

Universidad de Los Andes.
Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química.



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES

Modificación de la actividad superficial de la bentonita sódica mediante un surfactante catiónico.

www.bdigital.ula.ve

Realizado por:

Efraín G. Espinoza V.

Tutores:

María Isabel Briceño.

Carlos Salas.

Mérida, 03 de Junio de 2009.

Resumen

Las suspoemulsiones son sistemas dispersos en los cuales dos fases líquidas coexisten gracias a la acción estabilizante de finas partículas sólidas. Las investigaciones realizadas en estos sistemas han determinado que la acción emulsificante reside, principalmente, en la capacidad de los sólidos de adsorberse de forma prácticamente irreversible en la interfase, formando una cobertura rígida alrededor de las gotas, que impide su coalescencia por efectos estéricos.

Sin embargo, este comportamiento solo es exhibido por sólidos con ciertas características, como una mojabilidad intermedia e interacciones que les permitan alcanzar un estado de floculación débil (Binks, 2002). Tales propiedades se logran obtener sometiendo a los sólidos a la influencia de pequeñas cantidades de surfactantes y manipulando otras variables fisicoquímicas del medio, como la salinidad.

En el siguiente trabajo de investigación, diversas muestras de bentonita natural, o cálcica, se trataron en distintos procesos para transformarlas en bentonita sódica. La metodología empleada para tal propósito se siguió a partir de reportes hechos en investigaciones previas (Alemdar y col., 2005), sometiendo a la arcilla primeramente a la acción de bicarbonato de sodio, para inducir una sustitución del calcio en la estructura de los sólidos, seguido de posteriores lavados con soluciones de sal y ácido. A partir de este punto, parte de la arcilla se sometió a un proceso de diálisis, para eliminar los iones excedentes del tratamiento, mientras una segunda porción se obtuvo omitiendo este último paso.

De esta forma, se produjeron dos diferentes muestras de bentonita sódica. En el posterior desarrollo del trabajo, se buscó evaluar el papel de estas arcillas como agentes estabilizantes dentro de un sistema disperso, comparándolo con el comportamiento de la bentonita natural en las mismas condiciones, bajo la influencia de diferentes variables fisicoquímicas. Estas fueron, específicamente, la concentración de sal y la presencia de un surfactante catiónico, como el cloruro de diestearil dimetil amonio.

Con este propósito, se estudió primeramente el comportamiento de factores como el pH, potencial zeta y velocidad de sedimentación, respecto al contenido de sal en distintas suspensiones acuosas, elaboradas en una serie de tres barridos de formulación; cada uno correspondiente a un tipo particular de arcilla. Los resultados demostraron la presencia de una carga negativa superficial en todos los tipos de sólidos, acentuada para la bentonita sódica dializada, cuyas suspensiones presentaron los mayores grados de dispersión y estabilidad, superiores en gran medida a los otros tipos de arcilla.

Seguidamente, se elaboraron nuevos sistemas dispersos con la presencia adicional de una fase oleosa de querosén, variando nuevamente el contenido en la salinidad en tres barridos, para cada tipo de bentonita. En esta segunda etapa, se observó la obtención de una dispersión de gotas de aceite, visibles a simple vista y aisladas por películas rígidas formadas por los sólidos, además de la presencia de otras fases, cuya aparición y orden se mantuvo independientemente de la concentración de sal, variable que no produjo un

cambio en la mojabilidad de las arcillas, pero sí influyó en la estabilidad y el volumen producido de cada una de las fases. Estos nuevos resultados demostraron una mayor estabilidad de la dispersión de gotas para la bentonita natural, en comparación con las arcillas sódicas.

Finalmente, se elaboraron tres nuevos barridos de formulación, manteniendo la presencia del aceite y fijando la concentración de sal. Esta vez se adicionó el surfactante catiónico, cuyo contenido se varió en valores próximos a la concentración micelar crítica.

Los sistemas resultantes mostraron las mismas fases obtenidas en los barridos sin surfactante, pero existiendo un incremento considerable en el volumen y la estabilidad de la dispersión de gotas de aceite, para todos los casos. No obstante, se repitieron algunas de las tendencias observadas, sin presentarse cambios de mojabilidad en ningún tipo de arcilla, obteniéndose una fase de dispersión de gotas más estable y voluminosa con la bentonita natural.

www.bdigital.ula.ve

Agradecimientos

Al Eterno, creador del universo, quien me brindó la vida y el ímpetu para lograr este objetivo.

A la profesora María Isabel Briceño, por aceptarme bajo su tutela en este trabajo de investigación, por su apoyo y comprensión.

Al profesor Carlos Salas, por su constante preocupación, los consejos y la orientación que continuamente me brindó todo este tiempo.

A los profesores Jesús Ontiveros y Carlos Carrillo, por la información y la experiencia que compartieron, indispensables para concretar este trabajo.

A Francia Véjar, Yajaira Araque y a todos los integrantes de los laboratorios **FIRP** y **LMMSI** de La Universidad de Los Andes, por toda la ayuda y el apoyo brindado en la realización de este trabajo.

www.bdigital.ula.ve

ÍNDICE

Portada.....	I
Resumen.....	II
Agradecimientos.....	IV
ÍNDICE.....	V
Introducción.....	1
Capítulo I: Revisión bibliográfica.....	2
I.1 Surfactantes.....	3
I.1.1 Clasificación de los surfactantes.....	4
I.1.2 Propiedades de los surfactantes en solución.....	5
I.1.3. Concentración micelar crítica.....	7
I.1.3.1 Factores que afectan la CMC.....	8
I.2 Sistemas Dispersos.....	9
I.2.1 Coloides.....	10
I.2.1.1 Clasificación de los sistemas coloidales.....	11
I.2.2 Características Estructurales.....	12
I.2.3 Fenómenos cinéticos en sistemas dispersos.....	14
I.2.3.1 Movimiento Browniano.....	14
I.2.3.2 Sedimentación.....	15
I.2.4 Fenómenos eléctricos en sistemas dispersos.....	18
I.2.4.1 Carga eléctrica interfacial.....	18
I.2.4.2 Doble capa eléctrica interfacial.....	19
I.2.5 Estabilidad de sistemas dispersos.....	23
I.2.5.1 Teoría DVLO.....	24
I.2.5.2 Mecanismos de Estabilización.....	28
I.2.5.3 Papel del surfactante.....	33
I.2.5.4 Estabilización de emulsiones por partículas sólidas.....	34
I.2.5.5 Medición de la estabilidad.....	37
I.2.6 Reología de sistemas dispersos.....	39
I.2.6.1 Viscosidad.....	39
I.2.6.1 Reología.....	39
I.2.6.1 Viscosidad de emulsiones y sistemas dispersos.....	40
I.2.7 Emulsiones: formulación de sistemas Agua–Surfactante–Aceite.....	41
I.2.7.1 HLB: balance hidrofílico-lipofílico.....	41
I.2.7.2 La temperatura de inversión de fase (PIT) de Shinoda.....	42
I.2.7.3 Teoría R de Winsor.....	43
I.2.7.4 Diferencia de afinidad del surfactante (SAD).....	45
I.2.7.5 Barridos de formulación.....	45
I.3 Arcillas Bentoníticas.....	46
I.3.1 Estructura y mineralogía.....	46
I.3.2 Clasificación industrial.....	47
I.3.3 Propiedades fisicoquímicas.....	48
I.3.4 Usos industriales de la bentonita.....	48
Capítulo II: Objetivos y justificación.....	50
II.1 Antecedentes.....	51
II.2 Objetivos.....	55
II.2.1 Objetivo general.....	55
II.2.2 Objetivos específicos.....	55

Capítulo III: Metodología experimental.....	56
III. 1 Sustancias, materiales y equipos.....	57
III.1.1 Sustancias.....	57
III.1.2 Materiales.....	57
III.1.3. Equipos.....	58
III.2 Procedimiento experimental.....	59
III.2.1 Preparación de la bentonita sódica dializada (muestra B).....	60
III.2.1.1 Tamizado.....	60
III.2.1.2 Purificación de la bentonita.....	60
III.2.1.3 Molienda y tamizado final.....	61
III.2.2 Preparación de la bentonita sódica no dializada (muestra C)...	61
III.2.3 Barridos de salinidad.....	62
III.2.3.1 Suspensiones de agua, bentonita y sal.....	62
III.2.3.2 Sistemas de agua, aceite, bentonita y sal.....	63
III.2.4 Barridos con surfactante.....	64
 Capítulo IV: Discusión de resultados y conclusiones.....	 66
IV.1 Discusión de Resultados.....	67
IV.1.1 Purificación de la bentonita (muestras tipo B y C).....	67
IV.1.2 Niveles de pH en las suspensiones.....	68
IV.1.3 Potencial zeta.....	70
IV.1.4 Estabilidad de las suspensiones.....	75
IV.1.5 Sistemas Agua-Aceite-Bentonita-Sal.....	79
IV.1.6 Sistemas Agua-Aceite-Bentonita-Surfactante.....	91
IV.2 Conclusiones.....	104
 Capítulo V: Referencias.....	 106

Introducción

Los sistemas dispersos pueden albergar varios fluidos en una misma estructura, existiendo una fase continua interrumpida por la presencia de partículas dispersas de una segunda fase. Estas pueden ser gotas líquidas, sólidos o burbujas de gas y la persistencia del sistema depende del mantenimiento de su individualidad. En este punto intervienen los agentes estabilizantes, que poseen una doble afinidad, coexistiendo entre la fase continua y la dispersa, sirviendo como enlace entre ambas.

Las dispersiones de mayor aplicación son las emulsiones, en las que se tienen dos fases líquidas conformando el sistema. Para permitir la emulsión y coexistencia de tales fases, los agentes más utilizados son los surfactantes. Sin embargo, estos pueden ser reemplazados por partículas sólidas finamente divididas, que igualmente poseen un elevado potencial estabilizante. Cuando las emulsiones son estabilizadas por el uso de sólidos coloidales se denominan suspoemulsiones.

Existen principalmente dos mecanismos de estabilización de una emulsión por parte de un sólido. El primero de ellos es la adsorción de este último en la región de la interfase, formando un recubrimiento estable que evita la unión de las gotas. Adicionalmente, ciertos sólidos como las arcillas bentoníticas, forman redes y estructuras en la fase continua, de forma que se logra el aislamiento de las gotas y mejorar la estabilidad del sistema.

Se ha demostrado que las propiedades de adsorción y de estabilización de los sólidos depende en gran parte de propiedades como la mojabilidad, tamaño y las interacciones presentes entre estos (Binks, 2002). Las emulsiones más estables se obtienen para sólidos coloidales con una mojabilidad intermedia y cierto grado de interacciones mutuas, dentro de un estado débil de floculación (Tambe y Sharma, 1994).

Para lograr estas condiciones es necesario modificar la naturaleza del sistema y del sólido. Esto se logra variando parámetros como el pH de la fase acuosa en una emulsión agua-aceite, adicionando surfactantes que puedan adsorberse en la superficie de los sólidos o agregando al sistema sales para incrementar la concentración de electrolitos. Tales variaciones pueden modificar la mojabilidad de las partículas sólidas y las interacciones que puedan existir entre estas, permitiendo la obtención de dispersiones más estables.

En el presente trabajo, se plantea dar un primer paso en el estudio de la estabilidad de suspensiones de bentonitas sódicas, evaluando el comportamiento de variables como el potencial zeta, velocidad de sedimentación y pH, ante la presencia de electrolitos. La influencia de este último factor, así como la introducción de un surfactante catiónico (cloruro de diestearil dimetil amonio), también se observará en el comportamiento de las mismas arcillas, dentro de dispersiones más complejas, con la presencia de agua y aceite. Con estos resultados, se espera mejorar la comprensión de la influencia de estos elementos en la naturaleza de la bentonita y cómo tales modificaciones pueden conducir a la producción de dispersiones estables por medio del uso de arcillas.

Capítulo I

www.bdigital.ula.ve

Revisión Bibliográfica.

2

I.1 Surfactantes

Los surfactantes son compuestos que poseen una naturaleza dual, sus moléculas están conformadas por dos estructuras. La primera de ellas es afín a sustancias polares como el agua, por lo que se denomina grupo hidrofílico. Se encuentra formado generalmente por grupos funcionales como el carboxilato, amonio, fosfato, sulfato y sulfonato, los cuales contienen heteroátomos como el O, N, P o S.

La segunda estructura, o parte apolar de la molécula, es el grupo lipofílico o hidrofóbico, dada su afinidad por sustancias apolares como los aceites. Generalmente está conformada por una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo o alquil - arilo, comprendiendo entre 12 y 20 átomos de carbono.



Figura 1: Representación esquemática de una molécula de surfactante.

De esta forma, los surfactantes son de carácter anfífilo, siendo afines tanto a solventes polares como apolares. Se caracterizan por presentar actividad interfacial o superficial, siendo compuestos tensoactivos capaces de disminuir las fuerzas de tensión en estas zonas de interfase. Algunos ejemplos de estos compuestos se presentan en la figura 2.

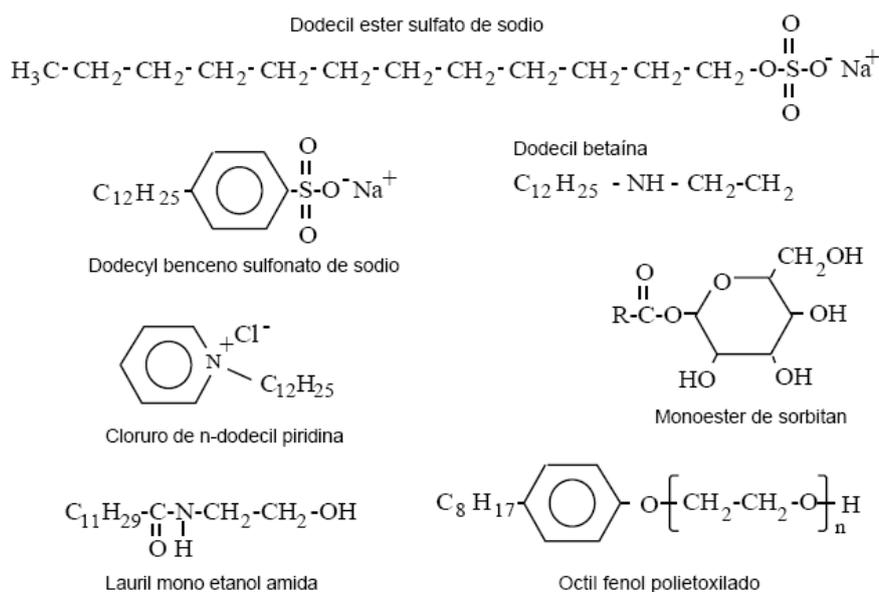


Figura 2: Ejemplos de algunos surfactantes (Salager, 2002).

I.1.1 Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes pueden clasificarse de acuerdo a varios factores, pero se prefiere diferenciarlos de acuerdo a la estructura de su molécula y la forma en que se disocian en un medio acuoso (Salager, 2002). De acuerdo a esto, existen varios grupos:

- *Surfactantes aniónicos:* en un medio acuoso se disocian para generar un anión anfífilo y un catión, el cual es usualmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. La parte polar está compuesta por grupos sulfato, sulfonato, fosfato o carboxilato, siendo el grupo lipofílico una cadena hidrocarbonada. La longitud de esta última define la afinidad del surfactante; si es muy corta, la molécula es más hidrosoluble y en caso contrario, más afín a una fase polar como un aceite.

Este tipo de surfactante es el más empleado y su producción abarca cerca de un 55 % de la producción total de surfactantes a nivel mundial. Algunos ejemplos de estos compuesto son los jabones, detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, agentes espumantes como el lauril sulfato, entre otros.

- *Surfactantes catiónicos:* en solución acuosa se disocian generando un catión anfífilo y un anión que, generalmente, es del tipo halogenuro. Este tipo de surfactantes son comúnmente moléculas con una estructura orgánica nitrogenada, tales como las sales de aminas grasas o de amonios cuaternarios.

A diferencia de los surfactantes aniónicos, la aplicación de los surfactantes catiónicos es limitada a funciones muy específicas, principalmente debido a los altos costos que conlleva su producción. Se caracterizan por poseer propiedades bactericidas y ser excelente agentes antiestáticos e hidrofobantes, debido a su capacidad de adsorción en sustratos con carga negativa. Debido a esto son muy utilizados como agentes inhibidores de corrosión, consiguiendo aplicación tanto en la industria como a nivel doméstico en productos como suavizantes o acondicionadores.

- *Surfactantes noiónicos:* se caracterizan por no disociarse en un medio acuoso, presentando una estructura polar conformada por grupos hidroxilo, amido, amino o éter. Estos pueden repetirse a lo largo de la cadena proporcionando un carácter hidrofílico al surfactante, siendo común la presencia de una cadena de poliéter de óxido de etileno. Son los de mayor importancia después de los surfactantes aniónicos.

- *Surfactantes anfóteros:* presentan propiedades tanto de los surfactante aniónicos como de los catiónicos, de forma que al disociarse en agua comprenden estructuras de carga positiva y estructuras de carga negativa. Algunos pueden ser sensibles al pH del medio, adoptando un carácter de tipo catiónico en un pH ácido o desplazándose a un comportamiento aniónico en un pH alcalino.

Algunos ejemplos de estos surfactantes son los fosfolípidos, los aminoácidos y las betaínas. Al igual que los surfactantes catiónicos, la producción de los anfóteros es muy costosa, por lo que su aplicación es reducida.

- *Surfactantes poliméricos*: son generados por asociación de estructuras polimerizadas de tipo lipofílico o hidrofílico, en forma de bloques o injertos. Su uso es indispensable en procesos donde se presentan macromoléculas naturales, como en el caso de la deshidratación de crudos, para evitar la formación de emulsiones con asfaltenos.

1.1.2 Propiedades de los surfactantes en solución

La totalidad de las propiedades que exhiben las soluciones de surfactantes tienen su origen en dos propiedades fundamentales de estas moléculas, las cuales son su capacidad de posicionarse en una interfase y de asociarse para formar estructuras organizadas o polímeros de agregación, denominados micelas (Salager, 2002).

- *Adsorción*: si una molécula de surfactante se ubica en el seno de una fase polar, su grupo hidrofílico es solvatado por las moléculas de dicha fase, lo cual es favorable para su solubilización. Sin embargo, no existe interacción entre las moléculas de la fase y el grupo apolar del surfactante, por lo que este último es repelido (efecto hidrófobo) desfavoreciendo la solubilización. De igual forma ocurre si el surfactante se encuentra en el seno de una fase apolar (como un aceite) donde se invierten los papeles, siendo la estructura apolar la única de la molécula en ser solvatada por el medio.

Como consecuencia, una molécula de surfactante presenta la tendencia natural de migrar hacia una interfase o superficie, donde puede orientar su grupo polar hacia la fase polar y su grupo lipofílico hacia la fase apolar del sistema, logrando un equilibrio. Este fenómeno se denomina adsorción, caracterizándose por ser espontáneo, dado que permite disminuir la energía libre del surfactante al satisfacer al mismo tiempo su doble afinidad (véase figura 3).

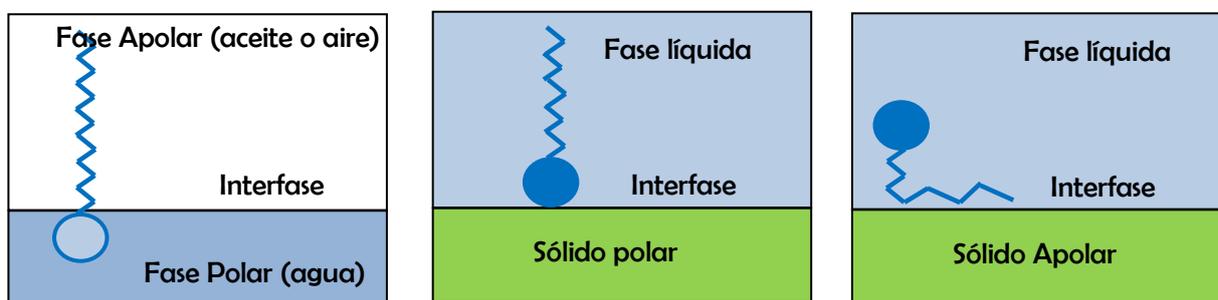


Figura 3: Adsorción de surfactantes en superficies o interfases (Salager, 2002).

La adsorción de un surfactante en una superficie gas - líquido o en una interfase líquido - líquido, genera una reducción en la tensión interfacial o superficial, favoreciendo la deformación y ruptura de la interfase y la formación de sistemas dispersos como las emulsiones o espumas, así como otros fenómenos.

Para el caso de una interfase sólido - líquido, la adsorción es impulsada por la polaridad relativa del sólido, de cuya naturaleza depende la forma en que el surfactante se posicionará en la interfase (véase figura 3). También pueden tener influencia otros fenómenos en este caso, como las atracciones de tipo electrostáticas.

- *Asociación:* cuando se tiene un sistema en el cual coexisten dos fases insolubles, una de naturaleza polar y la otra apolar, los surfactantes adicionados tienden a migrar hacia la interfase o superficie debido a su propiedad de adsorción, tal como se explicó anteriormente. Este fenómeno se produce hasta que la interfase se satura de moléculas de surfactante.

A partir de este punto, si se continúa la adición de surfactante en una de las fases, por ejemplo, la polar, las nuevas moléculas agregadas permanecen disueltas. Para disminuir su energía libre, tienden a asociarse entre si, formando estructuras donde reúnen sus grupos lipofílicos y exponen al medio externo sus partes polares, evitando el efecto hidrófobo.

Tales estructuras son conocidas como micelas y generalmente son de forma esférica, pudiendo presentarse también en forma cilíndrica. Si el surfactante es adicionado en la fase apolar, en cambio, se forman las micelas inversas, en las cuales las moléculas se orientan sustrayendo su parte polar del medio y exponiendo sus grupos lipofílicos a este último.

La concentración de surfactante a partir de la cual se inicia la formación de micelas en el sistema se denomina concentración micelar crítica, abreviada como CMC. En este valor de concentración, las fuerzas que favorecen la formación de micelas (como el efecto hidrófobo) dominan sobre las fuerzas que se oponen a este efecto, como la repulsión entre los grupos polares (Salager, 2002).

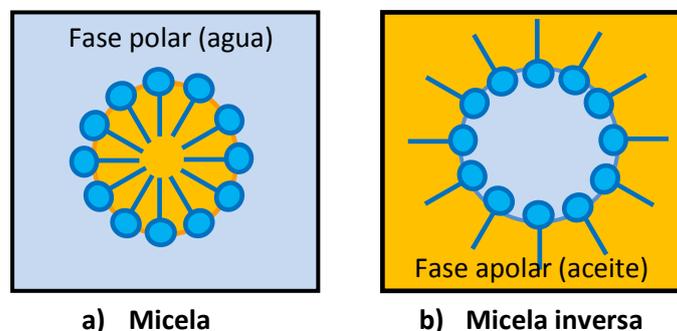


Figura 4: Tipos de micela (Salager, 2002).

Una de las propiedades más importantes de las soluciones micelares es su capacidad de solubilización. Las micelas son capaces de solubilizar cantidades considerables de aceites en su interior o sustancias polares dentro de una fase apolar (en el caso de una micela inversa)

Otra de las estructuras, producto de la asociación de surfactantes, son los cristales líquidos. Estas son asociaciones no estequiométricas de moléculas que presentan simultáneamente propiedades de un sólido y un líquido (Salager, 2002). En un cristal líquido lamelar, por ejemplo, se presentan bicapas formadas por moléculas de surfactante con sus grupos lipofílicos en el interior de la estructura y los grupos polares en la parte exterior. Un aceite puede ser retenido en el interior de la bicapa, mientras que una solución acuosa se ubica entre dos bicapas consecutivas, entre los grupos polares. Una estructura análoga son los cristales líquidos hexagonales, en los cuales se presentan micelas cilíndricas en lugar de bicapas de surfactante (véase figura 5).

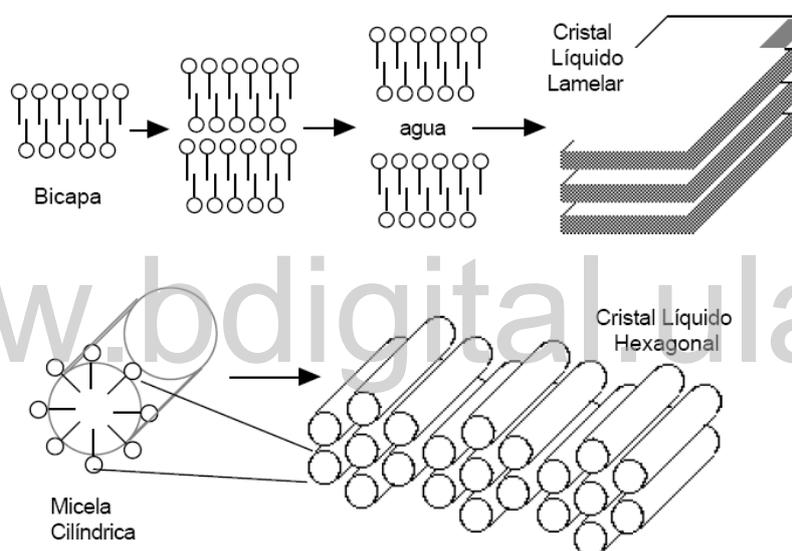


Figura 5: Dos tipos de Cristales líquidos (Salager, 2002).

1.1.3. Concentración micelar crítica

Tal como se mencionó anteriormente, a partir de la CMC las moléculas de surfactantes agregadas a una solución se asocian para formar micelas. Como consecuencia de este comportamiento, las propiedades del sistema presentan cambios drásticos una vez alcanzado este valor de concentración.

Un ejemplo de ello es la tensión superficial, referente a la fuerza o tendencia inherente de todo líquido a disminuir su superficie. Dicha propiedad tiende a decrecer continuamente al aumentar la concentración de surfactante, debido a las propiedades de adsorción de estos últimos. No obstante, después de la CMC, las moléculas de surfactante detienen su migración a la superficie del líquido para formar micelas, por lo

que la tensión superficial permanece prácticamente constante después de este punto, a pesar de que la concentración se continúe incrementando.

Otras propiedades de las soluciones de surfactantes presentan cambios notables a partir de la CMC, como el caso de la conductividad eléctrica (surfactantes iónicos) y la presión osmótica o el descenso crioscópico (descenso en el punto de congelación). En general, las propiedades termodinámicas de estas soluciones presentan el mismo comportamiento que las de una solución con un soluto de gran dimensión molecular, pero a partir de la CMC se observan comportamientos fuertemente no ideales y una actividad casi constante (Salager, 1993). Gracias a esto, es posible identificar la concentración micelar crítica registrando las propiedades de la solución respecto a la concentración de surfactante.

1.1.3.1 Factores que afectan la CMC

- *Competencia entre interacciones:* en el proceso de formación de una micela existen varios factores favorables y desfavorables. En una solución acuosa, el tamaño y la naturaleza del grupo lipofílico del surfactante definen la magnitud de la fuerza hidrófoba; mientras más importante sea el grupo apolar, más acentuada es la repulsión del medio hacia este y en consecuencia se acelera la formación de micelas, disminuyendo la CMC.

Por otro lado, también existe la influencia del grupo hidrofílico. Si este es más polar, las interacciones de la molécula del surfactante con el agua aumentan, siendo más eficiente la solvatación de dicho grupo hidrofílico y la solubilización de la molécula, por lo que disminuye la tendencia hacia la formación de micelas y en consecuencia, se incrementa la CMC. Adicionalmente, se deben considerar las interacciones electrostáticas, particularmente entre los grupos polares del surfactante; si la repulsión entre estos es acentuada, las moléculas no pueden acercarse entre sí, desfavoreciendo la formación de micelas e incrementando la CMC.

- *Ambiente fisicoquímico:* en este aspecto se considera la influencia de otros compuestos en solución como los electrolitos y los alcoholes. Cuando se tiene surfactantes iónicos y electrolitos en solución, se incrementa la concentración de iones alrededor de los grupos hidrofílicos. Esto produce un efecto de pantalla, disminuyendo las repulsiones electrostáticas con los grupos polares de moléculas de surfactantes vecinas, permitiendo su acercamiento y facilitando la formación de micelas (Salager, 1993).

Los alcoholes, por su parte, ejercen una influencia que depende de sus propiedades, como su peso molecular, ramificaciones de la molécula, el tipo de alcohol y sus propiedades como cosurfactante. No obstante, de manera general, todos los alcoholes tienden a disminuir la CMC.

Por ejemplo, para las sales de sodio de ácidos grasos lineales, en presencia de alcoholes primarios a concentraciones bajas, la CMC disminuye en una relación lineal

respecto a la concentración de alcohol, siendo el descenso más acentuado a medida que el alcohol presenta un mayor número de carbonos y se hace más lipofílico (Shinoda, 1954).

- *Estructura del surfactante:* la naturaleza de los grupos apolar y polar del surfactante tiene una influencia importante. Particularmente se observa que la CMC disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono presente en el grupo lipofílico, mientras que aumenta con la ramificación de este. Por otro lado, los surfactantes de tipo iónico presentan generalmente una CMC mayor que la de los surfactantes no iónicos, principalmente debido a que la repulsión entre los grupos hidrofílicos de estos últimos es menor en comparación.

- *Temperatura:* se ha observado que para el caso de soluciones de agua- alcohol, la CMC de un surfactante decrece inicialmente hasta alcanzar un mínimo, para luego presentar un comportamiento creciente (Singh y col., 1979). Un comportamiento análogo es presentado por los surfactantes no iónicos (Crook, 1963).

Esta tendencia se explica debido a que el incremento de temperatura disminuye la hidratación del grupo hidrofílico, hecho que favorece la micelización y provoca una disminución de la CMC. Por otro lado, un incremento de la temperatura también causa un incremento de la desorganización de las moléculas de agua alrededor del grupo lipofílico, por lo que se disminuye el efecto hidrófobo y la solubilización de la molécula de surfactante, aumentando la CMC (Salager, 1993). A medida que aumenta la temperatura, este segundo efecto puede predominar sobre el primero, causando el comportamiento anteriormente descrito.

I.2 Sistemas Dispersos

Los sistemas dispersos son aquellos donde coexisten dos o más fases inmiscibles entre sí, las cuales, generalmente, sólo pueden diferenciarse a nivel microscópico, conformando una mezcla homogénea a simple vista. En estos sistemas se presenta una fase continua, en cuyo interior existe una segunda fase en forma fragmentada, en partículas separadas, por lo que recibe el nombre de fase dispersa.

Dependiendo del estado de las fases que conforman el sistema disperso, este se clasifica en diferentes grupos, los cuales pueden observarse en la siguiente tabla (Salager, 2002).

Tabla 1: Clasificación de los sistemas dispersos.

Denominación	Descripción
Humo	Dispersión de sólido en gas.
Niebla	Dispersión de líquido en gas.
Espuma	Dispersión de gas en líquido o sólido.
Emulsión	Dispersión de líquido en líquido.
Suspensión	Dispersión de sólido en líquido.

Adicionalmente, se encuentran las Dispersiones polifásicas, término empleado para identificar aquellos sistemas donde existen más de dos fases. En estos casos pueden ocurrir diversas situaciones complejas, como la presencia de múltiples fases dispersas en un medio continuo o la existencia de dos fases continuas y una o más fases dispersas. Un ejemplo común es una gota de aceite suspendida en una superficie aire - agua. Existen casos más complejos como las emulsiones múltiples, donde la fase dispersa es en si otra emulsión, observándose gotas pequeñas dispersadas dentro de gotas más grandes, dispersadas a su vez en otra fase líquida.

Una de las propiedades más importantes de una dispersión es el tamaño de partícula que posee la fase dispersa, la cual define, hasta cierto punto, el área de interfase o superficie de contacto que existe entre las fases en el sistema; mientras más pequeña son las partículas, mayor es el área de interfase y en consecuencia, mayor la importancia de los fenómenos interfaciales.

No obstante, la gran mayoría de los sistemas dispersos se caracterizan por ser termodinámicamente inestables, por lo que las diferentes fases que lo conforman tienden a separarse inevitablemente con el tiempo, a fin de disminuir la superficie de contacto y con ella, la energía libre del sistema. Sin embargo, este proceso de separación puede ocurrir de forma lenta o rápida, dependiendo de las propiedades y la formulación del sistema; lo cual define su estabilidad. Así, existen dispersiones cuyas fases constituyentes pueden separarse en segundos, días, meses o años.

En la industria pueden citarse numerosos ejemplos de sistemas dispersos, los cuales son utilizados gracias a la amplia gama de propiedades que pueden presentar. Se encuentran alimentos como la leche, salsas, vinagretas, cremas, productos de limpieza como jabones, detergentes, pastas dentales, ungüentos y otros productos como pinturas, tintas y barnices. Dentro de la industria química se presentan sistemas dispersos en operaciones de separación como la lixiviación, flotación de minerales y la extracción líquido - líquido. Otros ejemplos son el transporte emulsionado de crudos y asfaltos, los cuales se mezclan con agua para producir sistemas más fluidos, o los lodos de perforación usados en la industria petrolera.

1.2.1 Coloides

Los coloides pueden definirse de manera general como dispersiones que cumplen primordialmente con las siguientes características (Salager, 1994):

- Las partículas son demasiado grandes para que el coloide se comporte como una solución molecular.
- Las partículas son demasiado pequeñas para que el coloide se separe rápida y permanentemente en el campo de la gravedad natural.

De esta forma, los coloides poseen un diámetro de partícula entre 10^{-09} y 10^{-06} m (10Å - 1µm). Dado los pequeños tamaños de partícula, estas sólo pueden ser observadas por medio de fenómenos de difusión de luz, tales como el efecto Tyndall. Adicionalmente, el movimiento Browniano ejerce una influencia importante, siendo uno de los factores principales que evitan la sedimentación de las partículas por gravedad.

Otra de las propiedades principales de un coloide es su superficie, la cual puede alcanzar valores elevados, por el orden de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Debido a esto, las partículas dispersas interactúan por medio de esta superficie y los fenómenos interfaciales son prioritarios, determinando directamente las propiedades del sistema, tales como la estabilidad y viscosidad, entre otras.

1.2.1.1 Clasificación de los sistemas coloidales

Los coloides suelen agruparse de forma general en dos grupos principales, los coloides liofílicos y los coloides liofóbicos.

- *Coloides liofílicos*: en este tipo de sistemas las partículas dispersas presentan cierta afinidad por la fase continua o solvente, pudiéndose afirmar que son solubles en este. Así, estos coloides son termodinámicamente estables. Su diferencia principal con una solución ordinaria radica en el tamaño de las partículas.

Existen dos clases de coloides liofílicos. La primera está conformada por soluciones de macromoléculas como, por ejemplo, los polímeros naturales, o biopolímeros como los polisacáridos y proteínas, polímeros naturales modificados, como la carboximetilcelulosa, o polímeros sintéticos.

La segunda clase de sistemas liofílicos comprenden las soluciones de moléculas capaces de asociarse por medio de enlaces físicos de tipo van der Waals para formar agregados y microestructuras en solución. Tal es el caso de moléculas como los jabones y surfactantes, los cuales, debido a su naturaleza anfifila, forman estructuras como las micelas a partir de cierta concentración. Por esta razón, estos tipos de sistemas se denominan coloides de asociación (Salager, 1994).

- *Coloides liofóbicos*: en este tipo de coloides las partículas no poseen una afinidad por la fase continua, o en caso de existir, es muy poca, siendo sistemas termodinámicamente inestables. A diferencia de los coloides liofílicos, en estas dispersiones si se cuentan con interfases definidas entre las fases inmiscibles en contacto y la estabilidad del sistema dependerá de los fenómenos que tengan lugar en estas interfases, que definirán el tipo de interacción entre las partículas.

Este último factor fue explicado simultáneamente en la Unión Soviética por Derjaguin y Landau y en Holanda por Verwey y Overbeek, cuyas hipótesis dieron origen a la teoría DLVO, la cual es usada en conjunto con la teoría de colisión de von Smoluchowski para explicar las diferentes fuerzas que tienen origen entre las partículas coloidales y la estabilidad de estos sistemas (Salager, 1994).

Otras clasificaciones se han propuesto para los sistemas coloidales. De acuerdo al tamaño de partícula, se pueden definir varios grupos, los cuales se mencionan a continuación:

Tabla 2: Clasificación de los sistemas coloidales por el tamaño de partícula (Torral, 1973).

Longitud mayor (μm) (lado para cubos y diámetro para esferas)	Tipo de Suspensión.
$10^{04} - 10^{02}$	Suspensiones gruesas
10 - 1	Suspensiones Ordinarias
$10^{-01} - 10^{-03}$	Suspensiones coloidales típicas
10^{-04}	Soluciones verdaderas

I.2.2 Características Estructurales

- *Forma de la partícula:* es de gran importancia dado que influye directamente en el comportamiento de las partículas en una dispersión. Generalmente estas últimas pueden presentarse en formas complejas, por lo que la definición de este factor suele ser de forma aproximada.

El modelo más sencillo lo constituye la esfera, cuyas propiedades pueden caracterizarse por medio de su radio. Suele ser la forma adoptada por las partículas de fases fluidas o menos rígidas, como las gotas de líquido dispersas en una neblina o emulsión. No obstante, también existen otros modelos alejados de la forma esférica, como el caso de los elipsoides de revolución, que pueden ser oblatos (como los discos) o prolatos (como el cigarro puro).

Si la partícula es muy aplanada, adopta una forma de disco, como ocurre en las suspensiones de arcillas y óxido férrico. También pueden presentarse partículas alargadas, en forma de barra, o alargadas y planas, adoptando forma de tablillas. También se presentan en forma de filamentos, los cuales pueden ser ramificados, como ocurre en el caso de polímeros de alto peso molecular. Algunas de estas formas se pueden visualizar en la siguiente figura:

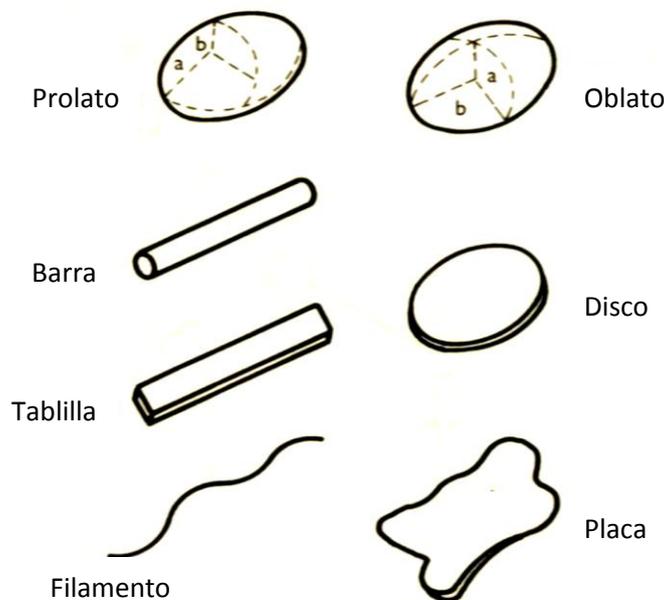


Figura 6: Modelos esquemáticos para partículas no esféricas (Toral, 1973).

- *Dimensiones y masa:* la forma de las partículas se define describiendo su forma y masa. Si se conoce la forma, las dimensiones se pueden especificar empleando unidades como micras (μ , 10^{-06} m), nanómetros (nm, 10^{-09} m) o Ámstrong (Å , 10^{-10} m). La masa, por otra parte, depende de factores como la densidad media de las partículas, su forma y dimensiones.

- *Sistemas monodispersos, paucidispersos y polidispersos:* un sistema monodisperso es aquel donde todas sus partículas presentan un mismo tamaño y un peso molecular definido. Sin embargo, estos tipos de dispersiones son poco comunes en la práctica; la mayoría de los sistemas presentan diferentes partículas con variedad de tamaños. En estos casos se realizan estudios estadísticos; la dispersión se divide en varios grupos conformados por partículas uniformes, lo que equivale a dividirlo en varios grupos monodispersos. Si el número resultante de estos grupos es escaso, entonces el sistema se clasifica como paucidisperso, mientras que si el número resulta elevado, se tiene un sistema polidisperso.

A fin de estudiar adecuadamente los sistemas, se emplean medidas promedio de las partículas. Para el caso del tamaño, se determinan varios valores de acuerdo al tipo de estudio a realizar, uno de los cuales es el diámetro medio de volumen o de masa. Este último expresa el tamaño de la gota o partícula en función del volumen o masa de fase dispersada; se define como el tamaño por debajo del cual el 50% del volumen dispersado se encuentra en partículas de menor tamaño y el 50 % restante en partículas de mayor tamaño que dicho valor medio.

Análogamente, se encuentra el diámetro numérico medio, similar al anterior, pero que expresa la relación entre el tamaño y el número de partículas de fase dispersa.

Así, este parámetro es el diámetro límite en el cual la mitad de las partículas son de menor tamaño que dicha media y la otra mitad presenta diámetros mayores.

Finalmente se encuentra el diámetro de Sauter, que permite evaluar el grado de dispersión respecto al área total de interfase en el sistema. Este parámetro se calcula como el diámetro de una partícula que presenta una relación de área superficial a volumen igual al área total de la dispersión entre el volumen total de fase dispersa.

- *Flexibilidad:* se pueden considerar las partículas esféricas o elipsoides como rígidas, no obstante, las partículas en forma de filamentos largos, como en el caso de moléculas de polímeros, presentan cierta flexibilidad, dada la posibilidad de rotación alrededor de enlaces de tipo carbono a carbono. En consecuencia, estas moléculas, al encontrarse en disolución, muestran cambios continuos de forma por la influencia de las diversas fuerzas a las que están sujetas. Por ello es necesario considerar modelos diferentes a los de una varilla rígida.

I.2.3 Fenómenos cinéticos en sistemas dispersos

El movimiento de las partículas en un fluido puede ser motivado por varios factores, como los efectos térmicos, responsables de fenómenos como el movimiento Browniano, difusión y ósmosis, o la influencia de campos gravitatorios o centrífugos, que impulsan la sedimentación de partículas sólidas en una suspensión. Igualmente se debe contar con la influencia de los efectos eléctricos; el movimiento de partículas cargadas en un medio polar por efectos de repulsión o atracción con otras partículas cargadas o iones presentes en el medio.

I.2.3.1 Movimiento Browniano

El movimiento Browniano es el desplazamiento continuo, irregular y de naturaleza aleatoria que presenta una partícula muy pequeña inmersa en un fluido. El fenómeno debe su nombre al botánico inglés Robert Brown, quien realizó la primera investigación detallada al respecto en 1828, tras observar este movimiento en partículas de polen sumergidas en agua.



Figura 7: Trayectoria irregular que sigue una partícula Browniana (Braun, 1995).

El movimiento Browniano no tuvo una explicación clara hasta 1905, año en que Einstein presentó un trabajo de investigación apoyado en la hipótesis atómica y la teoría cinética de la materia (ambas no completamente aceptadas para entonces).

Maxwell demostró, algunos años antes, que las partículas constituyentes de un fluido se mueven continuamente, cada una con diferentes velocidades y en todas las posibles direcciones, de forma que se presenta una distribución de velocidades. Dicha distribución depende de la temperatura del fluido, la masa de los átomos y otras propiedades. Einstein demostró que una partícula suspendida en un fluido puede entonces sufrir una cantidad de colisiones que puede alcanzar el orden de 10^{20} choques por segundo, siendo altamente improbable que dos partículas de fluido choquen en sentidos diametralmente opuestos con el mismo valor de velocidad, cancelado su efecto sobre la partícula suspendida (Braun, 1995).

De esta forma, a pesar que el aporte de energía debida a una colisión es muy pequeño, el número extraordinariamente elevado de choques proporciona un efecto neto apreciable, capaz de modificar la velocidad y la dirección de desplazamiento de la partícula suspendida en una cantidad finita. Estos cambios son impredecibles, dado que es imposible definir el efecto individual de cada colisión y además, estas ocurren continuamente, por lo que los cambios en la velocidad y dirección de la partícula Browniana también son de naturaleza continua.

La teoría de Einstein permitió, entonces, ver la conexión entre los fenómenos microscópicos, el movimiento Browniano y el fenómeno de difusión, que pueden observarse a escala macroscópica en presencia de un gradiente de concentración.

I.2.3.2 Sedimentación

La sedimentación puede definirse como el proceso de deposición y separación de las partículas presentes en una dispersión por efecto de un campo gravitatorio. La principal fuerza impulsora de este proceso es la gravedad; las partículas en un sistema disperso descienden impulsadas por su propio peso y por la diferencia de densidad respecto al medio o fase continua.

Existen dos tipos principales de sedimentación:

- *Sedimentación libre*: se caracteriza por la ausencia de interacciones significativas entre las partículas que sedimentan. Este tipo de proceso se presenta, generalmente, cuando el contenido de fase dispersa no es muy elevado, por lo que cada partícula puede desplazarse libremente en el sistema.

La velocidad terminal de sedimentación se obtiene realizando un balance de fuerzas sobre la partícula que sedimenta. Se toman en consideración el peso, como el producto entre la masa de la partícula y la aceleración del campo gravitatorio, así como la

flotación o fuerza de empuje, proporcional al volumen de fluido desplazado por la partícula, y la fuerza de fricción entre la partícula y el medio, proporcional a la cantidad de movimiento. Para el caso de una partícula sólida y esférica:

$$\text{Peso} = \text{Flotación} + \text{Fricción} \quad (1)$$

$$\text{Peso} = m_p * g = \rho_p * \left(\frac{\pi * D_p^3}{6} \right) * g \quad (2)$$

$$\text{Flotación} = m_f * g = \rho_f * \left(\frac{\pi * D_p^3}{6} \right) * g \quad (3)$$

$$\text{Fricción} = C_D * \frac{V_p^2}{2} * \rho_f * A = C_D * \frac{V_p^2}{2} * \rho_f * \frac{\pi * D_p^2}{4} \quad (4)$$

donde ρ_p es la densidad de la partícula, ρ_f la densidad del fluido, g la aceleración gravitatoria, D_p el diámetro de la partícula, A el área transversal proyectada por esta y C_D es el coeficiente de arrastre. Este último factor depende del tipo de fluido y la forma de la partícula. Para esferas desplazándose en fluidos Newtonianos, se han propuesto varias correlaciones empíricas, aplicables para cualquier régimen de flujo, siendo más empleadas las expresiones presentadas por Dallavalle en 1948 y Khan y Richardson en 1987 (Darby, 1996).

$$\text{Correlación de Dallavalle: } C_D = \left(0,632 + \frac{4,8}{\sqrt{\text{Re}}} \right)^2 \quad (5)$$

$$\text{Correlación de Khan y Richardson: } C_D = \left(\frac{2,25}{\text{Re}^{0,31}} + 0,358 * \text{Re}^{0,06} \right)^2 \quad (6)$$

siendo Re el número adimensional de Reynolds, definido como:

$$\text{Re} = \frac{\rho_f * D_p * V_p}{\mu_f} \quad (7)$$

Acoplando estas expresiones y despejando la velocidad de desplazamiento de la partícula (V_p) se obtiene la siguiente expresión:

$$V_p^2 = \frac{4 * g * D_p}{3 * C_D} * \left(\frac{\rho_p}{\rho_f} - 1 \right) \quad (8)$$

Esta igualdad puede simplificarse para el caso de un régimen de flujo reptante, condición donde el número de Reynolds es menor a la unidad y el coeficiente de arrastre se iguala a la relación $24/\text{Re}$. Considerando estos cambios se obtiene la Ley de Stokes:

$$V_p = \frac{D_p^2 * g * (\rho_p - \rho_f)}{18 * \mu_f} \quad (9)$$

Del análisis de esta última ecuación se pueden deducir varios aspectos del proceso de sedimentación. Primeramente, este se acelera a medida que la diferencia entre la densidad de la partícula y el fluido se hace mayor ($\rho_s - \rho_f$). Igualmente, la velocidad de sedimentación es mayor para partículas más grandes (proporcionalidad con D_p^2) y cuando el sistema está sometido a un campo gravitatorio mayor, hecho que se logra por medio de dispositivos como una centrífuga. Por otro lado, si la fase continua es muy viscosa, la velocidad de sedimentación decrece.

Por medio de la ley de Stokes o la ecuación 8, en conjunto con las correlaciones empíricas para los coeficientes de arrastre (ecuaciones 5 y 6) puede estimarse el tiempo de sedimentación para una suspensión, tomando en cuenta el diámetro de las partículas más pequeñas. Cabe destacar que estas expresiones son válidas para suspensiones con partículas esféricas y rígidas. En el caso de otros sistemas, como las emulsiones o espumas, deben considerarse los efectos de la viscosidad de la fase dispersa, así como la posibilidad de deformación de las partículas, el contenido de fase discontinua, entre otros factores.

- *Sedimentación impedida:* en este tipo de sedimentación existen fuertes interacciones entre las partículas, por lo que suele darse en dispersiones con un alto contenido de fase discontinua. Sin embargo, también puede presentarse en sistemas poco concentrados, donde existen fuertes interacciones fisicoquímicas entre las partículas (por fuerzas de tipo van der Waals o electroestáticas).

El comportamiento del proceso depende en gran medida de la distribución de tamaños y la relación entre el número de partículas grandes y pequeñas. Si existe una cantidad cercana de ambas (en una relación menor de 6 a 1), puede ocurrir que la sedimentación de las partículas grandes sea impedida por las pequeñas, siendo estas últimas arrastradas por las primeras. Si la relación es mayor, entonces las partículas pequeñas forman, junto a la fase continua, una pseudo fase a través de la cual sedimentan las partículas grandes con poca dificultad.

1.2.3.3 Ósmosis

La ósmosis es un fenómeno que se presenta entre dos disoluciones de diferente concentración, separadas por una membrana semipermeable, la cual permite el paso del solvente, mas no del soluto. En este tipo de sistema, se observa que el disolvente migra desde la disolución más diluida hacia la más concentrada, hasta que se logran igualar las concentraciones y los potenciales químicos, como consecuencia. Para ello se produce una difusión del solvente a través de la membrana, la cual se puede evitar ejerciendo una contrapresión del lado de la disolución más concentrada. Esta contrapresión se denomina presión osmótica.

I.2.4 Fenómenos eléctricos en sistemas dispersos

I.2.4.1 Carga eléctrica interfacial

La presencia de carga eléctrica en una superficie o una interfase puede ser causada por diversos factores, como la presencia de grupos químicos capaces de disociarse para generar iones o por presencia de electrolitos en una solución, entre otras causas.

En general, se puede afirmar que en la superficie de un sólido o en una interfase líquido - líquido se presenta un exceso de carga por unidad de área, existiendo un exceso igual, pero de signo contrario, en la fase acuosa presente en la proximidad de la interfase. Estas distribuciones de carga dan origen a la doble carga interfacial (Salager, 1998).

- *Superficies polares:* muchos sólidos contienen varios grupos funcionales que, en contacto con el agua, pueden sufrir una reacción de disociación, generando iones en solución, mientras que sus contraiones quedan fijos en la superficie. Igualmente, esta última puede contener sitios de carga positiva o negativa, originados por el rompimiento de enlaces. Tal es el caso de la sílice, que al contacto con el agua sufre una reacción de hidroxilación.

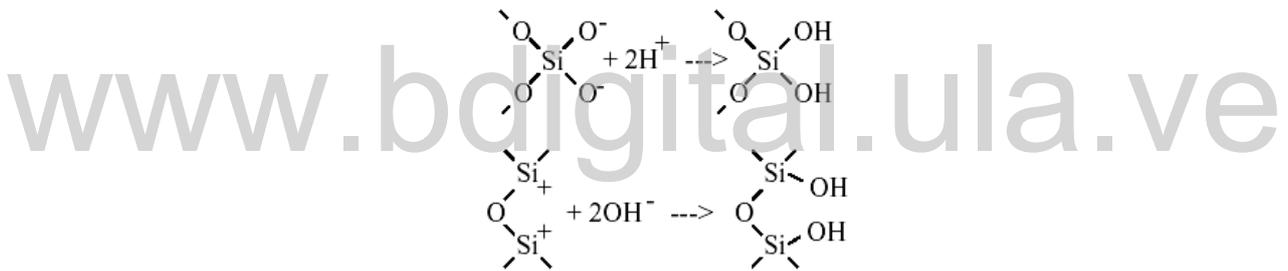


Figura 8: Hidroxilación de la sílice (Salager, 1998).

En este caso, el pH del medio juega un papel importante; en contacto con una solución alcalina, la sílice hidroxilada libera protones, produciendo en su superficie una carga negativa. Por el contrario, en presencia de un medio ácido, la sílice es estable en su forma no disociada.

En este sentido, se define la densidad de carga (σ_0) como la carga eléctrica por unidad de superficie, debida a la adsorción relativa de iones H⁺ y OH⁻.

$$\sigma_0 = e^* (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (10)$$

Donde e es la carga eléctrica elemental y Γ se refiere a las concentraciones adsorbidas (moléculas por unidad de área). El pH para el cual estas concentraciones son iguales se denomina punto de carga cero; dado que, como lo indica su nombre, no existe una carga neta al presentarse un igual número de iones positivos y negativos.

Otro concepto importante es el punto isoelectrico, definido como el pH en el cual la movilidad electroforética de las partículas sólidas es igual a cero (Salager, 1998). La movilidad electroforética es la velocidad de migración de una partícula cargada por unidad de campo eléctrico, siendo dependiente de factores como el tamaño de la partícula o ión, su carga y la viscosidad del medio. Comúnmente, tanto el punto de carga cero como el punto isoelectrico son muy cercanos.

- *Carga producida por iones en una interfase líquido - líquido:* en sistemas como las emulsiones pueden existir, en la fase acuosa, especies químicas como los surfactantes iónicos, que al disociarse producen cationes o aniones anfífilos que se adsorben en la interfase, dotándola de carga. También pueden existir otros tipos de iones inorgánicos capaces de migrar hacia la interfase.

La hidratación puede ocasionar una adsorción selectiva; los iones hidratados son más voluminosos, por lo que permanecen más distanciados de la interfase. Tal es el caso de los cationes, mientras que los aniones, que presentan menor tendencia a hidratarse, se adsorben en mayor grado.

Por otra parte, existen compuestos susceptibles de ionizarse en la interfase, como los ácidos carboxílicos, que pueden estar presentes en la fase apolar, la cual puede ser un aceite vegetal o un crudo. En este caso, el grupo carboxilato permanece en la interfase y el protón pasa a la fase acuosa (Salager, 1998).

- *Cargas producidas por otros fenómenos:* efectos como la fricción en ausencia de electrolitos y de ionización, pueden provocar la electrificación de la interfase. Este fenómeno depende de factores como la agitación mecánica y térmica.

Igualmente, puede darse la presencia de moléculas dipolares en el sistema, capaces de modificar el ambiente eléctrico en la interfase y la distribución iónica en el medio acuoso. Por otro lado, la fase con una mayor constante dieléctrica presenta la tendencia de cargarse positivamente, como lo indica la regla empírica de Cohn. De esta forma, el agua, con una constante dieléctrica elevada, se carga positivamente, mientras que las fases apolares como los aceites, por lo general, se cargan negativamente (Salager, 1998).

1.2.4.2 Doble capa eléctrica interfacial

Cuando se presenta una partícula cargada en un sistema disperso o un coloide, los iones de los alrededores, que poseen una carga opuesta, son atraídos y forman una capa rígida en la superficie de la partícula. Esta capa de contraiones se denomina capa de Stern.

Otros contraiones adicionales son atraídos por la carga opuesta de la partícula; sin embargo, simultáneamente son repelidos por los iones ya presentes en la capa de Stern y por otros iones de igual carga que también son atraídos por la partícula. De esta forma, se establece un equilibrio dinámico que resulta en la formación de una capa difusa

de contraiones. La concentración de estos últimos es elevada en la superficie de la partícula, disminuyendo a medida que se incrementa la distancia desde esta.

Por otro lado, en la capa difusa se presenta un déficit de iones con una carga del mismo tipo de la partícula, denominados co-iones. Estos son atraídos por la concentración de contraiones y al mismo tiempo son repelidos por la carga de la partícula, de forma que su concentración se incrementa gradualmente a medida que aumenta la distancia desde la interfase o superficie, hasta el punto en que las fuerzas de atracción con los contraiones de la capa difusa y las fuerzas de repulsión con la partícula se equilibran.

Así, queda formada una capa de iones alrededor de la partícula, que puede describirse como una atmósfera cargada que la rodea por completo. Los iones presentes en la capa de Stern, junto aquellos contenidos en la capa difusa, constituyen la doble capa eléctrica.

Este fenómeno puede visualizarse en la figura 9, donde se presenta, en la parte derecha, la distribución de iones negativos y positivos alrededor de una partícula coloidal cargada negativamente, mientras que en el sector izquierdo se representa el cambio en la densidad de carga. Esta última no es más que la diferencia entre la concentración de iones positivos y negativos, teniendo un valor máximo cerca de la partícula, disminuyendo gradualmente hasta cero a medida que aumenta la distancia desde esta y las concentraciones de ambos iones se igualan.

www.bdigital.ula.ve

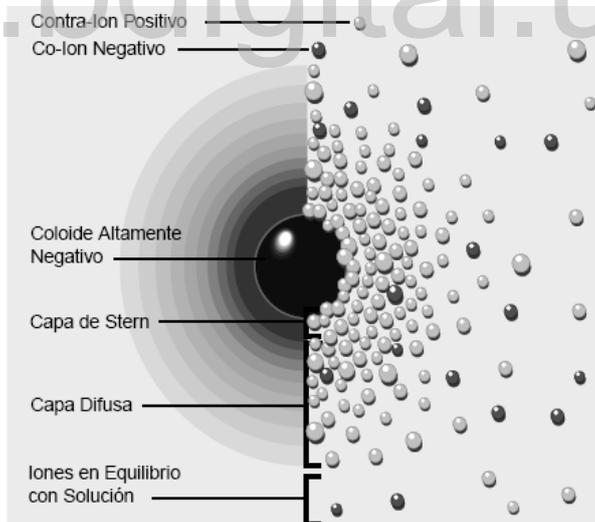


Figura 9: Doble capa eléctrica (Zeta-Meter, 1997).

En la práctica no es posible cuantificar la carga de una partícula coloidal individual, sin embargo, es posible medir la diferencia de potencial en función de la distancia desde su superficie, la cual es ocasionada por la variación en la densidad de carga.

Existen varios modelos matemáticos que describen el comportamiento del potencial en función de la distancia desde la superficie. Uno de los más simples es el modelo de Gouy - Chapman, que presenta la siguiente forma (Salager, 1998):

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) \quad (11)$$

siendo Ψ el potencial eléctrico, x la distancia en la fase líquida (capa difusa) desde la partícula o interfase cargada, Ψ_0 el potencial en la superficie (para una distancia de $x = 0$) y λ es la longitud de DEBYE - HÜCKEL, la cual se define por la siguiente expresión:

$$\lambda^2 = \frac{R \cdot T \cdot \epsilon}{F^2 \cdot \sum C_{i\infty} \cdot Z_i^2} \quad (12)$$

Esta se simplifica, para el caso de iones monovalentes, como sigue:

$$\lambda^2 = \frac{R \cdot T \cdot \epsilon}{2 \cdot F^2 \cdot C_\infty} \quad (13)$$

donde R es la constante universal de los gases, F la constante de Faraday, T la temperatura del sistema y $C_{i\infty}$ es la concentración, en el seno del líquido, de los iones "i", de valencia Z_i (con signo negativo o positivo, según sea el caso). Por otro lado, ϵ es la permitividad eléctrica del medio, la cual es una constante que permite determinar la tendencia de este último a polarizarse en presencia de un campo eléctrico, a fin de anular el efecto de este en su interior.

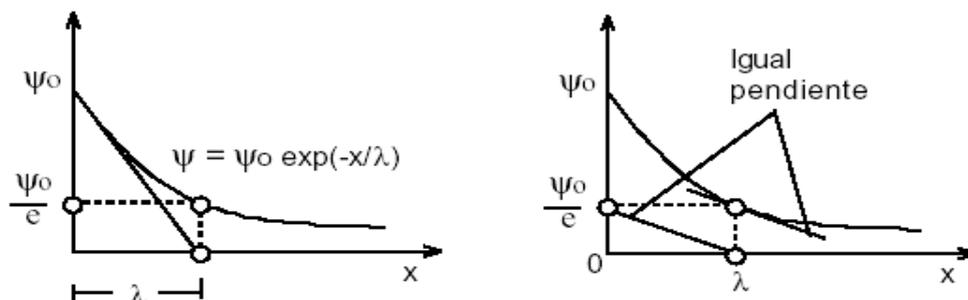


Figura 10: Potencial en la capa difusa de acuerdo al modelo de Gouy - Chapman (Salager, 1998).

Dado que el potencial disminuye de forma exponencial (ecuación 11), este se acerca a cero de forma asintótica, no existiendo realmente un límite claro que permita definir el espesor de la capa difusa. No obstante, λ indica el gradiente de variación del potencial (véase figura 10) por lo que es representativo de este espesor.

En este sentido, un análisis de las expresiones 12 y 13 permite deducir ciertas características de la capa difusa. Primeramente, esta aumenta con la permitividad del

medio y la temperatura del sistema, aunque un incremento de esta última variable se ve limitado entre los puntos de congelación y ebullición de la fase continua (siendo de 0 °C y 100 °C en el caso del agua). Por otra parte, un incremento en la concentración de iones en el medio provoca una reducción de la capa difusa, al igual que la presencia de iones de mayor carga (Z_i) (Salager, 1998).

Se han propuesto otros modelos más precisos para describir el comportamiento de potencial en la doble capa eléctrica. Entre estos se encuentran las modificaciones introducidas al modelo de Gouy - Chapman por Stern, quien sugirió la presencia de una capa de iones adsorbidos con un espesor de x_1 , teniendo una magnitud de algunos diámetros moleculares, entre 1 Å y 5 Å.

En la mayoría de los casos, el espesor de la capa difusa es muy superior al de la capa fija de Stern, pero el cambio de potencial que puede ocurrir en esta última puede ser significativo. De esta forma, se obtiene una expresión similar a la de Gouy - Chapman, pero con un potencial Ψ_1 limitante entre la capa de iones adsorbida y la capa difusa.

$$\psi = \psi_1 * \exp\left(\frac{-[x - x_1]}{\lambda}\right) \quad (14)$$

- *Potencial zeta:* este parámetro corresponde al potencial en el punto de cizallamiento incipiente; si la partícula se encuentra en desplazamiento dentro del sistema o existe un campo eléctrico o un diferencial de presión aplicado de forma paralela a la interfase en la región de la doble capa, los iones y moléculas presentes en esta se desplazan, a excepción de aquellos fijos en la capa de Stern y las moléculas de solvente que pueden ser inmovilizadas por esta. El potencial zeta es, entonces, el medido en este punto, a una distancia x_2 (véase figura 11), que abarca la capa fija más las moléculas inmovilizadas, en donde se registra una velocidad nula (Salager, 1988).

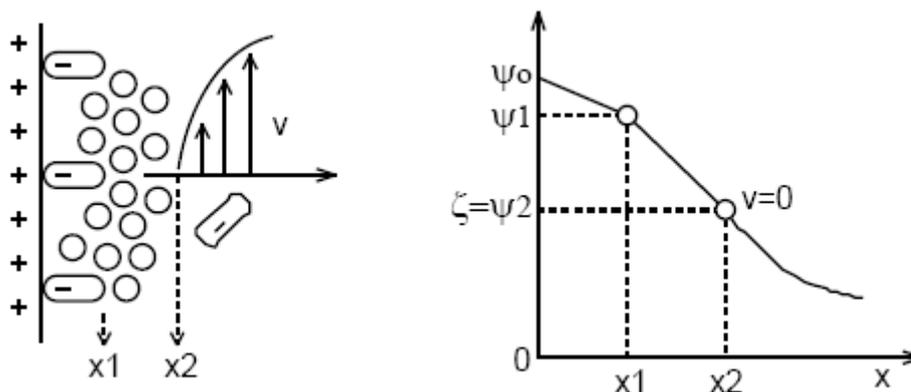


Figura 11: potencial electrocinético zeta o ζ (Salager, 1998).

Generalmente, la capa difusa puede presentar espesores elevados (entre 50 y 200 Å) en comparación con la capa de Stern, por lo que el potencial zeta es

aproximadamente igual al potencial de la superficie Ψ_1 . No obstante, a diferencia de este último valor y el potencial inmediato en la superficie (Ψ_0), el potencial zeta puede ser medido directamente. De esta forma, se constituye en un parámetro que proporciona valores aproximados para estos potenciales medidos en la interfase ($x = 0$) y en la capa fija ($x = x_1$), siendo además un indicador del límite de la zona móvil de fluido alrededor de la partícula y la magnitud de la carga acumulada alrededor de esta.

1.2.5 Estabilidad de sistemas dispersos

Se dice que un sistema disperso es estable si mantiene sus propiedades en función del tiempo. En este sentido, la definición de estabilidad depende también del uso al cual está destinada la dispersión; se considera como estable si mantiene las propiedades que le permitan ejercer su función.

Puede hablarse entonces de diferentes tipos de estabilidad; como la estabilidad reológica, esto es, la perdurabilidad del comportamiento de flujo, o la estabilidad a la degradación de tipo química, bacteriológica y mecánica. Sin embargo, la de mayor importancia es la estabilidad a la separación de fases.

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los sistemas dispersos son termodinámicamente inestables, por lo que la reducción del área de interfase o superficie es un proceso natural que permite al sistema disminuir su energía libre y la cantidad de interacciones presentes en él. El menor estado de energía se obtiene, entonces, cuando las fases constituyentes de un sistema se encuentran completamente separadas, estado en el cual el área de interfase es la menor posible y las interacciones son mínimas.

Existen varias fuerzas motrices responsables de esta separación. La principal de ellas es la gravedad; las partículas de la fase dispersa presentan comúnmente una diferencia de densidades respecto a la fase continua, siendo susceptibles a la sedimentación, proceso que actúa continuamente durante la vida del sistema disperso. Este hecho, en conjunto con otros fenómenos cinéticos como el movimiento Browniano, afectan a las partículas y las inducen al movimiento e inevitablemente al contacto entre sí. De este proceso pueden ocurrir tres fenómenos principales:

- *Floculación*: es el fenómeno en el que las partículas mantienen su individualidad, pero se unen para formar una estructura tridimensional, donde pueden retener parte de la fase continua. A pesar de que el contacto ocurre sólo en ciertos puntos y se mantiene el área interfacial, las partículas pierden su libertad de movimiento, desplazándose en conjunto con el agregado que forman.
- *Coalescencia*: es la unión irreversible de las partículas, específicamente cuando estas son gotas de líquido o burbujas de gas. En este caso, las partículas se unen para

formar una nueva partícula de mayor tamaño, ocurriendo una reducción del área interfacial.

- *Coagulación*: es el proceso equivalente a la coalescencia para el caso de partículas sólidas.

Del estudio de la Ley de Stokes presentada en la sección I.2.3.2, se sabe que el proceso de sedimentación se acelera por el aumento de tamaño de las partículas. Cuando se presentan fenómenos como la floculación, la coagulación o la coalescencia, la consecuencia directa es la formación de partículas o estructuras de mayor tamaño que presentan, por ende, una mayor velocidad de sedimentación. Como resultado se tiene una separación de fases más acelerada.

De esta forma, el estudio de la estabilidad implica el análisis de los procesos relacionados con la aproximación de las partículas en la dispersión y la ocurrencia de fenómenos como la floculación, coalescencia y coagulación.

I.2.5.1 Teoría DVLO

La teoría DVLO se fundamenta en una expresión de la energía potencial entre dos superficies como función de la distancia que existe entre estas. Este potencial de interacción total resulta de la sumatoria de las energías de atracción y de repulsión existente entre las partículas.

Las fuerzas de atracción son las denominadas fuerzas de van der Waals, compuestas por las fuerzas de Keesom, de Debye y las de London.

- *Fuerzas intermoleculares de Keesom*: estas son las fuerzas de interacción entre dos dipolos permanentes. Un dipolo es un doblete eléctrico formado por dos cargas del mismo valor, pero de signo contrario, separadas por una distancia particular. Este tipo de sistema posee un momento dipolar, equivalente al producto de la carga y el valor de la distancia que las separa (Salager, 1995).

Las fuerzas de interacción entre dos dipolos están regidas por la Ley de Coulomb. No obstante, la energía de interacción depende de la distancia entre los dipolos (r) y la orientación de estos, la cual puede variar. Sin embargo, en promedio, la energía potencial de interacción entre dos dipolos permanentes es atractiva, variando con una distancia proporcional a $1/r^6$ (Salager, 1995).

- *Fuerzas intermoleculares de Debye*: son las existentes entre un dipolo permanente y un dipolo inducido. Este último puede producirse en una molécula carente de un momento dipolar si se somete a la influencia de un campo eléctrico, el cual puede generar una distorsión de la nube electrónica para formar un dipolo antiparalelo al campo eléctrico.

Así, una molécula con un dipolo permanente puede producir un campo eléctrico sobre una molécula sin momento dipolar, ocasionando en esta la formación de un dipolo inducido. La energía potencial de interacción en esta situación también resulta atractiva y proporcional al inverso de la potencia sexta de la distancia (Salager, 1995).

- *Fuerzas intermoleculares de London:* son las fuerzas presentes entre dos moléculas que no poseen un dipolo permanente. Este tipo de interacción ocurre por la presencia de un momento dipolar fluctuante; debido al cambio constante de la configuración electrónica, en cada instante de tiempo se produce un momento dipolar. Sin embargo, en promedio, este último tendrá un valor de cero.

La presencia de momentos dipolares fluctuantes en una molécula induce la aparición de momentos dipolares en las moléculas vecinas, originando las fuerzas de interacción conocidas como fuerzas de dispersión. En consecuencia, se genera una energía potencial promedio de atracción, también proporcional a $1/r^6$ (Salager, 1995).

Tanto las fuerzas moleculares de Keesom como las de Debye se aplican a moléculas polares, mientras que las de London se presentan para moléculas apolares. Cuando se tienen dos partículas coloidales, el efecto neto de las fuerzas de van der Waals se obtiene como la sumatoria de las interacciones entre cada molécula de la primera partícula con las moléculas de la segunda. Esto implica un proceso de integración en todo el volumen de la partícula, por lo que el potencial atractivo (V_A) dependerá de la geometría de esta última. Sin embargo, de forma general, para partículas esféricas, V_A es proporcional $1/d$, siendo d la distancia entre las superficies:

$$V_A = -A/d \quad (15)$$

donde A es la constante de Hamaker, que debe corregirse cuando el medio dispersante es una fase líquida. En algunos casos, V_A puede disminuir con el inverso de d a la n potencia, teniendo n valores entre 1 y 3 (Salager, 1995).

Por otro lado, se encuentran las fuerzas repulsivas estéricas, las cuales actúan solo a distancias muy pequeñas, cuando las partículas están en contacto. Este tipo de fuerzas son proporcionales a $1/d^{12}$ y de naturaleza estérica, porque evitan que haya compenetración de la materia.

Adicionalmente, se encuentran las fuerzas de repulsión electroestáticas, debidas a la formación de una doble capa eléctrica alrededor de una partícula cargada. Como se mencionó anteriormente, esta doble capa constituye una concentración de iones alrededor de la partícula, por lo que está dotada de una carga neta. Cuando dos partículas se acercan, las cargas contenidas en la doble capa interactúan, generando una fuerza de repulsión. Esta varía de forma exponencial, como en el caso del acercamiento de dos planos, donde la energía potencial de repulsión tiene la forma:

$$V_R = B * \frac{\Psi_0}{\lambda} * \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (16)$$

siendo B una constante. Se observa, de lo anteriormente expuesto, que el potencial de repulsión electrostático depende directamente de la naturaleza de la doble capa eléctrica y de los factores que tienen influencia sobre esta.

Del estudio de las características, tanto de los potenciales atractivos como repulsivos, se puede deducir un comportamiento global respecto a la distancia entre las partículas. Cuando esta es esencialmente cero; las fuerzas dominantes son las de repulsión estérica, lo cual se observa en la funcionalidad respecto a d:

$$1/d^{12} > 1/d^n \text{ (con n entre 1 y 3)} \quad (17)$$

$$1/d^{12} > \exp(-d/\lambda) \quad (18)$$

Para distancias pequeñas, predominan las fuerzas de atracción de van der Waals:

$$1/d^n > \exp(-d/\lambda) \quad (19)$$

Ya para distancias medianas, dominan las fuerzas electrostáticas, las cuales decrecen más lentamente que las fuerzas de van der Waals:

$$\exp(-d/\lambda) > 1/d^n \quad (20)$$

Finalmente, para distancias grandes, prevalecen de nuevo las fuerzas de van der Waals:

$$1/d^n > \exp(-d/\lambda) \quad (21)$$

El potencial de interacción total es entonces el resultante de la contribución de las fuerzas atractivas y repulsivas:

$$V_t = V_A + V_R \quad (22)$$

De esta forma, el potencial total depende de cómo varíen V_A y V_R . Se puede tener control respecto a las fuerzas de repulsión electrostáticas modificando la naturaleza de la doble capa eléctrica, controlando las características de los electrolitos y su concentración en el medio, así como por la manipulación de la naturaleza del solvente. No obstante, es muy poco lo que se puede hacer respecto a las fuerzas de van der Waals, prácticamente independientes del medio continuo en el sistema.

Así, de acuerdo a la importancia de las fuerzas atractivas y la intensidad y extensión de la doble capa eléctrica, se pueden tener varios comportamientos del potencial total de interacción. Básicamente se presentan tres casos:

- *Caso 1:* las fuerzas de repulsión electrostáticas son muy débiles, bien sea porque Ψ_0 es muy pequeño o λ es muy bajo. En consecuencia, las fuerzas atractivas de van der Waals predominan a cualquier distancia y las partículas se acercan continuamente, hasta

que ocurre la coalescencia (o coagulación) en el punto mínimo de potencial (véase figura 12). En este caso se tiene un sistema disperso poco estable (Salager, 1995).

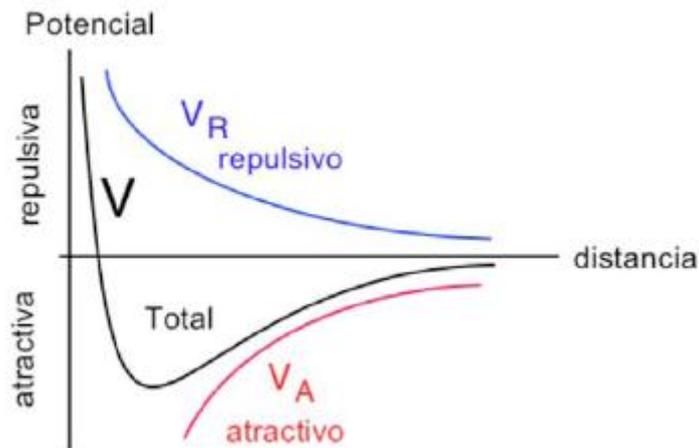


Figura 12: Caso 1, con fuerzas de van der Waals predominantes (Salager, 1998).

- *Caso 2:* las fuerzas de repulsión electrostáticas son lo suficientemente importantes y predominan tanto a distancias medias como elevadas. De esta forma, se presenta un máximo de energía V_m (véase figura 13) que debe ser sobrepasado por las partículas para que pueda ocurrir su acercamiento y aglomeración.

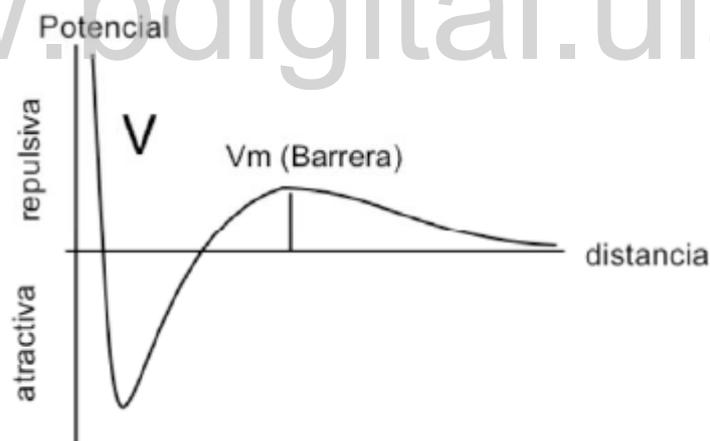


Figura 13: Caso 2, con fuerzas de repulsión predominantes (Salager, 1998).

En esta situación pueden ocurrir dos casos; es posible que la energía cinética impartida a las partículas por el movimiento Browniano sea lo suficientemente elevada como para vencer el máximo de energía V_m , por lo que finalmente pueden acercarse y coalescer, teniéndose una dispersión inestable. Por otro lado, es posible que la barrera energética sea muy elevada, de forma que no pueda ser superada por la energía de las

partículas. En esta situación es imposible el acercamiento y en consecuencia se cuenta con un sistema estable.

- *Caso 3:* puede ocurrir que las fuerzas repulsivas solo dominen a distancias intermedias, por lo que igualmente se presenta la formación de una barrera energética, como en el caso 2. No obstante, a distancias elevadas predominan las fuerzas de atracción de van der Waals y se presenta un mínimo secundario de energía, poco profundo (véase figura 14).

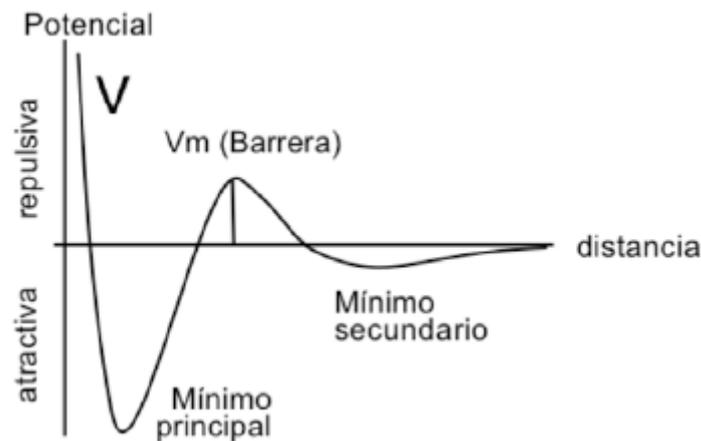


Figura 14: Caso 3, con presencia de un mínimo secundario de energía (Salager, 1998).

Este mínimo se presenta para grandes distancias interpartícula y corresponde a la floculación de las mismas, la cual, como ya se mencionó, es reversible. A pesar de ser poco estable, este estado de floculación se puede producir con facilidad. En algunos casos este mínimo puede ser poco profundo, por lo que la energía cinética proporcionada por el movimiento Browniano es suficiente para evitar la floculación (Salager, 1995).

1.2.5.2 Mecanismos de Estabilización

Dentro de la teoría DVLO se consideran como fuerzas estabilizantes principales las interacciones repulsivas de naturaleza electrostática, las cuales se deben a la formación de la doble capa eléctrica alrededor de una partícula cargada. Sin embargo, a nivel de la interfase tienen lugar otros fenómenos importantes que evitan el acercamiento de las partículas en un sistema disperso.

A fin de estudiar adecuadamente tales fenómenos, es necesario analizar el mecanismo involucrado en la coalescencia o coagulación. Estos procesos ocurren en tres etapas fundamentales, la primera comprende el acercamiento de las gotas o partículas, seguido del drenaje de la película interfacial, culminando en la ruptura de dicha película y en la coalescencia o coagulación, según sea el caso (véase figura 15).

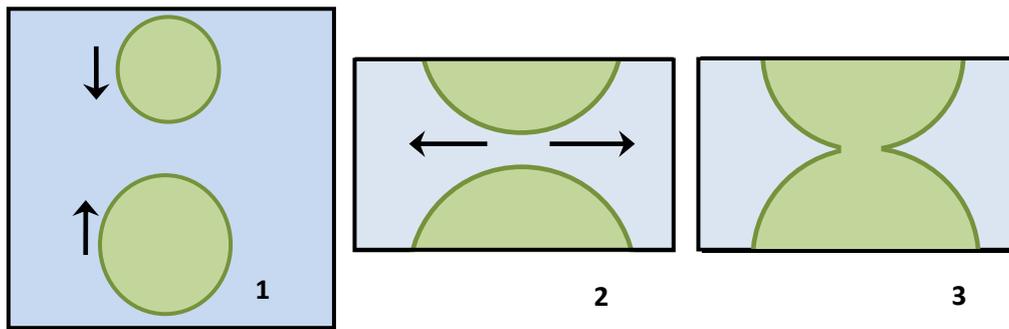


Figura 15: Etapas en la coalescencia o coagulación de dos partículas.

A fin de evitar este proceso, es necesario interrumpir o retardar alguna de estas etapas.

- *Acercamiento de las partículas:* este se debe, principalmente, al proceso de sedimentación, ya anteriormente mencionado. Disminuyendo la velocidad de sedimentación se da un primer paso en incrementar la estabilidad de la dispersión. Del análisis de la Ley de Stokes, esto se puede lograr por medio de tres factores:

- 1) Disminuyendo el tamaño de las partículas.
- 2) Disminuyendo la diferencia de densidades entre la fase dispersa y la fase continua.
- 3) Aumentando la viscosidad de la fase continua.

En el caso de emulsiones, se recurre a la adición de agentes espesantes de la fase externa, como, por ejemplo, polímeros. De esta forma se modifica la viscosidad de la fase continua y se altera la diferencia de densidades entre esta y la fase dispersa.

- *Floculación y drenaje:* en esta etapa las partículas se acercan a distancias menores a su diámetro, punto en el cual comienzan a actuar diversos fenómenos por la proximidad de las interfases (Salager, 1999).

Aquí es importante la presencia de moléculas de surfactante adsorbidas en la interfase o de partículas sólidas, las cuales pueden generar fuerzas repulsivas de tres tipos (véase figura 16).

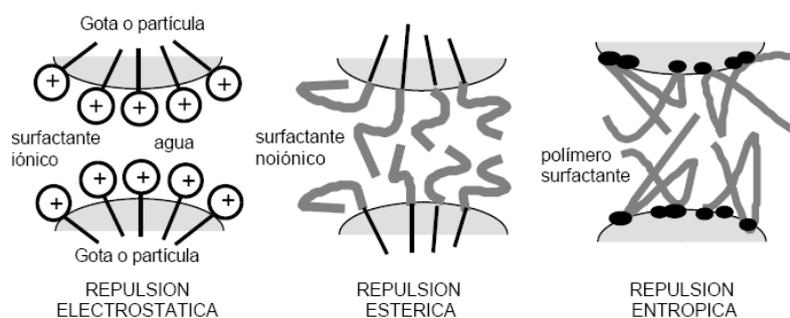


Figura 16: Los tres tipos de repulsión (Salager, 2002).

Primeramente se tiene la repulsión electrostática, ya discutida anteriormente. La presencia de surfactantes iónicos adsorbidos en la interfase dota a esta última de carga, al exponer sus grupos polares al medio continuo, si este es de naturaleza polar, como el agua.

Por otro lado, también puede darse la adsorción de surfactante no iónicos de tipo polietoxilado, como el que se muestra en la figura 16. En este caso, el grupo hidrofílico está compuesto por una cadena larga que puede contener hasta 20 grupos de óxido de etileno. Dicha cadena puede estar estirada o recogida, presentando un alcance mucho mayor que la estructura polar de los surfactantes iónicos, pudiendo llegar a varias decenas de Å. En consecuencia, a medida que las partículas, bien sea gotas, sólidos o burbujas, se aproximan, los grupos hidrofílicos de estos surfactantes se “tocan” a distancias que pueden llegar al orden de los 100 Å. Así, se detiene la aproximación a una distancia lo suficientemente grande como para evitar el efecto de las fuerzas atractivas de van der Waals (Salager, 2002).

Este tipo de interacción recibe el nombre de repulsión estérica, debido a que las partículas cesan su acercamiento al encontrarse un cuerpo ocupando el volumen que las separa. En el caso anterior, dicho cuerpo es referente al conjunto de cadenas polietoxiladas que conforman los grupos hidrofílicos de los surfactantes. También pueden existir otros elementos que permiten este tipo de repulsión, como partículas sólidas adsorbidas en la interfase, las cuales forman una barrera que impide el acercamiento, como se ilustra en la figura 17.

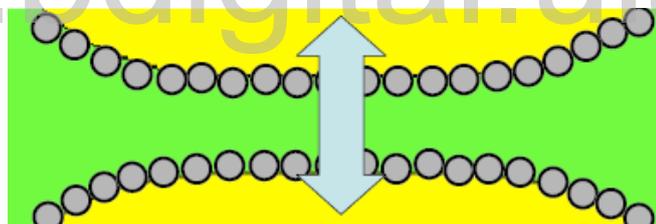


Figura 17: Repulsión estérica por adsorción de partículas sólidas.

Finalmente se tiene la repulsión entrópica, la cual es ocasionada por la presencia de macromoléculas, como polímeros con bloques de óxido de propileno u óxido de etileno, las cuales están unidas a la interfase en varios puntos, donde presentan estructuras afines a la fase dispersa. Estas macromoléculas adsorbidas pueden llegar a ser más estables que un surfactante ordinario (Salager, 2002).

La presencia de este tipo de moléculas puede ocasionar varios efectos, como la formación de mesofases tipo gel por interacción de los segmentos expuestos al medio continuo con las moléculas presentes en este último. Por otro lado, el acercamiento de las interfases ocasiona que los polímeros se “aplasten”, induciendo la desolvatación de las cadenas y una mayor organización de estas, disminuyendo sus grados de libertad. Estos factores se traducen en un incremento del orden, de donde deriva el nombre de repulsión entrópica (Salager, 2002).

Adicionalmente a estas fuerzas de repulsión, también se presentan otros fenómenos de naturaleza cinética durante el proceso de drenado de la película interfacial. Esto último genera un arrastre de materia que modifica las condiciones fisicoquímicas en la interfase o sus inmediaciones, lo cual deriva en la generación de una diferencia de potencial que se opone a este cambio.

Uno de estos fenómenos cinéticos es el potencial de flujo. Cuando comienza el drenado de la película interfacial, los iones de la capa difusa son desplazados hacia el exterior, permaneciendo en la interfase las cargas de signo opuesto, dado que se encuentran adsorbidas en esta (como, por ejemplo, los grupos polares de un surfactante iónico). Como consecuencia, se origina una deslocalización de cargas, que induce la producción de un campo eléctrico que se opone al desplazamiento de los iones (véase figura 18), ejerciendo una fuerza atractiva sobre estos que los impulsa a retornar hacia la interfase, junto al fluido que los solvata (Levich, 1962).

De esta forma, el drenaje de fluido ubicado en la película interfacial ocurre de forma lenta, como si este fuera más viscoso. De aquí se deriva el efecto electroviscoso, originado por el potencial de flujo (Salager, 2002).

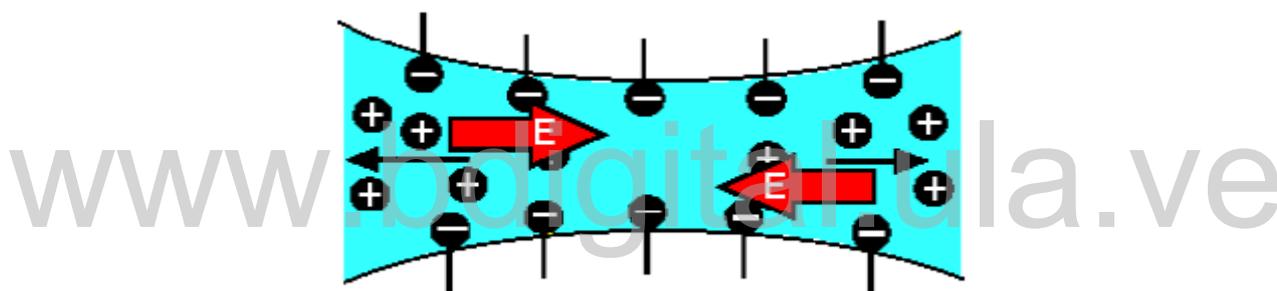


Figura 18: Potencial de flujo y electroviscosidad (Salager y col., 2003).

Por otro lado, se encuentra la viscosidad aparente, ocasionada por la formación de estructuras entre la interfase, las moléculas adsorbidas en esta y las moléculas de solvente adyacentes; a esto se le llama gelificación. En caso de que la película de fluido entre las partículas sea muy delgada, esta gelificación produce un incremento en la viscosidad aparente, reduciendo la velocidad de flujo y de drenaje (Salager, 2002).

También cabe destacar los efectos de la viscosidad interfacial, la cual se genera por las interacciones laterales que tienen lugar entre las moléculas o partículas sólidas adsorbidas en la interfase. Dichos elementos están asociados e interactúan con las moléculas de solvente cercanas a ellas, de forma que, cuando comienza el proceso de drenaje de la película, las moléculas adsorbidas son sometidas a un esfuerzo, produciéndose una fuerza tangencial en la interfase (véase figura 19). Tal efecto induce a un movimiento de esta última, dado que la fuerza se transmite entre las moléculas, de la misma forma que un esfuerzo se transmite por efecto de la viscosidad en el seno de un fluido.

De manera que, si se tienen interacciones laterales significativas entre las moléculas o partículas adsorbidas en la interfase, esta tiene una elevada viscosidad interfacial, por lo que se comporta como una película rígida que se opone al desplazamiento del fluido adyacente (Salager, 2002).

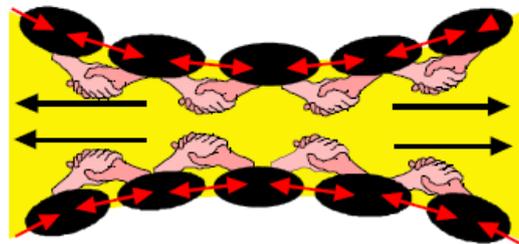


Figura 19: Efecto de la viscosidad interfacial (Salager y col., 2003).

Adicionalmente a estos efectos, también se pueden presentar diversos fenómenos inducidos por la curvatura de la interfase y los fenómenos capilares, en sistemas como las emulsiones y espumas. Por efecto de la curvatura, se induce una diferencia de presión entre el interior de la interfase y el medio externo, la cual se describe por la ecuación de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma}{R} \quad (23)$$

donde γ es la tensión y R el radio promedio de curvatura. Cuando se tienen emulsiones muy concentradas o espumas, las partículas dispersas se encuentran muy cercanas entre sí, adoptando formas poliédricas. En estos sistemas se forman los denominados bordes de Plateau, donde se reúnen las películas interburbújas o intergotas. Estos sectores tienen una curvatura (referida al inverso del radio de curvatura promedio, o $1/R$) mayor al que se presenta en las restantes zonas de la película, que son esencialmente planas. Por el efecto de capilaridad, se genera una diferencia de presión entre estas zonas planas y los bordes de Plateau, lo cual produce un flujo y drenaje hacia estos últimos (véase figura 20).

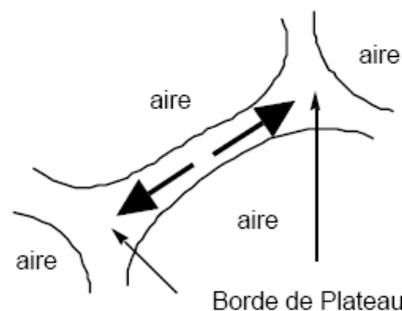


Figura 20: Drenaje hacia los bordes de Plateau (Salager, 2002).

Por otro lado, dos gotas o burbujas con curvaturas diferentes tienen presiones internas diferentes, por lo que, al acercarse entre sí, puede ocurrir un transporte de masa por difusión a través de la película.

Los fenómenos antes mencionados son desfavorables para la estabilidad del sistema, pero también existen procesos favorables inducidos por la capilaridad. El principal de estos es el gradiente de tensión. Cuando la película interfacial se estira, se incrementa su área, formándose zonas de menor concentración de especies adsorbidas, como los surfactantes. En dichas zonas se tiene una tensión mayor, factor que induce a un desplazamiento de las zonas vecinas, donde existe una mayor concentración de especies adsorbidas y una menor tensión.

Tal fenómeno se representa en la figura 21, siendo conocido como el efecto Gibbs - Marangoni, caracterizándose por restituir el equilibrio y oponerse al estiramiento de la película, confiriéndole estabilidad. Es un mecanismo de estabilización muy importante en las espumas (Salager y col., 2003).

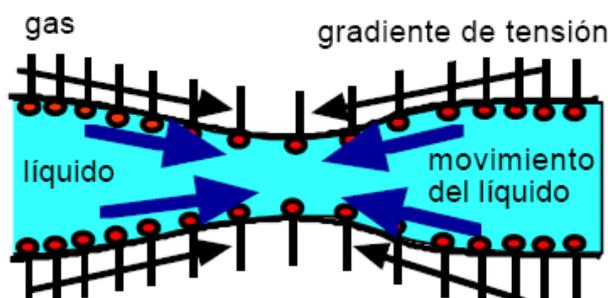


Figura 21: Efecto Gibbs - Marangoni (Salager y col., 2002).

www.bdigital.ula.ve

I.2.5.3 Papel del surfactante

Como se vio anteriormente, la participación del surfactante es muy importante, debido al papel que juega en los fenómenos interfaciales que tienen lugar durante la etapa de floculación y drenaje de la película interfacial, permitiendo modificar la escala de tiempo en la que este proceso ocurre, retardándola en segundos, meses o años.

Al adsorberse en la interfase, un surfactante iónico genera una concentración de carga en esta zona, lo cual permite la formación de la doble capa eléctrica en partículas de naturaleza apolar, como gotas de aceite en una emulsión de aceite en agua. Si la partícula ya posee una carga en su superficie (como un sólido cargado), la adsorción de surfactante permite neutralizar esta carga eléctrica o aumentarla, de acuerdo a lo que se desee. De esta forma, la participación del surfactante influye directamente en la presencia de la doble capa eléctrica y en las fuerzas de repulsión electrostáticas.

Su papel también es fundamental en los fenómenos cinéticos que se presentan durante el drenaje de la película; mientras mayor sea la interacción entre las moléculas de surfactante adsorbidas, mayor será el efecto de la viscosidad interfacial. Igualmente, al tener un efecto sobre la carga interfacial, influye directamente en el efecto electroviscoso.

Adicionalmente a estos fenómenos, la adsorción de surfactantes de tipo no iónico de alto peso molecular causa la aparición de repulsiones estéricas, que detienen el acercamiento entre las partículas. Por otro lado, la presencia en general de los surfactantes adsorbidos permite la gelificación de la capa de fluido adyacente a la interfase, lo que resulta en un incremento de la viscosidad aparente y en un retardo del flujo de drenaje (Salager, 1999).

1.2.5.4 Estabilización de emulsiones por partículas sólidas

Un sistema disperso también puede estabilizarse por la presencia de sólidos finamente divididos. El papel de estos dependerá en gran medida de su mojabilidad respecto a los fluidos de la dispersión (Binks, 2002).

- *Mojabilidad*: es la propiedad que determina la afinidad entre un líquido y un sólido. Si esta es muy elevada, el líquido tiende a mojar el sólido, extendiéndose por su superficie, mientras que, cuando se presenta poca afinidad, la gota de líquido se recoge en forma de una esfera, minimizando las interacciones con el sólido.

El ángulo de contacto es la medición cuantitativa de la mojabilidad. Depende de las fuerzas de tensión (γ) presentes en el punto de contacto trifásico, donde coexisten la fase líquida (L) sobre un sólido (S), estando el sistema sumergido en otro fluido (F) que puede ser un gas, tal como se observa en la figura 22, donde se presenta un sólido plano. La mojabilidad se define entonces por el ángulo θ_L entre el sólido y el líquido. Si este es menor a 90° , la gota líquida está extendida mojando el sólido, mientras que si es mayor a este límite, las interacciones entre el sólido y el líquido son débiles, siendo más significativas las existentes entre el sólido y el fluido F. En consecuencia, se afirma que S es mojado por F (Salager, 2002). Dependiendo de un caso u otro, los fenómenos en la interfase S-L o en S-F serán de mayor importancia.

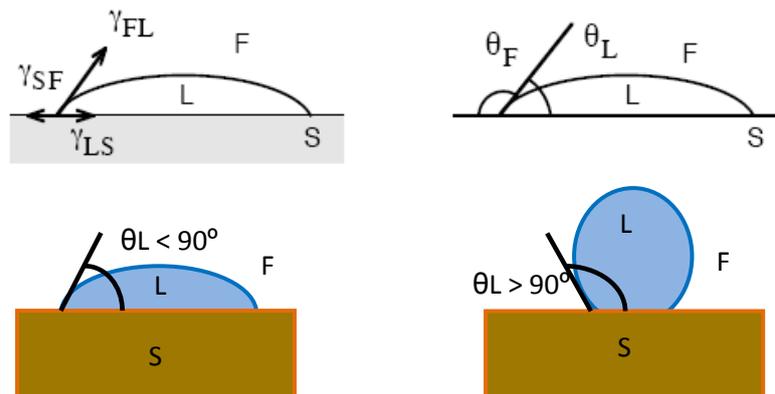


Figura 22: Contacto trifásico involucrando un sólido, con diferentes tipos de mojabilidad (Salager, 1998).

Del balance de fuerzas en el plano perpendicular al punto trifásico se puede obtener la funcionalidad de θ_L respecto a las tensiones en las interfaces del sistema (Salager, 1998):

$$\gamma_{SF} = \gamma_{LS} + \gamma_{FL} \cos(\theta_L) \quad (24)$$

$$\cos(\theta_L) = (\gamma_{SF} - \gamma_{LS}) / \gamma_{FL} \quad (25)$$

Si se tiene la presencia de un surfactante, este puede adsorberse en cualquiera de las interfaces (SF, FL o LS), modificando las fuerzas de tensión, el ángulo de contacto y en consecuencia, la mojabilidad (Salager, 1998).

En sistemas como las emulsiones de agua y aceite, las partículas sólidas que se adsorben en la interfase presentan un comportamiento dictaminado por el ángulo de contacto, el cual se mide en este caso dentro de la fase acuosa. Para partículas esféricas hidrofílicas, este ángulo θ es inferior a 90° , por lo que la mayor proporción del cuerpo de la partícula, así como su superficie, permanece en la fase acuosa.

De igual forma, para partículas hidrofóbicas, el ángulo de contacto es mayor a 90° , ocurriendo el caso contrario; la mayor parte del volumen de la partícula se ubica en la fase apolar. Como consecuencia, una capa de sólidos adsorbida en la interfase presentará una curvatura característica hacia la fase en la cual reside la mayor porción del sólido (véase figura 23).

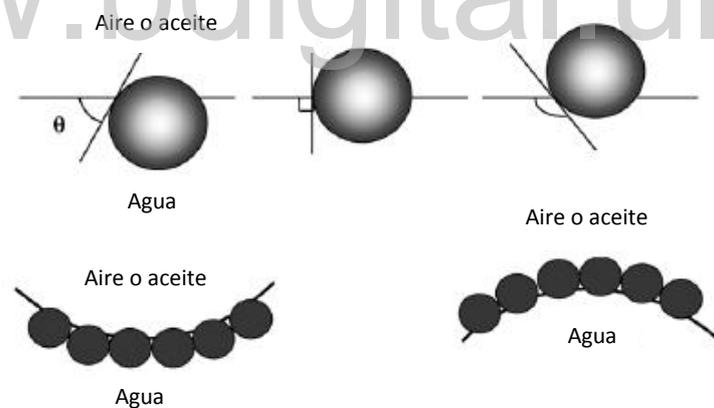


Figura 23: Partículas hidrofílicas e hidrofóbicas; ángulo de contacto (Binks, 2002).

Debido a este fenómeno, una partícula sólida con un ángulo de contacto inferior a 90° tiene una tendencia a estabilizar emulsiones de aceite disperso en agua (aceite en agua), mientras que las partículas hidrofóbicas, con un ángulo superior a este límite, tienden a estabilizar emulsiones de agua en aceite.

Por otro lado, el ángulo de contacto también presenta una influencia directa en la energía necesaria para remover una partícula de una interfase α - β . Dicha energía también depende de las fuerzas de tensión presentes en dicha interfase. Suponiendo que la partícula sólida posea un diámetro (d) lo suficientemente pequeño como para

despreciar la influencia de la gravedad, esta energía (E) viene dada por la siguiente expresión (Binks, 2002):

$$E = \pi * \frac{d^2}{4} * \gamma_{\alpha\beta} * (1 \pm \cos\theta)^2 \quad (26)$$

donde el símbolo en el interior de paréntesis es positivo para la remoción de la partícula hacia la fase apolar y negativo si la remoción es hacia la fase polar (esto es, si la partícula es hidrofílica o hidrofóbica). Del análisis de esta expresión se puede concluir que los valores de energía presentan un máximo cuando el ángulo de contacto es cercano a 90°, decreciendo rápidamente, según sea el caso, cuando dicho ángulo aumenta o disminuye por la dependencia respecto a un término cuadrático. Para valores menores a 90°, el sólido puede ser fácilmente removido hacia la fase polar, mientras que para ángulos superiores a este valor, la partícula tiende a pasar a la fase apolar.

Por ende, para garantizar la adsorción de una partícula sólida en la interfase es necesario que tenga una mojabilidad intermedia, con un ángulo de contacto cercano a los 90°. Esto se logra por medio de tratamientos especiales a los sólidos, en los que se les aplica un recubrimiento parcial para darles un carácter hidrofílico o lipofílico, según se requiera. De esta forma, se pueden obtener sólidos de naturaleza anfifílica, con propiedades tensoactivas. También se pueden adicionar compuestos como surfactantes, a fin de modificar la mojabilidad hasta los niveles deseados.

Adicionalmente, un incremento en el diámetro de los sólidos permite aumentar la energía de remoción de la interfase. Si se cuentan con partículas de tamaño adecuado y mojabilidad intermedia, los valores de E pueden ser muy elevados y en consecuencia, la remoción del sólido de la interfase es altamente improbable. Por ende, se puede considerar que el proceso de adsorción de un sólido es esencialmente irreversible.

Dependiendo del sistema, las partículas sólidas coloidales actúan de acuerdo a dos mecanismos principales para estabilizar una dispersión. El primero de estos es la adsorción irreversible en la interfase, anteriormente expuesta. Al ocurrir este fenómeno, los sólidos forman una película densa alrededor de las gotas de fase dispersa, impidiendo su coalescencia por impedimentos estéricos (Binks, 2002). La formación de esta película rígida también confiere una elevada viscosidad interfacial.

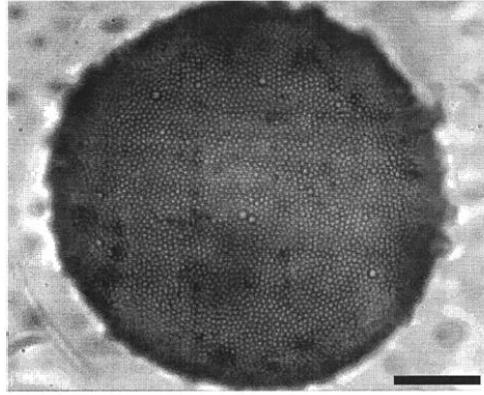


Figura 24: Gota de agua estabilizada por partículas de aldehído/sulfato de poliestireno, en una emulsión con ciclohexano como fase continua (Aveyard y col., 2003).

En un segundo mecanismo, observado principalmente con arcillas, las interacciones entre los sólidos son tales que se forma una red tridimensional de partículas en la fase continua que rodea las gotas dispersas (Thieme y col., 1999).

Por otro lado, se ha observado que la estabilidad de emulsiones se incrementa cuando las partículas sólidas se encuentran débilmente floculadas, lo cual se puede lograr por adición de sal cuando el aceite es la fase dispersa (Binks, 1999) o por adición de surfactantes, cuando el aceite forma la fase continua (Lucassen - Reynders y col., 1963). Sin embargo, la estabilidad disminuye cuando las partículas se encuentran completamente floculadas (Tambe y Sharma, 1994).

I.2.5.5 Medición de la estabilidad

La medición de la estabilidad consiste en hacer un seguimiento a la separación de las fases constituyentes de una dispersión respecto al tiempo. Para ello se mide el volumen de fase continua separado respecto al volumen total de la dispersión, registrando esta relación y su variación con el tiempo. Esta es la fracción de volumen clarificado (V_c/V_{∞}) y su comportamiento presenta la forma mostrada en la figura 22:

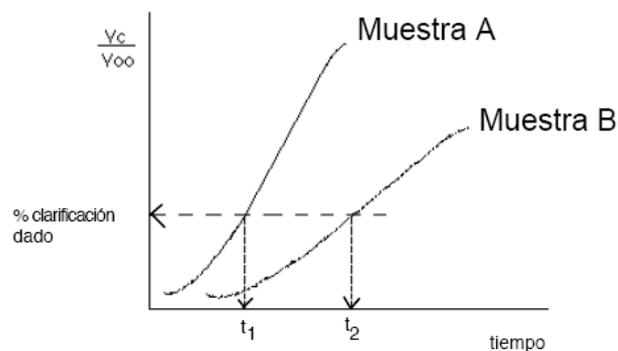


Figura 25: Fracción de volumen clarificado en función del tiempo.

Este tipo de tendencia es usual. Inicialmente no se observa separación alguna, periodo que corresponde a la sedimentación inicial de las partículas y a la obtención de una dispersión concentrada por el drenaje de la fase externa. A medida que se incrementa el tiempo, las partículas pueden aproximarse lo suficiente, ocurriendo la coalescencia o coagulación, de forma que el volumen clarificado aumenta continuamente hasta aproximarse de forma asintótica a un valor máximo final (Salager, 1999). En el caso anterior, se observa el seguimiento para dos muestras, ocurriendo de forma más lenta la separación en el ejemplar B, más estable.

Usualmente se establecen como criterios de estabilidad el tiempo requerido para separar fracciones definidas de volumen, entre $1/3$ y $2/3$ de la fase apropiada. En el caso de que se estudien emulsiones o dispersiones muy estables, se diseñan pruebas de estabilidad en las que se induce la separación de las fases en un tiempo corto. Esto se logra sometiendo a la muestra a cambios continuos de temperatura y a campos centrífugos, de forma que se modifica la viscosidad de la fase continua y se aceleran los procesos de floculación, coagulación y coalescencia. Durante estos cambios se registra la fracción de volumen separado o clarificado con el tiempo y se comparan los resultados con el comportamiento de una muestra patrón, con las propiedades de estabilidad deseadas, la cual es sometida a los mismos cambios.

La observación del volumen clarificado puede hacerse visualmente o por otros métodos, como la espectrometría de retrodifusión, en la cual se utiliza una emisión de rayos láser. Estos se hacen transitar a lo largo de la muestra estudiada, midiéndose la cantidad de luz transmitida, que es máxima en las zonas clarificadas y disminuye en las regiones opacas, donde se ha concentrado la fase dispersa.

Cabe destacar que, en el proceso de separación, puede suceder solamente la sedimentación de las partículas, ocurriendo la clarificación por la migración de la fase continua, por lo que el sistema puede recuperar sus propiedades al someterlo a una agitación. Sin embargo, en el caso de que ocurra la coagulación o coalescencia, la unión de las partículas es de naturaleza irreversible, de forma que se presenta una disminución del número de gotas o partículas presentes en la dispersión.

Por esta razón, se considera como única medida absoluta de la estabilidad el registro del número de partículas dispersas presentes en una muestra, observando la variación de la distribución de tamaños con el tiempo (Salager, 1999). Esto se logra con métodos como el microscopio electrónico, la difracción de rayos láser, espectrofotometría, entre otros. Si embargo, estos tipos de análisis no son tan empleados, principalmente por la dependencia con la porción de muestreo, entre otros factores.

I.2.6 Reología de sistemas dispersos

I.2.6.1 Viscosidad

La viscosidad es la resistencia que ofrecen los fluidos al flujo. Su definición puede visualizarse por medio del experimento de Newton, en el cual un fluido se encuentra entre dos placas paralelas, de área transversal A , una de las cuales se mantiene fija, mientras la otra se desplaza a una velocidad V por la aplicación de una fuerza F (véase figura 26).

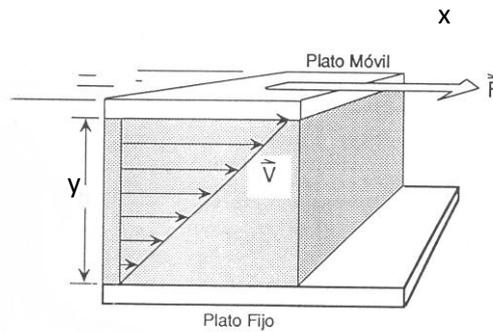


Figura 26: Definición de viscosidad (Salager, 1999).

En este sistema, el fluido en las adyacencias de la placa superior se encuentra sometido a un esfuerzo cortante τ_{yx} proporcional a la relación entre la fuerza y el área (F/A). Dicho esfuerzo se transmite en la dirección x para causar un desplazamiento en y . En otras palabras, se tiene una transmisión de cantidad de movimiento desde la placa superior hasta la inferior, la cual induce un movimiento horizontal, cuya velocidad varía en el sentido de y . La viscosidad (μ) es la relación entre la variación puntual de la velocidad, denominada velocidad de deformación, equivalente a la derivada de V respecto a y , y el esfuerzo cortante τ_{yx}

$$\mu = \frac{\tau_{yx}}{\frac{dV}{dy}} \quad (27)$$

I.2.6.1 Reología

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación (Bird, 1973). Existen diferentes tipos de fluidos, cuya viscosidad y comportamiento mecánico pueden variar significativamente con el esfuerzo al cual están sometidos, desarrollando varios patrones de flujo y velocidades de deformación.

Los fluidos de comportamiento más sencillo e ideal son los de tipo Newtoniano, cuya viscosidad es constante, por lo que la velocidad de deformación varía linealmente con el esfuerzo aplicado. También existen los fluidos que siguen la ley de potencia, cuyo comportamiento de flujo viene definido por la expresión siguiente:

$$\tau_{yx} = m * \left(\frac{dV}{dy} \right)^n \quad (28)$$

Siendo m el índice de consistencia y n el índice de comportamiento, parámetros característicos del fluido. Dependiendo del valor de n , la viscosidad puede variar de acuerdo al esfuerzo. Si n es mayor a la unidad, entonces el fluido es de tipo reoespesante, dado que a medida que se incrementa el esfuerzo, la viscosidad del fluido se hace mayor.

Cuando el índice n es menor a la unidad, la viscosidad disminuye a medida que el fluido es sometido a esfuerzos mayores, por lo que recibe el nombre de Reofluidizante. Otros tipos de fluido son los plásticos de Bingham, que presentan un esfuerzo umbral (τ_0) debajo del cual poseen una viscosidad en extremo elevada, por lo que no fluyen.

Existen otros modelos con comportamientos reológicos aun más complicados. La presencia de estas propiedades de flujo únicas se debe a la formación de microestructuras internas en el fluido, las cuales pueden alterarse en presencia de un esfuerzo.

1.2.6.1 Viscosidad de emulsiones y sistemas dispersos

La viscosidad de una emulsión depende de diferentes factores:

- *Viscosidad de la fase externa:* generalmente la viscosidad de una emulsión aumenta con la viscosidad del medio continuo. Cuando se incrementa el contenido de la fase interna, el sistema se aleja del comportamiento Newtoniano y la dependencia con la viscosidad de la fase continua puede variar.

- *Contenido de fase interna:* a medida que incrementa el contenido de fase dispersa, aumenta el número de gotas en la emulsión y las interacciones entre estas, por lo que el sistema presenta una mayor resistencia a la deformación, aumentando su viscosidad.

- *Tamaño de gota:* generalmente una disminución en el tamaño de gota ocasiona un aumento en la viscosidad, mientras que esta disminuye a medida que la distribución de tamaños es más amplia. Esto se explica dado que, a medida que las gotas son más pequeñas, las interacciones coloidales entre estas tienen mayor importancia, lo que eleva la viscosidad. Por otro lado, cuando se cuenta con gotas de diferentes tamaños, las pequeñas se posicionan entre las grandes, evitando el contacto entre estas y facilitando su desplazamiento. En consecuencia, el sistema presenta una disminución en su viscosidad.

- *Viscosidad de la fase interna:* su efecto no suele ser significativo, a menos que se consideren los fenómenos de convección dentro de las gotas. No obstante, si la fase dispersa presenta una menor viscosidad, se puede lograr un menor tamaño de gota en la preparación de la dispersión, lo cual tiene una influencia más directa en su viscosidad.

- *Efecto de la formulación:* el efecto de la formulación no parece estar claro. A medida que se adiciona un agente emulsionante (como los surfactantes) se disminuyen las fuerzas de tensión, por lo que se logra la obtención de gotas de menor diámetro. Sin embargo, si la tensión interfacial se reduce a niveles muy bajos, las gotas en una emulsión pueden alargarse, en presencia de un esfuerzo, siguiendo las líneas de flujo, reduciendo sus interacciones y la viscosidad del sistema (Salager, 1999).

Se deben considerar otros factores que pueden influenciar la viscosidad de una dispersión. Una variable importante es la Temperatura, que puede influir en la viscosidad de las fases involucradas en el sistema. Un incremento de temperatura ocasiona la disminución de la viscosidad en los líquidos, mientras que para gases la viscosidad aumenta, aunque de forma poco notoria. Adicionalmente a este efecto, una variación de la temperatura del sistema puede tener un efecto importante en el ambiente fisicoquímico, modificando las interacciones entre partículas y gotas.

Otros efectos pueden generarse por fenómenos presentados en la interfase, como la viscosidad interfacial o el efecto electroviscoso, ya mencionados anteriormente.

I.2.7 Emulsiones: formulación de sistemas Agua–Surfactante–Aceite

Las propiedades de los sistemas agua-surfactante-aceite vienen definidas por varios factores, los cuales pueden ser físicos, referentes a los métodos de formación del sistema (protocolo de emulsión) o fisicoquímicos, en donde entra en juego la naturaleza de los diferentes compuestos que conforman el sistema, sus concentraciones y el efecto de la temperatura sobre estos.

Para estudiar la influencia de todas estas variables, se recurre a conceptos y modelos que permiten predecir la influencia y el comportamiento de elementos como los surfactantes. Algunos de los más importantes se presentan a continuación.

I.2.7.1 HLB: balance hidrofílico-lipofílico

Este concepto fue introducido por Griffin en 1949, como una manera de relacionar las propiedades tensoactivas y emulsionantes de un surfactante con su naturaleza. Para ello, Griffin escogió dos surfactantes de referencia, el ácido oléico y el oleato de potasio, a los que asignó arbitrariamente valores de HLB de 1 y 20, respectivamente. Seguidamente, definió el HLB de la mezcla de estos dos compuestos de referencia aplicando la regla de las mezclas, en base a las fracciones en peso de cada uno.

Utilizando los compuestos de referencia y un aceite determinado, se puede preparar una emulsión agua en aceite y definir a qué HLB se obtiene el máximo de estabilidad, el cual es una propiedad particular del aceite usado y se denomina HLB requerido por este aceite. Al definir esta propiedad y utilizando un surfactante patrón de

HLB conocido, se puede obtener esta variable, a partir de la regla de las mezclas, para un surfactante cualquiera, usando una combinación de este y del patrón para preparar una serie de emulsiones y definir en qué composición se obtiene nuevamente el punto de máxima estabilidad (Salager, 1998).

Sin embargo, este procedimiento para determinar el HLB puede dar resultados imprecisos, por lo que se postularon relaciones empíricas que permiten deducir esta variable a partir de la estructura del surfactante.

Algunas de estas expresiones, en conjunto con tablas de valores de HLB calculados y medidos, fueron presentados por Griffin en 1954, así como por Bechner, entre 1957 y 1967. También se encuentran las expresiones de Davies, quien en 1957 dividió el HLB en contribuciones por parte de los grupos lipofílicos e hidrofílicos. Igualmente se encuentran las correlaciones de Lin para surfactantes aniónicos, presentadas en 1980, entre otras (Salager, 1998).

El Concepto de HLB permite establecer las tendencias hidrofílicas y lipofílicas del surfactante, siendo un parámetro fisicoquímico. Su ventaja radica principalmente en su simplicidad y generalidad. No obstante, su uso puede ser impreciso en muchos casos, principalmente por su naturaleza empírica que no abarca los efectos del ambiente fisicoquímico del sistema, como la presencia de sales, alcoholes, entre otros factores.

1.2.7.2 La temperatura de inversión de fase (PIT) de Shinoda

Se ha observado que la solubilización de surfactantes iónicos en agua presenta un incremento lento con la temperatura hasta un cierto valor, en el cual se alcanza la concentración micelar crítica y comienza la formación de micelas en el seno del fluido. A partir de este punto, denominado temperatura de Kraft, la solubilización se incrementa considerablemente. De esta forma, para los surfactantes iónicos un incremento en la temperatura aumenta su afinidad por las fases polares, pudiéndose afirmar que el HLB aumenta.

Para el caso de los surfactantes no iónicos ocurre lo inverso. A medida que se incrementa la temperatura, su solubilidad en agua disminuye, debido al incremento del desorden en las moléculas de agua, lo cual evita la solvatación de los grupos de óxido de etileno y disminuye la solubilidad del surfactante. Así, un aumento de temperatura disminuye el carácter hidrofílico para surfactantes no iónicos, pudiéndose afirmar que ocurre una disminución del HLB.

Cuando el surfactante se encuentra en una emulsión, el incremento de temperatura posee el mismo efecto, cambiando su afinidad. La PIT es la temperatura en la cual el surfactante presenta igual afinidad tanto al aceite como al agua, por lo que incrementar o disminuir la temperatura del sistema más allá de este punto produce un cambio en el tipo de emulsión (Salager, 1998), ocurriendo una inversión de fases; la emulsión puede transformarse en una de aceite en agua y pasar a otra de agua en aceite.

1.2.7.3 Teoría R de Winsor

• *Relación R*: fue propuesta por Winsor en 1954 para determinar una relación cuantitativa entre el tipo de sistema observado en una emulsión y la afinidad relativa de la molécula de surfactante respecto al aceite y al agua. Para ello definió la relación **R** como la energía de interacción entre el surfactante y la fase apolar (denotada como A_{CO}) dividida entre la energía de interacción del mismo surfactante con la fase acuosa (siendo esta energía A_{CW}), ambas expresadas por unidad de área interfacial:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad (28)$$

En su definición, las interacciones consideradas son de naturaleza electrostática, de forma que A_{CO} corresponde a las energías derivadas de las fuerzas de dispersión tipo London, mientras que A_{CW} se deriva de la presencia de iones y dipolos permanentes, en enlaces como los puentes de hidrógeno.

Otros autores, como Hartley (Salager, 1998), sugirieron modificar la relación **R** para involucrar las interacciones de las moléculas de agua entre si (A_{WW}) y las interacciones entre las moléculas de aceite (A_{OO}). Beerbotwer y Hill postularon las interacciones entre las moléculas de surfactante y sus homólogas (A_{CC}), las cuales se definen como:

$$A_{CC} = A_{LL} + A_{HH} \quad (29)$$

Siendo A_{LL} las interacciones entre los grupo lipofílicos del surfactante y A_{HH} las interacciones entre los grupos polares. Considerando estos factores, se tiene la relación **R** modificada:

$$R = \frac{A_{CO} - \frac{1}{2}A_{OO} - \frac{1}{2}A_{LL}}{A_{CW} - \frac{1}{2}A_{WW} - \frac{1}{2}A_{HH}} \quad (30)$$

• *Comportamiento de fases según la teoría de Winsor*: de acuerdo a la teoría de Winsor, la estructura presentada por un sistema agua-surfactante-aceite varía de acuerdo al valor de la relación **R**, pudiendo ocurrir tres posibles casos.

En los sistemas de tipo **I**, **R** es menor a la unidad, lo que indica que las interacciones netas del surfactante con la fase acuosa son mayores a las interacciones con la fase apolar. Por ende, el surfactante tiende a formar micelas de tipo **S1**, en la cual se oculta el grupo lipofílico y se expone la estructura polar, solubilizando el aceite en el interior de la micela. En pocas palabras, se producen emulsiones de aceite en agua.

Cuando la fase dispersa es muy abundante, no es posible solubilizar todo el aceite y se obtienen dos fases líquidas en equilibrio. La primera de ellas corresponde a una emulsión de aceite en agua, en donde se presenta la mayor concentración de surfactante, y la segunda que es mayoritariamente aceite, siendo menos densa y ubicándose por

encima de la emulsión. Es por ello que estos tipos de sistemas suelen denominarse con el símbolo $\underline{2}$.

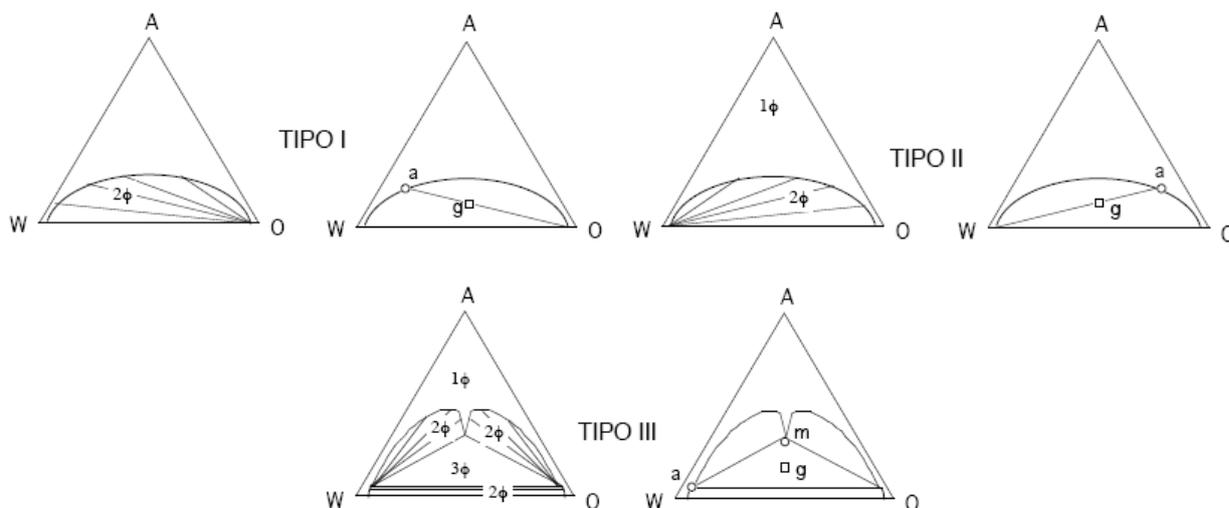


Figura 27: Los tres tipos de diagrama Winsor (Salager y Anton, 1991).

En los sistemas de tipo II, la relación de Winsor es superior a la unidad, por lo que las interacciones lipofílicas son de mayor importancia. En consecuencia se tienden a formar micelas de tipo S2, en las cuales se sustraen los grupos polares hacia el interior de la estructura, en la que se solubiliza la fase acuosa para formar emulsiones de tipo agua en aceite.

Análogamente, si la cantidad de agua presente es muy elevada, excediendo la capacidad de solubilización del surfactante, se obtienen dos dispersiones líquidas en equilibrio. Una de estas posee la mayor concentración de surfactante, siendo una emulsión de agua en aceite, que al ser menos densa se ubica por encima de la segunda dispersión, que esencialmente esta compuesta por agua. Por esta causa, a estos sistemas se les identifica con el símbolo $\underline{2}$.

Finalmente se tiene los sistemas de tipo III, en los que las tendencias hidrofílicas y lipofílicas se equilibran, siendo R igual a la unidad. Los tres tipos de sistemas, y los diagramas ternarios de equilibrio de fases característicos de cada caso se pueden observar en la figura 27. Aquí, los símbolos W y O son referentes al agua y aceite respectivamente (por sus denominaciones en inglés) mientras que A denota al surfactante. En cada zona se indica el número de fases presentes (con el carácter Φ).

Cuando R es igual a 1, se presenta la formación de microemulsiones, que corresponden particularmente al punto m en el ternario respectivo. En estos sistemas la solubilización es máxima a bajas concentraciones de surfactante y se obtiene un mínimo en las fuerzas de tensión interfacial. El tipo de estructura presente en este caso aún no se conoce con exactitud, aunque se han propuesto varios modelos. En la actualidad, uno de los más aceptados es la estructura propuesta por Scriven (Salager y Anton, 1991) donde el surfactante produce una superficie bicontinua, con una curvatura neta nula.

1.2.7.4 Diferencia de afinidad del surfactante (SAD)

Este parámetro permite cuantificar las diferencias en las interacciones del surfactante que originan su afinidad hidrofílica o lipofílica. Esta afinidad se relaciona, por medio de expresiones empíricas, con las variables de formulación, como el número de átomos de carbono (ACN) y de óxidos de etileno (EON) del surfactante, la salinidad (S), el tipo y concentración de alcohol ($f(A)$ y $\phi(A)$) que actúa como cosurfactante, así como la naturaleza del grupo hidrofílico para un surfactante noiónico (α y σ).

Para los surfactantes aniónicos se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{SAD}{R * T} = \ln(S) - K * ACN - f(A) + \sigma + a_T \Delta T \quad (31)$$

mientras que para surfactantes noiónicos:

$$\frac{SAD}{R * T} = \alpha - EON + b * S - K * ACN - \phi(A) + c_T \Delta T \quad (32)$$

En estas expresiones, C_T y b son constantes, mientras que K es la constante de reparto. La diferencia de temperatura (ΔT) es medida desde una referencia, fijada en 25°C (Salager, 1999).

1.2.7.5 Barridos de formulación.

Un barrido de formulación consiste en modificar una de las variables de formulación, manteniendo las restantes sin alterar. De esta forma, se cambia la afinidad del surfactante, que puede pasar de ser hidrofílico a tener una afinidad neutra y luego un carácter lipofílico. Como consecuencia, el sistema presenta un cambio en comportamiento de fases; la relación R pasa de ser menor a uno, igualándose a la unidad para luego adoptar valores mayores. Esto equivale a decir que el SAD cambia desde valores negativos, pasando por cero, para adoptar finalmente valores positivos.

En otras palabras, el sistema pasa por los tres tipos de diagramas de Winsor. Las variables de formulación que se pueden modificar son la temperatura o aquellas que tengan influencia en el ambiente fisicoquímico, como la salinidad (concentración y clase de electrolitos), la naturaleza del aceite (como su ACN en la cadena carbonada, su volumen molar o estructura), la naturaleza del surfactante (su HLB, peso molecular, tipo, entre otros factores) y el tipo y la concentración de alcohol. Se alcanza la formulación óptima cuando se logra obtener un sistema de tipo Winsor III, donde R es igual a 1 y el SAD igual a cero.

I.3 Arcillas Bentoníticas

Existen diferentes definiciones para las arcillas bentoníticas. Éstas se conforman por una mezcla diversa de minerales, principalmente por montmorrillonita, la cual es un tipo de filosilicato, miembro de la familia de las esmecitas. En otras palabras, se puede afirmar que las bentonitas están compuestas mayoritariamente por aluminosilicatos hidratados (STEETLEY, 2005).

Este tipo de arcillas se forman por la meteorización de cenizas volcánicas en presencia de agua. En estado natural son rocas blandas, con una consistencia similar a la del caolín. Presenta un contenido de humedad elevado, próximo al 30 %, con un color blanco, con tintos que pueden variar desde el amarillo, marrón verdoso y beige. Su tratamiento industrial comprende procesos de trituración, secado y su posible activación por medio de lavados con cenizas de soda (Carbonato de sodio) o ácidos, dependiendo de la aplicación.

I.3.1 Estructura y mineralogía

La Bentonita esta formada por una estructura de tres capas, en las que se alternan capas octaédricas de alumina, ubicadas entre unidades tetraédricas de sílica ((SiO)₄⁴⁻) de forma tal que se obtiene una estructura trilaminar conformando una lámina (véase figura 28).

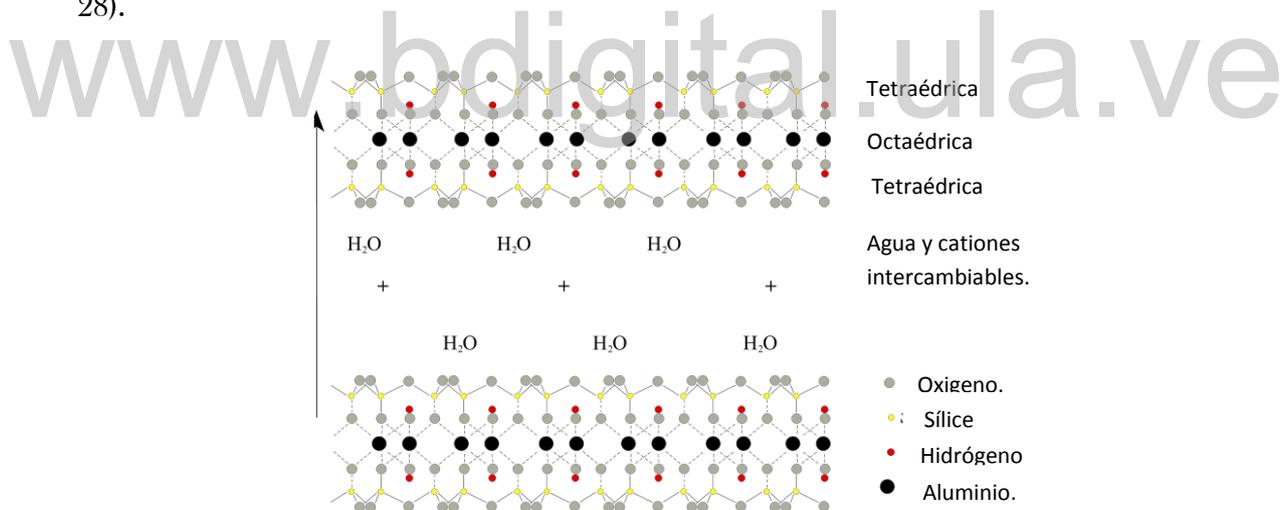


Figura 28: Estructura de la montmorrillonita (Andreas Trepte, 2006).

De forma más detallada, se cuenta con un plano infinito de oxígenos, los cuales se agrupan con una coordinación tetraédrica. En el centro de esta estructura se sitúa un catión Si⁴⁺, de forma que tres de los oxígenos presentes en el mismo plano se comparten con los tetraedros adyacentes. El oxígeno restante se comparte en una estructura octaédrica, en cuyo centro se sitúa un catión Al³⁺, que puede ser sustituido por otros como el Mg²⁺, Fe²⁺ o Fe³⁺. Uno de los oxígenos en la estructura octaédrica se asocia con un hidrógeno en un grupo hidroxilo.

Cuando el catión Al^{3+} es reemplazado por uno del tipo Mg^{2+} , se genera un desbalance eléctrico, por lo que las láminas presentan una carga negativa en su superficie superior e inferior, así como una carga positiva en sus extremos. Este desbalance se compensa por la unión débil de cationes como Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en la superficie, los cuales pueden encontrarse hidratados.

La presencia de esta carga superficial permite que las láminas de arcilla formen estructuras en un medio acuoso. Los extremos positivos se verán atraídos por las superficies negativas, tal como se observa en la figura 29.

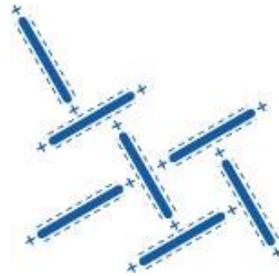


Figura 29: Asociación de láminas de arcilla en solución (STEETLEY, 2005).

Igualmente, la presencia de estas cargas permite alojar fluidos de naturaleza polar entre las láminas, como el agua. Esto causa fenómenos como el hinchamiento de la arcilla, cuando aumenta la separación entre las láminas por inclusión de agua entre estas.

1.3.2 Clasificación industrial

Uno de los parámetros más empleados en la industria para la clasificación de las bentonitas es su capacidad de hinchamiento con el agua. De acuerdo a este criterio, se presentan tres grupos (Patterson y Murray, 1983):

- *Bentonitas sódicas:* presentan iones sodio asociados a la superficie, estabilizando el desbalance de carga. Este tipo de arcillas se caracterizan por tener la capacidad de almacenar grandes cantidades de agua en sus espacios interlaminares, por lo que son altamente hinchables. Adicionalmente se caracterizan por poseer excelentes propiedades coloidales.

- *Bentonitas cálcicas poco hinchables:* presentan iones calcio estabilizando el desbalance de carga en la superficie de las láminas. Su capacidad de adsorción de agua es menor al de las bentonitas sódicas, por lo que presentan un menor hinchamiento. Comúnmente este tipo de arcillas se tratan para transformarlas en bentonitas sódicas, que presentan una superficie más activa. Para ello se someten a procesos de activación por reacción con carbonato de sodio, en el cual se sustituyen los iones calcio por sodio y se obtiene paralelamente carbonato de calcio (STEETLEY, 2005).

- *Bentonitas moderadamente hinchables.*

I.3.3 Propiedades fisicoquímicas

Las arcillas bentoníticas presentan propiedades fisicoquímicas únicas, particularmente debido a su tamaño reducido (menores a $2\mu\text{m}$), su estructura laminar y la presencia de carga en su superficie, causada por las sustituciones isomórficas. Esto les confiere una elevada actividad y área superficial (entre $150\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$), así como la capacidad de interactuar con sustancias polares como el agua, presentándose fenómenos como el hinchamiento y la formación de estructuras en medio acuosos, que producen propiedades reológicas particulares.

Otras de sus características es la capacidad de intercambio iónico, dado que poseen cationes asociados en la superficie, entre los espacios interlaminares. Dichos iones pueden ser sustituidos por contacto con una solución acuosa conteniendo otros tipos de cationes.

La capacidad de hidratación también es importante. Algunas bentonitas pueden absorber entre 5 y 6 veces su peso en agua, aumentando su volumen entre 10 y 20 veces. Como se mencionó anteriormente, las bentonitas sódicas poseen una mayor capacidad de hinchamiento, por lo que el agua puede ocupar el espacio entre las láminas, llegándolas a separar por completo y permitiendo el desarrollo de un alto grado de dispersión y de propiedades coloidales. Otras bentonitas, como las cálcicas, presentan una menor capacidad de hinchamiento y de separación de las láminas.

Fenómenos como el hinchamiento le confieren a las arcillas plasticidad, dado que el agua ubicada entre las láminas permite un mayor desplazamiento de estas al actuar como una especie de lubricante.

I.3.4 Usos industriales de la bentonita

Debido a sus propiedades, las arcillas bentoníticas presentan varios usos a nivel industrial. Uno de los principales es en la producción de lodos de perforación, dado que permiten obtener propiedades reológicas especiales, generando fluidos viscoplásticos, capaces de suspender los fragmentos de roca y transportarlos hasta la superficie del pozo.

Otras de sus aplicaciones comprenden la preparación de cemento, cerámicas y adhesivos. También son usados en cremas limpiadoras, particularmente por su capacidad de absorción de grasas, como el exceso de sebo en la piel. Igualmente, son aplicadas en productos para facilitar los procesos de extrudado, como en la producción de creyones y alimentos para animales. En estos últimos actúan también como nutrientes, al ser portadores de elementos activos y vitaminas.

Las arcillas bentoníticas presentan un uso importante como agentes emulsionantes, lo cual se debe a la elevada superficie por unidad de masa que poseen y las cargas superficiales. Su uso permite la formulación de productos farmacéuticos y

muchos otros, como las pinturas refractarias. En la agricultura se aplican en la producción de pesticidas, fertilizantes, neblinas nutritivas y otra variedad de productos.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo II

www.bdigital.ula.ve

Objetivos y justificación.

50

II.1 Antecedentes

Los sistemas dispersos, como las emulsiones, han sido ampliamente estudiados debido a las propiedades únicas que presentan y que permiten su aplicación en una gran variedad de campos. La coexistencia de dos líquidos inmiscibles entre sí, encontrándose uno de estos en forma dispersa en el seno del otro, requiere, necesariamente, la presencia de un agente estabilizante que permita retardar la separación de las fases constituyentes de la dispersión.

Los agentes mayormente empleados para este propósito son los surfactantes, compuestos anfifilos cuyas propiedades han sido evaluadas por una gran variedad de autores. Sin embargo, recientemente ha aumentado el interés en el uso de partículas sólidas para la estabilización de emulsiones. Estas pueden actuar alrededor de las gotas de la fase dispersa por varios mecanismos, siendo el principal de estos la adsorción en la interfase para producir un cubrimiento rígido que evita la coalescencia por impedimentos estéricos (Tambe y Sharma, 1993). Para diferenciarlas de las emulsiones ordinarias, estos sistemas estabilizados con sólidos se denominan comúnmente suspoemulsiones.

La capacidad de migración de una partícula sólida hacia la interfase y su adsorción en esta depende de varios factores, entre los que destacan el tamaño, su forma, concentración, las interacciones que presentan entre sí y su mojabilidad.

Se ha observado que las emulsiones más estables se obtienen con la utilización de partículas con mojabilidad intermedia. La cuantificación de esta propiedad se logra por medio del ángulo de contacto (θ), el cual se mide respecto a la fase acuosa para una partícula esférica situada en una interfase de agua-aceite.

La energía requerida para retirar de la interfase una partícula sólida adsorbida es máxima para valores de θ cercanos a los 90° , siendo estos valores de energía tan elevados que el proceso de adsorción puede considerarse irreversible. Además de la mojabilidad, la energía de adsorción depende estrechamente del radio de partícula, disminuyendo si estas son extremadamente pequeñas (Binks, 2002).

Este comportamiento permite que los sólidos presenten un importante potencial como agentes emulsificantes. Dicho potencial fue reportado por primera vez a principios del siglo XX por Pickering (1907), quien observó que las partículas sólidas mojables en mayor grado por agua, eran capaces de estabilizar emulsiones de aceite en agua (Binks, 2002).

A raíz de estas observaciones, otras investigaciones fueron realizadas para determinar la relación entre el tipo de emulsión formada y la naturaleza del sólido estabilizante. Finkle, Draper y Hildebrand demostraron, en 1923, que las partículas mojadas mayormente por agua tienden a estabilizar emulsiones de aceite en agua, mientras que aquellas de naturaleza hidrofóbica, mojadas en mayor grado por aceites, tienden a estabilizar emulsiones de agua dispersa en aceite (Binks, 2002).

Estos resultados fueron comprobados más tarde por Schulman y Leja (1954) quienes, además, demostraron que, si la partícula es muy hidrofílica (con ángulos de contacto muy bajos) o muy hidrofóbica (con ángulos muy elevados), presentará poca tendencia a migrar hacia la interfase, produciendo emulsiones inestables (Binks, 2002).

Recientemente se comprobó que la obtención de emulsiones estables solo puede lograrse si las partículas sólidas están presentes en un estado de floculación débil, obteniéndose emulsiones muy poco estables si la floculación de los sólidos es completa (Tambe y Sharma, 1994).

Se han utilizado diferentes sólidos en la estabilización de emulsiones, como partículas de sílice, óxidos metálicos, partículas de carbón activado, entre otras. Un tipo particular de sólidos que han encontrado un amplio rango de usos son las arcillas bentónicas, debido a sus propiedades particulares.

Las arcillas bentónicas están conformadas por estructuras laminares separadas por cationes asociados en su superficie. Estas láminas presentan una carga negativa en sus caras y cargas positivas en sus bordes, lo que les permite albergar fluidos polares como el agua en los espacios interlaminares. No obstante, la naturaleza de esta carga puede variar de acuerdo a las condiciones del medio.

En efecto, en una fase acuosa, las partículas de arcilla suspendidas presentan una disminución de la carga positiva en sus bordes con el incremento del pH, cambio que produce una disminución hacia valores más negativos del potencial Z, que indica un aumento de la carga negativa superficial (Jada y col., 2006).

Esta dependencia de las propiedades con factores como el pH del medio acuoso, ha sido observada en el estudio de la estabilidad de emulsiones de bitumen-tolueno-agua (Guoxin y col., 2003). En estas últimas, la presencia, en el bitumen, de caolín y arcillas de la familia de las esmecitas, al igual que la bentonita, permite la obtención de emulsiones estables de agua en aceite en determinados intervalos de pH, fuera de los cuales ocurre una separación de agua del sistema y la emulsión remanente se invierte, pasando el aceite a formar la fase dispersa. Una adición extra de caolinita puede actuar como demulsificante, disminuyendo el volumen de emulsión generado, siendo este efecto potenciado a medida que se incrementa el pH de la solución acuosa.

Estos resultados evidencian que las arcillas pueden presentar cambios complejos en su afinidad dependiendo de las interacciones con surfactantes, como los asfaltenos presentes en el bitumen y las condiciones fisicoquímicas del medio.

Otras investigaciones han evidenciado la influencia de la adsorción de asfaltenos en bentonitas sódicas (Jada y col., 2006). El recubrimiento de estos surfactantes naturales provoca una disminución de la capacidad de intercambio iónico y de la carga superficial de las partículas de arcilla, favoreciendo la unión de estas y la obtención de partículas de mayor tamaño. Investigaciones similares hechas por otros autores (Yan y Masliyah, 1993)

demonstraron que la adsorción de asfaltenos en la arcilla produce un impacto considerable en el ángulo de contacto, afectando la estabilidad y el tamaño de gota en la emulsión.

Adicionalmente, se ha estudiado el efecto de la adición de otros surfactantes a suspensiones de bentonita. Para el caso de surfactantes aniónicos como el dodecilsulfato de sodio, un incremento en su concentración modifica las propiedades reológicas del sistema, incrementando parámetros como la viscosidad aparente y el potencial zeta (se aumenta la carga negativa superficial). La adsorción de surfactante permite suprimir la carga positiva en las láminas de arcilla, pero aumenta las interacciones entre estas al permitir el contacto a través de los grupos alquilos. Para concentraciones muy elevadas del surfactante, la viscosidad aparente vuelve a disminuir (Günister y col., 2004).

Estos estudios se realizaron tanto para bentonitas sódicas como para cálcicas. La variación en las propiedades fue mucho más significativa para el caso de la bentonita sódica, que presentó mayor actividad superficial e interacción con el surfactante.

Estudios similares se realizaron con surfactantes catiónicos, como la polietilenimina (Alemdar y col., 2005). El incremento de la concentración de este compuesto en suspensiones concentradas de bentonita sódica y cálcica generó resultados análogos; un incremento de la viscosidad aparente y el esfuerzo umbral del sistema, así como del potencial Zeta, que se torna positivo. En este caso, el surfactante se adsorbe por atracción electrostática en las caras de las láminas de arcilla, neutralizando la carga negativa y permitiendo el acercamiento de las partículas sólidas y su interacción. A concentraciones elevadas, las láminas se cargan positivamente por la adsorción del surfactante y se separan por repulsión, disminuyendo la viscosidad aparente y el esfuerzo umbral.

Nuevamente los cambios más pronunciados y las interacciones más fuertes se presentan en la bentonita sódica. Esto es motivado por la mayor capacidad de hinchamiento de este tipo de arcilla; el agua puede penetrar entre los espacios interlaminares y separar más fácilmente un mayor número de placas de la arcilla, generando más partículas coloidales con una mayor área superficial (Alemdar y col., 2005).

Otras investigaciones han permitido evaluar la estabilidad para emulsiones agua-aceite, preparadas con ayuda de arcillas. Para aceites como el tolueno, no se logra la formación de emulsiones únicamente con arcilla. Sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de surfactante permite un cambio hacia una mojabilidad intermedia y se obtienen emulsiones muy estables (Gelot y col., 1984).

Nuevos estudios han permitido visualizar los mecanismos de estabilización de las arcillas bentoníticas en una emulsión de aceite en agua. Observaciones por medio de microscopía de transmisión de rayos X a este tipo de emulsiones, estabilizadas con bentonita en conjunto con partículas de hidróxido, permiten evidenciar una red

tridimensional formada por láminas de arcilla unidas por medio de las partículas esféricas de hidróxido (Thieme y col., 1999).

La presencia de esta red de arcilla permite gelificar y aumentar la viscosidad de la fase continua alrededor de las partículas. Este factor, en conjunto con la presencia misma de la red y la formación de una película de sólidos alrededor de las gotas de aceite, permite la obtención de emulsiones altamente estables. La formación de estas redes por parte de las láminas de arcilla ha sido reportada por otros autores (Abend y col., 1998).

En el año 2000, Zambrano estudió el efecto de las partículas organofílicas finamente divididas (Geltone® II) en la estabilidad de una emulsión, determinando que la arcilla se sitúa en la interfase, comportándose como un surfactante lipofílico. Debido a esto, se incrementan las repulsiones estéricas y la estabilidad de la dispersión, para zonas alejadas de la formulación óptima. Esta última, además, es desplazada hacia mayores valores de EON en el caso de un sistema no iónico, o para menores valores de salinidad, para un sistema iónico.

Más adelante, Moreno (2002) analizó el efecto de la formulación en la estabilidad y el comportamiento reológico de suspensiones de bentonita en agua con presencia de surfactantes, uno de tipo aniónico (dodecil sulfato de sodio) y otro no iónico (nonilfenol etoxilado). Demostró que las suspensiones presentan comportamientos reológicos del tipo plástico de Bingham, aumentando la viscosidad con el contenido de sólidos y la disminución de la cantidad de sal.

Además, observó que la estabilidad de las suspensiones disminuye con un incremento de la salinidad, mientras que para un contenido fijo de sal, se obtienen las suspensiones más inestables a medida que se incrementa el contenido de sólidos. Por otro lado, las suspensiones más estables se obtuvieron con el uso del surfactante aniónico.

En el 2004, Bustamante realizó la caracterización de suspensiones de bentonita. Elaboró estudios sobre suspensiones con la adición de dodecilsulfato de sodio y tetradecil trimetil amonio. Encontró que las suspensiones más estables se obtienen con el uso de surfactante aniónico, disminuyendo esta con el aumento de concentración de sal en el sistema. También se logró mejorar la estabilidad por adición de poliacrilamida, aumentando la viscosidad del sistema.

Posteriormente, Vivas (2006) evaluó la estabilidad de emulsiones de agua-aceite-bentonita, con la adición de dodecilsulfato de sodio. Pudo concluir que la arcilla actúa como emulsificante, incluso sin la presencia de electrolitos y surfactante. Sin embargo, las emulsiones más estables se obtienen con bajas concentraciones de sal y surfactante, el contenido de este último por debajo de la CMC.

En el 2007, Porras estudió la modificación de la mojabilidad de la arcilla bentonítica por medio de la formulación fisicoquímica. Primeramente verificó que la bentonita natural en suspensión presenta niveles de pH básicos, con potenciales zeta

negativos que aumentan con la adición de sal, siendo las suspensiones más estables a medida que el contenido de esta disminuye. Por otro lado, estudió la variación del ángulo de contacto de la arcilla con la adición de ácido esteárico, encontrando variaciones importantes con el incremento en la concentración de dicho aditivo, obteniéndose la estabilización de emulsiones de agua en aceite para porcentajes altos del ácido y el caso contrario, emulsiones de aceite en agua, para concentraciones bajas. De esta forma, el ácido actúa haciendo a las partículas de arcilla más lipofílicas.

De todos los trabajos expuestos se puede llegar a varias conclusiones respecto al papel de las arcillas bentoníticas como agentes emulsificantes. Esta función se logra principalmente por dos mecanismos; la adsorción y formación de una capa estable de sólidos alrededor de las gotas dispersas, que proporciona impedimentos estéricos, junto a la generación de una red tridimensional alrededor de las gotas, que permite una separación de estas y confiere viscosidad a la fase continua.

La adsorción de los sólidos en la interfase dependerá de varios factores, siendo fundamental la mojabilidad y el tamaño de la partícula. Se hace necesario obtener sólidos con ángulos de contacto cercanos a los 90° , lo cual puede lograrse por la adición de surfactantes y modificación del nivel de pH en el medio acuoso. La existencia de interacciones entre las partícula también es importante, siendo necesaria la floculación débil de estas para poder obtener emulsiones estables.

www.bdigital.ula.ve

II.2 Objetivos

II.2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es estudiar la variación de la actividad superficial de las arcillas bentoníticas sódicas, mediante la influencia de un surfactante catiónico (cloruro de diestearil dimetil amonio) y la presencia de electrolitos, con la finalidad de comprender los mecanismos estabilizantes de la arcilla y cómo la modificación de su mojabilidad puede dar origen a emulsiones de aceite en agua o de agua en aceite.

II.2.2 Objetivos específicos

- Preparar la bentonita sódica a partir de la purificación de la bentonita natural.
- Evaluar el potencial zeta, el pH y la velocidad de sedimentación de suspensiones preparadas con bentonita purificada en función del contenido de sal y de la concentración de surfactante catiónico.
- Evaluar el comportamiento de fase para sistemas de agua- arcilla- aceite bajo la influencia de surfactante catiónico y sal (adición de electrolitos).

Capítulo III

www.bdigital.ula.ve

Metodología experimental.

III. 1 Sustancias, materiales y equipos

III.1.1 Sustancias

Para la purificación de la bentonita se utilizó bicarbonato de sodio (NaHCO_3) con una pureza de 99,5 % y cloruro de sodio (NaCl) al 99,7 %, ambos provenientes de la casa comercial Riedel de Haen Labor Chemikalien GMBH & CO. Junto al NaCl , se utilizó ácido clorhídrico (HCl acuoso), presente en el laboratorio en una solución concentrada al 38 % p/v.

Para la preparación de las suspensiones de agua destilada y bentonita, se usó como sal cloruro de sodio (NaCl), con las mismas especificaciones mencionadas. Por otro lado, en la elaboración de los sistemas de bentonita, agua y aceite, se empleó querosén filtrado, con un EACN de 9,4. Este último valor fue determinado por el personal del laboratorio FIRP.

Finalmente, en la preparación de los sistemas de bentonita, agua, aceite, sal y surfactante, se adicionó cloruro de diestearil dimetil amonio, comúnmente conocido por su nombre comercial como Prepagen WK-V. Se utilizó una muestra de este surfactante catiónico suministrada por la casa comercial Huechst, en estado sólido y con una pureza de 75 % en peso.

III.1.2 Materiales

Las etapas de tratamiento y lavado con soluciones de NaHCO_3 , NaCl y HCl se realizaron en vasos precipitados de vidrio con una capacidad de 500 ml, empleando un agitador magnético. La preparación de las soluciones usadas se llevó a cabo en balones aforados de vidrio, con capacidad de 1000 ml.

Adicionalmente, en la etapa de lavado se emplearon tubos de plástico para la separación de la arcilla por centrifugación, con una capacidad de 50 ml. Para el proceso de diálisis, se utilizaron membranas plásticas en forma de empaques cilíndricos, así como ganchos metálicos para sellar sus bordes, soportes universales para suspender las membranas y un envase plástico para contener el agua de diálisis, con una capacidad aproximada de 9 litros. También se empleó un mortero de cerámica, para el proceso de molienda de la arcilla en la etapa final de la purificación.

Por otro lado, la preparación de las suspensiones de bentonita, para los barridos de salinidad, se realizó en vasos de precipitado de 250 ml, con agitación inicial suministrada con un agitador magnético.

Para las pruebas de botella, se utilizaron tubos de ensayo graduados de vidrio, con una capacidad de 50 ml. Estos mismos se emplearon en la preparación de los sistemas de bentonita, sal, agua y aceite y los barridos elaborados con Prepagen WK-V; donde los volúmenes requeridos de cada fase líquida se midieron y adicionaron por medio de pipetas volumétricas de 10 ml, con una precisión de 0,1 ml.

III.1.3. Equipos

Para el tratamiento previo de la bentonita se utilizó un tamizador Tyler modelo Ro-Tap® que permitió separar las partículas con una fracción de tamaño inferior a 38 μm (véase figura 30).



Figura 30: Tamizador Tyler Ro-Tap®.

En la operación se usaron los siguientes tamices Tyler:

Tabla 3: Tamices Tyler empleados en el tratamiento previo de la bentonita.

Plato	Apertura (μm)	Nº Malla
1	75	200
2	53	270
3	45	325
4	38	400
5	Plato recolector	-

La agitación de las suspensiones se logró inicialmente gracias a una plancha magnética de marca Mag-Mix®.

Una segunda etapa de agitación de las suspensiones, para el barrido de salinidad, involucró el uso de un agitador IKA de Labortechnik, modelo RW 200ZM.n, usando una paleta de tipo Rushton.

Las masas requeridas se midieron por medio de una balanza marca Metter Bas Bal, con una precisión de 0,01 g. En el proceso de lavado se requirió el uso, además, de una centrífuga marca Hettich Universal, con una capacidad de hasta 4 tubos de 50 ml. Adicionalmente, se utilizó un conductímetro marca ORIÓN, modelo 150, durante el proceso de diálisis de la bentonita tratada.

Por otra parte, las mediciones del potencial zeta, en las diferentes suspensiones preparadas, se lograron por medio del Zetámetro marca Coulter, modelo Delsa 440SX. Los valores de pH se obtuvieron por medio de un medidor digital marca Metrohm Brinkmann 691 pH meter, con una precisión de 0,01. Finalmente, los sistemas de

bentonita, sal, agua y aceite, al igual que los barridos con surfactante, se prepararon por medio de un agitador de tubos marca Vari-Mix.



Figura 31: Zetámetro Coulter, modelo Delsa 440SX.

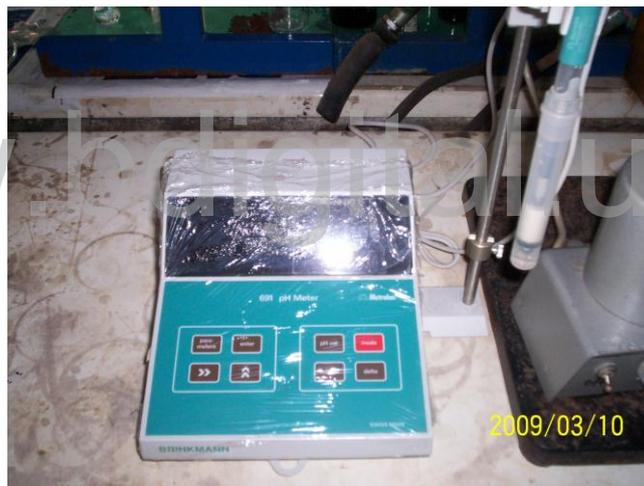


Figura 32: Medidor digital de pH.

III.2 Procedimiento experimental

Durante este trabajo de investigación se evaluó el comportamiento y las propiedades de diversos sistemas preparados con tres tipos de arcilla. La primera de ellas es la bentonita natural o cálcica, identificada como tipo A, seguida de la bentonita sódica dializada (tipo B) y la bentonita sódica no dializada (tipo C). A continuación se detalla el procedimiento seguido para la obtención de estos dos últimos tipos de arcilla.

III.2.1 Preparación de la bentonita sódica dializada (muestra B)

III.2.1.1 Tamizado

Para el tratamiento previo de la bentonita, se tomaron muestras de arcilla de 80 g, las cuales se tamizaron por espacio de 4 minutos para separar la fracción con un diámetro inferior a las 38 μm . La bentonita recolectada en los platos superiores se volvió a tamizar por un nuevo lapso de 4 minutos, descartándose finalmente las partículas retenidas en los tamices.

III.2.1.2 Purificación de la bentonita

El proceso de purificación de la arcilla para la sustitución de iones calcio por iones sodio comprendió tres etapas principales, seguidas de acuerdo a lo presentado en investigaciones previas (Alemdar y col., 2005).

- *Lavado con una solución de NaHCO_3* : el lavado inicial de la bentonita se realizó preparando una suspensión al 5 % de la arcilla, con una solución al 5 % en peso de bicarbonato, previamente preparada, como medio continuo. Para ello se siguieron los pasos presentados a continuación:

- 1.- Se pesaron 25 g de bentonita ya tamizada.

- 2.- Se midieron y adicionaron 475 g de solución de bicarbonato en un vaso precipitado de 500 ml.

- 3.- Se agitó la solución con ayuda de un agitador y una plancha magnética y se adicionó lentamente la bentonita previamente pesada.

- 4.- Se continuó la agitación de la mezcla por espacio de 1 hora y se dejó reposar luego por un día.

- 5.- Se separó la bentonita de la solución por centrifugación a velocidades cercanas a los 600 rpm (equivalente a 75 % de la velocidad máxima de la centrifuga), por espacio de 10 minutos.

- *Lavado con NaCl y HCl* : en esta etapa se preparó una solución de 1 M de NaCl , diluyendo 58.6 g de la sal en un balón aforado de 1000 ml, adicionando agua hasta enrasar. Igualmente se preparó una solución al 0,05 M de HCl , diluyendo 4,9 ml del ácido concentrado en un balón aforado de 1000 ml, adicionando agua hasta el enrase.

La etapa de lavado se realizó preparando nuevamente una suspensión al 5 %, empleando como fase continua una mezcla equivolúmica de las soluciones de sal y ácido clorhídrico, adicionando el lodo de arcilla separado en la etapa anterior. Para ello se procedió de la siguiente forma:

- 1.- Se pesaron 26,3 g del lodo separado en la etapa de centrifugación.

2.- En un vaso precipitado de 500 ml, se midieron y adicionaron 250 ml la solución de NaCl y 250 ml de la solución de HCl preparadas.

3.- Se agitó la mezcla con ayuda de un agitador y una plancha magnética y se adicionó lentamente el lodo.

4.- Se continuó la agitación por espacio de 1 hora y se dejó reposar por varios días.

5.- Se separó el lodo sedimentado del líquido sobrenadante por decantación.

- *Diálisis:* comprende el paso final de la purificación. En esta, la fase sedimentada que se obtuvo de la etapa de lavado con sal y ácido clorhídrico se introdujo en una membrana de diálisis. Seguidamente, esta se selló y se sumergió en un envase con agua destilada, a fin de extraer el exceso de iones presentes en el lodo por el gradiente de concentración.

La bentonita se trató en varios lotes, en cada uno de los cuales se introdujo el lodo de arcilla en la membrana de diálisis, que una vez llena y sellada en ambos extremos, adoptaba la forma de un empaque o bolsa cilíndrica, con aproximadamente 11 cm de alto y 1,5 cm de diámetro. En cada tratamiento se suspendieron entre 9 y 8 de estos empaques, en aproximadamente 9 litros de agua destilada, la cual se agitó continuamente por medio de un agitador y una plancha magnética.

Durante el proceso se midió la conductividad del agua en el recipiente, tomando muestras cada 20 minutos. Cuando se registraron valores constantes de este parámetro, los empaques se retiraron del recipiente, luego de lo cual se extrajo el lodo de las membranas y se depositó en un vaso precipitado de 500 ml, para secarlo en una estufa a 60 °C por un periodo de 3 días.

III.2.1.3 Molienda y tamizado final

La bentonita ya seca, obtenida de la etapa anterior, se trituró en un mortero hasta obtener un polvo fino. A continuación, este se sometió a un nuevo proceso de tamizado, en el cual se trató por espacio de 10 minutos, a fin de separar la fracción con un tamaño menor a los 45 μm . La arcilla con un tamaño superior a este límite fue nuevamente triturada en el mortero, para ser tamizada por segunda ocasión.

III.2.2 Preparación de la bentonita sódica no dializada (muestra C)

Para la obtención de la bentonita tipo C, se siguió el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, pero obviando el proceso de diálisis. De esta forma, una vez culminada la etapa de lavado con NaCl y HCl, el lodo separado se centrifugó para desechar el líquido sobrante. Seguidamente, la arcilla separada se secó igualmente por 3 días, luego de lo cual se molió y tamizó para separar la fracción con un tamaño inferior a los 45 μm .

III.2.3 Barridos de salinidad

III.2.3.1 Suspensiones de agua, bentonita y sal

Se prepararon tres diferentes barridos de salinidad, utilizando en cada uno un tipo particular de arcilla. Cada barrido constó de 11 suspensiones, todas a una concentración fija de 0,5 % p/p de bentonita, con las composiciones de sal y agua presentadas en la tabla 4.

Tabla 4: Composiciones utilizadas en el barrido de salinidad.

Muestra	% NaCl p/p
1	0,1
2	0,2
3	0,3
4	0,4
5	0,5
6	0,6
7	0,7
8	0,8
9	0,9
10	1

En la preparación de cada suspensión se siguieron los pasos detallados a continuación:

- 1.- Se pesaron las cantidades correspondientes de agua, sal y bentonita.
- 2.- Se adicionó el agua y la sal en un vaso precipitado de 250 ml, agitando por medio de una plancha y un agitador magnético hasta la dilución completa de los cristales.
- 3.- Se adicionó lentamente la cantidad pesada de bentonita a la solución salina, manteniendo la agitación. Una vez agregada la arcilla, se continuó el proceso de mezclado por espacio de 10 minutos.
- 4.- La mezcla resultante se agitó finalmente con ayuda de un IKA, por un periodo de 10 minutos, hasta observar la completa dispersión de la arcilla.

- *Medición del potencial zeta:* las suspensiones ya preparadas se dejaron en reposo por un periodo mínimo de 2 días, permitiendo la sedimentación de los sólidos y el equilibrio del sistema. El potencial zeta, en conjunto con parámetros como la conductividad y movilidad de las partículas, se logró medir tomando una pequeña muestra del líquido sobrenadante, la cual se analizó por medio del zetámetro Coulter.

- *Medición del pH:* las mediciones de pH se realizaron en un vaso precipitado, en el cual se agregó cada suspensión, manteniéndola en constante agitación con la ayuda de un agitador y una plancha magnética.

- *Medición de la estabilidad de las suspensiones:* para la medición de la estabilidad, las suspensiones de cada barrido se agitaron y depositaron en un tubo graduado de vidrio con una capacidad de 50 ml. Luego se realizó una prueba de botella, observando el proceso de sedimentación y registrando la variación del volumen clarificado con el tiempo, por un periodo de 5 horas.

III.2.3.2 Sistemas de agua, aceite, bentonita y sal

Se realizaron barridos de salinidad, preparando sistemas con bentonita, agua y aceite, siendo la fase acuosa una solución salina donde se varió la concentración de NaCl entre 0 % y 0,6 % en peso. La fase aceite utilizada fue querosén, adicionada en conjunto con la fase acuosa en una relación de 50 /50 en volumen.

Cada mezcla se preparó a un 0,5 % p/p de bentonita, calculado en base a la masa total del sistema. Se realizaron tres barridos, cada uno correspondiente a un tipo diferente de bentonita (muestras A, B y C). Para ello se siguieron los pasos descritos a continuación:

1.- Se preparó una solución acuosa de NaCl al 0,6 % p/p diluyendo 1,51 g de sal en un balón aforado de 250 ml.

2.- Se pesó y agregó 0,23 g de bentonita en un tubo de vidrio graduado de 50 ml, repitiendo el proceso para 6 tubos.

3.- Se adicionó a cada tubo las cantidades adecuadas de agua y solución de NaCl, indicadas en la tabla 5.

Tabla 5: Volúmenes de agua y solución salina usados en los barridos.

% NaCl	Volumen de Solución al 0,6 % NaCl (ml)	Volumen de agua (ml)
0	0	25
0,1	4,2	20,8
0,2	8,3	16,7
0,3	12,5	12,5
0,4	16,7	8,3
0,6	25	0

6.- Se adicionó 25 ml de querosén a cada tubo. Seguidamente se sellaron y se agitaron por un periodo de 24 horas, utilizando el agitador de tubos marca Vari-Mix, a su máxima velocidad de movimiento.

Una vez preparado cada barrido, se observó y registró la variación de los volúmenes de las distintas fases resultantes con el tiempo.

III.2.4 Barridos con surfactante

Tras el análisis de los sistemas descritos en la sección anterior, se procedió a realizar una nueva serie de tres barridos, cada uno correspondiente a un tipo particular de arcilla, en los que se mantuvo la concentración de bentonita en 0,5 % en peso, respecto a la masa total de cada sistema, junto a la relación volumétrica entre el agua y el querosén, en un 50/50. Sin embargo, se modificó la variable de formulación, manteniendo el contenido de sal fijo en 0,4 % en cada sistema y adicionando pequeñas cantidades de cloruro de diestearil dimetil amonio, cambiando su concentración en valores próximos a la CMC (parámetro con un valor de 0,0032 g/dl).

Tanto el contenido de sal como el del surfactante se midieron en base a la masa de fase acuosa añadida en cada sistema. Estos se elaboraron de acuerdo a los pasos resumidos a continuación:

1.- Se preparó una solución acuosa de Prepagen WK-V, con una concentración de 0,0048 g/dl del surfactante. Para ello se diluyeron 0,016 g de este producto en un balón aforado de 250 ml, con agitación lenta y adición de agua destilada hasta el enrase.

2.- Se pesaron y agregaron 0,23 g de bentonita y 0,1 g de sal en un tubo de vidrio aforado, con una capacidad de 50 ml. El proceso se repitió para 6 tubos por cada barrido.

3.- Se adicionó en cada tubo las cantidades correspondientes de agua y solución de Prepagen WK-V, indicadas en la tabla 6.

Tabla 6: Volúmenes de agua y solución de surfactante usados en cada barrido.

Concentración Surfactante (g/dl)	Volumen de solución de surfactante a 0,0048 g/dl (ml)	Volumen de agua (ml)
0,0019	10	15
0,0024	12,5	12,5
0,0029	15	10
0,0048	25	0

6.- Se adicionó 25 ml de querosén a cada tubo. Seguidamente se sellaron y se agitaron por un periodo de 24 horas, utilizando el agitador de tubos marca Vari-Mix, a su máxima velocidad de movimiento.

Al terminar la preparación de cada barrido, se observó el comportamiento del volumen de cada fase con el tiempo, recolectando los datos necesarios para elaborar los diagramas de fases correspondientes a cada sistema.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo IV

www.bdigital.ula.ve

Discusión de resultados y conclusiones.

IV.1 Discusión de Resultados

IV.1.1 Purificación de la bentonita (muestras tipo B y C)

Durante el proceso de purificación se buscó sustituir los iones calcio, presentes en la arcilla natural, por iones sodio. Para ello se suspendió inicialmente la bentonita natural (o tipo A) en una solución de bicarbonato de sodio. Esto permitió la reacción del calcio retenido en las partículas sólidas con los iones HCO_3^- , para formar carbonato ácido de calcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) en solución y neutralizar la carga negativa, característica de la bentonita, con cationes sodio. Estos quedan retenidos por atracción electroestática en la superficie de las partículas suspendidas y entre los espacios interlaminares de la arcilla.

Con el posterior lavado aplicado con soluciones de NaCl y HCl, se buscó acentuar este proceso de intercambio iónico y eliminar la presencia de cualquier cantidad excedente de cationes de calcio, buscando la disociación del $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, remanente en el lodo obtenido, en presencia del ácido clorhídrico y la posterior eliminación del exceso de los iones hidrosolubles resultantes por medio del proceso de diálisis.

En esta última etapa, la separación de los iones se logra por la diferencia de concentración que existe entre la suspensión de arcilla y el agua destilada utilizada para la diálisis, lo cual induce un proceso de ósmosis. Como consecuencia, los iones migran desde la suspensión hasta el agua a través de la membrana utilizada, produciéndose un transporte de materia que disminuye la concentración de los iones en la suspensión de bentonita y un incremento simultáneo de dicha concentración en el agua, a fin de restablecer el equilibrio del sistema.

Tal transporte de materia se pudo evidenciar por un constante aumento de la conductividad eléctrica del agua de diálisis, producto del incremento de la concentración de los iones. Sin embargo, por el proceso de transferencia, el gradiente de concentración disminuye con el tiempo, causando una reducción continua de la tasa de incremento de la conductividad, hasta que finalmente dicho parámetro alcanza un valor asintótico. Esta condición indica que el gradiente se aproxima a cero, deteniéndose el proceso de ósmosis.

La figura 32 ilustra la variación de la conductividad eléctrica del agua empleada durante el proceso de diálisis para la bentonita tipo B, mostrando el comportamiento antes descrito.

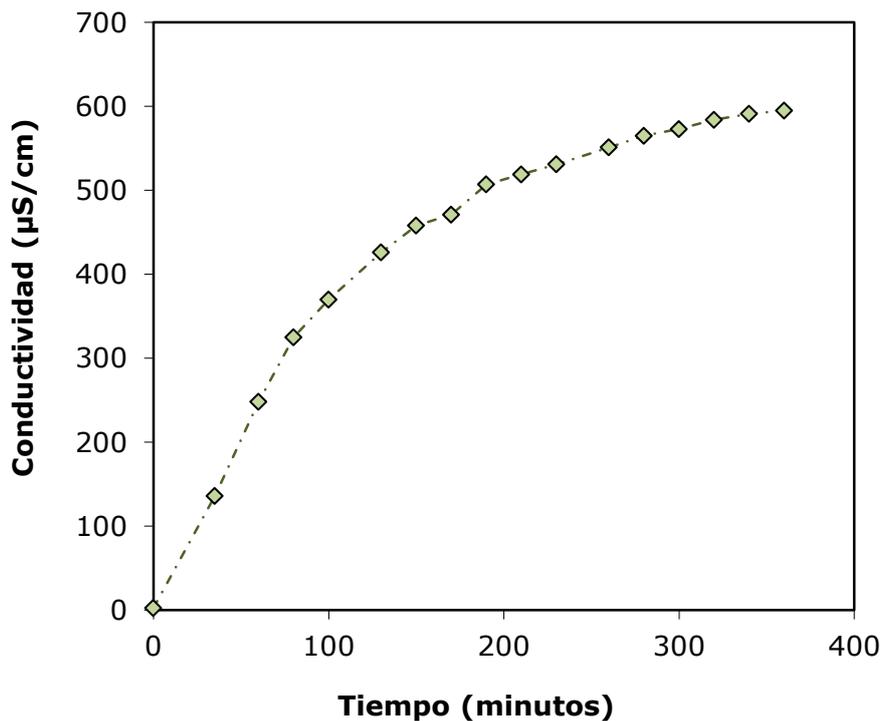


Figura 33: Variación de la conductividad del agua de diálisis con el tiempo.

www.bdigital.ula.ve

Para el caso de la bentonita tipo C, se omitió el proceso de diálisis, por lo que no fue eliminado el excedente de iones presentes en la arcilla luego del tratamiento con bicarbonato y los lavados con soluciones de sal y ácido clorhídrico. Como consecuencia, en esta muestra de arcilla debe existir una presencia mayoritaria de cationes de sodio neutralizando la carga negativa entre los espacios interlaminares, debido al proceso de purificación, pero con la presencia de un remanente de iones de calcio retenidos.

IV.1.2 Niveles de pH en las suspensiones

Primeramente se estudió el comportamiento de los valores de pH para las suspensiones de bentonita al 0,5 %, preparando tres barridos distintos, cada uno correspondiente a un tipo particular de arcilla, variando la concentración de NaCl entre 0 % y 1 %. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la figura 34.

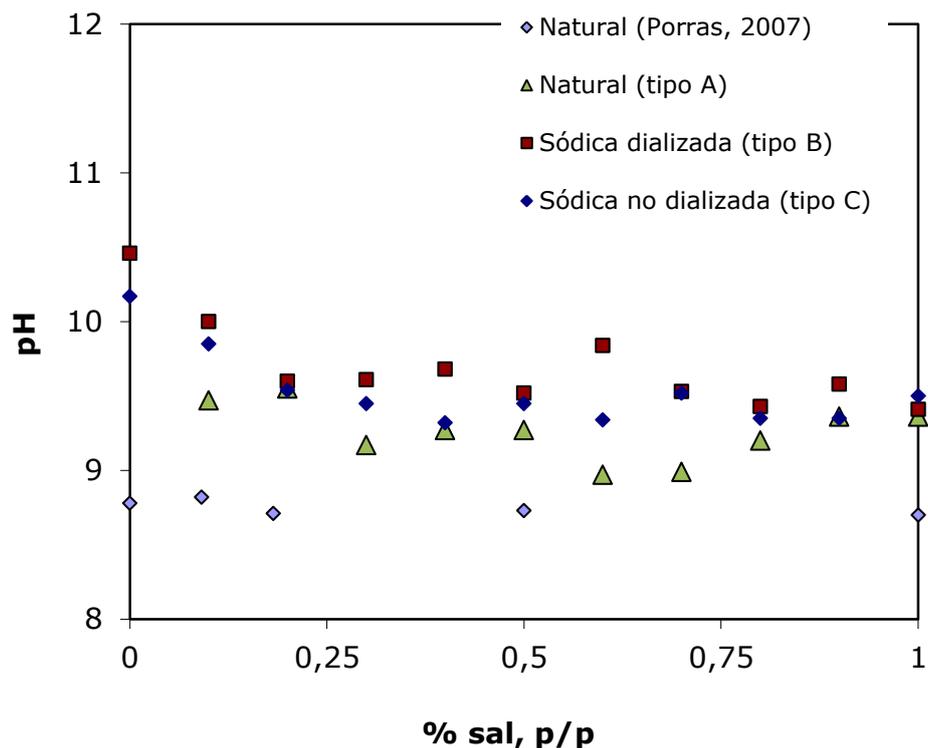


Figura 34: Variación del pH con la salinidad.

www.bdigital.ula.ve

Para el caso de la bentonita natural, o tipo A, se puede evidenciar que los niveles de pH presentan un carácter algo variable respecto a la concentración de sal, pero se mantienen acotados entre 8,9 y 9,6. Estos resultados se comparan con los presentados por Porras en el año 2007, en cuya investigación se reportaron valores de pH levemente más bajos en el mismo intervalo de concentración de sal, pero con una tendencia y comportamiento cualitativo similar.

Por otro lado, las variaciones del pH para los barridos correspondientes a las bentonitas sódicas tipo B y C presentan un comportamiento análogo, observándose en ambos casos una leve disminución a medida que se incrementa la concentración de electrolitos. Para las suspensiones de ambos tipos de arcilla, además, se registraron niveles ligeramente más elevados que para el caso de la bentonita natural o cálcica (tipo A), acotados entre 9,3 y 10,5. No obstante, estos resultados son acordes a los presentados en investigaciones previas, donde se han reportado valores similares de pH para suspensiones de bentonitas sódicas (Günister y col., 2004).

A fin de descartar la posible influencia de errores experimentales en las tendencias registradas, se tomaron dos suspensiones aleatorias, repitiendo la medición de su pH en 7 oportunidades diferentes. A partir de los datos recolectados, se determinó la desviación estándar de estos últimos y el error experimental, variable que fue menor al 1,4 % para los dos conjuntos de mediciones. Este resultado descarta la presencia de errores experimentales significativos, por lo que las tendencias presentadas demuestran el comportamiento real de los niveles de pH en cada barrido.

IV.1.3 Potencial zeta

Adicionalmente, se estudió el comportamiento del potencial zeta respecto a la concentración de sal. Con este propósito, se prepararon tres diferentes barridos de salinidad para cada tipo de arcilla, a fin de registrar tres mediciones del mismo potencial por cada muestra. Sin embargo, la excepción corresponde para el caso particular de la bentonita tipo A (natural), de la cual sólo se realizaron dos barridos, comparándose con los resultados presentados por Porras en el 2007. Los valores obtenidos para cada tipo de arcilla se representan en las figuras 35, 36 y 37, respectivamente.

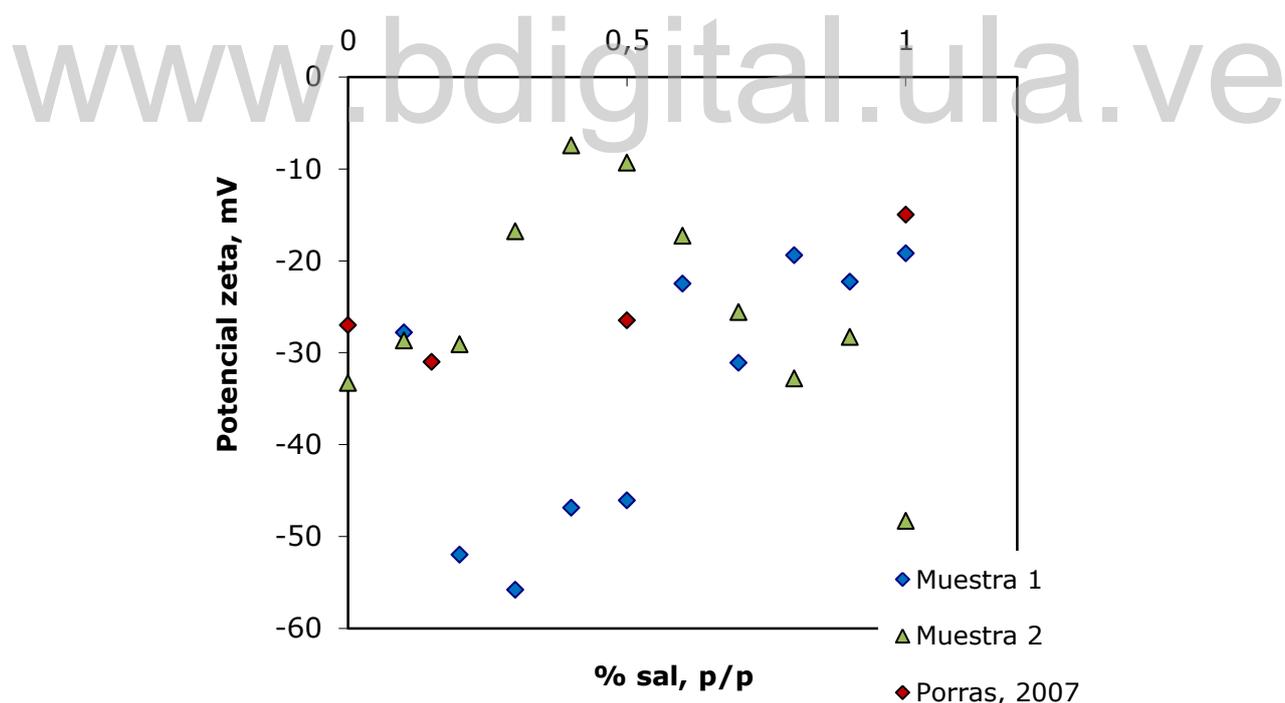


Figura 35: Variación del potencial zeta con la salinidad para la bentonita tipo A (concentración fija de 0,5 %).

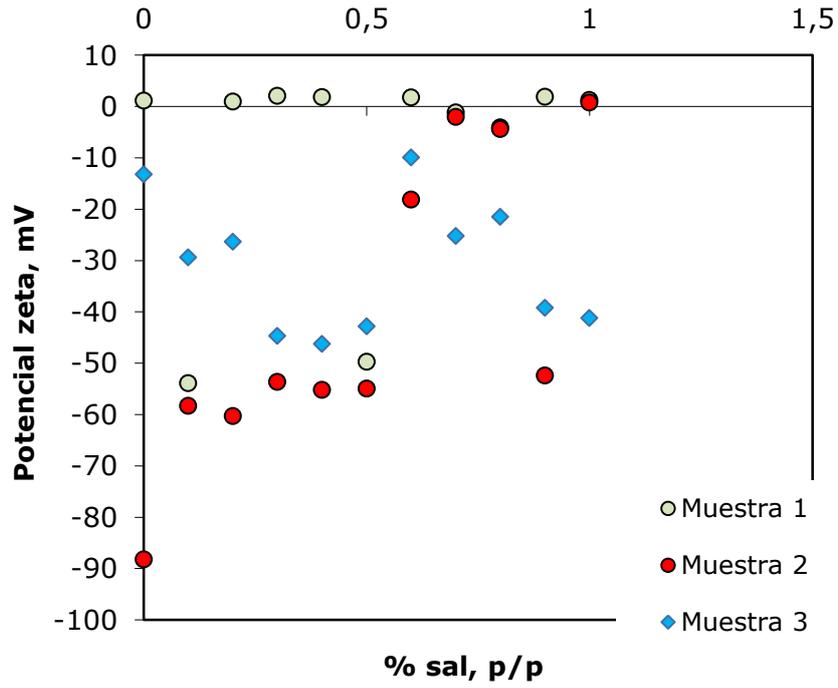


Figura 36: Variación del potencial zeta con la salinidad para la bentonita tipo B (concentración fija de 0,5 %).

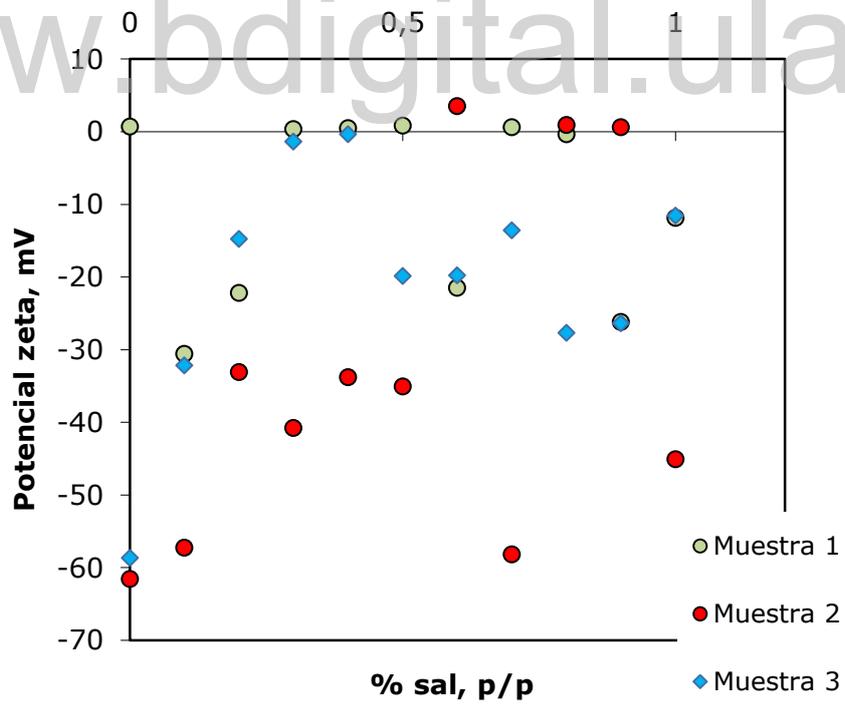


Figura 37: Variación del potencial zeta con la salinidad para la bentonita tipo C (concentración fija de 0,5 %).

De los datos resultantes, no fue posible obtener una tendencia continua definida ni una reproducibilidad de los valores del potencial, para la mayoría de las muestras. En el caso de la bentonita natural, el comportamiento inicialmente reportado, en la investigación de Porras, sugiere una disminución del potencial zeta a concentraciones bajas de sal, inferiores al 0,2 %. Esta tendencia se repitió en las segundas mediciones realizadas, destacándose varios puntos, en 0,1 % y entre 0,8 % y 1 %, donde se logró una reproducibilidad aceptable respecto a los datos registrados por Porras.

Sin embargo, la disminución del potencial para concentraciones bajas de sal, en las nuevas medidas, es considerablemente menor, presentándose un cambio desde -27,8 mV, hasta un mínimo de -55,8 mV, entre 0,1 % y 0,3 %. Este resultado se aleja del mínimo reportado en las medidas iniciales de Porras, con un valor de -31 mV para 0,1 %. Tal diferencia sugiere la presencia de errores experimentales significativos.

Dichos errores se ponen de manifiesto, con mayor claridad, en las mediciones realizadas para el tercer barrido. En esta oportunidad, los resultados presentan un comportamiento opuesto y completamente diferente al observado en los datos anteriores, ocurriendo un incremento del potencial hasta 0,4 %, momento en el que se revierte la tendencia y se presenta una disminución de los valores hasta -48,3 mV, para 1 %.

Al estudiar el comportamiento de los potenciales zeta para las arcillas sódicas, se puede evidenciar la presencia de errores de naturaleza similar afectando los resultados. Para la bentonita tipo B, los datos derivados de las mediciones para la primera muestra carecen de un patrón lógico que pueda deducirse con la variación de la salinidad; los valores de potencial se mantienen cerca de los 0 mV, excepto para los puntos correspondientes a 0,1 % y 0,5 %, donde se presenta la aparición súbita de dos mínimos, a -53,9 mV y -49,7 mV, respectivamente.

La repetición de las medidas produjo resultados completamente diferentes, con un potencial considerablemente menor a concentraciones bajas de sal (de -88,2 mV para 0 %) que aumenta rápidamente hasta cerca de los -60 mV. Entre 0,1 % y 0,5 % se mantienen los valores cerca de este nivel, con un crecimiento leve, cambiando el comportamiento a partir de 0,6 %, donde ocurre un incremento acentuado, con la presencia de un nuevo mínimo súbito para 0,9 %.

Por otro lado, los datos correspondientes al tercer barrido difieren de las mediciones anteriores, para la mayoría de los puntos, aunque se observa una proximidad de los valores, respecto a los registrados para el segundo barrido, entre 0,3 % y 0,5 % de sal.

Finalmente, los sistemas correspondientes a la bentonita sódica no dializada (tipo C) presentan menos similitudes entre sí, al comparar los resultados del potencial zeta obtenidos para las tres muestras estudiadas. La ausencia de un patrón continuo es particularmente acentuada para los datos derivados de la primera y tercera muestra, teniéndose un aumento y disminución alternada de los valores de potencial. A pesar de

observarse la coincidencia de algunos puntos para ciertas concentraciones, éstos no parecen seguir un comportamiento lógico respecto a la salinidad.

De esta forma, la discrepancia entre los distintos resultados obtenidos para las muestras de cada dispersión de bentonita, evidencia la presencia de errores importantes que ocasionan desviaciones significativas. Tales errores pueden tener su origen en diferentes etapas del estudio, como la preparación de las suspensiones y el proceso de medición, así como en la naturaleza de los componentes mismos de la dispersión.

Durante la preparación de las suspensiones (véase capítulo III, sección III.2.3) sólo es posible la presencia de errores de medición en las masas de las sustancias empleadas, principalmente las cantidades de sal y bentonita adicionadas en cada suspensión. A pesar de que puede existir incidencia de estos errores, es poco probable que puedan ocasionar discrepancias tan marcadas, además de la presencia de los picos y variaciones súbitas de potencial, así como un comportamiento oscilante, como el registrado en los resultados; ello requeriría diferencias considerables en las cantidades pesadas en cada muestra. Por otro lado, tales errores explican difícilmente la ausencia de un comportamiento regular, lógico y uniforme del potencial con la salinidad, que no pudo observarse en la mayoría de los resultados obtenidos.

Otra posible fuente de error es la ausencia de homogeneidad en las propiedades de las partículas de arcilla suspendidas; esto puede originar diferencias en la distribución de cargas en la superficie, afectando los potenciales para las distintas suspensiones preparadas a una misma concentración de sal. Esta falta de homogeneidad puede ser mayor para las bentonitas sódicas, debido al proceso previo de tratamiento, necesario para la eliminación y sustitución de los iones calcio por sodio. Tal proceso se llevó a cabo por lotes, siendo difícil repetir de forma precisa todas las condiciones de tratamiento para cada porción de arcilla.

Es posible que este factor tenga una influencia importante, debido a que se elaboraron pequeñas cantidades de cada suspensión, lo que podría evitar reproducir de forma exacta las propiedades de un sistema en cada una de las muestras preparadas. Tal condición sólo podría lograrse al preparar un volumen importante de cada dispersión, que permita utilizar una cantidad suficiente de arcilla y garantizar una uniformidad promedio en las propiedades de las partículas sólidas.

Por otra parte, conjuntamente a los errores causados por estos fenómenos, es importante hacer referencia a las tendencias observadas durante el proceso de sedimentación de los barridos para cada tipo de arcilla. En todos los casos, se pudo registrar un comportamiento regular y uniforme respecto a la concentración de sal; de forma que las velocidades de sedimentación, así como la cantidad de volumen clarificado en cada sistema, variaron de forma definida a medida que se incrementó la concentración de electrolitos, hecho que se discute a mayor profundidad en la sección IV.1.4.

La velocidad de sedimentación depende de la presencia de fuerzas de repulsión entre las partículas; tales fuerzas son, en este caso, de naturaleza electrostática, dadas

principalmente por la carga superficial en las partículas de arcilla suspendidas. El potencial zeta es una medida de dicha carga superficial, por lo que la presencia de una tendencia regular y continua de la velocidad de sedimentación con la salinidad, es una indicación indirecta de la existencia de una tendencia análoga del potencial, respecto a esta misma variable de formulación.

En vista de esto, la ausencia de una tendencia uniforme en los resultados del potencial zeta sugiere que los valores medidos de esta variable no son exactos. En consecuencia, el principal error que afecta a los datos puede tener su origen en el proceso de medición. Así, la influencia de errores experimentales asociados al equipo o al proceso de medición podrían ser causales principales en las desviaciones presentes en los resultados.

A pesar de esto, es posible realizar ciertas observaciones importantes a partir de los datos obtenidos. Primeramente, para casi todos los casos, se evidencian valores negativos del potencial zeta. Este resultado indica la presencia de una carga negativa neta en la superficie de las partículas de bentonita suspendidas, hecho que se explica por las sustituciones isomórficas presentes en la estructura de la arcilla y a los niveles básicos de pH, confirmados en la sección anterior, bajo los que se produce una disociación de los grupos oxhidrilos (OH) ubicados en la superficie del sólido (Jada y col., 2006).

Adicionalmente, a pesar de la imposibilidad de definir una tendencia continua y específica respecto a la salinidad en cada caso, los datos si ponen de manifiesto un aumento global de los potenciales con el incremento de esta variable de formulación, que puede observarse para los tres tipos de bentonita. Esto se explica debido a la formación de una doble capa eléctrica superficial, en la cual se posicionan los cationes provenientes de la disociación de la sal, producto de la atracción electrostática entre estos y la superficie negativa de las partículas de arcilla suspendidas. A medida que aumenta la salinidad, existe una mayor cantidad de cationes disponibles en la suspensión, por lo que la concentración de estos aumentará en la doble capa eléctrica alrededor de los sólidos, neutralizando en mayor grado la carga negativa en su superficie.

Finalmente, la observación de los datos sugiere que los valores de potencial zeta para las bentonitas sódicas, son menores a los correspondientes al barrido de bentonita natural o cálcica (tipo A). Dicha situación es particularmente acentuada para el caso de la bentonita dializada (tipo B), que en todo el intervalo de concentración de sal, presenta valores de potencial zeta iguales o menores que para el resto de las arcillas.

Este comportamiento puede explicarse al detallar la estructura y la carga superficial de las partículas de bentonita. A pesar que éstas presentan una carga neta negativa, dicha carga se concentra principalmente en las caras de las láminas suspendidas, que representan la mayor proporción de la superficie del sólido. No obstante, los bordes de las láminas poseen cierta carga positiva, también generada por las sustituciones isomórficas. La presencia de esta carga positiva se ha puesto de manifiesto en investigaciones previas sobre el efecto de surfactantes aniónicos en dispersiones de bentonita (Günister y col., 2004).

En el caso de las bentonitas sódicas, su capacidad de hinchamiento superior, puede jugar un papel importante en la naturaleza de la carga superficial. Debido a esta propiedad, al suspender los sólidos, la solución salina puede penetrar más fácilmente entre los espacios interlaminares, separando las láminas de arcilla en mayor grado y permitiendo la obtención de partículas de menor tamaño (o grosor) en la suspensión. Esto causa que la superficie y la densidad de carga presente en los bordes sea menor, ocasionando la presencia de cargas positivas superficiales menores, que se ilustran con niveles de potencial zeta más bajos.

IV.1.4 Estabilidad de las suspensiones

Para el estudio de la estabilidad de las suspensiones, se realizaron pruebas de botella en las que se midió el volumen clarificado de cada suspensión respecto al tiempo, por un intervalo aproximado de 5 horas. Los comportamientos registrados se muestran en las figuras 38 a 40.

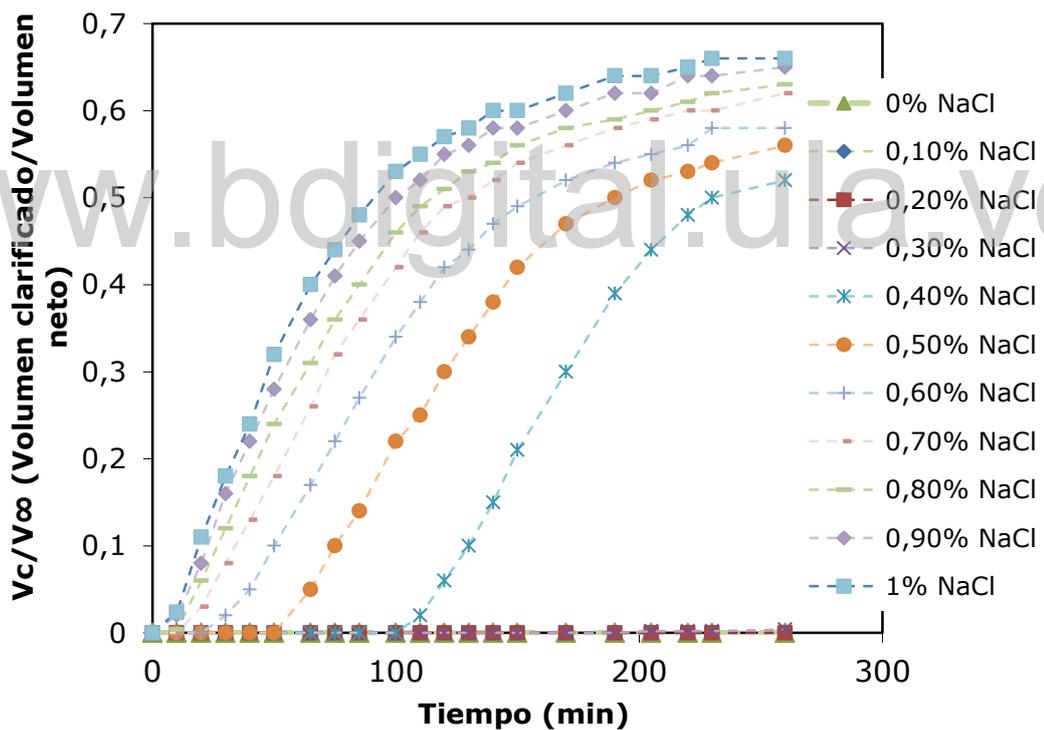


Figura 38: Volumen clarificado en función del tiempo para las suspensiones acuosas preparadas con bentonita tipo A, a una concentración fija de 0,5 % en peso de la arcilla.

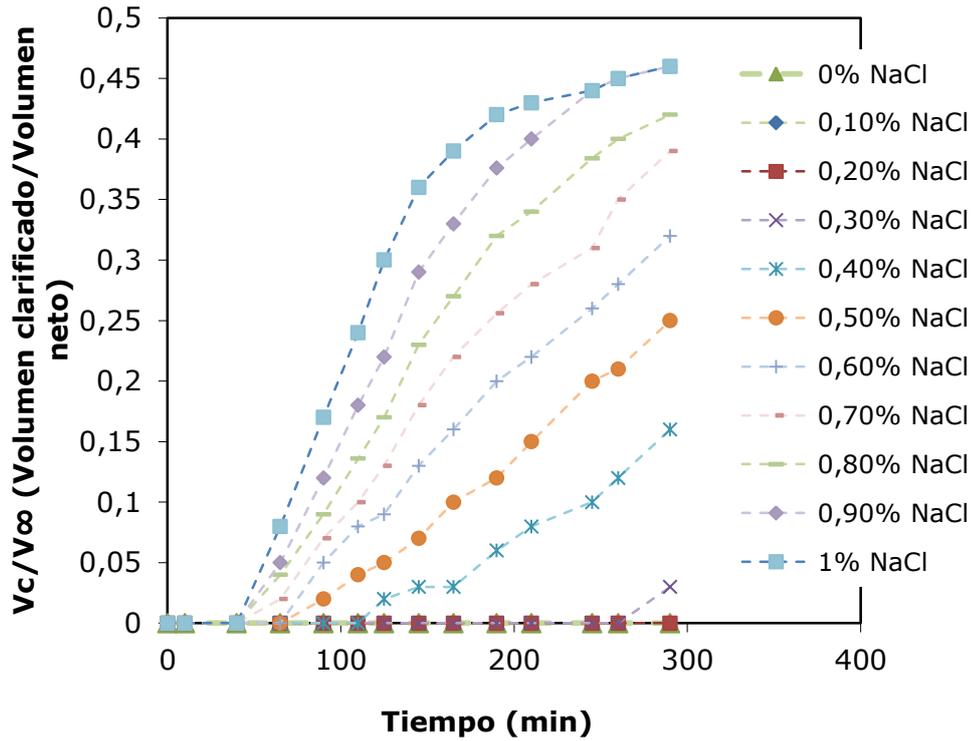


Figura 39: Volumen clarificado en función del tiempo para las suspensiones acuosas preparadas con bentonita tipo B, a una concentración fija de 0,5 % en peso de la arcilla.

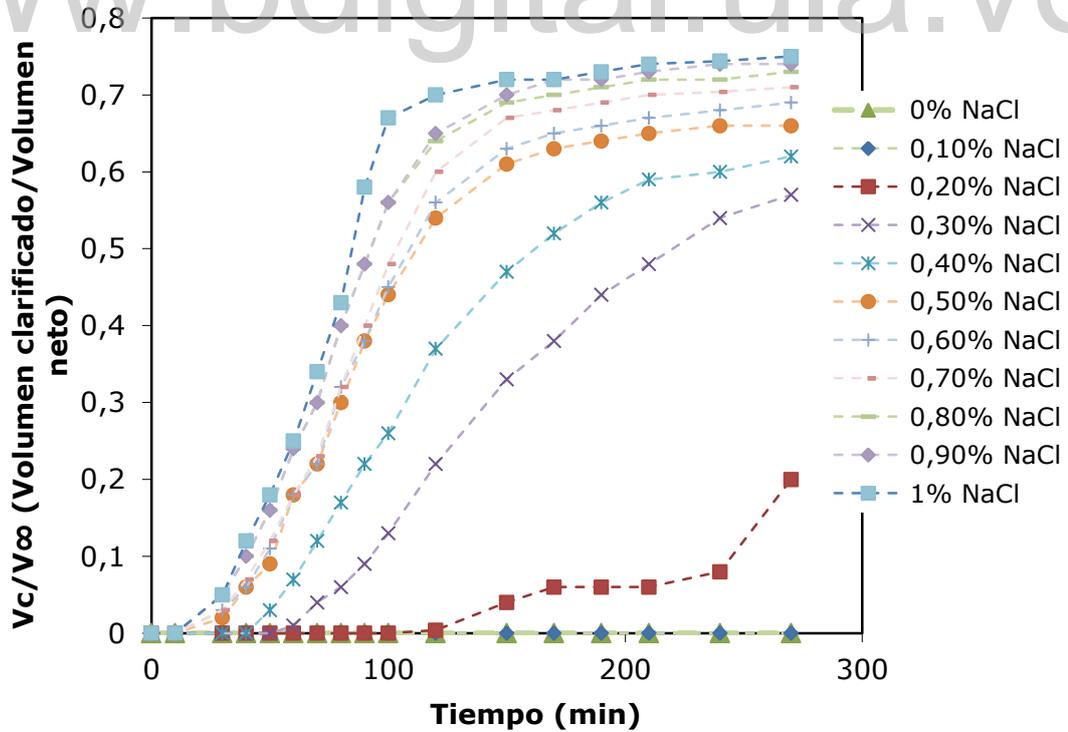


Figura 40: Volumen clarificado en función del tiempo para las suspensiones acuosas preparadas con bentonita tipo C, a una concentración fija de 0,5 % en peso de la arcilla.

En todos los casos, se puede observar que el volumen clarificado, así como su velocidad de crecimiento, aumenta a medida que lo hace la concentración de electrolitos en la suspensión. Este fenómeno ocurre por la formación de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas suspendidas, en la cual se sitúan los cationes de sodio, por efecto de la atracción electrostática que existe con la superficie de las láminas de arcilla, cargada negativamente. Tal como se mencionó anteriormente, el incremento de la salinidad permite una mayor presencia de cationes en esta atmósfera iónica, por lo que la carga neta alrededor de la partícula es neutralizada, hecho que se comprueba en la tendencia creciente del potencial zeta.

Junto a este fenómeno, el aumento de la concentración de sal provoca una compresión o reducción del espesor de la capa eléctrica difusa alrededor de las partículas sólidas suspendidas, tal como puede deducirse de la dependencia de la longitud de Debye-Hückel con la concentración de electrolitos (véase ecuación 12, capítulo I). Estos factores, en conjunto, provocan una disminución de las fuerzas de repulsión entre las partículas de arcilla, facilitando los fenómenos de floculación y coagulación. En consecuencia, el proceso de sedimentación se acelera.

Igualmente, para cada barrido de los distintos tipos de bentonita, los sólidos sedimentados forman una fase con características similares a un gel, que mantiene su forma ante esfuerzos bajos, pero puede dispersarse al introducir una moderada cantidad de energía mecánica en el sistema (como, por ejemplo, una agitación del tubo). Esto evidencia la formación de microestructuras por parte de la arcilla en la fase sedimentada, que confieren propiedades reológicas particulares. Es posible que las láminas de arcilla presenten interacciones entre las caras y bordes, formando una especie de conglomerado o red tridimensional, en la que se encapsula el agua, confiriéndole cierta viscosidad. Este tipo de comportamiento se ha observado como un importante mecanismo de estabilización en emulsiones preparadas con arcillas (Thieme y col., 1999).

Por otro lado, al comparar el comportamiento de volumen clarificado respecto al tiempo, se puede concluir que las suspensiones de bentonita tipo B (sódica dializada) resultan más estables que las correspondientes a los otros tipos de arcilla. En particular, los sistemas más estables para este barrido se obtuvieron para 0 % y 0,1 % de sal, en los que no se observó un proceso de floculación ni la aparición de una fase clarificada, incluso después de varios días de permanecer en reposo. No obstante, si se observó una variación en la coloración de la suspensión, la cual se oscurecía al disminuir la altura en los tubos, además de la deposición de varias capas de sólidos en el fondo de estos. La primera en sedimentar fue una capa de partículas oscuras, sobre la que se depositó, con el tiempo, capas sucesivas de sólidos más claros.

Esto indica que en tales sistemas se produjo un proceso de sedimentación libre, ocurriendo la deposición de los sólidos por diferencias de tamaño y peso entre las partículas. Así, sedimentan primeramente aquellas más grandes, mientras que las de menor tamaño permanecen por mayor tiempo suspendidas en el líquido, al presentar una velocidad de sedimentación mucho menor, como consecuencia de su bajo peso.

Dicho comportamiento sugiere la presencia de acentuadas fuerzas de repulsión entre las partículas de arcilla suspendidas, además de un elevado grado de dispersión; factores que evitan la interacción entre los sólidos suspendidos y la presencia de fenómenos de floculación, permitiendo la obtención de partículas sólidas de menor tamaño que en los sistemas restantes. Para las otras muestras, a concentraciones más elevadas de sal, sí se observó la floculación de la arcilla, pero el volumen clarificado registrado fue menor que el correspondiente a las suspensiones preparadas con los otros tipos de bentonita. Esto se explica por la gran capacidad de hinchamiento de la bentonita sódica y permite corroborar las observaciones realizadas a partir del estudio de los potenciales zeta medidos.

Para el caso de la bentonita tipo C (o sódica no dializada) se observó el mismo comportamiento para los tubos de 0 % y 0,1 %, en los que se produjo un proceso de sedimentación libre, sin la presencia de fenómenos como la floculación. En este sentido, este tipo de bentonita permitió la obtención de suspensiones más estables que para la arcilla tipo A, para concentraciones bajas de electrolitos. Sin embargo, a partir de 0,2 %, la velocidad de sedimentación se incrementa considerablemente, superando las curvas de crecimiento (de volumen clarificado) correspondientes a la bentonita natural, lo cual se puede evidenciar comparando las figuras 36 y 38.

Esta situación se puede comprobar, igualmente, al observar la fracción de volumen clarificado que se obtiene en cada sistema en un tiempo prolongado, como en el caso de la figura 39, donde se compara el volumen clarificado registrado para un tiempo de 5 días, para cada sistema correspondiente a los tres tipos de arcilla.

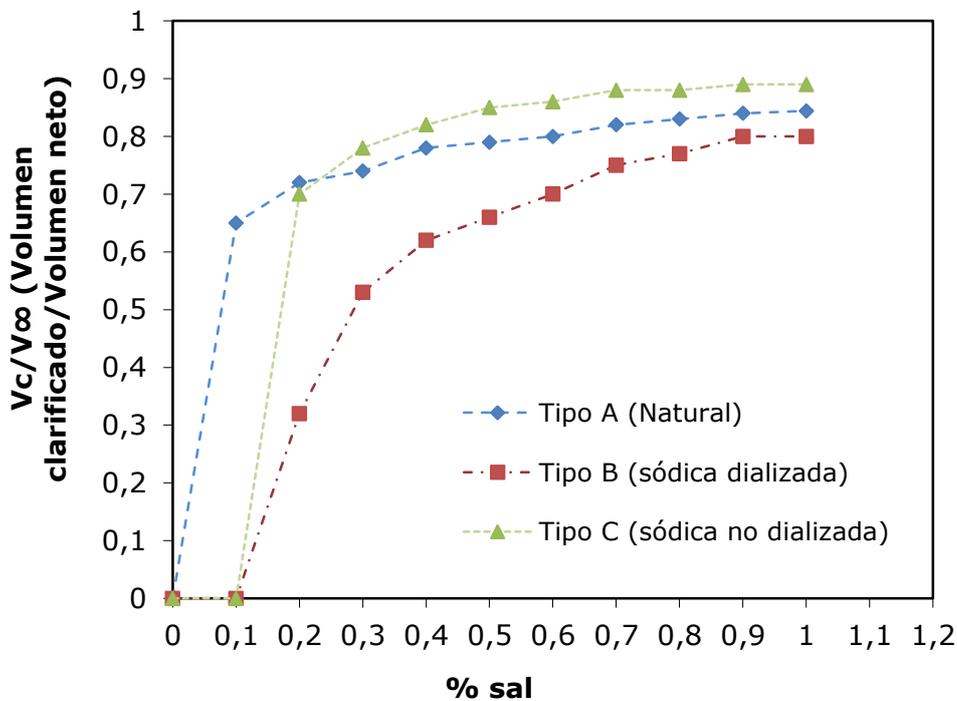


Figura 39: Fracción de volumen clarificado registrado, tras 5 días de iniciada la prueba de botella, respecto a la concentración de sal.

IV.1.5 Sistemas Agua-Aceite-Bentonita-Sal

A fin de estudiar el comportamiento de los distintos tipos de bentonita y su papel como agente estabilizante dentro de un sistema multifásico, involucrando la presencia simultánea de agua y aceite, se realizaron diferentes barridos de formulación, en los que se varió el contenido de sal dentro de la fase acuosa, entre 0 % y 0,6 % en peso. En cada sistema se mantuvo fija la concentración de arcilla en 0,5 %, respecto a la masa total del sistema, así como la relación de agua y aceite, en un 50/50 en volumen.

De esta forma, se realizaron tres diferentes barridos, cada uno correspondiente a un tipo diferente de arcilla. Los sistemas obtenidos se estudiaron y observaron con el tiempo, midiéndose el volumen de cada una de las fases presentes e ilustrando esta información en diferentes diagramas de fase. Para el caso particular de la bentonita tipo A, estos diagramas se pueden visualizar entre las figuras 40 a 44, en conjunto con una fotografía ilustrativa de cada barrido.

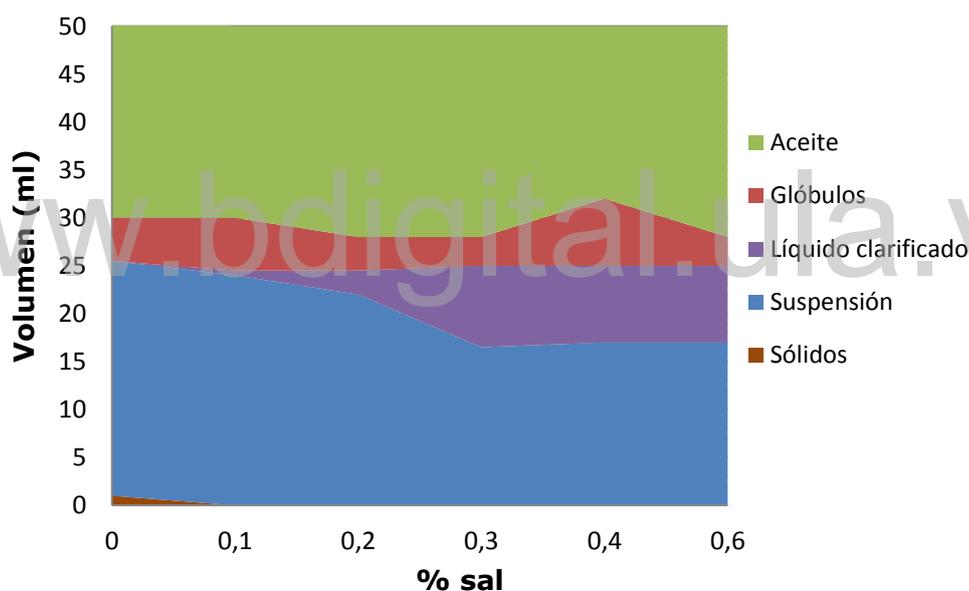


Figura 40: Diagrama de fases para el barrido de salinidad con bentonita tipo A (natural), tras un lapso de tiempo de 25 horas.

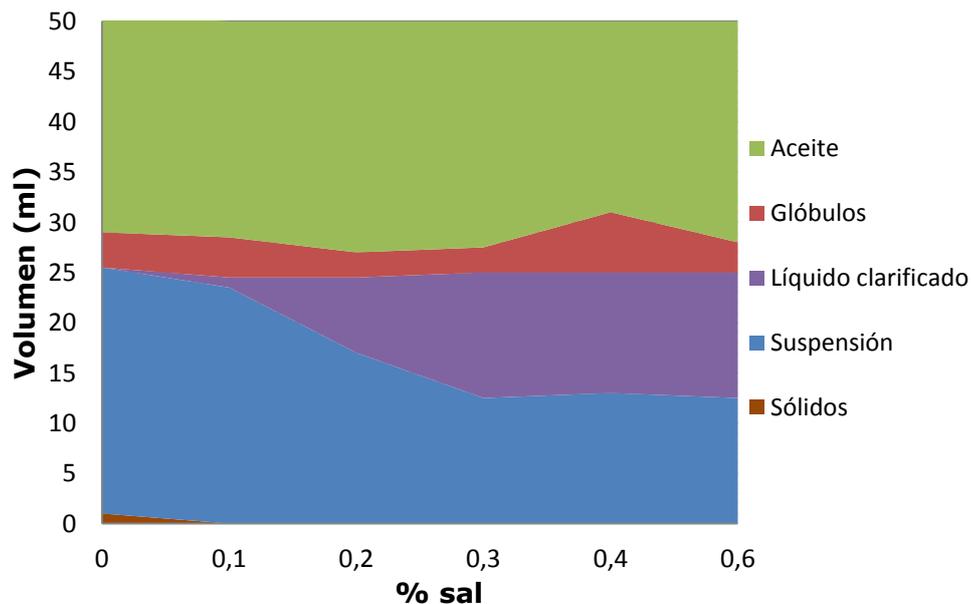


Figura 41: Diagrama de fases para el barrido de salinidad con bentonita tipo A, tras un lapso de tiempo de 163 horas.



Figura 42: Barrido de salinidad con bentonita tipo A, tras un lapso de tiempo de 25 horas.



Figura 43: Barrido de salinidad con bentonita tipo A, tras un lapso de tiempo de 163 horas.

Así, para la bentonita natural, se pudo evidenciar la presencia de 5 fases diferentes, que se presentaron en todos los tubos en el mismo orden, pero con variaciones en su volumen. De forma ascendente, la primera fase observada corresponde a una capa de sólidos oscuros depositados en el fondo de cada tubo; sin embargo estos sólo se observaron de forma apreciable para un 0 % de sal y su cantidad disminuyó considerablemente con el incremento de la presencia de electrolitos, prácticamente desapareciendo a concentraciones mayores.

Encima de esta capa de sólidos depositados, se ubicó una segunda fase constituida por una suspensión de bentonita, en conjunto con una zona de líquido (agua) clarificado. Sobre esta última, en una posición intermedia entre el agua y el aceite, se produjo un sistema disperso constituido por gotas esféricas rígidas de querosén, encapsuladas por una película de sólidos (indicada en los diagramas como la región de glóbulos).

Tales gotas en el sistema disperso eran fácilmente observables a simple vista, teniendo un diámetro cercano a los 3 mm. Presentaban una densidad intermedia entre el aceite y el agua, ubicándose siempre por encima de esta última fase al momento de inclinar los tubos. Su naturaleza se pudo confirmar al extraer una muestra y colocarla en una porción de agua, donde se observó la ruptura de la película de sólidos envolvente y la remanencia de las gotas de querosén en la superficie del líquido.

Cabe destacar que tras terminar la preparación del barrido, justo después de la etapa de agitación, las gotas conformaban un sistema disperso que ocupaba una gran porción del volumen correspondiente al aceite. Sin embargo, con el transcurrir de algunos minutos, dichas gotas coalescieron rápidamente, dejando tras de sí un conjunto de películas de arcilla suspendidas en la fase oleosa. Solo permanecieron con el tiempo

las gotas ubicadas cerca del límite entre la zona acuosa y el querosén, en el nivel intermedio de cada tubo, por lo que la región de aceite, indicada en los diagramas de fase presentados anteriormente, corresponde en realidad a una zona de querosén con la presencia de las películas de sólidos suspendidos.

Por otro lado, las observaciones del volumen ocupado en cada zona permitieron corroborar la presencia de una pequeña cantidad de agua retenida entre las gotas de aceite en el sistema disperso, próxima a los 0,5 ml en la mayoría de los casos. No obstante, al cabo de 2 días, esta cantidad de agua drenaba casi totalmente hasta la fase acuosa. Simultáneamente, se observaba la coalescencia de las gotas de aceite en la dispersión, de forma que perdían su aspecto de esferas rígidas y adoptaban una apariencia similar a una espuma seca; con porciones pequeñas de aceite en forma hexagonal, separadas por una red de mallas compuestas por la arcilla. Sin embargo, este cambio de apariencia tuvo lugar en un periodo más prolongado de tiempo, después de varios días de permanecer el barrido en reposo.

En resumen, puede describirse estos sistemas englobando las fases presentes en dos regiones principales; la primera de ellas constituye una suspensión acuosa, ubicada en la mitad inferior de cada tubo y que abarca la capa de sólidos depositados en el fondo, la arcilla sedimentada (correspondiente a la suspensión indicada en los diagramas de fase) y la zona de agua clarificada. La segunda región corresponde a una zona de aceite, ubicada en la mitad superior de los tubos y compuesta por el sistema disperso y el querosén con las películas de bentonita suspendidas. Este tipo de comportamiento también fue obtenido y descrito por Porras en el 2007, que reportó la presencia de las mismas fases a contenidos de NaCl superiores a 0,6 %.

Los resultados demuestran que la presencia de sal y el incremento de su concentración a lo largo del barrido, no tuvo una influencia importante en el comportamiento y la afinidad de la arcilla en cada sistema; esto se evidencia por el hecho de que todos los tubos presentaron los mismos tipos de fases con un orden constante. En otras palabras, la salinidad no produjo variaciones en la mojabilidad de la bentonita; esta mantuvo su carácter hidrofílico y se ubicó mayoritariamente en la suspensión acuosa.

Sin embargo, la variación en la concentración de electrolitos sí tuvo su influencia en la estabilidad de las distintas fases obtenidas en cada sistema. En la suspensión acuosa, ubicada en la mitad inferior de los tubos, se presentó una sedimentación acelerada por el aumento de la salinidad; repitiéndose el comportamiento descrito en la sección IV.1.4. La disminución regular del volumen de la arcilla sedimentada con la variable de formulación, en el tiempo, evidencia nuevamente la atenuación de las fuerzas de repulsión entre las partículas de arcilla suspendida, permitiendo la floculación y la formación de microestructuras, que dan origen a un sedimento con propiedades similares a un gel. La ausencia de una capa de sólidos depositados en el fondo de cada tubo, a concentraciones mayores del 0 %, puede tomarse como un nuevo indicio de tales microestructuras ya descritas, puesto que las partículas sólidas de mayor tamaño no pueden depositarse en el fondo al quedar retenidas dentro del gel.

Adicionalmente, también se pudo registrar cambios en la estabilidad de la fase de gotas de aceite. Al comparar los diagramas de las figuras 40 y 41, se puede comprobar que esta región permanece estable con el tiempo, presentando una leve disminución en su volumen neto, explicada por la ruptura de las películas envolventes de arcilla y los fenómenos de coalescencia. No obstante, estos parecieran tener lugar en una misma intensidad, independientemente de la concentración de sal, puesto que las proporciones de volumen entre los tubos se mantienen, lo que se ilustra en ambos diagramas por la tendencia constante que se presenta en la zona de glóbulos, a pesar de la disminución leve del volumen en cada sistema.

Sin embargo, con el aumento en el contenido de sal si existen ciertas variaciones en el volumen generado de dispersión; este se mantiene casi constante, entre 3 ml y 4 ml, hasta 0,4 %, donde se produce un máximo en el volumen de gotas obtenidas, llegando a los 7 ml, para luego decrecer, a partir de 0,6 %, a los niveles anteriores. Estos resultados confirman los datos presentados por Porras en el 2007, donde la máxima cantidad de dispersión se obtuvo para un contenido de sal próximo (de 0,5 %) en dos barridos hecho a diferentes concentraciones de bentonita, de 0,5 % y 3 % en peso. En todos los casos, el comportamiento cualitativo reportado es el mismo.

Posteriormente a las observaciones realizadas al barrido con bentonita tipo A, se repitieron los mismos estudios a los barridos hechos con las bentonitas sódicas, tipo B y C. Los diagramas de fases correspondientes se muestran a partir de la figura 43, hasta la 50.

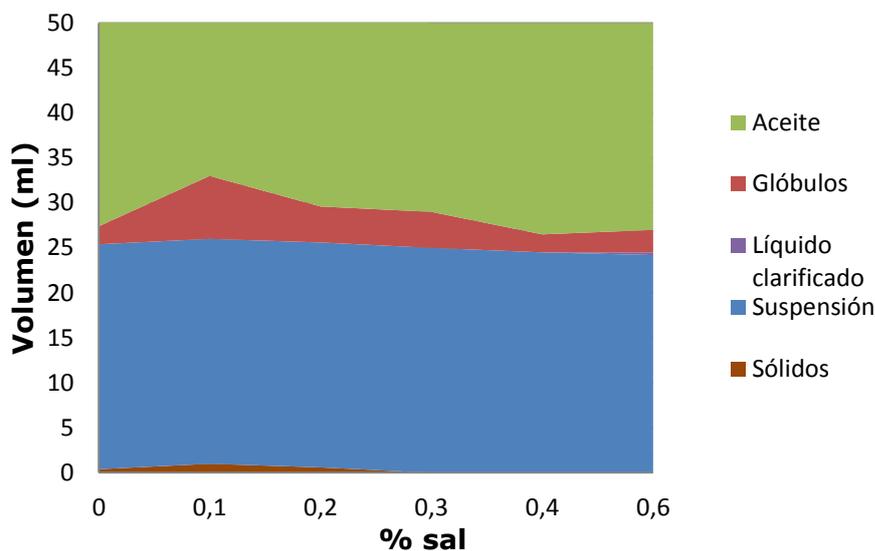


Figura 44: Diagrama de fases para el barrido de salinidad con bentonita tipo B (sódica dializada) tras un lapso de tiempo de 24 horas.

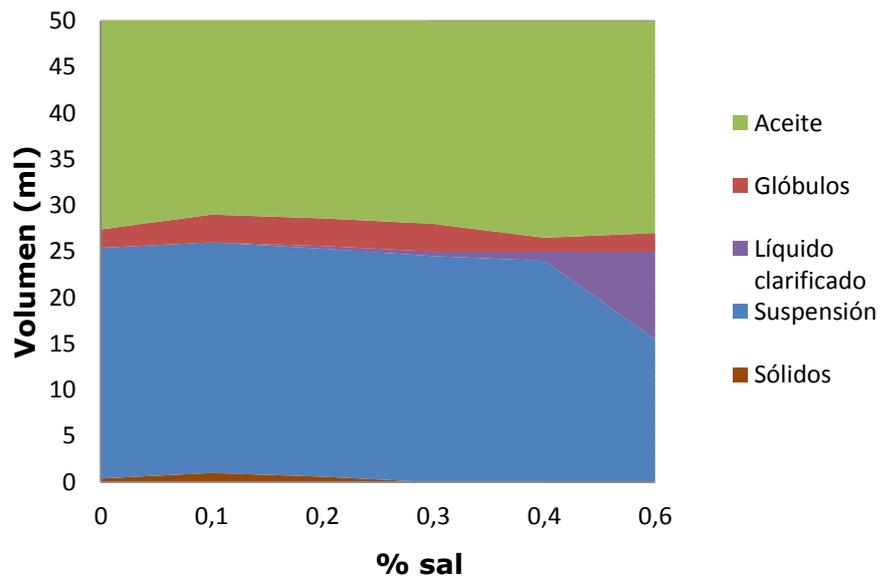


Figura 45: Diagrama de fases para el barrido de salinidad con bentonita tipo B, tras un lapso de tiempo de 168 horas.



Figura 46: Barrido de salinidad con bentonita tipo B, tras un lapso de tiempo de 24 horas.



Figura 47: Barrido de salinidad con bentonita tipo B, tras un lapso de tiempo de 168 horas.

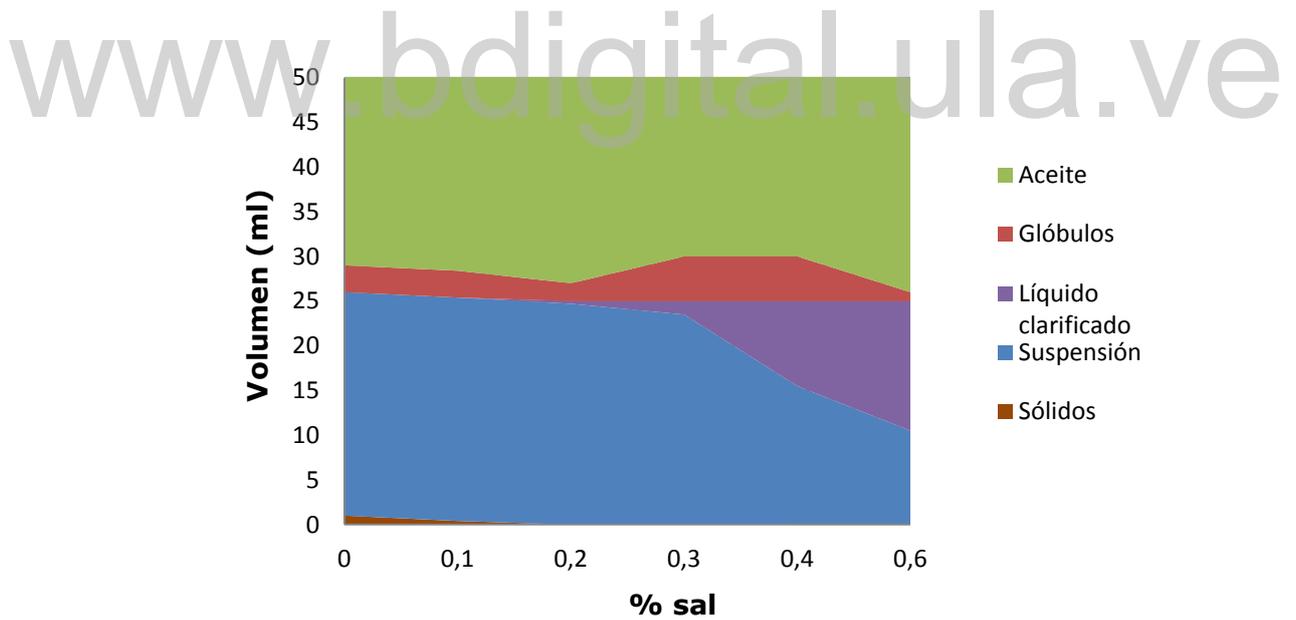


Figura 48: Diagrama de fases para el barrido de salinidad con bentonita tipo C (sódica no dializada) tras un lapso de tiempo de 24 horas.

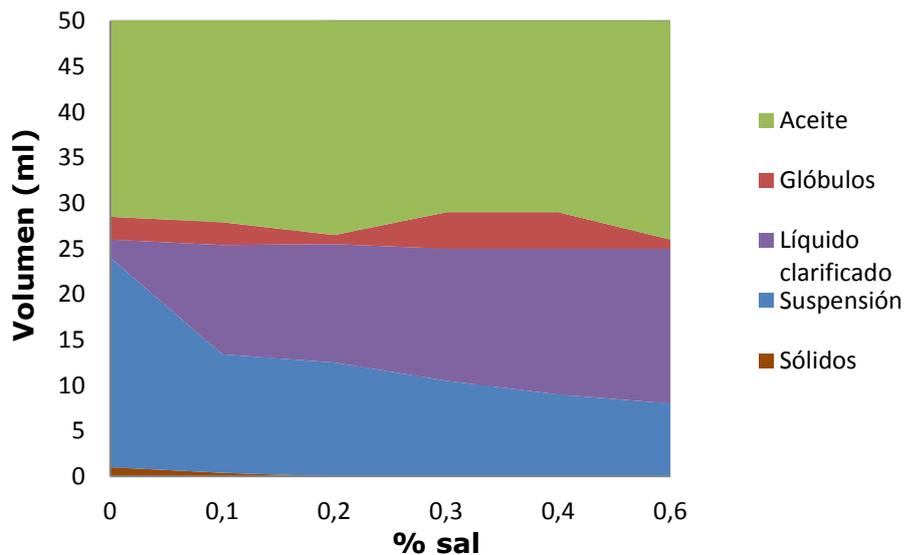


Figura 49: Diagrama de fases para el barrido de salinidad con bentonita tipo C, tras un lapso de tiempo de 163 horas.



Figura 50: Barrido de salinidad con bentonita tipo C, tras un lapso de tiempo de 24 horas.



Figura 51: Barrido de salinidad con bentonita tipo C, tras un lapso de tiempo de 163 horas.

Como se puede observar, los nuevos barridos presentan un comportamiento similar al descrito para el caso de la bentonita natural; manteniéndose el mismo tipo de fases y orden de estas en cada uno de los sistemas. Así, independientemente del tratamiento realizado para la bentonita, algunos resultados importantes son constantes; la variación de la salinidad no produce un cambio en la mojabilidad en ambos tipos de arcilla, que mantienen su carácter hidrofílico y se ubican mayoritariamente en la fase acuosa de cada tubo.

Adicionalmente, las gotas de aceite presentaron diámetros similares a los descritos para el primer barrido, observándose también la retención de una pequeña cantidad de agua en el sistema disperso (igualmente de un máximo de 0,5 ml), que drenó hacia la fase acuosa con el transcurrir de una par de días.

No obstante, sí se existen diferencias importantes respecto a los volúmenes de cada fase y su variación con el tiempo y la salinidad. Específicamente para la bentonita tipo B, la región acuosa de cada sistema presentó un sedimento muy estable, apenas generándose una zona de líquido clarificado, para las mayores concentraciones de sal, después de varios días de mantener el barrido en reposo. Al comparar estos volúmenes en los diagramas de fase correspondientes al periodo de tiempo más extenso, próximo a 163 horas (véanse figuras 41, 45 y 49) la diferencia es evidente; para 0,6 % de sal, el volumen de suspensión de bentonita es de 15,5 ml, cifra superior a los 12,5 ml y 8 ml registrados, en el mismo punto, para las bentonitas de tipo A y C, respectivamente.

Estos datos corroboran, una vez más, lo discutido en la sección IV.1.4; la presencia de suspensiones más estables es evidencia de fuerzas de repulsión y grados de

dispersión mayores en los sistemas preparados con bentonita sódica dializada. De esta forma, en la fase acuosa, los fenómenos de floculación ocurren con menor intensidad, hecho que se comprueba igualmente al observar la variación de la zona de sólidos depositados en el fondo del tubo; que se presenta de forma apreciable hasta contenidos de sal de 0,2 % (véanse figuras 44 y 45), a diferencia de la bentonita natural, donde solo es observable para 0 %.

Por otro lado, el volumen de dispersión (o glóbulos) también presentó diferencias destacables. Se observan discrepancias con la salinidad respecto al comportamiento del primer barrido descrito; existiendo un máximo de volumen de dispersión para una concentración menor, de 0,1 %. Sin embargo, este pico es poco estable, desapareciendo después de tres días, registrándose luego un volumen uniforme de gotas de aceite respecto al contenido de sal.

Para el caso de la bentonita tipo C, el barrido de salinidad presentó una tendencia más similar a los sistemas preparados con la bentonita natural. Particularmente, la zona de gotas de aceite mantiene una forma aproximadamente igual, con un máximo para 0,4 % de sal, que se extiende y repite hasta 0,3 % (véase figura 48). También se presenta una disminución del volumen de la dispersión con el tiempo, pero manteniéndose las proporciones entre un tubo y otro; como se observa al comparar los diagramas de fase en las figuras 48 y 49.

El comportamiento en la zona acuosa se repite nuevamente, con sedimentación de la arcilla acelerada por el incremento de la salinidad. Sin embargo, para la bentonita sódica no dializada, se presentan las regiones de líquido clarificado más voluminosas en comparación con los otros sistemas, retomándose una vez más la tendencia enunciada en la sección de estudio de la estabilidad de las suspensiones; la adición de electrolitos, en conjunto con los iones remanentes en la arcilla de las etapas de lavado, durante el proceso de tratamiento, inhibe la capacidad de hinchamiento, promoviendo la floculación y la sedimentación más acelerada, incluso en comparación con los sistemas correspondientes a la bentonita natural.

También es importante destacar las características del sistema disperso, o zona de gotas de aceite generada en cada barrido. Al comparar los resultados, se aprecia que el volumen de glóbulos producidos, que perduran en el tiempo, resulta mayor y más estable en los sistemas preparados con la bentonita tipo A. Las arcillas sódicas, dializada y no dializada, a pesar de presentar un comportamiento opuesto en la región de suspensión, permiten obtener en cada barrido volúmenes similares del sistema disperso, con propiedades semejantes en su estabilidad (a excepción de la desaparición del máximo de volumen registrado inicialmente para 0,1 % y el posterior comportamiento constante respecto a la salinidad, registrado en los sistemas con la bentonita tipo B).

Para el caso de la arcilla tratada y dializada, puede notarse que la mayor estabilidad en la zona de suspensión de los sistemas parece ocurrir a expensas de la estabilidad en la región de glóbulos. Dado que las partículas sólidas poseen elevados grados de dispersión con poca tendencia a flocular, las interacciones que presentan al

situarse en la interfase son más débiles, factor que disminuye su capacidad para estabilizar un sistema disperso; a diferencia de la bentonita natural, donde sí existe una mayor tendencia hacia la floculación de las partículas, hecho que se nota en los menores volúmenes de sedimento en la zona acuosa, que se dan en contraposición con la mayor estabilidad y volumen de la dispersión de glóbulos en cada sistema. Estos resultados son acordes a lo expuesto en otras investigaciones sobre el papel estabilizante de partículas sólidas, siendo necesario un estado de floculación incipiente entre estas últimas, a fin de lograr su permanencia en la interfase y producir un sistema disperso más durable (Tambe y Sharma, 1994, Binks, 2002).

Todas estas observaciones pueden aclararse en mejor forma al estudiar la figura 52, donde se ilustra el volumen de gotas de aceite respecto al contenido de sal en cada sistema, mientras que la estabilidad de las gotas se puede evaluar entre las figuras 53 a 55, donde se comparan los volúmenes para distintos intervalos de tiempo.

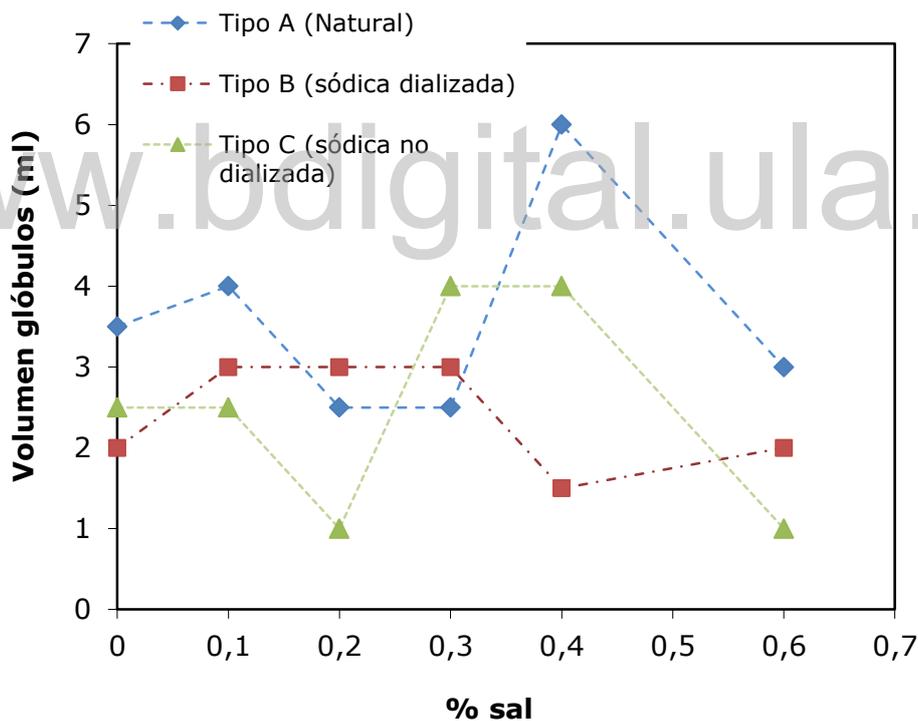


Figura 52: Volumen de dispersión o gotas de aceite en cada barrido tras un lapso de tiempo de 163 horas.

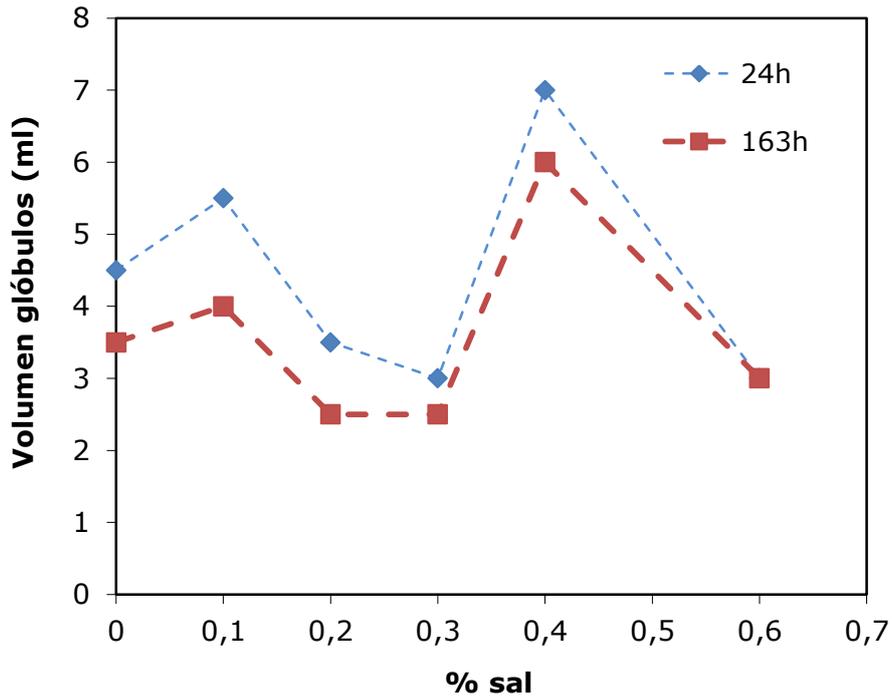


Figura 53: Volumen de dispersión, o gotas de aceite, presentes en el barrido de salinidad para la bentonita tipo A.

www.bdigital.ula.ve

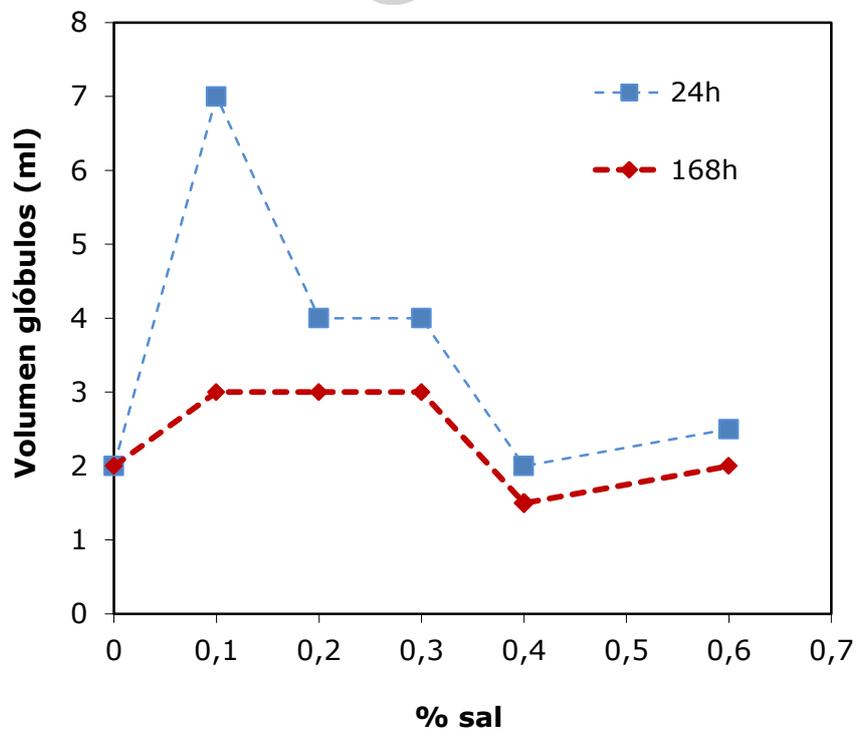


Figura 54: Volumen de dispersión, o gotas de aceite, presentes en el barrido de salinidad para la bentonita tipo B.

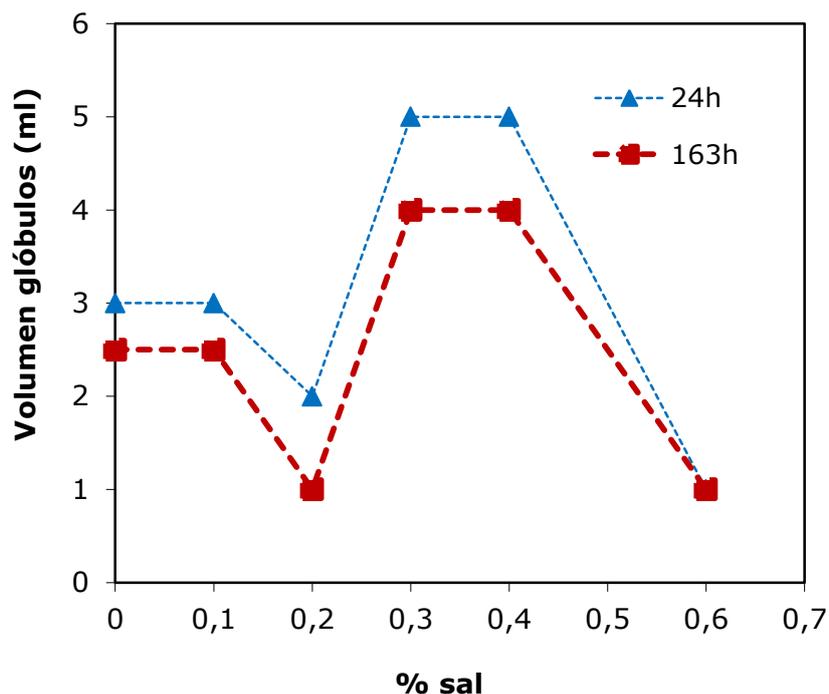


Figura 55: Volumen de dispersión, o gotas de aceite, presentes en el barrido de salinidad para la bentonita tipo C.

IV.1.6 Sistemas Agua-Aceite-Bentonita-Surfactante

A raíz de los resultados obtenidos en los barridos de salinidad, se decidió estudiar el comportamiento de los tres tipos de arcilla bajo la influencia de un surfactante catiónico. Para ello, se utilizó cloruro de diestearil dimetil amonio, conocido por su nombre comercial como Prepagen WK-V, con una parte polar de carga positiva dada por el grupo amonio y la estructura lipofílica, constituida por dos cadenas hidrocarbonadas, de 18 átomos de carbono cada una.

El surfactante se adicionó en cada sistema en una solución acuosa, variando su concentración en valores próximos a la concentración micelar crítica. Dicho valor fue calculado en el laboratorio FIRP, a través de la medición de la tensión superficial por medio del método del anillo, teniendo un valor de 0,0032 g/dl. Adicionalmente, se fijó una concentración de sal de 0,4 % en cada sistema, dado que en este punto se logró obtener la máxima cantidad de volumen de gotas de aceite encapsuladas, para los barridos con la bentonita tipo A y C.

Por otra parte, se mantuvo el contenido de arcilla utilizada, en 0,5 % respecto a la masa total de cada sistema. A partir de los datos obtenidos se elaboraron nuevos diagramas de fase, los cuales se presentan, en conjunto con fotografías ilustrativas, entre las figuras 56 y 67.

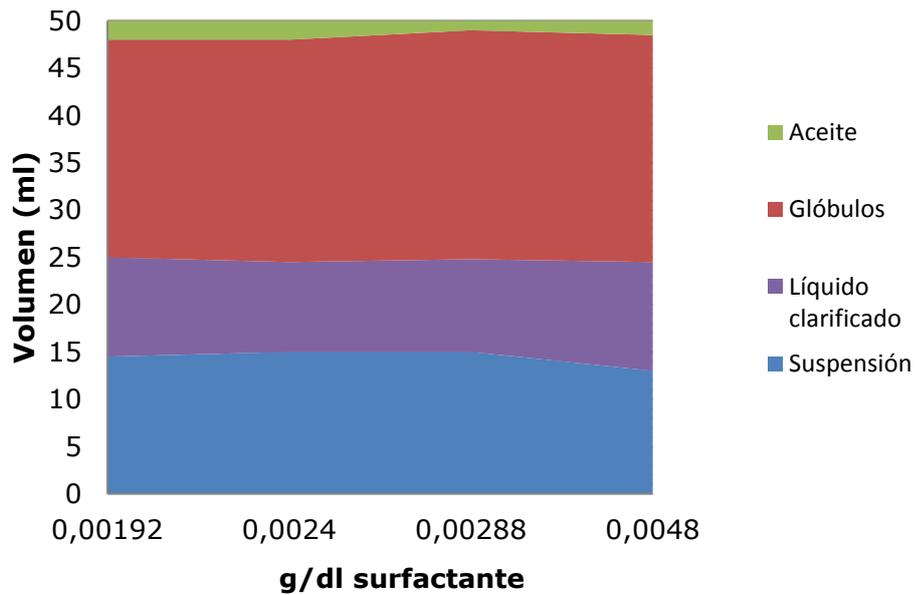


Figura 56: Diagrama de fases para el barrido con bentonita tipo A (natural) y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 25 horas.

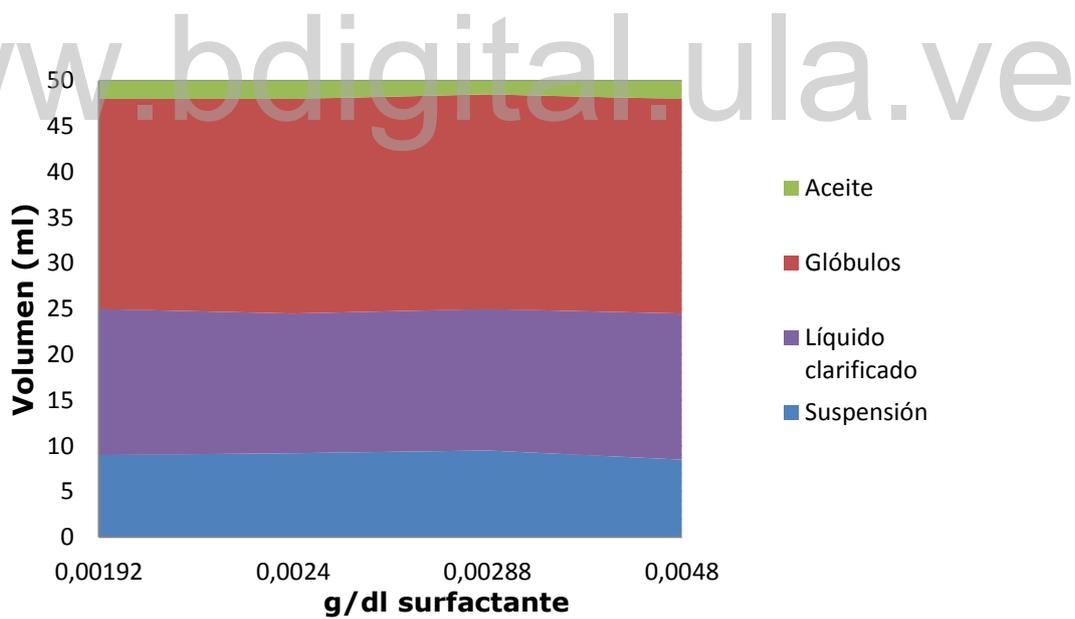


Figura 57: Diagrama de fases para el barrido con bentonita tipo A y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 169 horas.



Figura 58: Barrido con bentonita tipo A y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 25 horas.



Figura 59: Barrido con bentonita tipo A y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 169 horas.

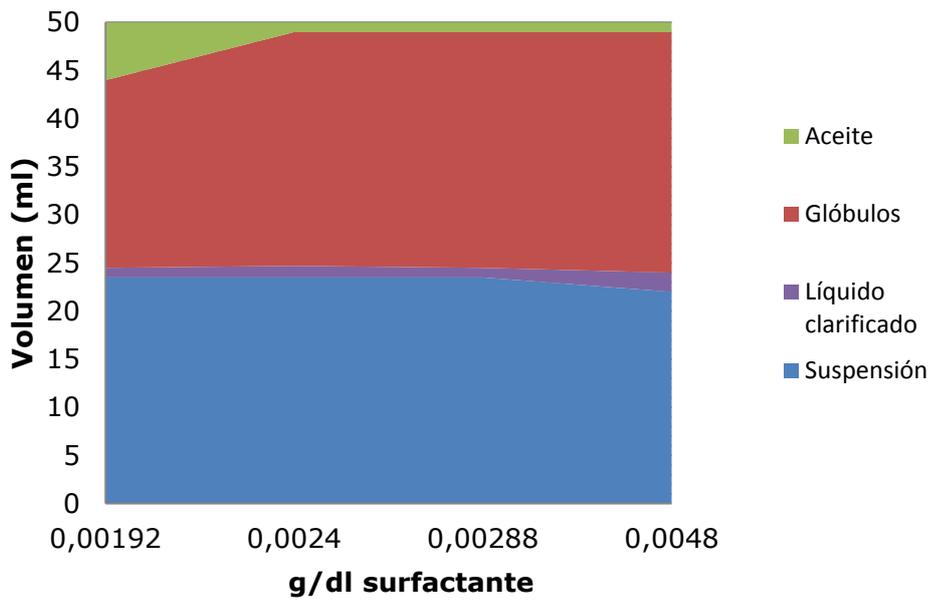


Figura 60: Diagrama de fases para el barrido con bentonita tipo B (sódica dializada) y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 24 horas.

www.bdigital.ula.ve

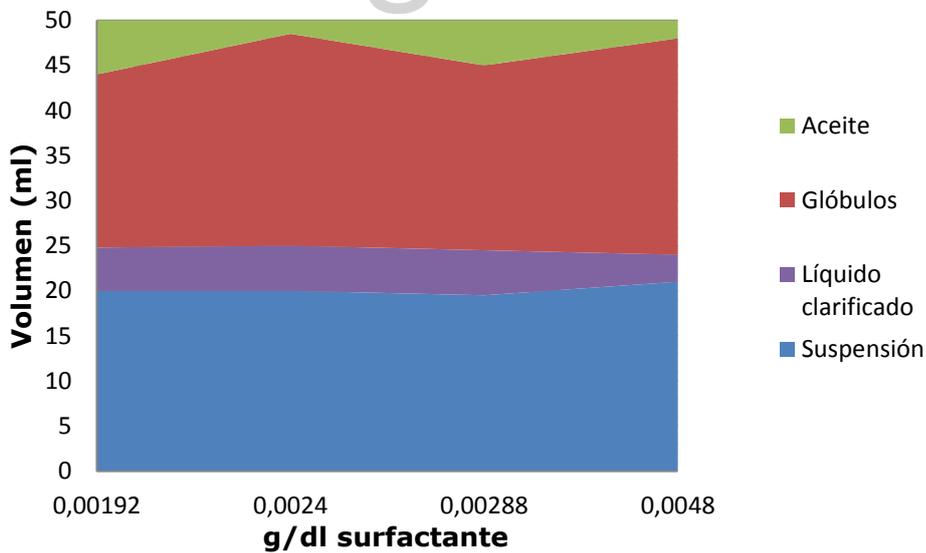


Figura 61: Diagrama de fases para el barrido con bentonita tipo B y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 162 horas.

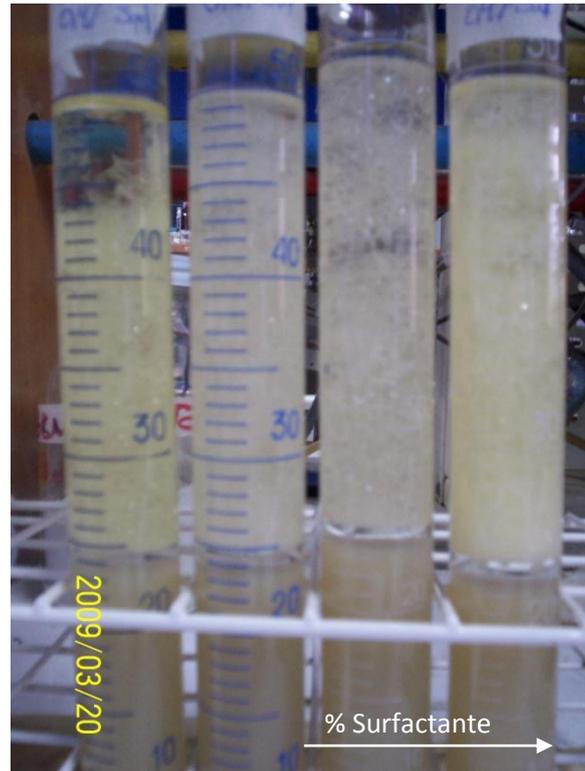


Figura 62: Barrido con bentonita tipo B y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 24 horas.

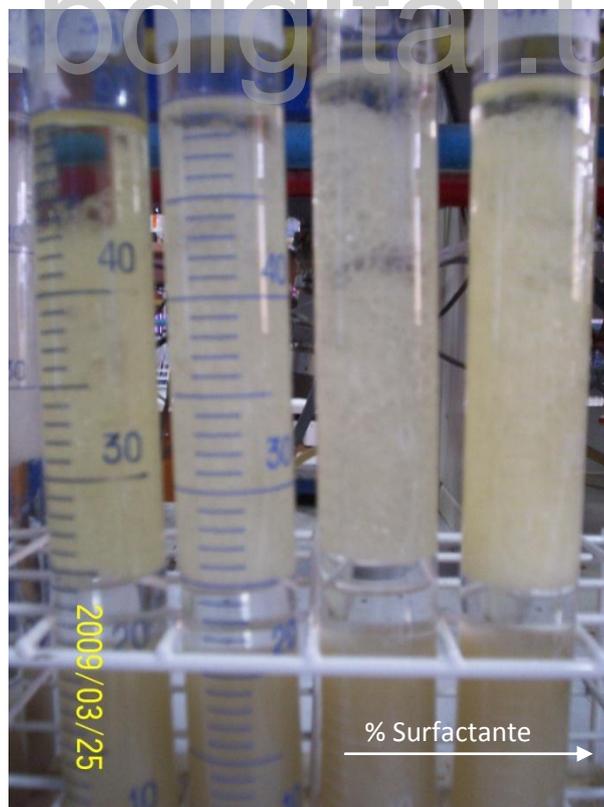


Figura 63: Barrido con bentonita tipo B y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 162 horas.

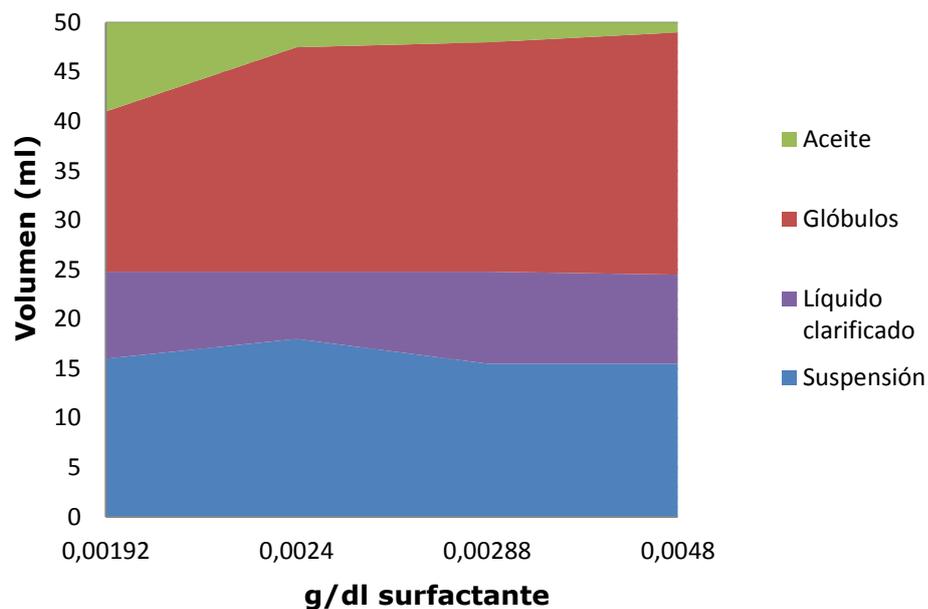


Figura 64: Diagrama de fases para el barrido con bentonita tipo C (sódica no dializada) y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 24 horas.

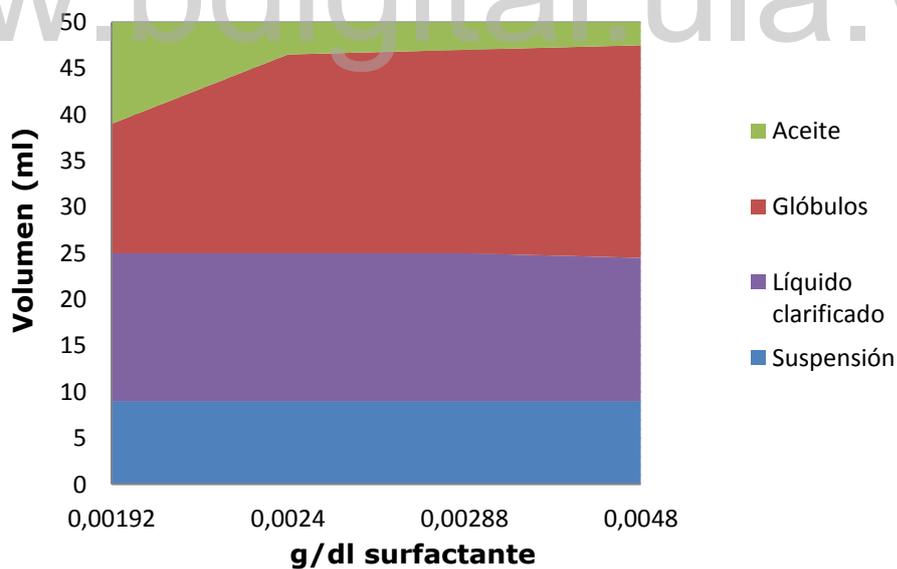


Figura 65: Diagrama de fases para el barrido con bentonita tipo C y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 167 horas.



Figura 66: Barrido con bentonita tipo C y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 24 horas.

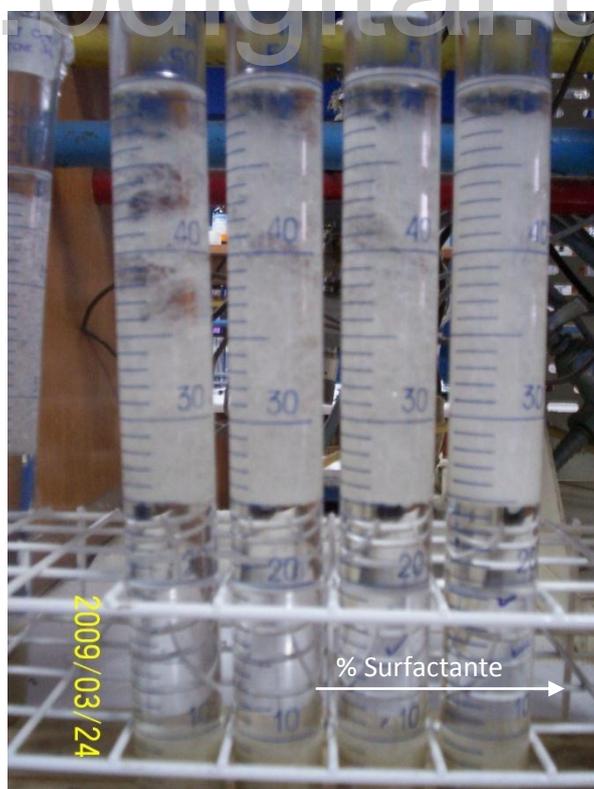


Figura 67: Barrido con bentonita tipo C y Prepagen WK-V, tras un lapso de tiempo de 167 horas.

La adición de surfactante provoca cambios evidentes en los sistemas resultantes. Se sigue generando una dispersión de gotas de querosén aisladas por películas o flóculos bidimensionales de arcilla, que permanecen en la fase oleosa, pero su volumen se incrementa substancialmente, con una reducción notable de la zona de aceite clarificado. No sólo se puede generar una mayor cantidad de dispersión, sino que esta perdura en el tiempo, siendo mucho más estable que las producidas con la influencia única de la bentonita y la sal. También puede observarse, de forma más clara para las arcillas sódicas, un incremento tanto en el volumen como en la estabilidad de las gotas, a medida que crece el contenido de surfactante.

Aparte, con el incremento en la concentración de Prepagen WK-V, independientemente del tipo de bentonita, la fase oleosa que rodea las gotas de querosén adquiere una apariencia turbia, con un color blanco. Esto es un indicativo de la generación de gotas más pequeñas, que se alternan con la presencia de gotas grandes observables a simple vista; creando interferencia en el paso de la luz a través de la dispersión. También existe la presencia de una pequeña porción de agua en la zona de las gotas, que alcanza un máximo de 1 ml para la mayor concentración de surfactante.

A fin de esclarecer el tipo de mecanismo que permite mejorar la cantidad y la estabilidad de las gotas de aceite producida en estos sistemas, se elaboró un nuevo barrido, manteniendo la variable de formulación y las proporciones de agua, sal y aceite, pero sin la adición de arcilla. Con estos nuevos resultados fue posible evaluar el papel del surfactante de forma individual, para diferenciarlo de la influencia de la arcilla, ya evaluada en la sección anterior. Los resultados se ilustran en la figuras 68, donde se observa las características del barrido, inmediatamente después de finalizada la etapa de agitación y unos pocos minutos después de este punto.

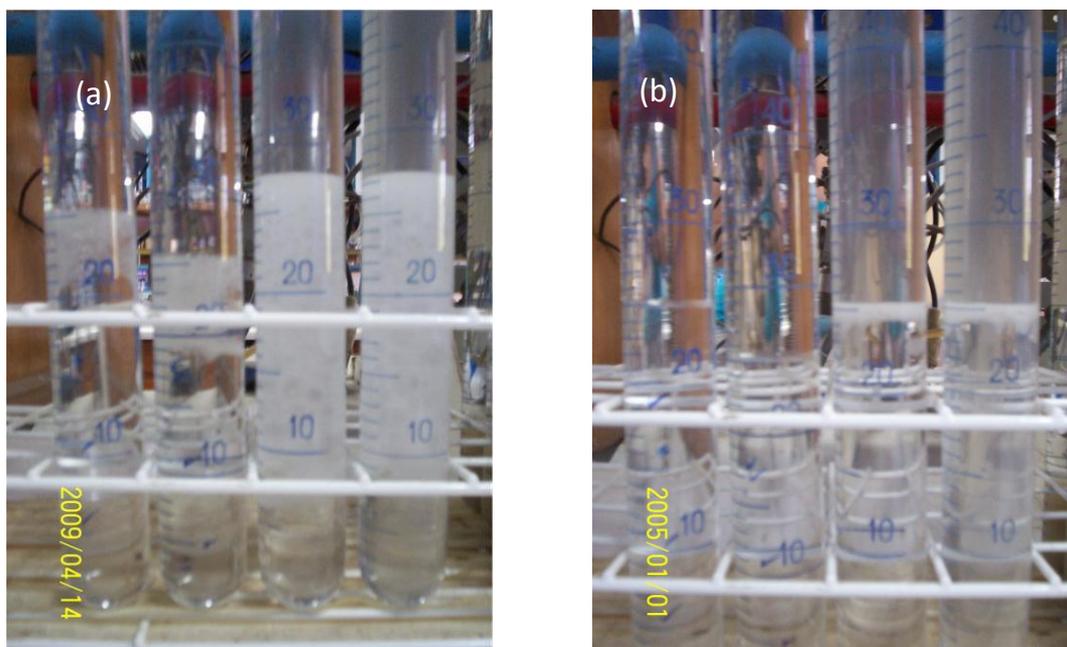


Figura 68: Barrido con Prepagen WK-V en ausencia de arcilla. Imagen (a): 0 minutos después de la agitación. Imagen (b): 10 minutos después.

Se observa que, en principio, se produce una emulsión en la mitad inferior de cada tubo, con un volumen más significativo a concentraciones mayores de Prepagen WK-V. Un estudio del volumen de cada fase, en la etapa inicial, sugiere que dicha emulsión puede corresponder a una dispersión de aceite en agua; pero su estabilidad es muy baja, desapareciendo prácticamente por completo en todos los tubos con el transcurrir de unos pocos minutos, como se puede observar en la imagen (b) dentro de la figura anterior. Así, estos resultados demuestran que la adición conjunta de arcilla y pequeñas cantidades del surfactante catiónico, permiten generar dispersiones mucho más voluminosas y estables que con la presencia individual de ambos elementos, en el mismo tipo de sistema y bajo el mismo protocolo de mezclado.

Este hecho podría explicarse por la adsorción del surfactante sobre la superficie de las partículas de arcilla suspendidas. Al tener la bentonita una estructura laminar, con las caras de dichas láminas cargadas de forma negativa, el surfactante catiónico puede adsorberse en estas zonas por atracción electrostática con su grupo polar, el amonio. Tal fenómeno permite neutralizar, en parte, la carga negativa superficial de la arcilla, lo que se traduce en una disminución de las fuerzas de repulsión entre los sólidos.

De esta forma, se favorece la interacción entre las partículas. Sin embargo, este fenómeno también se acentúa por un segundo factor, que es la presencia de las dos colas o cadenas hidrocarbonadas del surfactante; estos grupos lipofílicos presentes en una molécula adsorbida se verán atraídos al interactuar con los mismos grupos afines de una segunda molécula adsorbida en otra partícula de arcilla.

Dicho de otra forma, en la ausencia de surfactante, los sólidos suspendidos, al estar dotados de energía cinética por fenómenos como el movimiento Browniano, pueden acercarse entre sí hasta cierta distancia, separándose luego por efecto de las fuerzas de repulsión electrostáticas. Al ocurrir la adsorción del surfactante catiónico, tales fuerzas son disminuidas en cierto grado, lo cual puede facilitar un mayor acercamiento entre las partículas. Sin embargo, en este punto, es posible un contacto entre las colas de las moléculas de surfactante adsorbido en las partículas de arcilla en aproximación, que al ser de naturaleza afin, presentarán una interacción extra entre sí, que permitirá enlazar y mantener el acercamiento entre los sólidos.

En resumen, la presencia del surfactante potencia la interacción entre los sólidos, al neutralizar parcialmente las fuerzas de repulsión electrostáticas y aportar puntos de unión entre sus colas lipofílicas. Este tipo de comportamiento se ha observado en investigaciones previas, con otros surfactantes catiónicos como la polietilenimina (Alemdar y col., 2005).

La conjunción de todos estos elementos permite formar, alrededor de las gotas de aceite en la dispersión, películas de arcilla más estables y rígidas, por la interacción más eficiente entre los sólidos dentro del floculo bidimensional que forman. Así, la ruptura de estas estructuras aislantes y la coalescencia de las gotas de aceite se dificulta, permitiendo la obtención de mayores volúmenes de dispersión, más perdurables.

Al evaluar y comparar el comportamiento de la región acuosa de los barridos con los sistemas en ausencia de surfactante, se pueden observar tendencias que sugieren, igualmente, un mayor grado de interacciones entre las partículas de la arcilla. Tanto para la bentonita tipo A como B, el volumen de sedimento es mayor en ausencia de surfactante. Esta información se presenta de forma más clara en la figura 69.

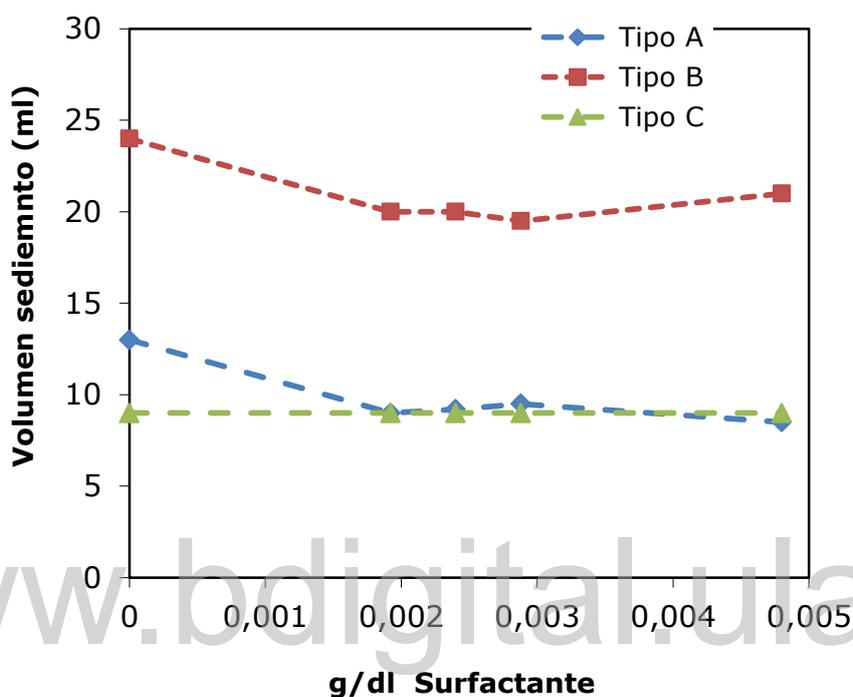


Figura 69: Volumen de sedimento de arcilla para un 0,4 % de sal, respecto al contenido de surfactante, después de alcanzado el equilibrio (tiempo mayor a 160 horas).

La presencia del Prepagen WK-V produce una disminución hasta un volumen de sedimento que permanece relativamente constante, con el posterior aumento en la concentración del surfactante. Esta tendencia, sin embargo, no se observa para la bentonita sódica no dializada, donde no existe variación en el volumen de arcilla sedimentada. En este caso cabe destacar que se presentaron las mayores velocidades de sedimentación, por lo que el efecto del agente tensioactivo, en estos sistemas, puede radicar en la unión más firme de las partículas, a través las colas de las moléculas de surfactante adsorbido, quedando en segundo plano la disminución de las fuerzas de repulsión electrostáticas; efecto que se logra con suficiente intensidad por la presencia misma de los electrolitos.

Por otro lado, los procesos de floculación se acentúan de forma notoria en la arcilla natural, hasta el punto de permitir la obtención de volúmenes de sedimento iguales a los presentes con la bentonita sódica no dializada. La arcilla tipo B, en cambio, sigue mostrando los mayores grados de dispersión.

A pesar de todos los cambios importantes observados, algunas de las características detalladas en los barridos de salinidad, en ausencia del surfactante, permanecen constantes. La primera de ellas es la afinidad de cada arcilla, la cual no cambia con la nueva variable de formulación dentro de los límites manejados; la dispersión generada sigue siendo de gotas de aceite encapsuladas dentro de un medio esencialmente oleoso, conclusión evidente al realizar un análisis en los volúmenes de la suspensión acuosa remanente en cada tubo. Así, los tres distintos tipos de bentonita mantienen esencialmente su carácter hidrofílico, ubicándose mayoritariamente en la región acuosa de cada sistema.

Adicionalmente, las dispersiones más estables siguen presentándose con la bentonita natural, donde el volumen de gotas permanece casi constante en el tiempo y con el incremento del surfactante. Al comparar los diagramas de fase, en las figuras 60, 61, 64 y 65, se puede ver que las arcillas sódicas permiten lograr una estabilidad menor, aunque similar entre ellas, siendo solo levemente superior para el caso de la bentonita tratada y dializada.

Esta diferencia respecto a la arcilla tipo A puede explicarse por los comportamientos opuestos observados en las bentonitas sódicas. Para el caso particular de la arcilla tipo B, se presentan las mayores fuerzas de repulsión y los mayores grados de dispersión, lo cual dificulta la interacción de las partículas de arcilla suspendidas y disminuye los fenómenos de floculación. De esta forma, al momento de posicionarse en la interfase, se producen estructuras bidimensionales o películas aislantes en las gotas de aceite con poca estabilidad, dado que la unión entre las partículas sólidas es débil.

Para la bentonita sódica no dializada ocurre lo opuesto; se presentan procesos de floculación acentuados y los sólidos coagulan más fácilmente, por lo que las películas aislantes en las gotas son igualmente débiles, al conformarse por partículas de gran tamaño.

La máxima estabilidad obtenida con la arcilla natural se logra dado que presenta un estadio intermedio; con fuerzas de repulsión lo suficientemente débiles, para permitir una interacción adecuada entre las partículas y generar una película rígida y estable en la interfase, pero lo suficientemente elevadas, para evitar la presencia de fenómenos de coagulación que produzcan partículas muy grandes, que debiliten la permanencia en la interfase.

Las observaciones anteriores pueden evidenciarse de forma más clara en la figura 70, donde se compara el volumen de glóbulos para cada barrido para un tiempo superior a 160 horas, así como en las figuras 71 a 73, en las que se puede visualizar la variación en el volumen de las dispersiones de gotas con el tiempo.

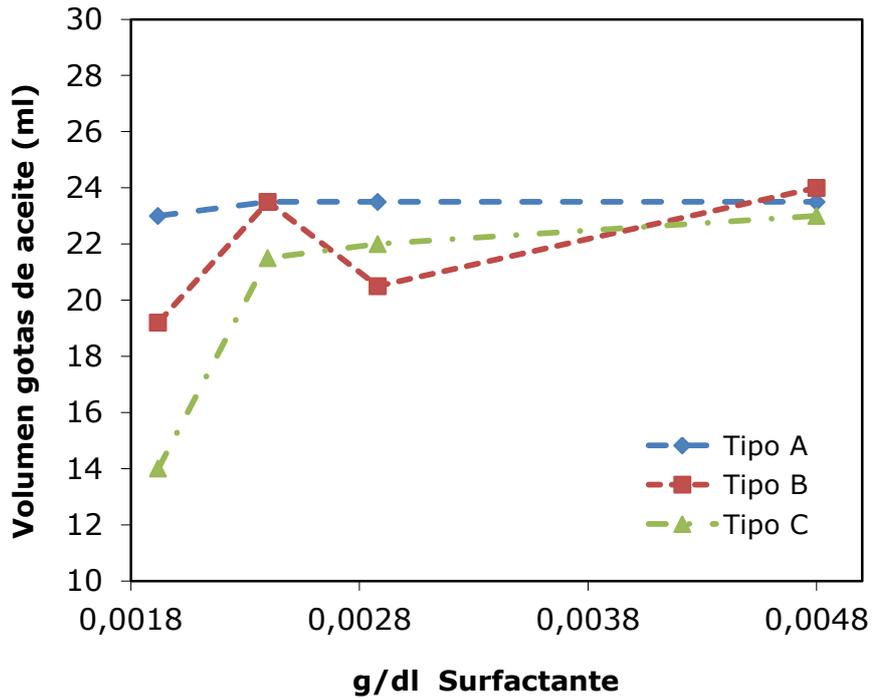


Figura 70: Volumen de dispersión o glóbulos de aceite en cada barrido, respecto al contenido de surfactante, para un tiempo mayor a 160 horas.

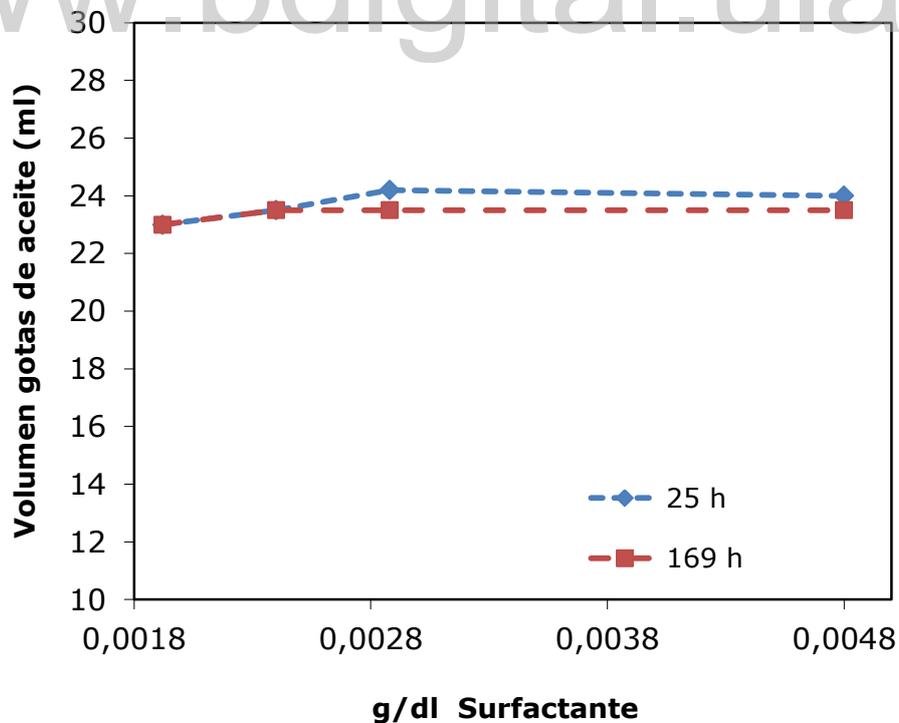


Figura 71: Volumen de dispersión o glóbulos de aceite, respecto al contenido de surfactante, para el barrido con bentonita tipo A.

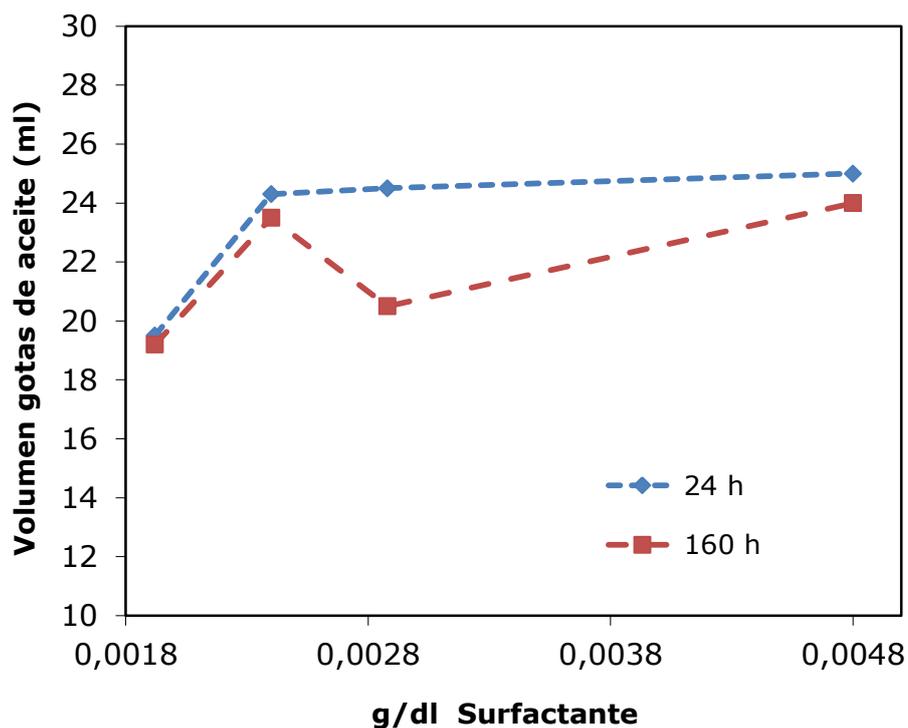


Figura 72: Volumen de dispersión o glóbulos de aceite, respecto al contenido de surfactante, para el barrido con bentonita tipo B.

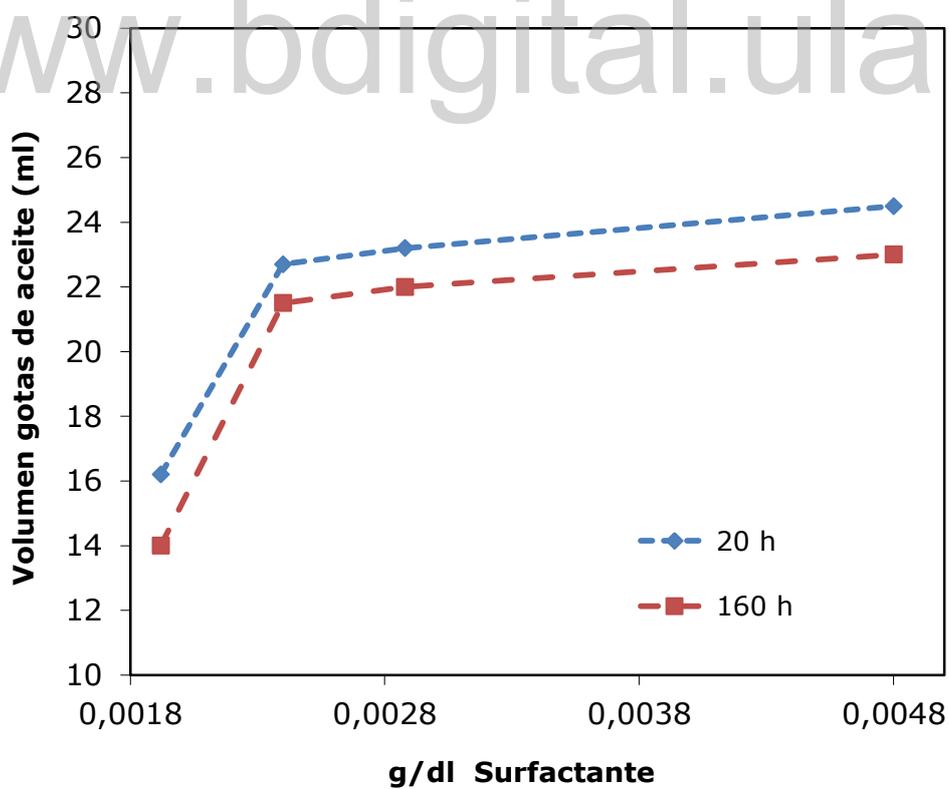


Figura 73: Volumen de dispersión o glóbulos de aceite, respecto al contenido de surfactante, para el barrido con bentonita tipo C.

IV.2 Conclusiones

- Las bentonitas sódicas presentan una carga negativa superficial, evidenciada por potenciales zeta negativos, al igual que la bentonita cálcica o natural, pero inferiores en comparación con esta. Dicha diferencia es más marcada cuando la muestra de arcilla es sometida al proceso de diálisis durante su tratamiento.
- La bentonita sódica dializada presenta mayores grados de dispersión, capacidad de hinchamiento y menor velocidad de sedimentación en una suspensión acuosa, en comparación con la bentonita natural y la bentonita sódica no dializada. Los sistemas preparados con esta última arcilla muestran, además, menor estabilidad respecto a aquellos preparados con la bentonita cálcica, para porcentajes de sal superiores a 0,1 % en peso.
- Tanto el potencial zeta, como la estabilidad de las suspensiones acuosas de las bentonitas sódicas, decrecen con el incremento de la salinidad del medio. La estabilidad se midió por medio de las velocidades de sedimentación, siendo inversamente proporcional a esta última variable. De esta forma, las suspensiones correspondientes a la bentonita sódica dializada son las más estables, en comparación con los sistemas preparados con las otras arcillas.
- Las suspensiones de bentonita sódica poseen niveles de pH básicos, superiores a los presentes en los sistemas preparados con la bentonita cálcica. Adicionalmente, esta variable sufre un decrecimiento leve a medida que se incrementa la concentración de electrolitos.
- El uso de las bentonitas sódicas, en presencia de sal, permite estabilizar una dispersión de gotas de aceite aisladas por flóculos de arcilla o películas sólidas, dentro de una mezcla de agua y querosén. Sin embargo, estos sistemas se obtienen en menor volumen y con menor estabilidad en comparación con las mismas dispersiones preparadas con bentonita cálcica.
- La salinidad no produce cambios apreciables en la mojabilidad de las bentonitas sódicas, afectando solamente la estabilidad de las dispersiones que permite formar.
- La adición de cloruro de diestearil dimetil amonio a concentraciones próximas a la CMC, en conjunto con la presencia de sal, permite obtener dispersiones de gotas de aceite con un mayor volumen y estabilidad que las registradas para los sistemas preparados con la presencia única del mismo surfactante o de las bentonitas sódicas y cálcicas.
- La adición de cloruro de diestearil dimetil amonio en mezclas de agua y querosén, a concentraciones próximas a la CMC, no produce cambios de mojabilidad en las bentonitas sódicas ni en la cálcica.

- En los sistemas de agua-querosén-bentonita con la presencia de sal y cloruro de diestearil dimetil amonio, se obtienen las dispersiones más estables y voluminosas con el uso de la arcilla cálcica, en comparación con las bentonitas sódicas. Entre estas, se obtienen las mejores dispersiones con la muestra dializada.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo V: Referencias

ABEND, S; BONNKE, N; GUTSCHNER, U, LAGALY, G. *Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides*. Colloid Polym Sci, 276:730_737 (1998).

ALEMDAR, A; OZTEKIN, N; GÜNGÖR, N; ECE, I. Ö; ERIM, B, F. *Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 252, 95-98 (2005).

AVEYARD, R; BINKS, B; CLINT, J. *Emulsions stabilized solely by colloidal particles*. Advances in Colloid and Interface Science. 100-102, 503-546 (2003).

BINKS, B; LUMSDOM S. O. *Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles*. Phys Chem;1:3007_3016 (1999)

BINKS, B. *Particles as surfactants - similarities and differences*. Current Opinion in Colloid and Interface Science. 7, 21-41 (2002).

BIRD, B. *Fenómenos de Transporte*. Editorial Reverté, Barcelona, España, 1973.

BRAUN, E. *Un movimiento en zigzag*. FONDO DE CULTURA. Primera edición. México D.F, México, 1995.

BUSTAMANTE, F. *Caracterización de Suspensiones de Bentonita*. Proyecto de Grado. ULA 2004.

CROOK E. H., FORDYCE D. B., & TREBBI G. F., J. Phys. Chem., **67**, 1987. (1963).

DARBY, R. *Chemical Engineering Fluid Mechanics*. Marcel Dekker Inc. Texas. USA, 1996.

GELOT, A; FRIESEN, W; HAMZA, H. A. Colloids Surf. 12, 271(1984).

GÜNIŞTER, E; ISIK, S; ALEMDAR, A; GÜNGÖR, N. *Effect of sodium dodecyl sulfate on flow and electrokinetic properties of Na-activated bentonite dispersions*. Bull. Mater. Sci, Vol. 27, No. 3, 317-322 (2004).

GUOXING, G; ZHIANG, Z; ZHENGHE, X; MASLIYAH, J. *Role of fine kaolinite clay in toluene-diluted bitumen/water Emulsion*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 215, 141_ 153 (2003).

JADA, A; DEBIH, H; KHODJA, M. *Montmorillonite surface properties Modifications by asphaltenes adsorption*. Journal of Petroleum Science and Engineering 52, 305-316 (2006).

LEVICH V. G. *Physico-chemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA, 1962.

LUCASSEN-REYNDERS, E. H; VAN DEN TEMPEL, M. *Stabilization of water-in-oil emulsions by solid particles*. J Phys Chem; 67:731_734 (1963)

MORENO, P. *Efecto de la Formulación en la Estabilidad y Comportamiento Reológico de suspensiones*. Proyecto de Grado, ULA 2002.

SALAGER, J. L. *Surfactantes en Solución Acuosa*. Cuaderno FIRP S201-A. ULA, Mérida, Venezuela, 1993.

SALAGER, J. L, ANDÉREZ, J. M, FORGIARINI, A. *Influencia de la Formulación sobre las espumas*. Cuaderno FIRP N° 263-A, ULA, Mérida, Venezuela, 2003.

SALAGER, J. L, ANTON, R. *Comportamiento de fase de los sistemas surfactante-agua-aceite, diagramas y barridos*. Cuaderno FIRP N° S220A, ULA, Mérida, Venezuela, 1991.

SALAGER, J. L. *Adsorción y Mojabilidad*. Cuaderno FIRP N° S160A, ULA, Mérida, Venezuela, 1998.

SALAGER, J. L. *Detergencia: fenómenos y mecanismos*. Cuaderno FIRP N° S331-A, ULA, Mérida, Venezuela, 1998.

SALAGER, J. L. *Doble Capa Eléctrica Interfacial*. Cuaderno FIRP N° S610-A, ULA, Mérida, Venezuela, 1998.

SALAGER, J. L. *Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos*. Cuaderno FIRP N° S122-N, ULA, Mérida, Venezuela, 2002.

SALAGER, J. L. *Formulación; HLB, PIT, R de Winsor*. Cuaderno FIRP N° S210A, ULA, Mérida, Venezuela, 1998.

SALAGER, J. L. *Surfactantes: Tipos y Usos*. Cuaderno FIRP N° S300-A, ULA, Mérida, Venezuela, 2002.

SALAGER, J. L. *Teorías relativas a la estabilidad de coloides liofóbicos*. Cuaderno FIRP N° 614, ULA, Mérida, Venezuela, 1995.

SALAGER, J.L. *Coloides*. Cuaderno FIRP 130. ULA Mérida, Venezuela, 1994.

SALAGER, J.L. *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte A. Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica*. Cuaderno FIRP 747-A. ULA Mérida 1999.

SALAGER, J.L. *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición*. Cuaderno FIRP 747-B. ULA Mérida, Venezuela, 1999.

SHINODA, K, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1136. (1954).

SINGH H. N, SWARUP, S, SALEEM S. M. *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 128. (1979).

PORRAS, A. C. *Modificación de la mojabilidad de la arcilla bentonítica mediante la formulación fisicoquímica*. Proyecto de grado. ULA, 2007.

TAMBE, D; SHARMA, M. *Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions. I. An experimental investigation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **157**, 244-253 (1993).

TAMBE, D, SHARMA, M. *Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions. II. A model for the rheological properties of colloid-laden interfaces*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **52**, 1-63 (1994).

TAMBE, D, SHARMA, M. *The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **162**, 1-10 (1994).

THIEME, J, ABEND, S, LAGALY, G. *Aggregation in Pickering emulsions*. *Colloid Polym Sci* **277**:257±260 (1999)

TORAL, M. T. *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*. Bilbao. Ediciones Urmo. (1973)

VIVAS, M *Desarrollo de un protocolo experimental para la preparación de suspoemulsiones Bentonita-Agua-Aceite..* Proyecto de Grado. ULA 2006.

YAN, N; MASLIYAH, J. *Solid stabilized oil-in-water emulsions scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition*. *Colloid and Surfaces*, **75**, 123-132 (1993).

ZAMBRANO, A. *Efecto de un material sólido finamente dividido en las propiedades de una emulsión*. Tesis de Pregrado. ULA 2000.

Páginas web consultadas:

ZETA-METER, INC. *Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos*, <http://www.zeta-meter.com/contact.html>, 1997 (Consultada el 20/09/2008).

Andreas Trepte, *Die moleculare Struktur eines Montmorillonit.*

<http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Montmorillonit.svg>. 2006 (Consultada el 21/09/2008).

Steeley Bentonite & Absorbents. *Industrial Clays.*

<http://www.steeley.com/modules.php?op=modload&name=News&file=article&sid=27>. 2005 (Consultada el 27/09/2008).

www.bdigital.ula.ve