte de las sustancias adsorbidas que modifican las condiciones interfaciales.

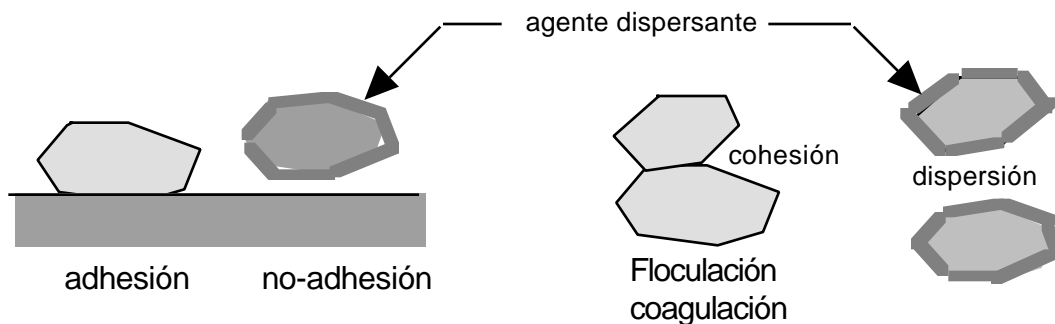


Figura 10: Acción de un agente dispersante (simbolizado por |||||)



### 3.2. Los dos tipos de repulsión

En presencia de surfactante iónico, por ejemplo un jabón y de partículas apolares, la adsorción del surfactante se produce por la cola lipofílica, quedando el grupo polar del surfactante hacia el agua. (Véase figura 11 izquierda)

Las cargas eléctricas asociadas con el grupo polar están por lo tanto fijadas en la interfase, mientras que los contraiones se encuentran en la fase agua, distribuidos en lo que se llama la capa difusa de la doble capa eléctrica (véase Cuaderno FIRP # 610).

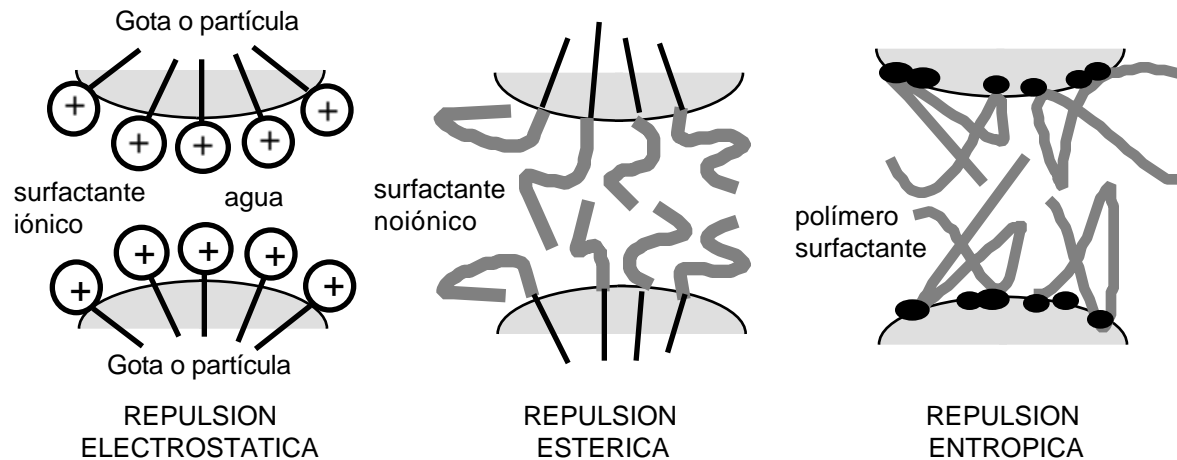


Figura 11: Los tres tipos de repulsión

El resultado de esta situación es la formación de un potencial que decrece exponencialmente con la distancia con un "período" (término consagrado para los fenómenos radioactivos) llamado longitud de Debye:

$$= \epsilon_0 e^{-x/\lambda}$$

La longitud de Debye es típicamente 100 Å. Por lo tanto la **repulsión electrostática** producida por el solapamiento de los potenciales de dos interfases se vuelve significativa a tales distancias, lo que es a veces suficientemente "lejos" para impedir que las fuerzas atractivas dominen la situación.

$$= \sqrt{\frac{RT}{F^2 C_i Z_i^2}}$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del medio,  $C_i$  la concentración de la especie iónica "i" fuera de la doble capa, y  $Z_i$  su valencia. Por tanto el espesor de la doble capa eléctrica se reduce en presencia de electrólitos, particularmente los polivalentes.

Existe otro tipo de repulsión llamado **repulsión estérica** de la raíz "estéreo" que está asociada con la idea de volumen de espacio. La Figura 11 (centro) ilustra el caso de repulsión estérica para un surfactante adsorbido de tipo no iónico polietoxilado. En tal caso el grupo hidrofílico puede ser muy largo, por ejemplo 20 grupos óxido de etileno, y la cadena poli-óxido de etileno no está necesariamente estirada, sino que puede encontrarse más bien recogida en forma de pelota. Sin embargo su "alcance" es mucho mayor que aquel de un grupo iónico, a veces varias decenas de Å. Como consecuencia los "brazos" de las moléculas adsorbidas en dos interfases vecinas empiezan a interactuar ("a tocarse") a distancia del orden de 100 Å. Como se ha mencionado, esta distancia puede ser demasiado grande para que las fuerzas atractivas dominen.

El tercer tipo de repulsión es el llamado "**entrópico**" que se presenta cuando macromoléculas, por ejemplo polímeros bloques de óxido de etileno y óxido de propileno u otro polímero está "amarrado" en la interfase por uno o varios puntos donde están los grupos que tiene afinidad para la otra fase (Fig. 11 derecha). Si bien es cierto que el tiempo de relajación de un surfactante en la interfase es muy corto (millionésimo de segundo), no es lo mismo para un polímero que está adsorbido en varios puntos. En consecuencia un polímero adsorbido es mucho más estable en la interfase que una molécula de surfactante común y corriente.

Por otra parte los segmentos del polímero que se encuentran en el solvente interactúan con este, y puede formar hasta mesofases de tipo gel. Al acercarse las dos interfases el polímero está "aplastado" y dos fenómenos se producen: de un lado una mayor organización de la cadena polimérica que pierde grados de libertad y de otro lado una desolvatación de estas cadenas. Ambos fenómenos resultan en un mayor orden de donde el nombre repulsión entrópica o a veces repulsión osmótica.

### 3.3. Teoría DLVO

Hace medio siglo Derjaguin y Landau en Rusia, y Verwey y Overbeek en Holanda propusieron independientemente una interpretación de la estabilidad de los coloides liofóbicos, que fue una de las primeras cuantificaciones en el campo. En su honor se llamó dicha teoría DLVO. La teoría DLVO (véase Cuaderno FIRP # 614) se aplica a los coloides, pero puede extrapolarse cualitativamente al campo de las dispersiones microscópicas.

Esta teoría considera que cuando se acercan dos interfases, la fuerza resultante es la combinación de las fuerzas atractivas de Van der Waals y de la fuerza de repulsión eléctrica. Además existe por supuesto la fuerza repulsiva de contacto, es decir aquella que se produce cuando la distancia es esencialmente cero, y que corresponde al concepto usual de compresibilidad. Esas tres fuerzas tienen una expresión matemática diferente, en particular en las que se refiere a su variación con la distancia de las dos interfases que se acercan.

La fuerza de repulsión de contacto varía como el inverso de una potencia muy elevada de la distancia, típicamente la potencia 6 ó 12.

La fuerza de repulsión eléctrica no es más que lo indicado por la ley de Coulomb, a saber una fuerza inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre las cargas.

En cuanto a las fuerzas atractivas de Van der Waals tienen en general una expresión inversamente proporcional a la potencia seis de la distancia intermolecular.

Cabe hacer notar que estas son las expresiones de las fuerzas de interacción entre una molécula y su vecina, no entre dos interfases que se acercan. En efecto el cálculo de tal interacción requiere una integral de las fuerzas elementales para todas las moléculas situadas de parte y otra de las dos interfases. Por supuesto que este cálculo depende de la geometría y del espesor de materia que hay detrás de la interfase.

En realidad se ha hecho para un buen número de geometrías en particular esfera y plano, pero no presenta mucho interés en la práctica ya que de todos modos los fragmentos de materia de emulsiones y suspensiones sólidas son muchos mayores que aquellos coloidales para los cuales se hizo el cálculo.

Lo importante es recordar que las diferentes fuerzas varían en forma muy diferente con la distancia entre las interfases. Por lo tanto es probable que cada fuerza tenga oportunidad de dominar en cierta zona. Por ejemplo a distancia muy corta (esencialmente al contacto) es la fuerza repulsiva de compresibilidad que domina. A distancia muy larga es probablemente la fuerza atractiva de Van der Waals que lo haga. En cuanto a la repulsión eléctrica es susceptible de dominar las demás fuerzas a distancia intermedia, pero debe quedar claro que su extensión depende de la concentración electrolítica y de la valencia de los iones presentes (ver Cuaderno # 610), por lo que varios casos son posibles.

La Figura 12 muestra la variación de la fuerza total resultante en los dos casos extremos, la fuerza repulsiva domina cuando la distancia tiende a cero. Este efecto significa que no se puede llegar más allá que el contacto. A "gran" distancia (lo cual puede ser solamente 100Å) la fuerza dominante puede ser repulsiva (caso a) ó atractiva (caso b).

La posibilidad de los dos casos resulta de la diferencia en la variación de los dos tipos de fuerza con la distancia dependiendo del tipo de material, del electrolito presente, del surfactante, etc.

En el caso "a" la fuerza es repulsiva a gran distancia, y para llegar a la distancia en la cual la fuerza es atractiva, se requiere vencer una barrera de potencial indicada como  $V_m$ . Si esta barrera es superior a lo que permite vencer la agitación térmica Browniana (típicamente 5-10 kT), entonces las interfases no se pueden acercar y los fragmentos se mantienen dispersados.

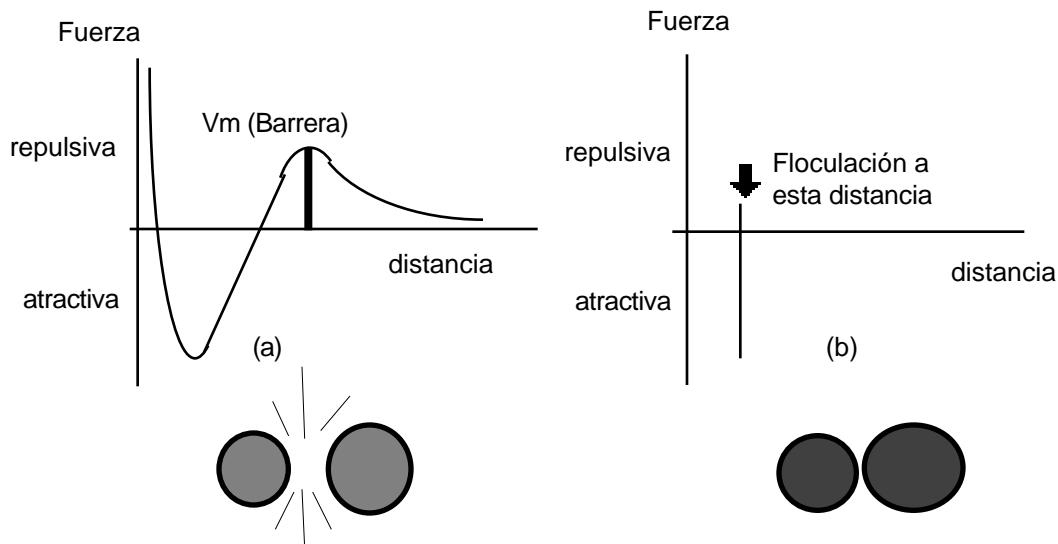


Figura 12: Fuerza resultante atractiva-repulsiva en función de la distancia entre las partículas.

La Figura 13 resume el significado de la barrera y del mínimo de potencial, e indica de que dependen estos dos valores característicos.

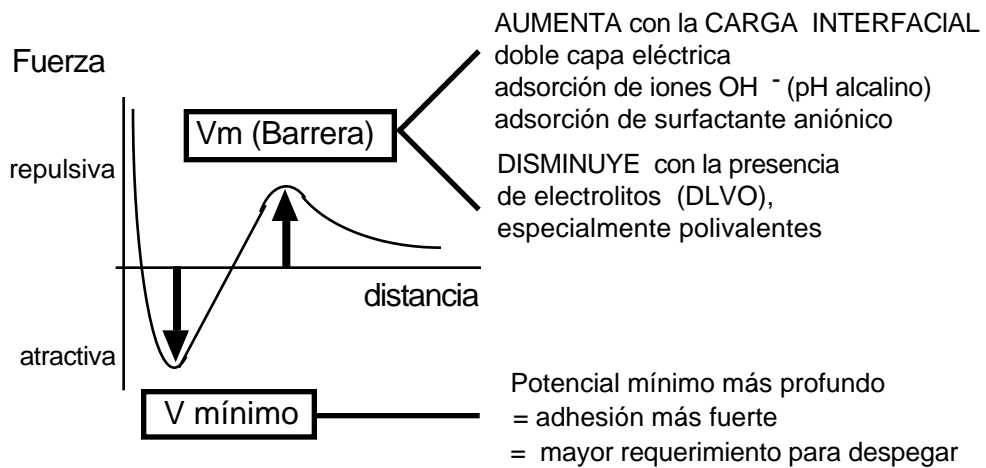
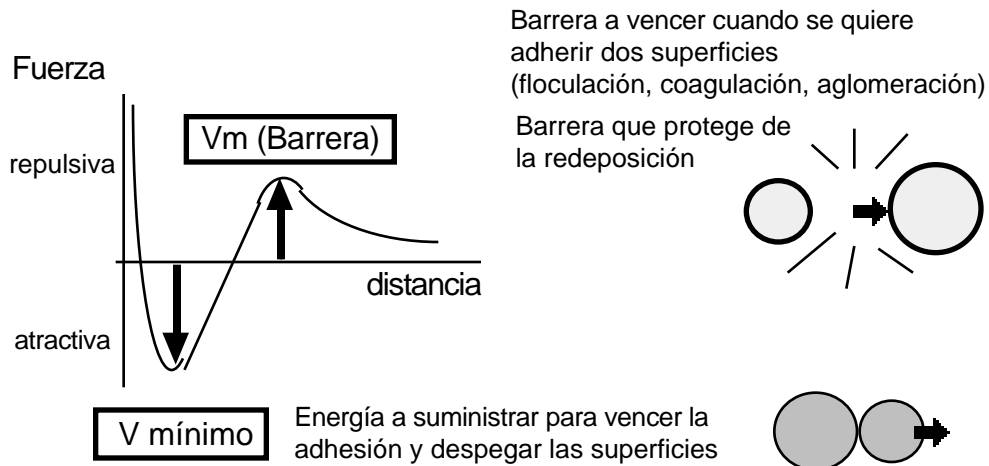


Figura 13: Significado físico de los diferentes conceptos involucrados en la teoría DLVO

En ciertos casos particulares la situación puede ser aún más compleja, con una fuerza que varía como lo indica la figura 14.

En tal caso existen dos mínimos, el que se encuentra a "gran" distancia se llama mínimo secundario. Cuando dos partículas se acercan a gran distancia la fuerza dominante es atractiva hasta llegar al mínimo secundario. En esta posición las partículas están levemente "pegadas". En vista de que el mínimo es poco profundo basta agitar el sistema para "despegar" las partículas. En este mínimo se dice que existe una **floculación**, lo cual es un fenómeno esencialmente reversible.

Al contrario el otro mínimo (principal) es mucho más profundo y corresponde a una adhesión más enérgica y esencialmente irreversible llamada **coagulación**.

Si se tratan de dos gotas de líquido, la distancia de floculación es demasiado grande para que se produzca la **coalescencia**, lo cual ocurre sólo si se alcanza el mínimo principal.

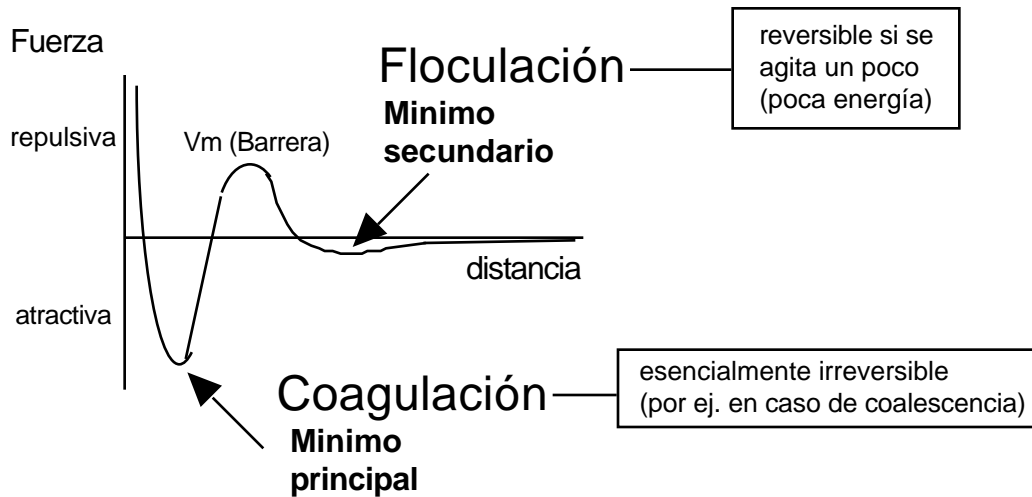


Figura 12: Caso con barrera y mínimo secundario

Nótese que las consideraciones anteriores son de tipo termodinámico, a saber que tratan de fuerzas y de potenciales, de eventos posibles o no posibles, pero no dan cuenta de la escala de tiempo durante la cual se produce realmente un fenómeno.

La teoría DLVO está complementada por la teoría de Von Schmoluchowski que describe el mecanismo de coalescencia en forma análoga a una colisión bimolecular que produce una cinética de reacción de segundo orden. En tal caso la velocidad de coalescencia es proporcional al cuadrado de la concentración en fragmentos de materia.

Como en la teoría cinética de los gases, la eficiencia de una colisión depende de una probabilidad característica del caso. En la teoría de Von Schmoluchowski, esta probabilidad depende de la presencia de fuerzas repulsivas relacionadas con la barrera de potencial de la teoría DLVO (véase Cuaderno # 614), y por tanto con la concentración de electrólitos y otras variables susceptibles de afectar dicha barrera.

Estas teorías se presentaron para fragmentos de materia en el campo coloidal, pero cualitativamente se pueden aplicar a sistemas con fragmentos más grandes como emulsiones o espumas.

### 3.4. Mojabilidad y ángulo de contacto

En el caso de un sistema que contiene tres fases distintas se deben considerar las interacciones binarias (dos a dos). A tales fines se usan las energías interfaciales por unidad de área (ó tensión interfacial) para comparar las fuerzas relativas de adhesión. Según se favorece o no la adhesión de una de las fases sobre las otras se dice que existe una mayor o menor mojabilidad (con una fase sólida) o una mayor tendencia a expandirse (tres fases fluidas).

La **mojabilidad** es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el **ángulo de contacto** es la traducción cuantitativa de este concepto.

La figura 15 indica una situación típica en la cual una gota de un fluido 2 está en contacto con un sólido 3, todo bañado en un fluido 1. En la línea de contacto trifásico existe un equilibrio vectorial de fuerzas (por unidad de longitud):

$$\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{13} = 0$$

donde  $\sigma$  indica la tensión interfacial, superficial o energía libre por unidad de área.

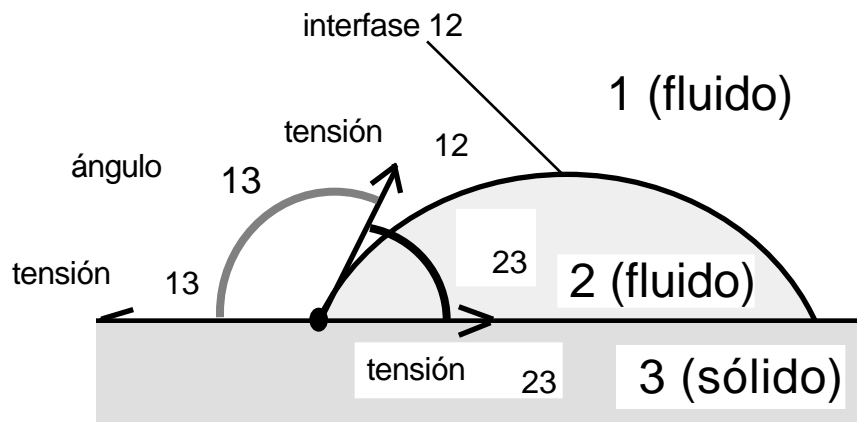


Figura 15: Mojabilidad y ángulo de contacto.

En el caso de la figura 15, el sólido es plano, lo que simplifica la traducción en proyección del equilibrio vectorial, el cual se puede escribir.

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} + \sigma_{12} \cdot \cos \theta_{23}$$

donde  $\theta_{23}$  es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3.

Si este ángulo es muy pequeño (cerca de cero) la gota se extiende sobre el sólido y se dice que el fluido 2 moja el sólido 3.

Si al contrario este ángulo es netamente superior a los  $90^\circ$ , entonces es el fluido 1 que moja el sólido 3 y se dice que el fluido 2 no moja el sólido 3.

Los dos casos están ilustrados en la figura 16.

Si el fluido 1 es agua y el fluido 2 es aire, el agua moja el sólido en el caso a la derecha y no lo moja en el caso a la izquierda. En este segundo caso se dice que el sólido está hidrofobado. Es el caso de interés para que las burbujas de aire se peguen en un sólido (el área de contacto con el sólido es grande).

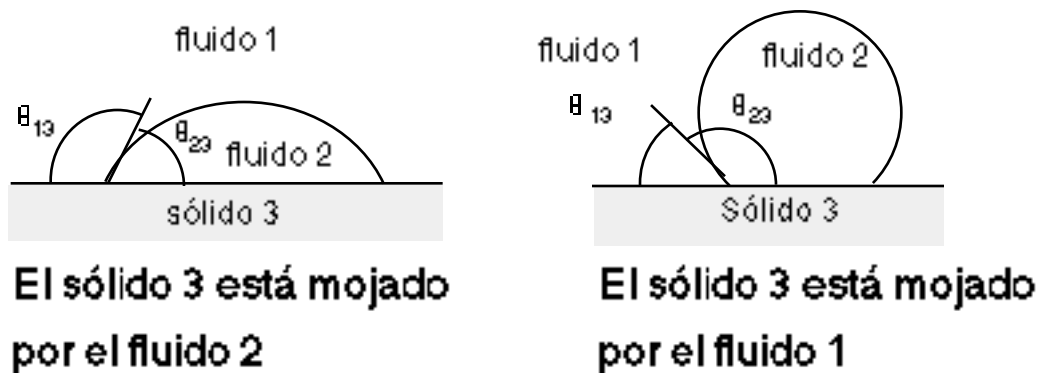


Figura 14: Diferentes casos de Mojabilidad

Según es el fluido 1 ó el fluido 2 que moje el sólido 3, se favorecerán los fenómenos interfaciales correspondientes a la interfase 1-3 o aquellas correspondiente a la interfase 2-3.

Sabiendo que la situación depende de la relación vectorial entre las tensiones, y que de otra parte la presencia de surfactante puede cambiar una o varias de estas tensiones, es obvio que la adición de surfactante es la forma más práctica para producir una situación dada o cambiarla.

### 3.5. Capilaridad

Es curioso notar que se ha escrito libros sobre **capilaridad** sin que aparezca una definición de este término. Que es la capilaridad o que son los fenómenos capilares. Primero hay que recordar que un capilar es un tubo de diámetro muy pequeño, bueno de un cabello, de donde viene el nombre. Pues es en tubos capilares y en medios porosos que se manifiestan los fenómenos capilares.

Si se toma un tubo de diámetro grande (por ejemplo 5 cm) y que existe un ángulo de contacto fluido/fluido en la pared de este tubo (por ejemplo  $20^\circ$ ), resulta que la interfase es esencialmente plana (equilibrio gravitacional de acuerdo a la ley de Pascal) con excepción de un pequeño menisco cerca de la pared como se indica en la Fig. 17 izquierda, que permite cumplir la condición de borde del ángulo de contacto a la pared.

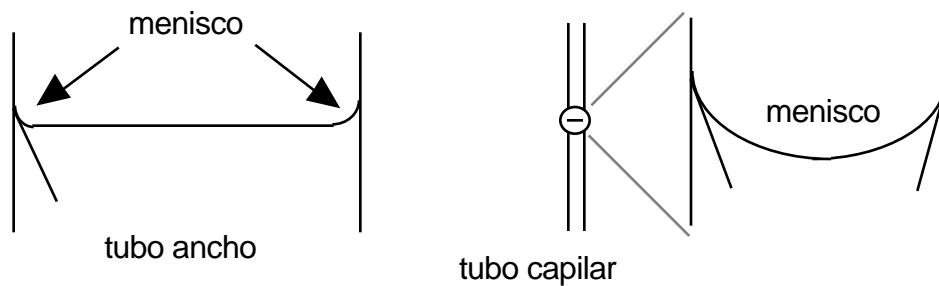


Figura 17: Forma de la interfase fluido-fluido en un tubo vertical al equilibrio mecánico en ausencia de movimiento.

En la práctica el menisco no se adentra más de un milímetro en el tubo, y por tanto es despreciable en este caso. Al contrario si diámetro del tubo es pequeño (por ejemplo un milímetro o menos) entonces la condición de borde que tiene que ver con el ángulo de contacto “invade” todo el tubo y el aspecto de la interfase es aquella que se ilustra a la derecha. Si el tubo es suficientemente pequeño, la diferencia de presión producida por la diferencia de altura es despreciable, y la interfase asume una forma esférica. Por otra parte, la **ecuación de Laplace** indica que existe una diferencia de presión de parte y otra de una interfase curva, de acuerdo a:

$$P = 2 \quad H = \frac{2}{R}$$

donde H se llama la curvatura promedio, y es una propiedad geométrica de cada punto de la superficie, que se expresa como el promedio aritmético de la mayor y menor curvatura en este punto. Si la superficie es una esfera la curvatura es la misma en toda parte e igual al inverso del radio, de donde se deduce la segunda igualdad. La presión es la mayor en la concavidad y la menor del lado convexo.

Obviamente la diferencia de presión de parte y otra de una interfase no es notable si la curvatura es débil, lo que es el caso en la interfase libre de los recipientes abiertos, pero no lo es tan pronto como se trata de un medio poroso o en cualquier situación en que hay una interfase muy incurvada.



Por ejemplo si se coloca una lámina cubre objeto encima de una gota de agua colocada sobre una lámina porta objeto, como se hace en la mayoría de los casos para examinar algo al microscopio, la gota se aplasta hasta ocupar toda la superficie de la lámina cubre objeto y allí se detiene de acuerdo al equilibrio de la figura 18.

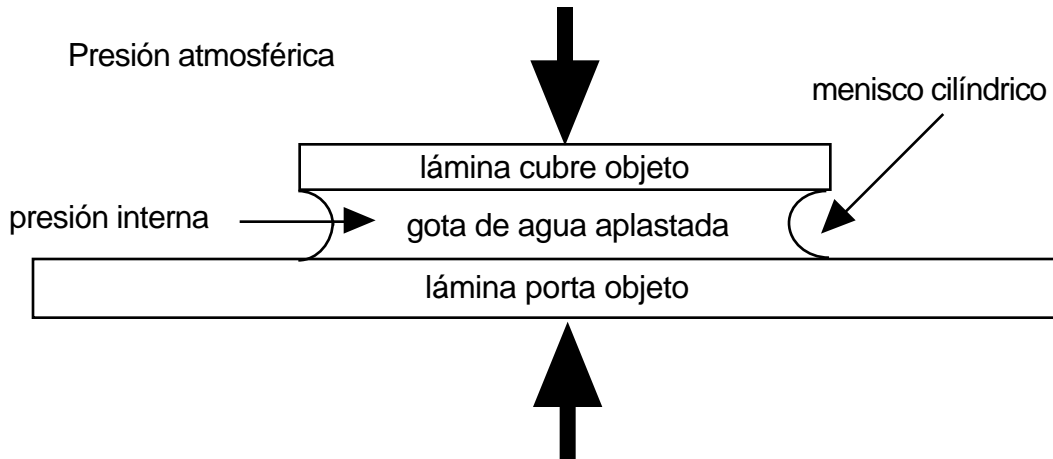


Figura 18: Equilibrio mecánico de una lámina encima de otra con una gota aplastada entre si.

Por lo general las láminas son de vidrio y por tanto el ángulo de contacto con el agua es esencialmente cero. Si la gota es muy pequeña la distancia entre las dos láminas es extremadamente pequeña, y por tanto la curvatura en el plano de la figura es muy grande (es cero perpendicularmente a la figura pues se trata de un cilindro). Por tanto si  $R$  es muy pequeño  $P$  es muy grande. Eso significa que existe en el interior de la gota una presión mucho menor que la presión atmosférica externa. Multiplicando la presión por el área de la lámina cubre objeto se obtiene la fuerza que se aplica hacia el centro de parte y otra. Esta fuerza es la que mantiene las dos láminas adheridas entre si, como cualquiera puede darse cuenta al intentar separa las láminas. Este efecto está a la base de ciertas sustancias adhesivas.

Consideramos ahora la situación de la figura 19, en la cual una gota de líquido se encuentra en el interior de un capilar cónico. En la figura 19 el líquido moja la pared del capilar, y se supone que el diámetro es suficientemente pequeño para que los efectos gravitacionales sean despreciables.

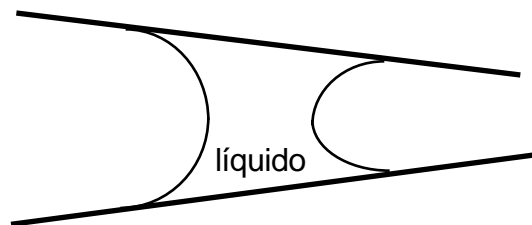


Figura 19: Gota en un capilar cónico.

Si el ángulo de contacto es cero de los dos lados, el menisco es tangente a la superficie. Por otra parte en ausencia de gravedad solo cuenta la ecuación de Laplace y por tanto a diferencia de presión constante, curvatura constante y por tanto geometría esférica. Nótese de paso que este resultado es general siempre y cuando se desprecia la gravedad.

En ambos casos la presión es superior en el exterior de la gota (por la concavidad hacia fuera), y en ambas interfases la diferencia de presión está dada por la ecuación de Laplace. El punto es que del lado izquierdo, el diámetro es mayor, por tanto la curvatura es menor, por tanto la diferencia de presión es menor. En consecuencia en el interior de la gota la presión del lado izquierdo es mayor que la presión del lado derecho, lo que tiende a producir un movimiento de izquierda a derecha si no se desequilibran las presiones externas.

Este ejemplo explica porque los líquidos que mojan las paredes tienen siempre tendencia a penetrar en los medios porosos. Por ejemplo un papel filtro cuya esquina se pone en contacto con agua se moja, Este fenómeno se llama imbibición en la mecánica de medios porosos.

Nótese que si al contrario el líquido no moja las paredes del capilar la conclusión es contrario y la gota tiene tendencia a salir del capilar. Es por ejemplo el caso de una gota de mercurio dentro de un capilar.

Si el líquido penetra espontáneamente en el capilar es obvio que habrá que suministrar una fuerza para hacerlo salir y es allí donde debemos considerar el estado de un reservorio petrolero después del llamado drenaje con agua.

### **3.5. Fenómenos Capilares en Medios Porosos**

Un reservorio es esencialmente un medio poroso consistiendo en un apilamiento desordenado de partículas de roca (arenisca o caliza) que está, cementadas entre si en la mayoría de los casos (se habla de un medio poroso consolidado). Típicamente el espacio vacío (porosidad) es del orden de 20%, y el tamaño de poros 50  $\mu\text{m}$ .

En la mayoría de los casos el medio poroso contiene ambos fluidos agua y aceite, ya que los dos migran a la vez de la roca madre hasta la roca almacén. En ciertos casos el medio poroso contiene solamente aceite, pero durante los procesos de producción se inyecta agua (waterflooding) y por tanto se puede considerar que la situación de la mezcla de agua y aceite es general.

Si la proporción de agua y de aceite es relativamente cerca a la mitad entonces existe una continuidad en ambos fluidos y al aplicar una diferencia de presión, ambos fluidos se desplazarán de acuerdo a la ley de Darcy, la cual no es más que una expresión de la ley de Poiseuille promediada a muchos tubos capilares distintos. Este régimen de flujo bifásico obedece la llamada ley de Buckley-Leverett (ver libros de Ingeniería de yacimientos).

El punto es que los dos fluidos se desplazan de acuerdo a sus movilidades relativas. La movilidad es la relación de la permeabilidad relativa a la viscosidad del fluido. La permeabilidad relativa es la proporción de conductividad del fluido en el medio poroso respecto a su conductividad si fuera ocupando todo el medio poroso. Las permeabilidades relativas varían con la cantidad de agua y aceite (se llaman saturaciones) en el medio poroso de acuerdo a la gráfica indicada en la Figura 20.

A medida que los procesos de producción avanzan la cantidad de agua en el reservorio aumenta y por tanto se produce un desplazamiento de izquierda a derecha. En consecuencia el valor de  $k_{ro}$  disminuye, y por tanto se produce cada vez menos aceite, mientras que  $k_{rw}$  aumenta por lo que se produce cada vez más agua. Obviamente se pare el proceso de inyección de agua cuando ya no se produce bastante aceite, típicamente cuando la relación agua/aceite alcanza 7 a 10.

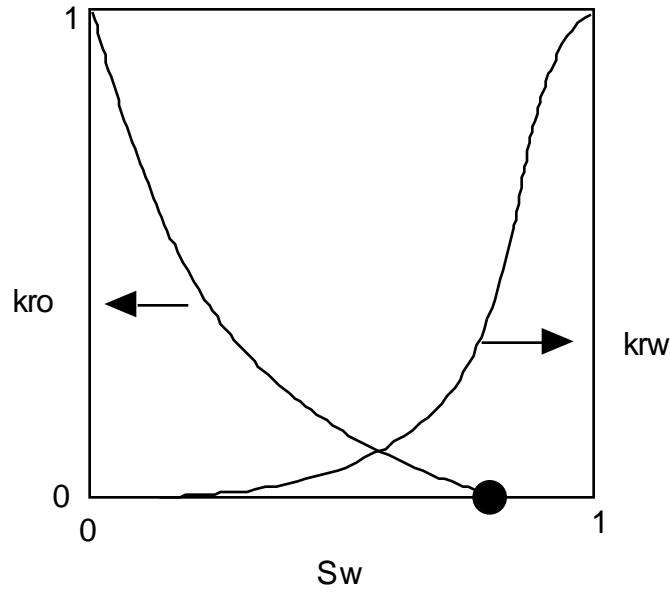


Fig. 20: Permeabilidades relativas al agua  $k_{rw}$  y al aceite  $k_{ro}$  en función de la saturación en agua.

Si se siguiera inyectando agua, el punto en que se pararía la producción de aceite correspondería al punto marcado con un círculo negro en la figura. En este punto la permeabilidad relativa al aceite se torno cero y por tanto el aceite no fluye más. Se dice que se ha alcanzada la saturación residual de agotamiento.

Se podría preguntar porque la saturación residual de agotamiento no es cero, es decir porque este punto no está esencialmente en 100% de agua. Eso se debe justamente a las fuerzas capilares que hacen que las gotas de aceite se quedan atrapadas en el medio poroso en forma discontinua cuando la saturación pasa debajo de este valor crítico.

La figura 21 muestra como se quedan atrapadas estas gotas de aceite, e indican la situación en que hay dos poros en paralelo, uno de los cuales contiene aceite atrapada y el otro contiene agua que es susceptible de fluir y por tanto de ejercer una cierta diferencia de presión (ley de Poiseuille). sin embargo se nota que esta diferencia de presión de “arrastre” es proporcional a la velocidad del agua “ $v$ ” la cual es extremadamente lenta (típicamente 1 pie/día), por lo que el  $\Delta P$  de Poiseuille es muy modesto, aún si se aumenta la viscosidad el agua añadiendo polímeros.

Por lo contrario el  $\Delta P$  de Laplace es considerable porque los radios de los poros son muy pequeños.

La relación entra las fuerzas viscosas y las fuerzas capilares se expresa mediante un número adimensional llamado el número capilar NCA:

$$NCA = \frac{v}{\gamma}$$

En el caso de un yacimiento que ha sido drenado con agua y que ha llegado a su máxima recuperación el número capilar es del orden de  $10^{-3}$ . Estudios experimentales han mostrado que en tal caso las fuerzas capilares son todavía mil a diez mil veces superiores a las fuerzas viscosa que se pueden aplicar por inyección de fluido, cualquier sea. En efecto se necesita llegar a un número capilar debajo de  $10^{-6}$  para asegurar una buena recuperación.

De acuerdo a la definición del número capilar, se podría pensar en aumentar la velocidad de flujo o en aumentar la viscosidad. La primera posibilidad está limitado por cuestiones de costo y también porque se llega rápidamente a la presión de fractura de la roca del yacimiento, Al aumentar la viscosidad, mediante disolución de polímeros hidrosolubles como poliacrilamida o xantano, se puede ganar un factor 10. Pero no más porque también está la barrera de la presión de fractura. Por tanto la única posibilidad es disminuir la tensión interfacial, y en forma drástica, algo como tres órdenes de magnitud.

Es lo que se hizo en los llamados métodos de recuperación mejorada por inyección de surfactantes o de microemulsiones.

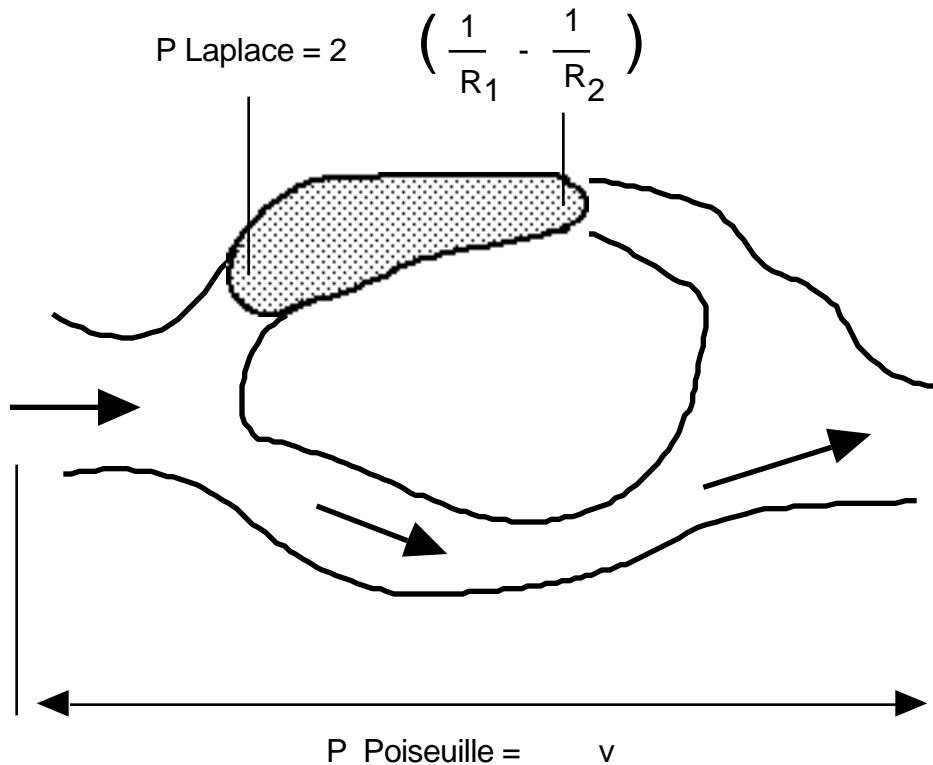


Fig. 21. Atrapamiento capilar de un glóbulo de aceite desconectado

## 4. FENOMENOS INTERFACIALES DINAMICOS

En la sección anterior se examinaron situaciones en las cuales fuerzas o potenciales se oponían o se equilibraban. En ningún momento se consideró la variable tiempo, ni cambio alguno respecto al tiempo, en particular ningún movimiento. En otros términos, se consideraron hasta ahora solo las fuerzas y los efectos que corresponden a situaciones de equilibrio físico-químico y mecánico, y que por lo tanto tienen que ver con la posibilidad de ocurrencia de algún fenómeno, pero no con su cinética, es decir la escala de tiempo a la cual puede ocurrir.

Cuando se desplaza un fluido en la vecindad de una interfase, se puede producir un arrastre de materia susceptible de modificar las condiciones físico-químicas cerca de la interfase o en la interfase misma, mediante uno de los llamados fenómenos de transporte. En consecuencia se puede producir en la interfase o en el fluido vecino, un gradiente de potencial (presión, tensión interfacial, potencial eléctrico), que en general tiende a oponerse al movimiento que lo origina (ley de Lenz).

Cuando se acercan dos fragmentos de materias separados por una película de fase continua, dicha película está expulsada del espacio entre los fragmentos en un movimiento lateral llamado drenaje. Este drenaje puede resultar en fenómenos de transporte diversos que afecten las interfases y la película.

Cuando además se tiene una interfase curva (gota, burbuja) se debe tomar en cuenta las fuerzas de capilaridad, las cuales pueden inducir un movimiento.

A continuación se examinarán algunos de estos efectos dinámicos.

### 4.1. Potencial de Flujo

Cuando el fluido cercano a una interfase se desplaza paralelamente a esta interfase, va arrastrando los iones de la capa difusa de la doble capa eléctrica, mientras que los iones de signo opuesto que están adsorbidos en la interfase no se desplazan. Como consecuencia se produce una deslocalización de cargas eléctricas que resulta en un campo  $E$ , cuyo efecto es oponerse al desplazamiento de los iones y el fluido que los solvata.

Este fenómeno se llama potencial de flujo, y se estudia en general junto con los tres otros fenómenos electrocinéticos: potencial de sedimentación, electroforesis, y electroosmósis (véase Cuaderno FIRP # 611). La figura 22 ilustra este fenómeno.

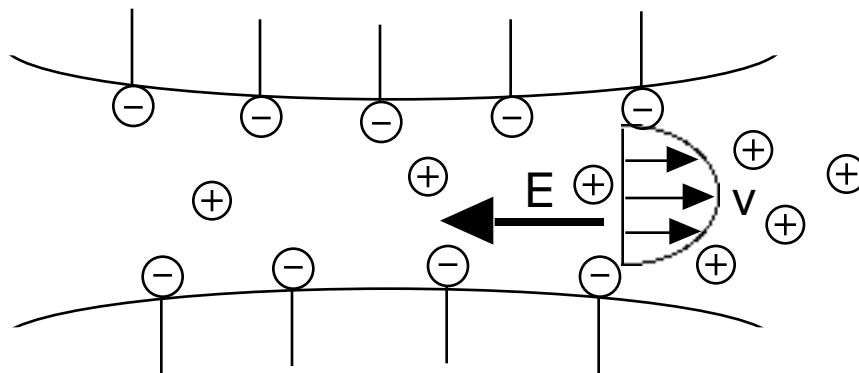


Fig. 22. Potencial de flujo

Como consecuencia del potencial de flujo, el drenaje del fluido de la película situada entre dos partículas, gotas o burbujas que se acercan, está retardado, y todo pasa como si el fluido fuera más viscoso. Por tal razón se habla a veces de efecto electroviscoso.

Este efecto cobra importancia cuando el espesor de la doble capa eléctrica se torna apreciable respecto al espesor de la película drenada. Es en particular el caso de un flujo dentro de un medio poroso aislante.

El potencial de flujo es uno de los cuatro llamados fenómenos electrocinéticos (ver Cuaderno FIRP #611) que relacionan los movimientos de materia en la doble capa eléctrica y el potencial creado o aplicado.

Si en lugar de desplazar el fluido entre las dos interfases, se aplica una diferencia de potencial, entonces esta diferencia de potencial produce una fuerza sobre las cargas contenidas en la capa fluida y por tanto produce un desplazamiento. Eso se llama electroósmosis.

Si en lugar de desplazar el fluido frente a interfases supuestamente fijas. Se desplaza la interfase respecto al fluido, como en el caso de una partícula que caen en el campo de gravedad, entonces el fenómeno se llama potencial de sedimentación, del nombre del potencial creado por el arrastre de carga al caer la partícula o la gota.

Recíprocamente si se aplica un campo eléctrico se puede desplazar la partícula, y en este caso se llama electroforesis el fenómeno. Por supuesto la electroforesis se usa para partículas muy pequeñas, coloides o macromoléculas, en particular es un método de análisis de las proteínas.

## **4.2. Hidrodinámica - Viscosidad aparente**

En la vecindad de la interfase las interacciones entre las moléculas de solvente y las moléculas adsorbidas en la interfase tiende a gelificar las capas de solvente vecinas a la interfase.

Si la película inter-partícula es muy delgada, esta gelificación puede reducir la velocidad de drenaje y producir un aumento considerable de la viscosidad aparente.

Obviamente que la viscosidad de la fase continua tiene también un efecto notable sobre el drenaje; por eso se añaden a menudo agentes viscosantes a la fase continua para estabilizar los sistemas dispersados.

## **4.3. Viscosidad interfacial**

La viscosidad interfacial es el equivalente bidimensional de la viscosidad común y corriente. En ciertas situaciones las moléculas adsorbidas en la interfase presentan interacciones laterales entre si.

Cuando se desplaza una de estas moléculas, se produce un esfuerzo que tiende a desplazar sus vecinas por "arrastre". Al desplazar el fluido cercano a la interfase, se someten las moléculas adsorbidas a un esfuerzo cuyo resultado final puede ser el movimiento de la interfase (fluido-fluido). Si la interfase presenta una alta viscosidad interfacial, por ejemplo una película casi rígida, entonces se resiste al desplazamiento. La figura 23 ilustra el efecto de la viscosidad interfacial.

En la práctica es sumamente difícil medir esta propiedad porque no se puede medir el efecto de la viscosidad interfacial sin medir también el efecto de la viscosidad del fluido que se encuentra entre el elemento impulsor y la interfase. Como la viscosidad de cualquier volumen de líquido se refiere a un efecto tridimensional es obvio que los esfuerzos correspondientes van a ser siempre grandes respecto a los esfuerzos producidos en una monocapa molecular.

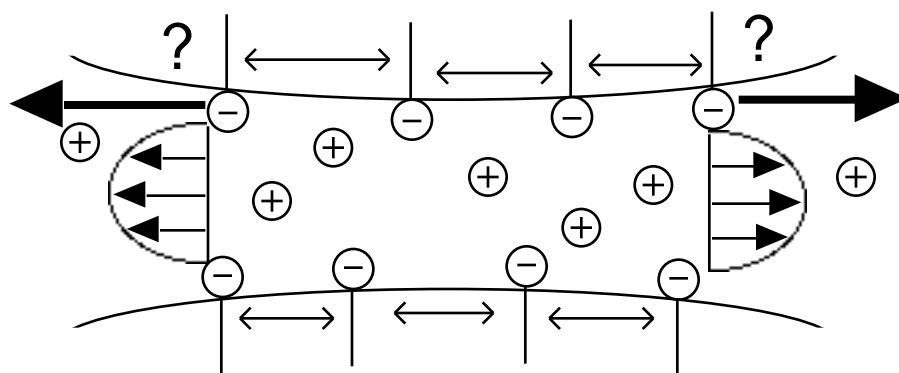


Fig. 23 : Efecto de la viscosidad interfacial

Eso dicho, es obvio que la viscosidad interfacial puede tener un efecto importante en particular si las moléculas absorbidas en la interfase producen algo como una película polimérica. Por ejemplo cuando se produce una emulsión agua/aceite a la salida de los pozos petroleros, se sabe que se debe romperla rápidamente so penas de tener muchas dificultades ulteriores. Eso se debe a que los surfactantes naturales, probablemente sustancias de tipo asfaltenos y en todo caso macromoleculares tienden en producir interacciones laterales considerables después de algunas horas o de algunos días.

#### 4.4. Movimientos inducidos por Capilaridad

La ecuación de Laplace nos indica que la diferencia de presión de parte y otra de una interfase fluido-fluido depende de la curvatura de dicha interfase.

$$P = \frac{2}{R}$$

donde  $\sigma$  es la tensión y R el radio promedio de curvatura.

Por lo tanto la presión no es la misma de parte y otra de una película que separa dos gotas o dos burbujas de diámetros diferentes. Como consecuencia puede ocurrir un desplazamiento o un transporte de masa por difusión a través de la película.

En el caso de las espumas y de las emulsiones de alto contenido de fase interna, la estructura de la dispersion no es de tipo esférico, sino poliédrico. Las películas inter-burbujas o inter-gotas se reúnen en las zonas llamadas bordes de Plateau, donde existe una curvatura mayor que en la zona "plana" situada en el centro. En consecuencia existe una diferencia de presión entre el centro de la película y el borde de Plateau, lo que produce un movimiento de drenaje y un adelgazamiento de la película (véase fig. 24).

Cuando el fluido contenido en una película inter-gotas o inter-burbujas se drena por acción de la gravedad, y tiende a alimentar en fluido las películas ubicadas debajo, las cuales se drenan también hacia abajo. El resultado depende de la combinación de los dos efectos. Es de hacer notar que este movimiento gravitacional es susceptible de transportar material con concentración diferente o con temperatura diferente. En ambos casos esto puede generar gradientes de tensión.

Los gradientes de tensión son los efectos capilares más espectaculares, porque

producen movimientos rápidos. Si la tensión interfacial o superficial es diferente de un lugar a otro de la interfase, esto produce un esfuerzo tangencial que tiende a restaurar la igualdad de tensiones (véase fig. 25). El movimiento se hace desde el lugar donde la tensión es baja (mucho adsorción) hasta la zona donde la tensión es alta (poca adsorción). Cuando se añade una gota de detergente en el agua grasosa de un fregadero, se nota inmediatamente el movimiento superficial centrípeto desde el punto donde cayó la gota de detergente.

Tal efecto se produce también a raíz del estiramiento de una película interfacial. En efecto, al estirar una película, se incrementa su área, y por tanto disminuye la adsorción interfacial. Como consecuencia se produce una zona de tensión más alta, y un movimiento tangencial convergente desde las zonas vecinas que poseen una tensión más baja. Este mecanismo que se opone al adelgazamiento de una película resulta en un cierto tipo de elasticidad que es fundamental en la estabilización de las espumas.

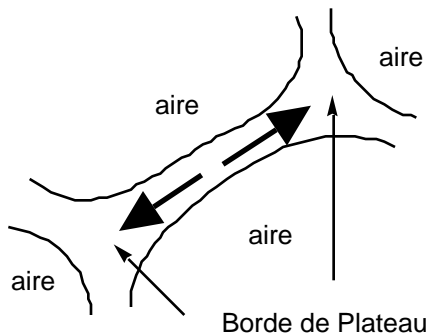


Fig. 24 Drenaje hacia los bordes de Plateau

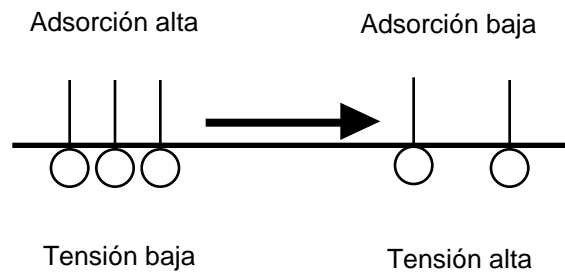


Fig. 25 Movimiento inducido por un gradiente de tensión

Los gradientes de tensión pueden producirse por efecto de la temperatura ya que la tensión superficial e interfacial varía levemente con la temperatura. Por ejemplo cuando una fina película de líquido está expuesta a una evaporación, se produce leves variaciones de temperaturas que inducen variaciones de tensión las cuales producen desplazamientos paralelos a la superficie o interfase. Por una simple razón de balance de masa este movimiento lateral debe estar acompañado de un movimiento vertical, es decir de una convección. Estas celdas de convección han sido observadas en ausencia de gravedad, lo que garantiza su origen capilar.

Eso puede producir efectos desfavorables, por ejemplo en una capa de pintura que seca, ya que puede terminar por la formación de gotas separadas lo que resulta en una capa no uniforme.



## 5. LA DETERGENCIA

Se conoce bajo el nombre de **deturgencia**, el conjunto de fenómenos involucrados en la remoción de un "sucio" de un sustrato sólido. Se define como sucio una partícula sólida o una gota líquida de sustancia indeseable que puede ser más o menos polar que el sustrato. Los casos más corriente son aquellos de un sucio polar o apolar (partícula o gota grasosa) sobre un sustrato polar.

Existen varios fenómenos capaces de promover la remoción de un sucio, particularmente el cambio de mojabilidad y la desestabilización de la floculación, los cuales se detallan a continuación.

### 5.1. Cambio de Mojabilidad

La presencia de un agente surfactante en una interfase produce en general un cambio de tensión; como consecuencia la igualdad vectorial que define el ángulo de contacto, varía con la presencia de un surfactante.

La figura 26 ilustra este cambio. A la izquierda, una gota de sucio apolar está mojando el sustrato sólido. Si se añade surfactante en la fase acuosa, la tensión agua-sucio disminuye, y como resultado el agua moja al sólido (derecha). Que el sucio sea un líquido poco viscoso o una pasta casi sólida, de todas formas el resultado es que el área de contacto sucio-sólido disminuye considerablemente, y que el sucio produce una mayor protuberancia a la superficie del sólido.

Es ahora que se torna fundamental la agitación mecánica asociada con cualquier proceso de deturgencia. Los remolinos son ahora capaces de "hacer rodar" el sucio y eventualmente despegarlo del sólido.

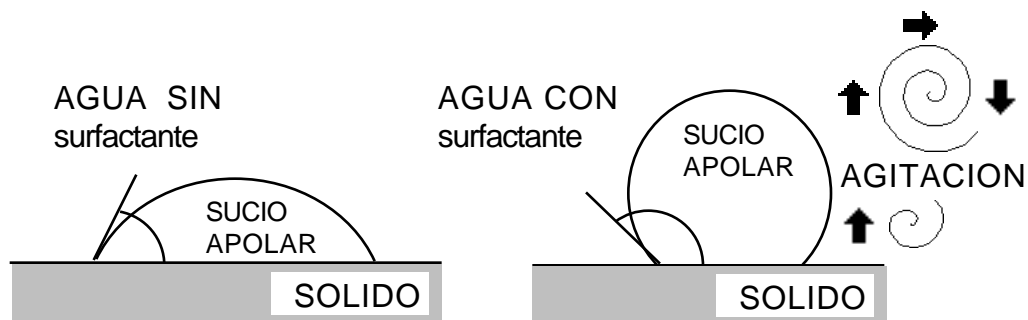


Figura 26: Cambio de mojabilidad y "rolling"

## 5.2. Desestabilización de la adhesión

La segunda forma de remover un sucio de un sustrato es desestabilizando las fuerzas de adhesión sucio-sustrato. La figura 27 ilustra tal desestabilización para el caso de un sucio y de un sustrato ambos apolares, lo que se aplica por ejemplo al caso de una partícula de tierra y un sustrato textil.

Primero el surfactante penetra por difusión en el intersticio entre el sucio y el sustrato. El intersticio corresponde al mínimo potencial (punto a).

Al inmiscuirse el surfactante y adsorberse sobre ambas caras, y eventualmente repelerse (si es un surfactante iónico), la distancia entre las dos caras llega a la situación b, en la cual el potencial atractivo  $V_e$  es muchísimo menor que  $V_a$ . Esto significa que en la posición b, se requiere muy poca energía ( $V_e$ ) para llegar a la zona de fuerza repulsiva. En consecuencia basta un poco de agitación mecánica para vencer el potencial  $V_e$  y despegar la partícula de sucio.

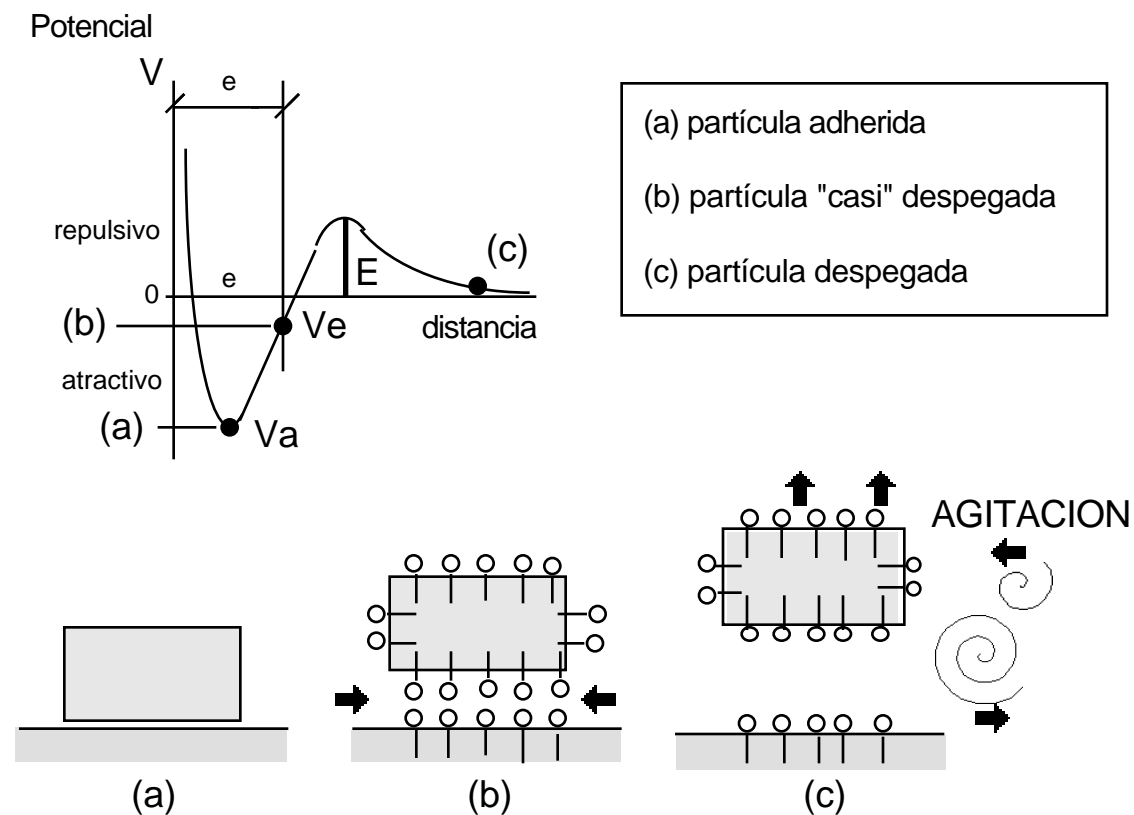


Figura 27: Desestabilización de la adhesión

### 5.3. Estabilización de la dispersión

Nótese que una vez despegada la partícula, es importante que no vaya a depositarse en otro sitio, y que no vaya a coagularse con otras partículas. Es por ello que una de las características fundamentales de la detergencia es la acción dispersante y la variante llamada acción anti-redeposición.

La figura 27 permite interpretar esta acción: una vez que se ha despegado el sucio, se debe vencer la barrera E para llegar a la adhesión. Si la barrera E es suficientemente grande (mayor de 30 kT) no se van a depositar las partículas ni van a coagularse entre si.

La adsorción de surfactante "por la cola" tiende a hidrofilar tanto la superficie del sustrato como la de la partícula de sucio. Si el surfactante está cargado (iónico) o si posee una interacción estérica grande (noiónico polietoxilado), entonces las fuerzas repulsivas son suficientes para impedir que las dos caras se acerquen a distancia en la cual prevalecerían las fuerzas de atracción.

Además pueden intervenir los fenómenos interfaciales dinámicos (potencial de flujo y viscosidad interfacial) con su acción retardadora. En todo caso, una agitación mecánica es por supuesto más eficiente que el movimiento Browniano.

Esta acción dispersante y anti-redeposición se utiliza en el proceso de "enjuague" cuando se arrastran las partículas suspendidas por una corriente de agua.

Los agentes dispersantes utilizados a tales fines son bien sea surfactantes, particularmente surfactantes poliméricos como lignosulfonatos, bien sea polímeros hidrosolubles llamados coloides protectores como la hidroximetil-celulosa (HMC) o la carboximetil-celulosa (CMC).

### 5.4. Otros fenómenos involucrados

Además del cambio de mojabilidad y de la desestabilización de la adhesión, la detergencia involucra otros fenómenos más o menos importantes según el caso.

De un lado la combinación de los efectos anteriores y de la agitación, y a veces de la deformación del sustrato, en particular por hinchamiento, puede producir el fraccionamiento del sucio en partículas o gotas más pequeñas.

Si el surfactante usado es apropiado, se puede producir una fina emulsión con gotas del orden del micrómetro lo que prácticamente produce una eliminación del sucio del sustrato (Fig. 28).

Si la fase acuosa contiene surfactantes en concentración superior a la concentración micelar crítica, lo que es generalmente el caso, entonces una parte del sucio apolar puede solubilizarse en forma molecular en el interior de las micelas (Fig. 28). Se piensa que la mejora notada al añadir un poco de surfactante catiónico al surfactante aniónico de las fórmulas de detergente para lavar ropa actúa entre otras cosas para rebajar la CMC.

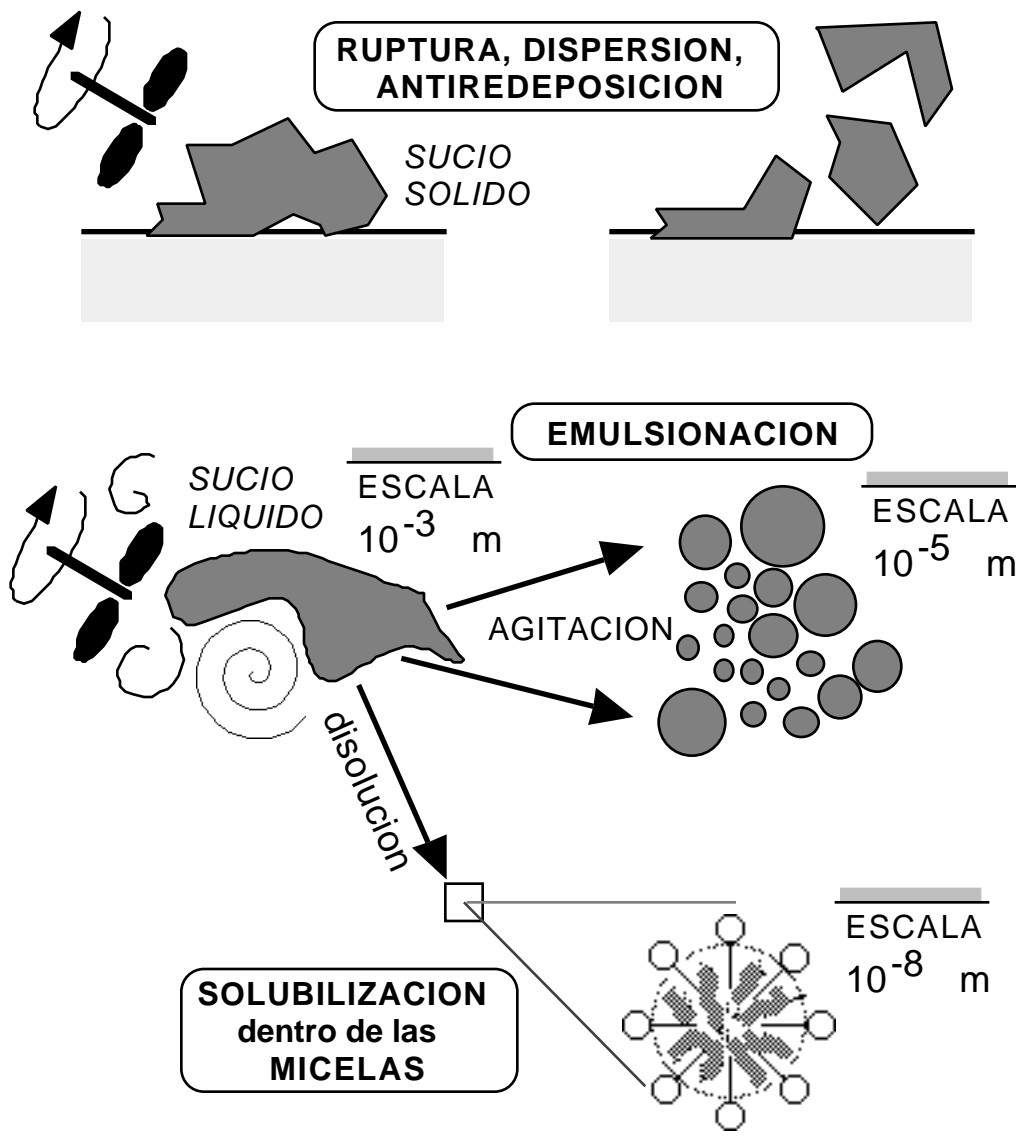


Fig. 28: Otros mecanismos involucrados en la acción detergente.

## BIBLIOGRAFIA

Adamson A., Physical Chemistry of Surfaces, Wiley Interscience, 1967

Barton A., Handbook of Solubility Parameters and other cohesion parameters, CRC Press, 1983

Bikerman J., Physical Surfaces, Academic Press, 1970  
Kouloheris, A. Surfactant: Important Tools in Chemical Processing. Chemical Engineering. Oct 1989, p. 30

Hiemenz P., Principles of Colloid and Surface Chemistry, M. Dekker, 1977

Kouloheris, A. Foam: Friend and Foe, Chemical Engineering, Oct 1987 p.88

Mysels K., Introduction to Colloid Chemistry, Wiley Interscience, 1959

Overbeek J., Colloid and Surface Chemistry - A self study subject, MIT Press, Cambridge, 1972

Rosen M, Surfactants and interfacial phenomena, Wiley, 1978

Salager J. L, Detergencia, Cuaderno FIRP N° 330, ULA (1987)

Salager J.L., Adsorción y mojabilidad, Cuaderno FIRP N° 160, ULA, 1990

Salager J. L., Doble Capa Eléctrica, Cuaderno FIRP N° 610, ULA, 1987

Salager J., Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos, Cuaderno FIRP N° 614, ULA, 1987.

Salager J. L., Surfactantes, Cuadernos FIRP N° 300 a 304, ULA, 1987.

Salager J. L. Surfactantes en solución acuosa. Cuaderno FIRP N° 201, ULA, 1987.

Texto: <b>FENOMENOS INTERFACIALES en DISPERSIONES POLIFASICAS y MEDIOS POROSOS</b>
Autor: Jean-Louis SALAGER
Referencia: Cuaderno FIRP N° 122
Versión # 5 (07/08/2002)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

## *Condiciones de Reproducción*

Los cuadernos FIRP están destinados a docentes y estudiantes. Pueden descargarse y reproducirse solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del editor ([firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve))

Laboratorio FIRP, telef: ++58(0)274-2402954 Fax: ++58(0)274 2402957

**e-mail: [firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve)**

Escuela de INGENIERIA QUIMICA,  
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

**<http://www.firp.ula.ve>**