



Aspectos macroscópicos de la estabilidad de dispersiones




Capítulo 2: Propiedades físicas de los sistemas dispersos



www.sandia.gov/news-center

Lunes, 7 de septiembre de 2009



Desde el punto de vista comercial, la estabilidad es la propiedad de mayor importancia.


Los productos deben ser estables y mantener sus propiedades hasta el momento de su uso.



Tipos de estabilidad

Existen varios tipos de estabilidad:

- Estabilidad a la degradación mecánica (paso por bombas, mezcladores), bacteriológica, química (reacciones químicas, generalmente fotoquímicas)
- Estabilidad reológica (cambios del comportamiento de flujo)
- ***Estabilidad a la separación de fases***



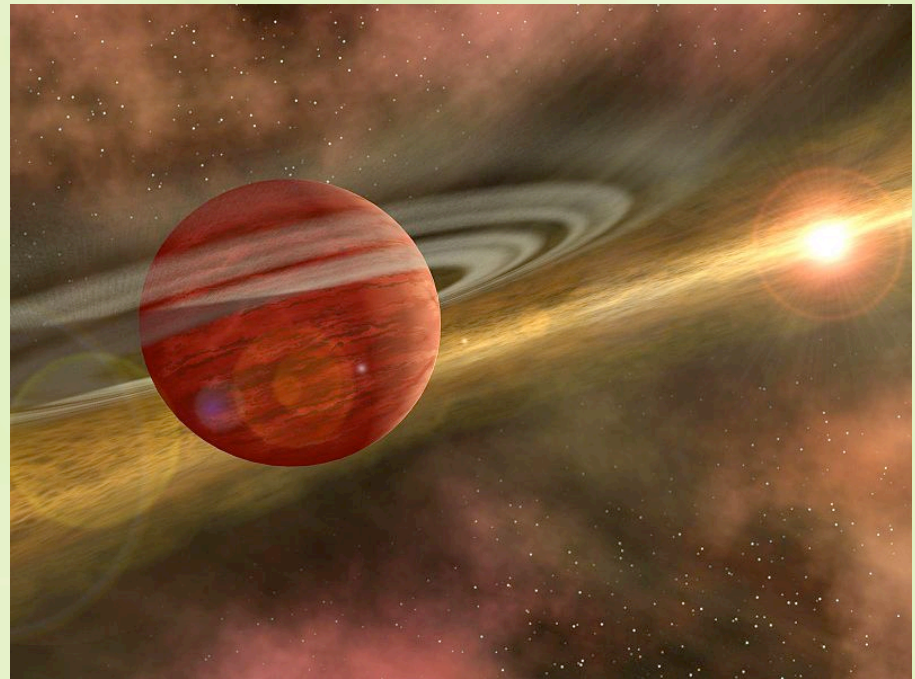
La cinética es lo que se procura controlar: un sistema disperso tiene que durar sin cambios significativos hasta el momento de su uso.

Lo anterior implica que no existe una definición única de estabilidad; dicha definición está siempre supeditada al uso del material.

Los sistemas dispersos son inherentemente inestables.

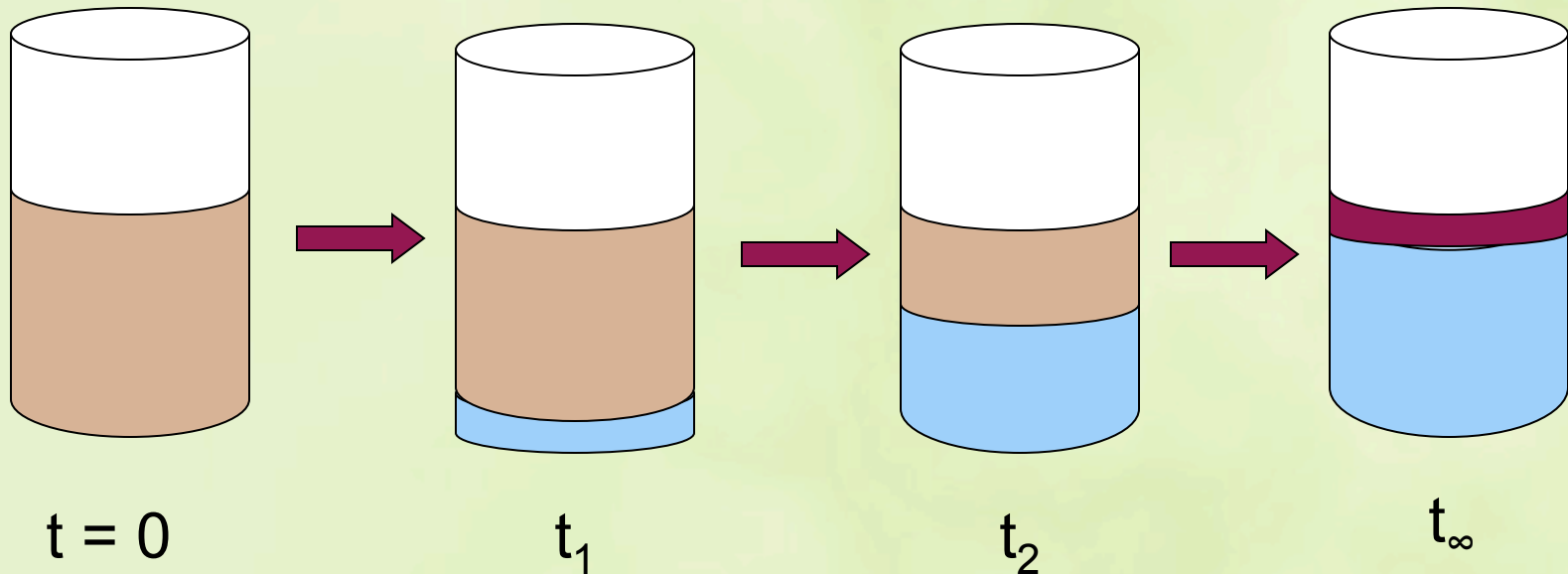
Es un problema termodinámico: el estado de menor energía es aquel que conduce a la menor área de contacto entre las fases.

La minimización del área de contacto es lo que hace que gotas y burbujas sean esféricas y que el sistema tienda a separarse.




Eventualmente ocurre la separación de las fases.

La cinética (velocidad) de separación define entonces cuan estable es un sistema.

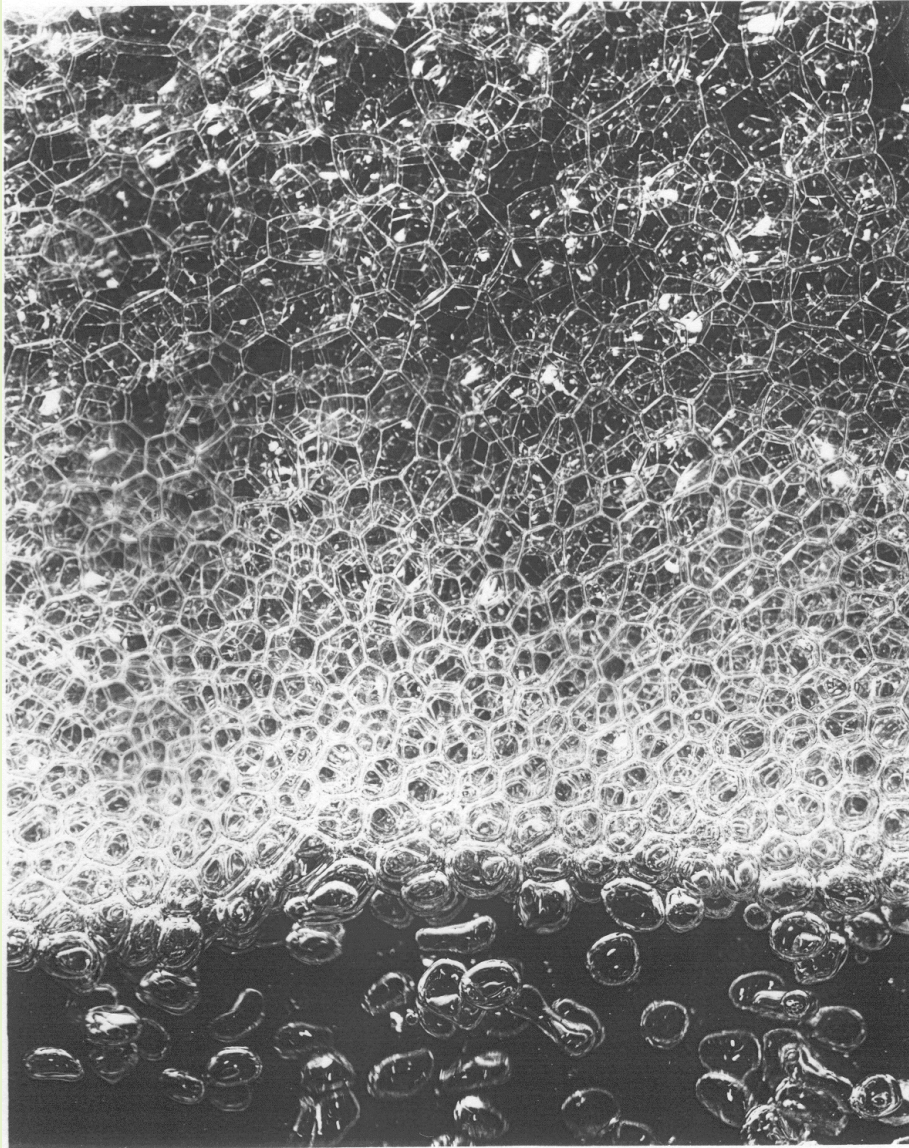


¿Cuál es el factor más relevante que conduce a la separación de las fases?



La principal fuerza motriz en la separación es la gravedad

Los materiales se segregan acorde a su densidad. Los sistemas dispersos contienen, casi siempre, materiales de densidad diferente.



El caso de las espumas es el más pronunciado; la diferencia de densidad es del orden de $10^3 - 10^2$ o más.


Apenas se forma la espuma, las burbujas transitan hacia la superficie y el líquido drena hacia abajo.

La principal fuerza motriz en la separación es la gravedad

Movimiento lento (régimen laminar) de una esfera de diámetro d en un fluido Newtoniano contenido en un recipiente de diámetro D :

$$V_t = \frac{d^3 (\rho_{\text{esf}} - \rho_{\text{flu}}) g}{18 \mu}$$

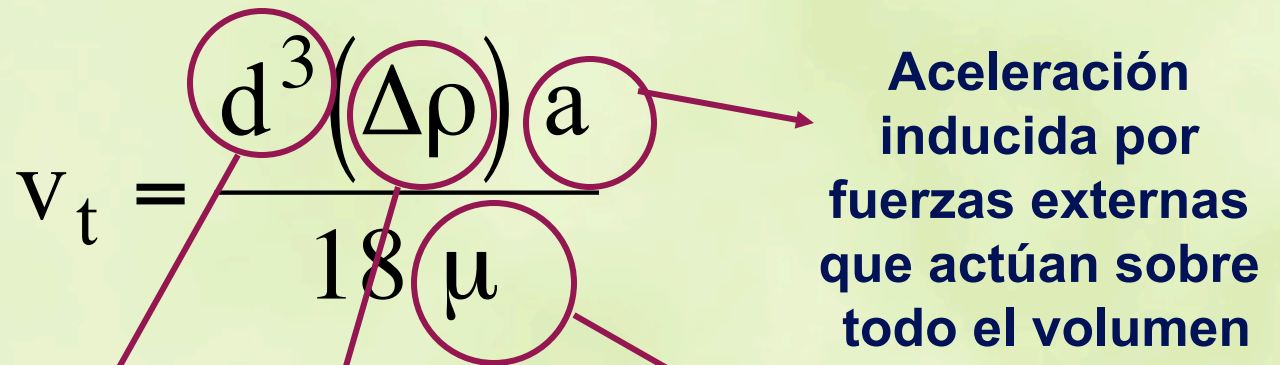
Ley de Stokes



Aunque la ecuación anterior es sólo válida bajo las condiciones antes mencionadas, permite entender el efecto de variables tales como:

- Tamaño de partícula**
- Diferencia de densidades**
- Viscosidad del medio**

Esta lista omite los fenómenos interfaciales y, en muchas circunstancias, estos controlan la separación de las fases...



The diagram shows the Stokes' equation $V_t = \frac{d^3 (\Delta\rho) a}{18 \mu}$. The terms are annotated with arrows pointing to their physical meanings: d^3 points to 'Tamaño de gota', $(\Delta\rho)$ points to 'Efecto de flotabilidad', a points to 'Aceleración inducida por fuerzas externas que actúan sobre todo el volumen', and μ points to 'Viscosidad y comportamiento reológico del medio'.

$$V_t = \frac{d^3 (\Delta\rho) a}{18 \mu}$$

Tamaño de gota

Efecto de
flotabilidad

Viscosidad y
comportamiento
reológico del
medio

Aceleración
inducida por
fuerzas externas
que actúan sobre
todo el volumen


La Ec. de Stokes no incluye las fuerzas interfaciales (estas se examinan más adelante).

¿Qué factores permiten hacer dispersiones más estables?

$$v_t = K \frac{d^3 (\rho_{\text{par}} - \rho_{\text{flu}}) a}{\eta(\gamma \text{ ó } \tau, \tau_0, t, d, \dots)}$$

$\eta(\gamma \text{ ó } \tau, \tau_0, t, d, \dots)$: comportamiento reológico

La anterior es una formulación más amplia de la ley de Stokes


$$v_t = K \frac{d^3(\rho_{\text{par}} - \rho_{\text{flu}}) a}{\eta(\gamma \text{ ó } \tau, \tau_0, t, d, \dots)}$$

$\eta(\gamma \text{ ó } \tau, \tau_0, t, d, \dots)$: comportamiento reológico

Cualquier cambio en la formulación que produzca una reducción en la velocidad terminal, redundaría en el aumento de la estabilidad de la dispersión.

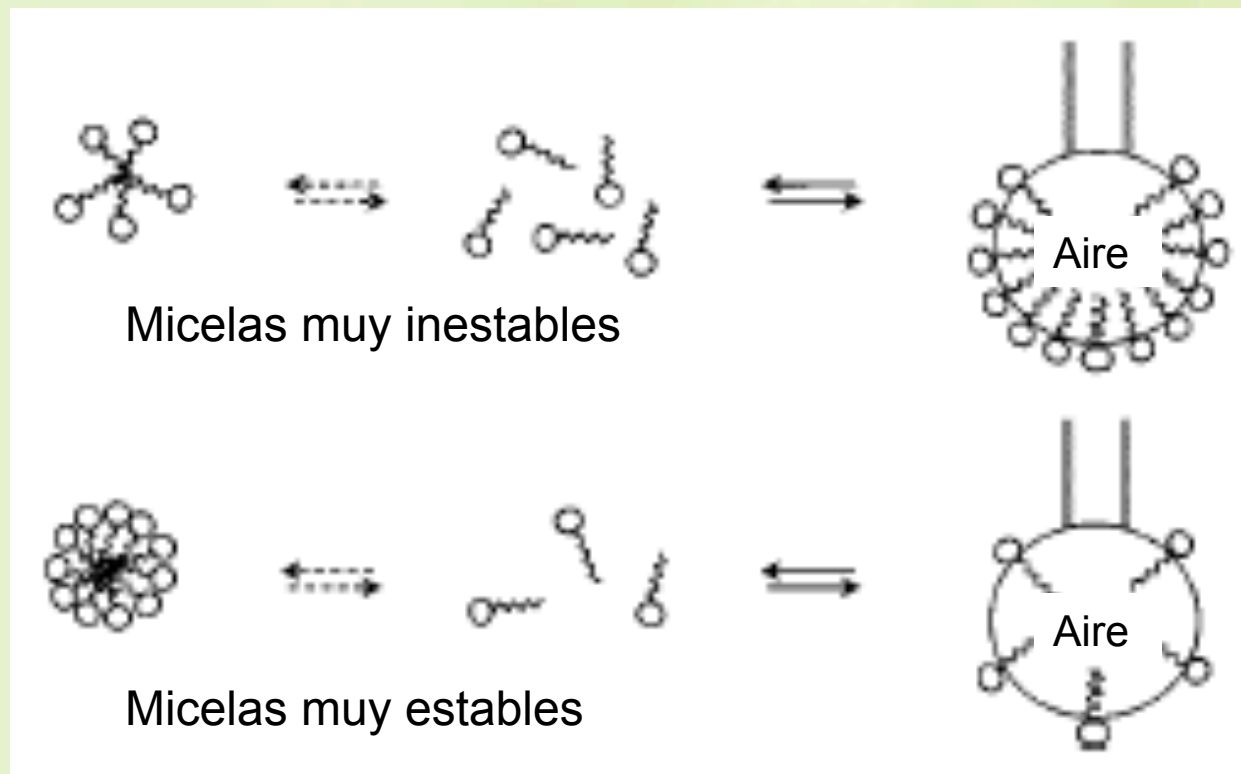


Factores adicionales

Otros importantes aspectos a considerar, son los relacionados con los fenómenos a nivel de las interfases.

Deben existir barreras a la coalescencia de gotas y burbujas o agregación irreversible de partículas.

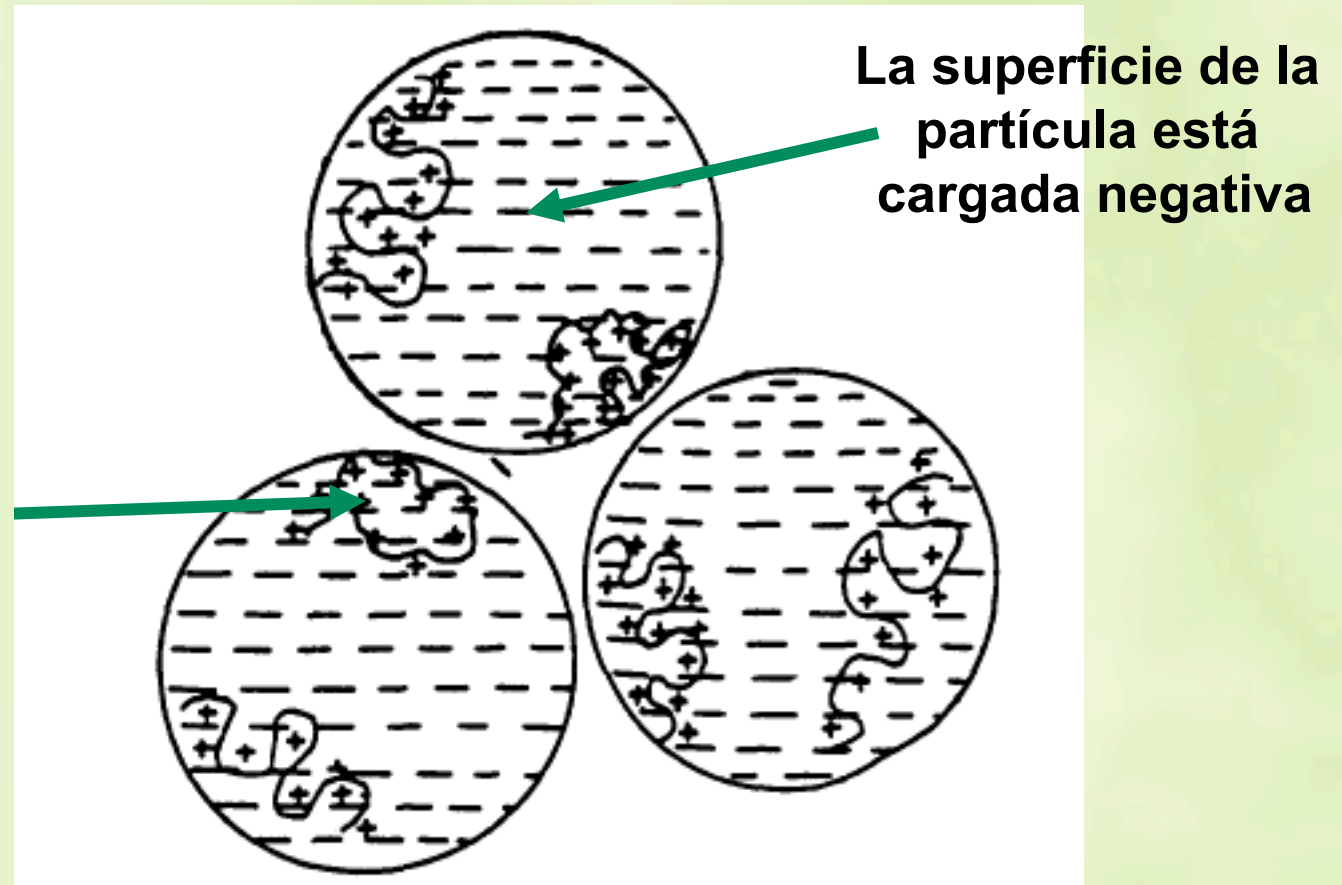
Estabilización de la película interfacial



Uso de surfactantes: Los surfactantes forman una barrera entre fases disímiles, asegurando la estabilidad

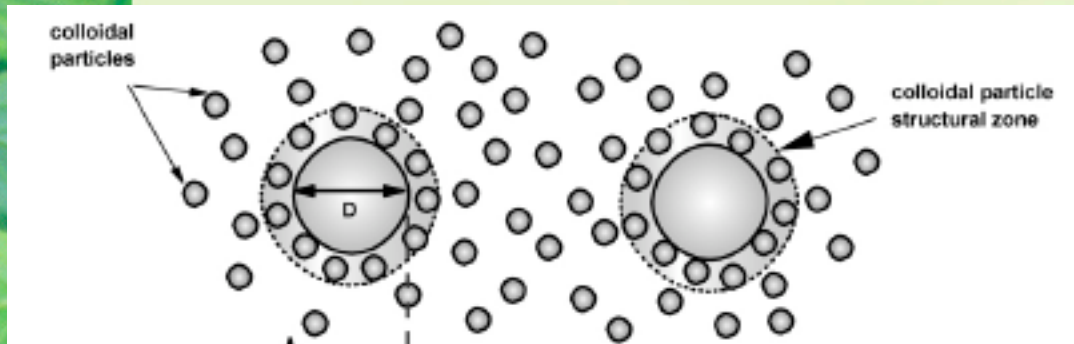
Estabilización mediante macromoléculas

Las macromoléculas tienen cargas positivas y se adsorben sobre la superficie por medio de fuerzas electrostáticas

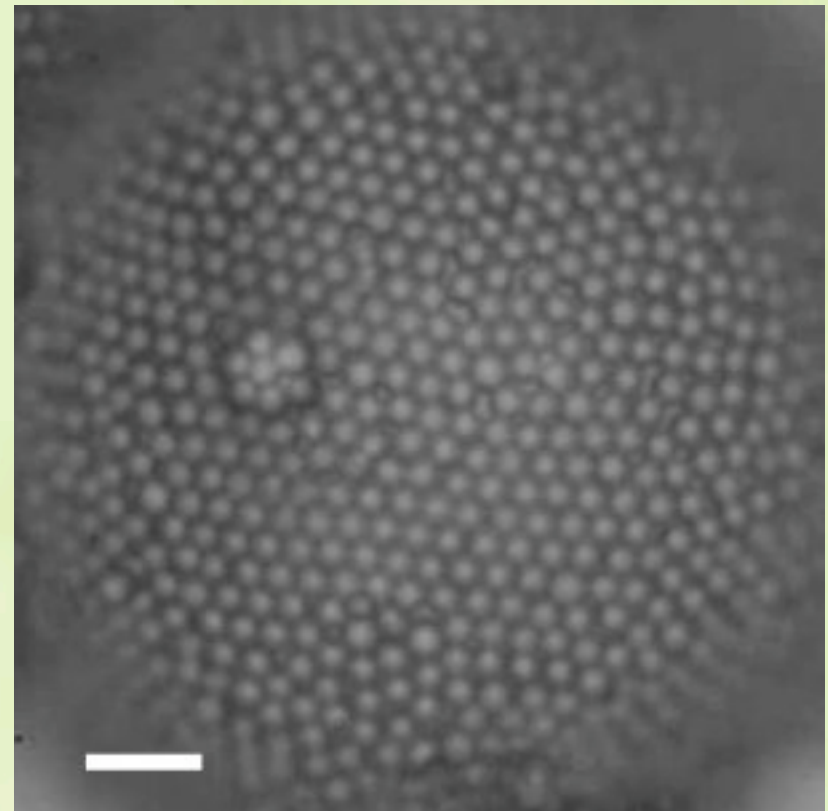


Polímeros y polielectrolitos neutralizan la carga y forman una barrera a la agregación de las partículas

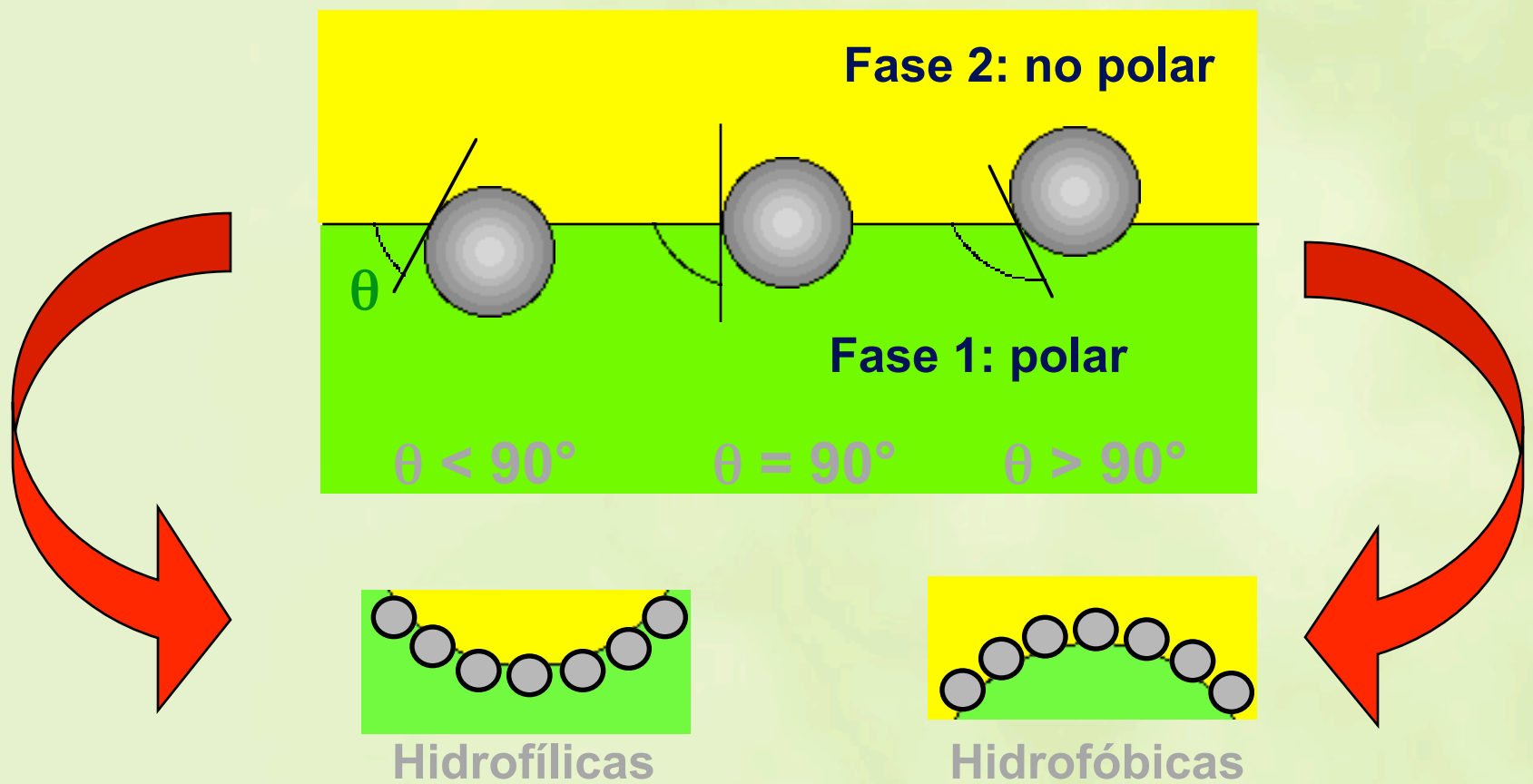
Estabilización mediante partículas



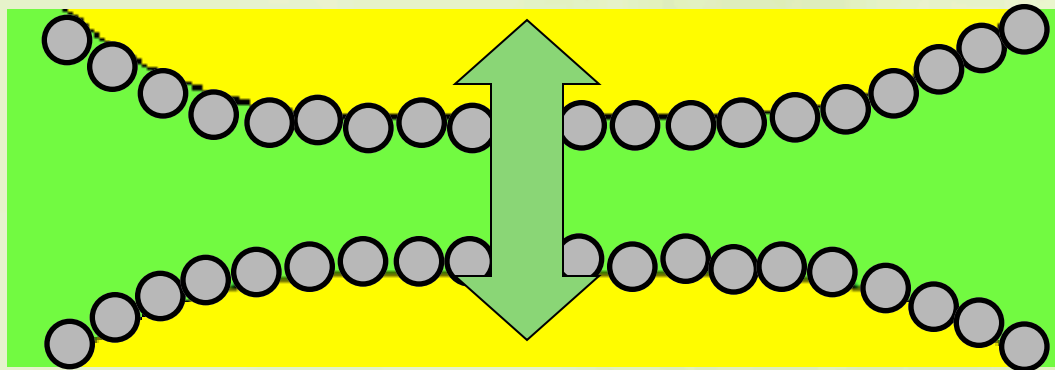
Las partículas se adsorben en la superficie formando una barrera. También aumentan la viscosidad de la fase continua, incrementando la viscosidad.



Una partícula en la superficie presenta un mínimo de potencial cuando el ángulo de contacto es (en agua) $\theta \sim 90^\circ$



Las partículas adsorbidas suministran una barrera estérica que impide la coalescencia



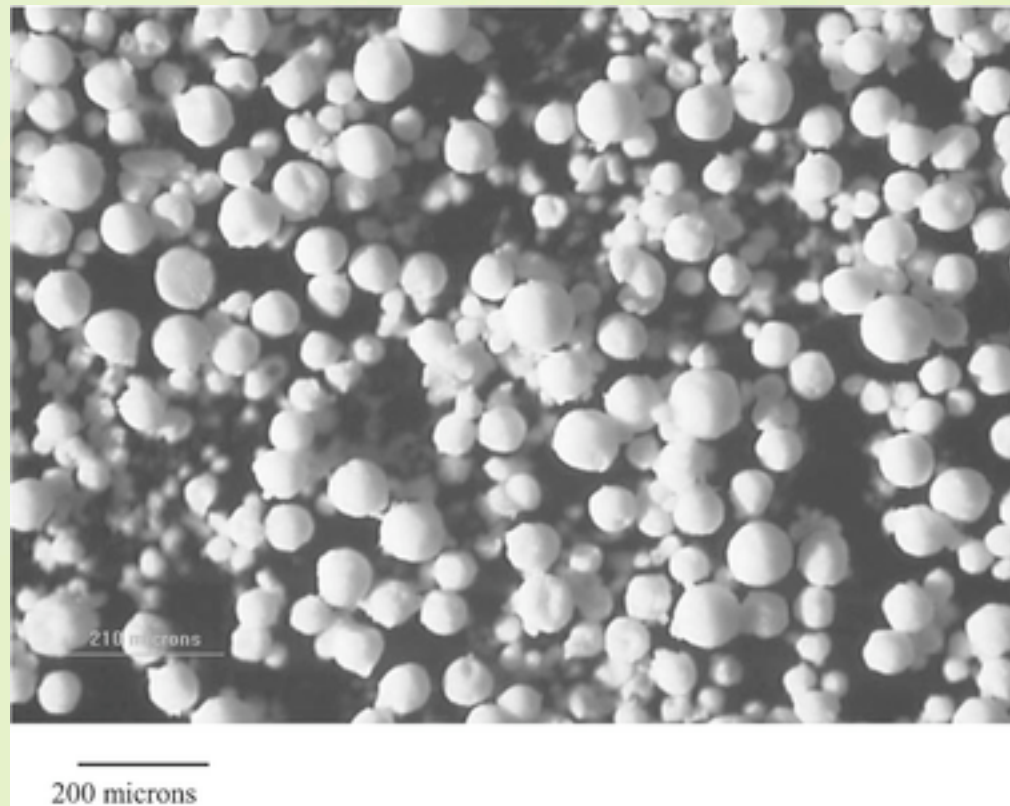


Fenómenos interfaciales que controlan la estabilidad

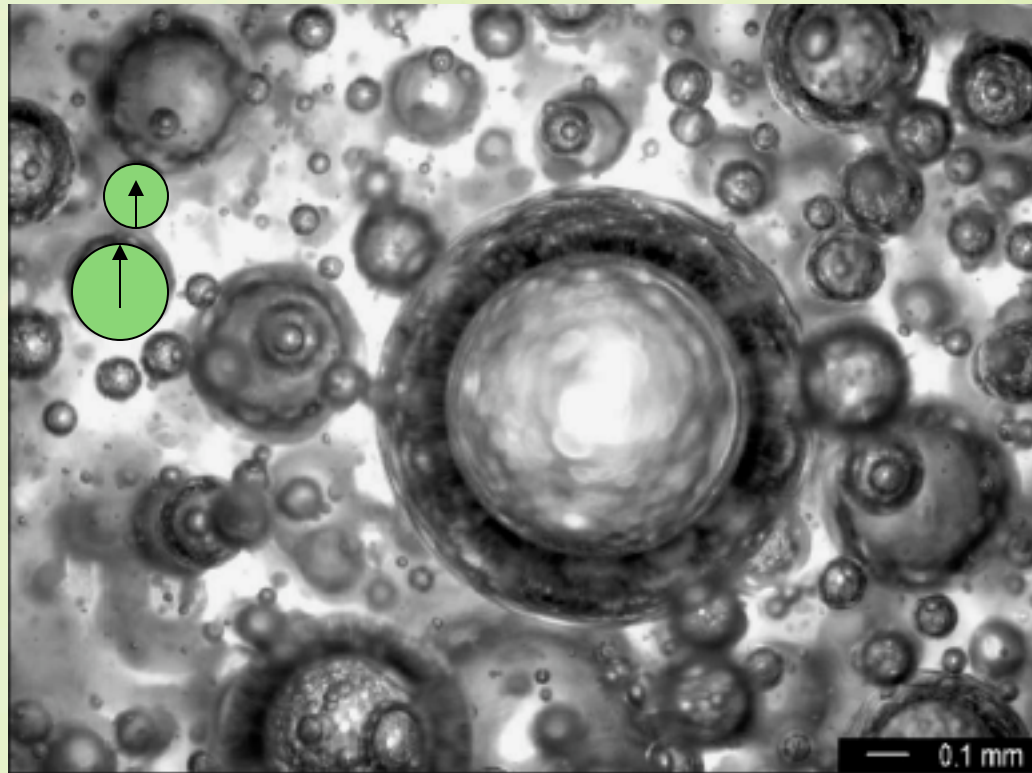
Para que los fenómenos a nivel de la interfase puedan actuar, las partículas deben estar suficientemente cercanas.

Se mencionan estos fenómenos; luego se examinarán de forma más detallada

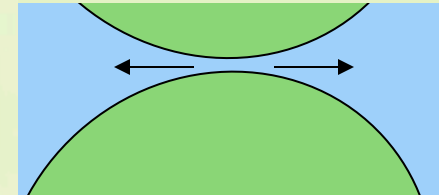
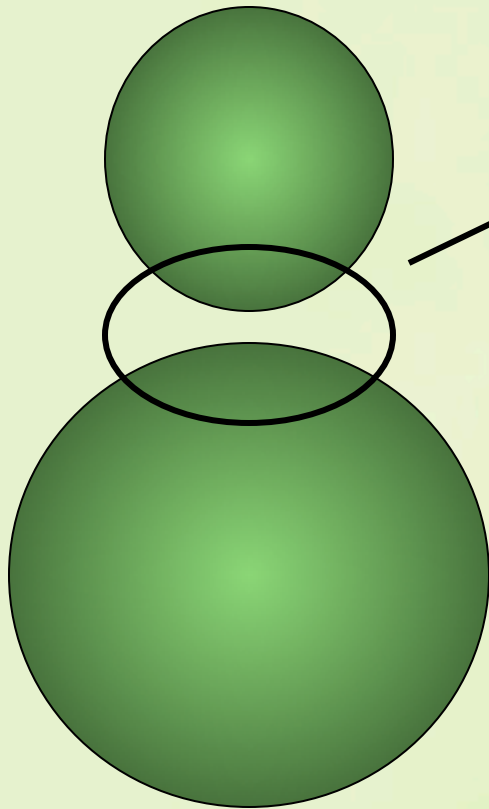
Emulsiones y espumas



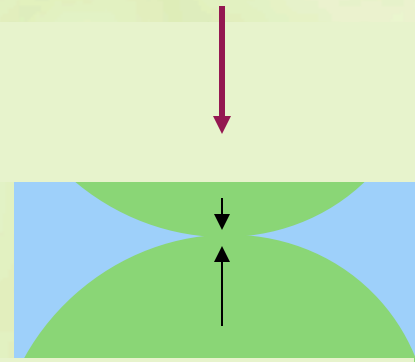
Coalescencia



1) Aproximación de las gotas o burbujas

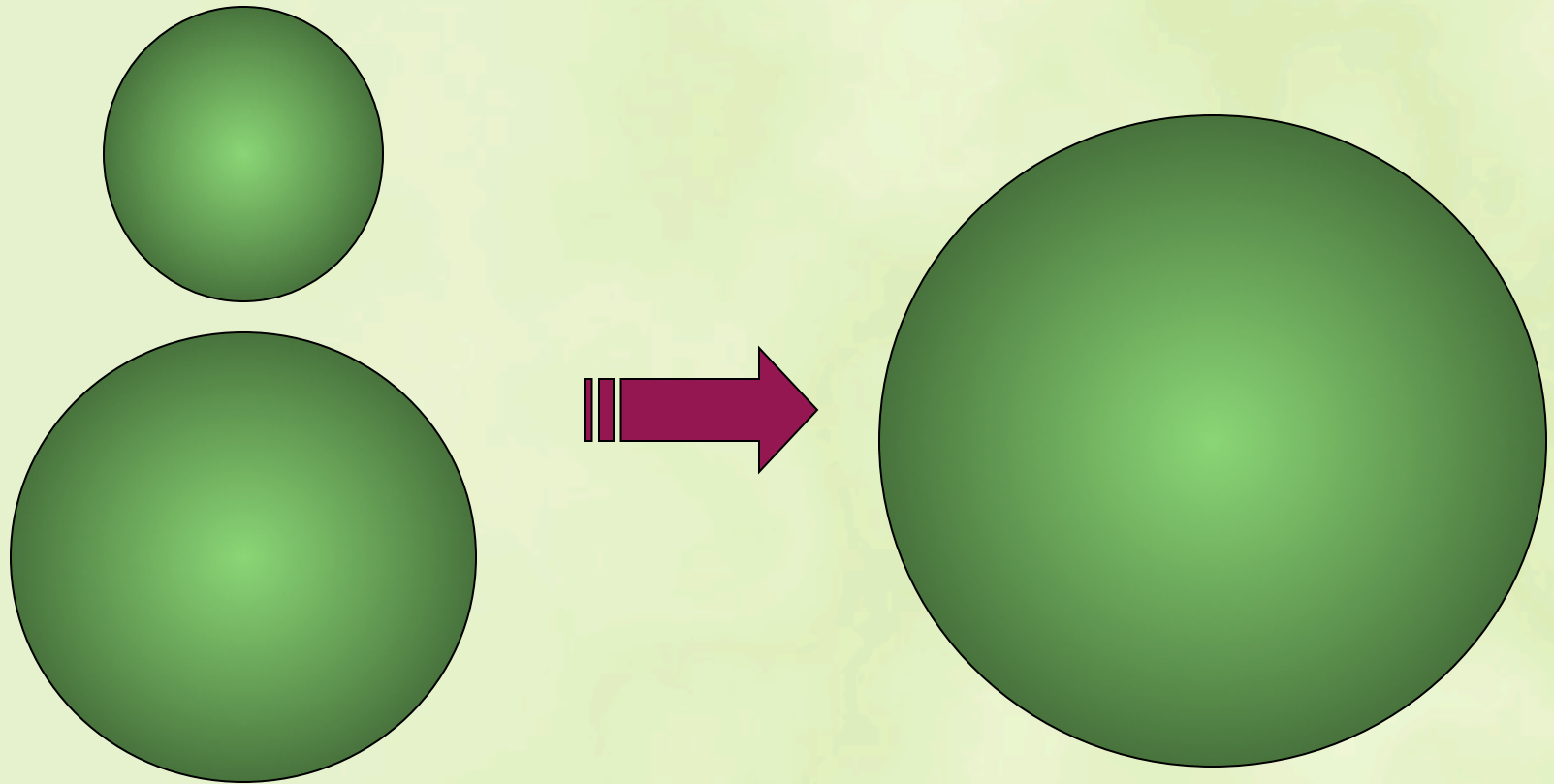


2) Drenaje de la película interfacial

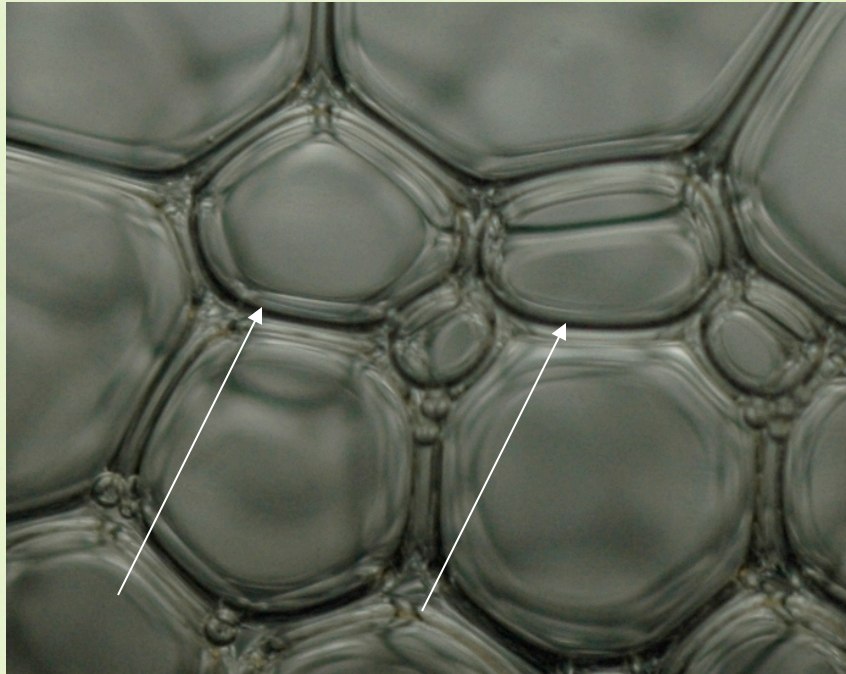


3) Ruptura de la película y succión por fuerzas capilares:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Ec. de Laplace}$$



Aproximación, drenaje, succión... coalescencia.

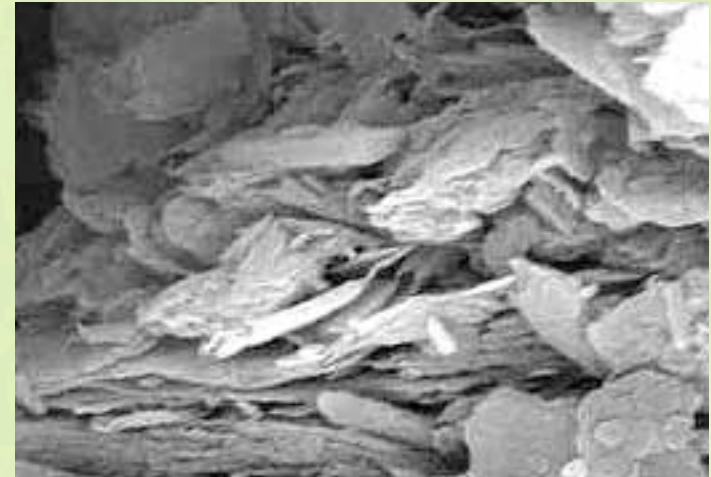


Películas interfaciales

- El drenaje del líquido puede ser la etapa controlante de la estabilidad si la viscosidad del fluido es alta o si existen fuerzas de reposición de la película
- La ruptura de la película interfacial puede ser la etapa controlante si la viscosidad interfacial es alta o si existen fuerzas de reposición de la película


Floculación o agregación

- Antes de que que ocurra la coalescencia, e incluso la separación gravitatoria, las partículas o gotas pueden formar estructuras tridimensionales denominadas flóculos o agregados.



Suspensiones

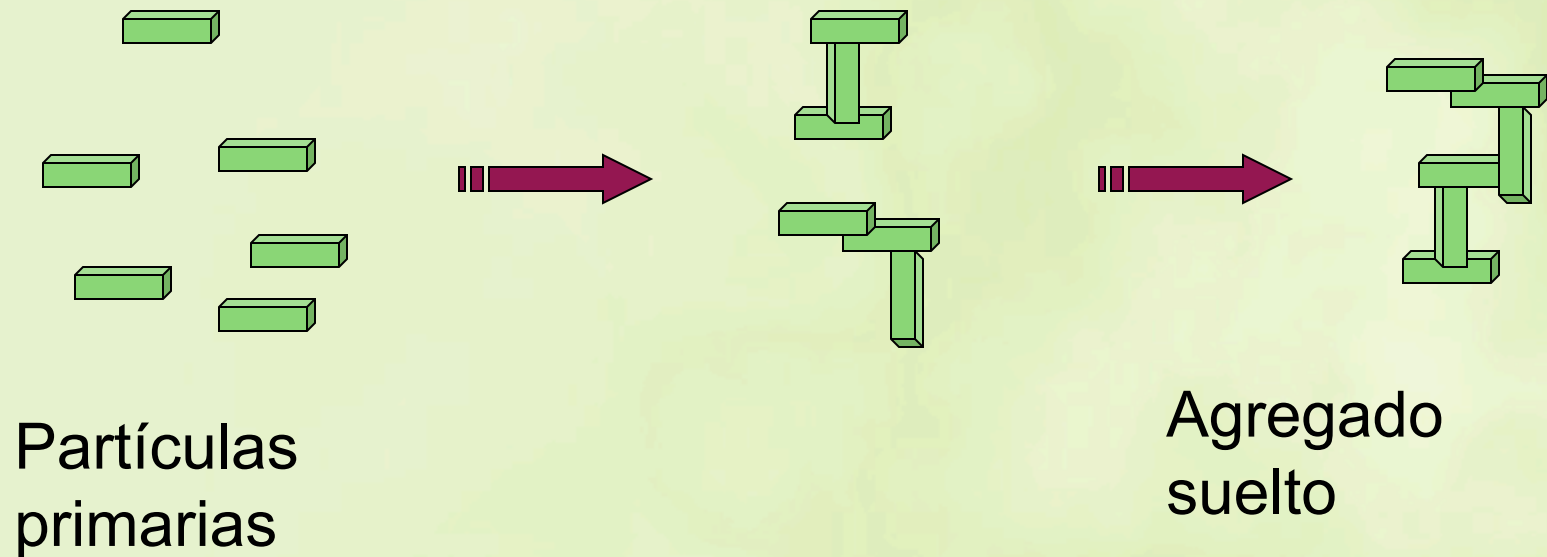




En las suspensiones no ocurre la coalescencia sino la agregación o coagulación de las partículas.

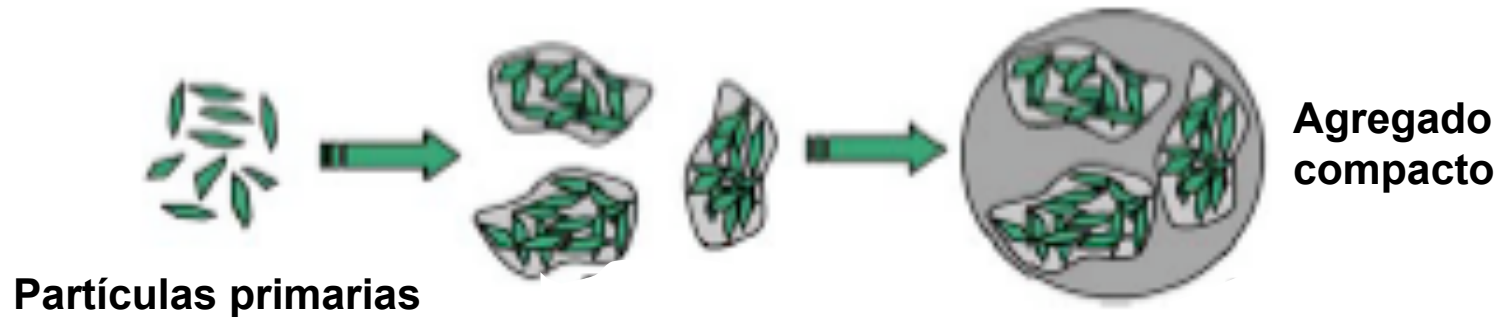
Según la magnitud de las fuerzas de interacción de las partículas, los agregados son más o menos compactos y, por lo tanto, la agregación puede ser fácilmente reversible o muy difícil de revertir.

Formación de agregados sueltos




Este tipo de agregados son relativamente fáciles de revertir por mezclado


Formación de agregados compactos



Este tipo de agregados son difíciles de revertir y requieren, a veces, hasta más energía con la que se formó la suspensión



***Sedimentación de
partículas
(enfoque ingenieril)***



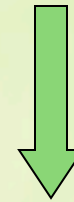
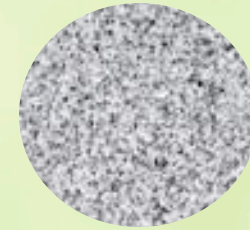
Sedimentación:

Separación de la fase sólida de una suspensión o lodo.

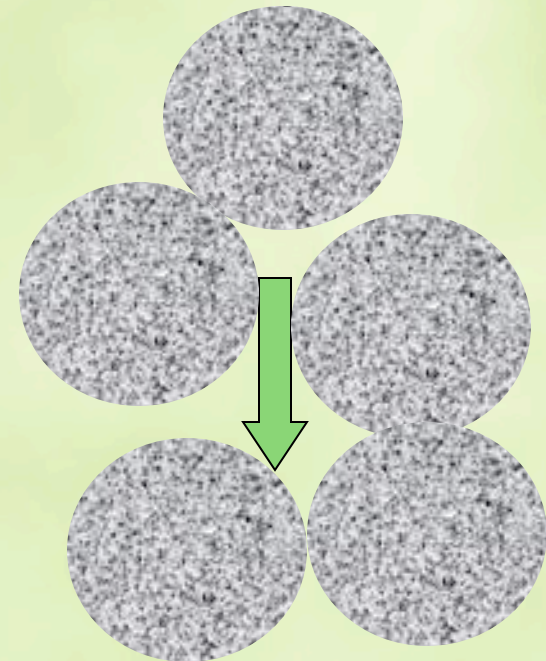
- ✓ Deseada si se quiere concentrar la suspensión para efectos de separación (tratamiento de aguas).
- ✓ Indeseada si la sedimentación cambia las propiedades de la suspensión (pinturas).

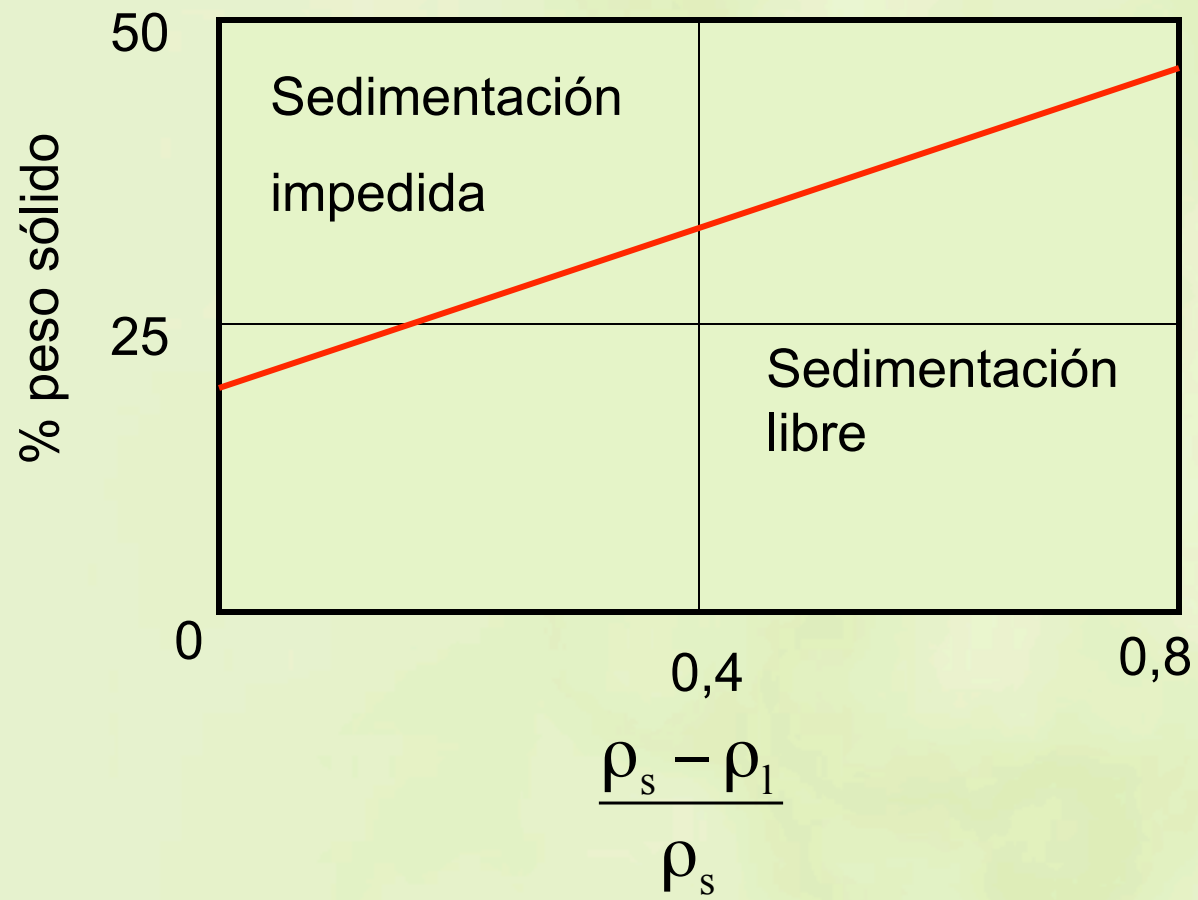
La sedimentación puede ser libre o impedida.

✓ Sedimentación libre: las interacciones partícula-partícula son pocas o inexistentes.



✓ Sedimentación impedida: fuertes interacciones partícula-partícula.





Sedimentación libre:


Partículas individuales en fluidos Newtonianos sin interacciones de pared:

$$v_t = \frac{d^2 g (\rho_s - \rho_l)}{18\mu}$$

Ley de Stokes

En función del coeficiente de arrastre C_D :

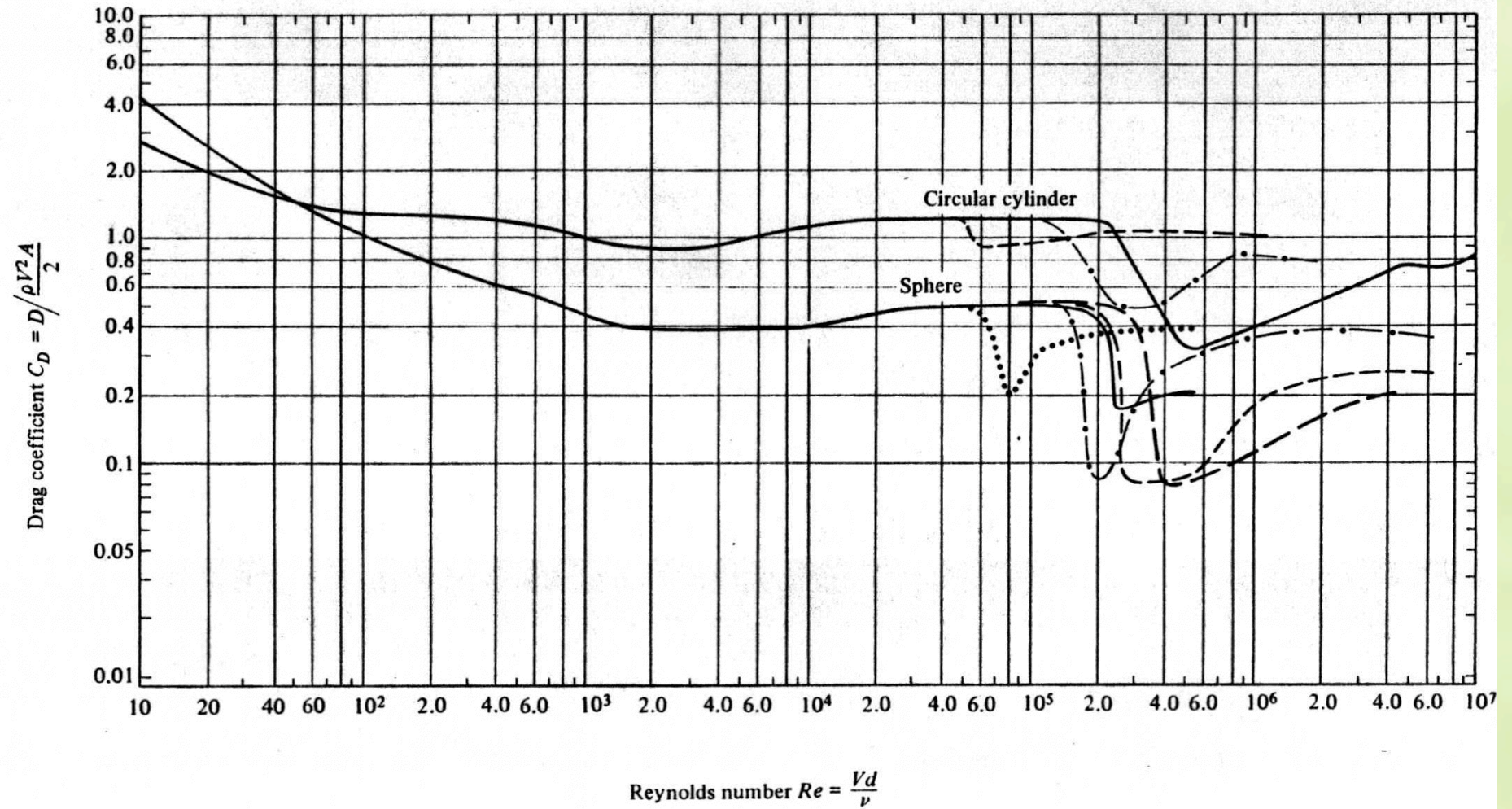
$$v_t = \left(\frac{4dg\Delta\rho}{3\rho C_D} \right)^{1/2}$$



Conocido C_D puede calcularse v_t , con lo cual se puede predecir el tiempo de sedimentación de una partícula de diámetro d .

Para estimar el tiempo de sedimentación más largo cuando se tiene una distribución de tamaño de partícula, se calcula C_D para la partícula más pequeña.

Coeficiente de arrastre (tiene el mismo significado que el factor de fricción):



Reynolds para una esfera moviéndose a la velocidad terminal:

$$Re = \frac{\rho v_t d}{\mu}$$

En régimen laminar:

$$C_D = \frac{24}{Re}, \quad Re < 0,1$$

Para cualquier régimen (Ec. de Dalavalle):

$$C_D = \left[0,632 + \frac{4,8}{Re^{1/2}} \right]^2$$

En fluidos no-Newtonianos:

- ✓ Sedimentación en soluciones poliméricas
- ✓ Sedimentación en suspensiones diluidas donde $d > 6d_s$ donde d_s es el tamaño promedio de las partículas en suspensión (diámetro de Sauter o $D(3,2)$).

Fluidos de ley de potencia:

$$C_D = \chi \frac{24}{Re_{LP}}, Re_{LP} < 0,1 \quad \longrightarrow \quad Re_{LP} = \frac{\rho v_t^{2-n} d^n}{k}$$
$$\chi = \frac{1,33 + 0,37n}{1 + 0,7n^{3,7}}$$

Para cualquier régimen:

$$C_D = \left(C_1 + \frac{4,8}{\sqrt{Re_{LP} \chi}} \right)$$

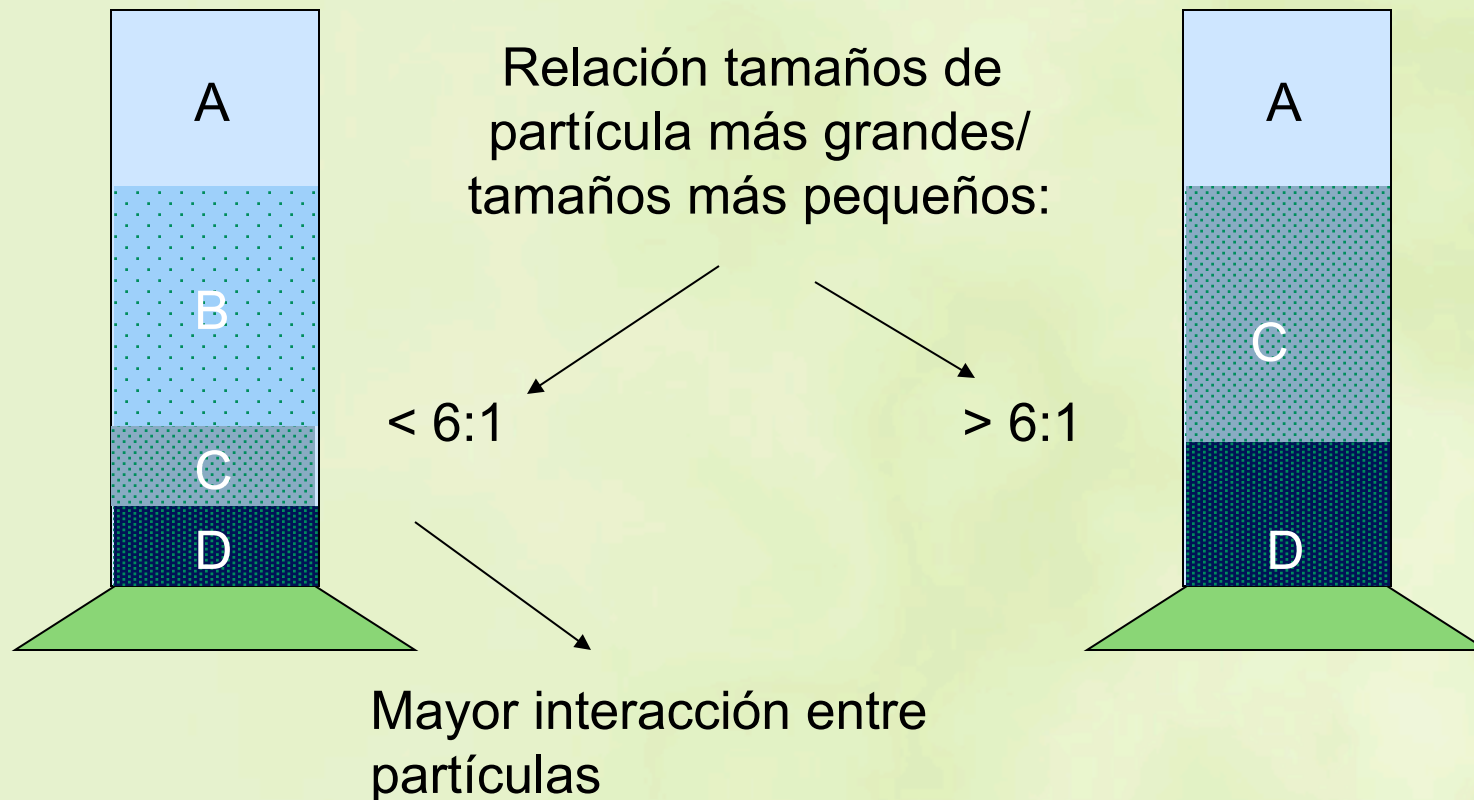
Fluidos de Bingham (cualquier régimen):

$$C_D = \left(0,632 + \frac{4,8}{\sqrt{\text{Re}_B}} \right)^2$$

$$\text{Re}_{\text{Bi}} = \frac{\text{Re}}{1 + 2,93\text{Bi}^{0,83}}$$

$$\text{Bi} = \frac{d\tau_o}{v_t\mu_\infty}$$

Sedimentación impedida:



A: capa clarificada

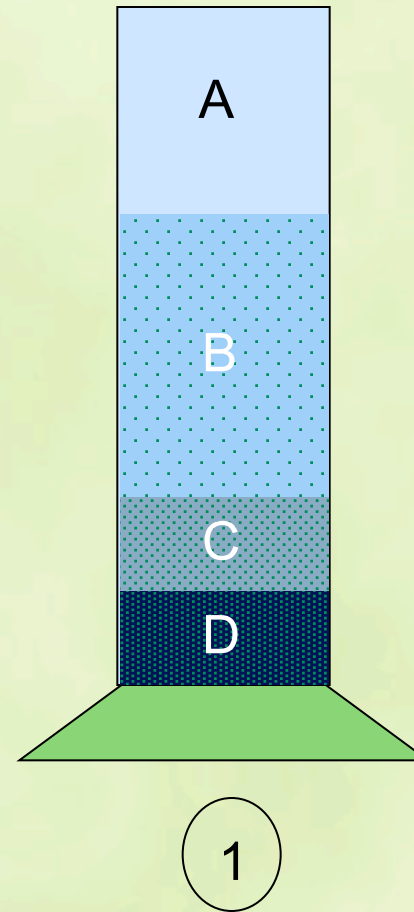
B: región de velocidad homogénea

C: zona de composición variable, fluido sale con dificultad

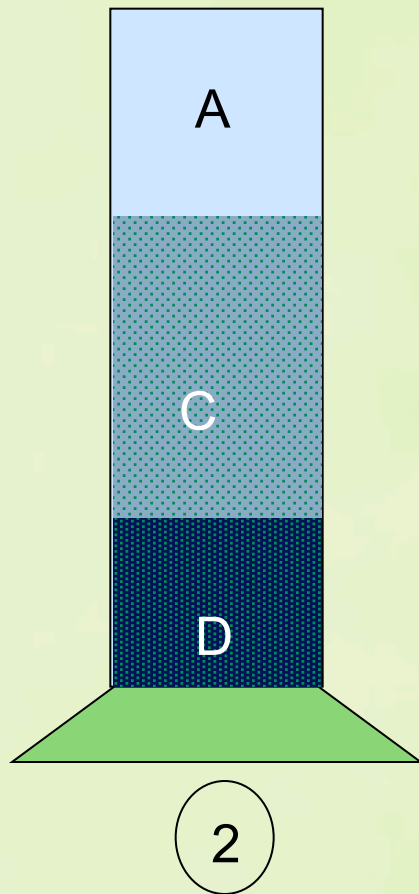
D: sedimento

Relación tamaños de
partícula más grandes/
tamaños más pequeños:

< 6:1




- ✓ La sedimentación de las partículas grandes es impedida por las pequeñas; las grandes arrastran a las pequeñas.
- ✓ El flujo hacia arriba es significativo, lo cual retrasa la sedimentación.
- ✓ Puede producirse floculación, sobre todo de las partículas pequeñas.



Relación tamaños de
partícula más grandes/
tamaños más pequeños:

$> 6:1$

✓ Las partículas grandes no interactúan con las pequeñas. Estas conforman con la fase continua una pseudo-fase continua a través de la cual sedimentan las partículas grandes con relativa facilidad.



Sedimentación de partículas finas ($< 100 \mu\text{m}$) con relación $< 6:1$:

✓ El comportamiento de estas suspensiones suele describirse mediante la ley de potencia o modelo de Bingham.

✓ Si la suspensión es Newtoniana o levemente reofluidizante (sólo un ejemplo) puede calcularse la viscosidad de la suspensión con expresiones como la siguiente en la ley de Stokes:

$$\eta_s = \eta_c \left(\frac{2,5\phi}{1 - \kappa\phi} \right) \quad 0,6 < \kappa < 1,5$$

En otro enfoque, se calcula la velocidad de sedimentación promedio de la suspensión v_p respecto a la velocidad de Stokes v_s :

$$\frac{v_p}{v_s} = \frac{(1 - \phi)^2}{\exp\left(\frac{2,5\phi}{1 - \kappa\phi}\right)}$$

Otros correlaciones toman la forma general:

$$\frac{V_p}{V_s} = (1 - \phi)^2 f(\phi)$$

La función $f(\phi)$ toma varias formas dependiendo del sistema

La correlación para $f(\phi)$ más conocida es la expresión de Richardson y Zakin:

$$f(\phi) = (1 - \phi)^m$$

donde:

m

$$4,65 \rightarrow Re < 0,2$$

$$4,35 Re^{-0,03} \rightarrow 0,2 < Re < 1$$

$$4,45 Re^{0,1} \rightarrow 1 < Re < 500$$

$$2,39 \rightarrow Re > 500$$

Sedimentación de partículas gruesas ($> 100 \mu\text{m}$)

✓ Las correlaciones para v_s dependen de:

$$v_p = v_s \mathfrak{F} \left\{ Ar, \frac{d}{D}, (1 - \phi) \right\}$$

$$Ar = \frac{d^3 \rho_f g \Delta \rho}{\mu^2}$$

D: diámetro del contenedor

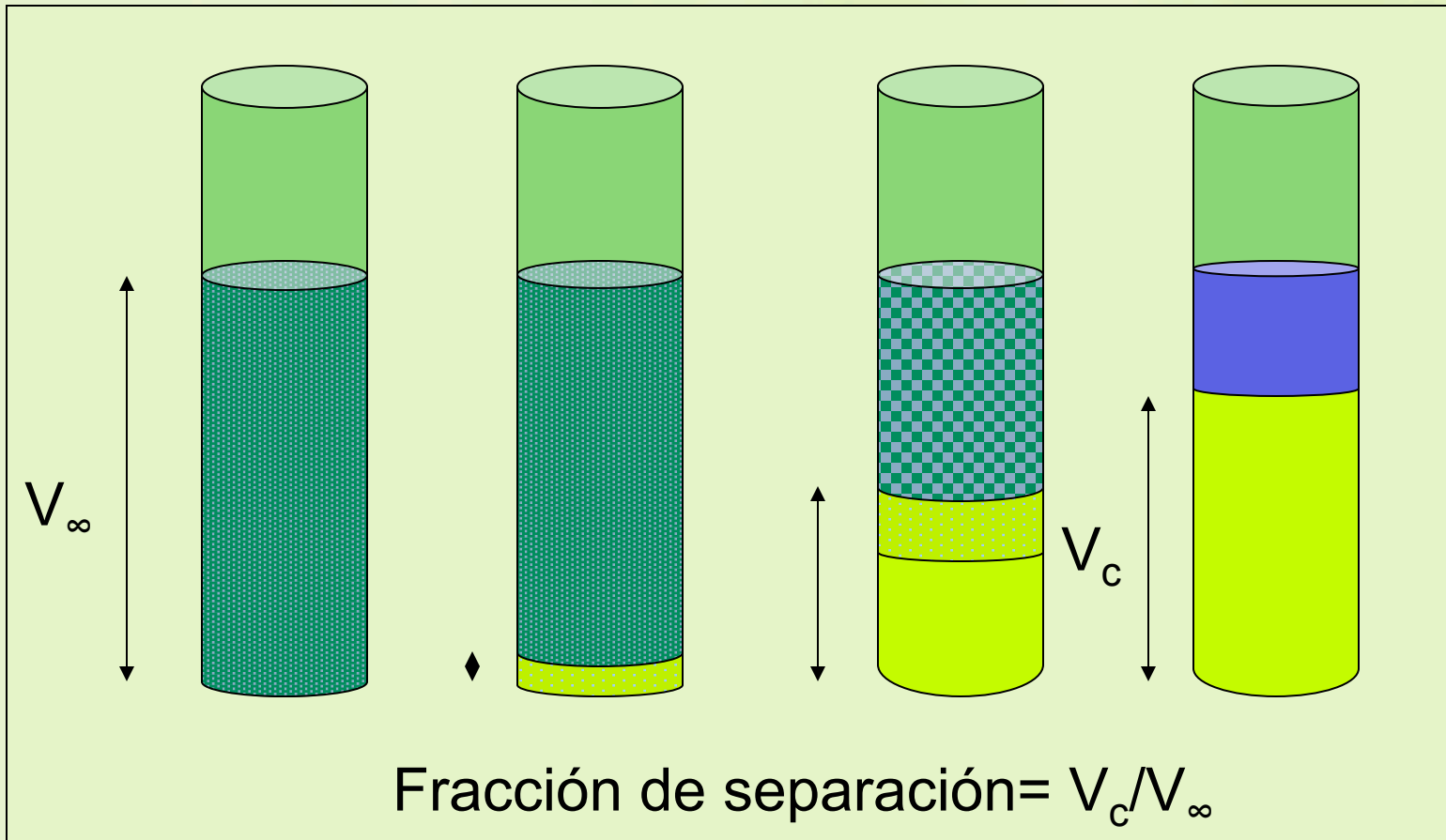
Ejemplo, correlación de Coulson y col.:

$$v_p = v_s (1 - \phi)^m \left[1 + 2,4 \frac{d}{D} \right]^{-1}$$

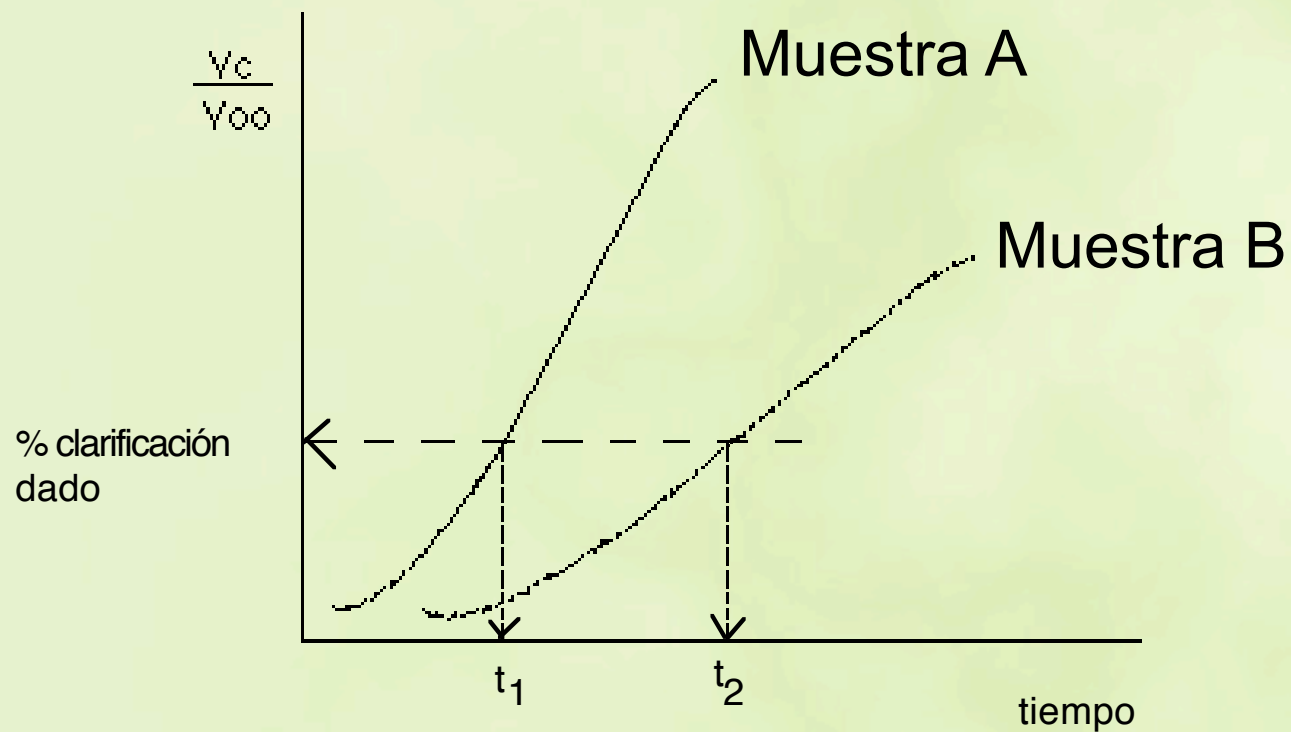
$$m = \frac{4,8 + 2,4\chi}{\chi + 1} \quad \text{y} \quad \chi = 0,043 Ar^{0,57} \left[1 - 2,4 \left(\frac{d}{D} \right)^{0,27} \right]$$

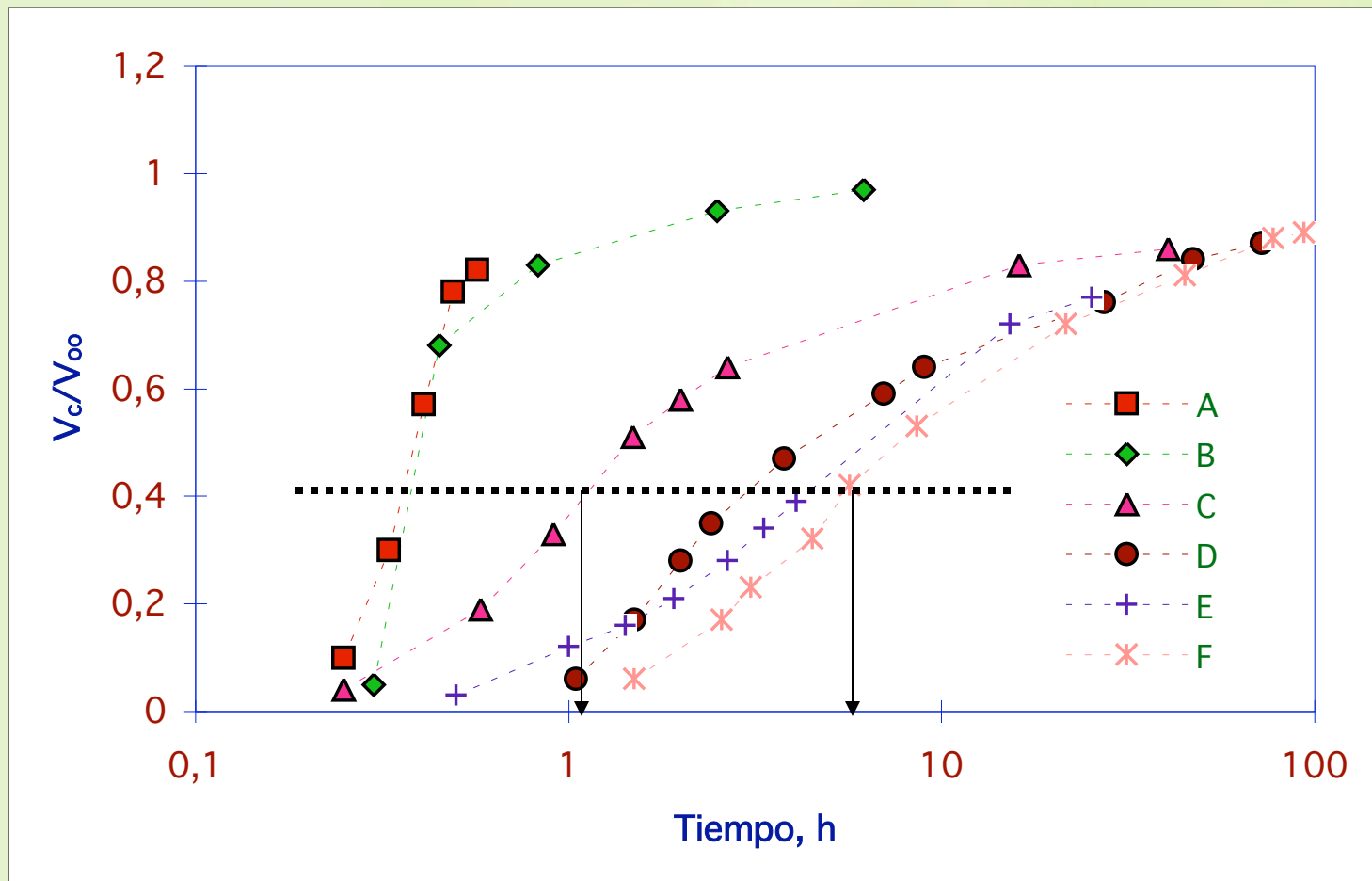
Medición de la cinética de separación

Pruebas de botella

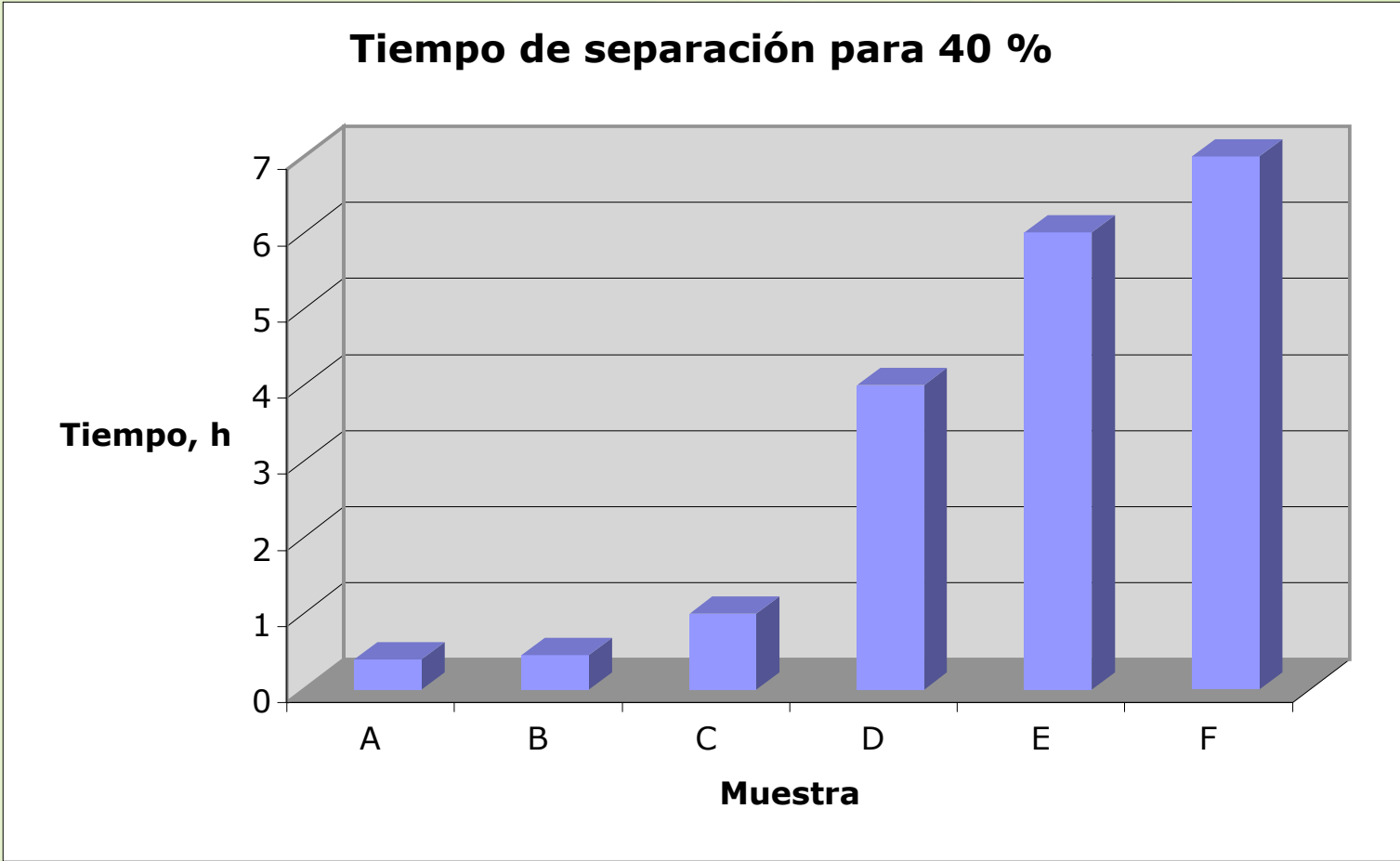


Lectura de la fracción separada en función del tiempo:

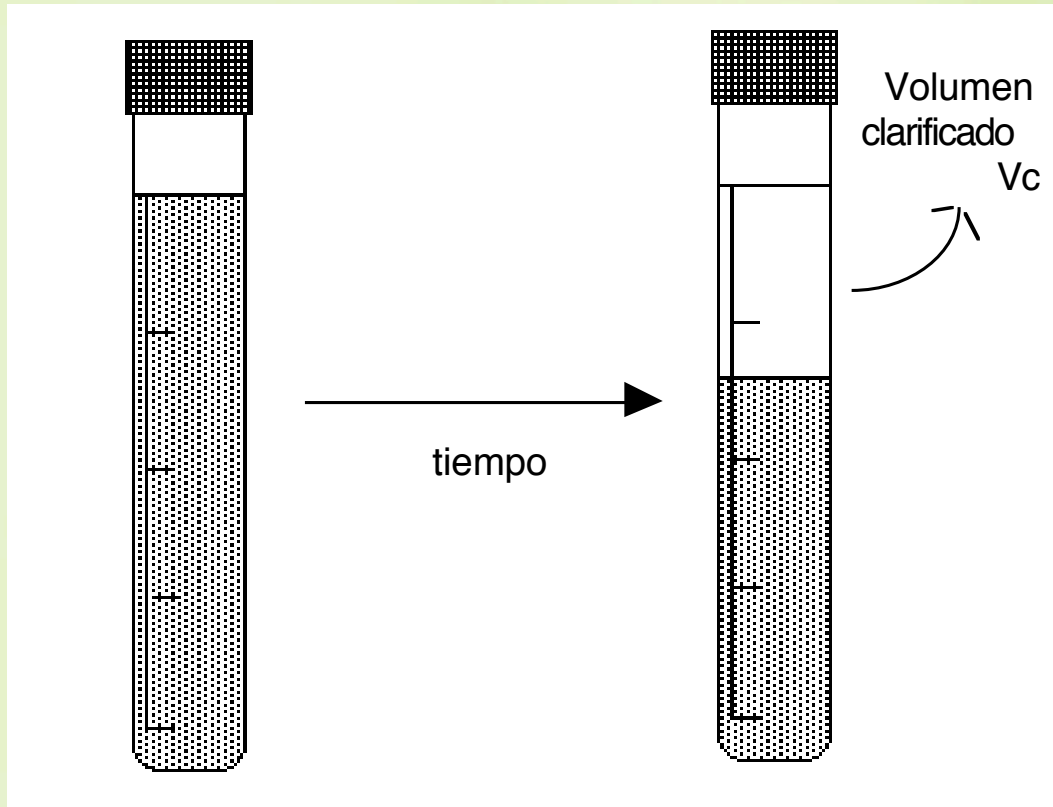




Emulsiones de aceite de palma a 110 °C



Emulsiones de aceite de palma a 110 °C



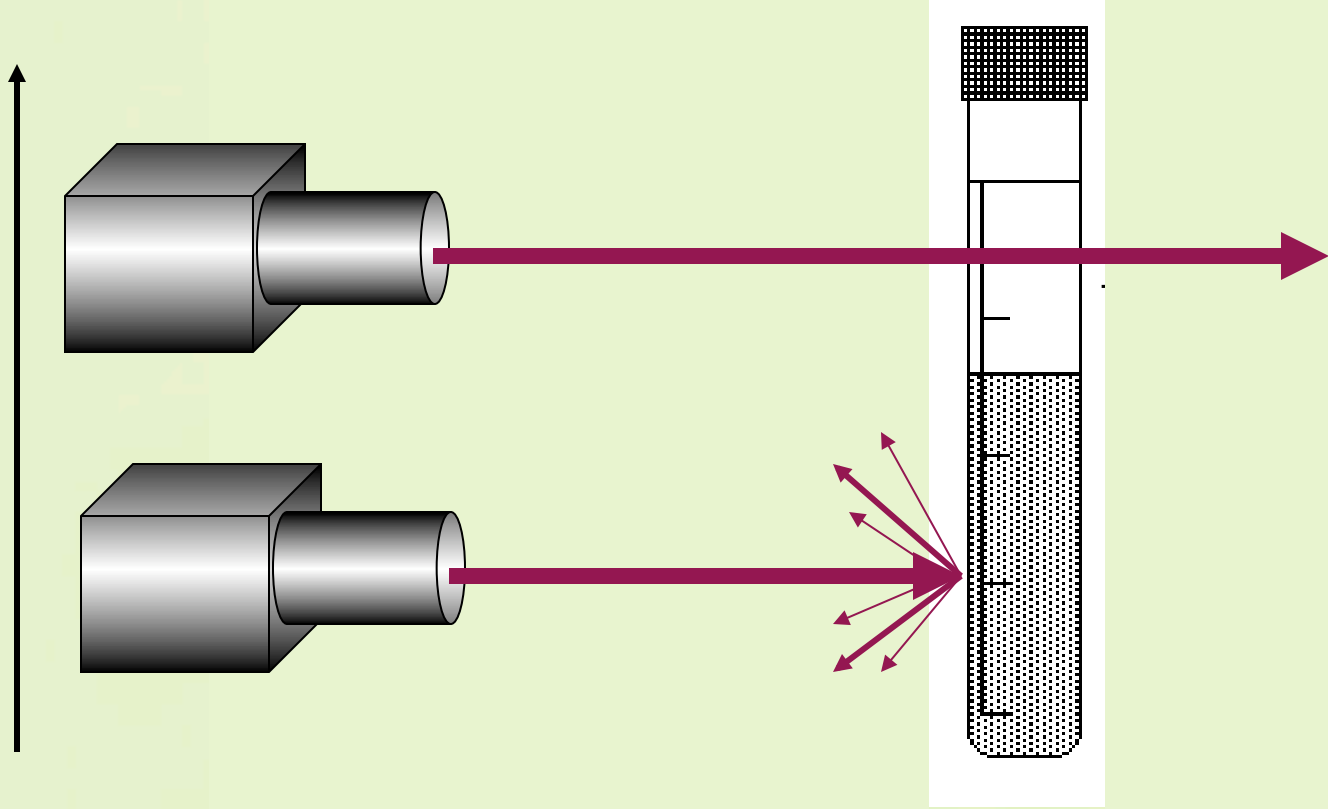
Suspensiones

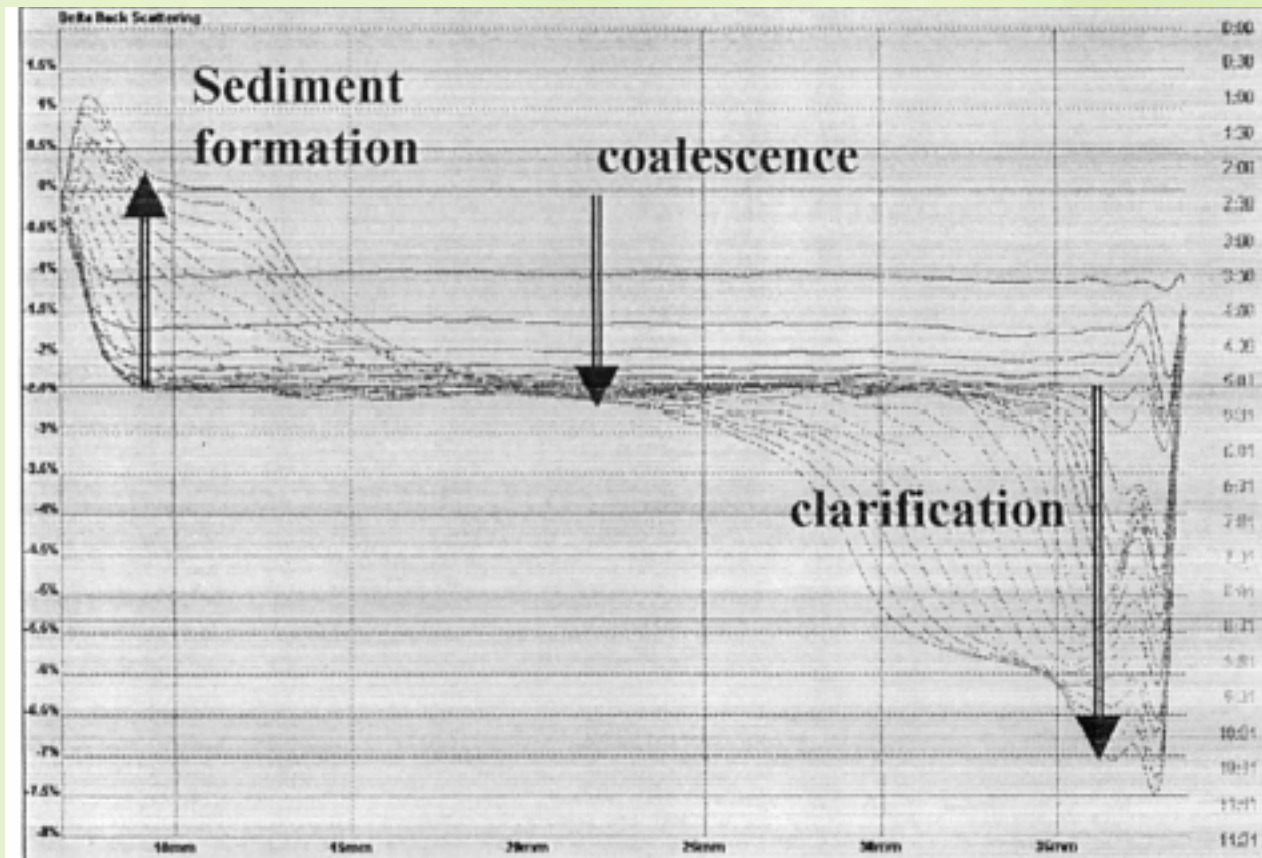



En los casos anteriores, las observaciones se hacen visualmente.

Pueden usarse otros métodos ópticos, tal como el método de espectrometría de retrodifusión:

- Se hace transitar un rayo láser a lo largo de la muestra.**
- El instrumento mide la cantidad de luz transmitida a través de las zonas translúcidas y la luz que se “devuelve” (retrodifusión) en las zonas opacas.**








La clarificación puede ser el único mecanismo presente y el sistema puede recuperar sus propiedades por agitación.

Por otro lado, si ocurre coalescencia (emulsiones, espumas) o coagulación (suspensiones), no es posible revertir estos cambios con facilidad.

- Los cambios de la granulometría pueden medirse mediante los métodos antes descritos: microscopia, difracción de rayo láser, espectrofotometría, microscopio electrónico.**



Si se requiere que un producto dado sea muy estable, ¿cómo se determina cuán estable es sin que tome demasiado tiempo?


Se desarrollan pruebas aceleradas de estabilidad: se actúa sobre el sistema para hacer más rápido el proceso de separación.


Los cambios de temperatura y la centrifugación pueden producir/ acelerar la coalescencia y/o formación de flóculos o coágulos.

$$v_t = \frac{d^3 (\Delta\rho) g}{18 \mu}$$

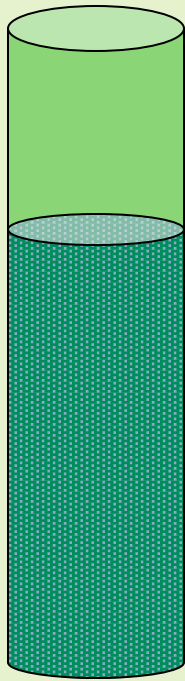
Se producen ciclos de temperatura (aumentos, disminución) para estresar el sistema (dilatación, compresión) o disminuir la viscosidad.

Se incrementa la fuerza de separación gravitatoria por centrifugación.

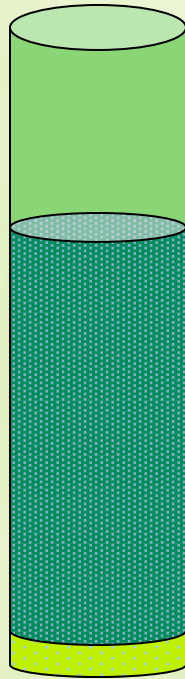
- 
- **La centrifugación acerca las partículas más rápidamente que bajo la fuerza de la gravedad.**
 - **El drenaje de la película interfacial será más o menos rápido, dependiendo de cuán estable sea la muestra.**



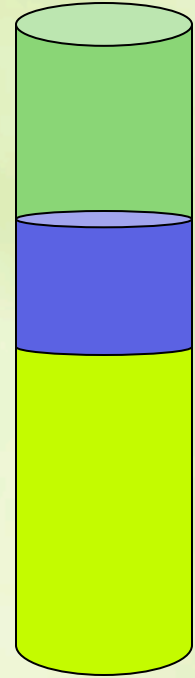
Las pruebas de estabilidad acelerada deben hacerse tomando como referencia algún sistema bien conocido que tenga las propiedades y estabilidad deseadas.



Muestra que presenta mejor desempeño en la prueba de estabilidad acelerada.



Muestra de referencia después de una prueba de estabilidad acelerada.



Muestra que presenta peor desempeño en la prueba de estabilidad acelerada.