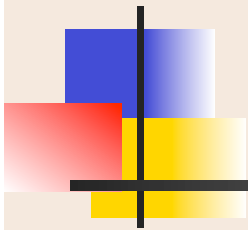
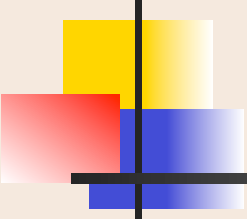


Sistemas Dispersos. Propiedades, Formulación y Manejo



Capítulo 2: COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE SISTEMAS DISPERSOS

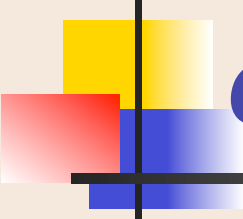
Sábado, 5 de septiembre de 2009



Reología de sistemas dispersos

En la primera parte se discuten varios aspectos generales que aplican sobre todos a los sistemas líquido-líquido y/o líquido-sólido.

En la segunda parte se describe el flujo de espumas.



¿De qué depende el comportamiento reológico?

En general, se puede decir:

$$\eta_d = f\left(\eta_c, \phi, dtp, \frac{\eta_i}{\eta_c}, I, T, O, \dots\right)$$

✓ η_d = Viscosidad y comportamiento reológico del sistema disperso

Esta función depende de variables que, a su vez, son funciones.

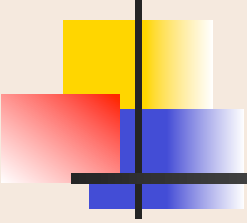
Los tres puntos al final de la ecuación significan que existen otras variables, pero son de menor importancia.



¿De qué depende el comportamiento reológico?

$$\eta_d = f\left(\eta_c, \phi, dtp, \frac{\eta_i}{\eta_c}, I, T, O, \dots\right)$$

- ✓ η_c = Viscosidad de la fase continua
- ✓ η_i = viscosidad de la fase interna (para emulsiones)
- ✓ ϕ = contenido de fase interna (volumen)
- ✓ **dtp** = diámetro promedio y distribución tamaño de partícula
- ✓ η_i/η_c = relación viscosidades fase interna a externa (para emulsiones)

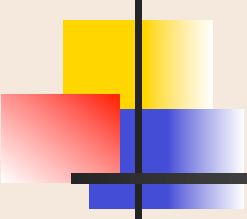


Sistemas líquido-líquido o líquido-sólido

$$\eta_d = f\left(\eta_c, \phi, dtp, \frac{\eta_i}{\eta_c}, I, T, O, \dots\right)$$

I = todo tipo de interacciones entre las gotas

- ✓ Interacciones hidrodinámicas
- ✓ Interacciones fisicoquímicas

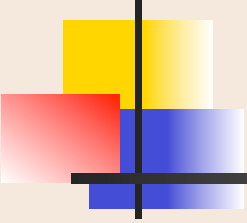


Sistemas líquido-líquido o líquido-sólido

$$\eta_d = f\left(\eta_c, \phi, dtp, \frac{\eta_i}{\eta_c}, I, T, O, \dots\right)$$

T = temperatura

- ✓ Cambios físicos
- ✓ Cambios fisicoquímicos

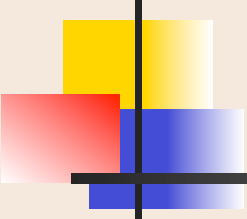


Sistemas líquido-líquido o líquido-sólido

$$\eta_d = f\left(\eta_c, \phi, dtp, \frac{\eta_i}{\eta_c}, I, T, O, \dots\right)$$

O = otros...

- ✓ Efectos electroviscosos
- ✓ Adsorción de macromoléculas en la superficie
- ✓ Efectos osmóticos



Sistemas líquido-líquido o líquido-sólido

Factores físicos:

η_c , ϕ , d_{tp} , η_i / η_c , I (hidrodinámicas), T

Factores fisicoquímicos (tienen que ver con la formulación):

I (fisicoquímicas), T , O



Factores físicos

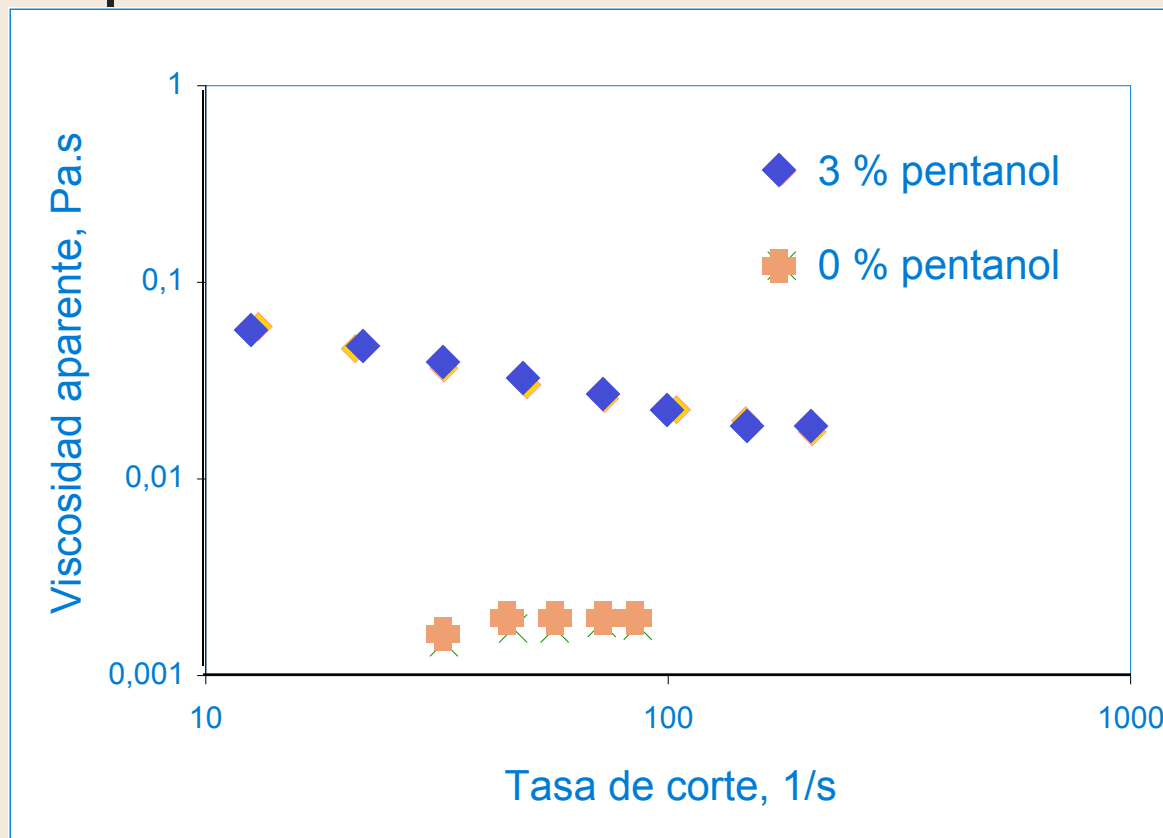
η_c : viscosidad y comportamiento reológico de la fase externa

Se ha verificado que:

$$\eta_d = \eta_c f\left(\phi, dtp, \frac{\eta_i}{\eta_c}, I, T, O, \dots\right)$$

Por otro lado, si la fase externa es no-Newtoniana, la dispersión también es no-Newtoniana.

η_c : viscosidad y comportamiento reológico de la fase externa

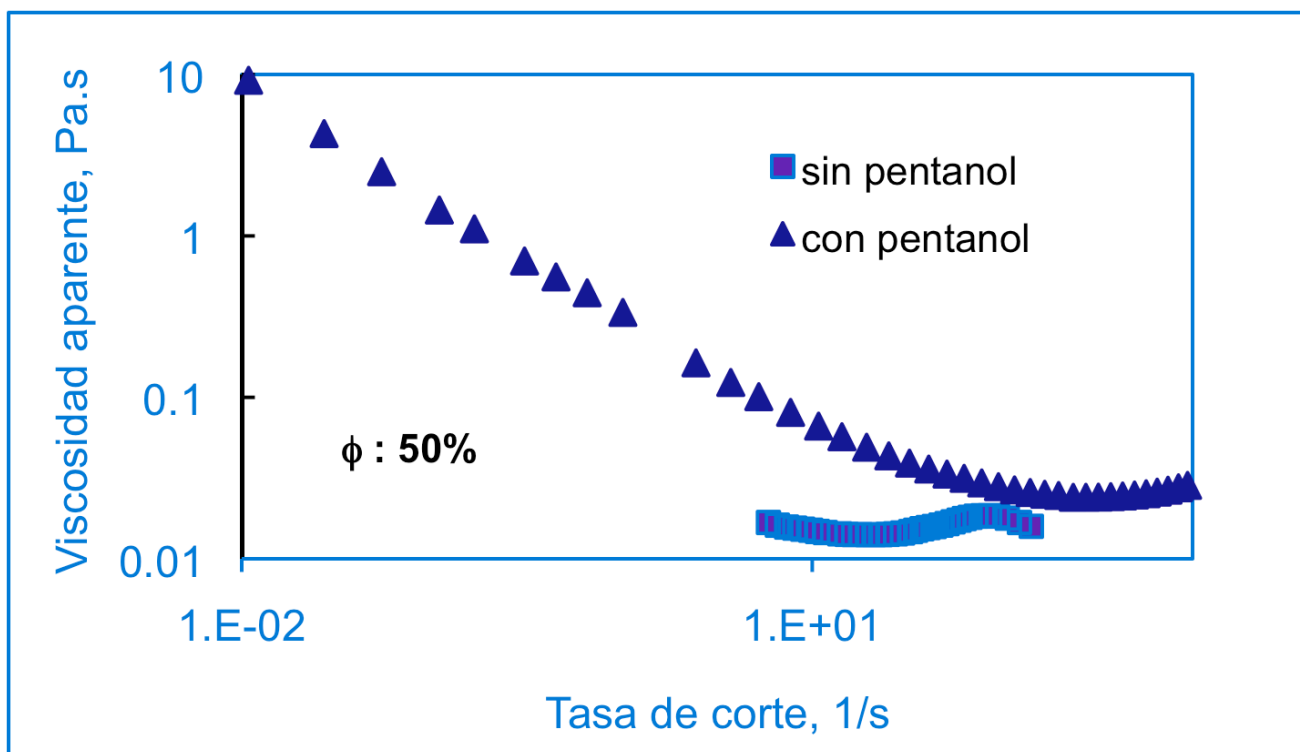


La solución acuosa del surfactante dodecil sulfato de sodio (DSS) con NaCl es Newtoniana.

Al añadir un 3 % de pentanol, la solución se vuelve reofluidizante.

Soluciones acuosas de DSS, NaCl y pentanol

η_c : viscosidad y comportamiento reológico de la fase externa

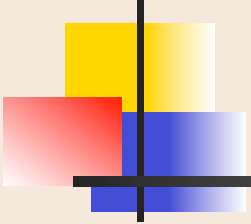


Se preparan emulsiones al 50 % de aceite lubricante en las soluciones descritas en la lámina anterior.

La emulsión que sólo contiene DSS y NaCl es Newtoniana.

La emulsión que contiene DSS, NaCl y pentanol se torna reofluidizante.

Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS, NaCl y pentanol



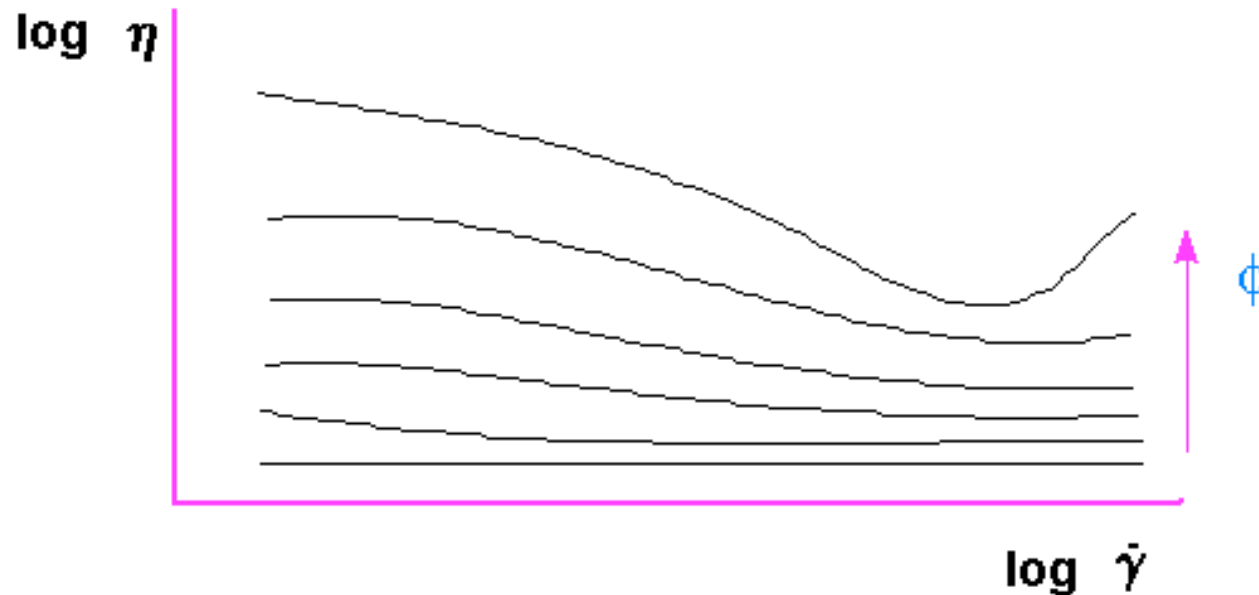
Factores físicos

ϕ : contenido de fase interna

$$\phi = \frac{\text{Volumen fase interna}}{\text{Volumen total}}$$

**Este es el factor físico de mayor influencia
en el comportamiento reológico de
dispersiones**

Contenido de fase interna



La viscosidad no sólo aumenta con el contenido de fase interna, sino que también se acrecienta la complejidad del comportamiento reológico. Este pasa de Newtoniano para pequeños ϕ y reofluidizante para ϕ intermedios. Las dispersiones pueden volverse viscoplásticas, viscoelásticas e inclusive reoespesantes a altos contenidos de fase interna.



Contenido de fase interna

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_c} = \left(\underbrace{1 + 2,5\phi + a\phi^2 + \dots} \right)$$

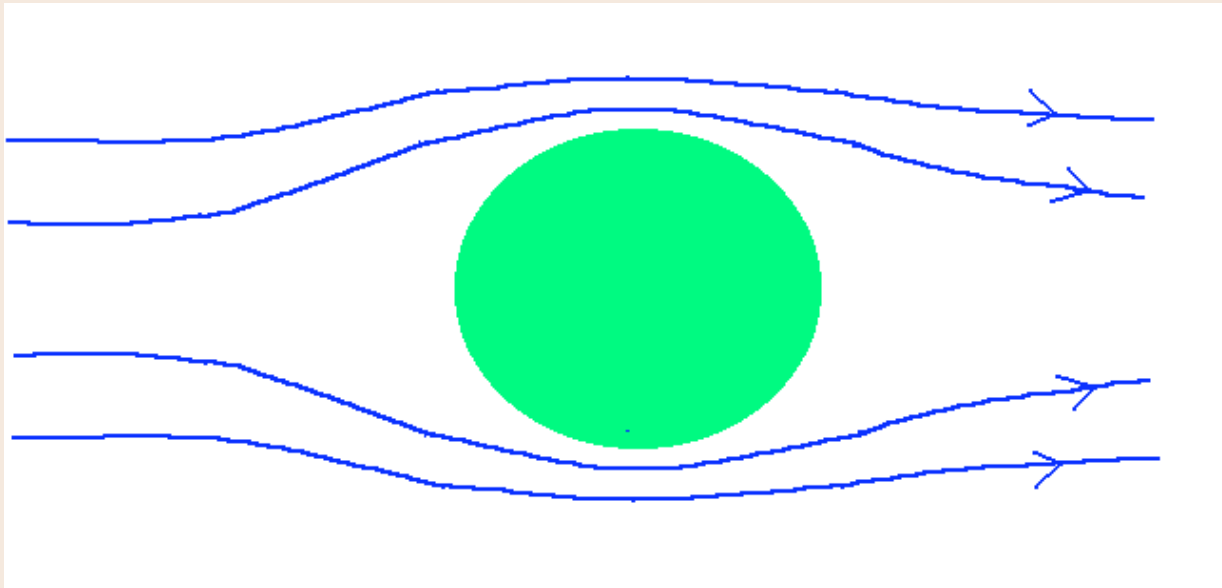
Ecuación de Einstein

En esta ecuación, η_r es la viscosidad relativa, es decir, el cociente entre la viscosidad del sistema disperso y la viscosidad de la fase continua. Esta ecuación señala en qué forma la viscosidad de la fase continua se altera por la presencia de partículas en su seno.

Contenido de fase interna

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_c} = \left(1 + 2,5\phi + a\phi^2 + \dots \right)$$

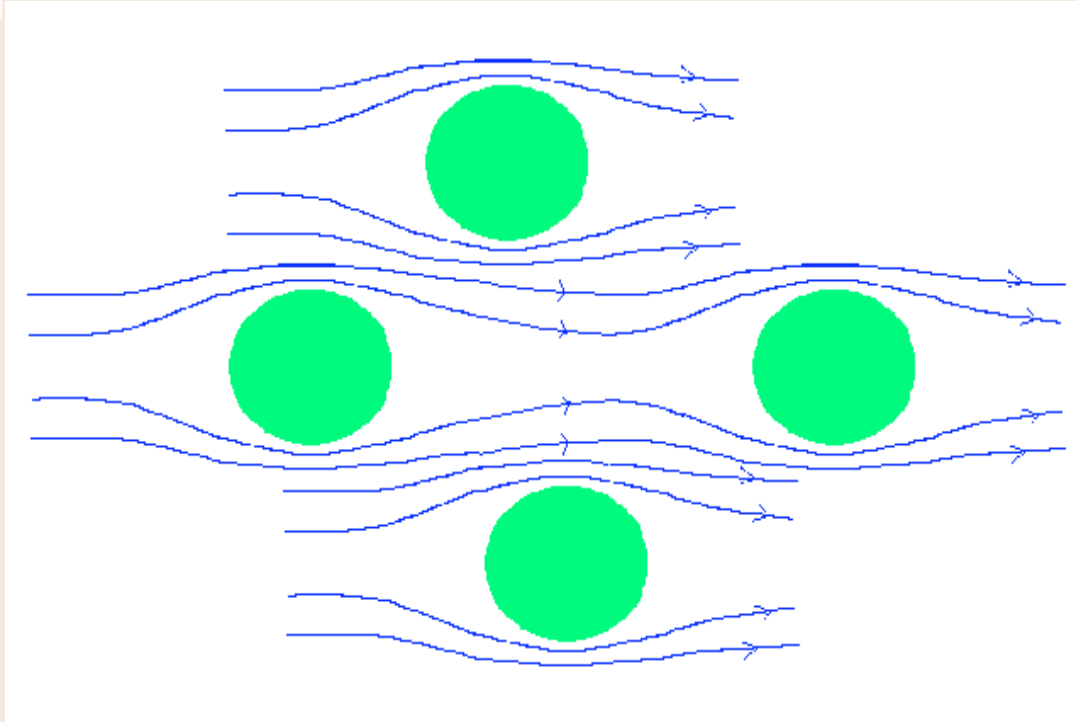
Ecuación de Einstein



Las líneas de corriente están perturbadas por la presencia de la partícula.

Esto produce una pérdida local de energía del fluido lo cual se traduce en un aumento de la viscosidad.

Contenido de fase interna



- Superposición de líneas de corriente

- Formación de duetos y tripletes.

Al aumentar ϕ ocurren más perturbaciones de las líneas de corriente y, eventualmente, interacciones entre partículas.

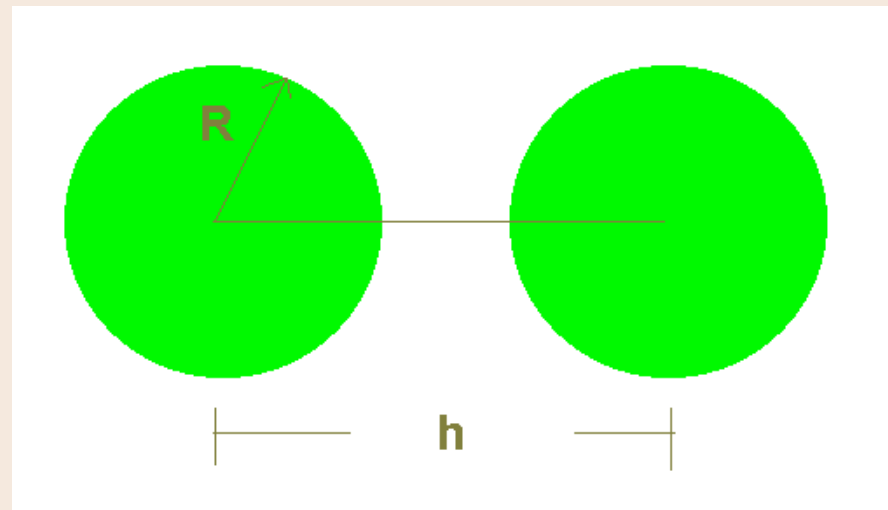
$$\eta_r = \left(1 + 2,5\phi + a\phi^2 + b\phi^3 + \dots \right)$$

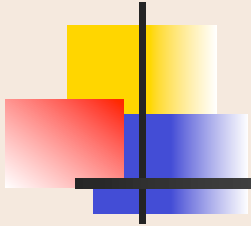
Two pink arrows point from the text 'Formación de duetos y tripletes.' to the $a\phi^2$ and $b\phi^3$ terms in the equation above.

Contenido de fase interna

- ✓ La viscosidad aumenta a medida que la distancia entre gotas y partículas disminuye.

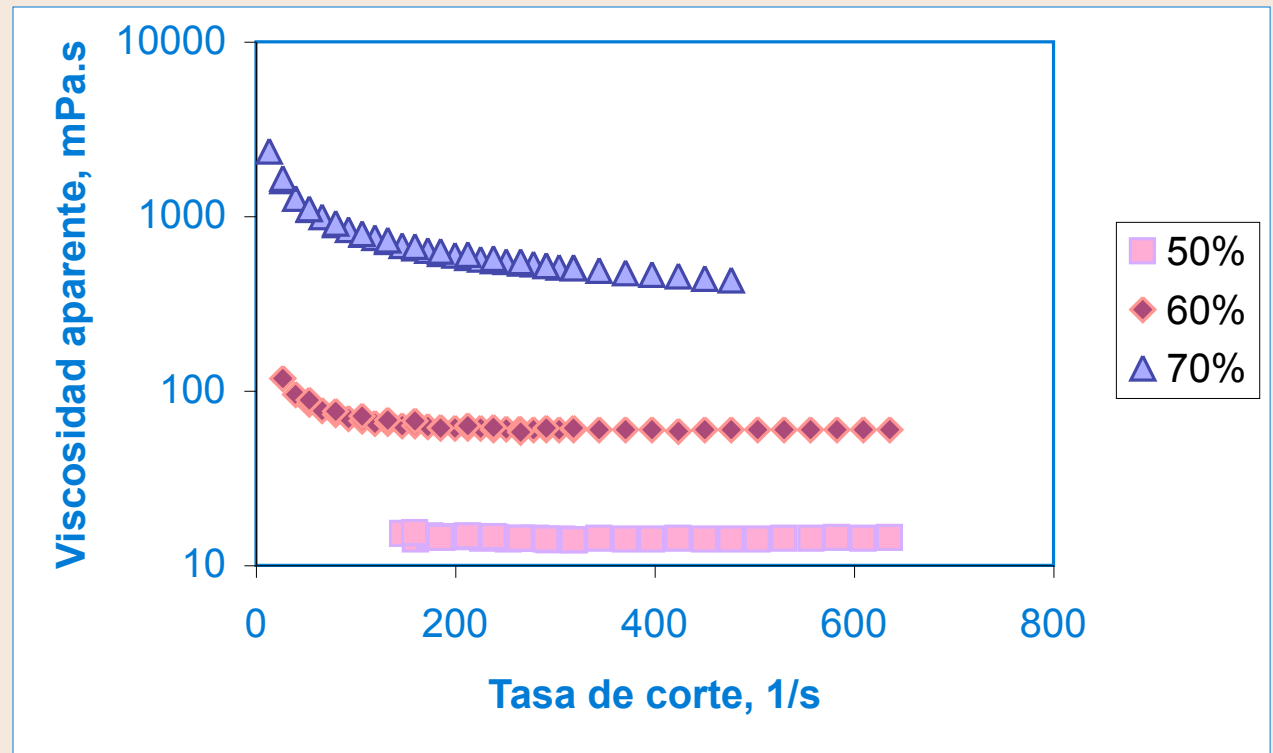
Si $h/R \downarrow \rightarrow \eta_d \uparrow$





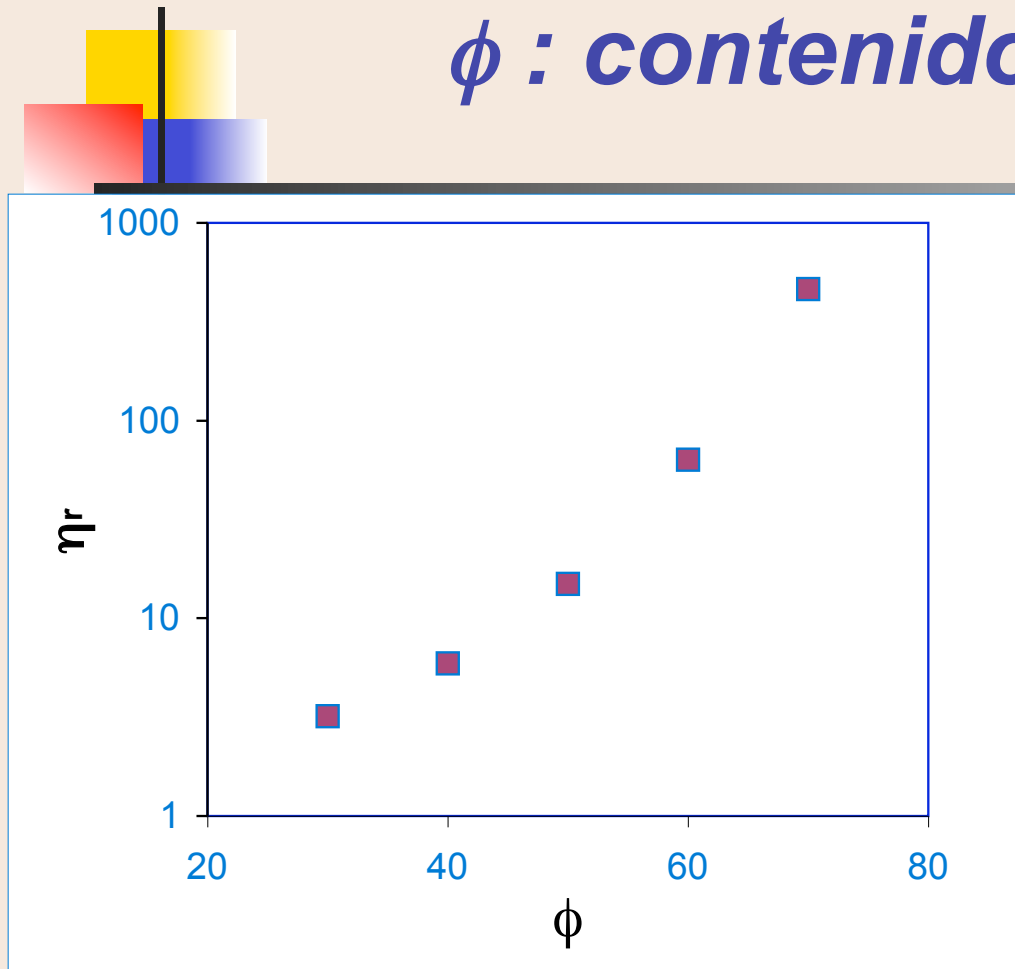
ϕ : *contenido de fase interna*

Estas emulsiones tienen el mismo tamaño de gota



Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS

ϕ : *contenido de fase interna*



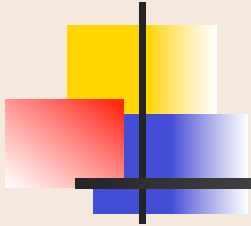
$$\eta_r = \frac{\eta_\infty}{\eta_c}$$

η_∞ : viscosidad a

$$\dot{\gamma} \rightarrow \infty$$

(véase comportamiento de viscosidad estructural)

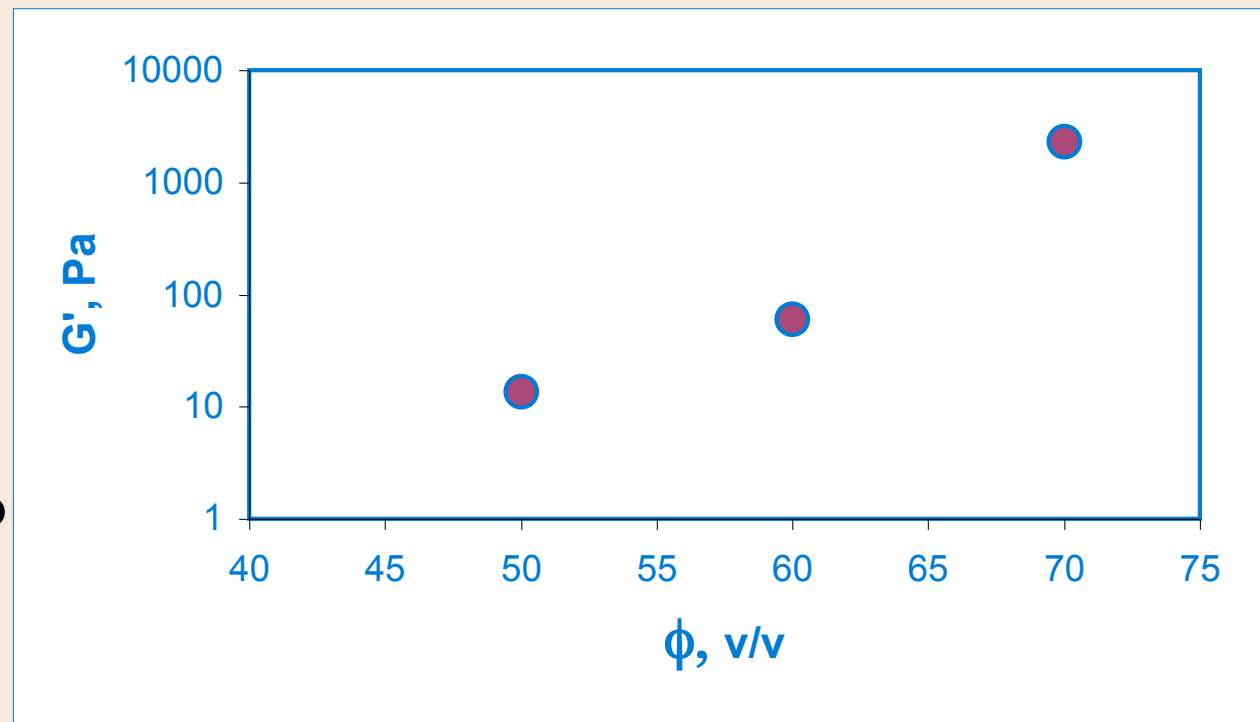
Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS



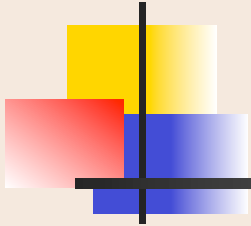
ϕ : *contenido de fase interna*

G' es el módulo de almacenamiento.

Su incremento con ϕ muestra que el comportamiento se vuelve más complejo (más viscoelástico y viscoplástico).



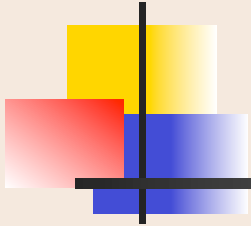
Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS
y NaCl



ϕ : *contenido de fase interna*

Aún en ausencia de fuerzas interpartícula la respuesta viscoelástica se incrementa al aumentar ϕ .

Esto se debe a interacciones configuracionales (resistencia a cambiar la configuración) que aumentan con ϕ .



ϕ : contenido de fase interna

Como regla general:

Si $\phi \uparrow$



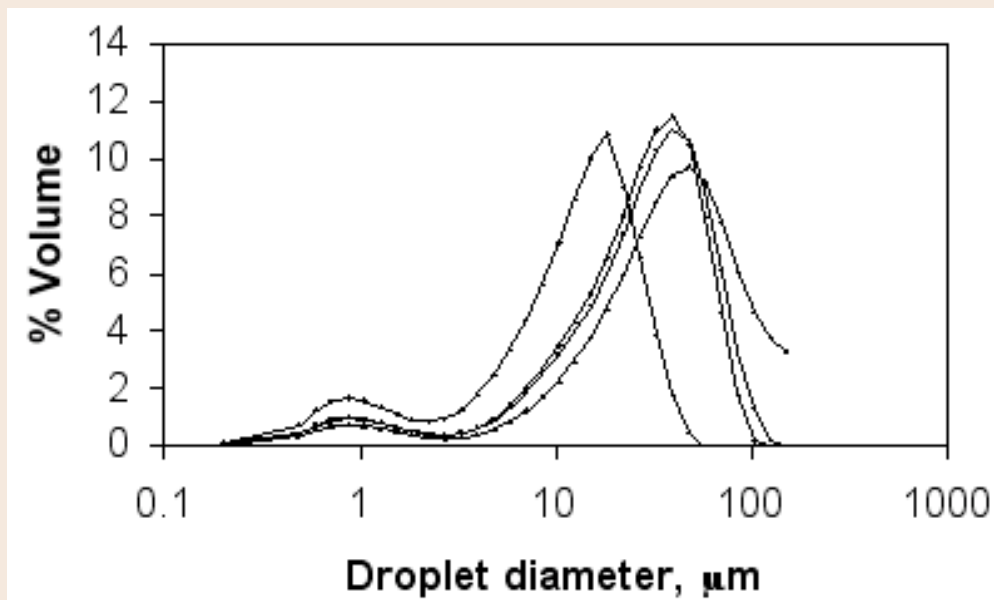
✓ $\eta \uparrow$

✓ $G' \uparrow$

✓ $\tau_0 \uparrow$

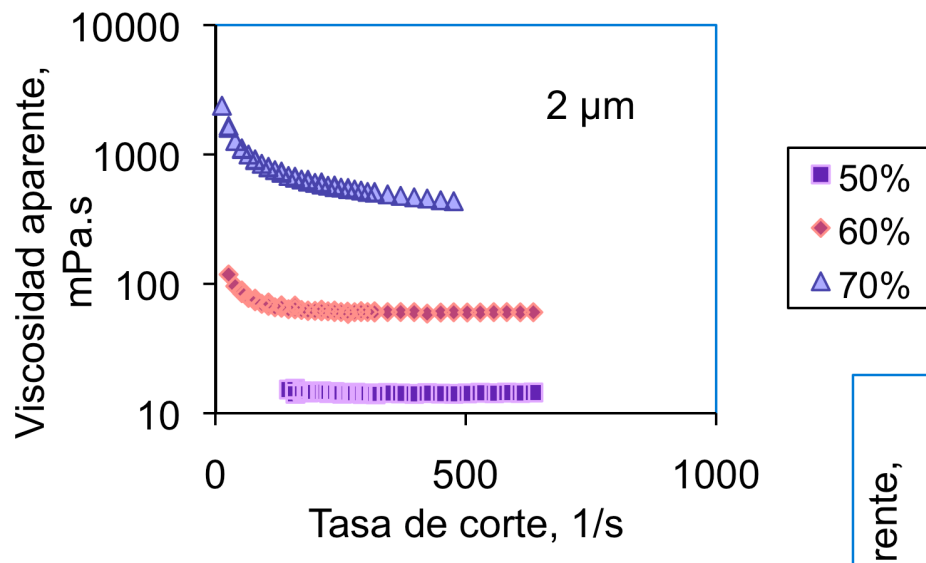
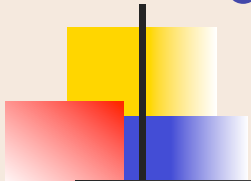
Factores físicos

**dtp : diámetro de partícula promedio y
distribución de tamaño de partícula**



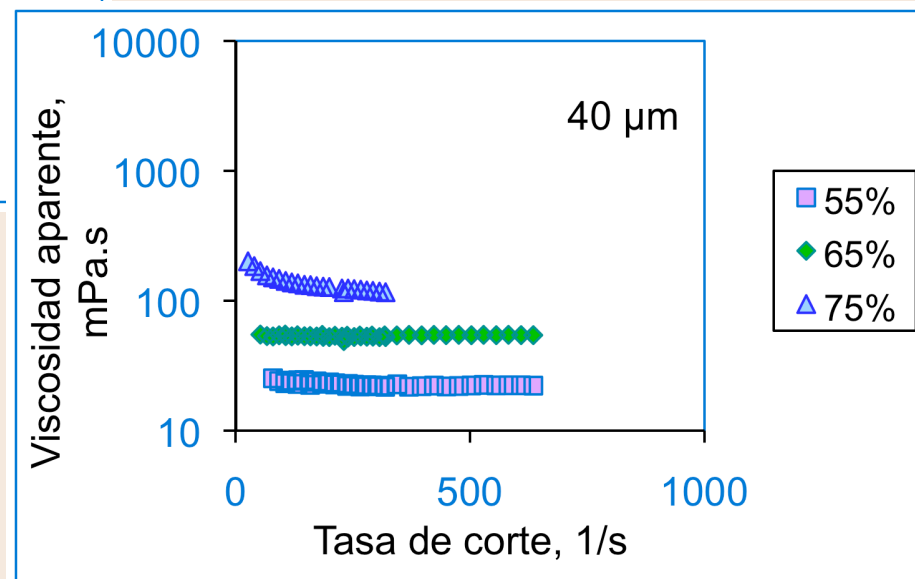
**La distribución
puede variar de
estrecha a
amplia, de
unimodal a
polimodal**

dtp : diámetro promedio y distribución de tamaño

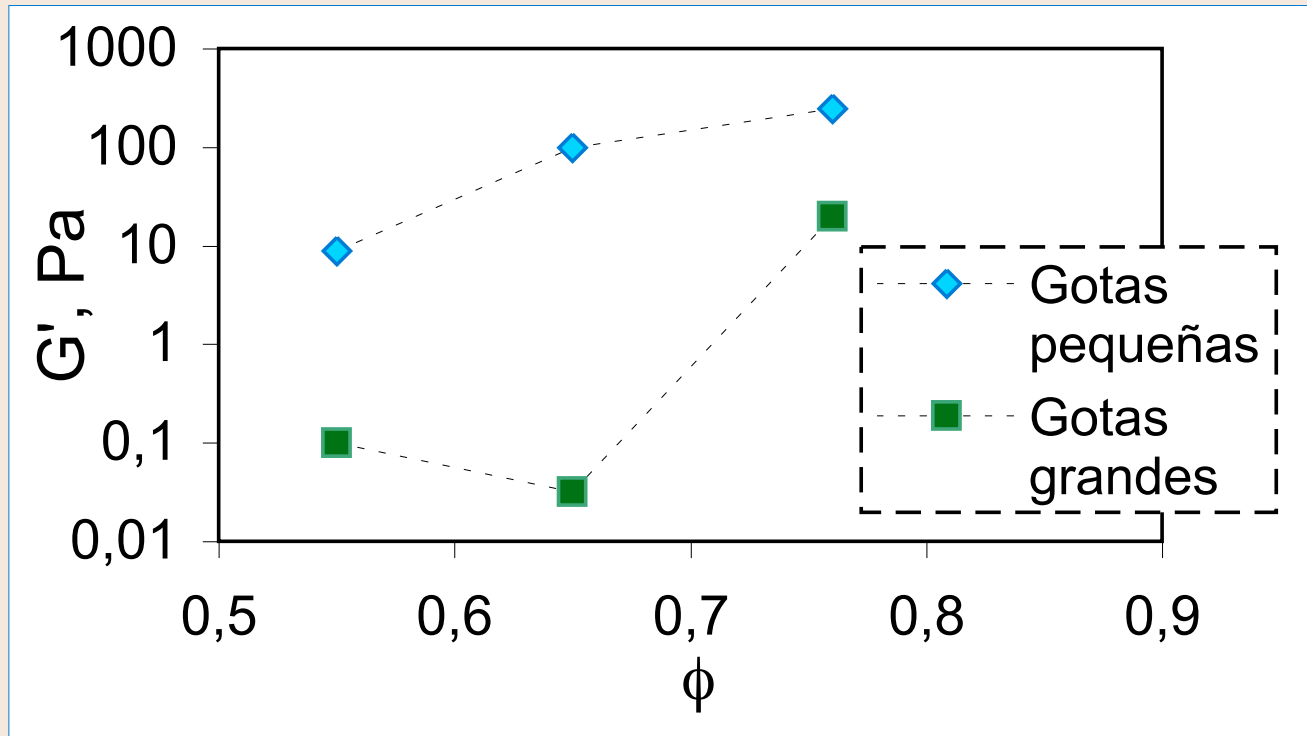


El aumento de tamaño de gota produce una reducción de la viscosidad

Emulsiones unimodales de base lubricante preparadas con DSS. Se diferencian por el tamaño de gota.



dtp: diámetro promedio y distribución de tamaño

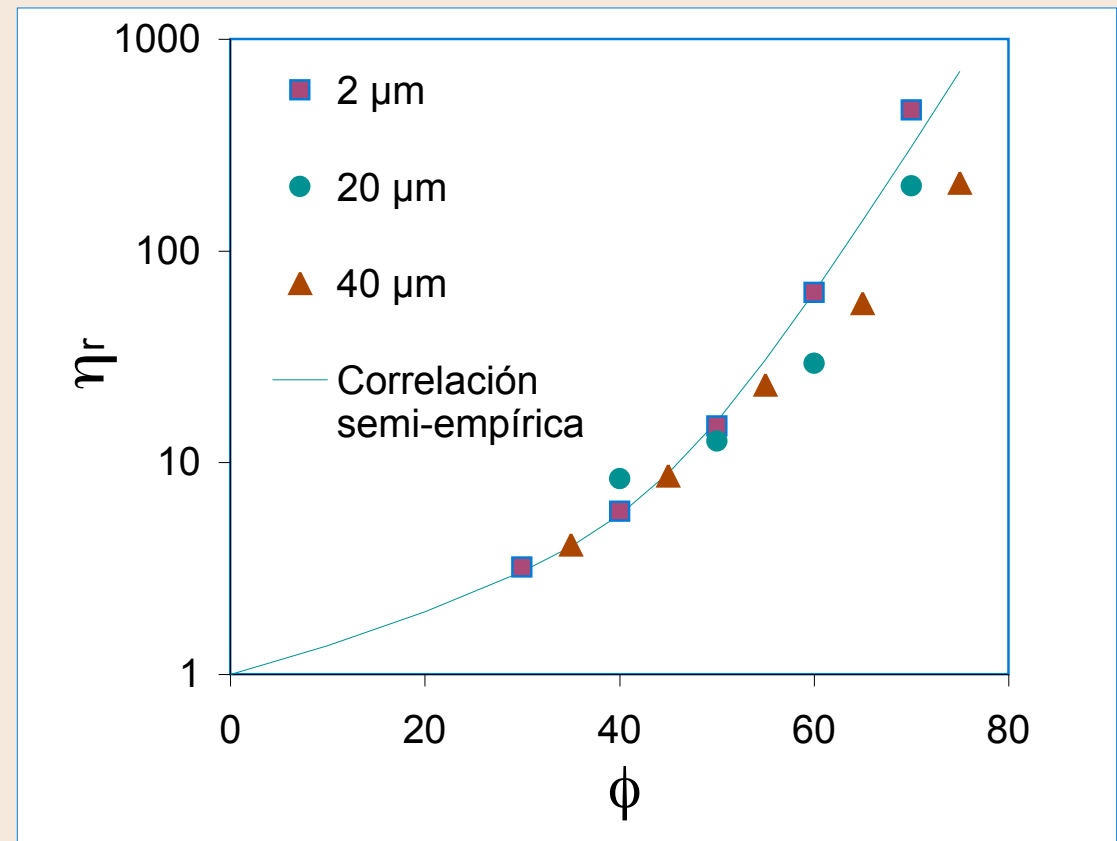


La emulsión con gotas pequeñas es más viscoelástica ya que los valores de G' son mayores para todo el intervalo de ϕ .

Datos de Rajinder Pal, emulsiones o/w de crudo pesado-en-agua

dtp : diámetro promedio y distribución de tamaño

La viscosidad relativa no se ve afectada por el tamaño de gota, hasta un ϕ de aproximadamente 50%. A concentraciones mayores, la viscosidad aumenta al reducirse el tamaño de gota.



Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS

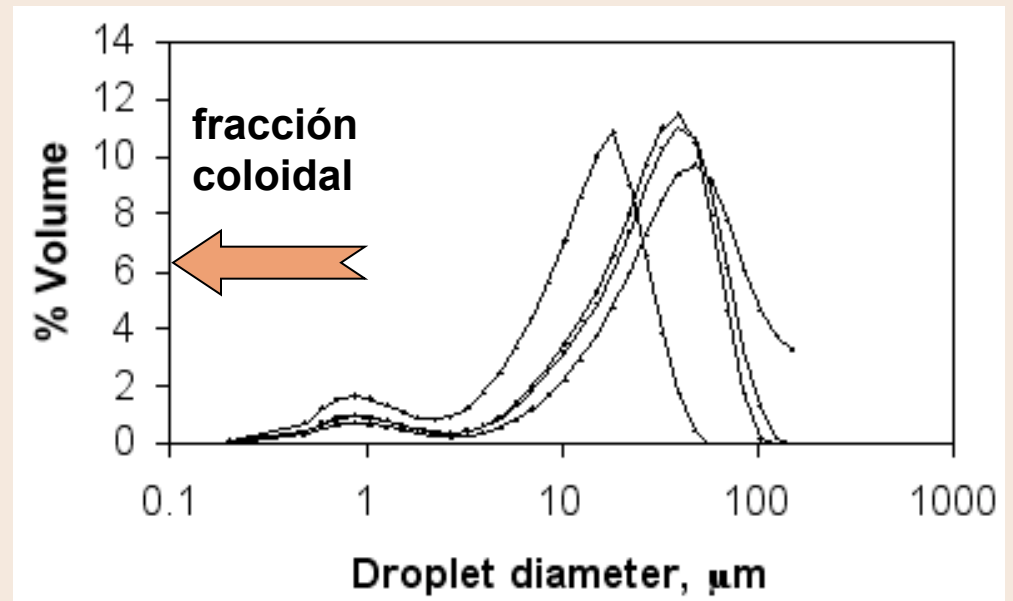


dtp : diámetro promedio y distribución de tamaño

- **El tamaño de partícula es siempre importante cuando $d_p < 1 \mu\text{m}$ (interacciones coloidales fuertes)**
- **El tamaño y distribución de tamaño no tiene importancia cuando $d_p > 1 \mu\text{m}$ para dispersiones poco concentradas ($\phi \approx 40$ a 50%)**
- **La viscosidad y el comportamiento reológico son fuertemente dependientes del d_p y de la distribución de tamaños de partícula cuando las dispersiones son concentradas ($\phi > 50 \%$).**

Efecto de la forma de la distribución de tamaño de gota: emulsión unimodal y emulsión bimodal

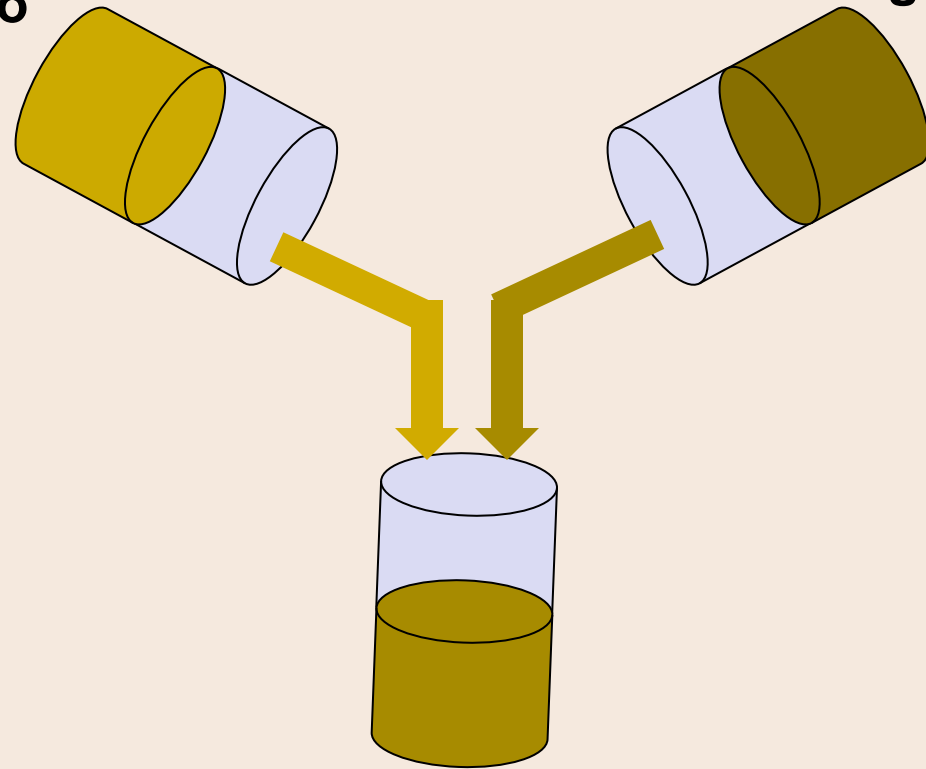
Preliminares: La fracción coloidal es la fracción (o %) volumétrica correspondiente a partículas con tamaños inferiores a 1 μm



Experimento: se preparan dos emulsiones que son idénticas, sólo difieren en el tamaño medio de gota

Emulsión A, tamaño pequeño

Emulsión B, tamaño grande

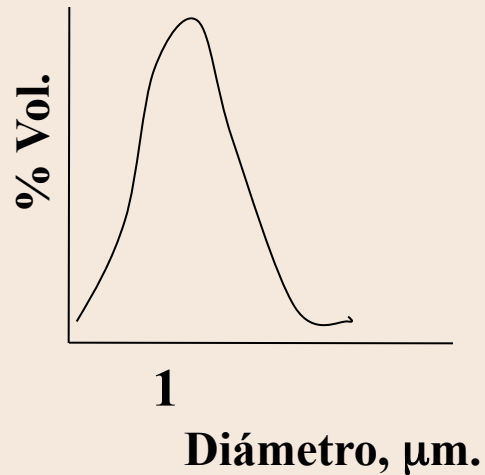


Se mezclan las dos emulsiones aumentando gradualmente la proporción de la emulsión de tamaño de gota pequeño.

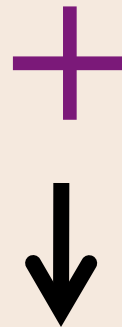
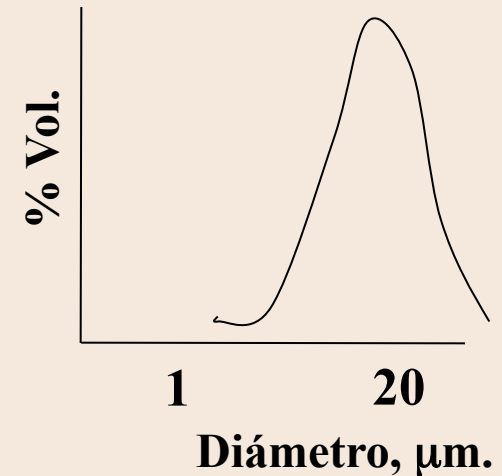
La mezcla produce emulsiones con distribuciones bimodales



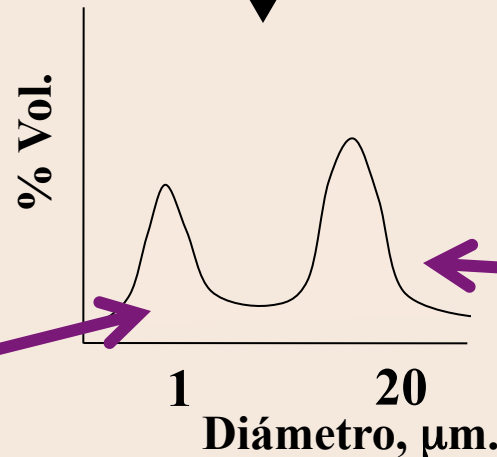
Emulsión A, tamaño pequeño



Emulsión B, tamaño grande

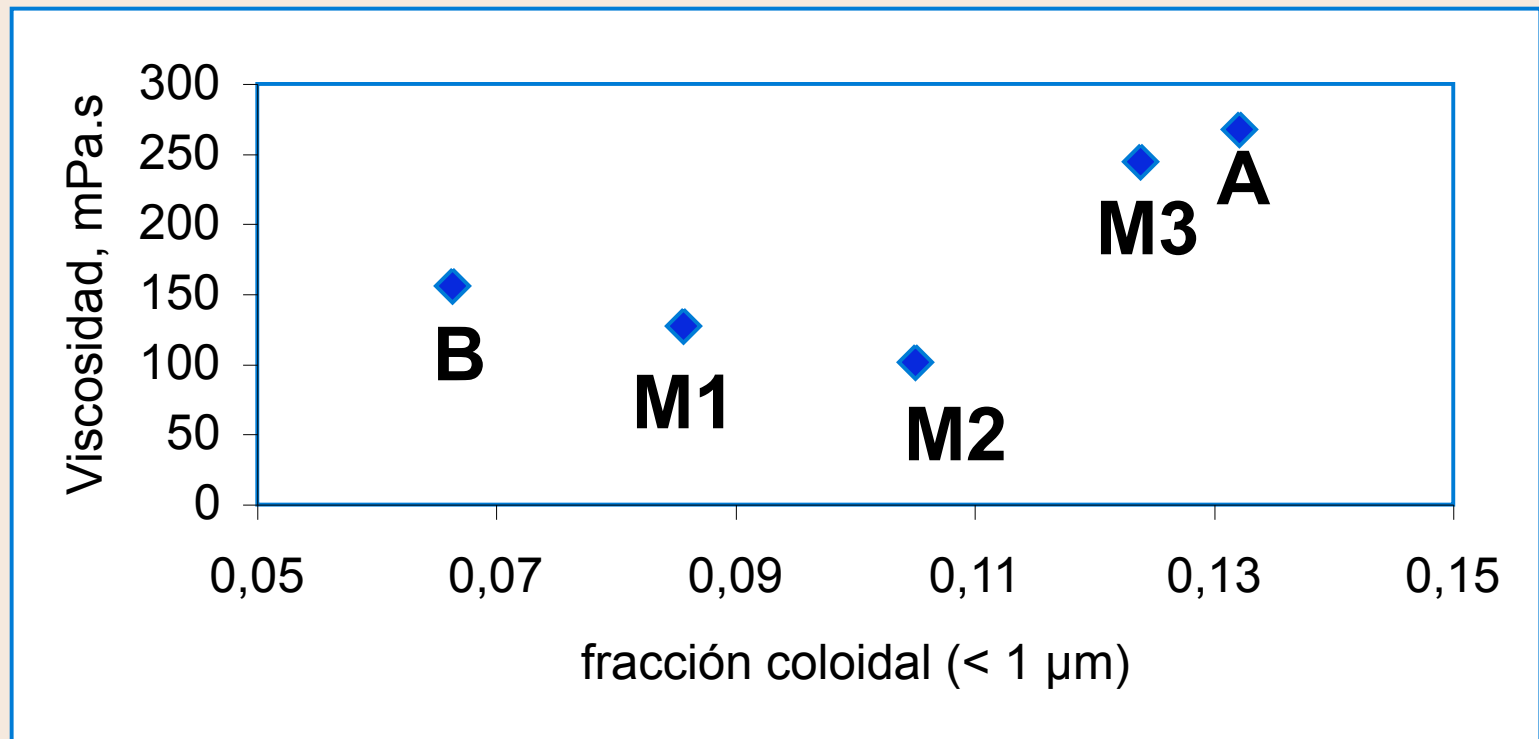


Las emulsiones A y B se mezclan en proporciones diferentes (M1 a M3) con el fin de variar la fracción coloidal



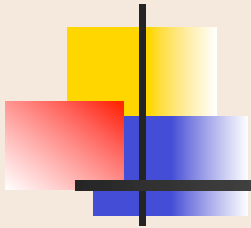
La distribución obtenida es bimodal

ntp : diámetro promedio y distribución de tamaño



Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS

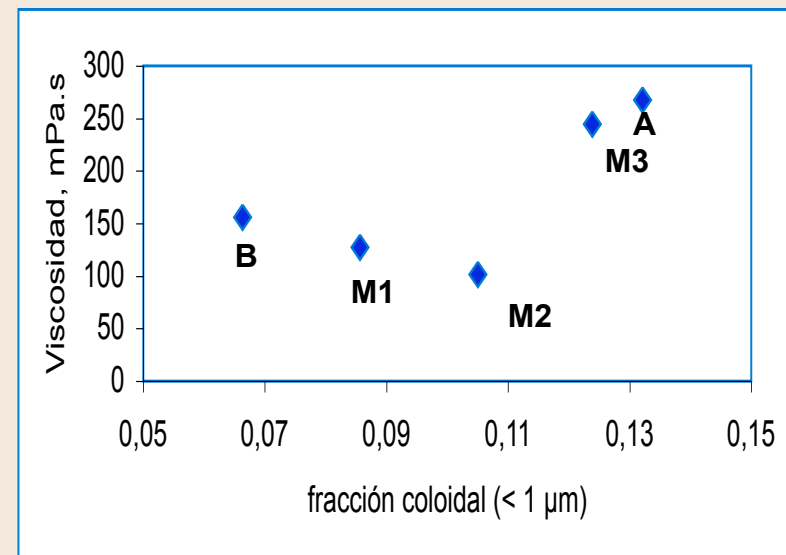
Los puntos experimentales se corresponden a la viscosidad de las emulsiones A y B, y las diferentes mezclas bimodales (M1 a M3). La viscosidad se representa en función de la fracción coloidal presente en cada emulsión.



ntp : diámetro promedio y distribución de tamaño

A medida que aumenta la fracción coloidal, de B a M2, se produce un mejor empaquetamiento de las gotas grandes que conduce a menor interacción entre estas. Es como si las partículas coloidales constituyeran un pseudofluido con la fase continua, que no interactúa con las gotas grandes. En consecuencia, la viscosidad disminuye.

Sin embargo, cuando la fracción de partículas coloidales supera el 10 %, las interacciones de tipo coloidal toman la batuta (de M2 a A) y la viscosidad se incrementa a medida que aumenta dicha fracción.





dtp : diámetro promedio y distribución de tamaño

Como regla general (con varias excepciones...):

Si $d_p \downarrow$

- $\eta_d \uparrow$

- $G' \uparrow$

- $\tau_o \uparrow$

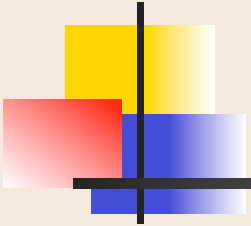
En emulsiones:

$$G', \tau_o = f\left(\frac{\sigma}{R}\right)$$

σ : tensión interfacial

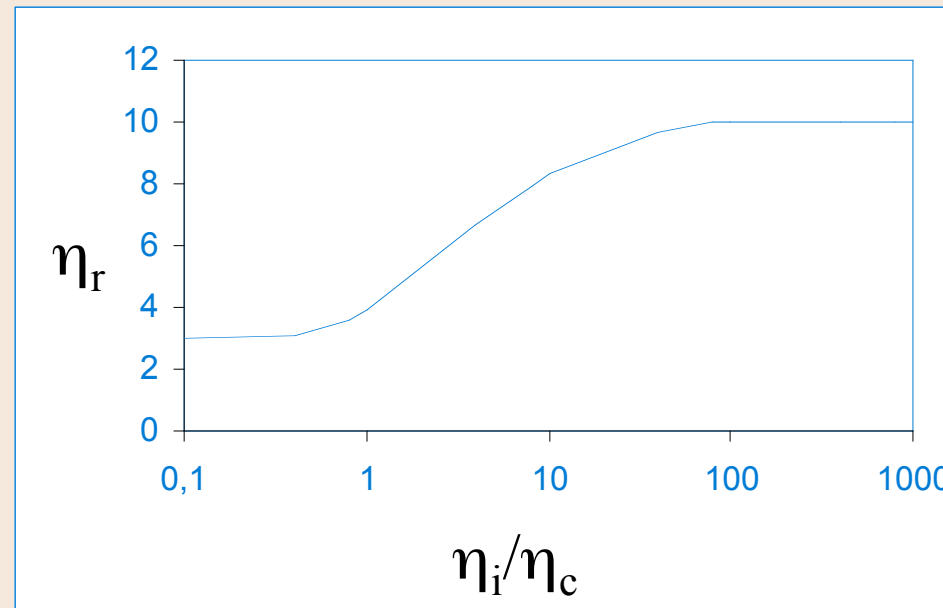
d_p : tamaño promedio de partícula

τ_o : esfuerzo umbral

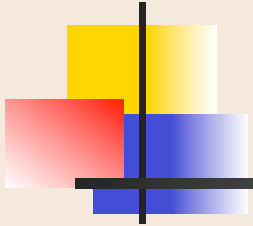


Factores físicos

η_i/η_c : relación viscosidad fase interna a viscosidad fase externa o continua



Adaptado de modelo de Pal, 2001

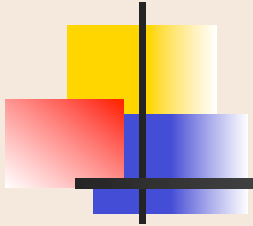


Factores físicos

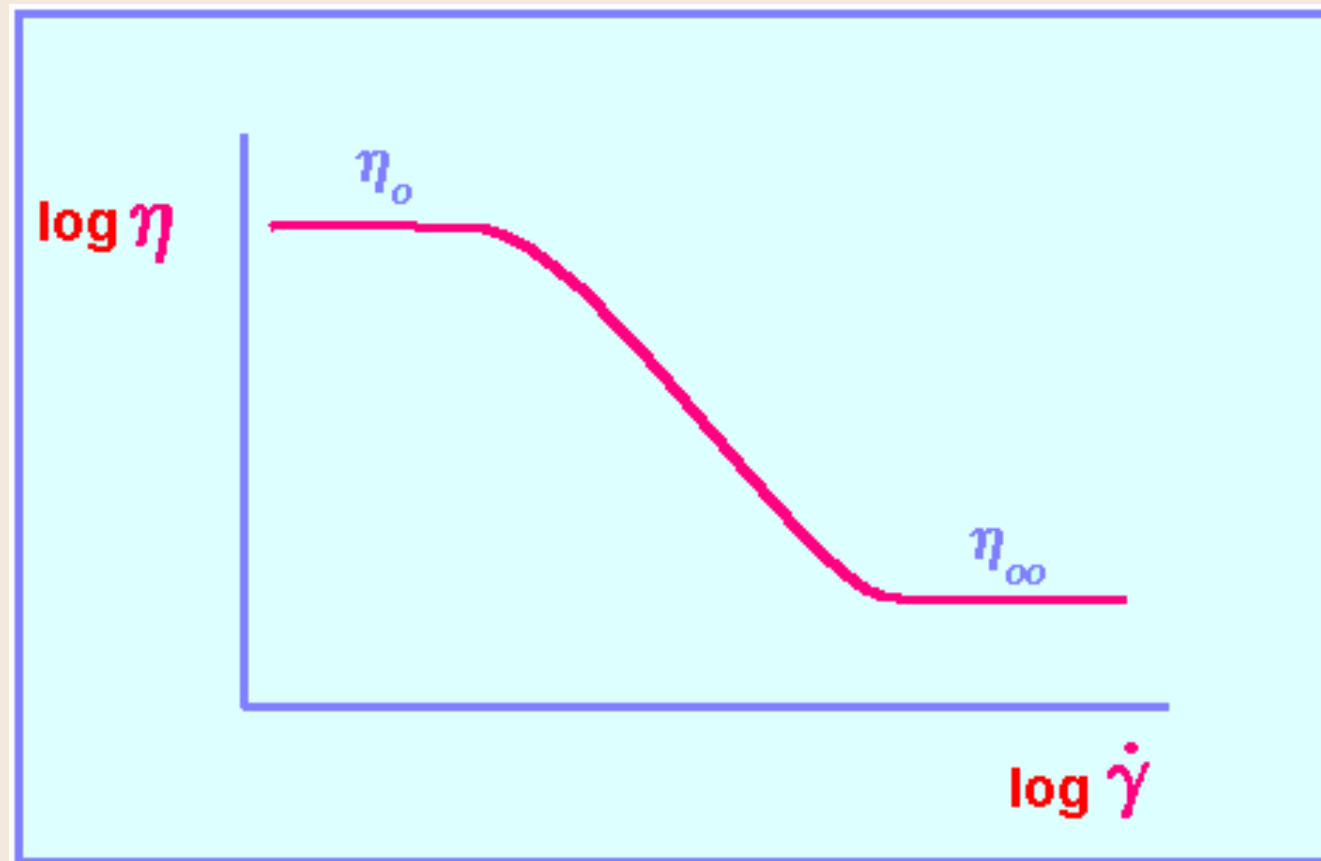
Interacciones hidrodinámicas

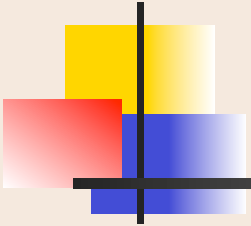
Las interacciones hidrodinámicas son provocadas por el campo de velocidad o tasa de corte.

Se produce entonces el llamado comportamiento de viscosidad estructural....



Viscosidad estructural





Factores físicos

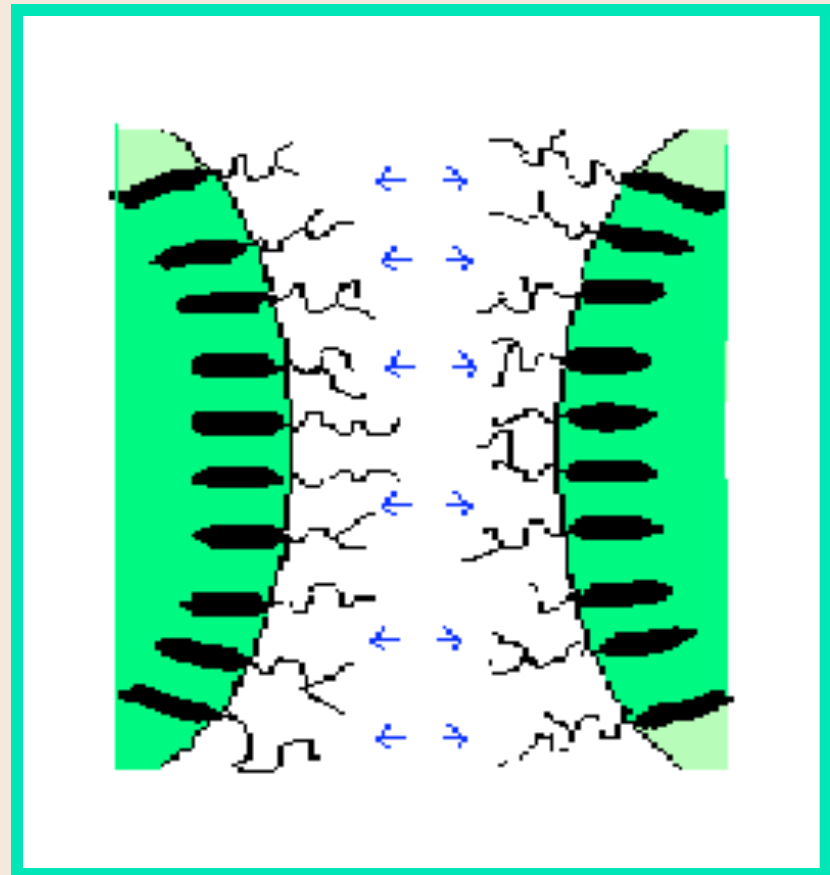
T : Temperatura

- Si $T \uparrow \rightarrow \eta_c \downarrow \rightarrow \eta_d \downarrow$
- Si $T \uparrow \rightarrow \phi \downarrow$ ó \uparrow (dependiendo de cómo se modifiquen las densidades de cada fase)
- Si $T \uparrow \rightarrow \sigma \downarrow \rightarrow$ partículas (gotas o burbujas) más deformables $\rightarrow \eta_d \downarrow$

Factores físicoquímicos

✓ Interacciones físicoquímicas

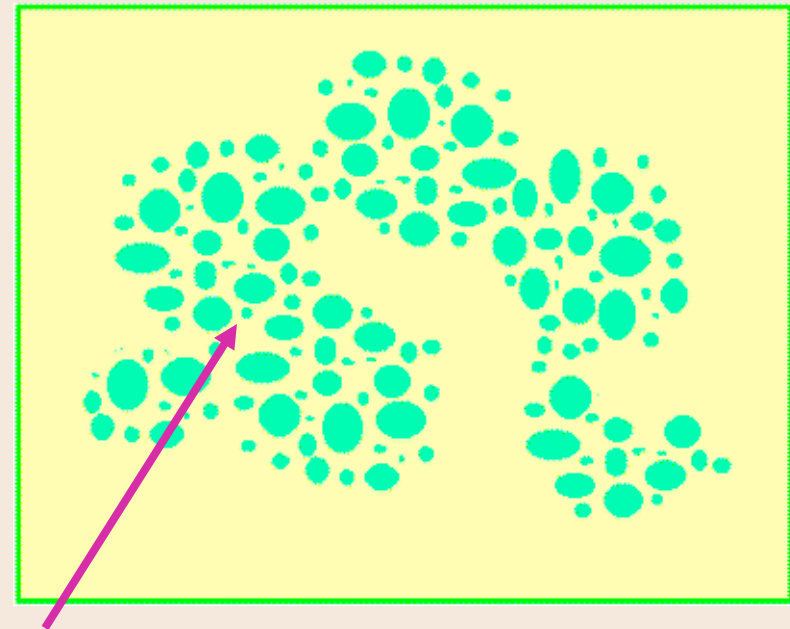
A nivel de la interfase



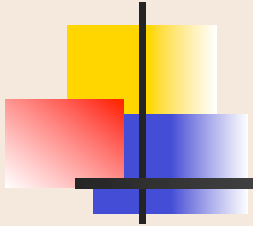
Factores físicoquímicos

Interacciones físicoquímicas

Si existen fuerzas de atracción importantes entre las partículas → formación de agregados o flóculos



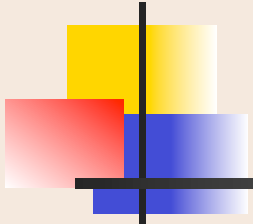
La fase continua es atrapada en el flóculo...



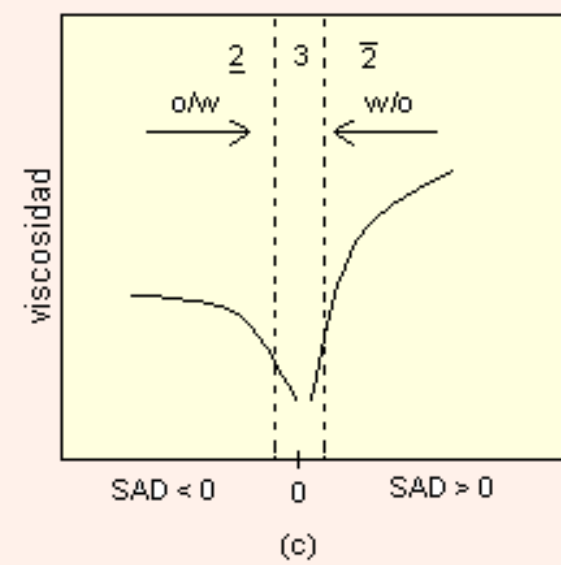
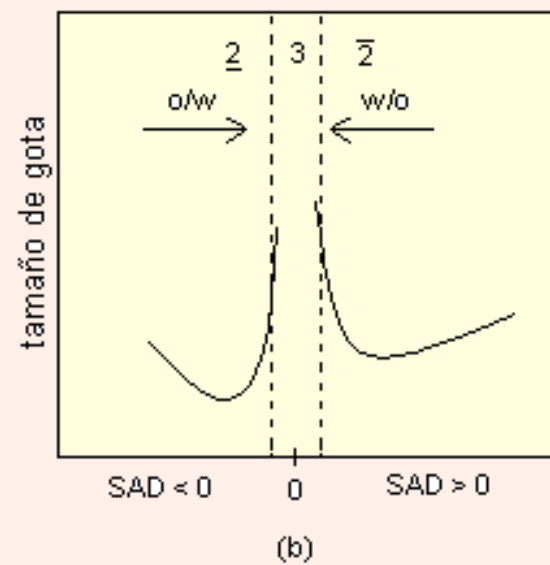
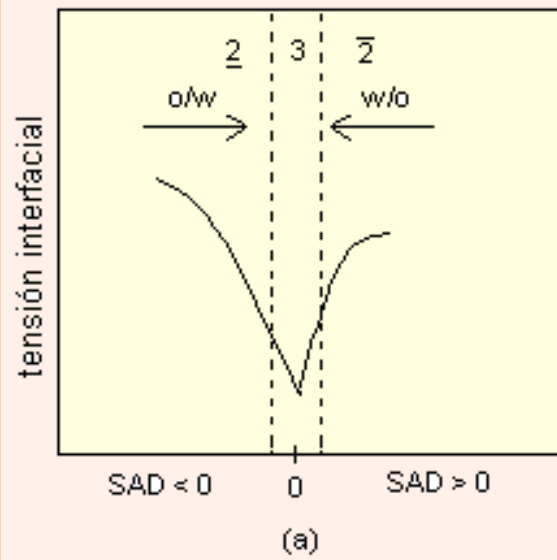
Interacciones fisicoquímicas

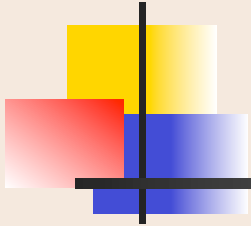
Es la formulación fisicoquímica que determina la naturaleza y magnitud de las interacciones fisicoquímicas.

Formulación fisicoquímica: HLB, SAD ó HLD

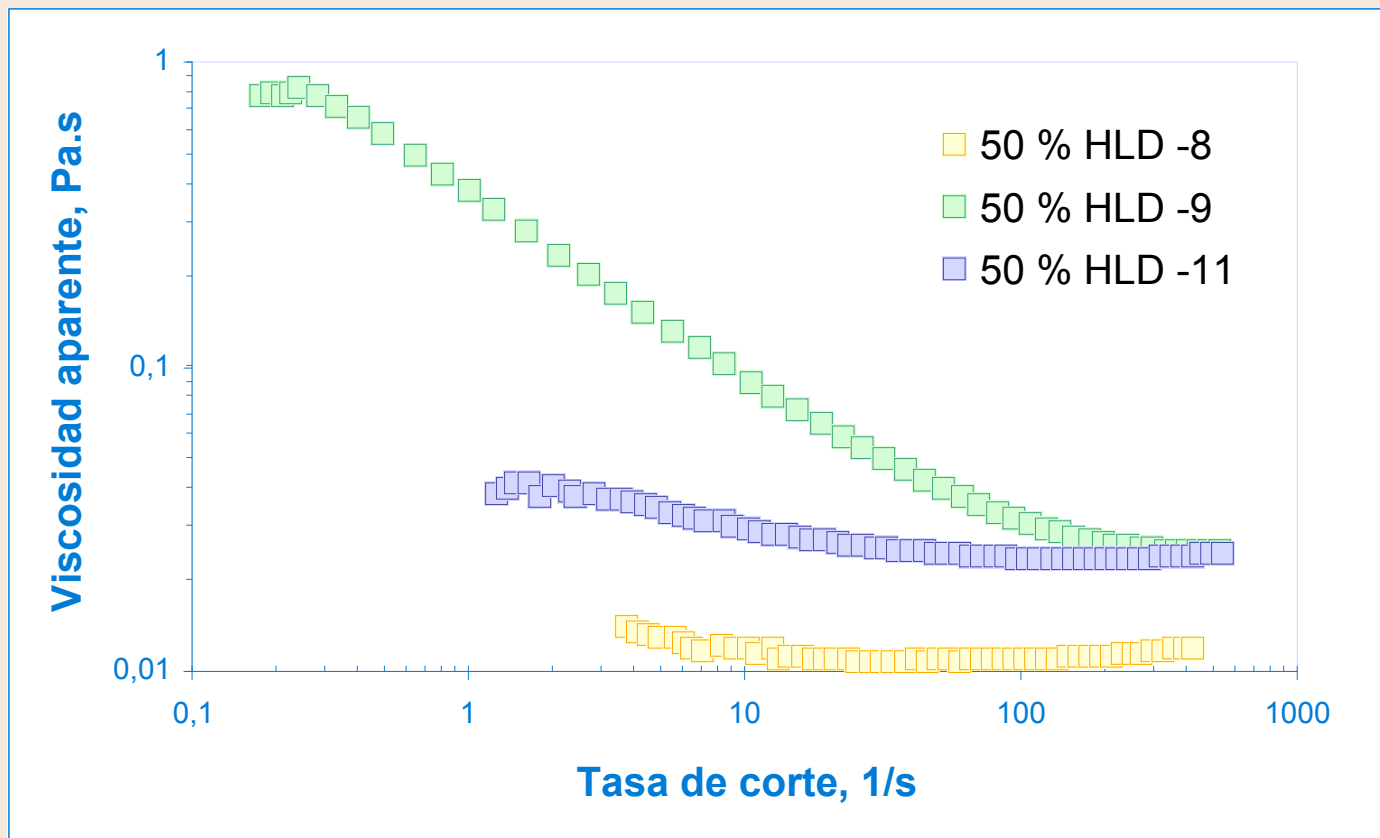


Formulación fisicoquímica

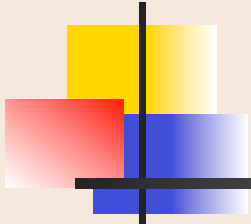




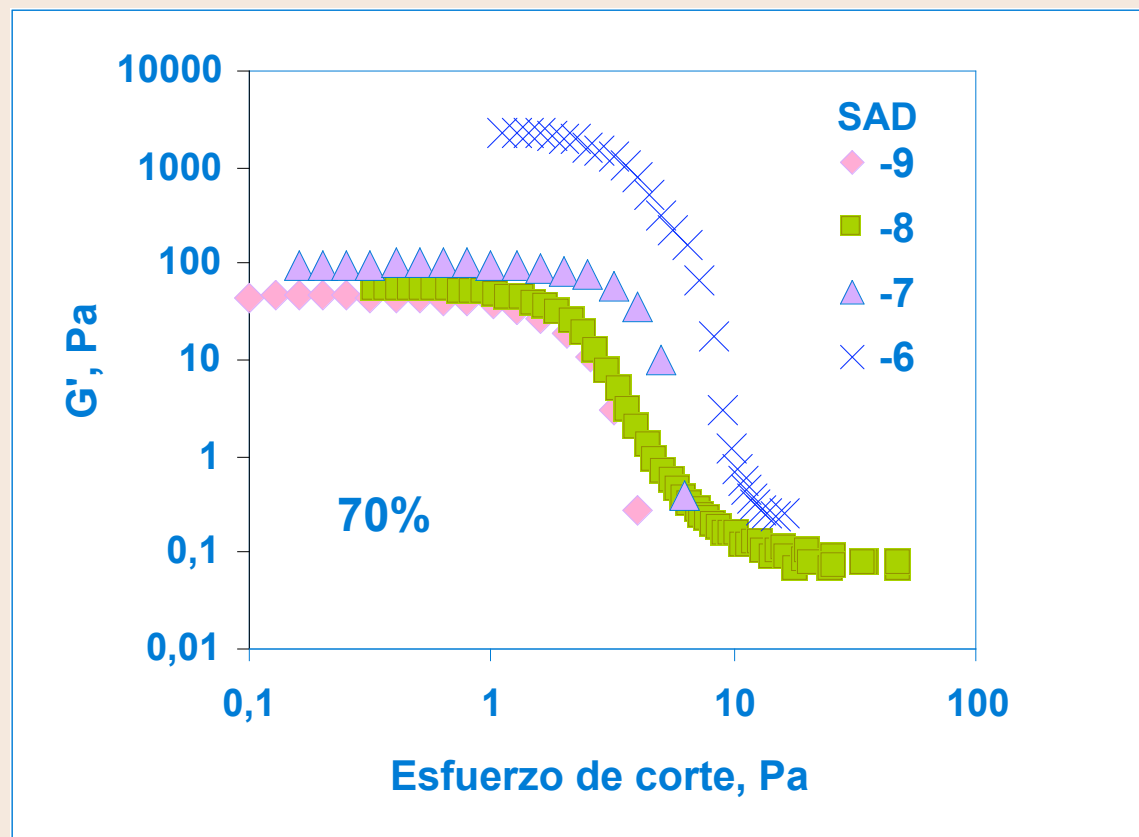
Interacciones fisicoquímicas



Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS, NaCl y pentanol

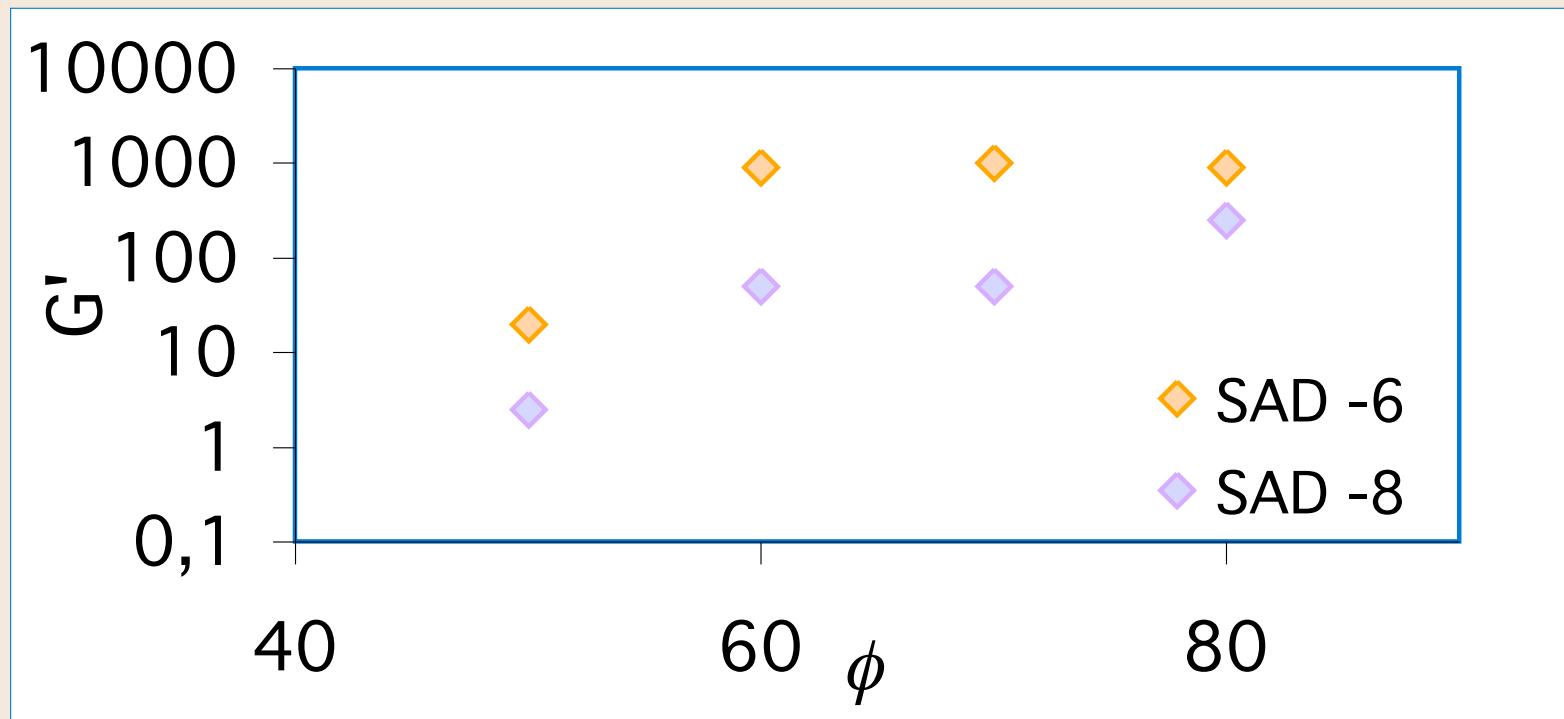


Interacciones fisicoquímicas



Emulsiones de base lubricante
preparadas con DSS y NaCl

Interacciones fisicoquímicas



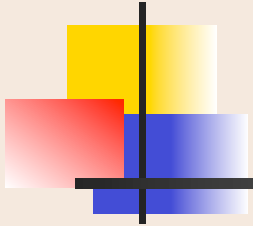
Emulsiones de base lubricante preparadas con DSS y NaCl



Factores físicoquímicos

T : Temperatura

La temperatura es también una variable de formulación que afecta las interacciones físicoquímicas.



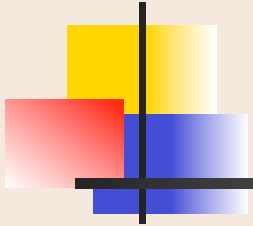
Factores físicoquímicos

O : Otros factores

Efectos electroviscosos:

Si están presentes ($d_p < 1 \mu\text{m}$) tienen como efecto aumentar la viscosidad de la dispersión.

Es como si la dispersión fuera más concentrada...



Factores físicoquímicos

O : Otros factores

Moléculas grandes absorbidas en la interfase:

Si están presentes ($d_p < 1 \mu\text{m}$) tienen como efecto aumentar la viscosidad de la dispersión por inmovilizar fase continua o por interacción entre estas.

Es como si la dispersión fuera más concentrada...



Factores físicoquímicos

O : Otros factores

Invivición:

Penetración de la fase continua en los poros de la partícula.

Es como si la suspensión fuera más concentrada...

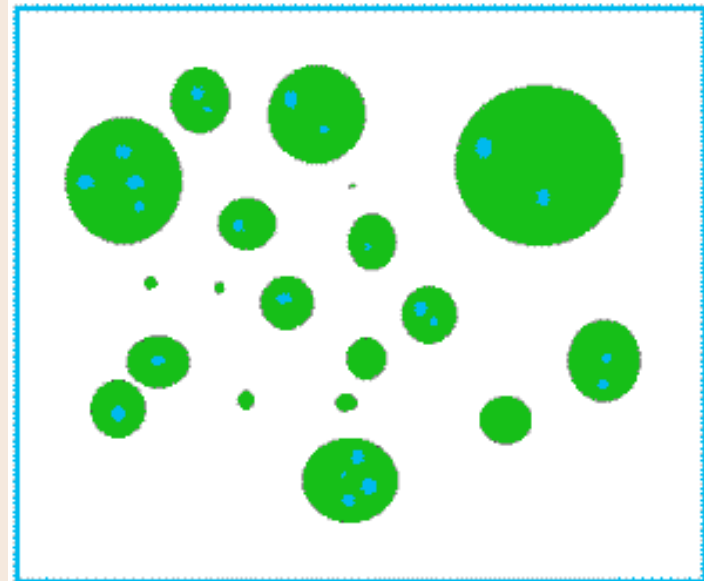


Factores físicoquímicos

O : Otros factores

Difusión osmótica:

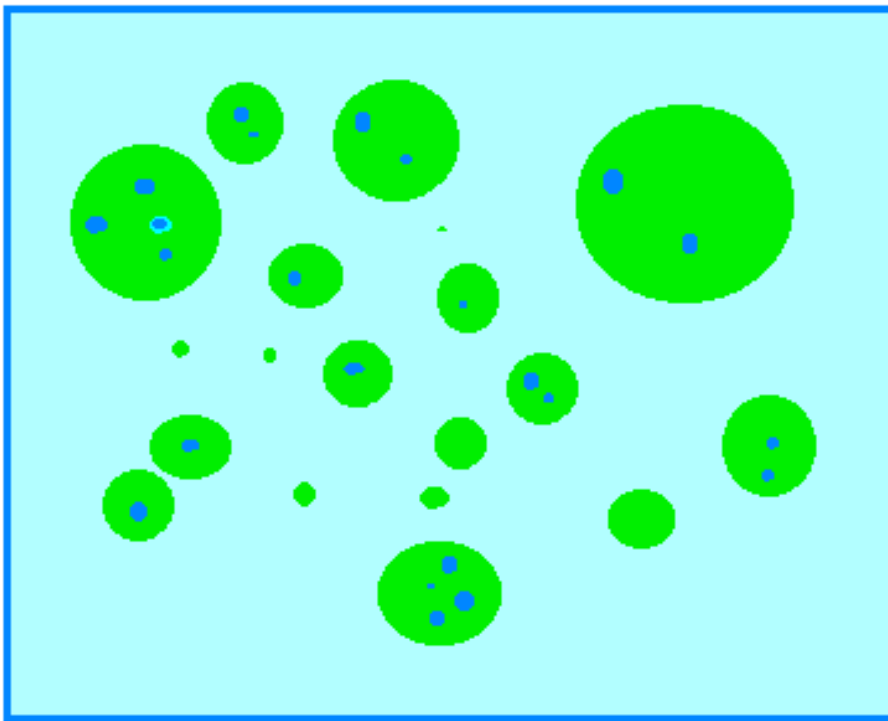
Se puede producir en emulsiones múltiples cuando existe diferencia de potencial electrolítico entre la fase externa y la fase más interna



Factores físicoquímicos

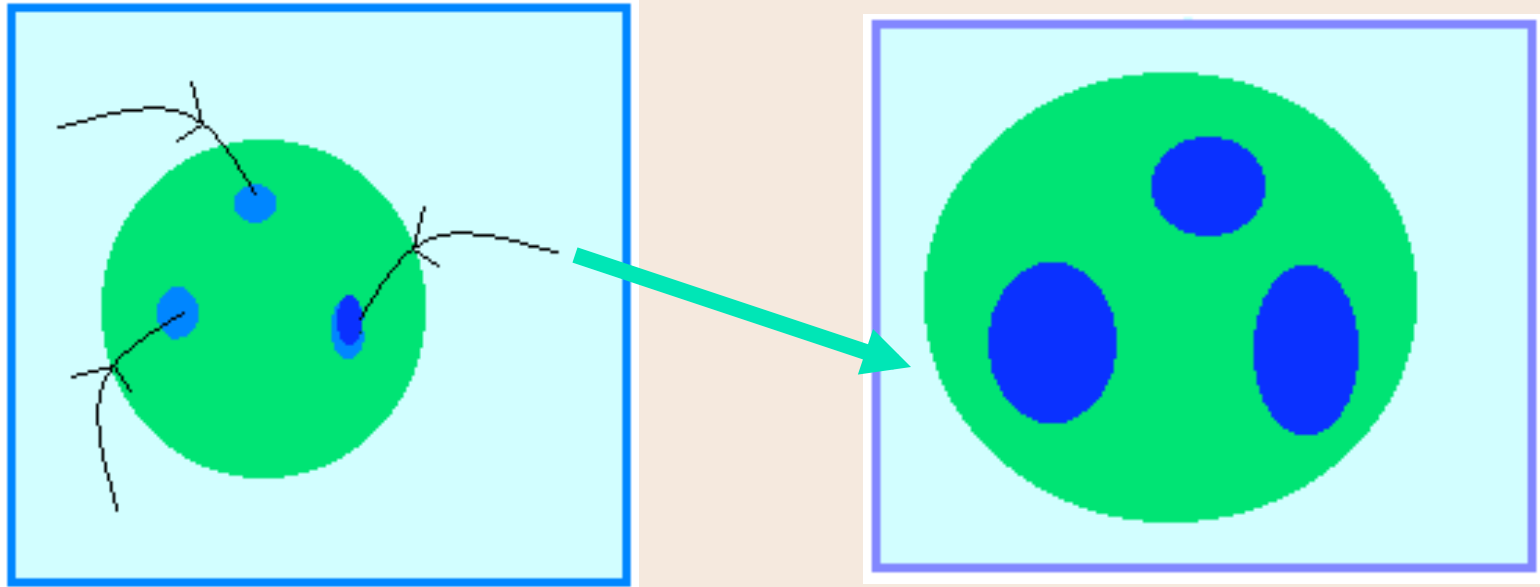
O : Otros factores

Difusión osmótica:



**A causa de la
pérdida de
fase continua,
la viscosidad
aumenta**

Factores físicoquímicos



A causa de la difusión de fase continua se produce un aumento de la viscosidad.

Es como si la emulsión fuera más concentrada...



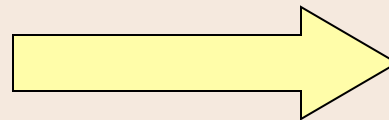
Comentarios finales

Es como si las interacciones fisicoquímicas y otros alteraran el contenido de fase interna...

ϕ_{ef} : contenido de fase interna efectiva

ϕ_r : contenido de fase interna real

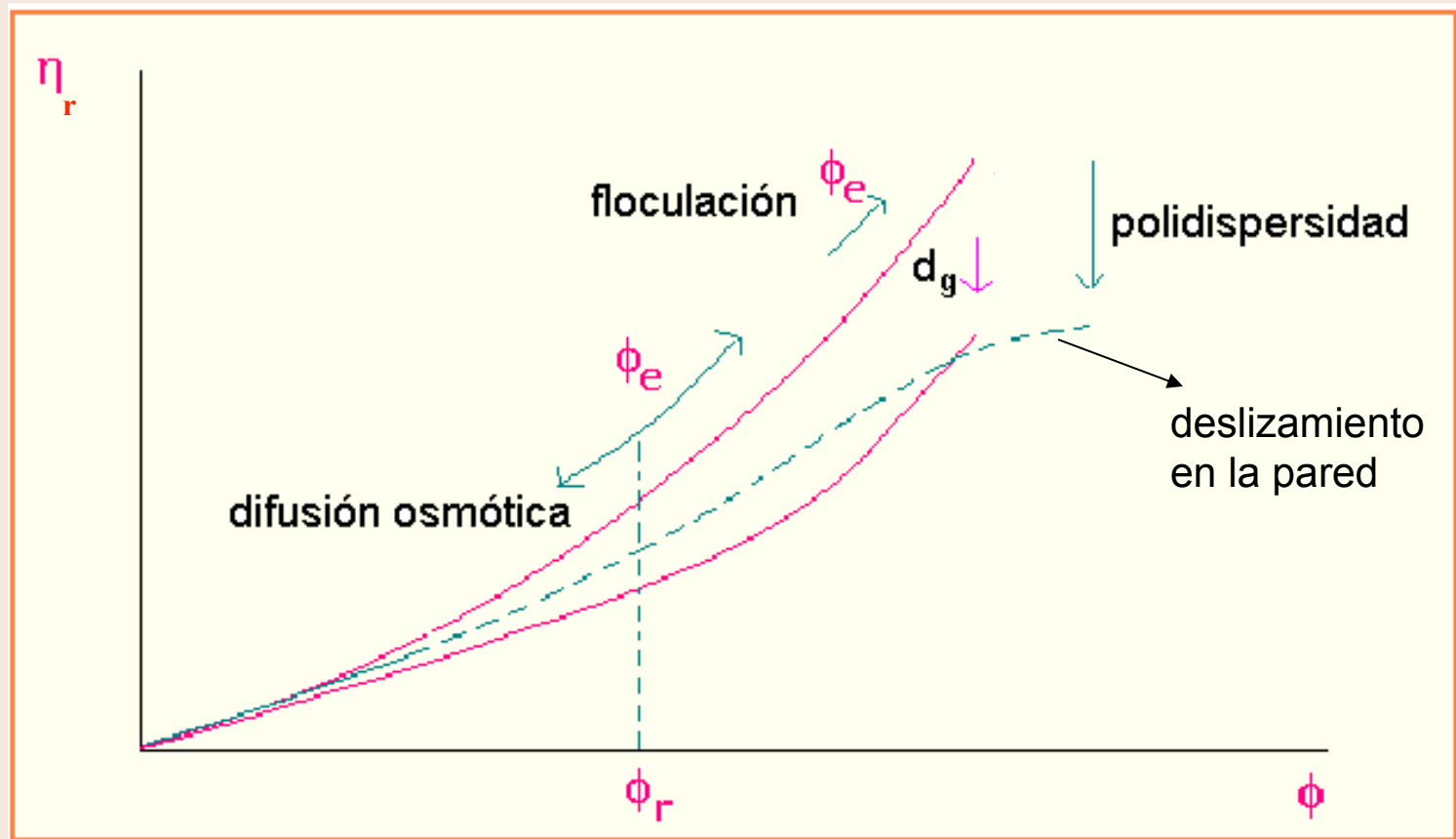
**Cuando hay
floculación,
difusión osmótica,
etc.**

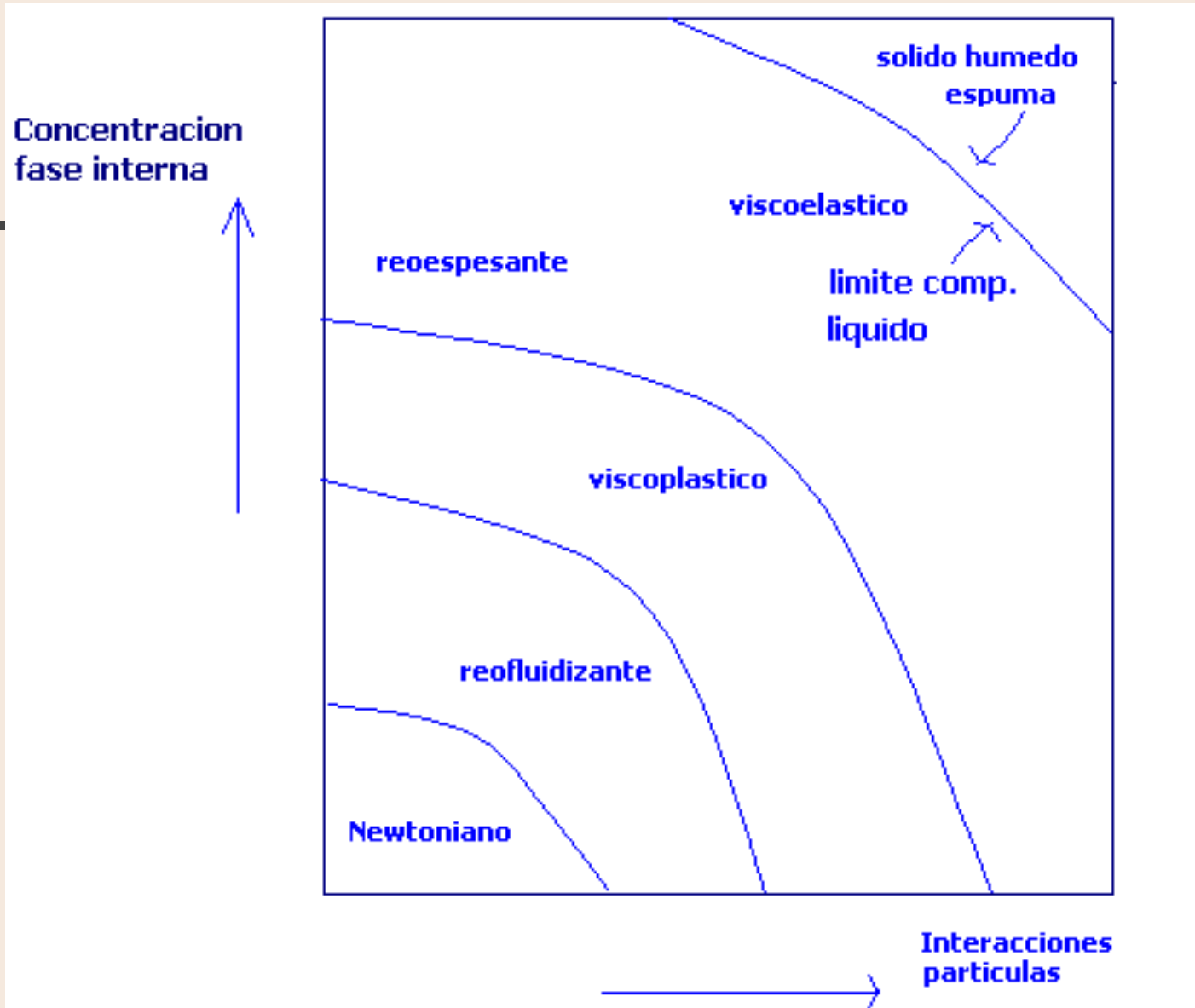
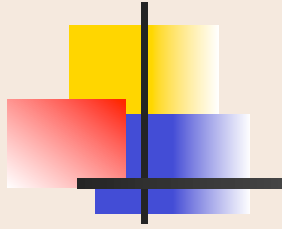


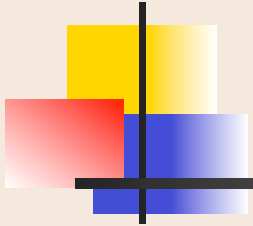
$$\phi_{ef} > \phi_r$$

(con la excepción de cuando la difusión osmótica es de adentro hacia afuera)

Comentarios finales







Comportamiento de flujo de espumas

Lunes, 7 de septiembre de 2009



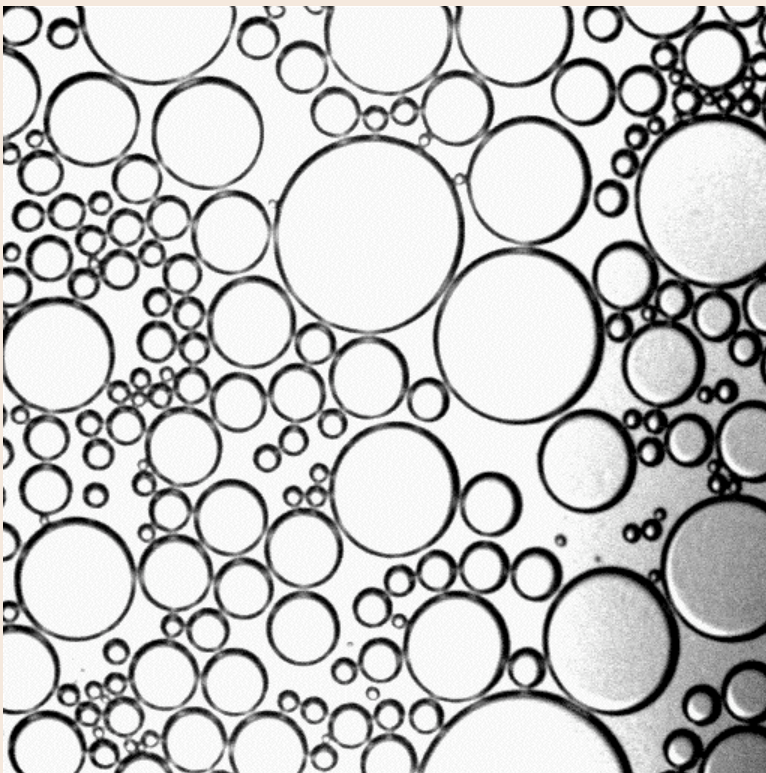
Clasificación

Cuando $\phi <$ de 70 % se dice que la espuma es húmeda. Se trata más bien de una dispersión gas-líquido.

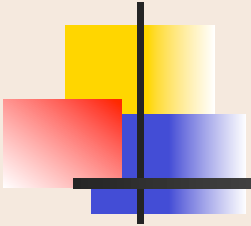
Cuando $\phi >$ de 90 % se dice que la espuma es seca.



Espumas húmedas

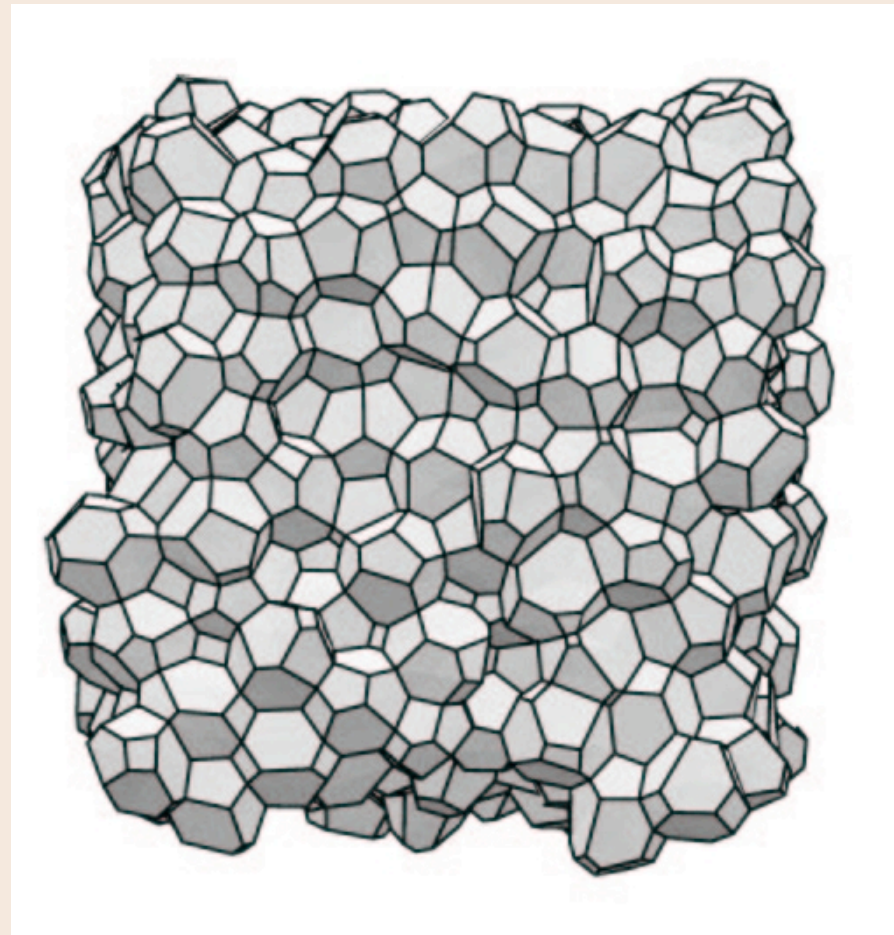


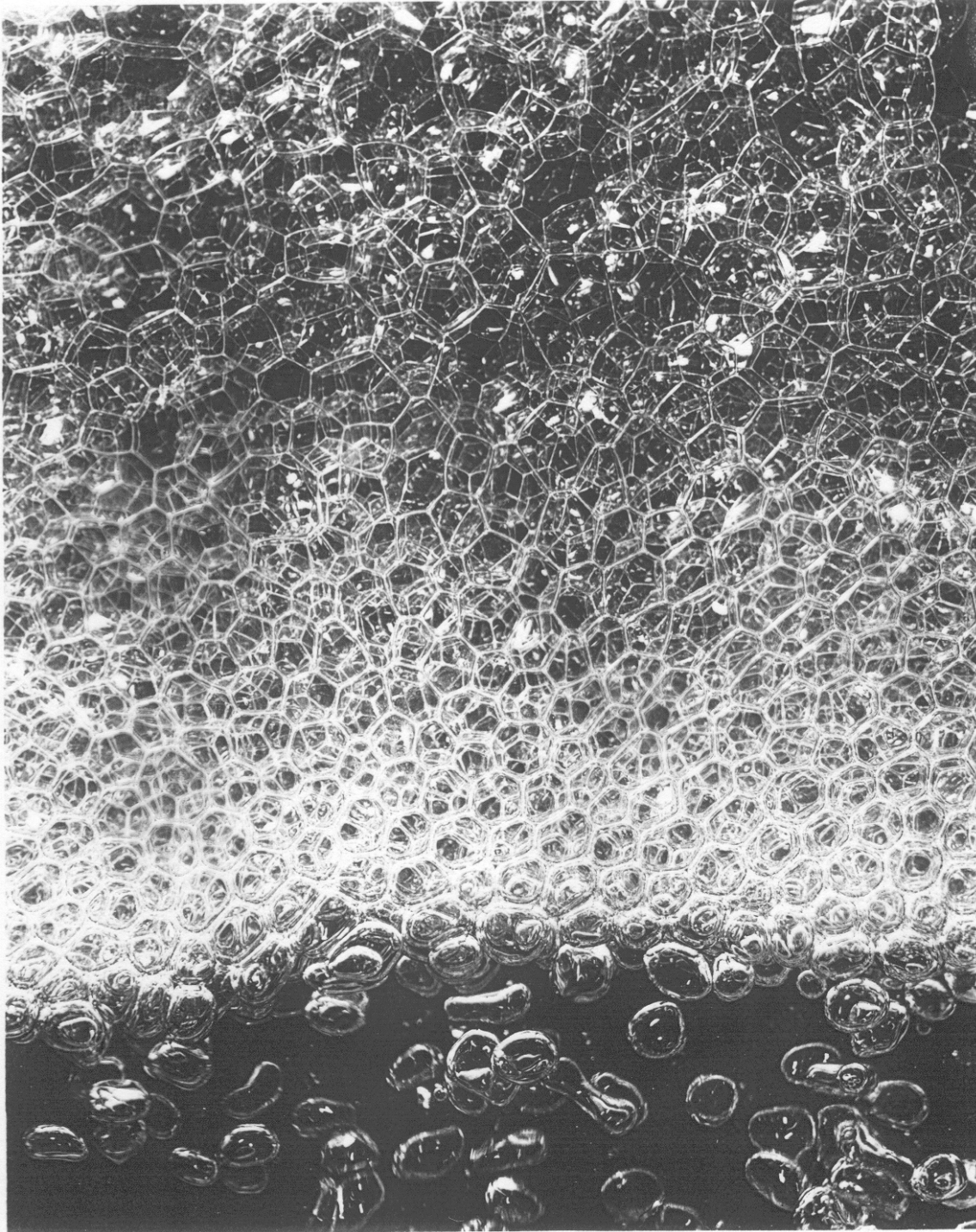
Las burbujas no se deforman y se desplazan unas respecto a otras en condiciones de flujo.



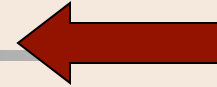
Espumas secas

Las burbujas se deforman y están separadas por películas o lamelas.





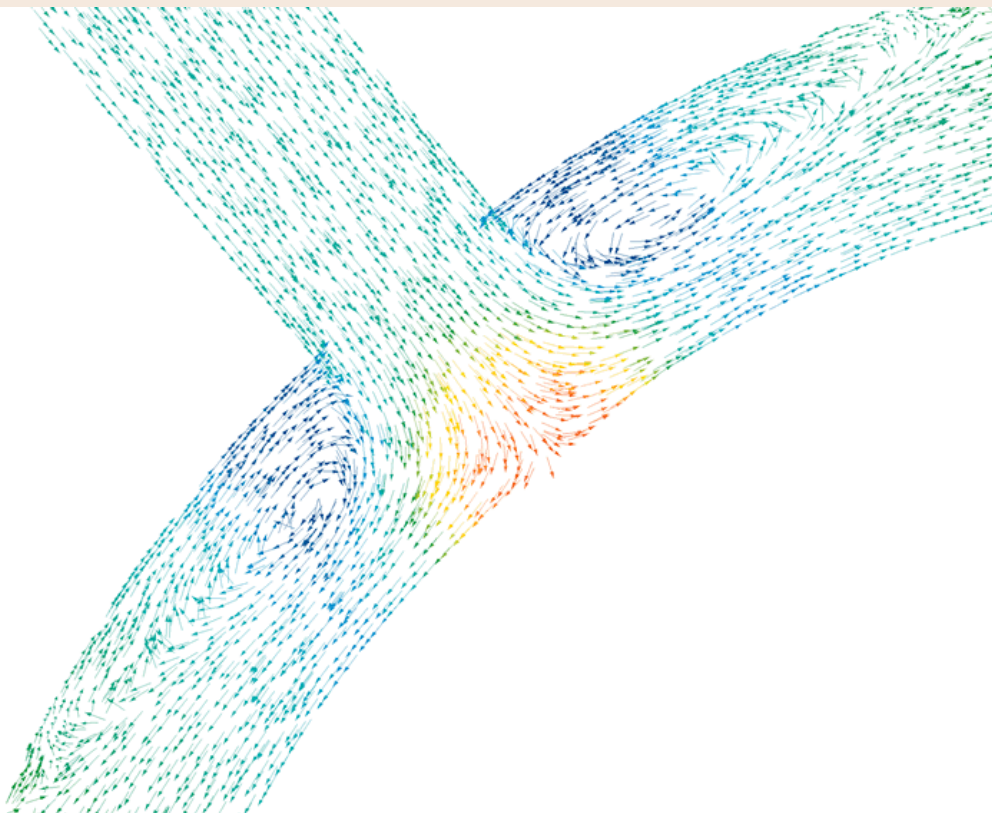
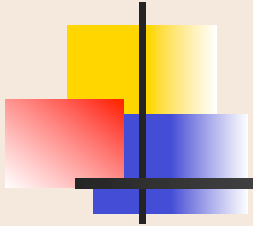
Drenaje de las películas.



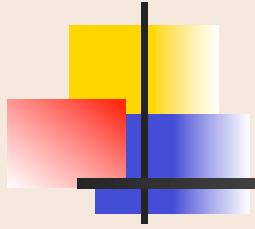
Desplazamiento de burbujas y líquido.



Factores que influyen en el flujo de espumas



En general se ha conseguido que el flujo de espumas depende de una gran variedad de parámetros, entre los cuales:



Flujo de líquido

Propiedades solución espumante

Generador

Flujo de gas

Aire

Presión

Entrada de flujo

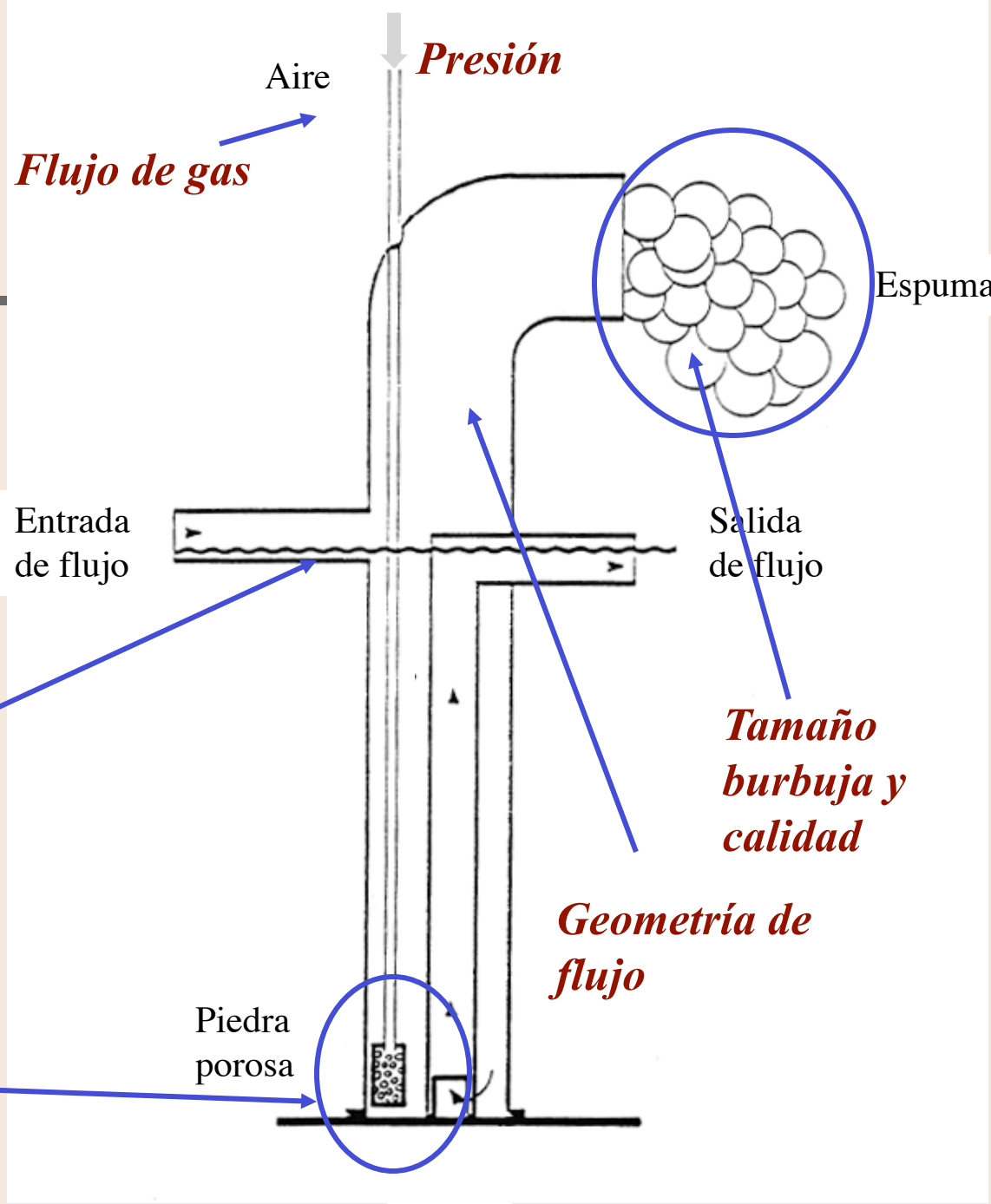
Salida de flujo

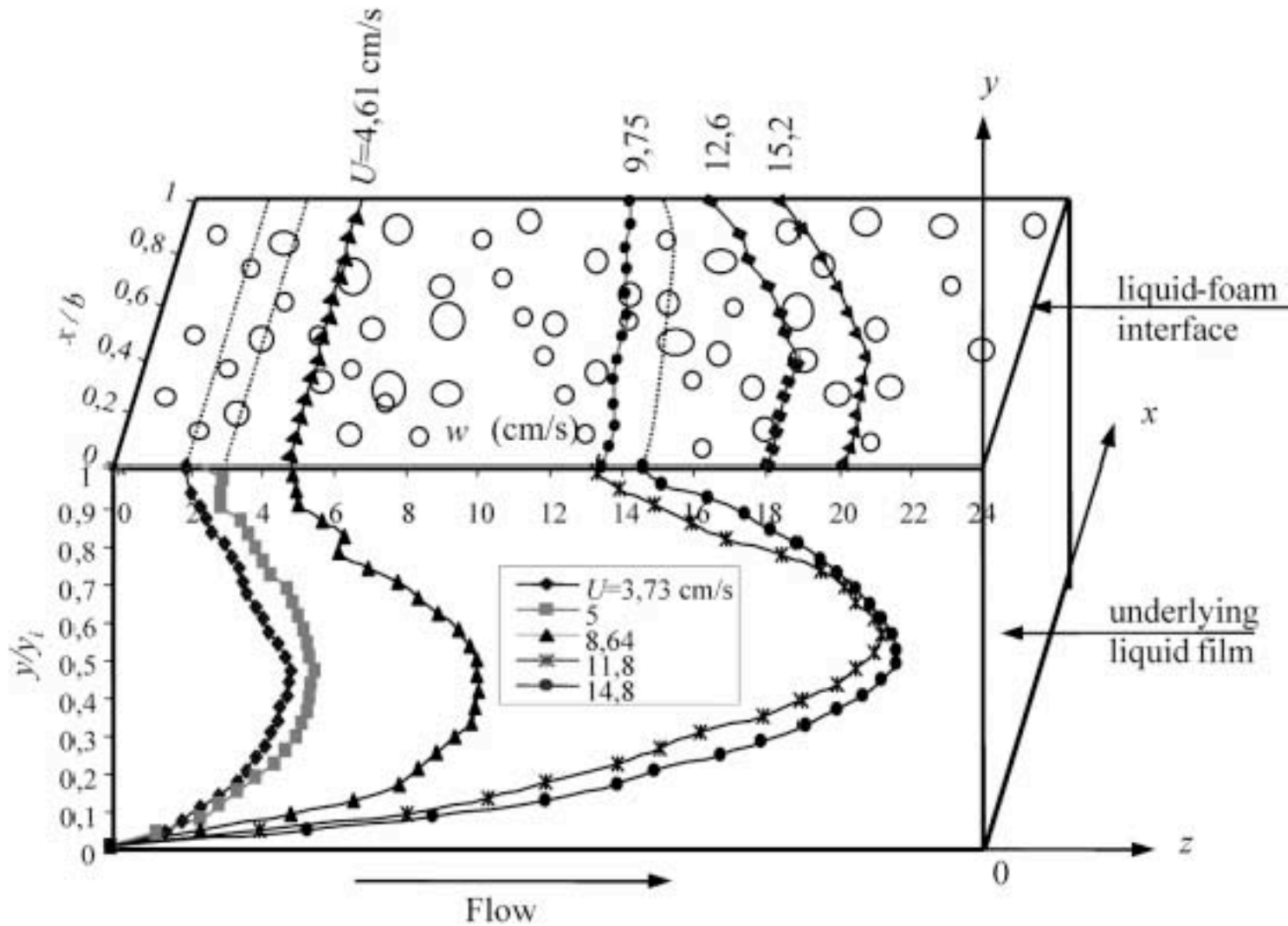
Espuma

Tamaño burbuja y calidad

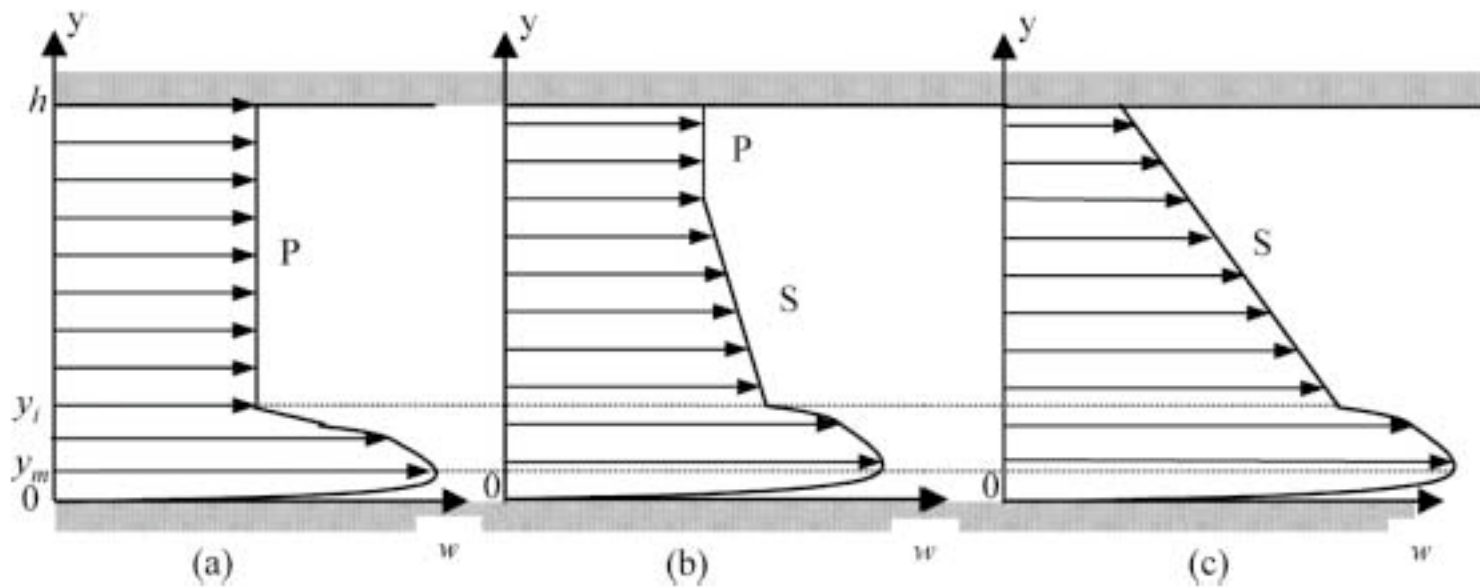
Geometría de flujo

Piedra porosa

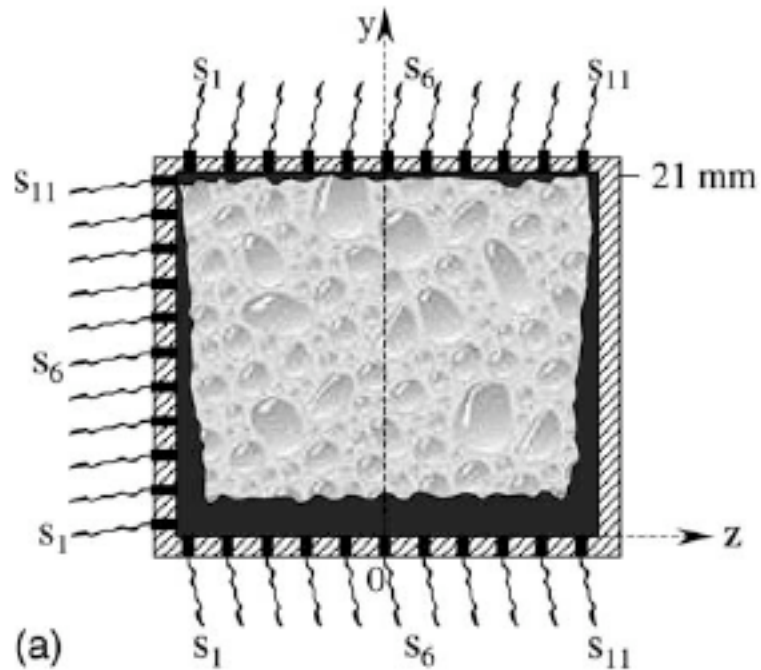




Perfil de velocidad en la película de drenaje (Blondin y Doubliez, 2002)



Perfil de velocidad a través de todo el conducto a calidad constante, velocidad creciente (Blondin y Doubliez, 2002)



**Espumas húmedas
en flujo
estratificado:
espesor de la
película de líquido
(Tisné y col., 2003)**

Película superior: de 5 a 30 μm

**Película lateral: de 5 (arriba) a 50 μm (en la interfase
espuma-líquido)**

Película del fondo: 60 a 70 μm

Observación de flujo tapón en conductos horizontales y verticales (Briceño y Joseph, 2003)

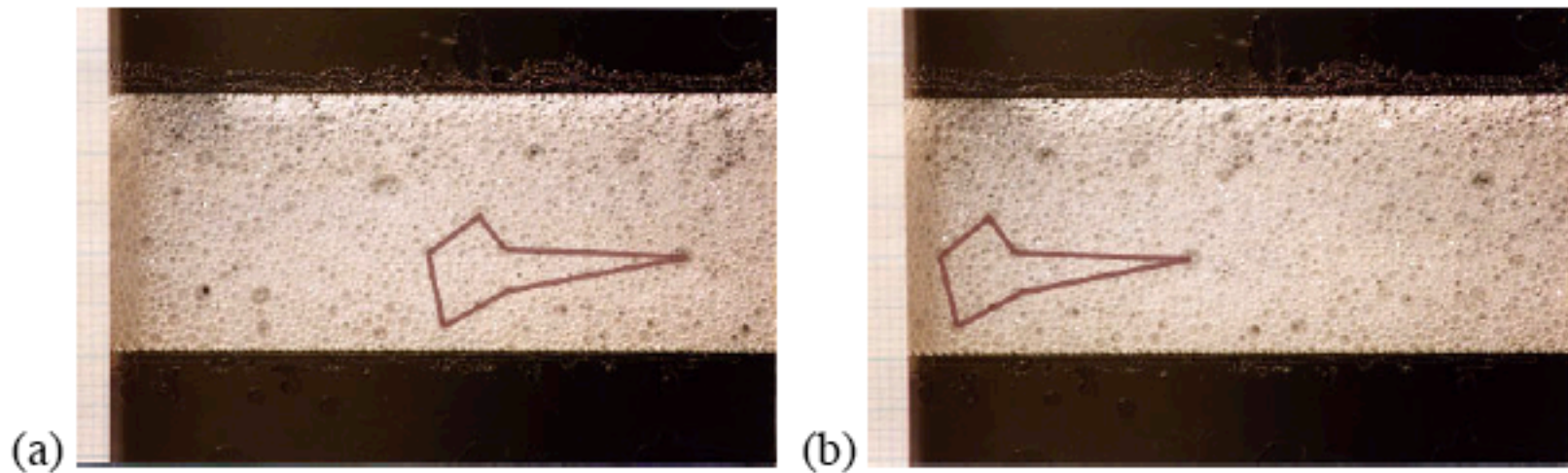


Fig. 5. Time sequence photographs of a flowing foam in the channel, for liquid rate of 0.02 L/min; (a) first photograph; (b) after 6 ms. An irregular figure has been drawn to show that, after 6 ms, the relative position of a selected bubble array has not changed, indicating that foam flows as a rigid plug which slips at the wall and is not sheared internally. Movies of this flow can be found at <http://www.aem.umn.edu/research/lubricated-foam/>.