



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

MANUAL DE APOYO DIDÁCTICO SOBRE
PRINCIPIOS BÁSICOS DE SISTEMAS COLOIDALES
PARA INGENIERÍA QUÍMICA.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
GELACIO GABRIEL BARRETO CRUZ

ASESOR:
DR. ADOLFO EDUARDO OBAYA VALDIVIA

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2015.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

H. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Manual de apoyo didáctico sobre principios básicos de sistemas coloidales para Ingeniería Química.

Que presenta el pasante: Gelacio Gabriel Barreto Cruz
Con número de cuenta: 304333095 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de Marzo de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q.M. Rafael Sampere Morales	
VOCAL	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
SECRETARIO	I.Q. Graciela Ruth Delgadillo García	
1er. SUPLENTE	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
2do. SUPLENTE	M.E. María Teresa Ylizaliturri Gómez Palacio	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

IHM/mmgm*

A MIS PADRES.

Por permitirme vivir la alegría de terminar con esta faceta de mi vida, dándome la fortaleza basada en el desvelo, sudor y cansancio de mi Padre, y el temperamento infundado por el sacrificio de mi Madre, porque en sus rodillas está mi triunfo y en su presencia mi recompensa. No tengo cómo agradecer, ni con que pagar a Dios, por prestarme a los dos ángeles que me guían, pero te prometo amarlos aún más allá de mi existencia pasajera, porque sin ellos no seré y sin ellos no sería.

A MI FAMILIA.

A quienes jamás encontraré la forma de agradecer el cariño, comprensión y apoyo brindados en las derrotas y logros obtenidos, haciendo este, un triunfo más suyo que mío, por la forma en que lo hemos compartido y sólo espero que comprendan que mis ideales, esfuerzos y logros han sido también suyos e inspirados en ustedes.

A MI ASESOR.

Gracias por todo el apoyo, la paciencia, el tiempo dedicado y sus más valiosas enseñanzas. Mi gratitud, reconocimiento y respeto para usted.

Contenido

1. Objetivo	1
2. Introducción.....	2
3. Propiedades Fisicoquímicas.....	5
3.1. Tensión superficial.	5
3.1.1. Introducción.	5
3.1.2. Definición.	8
3.1.3. Tensión Interfacial.	11
3.1.4. Medición y valores de la tensión superficial e interfacial.....	12
4. Sistemas Coloidales/Dispersos.	34
4.1. Antecedentes.....	34
4.2. Definiciones.....	37
4.3. Clasificación de los sistemas dispersos.	39
5. Propiedades Cinéticas de los Sistemas Coloidales.....	42
5.1. Movimiento Browniano.....	42
5.2. Sedimentación.....	45
6. Propiedades Ópticas de los Sistemas Coloidales.....	48
6.1. Dispersión de la luz.....	48
6.1.1. El efecto Tyndall.....	50
6.1.2. Dispersión de Rayleigh.	50
6.1.3. Determinación del peso molecular por dispersión de la luz, Ecuación de Debye	53
6.1.4. Dispersión de Mie.	55
7. Propiedades Electrocinéticas de los Sistemas Coloidales.	58
7.1. Fenómenos Electrocinéticos.....	58
7.1.1. Electroforesis.....	60
7.1.2. Electroósmosis.....	63
7.1.3. El Potencial de Flujo o Potencial Cinético.....	64
7.1.4. El Potencial de Sedimentación.	66
8. Emulsiones y Espumas.	69
8.1. Emulsiones.....	69
8.1.1. Introducción.....	69

8.1.2. Preparación de Emulsiones.....	71
8.1.3. Emulsificantes.....	71
8.1.4. Molinos Coloidales.....	72
8.1.5. Coalescencia y Floculación.....	74
8.2. Espumas.....	76
8.2.1. Definición y estructura de las espumas.....	76
8.2.2. Preparación y Estabilidad.....	79
8.2.3. Escurrimiento.....	82
9. Conclusiones.....	84
10. Bibliografía.....	85

Índice de Ilustraciones.

FIGURA 1. FUERZAS DE TENSIÓN EN LA SUPERFICIE DE UNA GOTTA.	9
FIGURA 2. DEFINICIÓN MECÁNICA DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL.	10
FIGURA 3. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL/SUPERFICIAL.	13
FIGURA 4. BALANCE DE FUERZAS DE A) ASCENSO Y B) DESCENSO CAPILAR.	15
FIGURA 5. ASCENSO CAPILAR.	16
FIGURA 6. PERFILES DE GOTAS CON SIMETRÍA AXIAL.	17
FIGURA 7. SISTEMA DE ANÁLISIS AXISIMÉTRICO DE LA FORMA DE LA GOTTA.	18
FIGURA 8. ESQUEMA DEL SISTEMA ADSA.	19
FIGURA 9. MÉTODO DE LA GOTTA GIRATORIA.	20
FIGURA 10. TENSÍOMETROS COMERCIALES DE GOTTA GIRATORIA.	21
FIGURA 11. MÉTODO DE CHORRO ELÍPTICO OSCILANTE.	22
FIGURA 12. PLACA Y BARRA DE WILHELMY.	24
FIGURA 13. TENSÍOMETROS COMERCIALES DE PLACA DE WILHELMY.	25
FIGURA 14. ESQUEMA DEL TENSÍOMETRO DE DU NOÛY.	26
FIGURA 15. TENSÍOMETROS DE DU NOÛY COMERCIALES.	27
FIGURA 16. MÉTODO DEL ANILLO DE DU NOÛY.	28
FIGURA 17. ETAPAS DEL DESPRENDIMIENTO DE LA GOTTA.	29
FIGURA 18. ETAPAS DEL DESPRENDIMIENTO DE LA GOTTA.	30
FIGURA 19. MÉTODO DE PRESIÓN MÁXIMA DE BURBUJA.	32
FIGURA 20. DIALIZADOR DE GRAHAM.	35
FIGURA 21. TAMAÑO DE LA PARTÍCULA.	38
FIGURA 22. SISTEMA DISPERSO.	38
FIGURA 23. RANGO DE TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS.	41
FIGURA 24. MOVIMIENTO BROWNIANO DE UNA PARTÍCULA.	43
FIGURA 25. FUERZAS QUE ACTÚAN EN UNA PARTÍCULA EN SUSPENSIÓN.	45
FIGURA 26. LUZ EN UN SISTEMA COLOIDAL.	49
FIGURA 27. DISPERSIÓN NATURAL DE LA LUZ.	49
FIGURA 28. VOLUMEN DE MUESTRA PARA LA MEDICIÓN DE LA TURBIDEZ Y LA LUZ TRANSMITIDA.	52
FIGURA 29. GRAFICAS DEL COMPORTAMIENTO IDEAL Y REAL.	54
FIGURA 30. DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD DE DISPERSIÓN PARA LUZ NO POLARIZADA.	56
FIGURA 31. CARGA ELÉCTRICA DE SEPARACIÓN EN LA INTERFASE DE LAS PARTÍCULAS.	58
FIGURA 32. APARATO DE ELECTROFORESIS DE TISELIUS.	61
FIGURA 33. DIAGRAMA ELECTROFORÉTICO.	62
FIGURA 34. SISTEMA DE MEDICIÓN DE ELECTROÓSMOSIS.	64
FIGURA 35. APARATO PARA CREAR POTENCIAL DE CORRIENTE.	65
FIGURA 36. POTENCIAL DE SEDIMENTACIÓN.	67
FIGURA 37. TIPOS DE EMULSIONES: A) ACEITE EN AGUA (O/W), B) AGUA EN ACEITE (W/O).	70
FIGURA 38. TIPOS DE EMULSIFICADORES.	72
FIGURA 39. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL PRIMER MOLINO COLOIDAL.	73
FIGURA 40. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UN RECIPIENTE DE AGITACIÓN.	74
FIGURA 41. COALESCENCIA Y FLOCULACIÓN.	75
FIGURA 42. EL ROMPIMIENTO DE UNA EMULSIÓN A TRAVÉS DE LA FLOCULACIÓN Y COALESCENCIA.	75
FIGURA 43. ESPUMA POLIÉDRICA.	77
FIGURA 44. ESQUEMA ESTRUCTURAL DE UNA LAMINILLA DE ESPUMA.	78

FIGURA 45. BORDE DE PLATEAU	78
FIGURA 46. FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS ESPUMAS.....	79
FIGURA 47. MONTAJE EXPERIMENTAL DEL MÉTODO DE ESCURRIMIENTO FORZADO.	81
FIGURA 48. DIFERENCIA DE PRESIONES EN LOS BORDES.	82
FIGURA 49. LA GRAVEDAD Y LAS DIFERENCIAS DE PRESIÓN PUEDEN CAUSAR EL TRANSPORTE DEL LÍQUIDO A TRAVÉS DE LA ESPUMA.....	83

Índice de Tablas.

TABLA 1. SUPERFICIE ESPECIFICA DE CUERPOS GEOMÉTRICOS.	8
TABLA 2. CLASIFICACIÓN DE ALGUNOS MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL O SUPERFICIAL.	12
TABLA 3. AUMENTO DE SUPERFICIE ESPECÍFICA DE CUBOS CON CRECIENTE SUBDIVISIÓN.	36
TABLA 4. CLASIFICACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS.....	40
TABLA 5. FENÓMENOS ELECTROKINÉTICOS.	59
TABLA 6. CARGA DE LA PARTÍCULA EN ALGUNOS COLOIDES.....	60

1. Objetivo.

Realizar un material de apoyo como complemento del libro “Obaya Valdivia Adolfo, Vargas Rodríguez Marina, Rodríguez Hidalgo Rosario (2010). *Fisicoquímica experimental para sistemas coloidales con aplicación industrial (un enfoque constructivista)*. Primera edición, UNAM, México. (ISBN 978-607-02-1129-4)” para que estudiantes de las carreras de Ingeniería Química, Ingeniería en Alimentos, Química, Química en Alimentos, Química Industrial, Farmacia, Bioquímica Diagnóstica, impartidas en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1 y carreras afines, en las cuales los planes y programas de estudio contemplen el tema de Fisicoquímica de Superficies y Coloides, con el objetivo de que el estudiante disponga de un manual de apoyo didáctico y logre comprender los principios básicos de los sistemas coloidales, mediante el aprendizaje de conceptos, desarrollo de habilidades y la aplicación de los mismos a la resolución de problemas.

Así mismo, estas carreras podrán consultar el material como apoyo para bases teóricas y solución de problemas sobre ciertos temas seleccionados, impartidos en la asignatura de Fisicoquímica de Superficies y Coloides de la carrera de Ingeniería Química y para materias similares en otros planes de estudio de las carreras afines.

Se pretende elaborar el material, con un nivel de profundización apropiado en términos teóricos, puesto que será una obra para consulta.

2. Introducción.

La Ingeniería Química trata de procesos industriales en los que las materias primas se transforman o separan en productos útiles. El ingeniero químico tiene que desarrollar, diseñar y llevar a cabo el proceso, así como el equipo utilizado en el mismo. Debe de elegir las materias primas adecuadas y hacer operar las plantas con eficacia, seguridad y economía, considerando que sus productos han de cumplir las condiciones exigidas por los consumidores. Gran parte de los procesos industriales vigentes trabajan con sistemas bifásicos sólido-fluido o fluido-fluido y en las fases presentes existen fuerzas internas de cohesión, y sistemas donde el contacto entre las fases manifiestan fuerzas de adherencia y la diferencia entre dichas fuerzas origina el fenómeno nombrado tensión interfacial.

La tensión interfacial también conocida como tensión superficial origina fenómenos tan importantes en aplicaciones industriales como la adherencia, la detergencia, la flotación, la lubricación, el espumado, etcétera.

Los fenómenos superficiales tienen una gran importancia teórica y práctica, al estudiar estos fenómenos es posible juzgar acerca de la energía y naturaleza de las interacciones moleculares. El valor práctico de los fenómenos superficiales es de suma importancia debido a que las sustancias con superficies muy desarrolladas están muy difundidas en la naturaleza (en los suelos, tejidos animales y vegetales) y se aplican ampliamente en la técnica (rellenos de gomas y otras sustancias plásticas, los pigmentos, los lubricantes sólidos y muchas otras sustancias utilizadas en procesos muy importantes de la química industrial como la catálisis heterogénea o separación, purificación y análisis de los gases y líquidos). Los fenómenos superficiales también están presentes en la industria de los semiconductores, metalurgia, electroquímica, en la protección contra la corrosión,

dispersión de diferentes materiales, en la tintorería, acción de los detergentes, así como en la estabilidad de la niebla, etc.

Recientemente los fenómenos superficiales y los sistemas coloidales son posiblemente el campo más interdisciplinario de la ciencia y tecnología modernas puesto que actualmente son aplicadas en las industrias; petrolera, alimentaria, textil, farmacéutica, de recubrimientos, cosmética, entre otras. En el estudio de fisicoquímica de superficies y coloides debe ser analizada la termodinámica de los fenómenos interfaciales. También deben especificarse los modelos matemáticos que permiten calcular las propiedades físicas y químicas en la interfase y que describen los procesos industriales en donde se pueden aplicar los fenómenos asociados a las fuerzas que rigen la tensión superficial. Es por esta atribución que los alumnos que empleen este libro deben estar ya familiarizados con Fisicoquímica y Termodinámica, ya que esos conocimientos son indispensables para entender la materia de qué trata el manual.

Un buen texto introductorio a los principios y cálculos en la ingeniería química deberá:

- 1) Explicar los conceptos fundamentales con un lenguaje que no sea excesivamente formal, acompañando la explicación con ecuaciones y diagramas apropiados.
- 2) Proporcionar ejemplos con soluciones detalladas que ilustren claramente dichos conceptos fundamentales.
- 3) Presentar las ideas en paquetes pequeños que se identifiquen fácilmente como parte de un marco más amplio.
- 4) Incluir problemas y respuestas que permitan al lector evaluar su grado de avance.
- 5) Proporcionar al profesor un variado tipo de problemas y preguntas para evaluar la competencia de los alumnos.

Por otra parte, varios procesos industriales de polimerización se llevan a cabo en emulsiones, por lo que es necesario conocer los modelos con los que se predice la estabilidad de emulsiones y coloides. Resultando así la necesidad de relacionar la teoría con prácticas de laboratorio, logrando así un óptimo aprendizaje.

3. Propiedades Físicoquímicas.

3.1. Tensión superficial.

3.1.1. Introducción.

Cualquier proceso heterogéneo, por ejemplo, la disgregación o formación de un compuesto químico sólido, la disolución de los sólidos, gases y líquidos, la evaporación, la sublimación, etc., así como procesos importantes en catálisis heterogénea y los procesos electroquímicos transcurren a través de las superficies de separación sólido-gas, sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-líquido o líquido-gas. El estado de la sustancia en la superficie de separación de las fases en contacto se diferencia de su estado dentro de estas fases, a consecuencia de los campos moleculares en las diferentes fases. Esta diferencia provoca fenómenos superficiales especiales en el límite de separación de las fases, por ejemplo, en el límite de un líquido con un gas o con otro líquido se ejerce una tensión superficial. Esta determina una serie de propiedades importantes, por ejemplo, la forma esférica de las burbujas de gas o las gotas de los líquidos, en la niebla, las emulsiones, la pulverización de vidrios derretidos, al formarse nuevas fases, etc.

Para comenzar con el estudio de la tensión superficial detallamos donde se presenta el fenómeno: en los sistemas bifásicos sólido-fluido o fluido-fluido. En las fases presentes existen fuerzas internas de cohesión, y la diferencia entre dichas fuerzas origina este fenómeno.

En una solución coloidal se presentan los fenómenos en la interfase y para este tipo de soluciones existen dos clases de interfase;

1) Interfase macroscópica. La interfase macroscópica es aquella interfase donde la solución comparte ya sea con el aire (interfase gas/líquido), con las paredes de un recipiente (interfase líquido/sólido) o con otro líquido (interfase líquido/líquido).

Dentro de las interfaces macroscópicas el primer caso de interfase (gas/líquido) aunque solo tienen una pequeña superficie no es despreciable ya que algunas reacciones se llevan a cabo en esta interfase.

2) Interfase submicroscópica. Esta interfase se presenta en soluciones coloidales entre las partículas coloidales y la solución pura, para este caso hay tres o más tipos de interfase, esto dependiendo de la naturaleza del coloide; por ejemplo una interfase sólido/líquido, se observa en la mayoría de las soluciones inorgánicas, otro tipo de interfase, líquido/líquido se observa en las emulsiones y gas líquido en las espumas.

Existe una gran gama para estas interfaces, pero en caso contrario a las interfaces macroscópicas, son imperceptibles.

Átomos y moléculas en superficies e interfaces tienen diferentes números y tipos de vecinos de aquellos en el interior de una muestra de masa. En consecuencia están en diferente estado termodinámico, y tienen diferentes valores de propiedades termodinámicas. Por ejemplo, moléculas en la superficie de una gota de líquido tienen menos vecinos que las del interior. Las moléculas de la superficie por lo tanto, sienten la reducción de las fuerzas de cohesión. Para maximizar la fuerza cohesiva total, una gota asumirá la forma que minimice su área superficial, y esta es, una esfera (a menos que la fuerza gravitacional no lo deforme).

En una sustancia sólida o de un líquido en sus capas más externas las condiciones de estas son diferentes que las condiciones de las capas internas y por consecuencia la estructura será ligeramente diferente, debido a esto se presentan algunas propiedades y de manera especial en los líquidos, las cuales se pueden observar fácilmente cuando pequeñas cantidades de líquido aparecen en forma de esfera, actualmente es posible demostrar que líquidos bajo ciertas condiciones tienden a formar esferas.

*Demostración:

Se tiene una esfera con un volumen 1 cm^3 , y un radio de 0.62 cm .

Para calcular la superficie específica¹ utilizamos la siguiente fórmula.

$$A_s = \text{Superficie Específica} = \frac{\text{Superficie}_{\text{esfera}}}{\text{Volumen}_{\text{esfera}}} [=] \frac{\text{longitud}}{\text{longitud}^3} [=] \text{longitud}^2 \quad \text{Ecuación 1}$$

Se necesita conocer la superficie de la esfera.

$$\text{Superficie}_{\text{esfera}} = 4\pi r^2 = 4\pi(0.62)^2 = 4.83$$

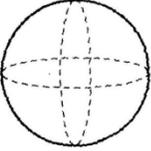
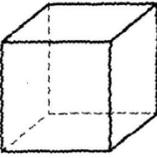
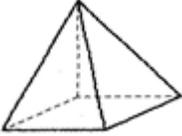
$$A_s = \frac{\text{Superficie}_{\text{esfera}}}{\text{Volumen}_{\text{esfera}}} = \frac{4.83\text{ cm}}{1\text{ cm}^3} = 4.83\text{ cm}^2$$

Comparando la superficie de la esfera contra un cubo o un tetraedro (Tabla 1) observamos que es mayor comparado con su volumen. En consecuencia todos los líquidos debido a su tensión superficial siempre que les sea posible (tensión superficial alta), tienden a formar esferas para minimizar su área superficial.

En la tabla siguiente queda demostrado que la tendencia de ciertos líquidos es ocasionada por la tensión superficial puesto que una esfera es la forma en la cual para la más pequeña superficie, tiene el mayor volumen, así el estado mínimo de energía para una gota de líquido es el que tiene la mínima superficie.

¹ IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)

Tabla 1. Superficie específica de cuerpos geométricos.

Cuerpo Geométrico	Volumen $V(\text{cm}^3)$	Superficie específica $A_s (\text{cm}^2)$
	1	4.84
	1	6
	1	7.2

3.1.2. Definición.

En los líquidos existen fuerzas de corto alcance (fuerzas intermoleculares) que hacen que las moléculas de los mismos tiendan a formar conjuntos compactos y ordenados, esta misma tendencia la presentan los sólidos y fue demostrada gracias a investigadores que utilizaron rayos-X.

Dentro de un líquido cada molécula es atraída por todos lados por otras moléculas vecinas, por efecto las fuerzas están balanceadas. Por otro lado en la superficie las moléculas se comportan de manera diferente debido a que las fuerzas de atracción de las moléculas actúan solamente hacia el lado del líquido. La fuerza resultante de las fuerzas de atracción está dirigida hacia el seno del líquido y a su vez es perpendicular al elemento superficial, consecuentemente las moléculas de la

superficie son atraídas hacia el interior del líquido puesto que no hay moléculas que puedan balancear desde el lado opuesto, no consideramos la fuerza del aire ya que es muy débil por consiguiente es despreciable debido a que la diferencia que existe en el valor de la densidad de un líquido comparada con la de una gas es muy grande (Figura 1).

Podemos decir que el líquido se encuentra de alguna manera bajo presión ya que las moléculas de las capas exteriores están ejerciendo un efecto hacia el interior del líquido, consiguientemente toda la superficie externa en contacto con el aire se encuentra en tensión, entonces, la superficie de un líquido tiende a comportarse como si fuera una delgada película elástica, induciendo a que una gota de un líquido pueda adquirir hasta una forma esférica.

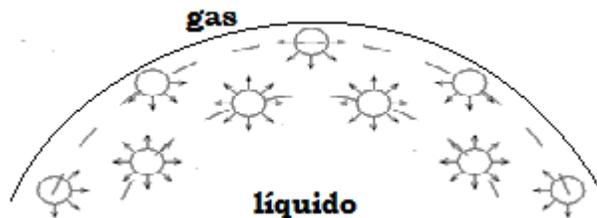


Figura 1. Fuerzas de tensión en la superficie de una gota.

Es claro que debe existir alguna fuerza que actúe en contra de la tensión superficial para atraer cualquier molécula desde la superficie hasta el seno del líquido. Por lo tanto para aumentar la superficie debe realizarse un trabajo, es decir debe existir un suministro de energía.

Esto se traduce en un aumento de la superficie del líquido, que implica un gasto de trabajo, debido a las moléculas del interior que son atraídas hacia la superficie. Este trabajo gastado se conoce como energía superficial, y se recupera cuando la superficie se disminuye. Esta es la razón de que los líquidos tiendan a disminuir su área superficial cuando les es posible.

La disminución del área superficial en los líquidos es posible porque las moléculas en él, tienen fácil movilidad y cuando hay gotas suspendidas o expuestas, su tendencia es formar esferas debido a que es mínima la superficie, con esto se logra una energía superficial mínima y esta condición es necesaria para que sea estable el equilibrio. La tensión superficial en términos termodinámicos es un fenómeno superficial y esta es su definición. Así reafirmamos la demostración anterior que una esfera presenta un área mínima para un volumen dado por eso adopta esa forma o por eso se produce una superficie curva o menisco cuando está en contacto un líquido con un recipiente.

Si tenemos un punto P en una pequeña porción o “parche” de una superficie (Figura 2), podemos considerar el estado de tensión en el punto P imaginándose al parche ser dividido en dos partes por la línea MM' pasando a través del punto P y con respecto a cada uno de los parches como un "cuerpo libre". Uno de estos cuerpos ejerce una tracción sobre el otro a través de la línea MM'.

La fuerza/longitud a lo largo de la línea en P es la tensión superficial en P, podemos definirlo como; una cantidad escalar con unidades de fuerza/longitud.

$$d|F| = \gamma dl; \quad \gamma = \frac{d|F|}{dl}$$

Ecuación 2

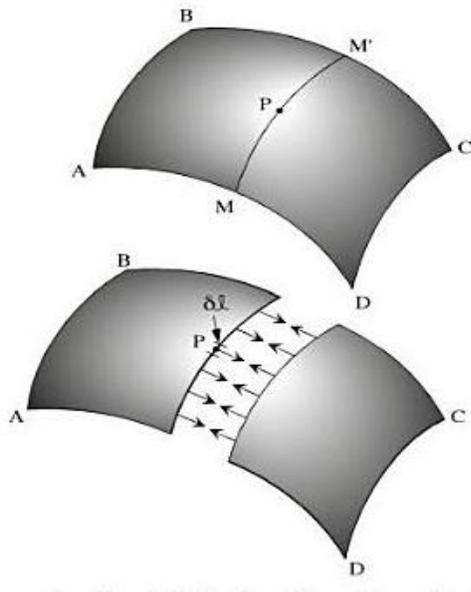


Figura 2. Definición mecánica de la tensión superficial e interfacial.

La tensión superficial se representa por la letra griega γ (*gamma*), dicho fenómeno se origina en las interfases macroscópicas en la intercara gas/líquido al estar en contacto ambas fases. Teóricamente la tensión superficial se define como la energía necesaria para aumentar 1 cm² la superficie del líquido.

$$\gamma = \frac{\text{Energía superficial}}{\text{Área superficial}} [=] \frac{\text{ergio}}{\text{cm}^2} [=] \frac{\text{dina}}{\text{cm}} [=] \frac{\text{mN}}{\text{m}} [=] \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

γ La tensión superficial expresada de esta manera representa el trabajo necesario en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre toda la línea de 1 cm de longitud en la superficie en un líquido.

Macroscópicamente la tensión superficial puede considerarse ya sea como una fuerza ejercida normalmente a una unidad de longitud en la superficie o como el trabajo que debe ser utilizado sobre el líquido para aumentar su área por unidad.

Desde el punto de vista microscópico la tensión superficial, es el trabajo reversible isotérmico que se debe hacer trayendo moléculas desde el interior del líquido hacia la superficie y así crear 1 cm² de nueva superficie.

3.1.3. Tensión Interfacial.

Estos sistemas donde el contacto entre fases manifiesta fuerzas de adherencia y la diferencia entre dichas fuerzas origina el fenómeno nombrado tensión interfacial. Este desequilibrio de fuerzas intermoleculares presente en intercara líquido/líquido es de menor magnitud que en intercara líquido/gas.

Teóricamente podemos aplicar las mismas consideraciones de las intercara líquido/gas y emplearlas en las intercara líquido/líquido (por ejemplo; una interfase entre dos líquidos inmiscibles) para este caso la tensión superficial se conoce como tensión interfacial, no obstante queda claro que ambos son fenómenos interfaciales.

3.1.4. Medición y valores de la tensión superficial e interfacial.

El agua tiene una tensión superficial de 72.8 dina/cm (a 20°C), es decir se necesitan 72.8 ergios para la formación de 1 cm² o bien, la película de agua de 1 cm de ancho tiende a contraerse con una fuerza de 72.8 dinas.

Existe un gran número de métodos e instrumentos para determinar la tensión superficial o interfacial, algunos han sido propuestos para realizarse mediante técnicas en laboratorio y otros son instrumentos comerciales, por ello existen diferentes clasificaciones de acuerdo al tipo del método utilizado para la medición de la tensión superficial. La clasificación de manera general se agrupa en métodos basados en la definición de la misma, métodos basados en superficies curvas y métodos basados en fenómenos capilares, no obstante, cada autor, los agrupa de acuerdo a sus consideraciones.

Algunos métodos utilizados enlistados en la Tabla 2 son soluciones de la ecuación de Young-Laplace, que de una manera u otra, brindan la base para su uso. Se dividen en dos grupos: los métodos geométricos pertenecen al primer grupo y los métodos de fuerza pertenecen al segundo grupo.

Tabla 2. Clasificación de algunos métodos para la determinación de la tensión interfacial o superficial.

Métodos Geométricos	Métodos de Fuerza
✓ Ascensión capilar.	✓ Tensiómetro de Du Noüy.
✓ Gota sésil (burbuja cautiva).	✓ Placa (o barra) de Wilhelmy.
✓ Gota colgante (burbuja colgante).	✓ Barrera de Langmuir.
✓ Gota girando.	✓ Peso o volumen de la gota.
✓ Chorro oscilante.	✓ Presión máxima de burbuja.
✓ Chorro contrayente circular.	

Para la determinación de la tensión superficial de un líquido, se elige el método que dé los mejores resultados con el menor esfuerzo. Las regiones de utilidad se resumen en la Figura 3.

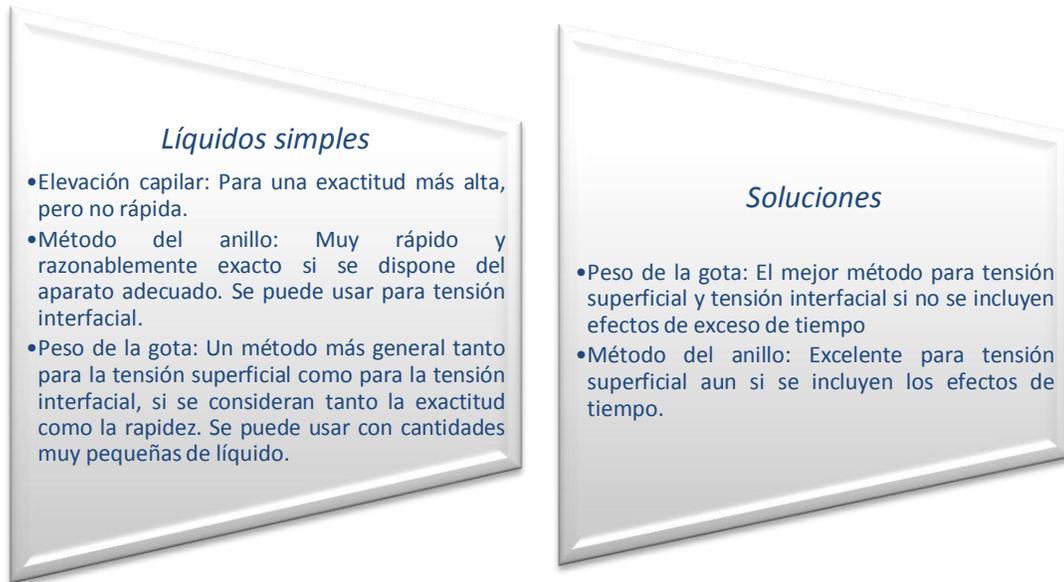


Figura 3. Métodos para la determinación de la tensión interfacial/superficial.

3.1.4.1. Los métodos geométricos.

Se basan en una determinación directa de la forma o posición de la interfase. En estos casos, la tensión superficial límite es determinada al encontrar el valor para estos que producen la mejor correspondencia entre un perfil interfacial medido o ubicación, y, la solución apropiada a la ecuación de Young-Laplace. Puesto que la geometría de una situación experimental puede ser diseñada para ser conveniente, y, una es esencialmente tratar con interfases de un alto grado de simetría. Estas interfases usualmente son axialmente simétricas (axisimétricas) o cilíndricas (en el sentido general). Se consideran de esta manera puesto que son métodos para obtener la solución analítica de la ecuación de Young-Laplace.

Ascenso o elevación capilar.

Una manifestación de la tensión superficial fácilmente observable, es el ascenso o descenso de un líquido en un tubo capilar limpio. Por tal razón, uno de los métodos más antiguos para la medición de la tensión superficial está basado en determinar la posición del menisco de un líquido en un tubo capilar.

Un líquido asciende en un tubo capilar, si moja las paredes del capilar y se forma una superficie cóncava, se debe a que la presión es menor en esta superficie en virtud de la diferencia de presión en superficies de líquido curvas.

Las fuerzas intermoleculares que unen moléculas similares unas a otras, como los puentes de hidrógeno del agua, se llaman fuerzas de cohesión. Las fuerzas intermoleculares que unen una sustancia a una superficie se llaman fuerzas de adhesión. El agua colocada en un tubo de vidrio se adhiere al vidrio porque las fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio son más intensas que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del agua.

Las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo tienden a aumentar el área superficial del líquido. La tensión superficial del líquido tiende a reducir el área, y tira del líquido subiéndolo por el tubo, el líquido sube hasta que las fuerzas de adhesión y cohesión se equilibran con la fuerza de la gravedad sobre el líquido.

El hecho de que las fuerzas adhesivas sean mayores que las cohesivas se manifiesta en la formación del menisco cóncavo (redondeado hacia abajo) en el extremo de la columna (Figura 4).

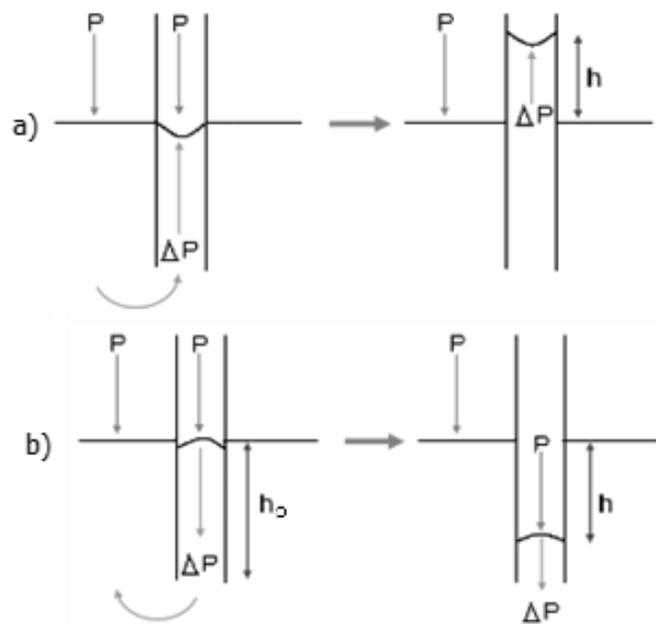


Figura 4. Balance de fuerzas de a) ascenso y b) descenso capilar.

Mientras más suba el líquido por el capilar, la diferencia de presiones es mayor y por lo tanto aumenta el valor de la tensión superficial del líquido. Esto está representado en la ecuación de Young-Laplace.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde se observa que la tensión superficial (γ) depende directamente de la diferencia de presiones (ΔP) mientras que el radio del capilar (r) la afecta inversamente.

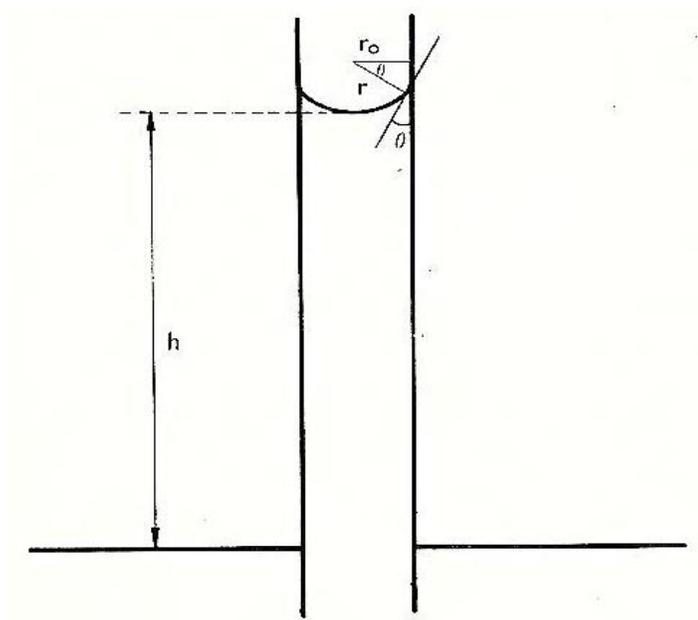


Figura 5. Ascenso capilar.

La curvatura del líquido con radio r puede no ser igual que al radio del capilar r_0 . (Figura 5). El ángulo de contacto del líquido con la pared del tubo capilar, θ , no es necesariamente = 0. El radio del menisco, por construcción geométrica se obtiene mediante la siguiente relación:

$$\cos \theta = \frac{r_0}{r} \quad r = \frac{r_0}{\cos \theta} \quad \text{Ecuación 5}$$

Así, tenemos:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_0} \quad \text{Ecuación 6}$$

Por definición, ΔP es el resultado de la fuerza ejercida por la columna de líquido

$$P_{\text{hidrostática}} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} = \frac{\pi r_0^2 h g \rho}{\pi r_0^2} \quad \text{Ecuación 7}$$

En equilibrio, las fuerzas se igualan entre sí (ecuación 6 y 7);

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{r_0} = \frac{\pi r_0^2 h g \rho}{\pi r_0^2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Así, se obtiene la ecuación para la tensión superficial:

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{r_0} = h g \rho$$

$$\gamma = \frac{h g \rho r_0}{2 \cos \theta} \quad \text{Ecuación 9}$$

Sí, θ se aproxima o es igual a 0, se usa sin la corrección de los ángulos:

$$\gamma = \frac{1}{2} h g \rho r_0 \quad \text{Ecuación 10}$$

Gota colocada (burbuja cautiva) y gota colgante (burbuja colgante).

Muchos métodos utilizados en la medición del límite de la tensión superficial, son aquellos en los que se utiliza la forma del perfil de las gotas o burbujas son determinadas y comparadas con soluciones de Bashforth & Adams para distintos valores de γ . El valor de γ elegido es el que produce el mejor ajuste.

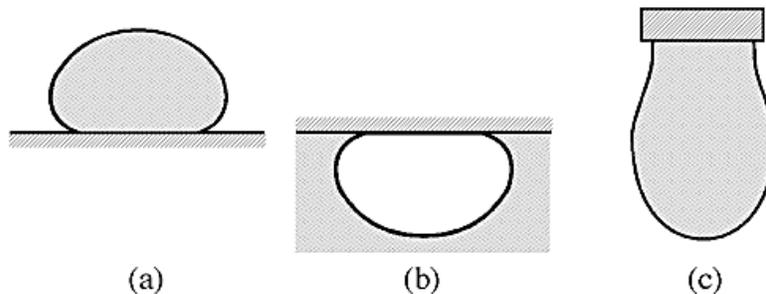


Figura 6. Perfiles de gotas con simetría axial (axisimétricas): a) gota colocada, b) burbuja cautiva, c) gota colgante.

Los dos métodos más comunes son el de la gota colocada (burbuja cautiva) y gota colgante (o burbuja colgante) como se muestra en la Figura 6. Un método expedito obtiene el ajuste en términos de un par de parámetros descriptivos, comúnmente el

diámetro máximo y la altura por encima de ella (o debajo de ella). En la mayoría de los sistemas comerciales disponibles, el perfil es analizado mediante una computadora para dar una lectura directa de la tensión interfacial o superficial.

Las tablas derivadas a partir de los cálculos de Bashforth-Adams se pueden utilizar para estimar la tensión superficial. Actualmente es más común usar un sistema comercial disponible llamado *ADSA* (Axisymmetric Drop Shape Analysis), Análisis Axisimétrico de la Forma de la Gota, como se muestra esquemáticamente en la Figura 7. Un preciso perfil de la gota o burbuja es obtenido usando una cámara de precisión CCD (“Dispositivo de Carga Acoplada”, dispositivos electrónicos muy sensibles, ideados para captar la luz y formar una imagen a partir de ella), y la coincidencia del perfil completo se efectúa usando una computadora dedicada para ello (Figura 8).

Para una mayor referencia del uso de las tablas de Bashforth-Adams, se puede consultar la referencia bibliográfica número 12, en la apartado 4.5.3. (p. 115).

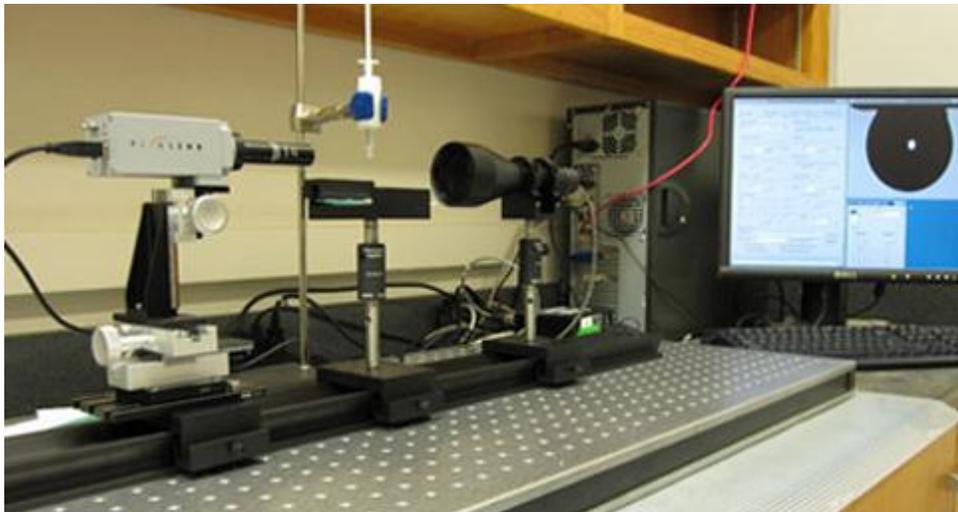


Figura 7. Sistema de Análisis Axisimétrico de la Forma de la Gota (sistema *ADSA*).

[<http://www2.hawaii.edu/~yzuo/imgs/adsa.jpg>]

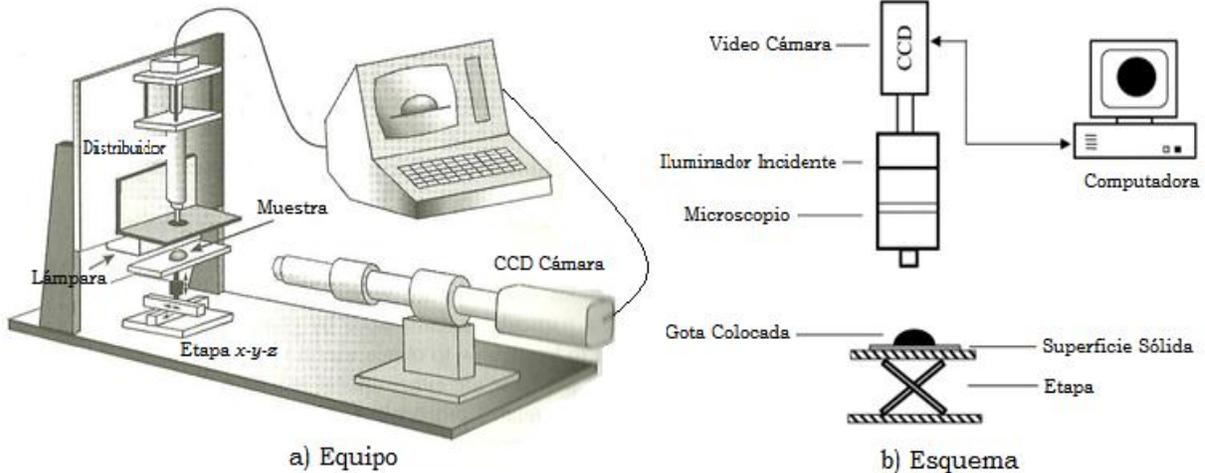


Figura 8. Esquema del sistema ADSA.

Método de la gota giratoria.

Ese método es útil especialmente para determinar tensiones interfaciales ultra bajas encontradas en las estrategias de inundaciones polímero-surfactante para la recuperación terciaria de crudo. Una gota de un denso líquido, es inyectado en un tubo capilar conteniendo el fluido más denso. El tubo se hace girar en su mismo eje, hasta que la gota suspendida es alargada (alongada) en una forma cilíndrica con extremos hemisféricos, (en tal caso es fácil medir la curvatura tanto en el centro de la gota como en las extremidades) Figura 9(a). Si, la tensión interfacial es baja, mayor será el alargamiento. Si el giro se hace a mayores rpm, el alargamiento también aumenta, Figura 9(b).

Cuando la longitud de la gota es mucho más grande que el radio, r_m , resulta:

$$\gamma = \frac{(\Delta\rho) \omega^2 r_m^3}{4} \quad \text{Ecuación 11}$$

$\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre los líquidos, y ω es la velocidad angular.

El tensiómetro de gota giratoria es el aparato a escoger cuando se desea medir tensiones debajo de 0,01 dina/cm, ya que es de uso simple. Además es el único método en que no hay un contacto de la interfase con un sólido y por tanto no hay necesidad de evaluar un ángulo de contacto. Sin embargo es a veces delicado

introducir una gota o una burbuja de tamaño apropiado, y por otra parte es imprescindible que la fase más densa sea transparente.

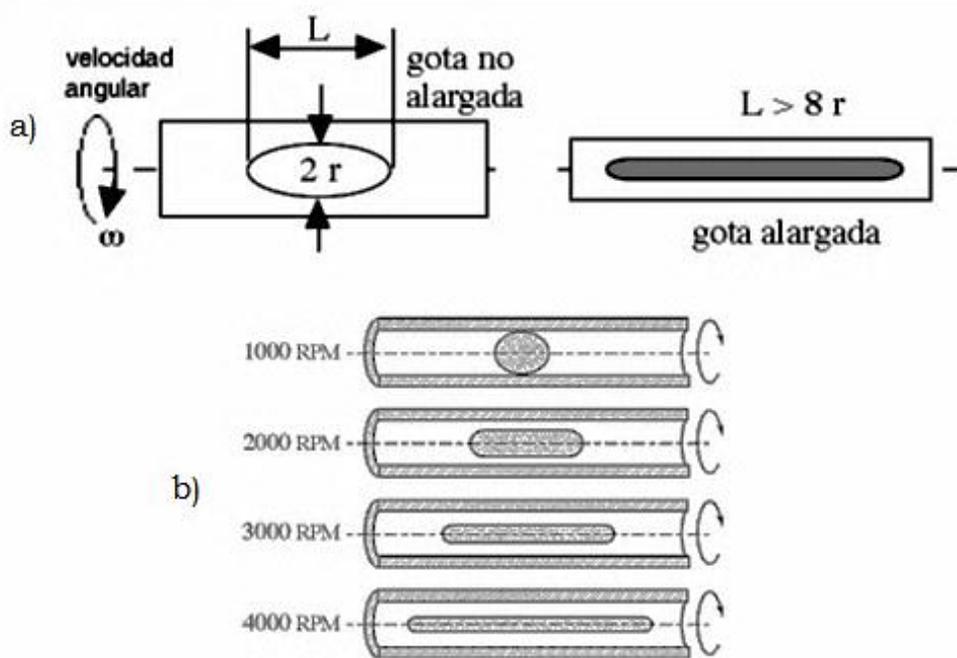


Figura 9. Método de la gota giratoria.

Es relativamente fácil utilizarlo en las condiciones de aproximación de Vonnegut, en la cual la gota es alargada y la parte central de la gota es cilíndrica; basta con medir su diámetro para estimar la tensión, en lugar de tener que evaluar la variación de curvatura entre puntos de la interfase. Se ha demostrado que esta aproximación es válida siempre que la longitud de la gota sea por lo menos cuatro veces mayor que su diámetro. Con tubos de diámetro suficiente se puede medir tensiones superficiales del orden de 40-50 dinas/cm, por lo que se puede considerar este aparato como el más versátil.

En la práctica se utiliza un telemicroscopio con un retículo que se desplaza delante de la imagen, lo que permite alcanzar una precisión del orden de algunos micrómetros sobre el radio. Comercialmente existen equipos adaptados para el método, los aparatos consisten en un sistema de rotación ajustable, con estroboscopio sincronizado, y un sistema de observación o medición de longitud con telemicroscopio (Figura 10).

Este método se usa frecuentemente para estudiar la variación de la tensión en función del tiempo, ya que obviamente la superficie se forma en el momento de introducir la gota de fase menos densa dentro del tubo.

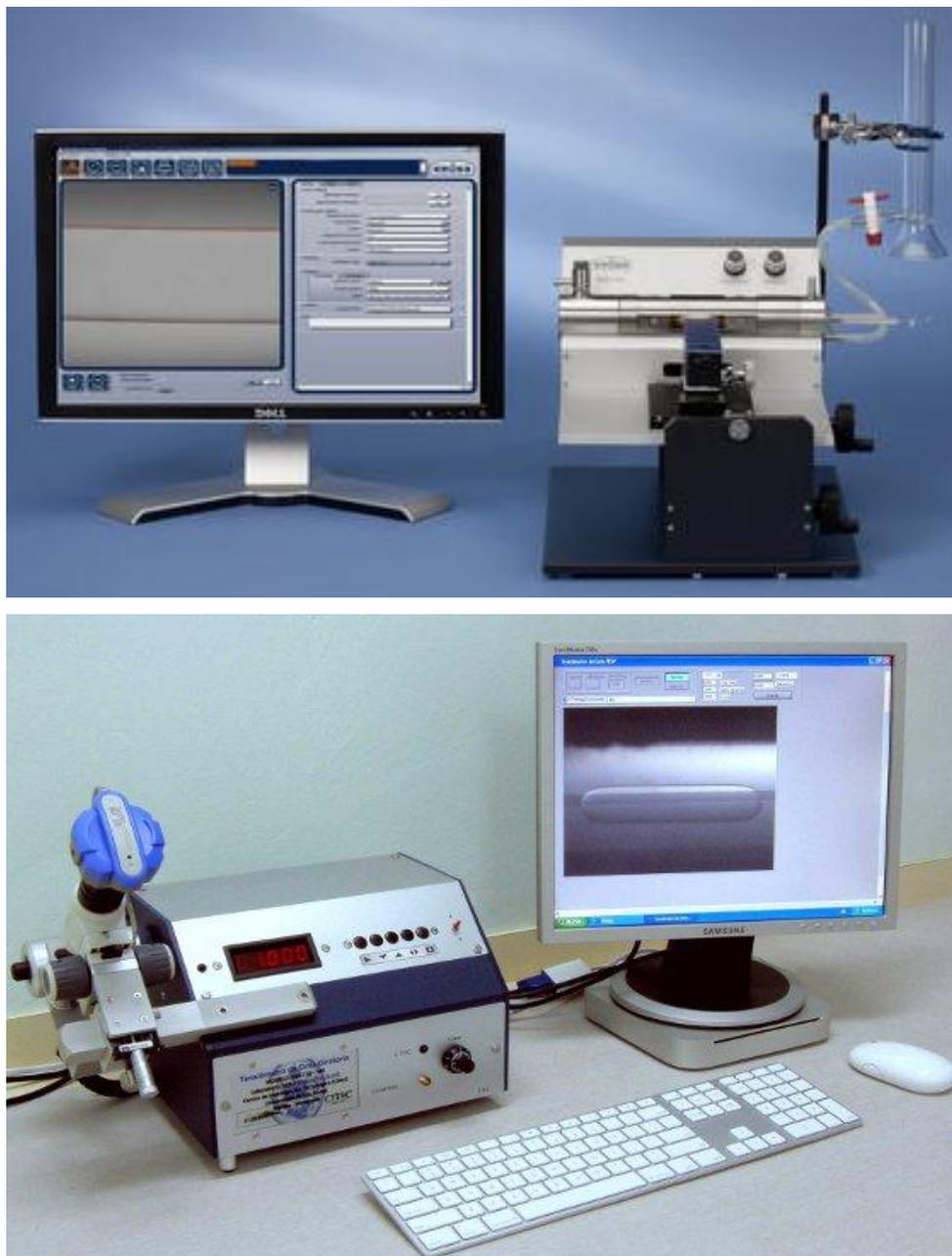


Figura 10. Tensiómetros comerciales de gota giratoria.

Superior[http://img.directindustry.es/images_di/photo-g/tensiometro-de-gota-giratoria-191992.jpg].

Inferior[http://www.firp.ula.ve/site/images/firp/equipamiento/nuevotensiometroCITEC-FIRP_M4.jpg]

Chorro elíptico o chorro oscilante (vibrante).

Uno de los primeros dispositivos para la medición de la tensión superficial dinámica para rangos de tiempo de milisegundos, fue el chorro elíptico. Este método consiste en forzar un líquido a través de un orificio elíptico en una proporción suficiente para formar un chorro. El chorro intenta corregir su sección transversal no-circular, y con ello, rebasa y oscila aproximadamente a una forma circular como se muestra en la Figura 11.

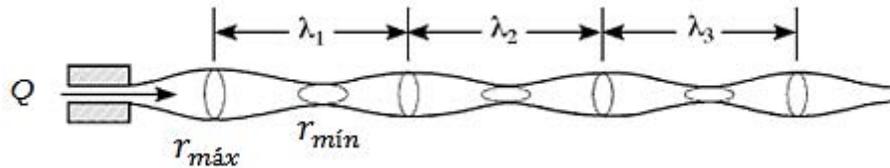


Figura 11. Método de Chorro elíptico oscilante.

El valor de la tensión superficial puede obtenerse mediante la ecuación que simplifico Sutherland, a partir del conocimiento de los parámetros del chorro, la densidad del fluido y la longitud de onda de las oscilaciones. El primer investigador en dar el primer tratamiento matemático, fue Lord Rayleigh en 1879. Posteriormente, Niels Bohr obtuvo una ecuación más exacta, que, fue revisada y modificada por Sutherland para líquidos de baja viscosidad:

$$\gamma = \frac{2\rho Q^2 \left(1 + \frac{37a^2}{24b^2}\right)}{3a\lambda^2 \left(1 + \frac{5\pi^2 a^2}{3\lambda^2}\right)} \quad \text{Ecuación 12}$$

$Q =$ Flujo volumétrico

$a = r_{\text{máx}} + r_{\text{mín}}$

$b = r_{\text{máx}} - r_{\text{mín}}$

$\lambda =$ Longitud de onda

$\rho =$ Densidad

Puesto que el flujo es conocido, podemos medir la longitud de onda (λ), como una función de la posición y sabiendo la velocidad del flujo de chorro, extrayendo la variación del tiempo en la tensión superficial.

Cuando la tensión superficial cambia con el tiempo (edad superficial), por ejemplo: por la adsorción de un soluto que se debe difundir primero en la superficie, λ variara con la distancia a lo largo del chorro.

No es un buen método para la medición de la tensión superficial, puesto que el chorro se rompe con demasiada rapidez, incluso, se han presentado dificultades prácticas para poder iniciar a comercializar este método. A pesar de esto se utilizó en estudios anteriores que fueron indispensables para conocer la dinámica de los procesos en interfases.

3.1.4.2. Los métodos de fuerza.

Por otra parte, estos métodos están basados en la medida de una fuerza o su equivalente, por ejemplo: una masa, un volumen o una presión y su comparación con el valor computarizado usando la ecuación de Young-Laplace. Con frecuencia estos métodos ocupan un objeto sólido suspendido o separado desde una interfase de un fluido, o una gota de líquido separada desde un orificio.

Placa (o barra) de Wilhelmy.

Ludwig Wilhelmy, a quien se le atribuye el método en el año de 1863. Dicho método que no requiere de muchas correcciones y es de fácil y simple uso. Funciona midiendo la fuerza descendente en un objeto (“placa o barra de Wilhelmy”) que se encuentra parcialmente inmerso en un líquido.

Para simplificar los cálculos, asumimos que el ángulo de contacto de la placa (usualmente es de platino levemente rugoso) contra la superficie líquida sea lo más

pequeño posible, y se pueda suponer igual a cero, 0° . En tal caso la fuerza total descendente es el resultado de la suma del peso de la placa o barra en el aire más la fuerza que tira hacia abajo (descendente) ocasionada por la tensión superficial que actúa en la interlinea de fuerza alrededor del perímetro mojado, menos la fuerza de empuje ascendente por el hundimiento de la placa o barra por debajo del nivel de la superficie no perturbada del líquido. Regularmente el peso de la placa en el aire se iguala a cero fuera del líquido. El balance de fuerzas se simplifica así:

$$F_{tot} = [\gamma * (\text{perímetro mojado})] - (\text{fuerza de empuje})$$

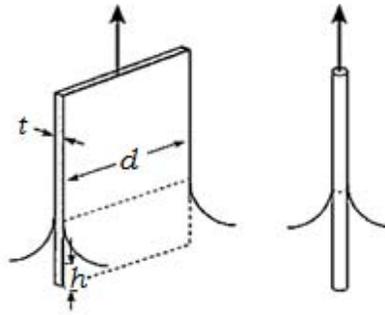


Figura 12. Placa y barra de Wilhelmy.

La placa rectangular utilizada en el método (Figura 12), con un ancho d y grosor t , extendiéndose una distancia h por debajo de la placa, de la no perturbada superficie del líquido, para estas condiciones obtenemos la siguiente ecuación:

$$F_{tot} = [\gamma * (2d + 2t)] - (\rho g h t d) \quad \text{Ecuación 13}$$

Puesto que las placas usadas son regularmente delgadas ($t \ll d$), se desprecia el espesor, y las mediciones son hechas en el punto donde $h = 0$, por lo tanto, simplificando y despejando, obtenemos la siguiente ecuación:

$$F_{tot} = [\gamma * (2d + 2t)] - (\rho g h t d)$$

$$\gamma = \frac{F_{tot}}{2d} \quad \text{Ecuación 14}$$

La balanza es en general una balanza de torsión que el usuario manipula con una palanca. En ciertos modelos automáticos, es un motor el que asegura el levantamiento, y un sistema registrador monitorea la fuerza (Figura 13).



Figura 13. Tensiómetros comerciales de placa de Wilhelmy.

Izquierda [<http://www2.bren.ucsb.edu/~keller/images/oilspillresearchlab05.JPG>]

Derecha [<http://www.firsttenangstroms.com/products/images/DCA100Closeup.jpg>]

Este método es particularmente bien adaptado a los sistemas que contienen sustancias surfactantes cuyo tiempo de adsorción puede ser largo. Es muy versátil, en particular para medir tensiones superficiales de soluciones acuosas, en el rango 30 - 70 dina/cm. El método de la placa de Wilhelmy se puede usar también para las interfases líquido-líquido.

Nótese que permite sin embargo medir la tensión dinámica; basta con verter el líquido en el recipiente justo antes de tomar la medida.

Tensiómetro de Du Noüy.

La balanza de torsión, conocida con el nombre de tensiómetro de Du Noüy, se muestra en la Figura 14. Este tensiómetro está constituido por un alambre de acero (a) fijo por uno de sus extremos a una pieza metálica accionada por tres tornillos (A,

B y C), los cuales cumplen con las siguientes funciones: con un tornillo de desplazamiento, se modifica la tensión del alambre y con otro, se fija la posición que se han conseguido con los anteriores, estos tornillos permiten fijar el cero de la balanza que debe mantenerse durante todo el experimento. El anillo de alambre (P) y el medidor de tensión (T). En la Figura 15, se muestran tensiómetros de Du Noüy comerciales.

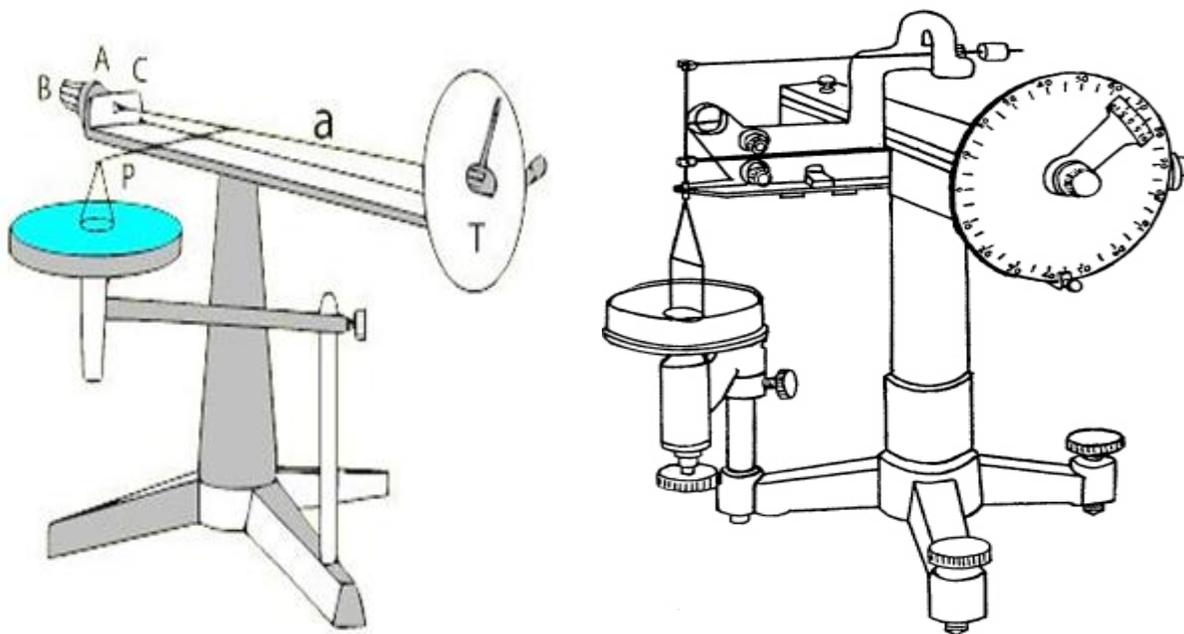


Figura 14. Esquema del Tensiómetro de Du Noüy.

Izquierda [<http://fdc-group.com/media/espumigeno-petroleo-laboratorio.jpg>]

Derecha [[mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmacenticas/a p-fisquim-farm13/images/fig1015.gif](http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/ap/ciencias_quimicas_y_farmacenticas/a_p-fisquim-farm13/images/fig1015.gif)]

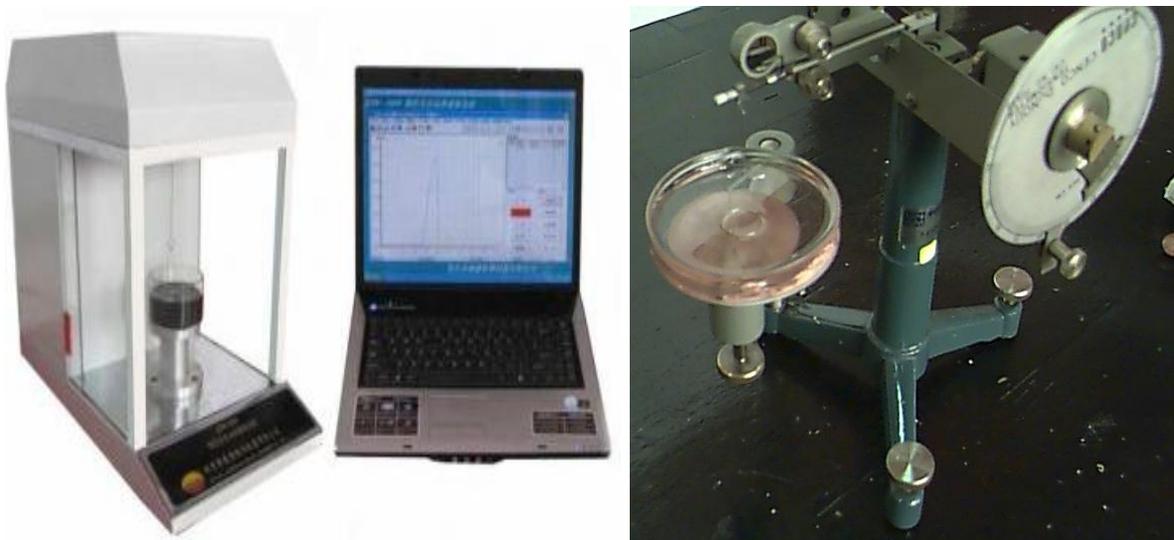


Figura 15. Tensiómetros de Du Noüy comerciales.

Izquierda [http://cdn1.anunicost.com/fotos/tensiometro_de_du_nouy_medir_rapidamente_la_tension_superficial_en_liquidos_biológicos-4bfbc82637828dcbf9d09b3e8.jpg]

Derecha [<http://html.rincondelvago.com/000622850.png>]

Con este método medimos la fuerza aplicada para levantar un anillo de alambre (regularmente de platino) colocado horizontalmente en la superficie de un líquido, justo en el momento en el que la película de líquido se va a romper.

Se fija un brazo a una balanza sensible, se sumerge el anillo en el líquido a ser investigado y después se determina la fuerza bajo la cual el anillo eleva una columna de líquido. Al llegar al punto donde la fuerza aplicada es la máxima, la tensión superficial alcanza su límite, después de esto la película comienza a contraerse, posteriormente se rompe la película superficial y el anillo se desprende de la superficie (Figura 16).

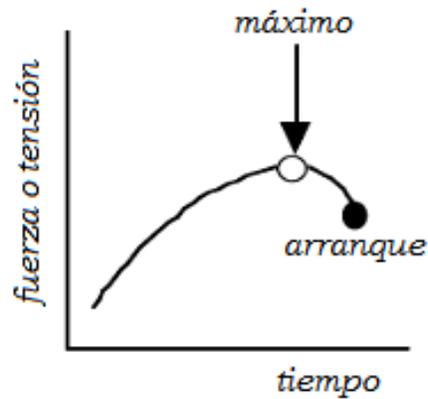


Figura 16. Método del anillo de du Noüy.

La fuerza máxima descendente en el anillo es dada por:

$$(\text{Fuerza}) \downarrow = 4 \pi R \gamma \quad \text{Ecuación 15}$$

$$\gamma = \frac{\text{Fuerza} \downarrow}{4 \pi R} = \frac{m g}{4 \pi R} \quad \text{Ecuación 16}$$

m = peso aplicado.

g = la aceleración de gravedad.

R = radio del anillo.

A pesar de resultar un método muy preciso es necesario corregir el valor de la tensión superficial con un factor F , el cual es función de las dimensiones del anillo y varía de acuerdo al fabricante. Así, se obtiene la ecuación corregida mediante el factor:

$$\gamma = \frac{m g}{4 \pi R} * F \quad \text{Ecuación 17}$$

En conclusión se puede decir que el método del anillo de Du Noüy tiene esencialmente las mismas características que el método de la placa. Por otra parte es obviamente mejor que el método de la placa si no hay seguridad de que el ángulo de contacto sea cero.

Peso o volumen de la gota.

El procedimiento es muy conveniente y sencillo en este método, sirve para determinar de manera fácil la tensión interfacial y superficial. El método es de los más antiguos y fue estudiado por Tate en 1864.

Para este método las gotas son formadas y crecen bajo el efecto de la gravedad. El mecanismo del método es similar al método de la gota colgante, el líquido analizado se hace pasar constantemente por un capilar para formar la gota lentamente y dejarla desprender, (experimentalmente, se usa un tiempo típico de 30 segundos, para asegurar las mismas condiciones) para que al finalizar se mida el volumen utilizado y se procede a calcular el peso de la gota utilizando la *Ley de Tate*,

$$W = 2 \pi r \gamma \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde r , es el radio del tubo, siempre y cuando se asuma que la superficie es vertical alrededor del perímetro mojado al tiempo del desprendimiento. Las etapas del desprendimiento de la gota, se muestran en la Figura 17 y 18.

Se finaliza el experimento cuando se desprendieron 10 ó 20 gotas, y mediante una bureta modificada se determina el volumen utilizado, o bien, las gotas desprendidas caen directamente en una bureta para medir el volumen.

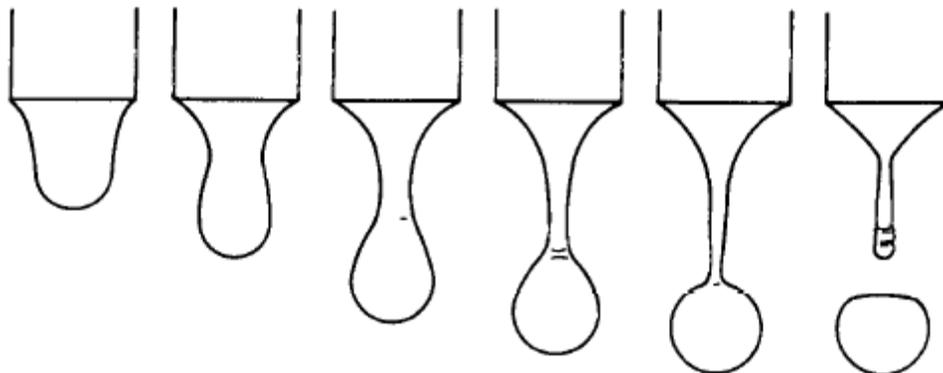


Figura 17. Etapas del desprendimiento de la gota.

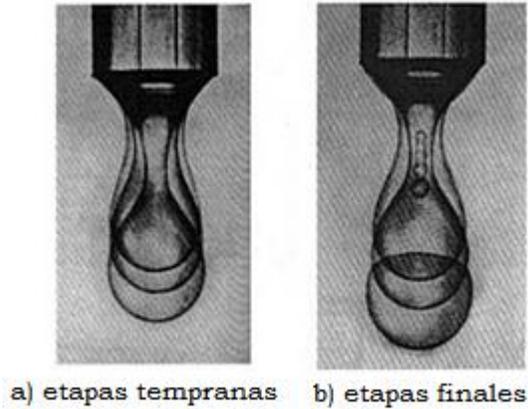


Figura 18. Etapas del desprendimiento de la gota.

Se debe tomar en cuenta que algunas ocasiones se retiene líquido en la punta del tubo al momento del desprendimiento, con las nuevas tecnologías se sabe que un 40% del líquido puede ser retenido cuando se desprende la gota, para corregir esta alteración y también la corrección del tamaño y radio de las gotas, se introdujo un factor de corrección F_c , en consecuencia, actualmente, la ecuación se modificó y es más conveniente expresarla como:

$$m g = \frac{r \gamma}{F_c} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\gamma = \frac{m g F_c}{r}$$

m , masa de la gota

g , la aceleración de gravedad.

r , es el radio del tubo

El factor de corrección F_c , es función de (V/r^3) , donde V es el volumen de la gota. Se calcula con la fórmula:

$$F_c = 0.14782 + 0.27896 \left(\frac{r}{V^{1/3}} \right) - 0.1662 \left(\frac{r}{V^{1/3}} \right)^2 \quad \text{Ecuación 20}$$

Válida para un rango de $0.3 < (r/V^{1/3}) < 1.2$, debido a la pequeña variación que se presenta en este rango. Para facilitar el uso del factor de corrección, Harkis & Brown, obtuvieron experimentalmente las variaciones de factor, comparándolas con valores de γ conocidas y determinaron ese rango de mejor eficacia. Existen tablas donde presentan valores del factor en intervalos cerrados.

Esté método es útil también para medir la tensión interfacial, pero, en este caso la masa de la gota es remplazada por $V|\rho'' - \rho'|$, donde ρ' y ρ'' son las respectivas densidades de los dos líquidos. La fórmula modificada, queda como sigue:

$$\gamma = \frac{V|\rho'' - \rho'| g F_c}{r} \quad \text{Ecuación 21}$$

El método es bastante impreciso (20% de error por ejemplo) pero tiene la ventaja de ser extremadamente simple, y por tanto es muy útil para realizar comparaciones rápidas. Por la forma en que se procede, se mide la tensión inicial, es decir la tensión de la superficie recién creada.

Presión máxima de burbuja.

Cuando se coloca un tubo dentro de un líquido y que se inyecta un gas dentro del tubo, se forma una burbuja (Figura 19). La presión máxima se presenta cuando el radio de curvatura de la burbuja es mínimo, (la fuerza de gravedad no aplanar el menisco o en este caso la superficie de la burbuja formada) y bajo estas condiciones, la superficie es un hemisferio, con

$$P_{m\acute{a}x} - P_{l\acute{i}q} = 2 \frac{\gamma}{r} \quad \text{Ecuación 22}$$

En términos simples se puede decir que el gas tiene que vencer la presión capilar más la presión hidrostática.

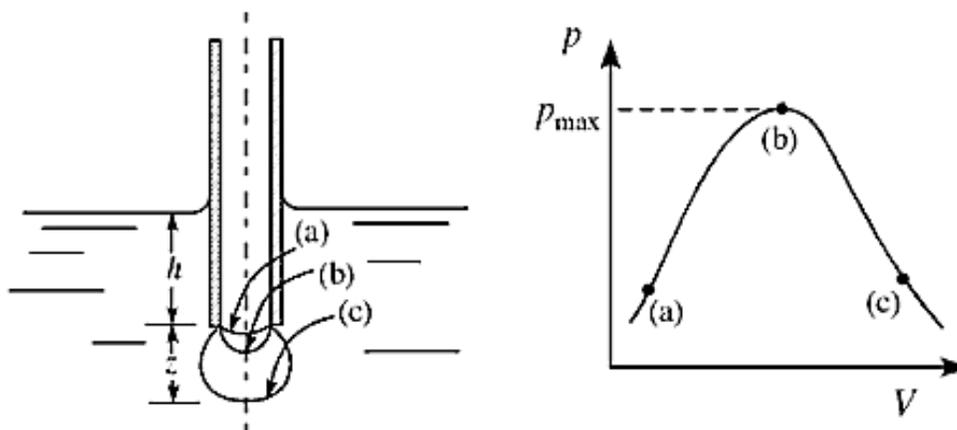


Figura 19. Método de presión máxima de burbuja.

Una formula útil aproximada para el caso representado es:

$$\gamma = \left(\frac{r}{2} P_{\text{máx}}\right) - \left(\frac{1}{3} \rho g r^2\right) - \left(\frac{1}{2} \rho g r h\right) - \left(\frac{\rho g^2 r^2}{12 (P_{\text{máx}} - \rho g h)}\right) \quad \text{Ecuación 23}$$

r = radio del capilar.

h = profundidad de la punta del capilar respecto a la superficie del líquido.

ρ = densidad de la solución.

g = aceleración de la gravedad.

Para tubos muy pequeños, es decir capilares menores a 0.2 mm, los últimos tres términos de la ecuación son insignificantes y se desprecian, obteniendo la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{r}{2} P_{\text{máx}} \quad \text{Ecuación 24}$$

El método de presión máxima de burbuja tiene la ventaja de ser muy rápido y útil para superficies recién creadas o frescas. Esta técnica es adecuada y aplicada para líquidos de difícil acceso, por ejemplo: metales fundidos, polímeros disueltos o fundidos, el estudio de surfactantes y la adsorción polimérica de soluciones. Por ello, se aplica para la medición en línea en una planta industrial y determinaciones en general de la tensión superficial. Sin embargo no es el más indicado para una medición de laboratorio. Además este método produce un área superficial nueva, por tanto es un método dinámico.

4. Sistemas Coloidales/Dispersos.

4.1. Antecedentes.

Las primeras investigaciones sistemáticas de los coloides, las llevó a cabo el italiano Francesco Selmi en 1843, preparó algunas soluciones coloidales desconocidas en esa fecha y llegó a la conclusión que no eran simples soluciones y las llamó suspensiones en agua de pequeñas partículas. Faraday (1857) también contribuyó al estudio de los coloides, preparó soluciones estables de oro coloidal para observar sus propiedades ópticas, al hacer pasar un haz de luz bien definido, observó lateralmente el haz de luz que parecía como una trayectoria blanca, de esta manera llegó a la conclusión que este fenómeno es causado por las partículas de oro que dispersan la luz. Sin embargo, en otro tipo de soluciones, como las de sales, este fenómeno no ocurre. Más tarde, en 1869 Tyndall descubrió que la luz dispersada por las partículas coloidales, es polarizada.

En 1861, Thomas Graham de origen inglés, estableció los fundamentos de la química coloidal y se considera el fundador de dicha ciencia. Graham introdujo muchos de los términos aún usados para describir un sistema coloidal. De acuerdo a sus observaciones clasificó a todas las sustancias en dos grupos de acuerdo a su velocidad de difusión: el primer grupo con alta velocidad de difusión, podía ser fácilmente cristalizado; lo definió como cristaloides, y al segundo grupo, con lenta movilidad y difícil cristalización los nombró: coloides.

Al realizar esta clasificación, Graham utilizó un dializador, el cual consistía en diluir la sustancia en agua y separada del solvente mediante una membrana semipermeable. Mediante este método llamado diálisis (Figura 20), logró purificar una solución coloidal mezclada con cristales.

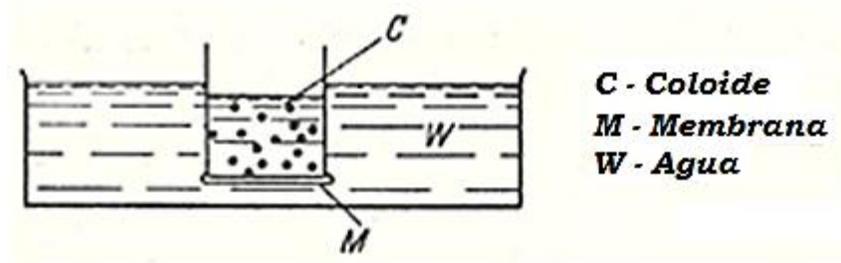


Figura 20. Dializador de Graham.

Posteriormente, las clasificaciones no fueron validas, pero sirvieron como impulso para estudios subsecuentes. Schulze trabajo la estabilidad de los colides o soles, con coloides inorgánicos, y estudio completamente los fenómenos de floculación y coagulación.

En el año de 1903 Freudlich investigó y aportó una cantidad considerable de información acerca de los fenómenos de adsorción y estableció su ley de adsorción. Siedentopf y Zsigmondy inventaron el ultramicroscopio, basándose en las observaciones de Faraday y Tyndall, que las partículas coloidales dispersan fuertemente la luz. Con este microscopio, si los soles están suficientemente diluidos, las partículas aparecen como discos coloreados que tienen alta movilidad y se pueden contar. A partir de este número, la densidad y la cantidad de sustancia, se puede conocer el tamaño de la partícula.

La primera clasificación racional de los coloides basada en el tamaño de la partícula y la introducción del término sistema disperso, fue propuesta por Wo. Ostwald y Von Weirman. Actualmente se sabe que no todos los colides son sistemas dispersos, a pesar de esto la clasificación general fue aceptada como “sistema disperso”.

Las propiedades de superficie de las partículas repercuten ampliamente en la estabilidad de los colides. El fundamento de este manifiesto se basa en el aumento de superficie de una partícula compacta con una subdivisión creciente.

En la tabla 3 se observa el comportamiento de la superficie específica en diferentes cuerpos. Si analizamos esta tendencia solamente en un cubo y partimos de un cubo

cuyo lado mide 1 cm y lo dividimos en un número creciente de cubos. Observamos que por cada división se forman nuevas superficies y entre mayor sean las partículas mayor será la superficie total.

Tabla 3. Aumento de superficie específica de cubos con creciente subdivisión.

# de Cubos	Longitud de un lado	Área de la superficie total	Superficie Específica
1	1 cm	6 cm ²	6
10 ³	1 mm	60 cm ²	60
10 ⁶	0.1 mm	600 cm ²	600
10 ⁹	0.01 mm	6 000 cm ²	6 000
10 ¹²	1 μ	6 m ²	60 000
10 ¹⁵	0.1 μ	60 m ²	600 000
10 ¹⁸	0.01 μ	600 m ²	6 000 000
10 ²¹	1 mμ	6 000 m ²	60 000 000

El área de superficie total original de 6 cm² con una superficie específica de 6, se divide en cubos más pequeños de dimensiones coloidales y se convierte en 60 a 600 m² con una superficie específica de 600 000 a 60 000 000 respectivamente. El abrupto aumento en la superficie específica refleja claramente que mientras mayor sea la superficie total, mayor será el número de átomos localizados en la capa superficial de la partícula. Además de eso, si el material es capilar o de estructura porosa, el aumento de superficie específica es aún mayor.

Debido al gran número de átomos con sus fuerzas de valencia desbalanceadas, provocan una constante interacción con los alrededores. Si la partícula es más pequeña, atraerá más intensamente a las partículas vecinas al igual que a otras moléculas de sus alrededores y gracias al número de átomos que se encuentran en las esquinas y las orillas, el grado de atracción aumenta notablemente con las divisiones, puesto que existen más átomos.

Desde el punto de vista termodinámico, cuanto mayor sea la superficie, mayor será la energía superficial y la energía libre asociada al sistema. No obstante, la energía libre de cualquier sistema tiende a disminuir (segunda ley de la termodinámica). Por ello, todos los coloides tienden a flocularse cuando las partículas o gotas se pegan, es decir, la superficie disminuye. Por esta razón la energía de superficie y las propiedades superficiales predominan. Al mismo tiempo, explica la relación de la química de superficies y la química coloidal, ya que la química de sistemas dispersos es también química de superficie.

4.2. Definiciones.

El estado coloidal se refiere al estado en el cual toda clase de material se encuentra finamente dividido (tamaño coloidal) y está disperso en un medio en el cual conserva su identidad como partícula. El tamaño coloidal de las partículas se alcanza cuando un material se rompe en trozos de un tamaño que no es visible en un microscopio óptico ordinario.

Se define a un coloide como una mezcla en la cual un material está disperso en otro, el material que se dispersa se le conoce como “fase dispersa” o “dispersoide” y al medio donde se dispersa se nombra “medio de dispersión”. El dispersoide está subdividido en unidades independientes en un rango aproximado de 1 *nm* (nanómetro) y 10 (μm) micrómetros.

El grado de dispersión es una cantidad que varía proporcionalmente con el tamaño de partícula comprendido en un intervalo de 1 – 1000 *nm*. Las tres clases de sistemas dispersos son mostradas en la Figura 21.

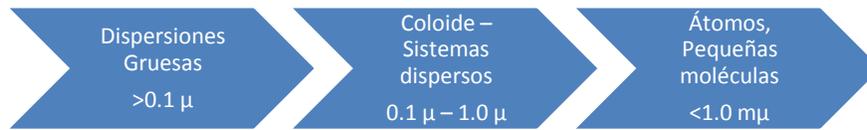


Figura 21. Tamaño de la Partícula.

El medio de dispersión o fase continua del sistema se supone que está compuesta por moléculas de tamaño pequeño a moderado. Así podemos ilustrar y definir los coloides como dispersiones de partículas indistinguibles en el rango de tamaño de 1 *nm* a 10 *μm* en un medio considerado continuo si estructura. La figura 22 representa la definición anterior de un coloide.

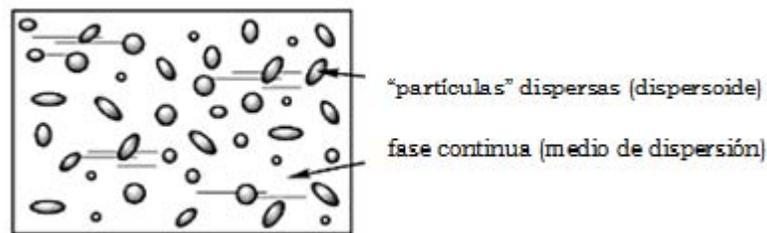


Figura 22. Sistema disperso.

Cuando el medio de dispersión sea líquido o sólido un coloide puede ser liofóbico (odian al solvente) o liofílico (atracción al disolvente).

Los coloidales liofóbicos son aquellos en el cual el dispersoide constituye una fase distinta mientras que los coloides liofílicos se refieren a soluciones de una sola fase de macromoléculas o polímeros.

4.3. Clasificación de los sistemas dispersos.

Los coloides liofilicos son verdaderas soluciones de macromoléculas o de micelas. Como su nombre lo indica, amigos del disolvente, estos sistemas presentan una fuerte atracción entre el medio y las partículas.

A diferencia de los coloides liofóbicos que no tienen una verdadera interfase entre las partículas y el medio. Las soluciones micelares, polímeros naturales y sintéticos, proteínas y ácidos nucleicos son ejemplos de sistemas liofilicos, los cuales son llamados coloides de asociación.

Los coloides de asociación que son formados de agregados micelares de moléculas verdaderas, que los constituyen una parte liofóbica y una parte liofilica, se encuentran dentro de este grupo los jabones, detergentes, emulsificantes y humectantes.

Por definición, los sistemas liofóbicos son suspensiones de tamaño coloidal y no agregados de partículas primarias, ya que el término denota que es enemigo del disolvente, lo cual se traduce en muy poca o nula atracción o afinidad entre el medio y las partículas. Estos sistemas se caracterizan por ser inestables termodinámicamente respecto a la formación de agregados no coloidales, su estabilidad depende principalmente de la carga de las partículas. Por ejemplo, si dos líquidos constituyen el sistema, el estado inestable se muestra al presentar dos capas líquidas separadas.

Los coloides liofóbicos pueden ser clasificados en términos del tipo de fases que los componen. Esta clasificación brinda un marco que muestra los alcances de esta rama de estudio. Y debido a que toda la materia puede llegar al estado coloidal, la clasificación de los sistemas coloidales/dispersos está basada en función del estado de agregación de la fase dispersa y del medio de dispersión. La clasificación se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de sistemas dispersos.

Fase Dispersa	Medio de dispersión	Nombre del Sistema	Ejemplo
Gas	Gas	-	* Mezcla homogénea
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla, Sprays finos
Sólido	Gas	Aerosol	Humo
Gas	Líquido	Microespuma, "afron"	Espuma de Afeitarse
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, Mayonesa
Sólido	Líquido	Sol	Tinta, Pintura
Gas	Sólido	Micro/nano-Espuma sólida	Espuma sólida
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Ópalo, Perla
Sólido	Sólido	Micro/nano compuestos	Ciertas aleaciones, Plásticos Pigmentados.

El intervalo de tamaño de varios ejemplos de partículas coloidales se muestra en la Figura 23, comparándolos con longitudes de onda obtenidos por espectro electromagnético y la solución de varios métodos para su análisis.

Observando el pequeño espectro visible que se localiza aproximadamente a la mitad del intervalo de tamaño coloidal, apreciamos la importancia de las técnicas ópticas y también los límites de las mismas en la investigación (dependientes de la longitud de onda).

También podemos observar el alcance de los diferentes aparatos de medición para tamaños de partículas coloidales.

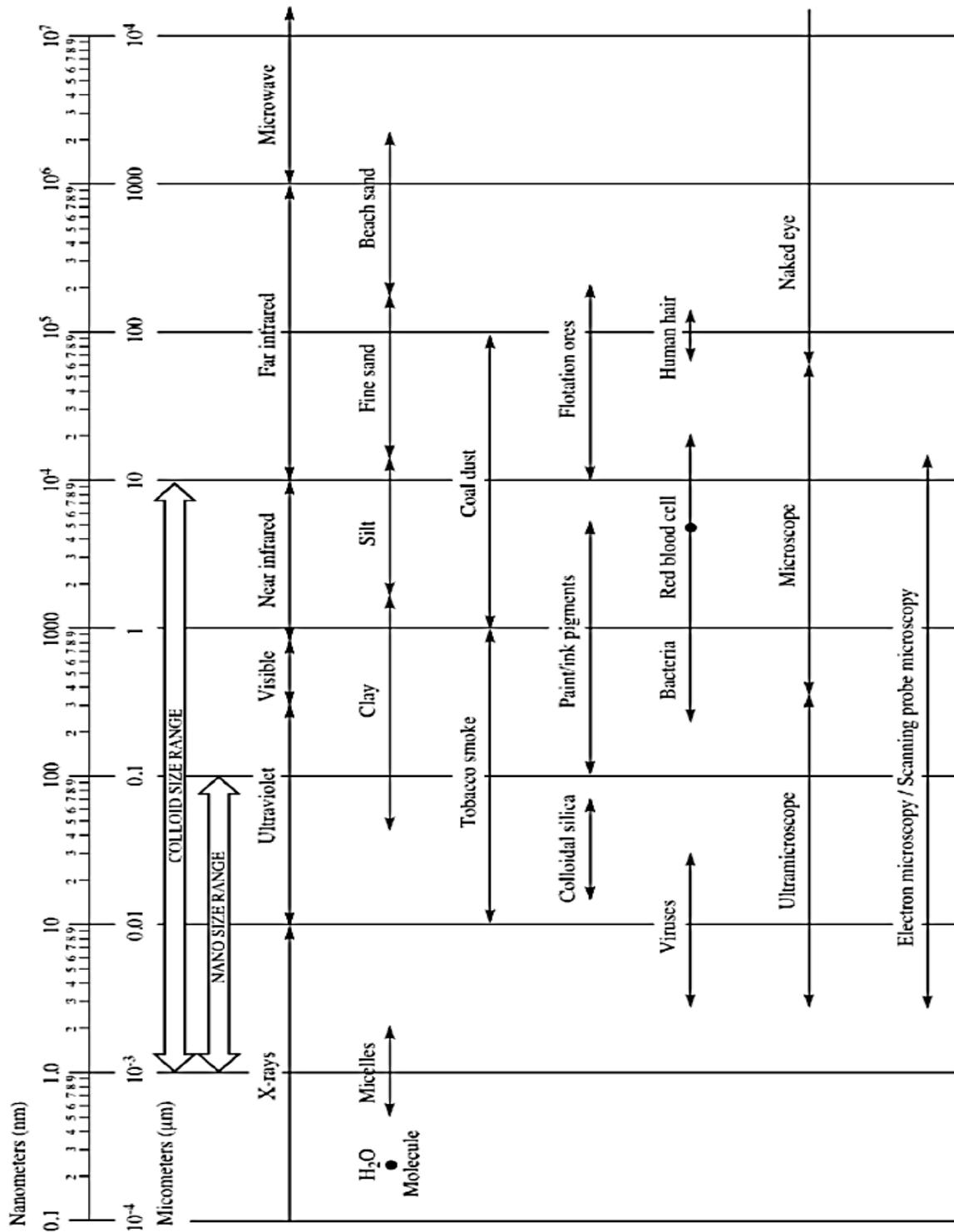


Figura 23. Rango de tamaño de las partículas.

5. Propiedades Cinéticas de los Sistemas Coloidales.

5.1. Movimiento Browniano.

El tamaño de las partículas coloidales impide que su análisis se pueda llevar con un microscopio óptico, pero es posible por medio de un ultramicroscopio. Sin embargo en 1828, cuando el botánico inglés Robert Brown realizaba investigaciones con un microscopio óptico para observar el movimiento individual de las partículas coloidales, iluminó la suspensión perpendicularmente a la dirección de observación, así, las partículas las observó cómo pequeños puntos iluminados.

Con ayuda del microscopio óptico observó que los granos de polen en suspensión se mueven irregularmente, brincan, giran, oscilan en todas direcciones y de manera impredecible. Es decir, están en continuo movimiento al azar. Por esta razón se le llamo movimiento browniano (Figura 24). Este comportamiento lo presentan no solo las partículas de polen, sino cualquier partícula pequeña, por ejemplo: polvo de carbón y minerales.

Para partículas muy pequeñas la situación es distinta. El número de colisiones es tan pequeño que no puede cancelarse en promedio, este movimiento de traslación de las partículas provoca el fenómeno de difusión.

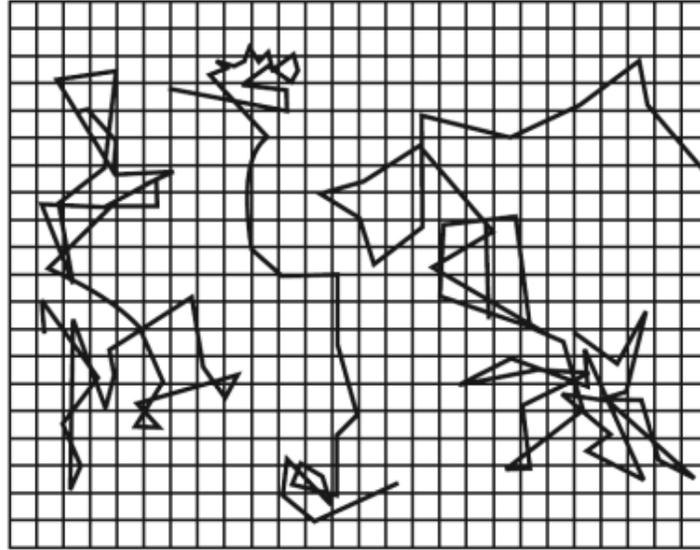


Figura 24. Movimiento browniano de una partícula, Podemos representar el movimiento en una dirección si se registra su posición a diferentes intervalos de tiempo. Partícula coloidal de $1\ \mu\text{m}$ de diámetro, intervalos de 30 s.

Como conclusión de la observación de Brown, el movimiento de dichas partículas no depende del flujo en el medio que se encuentran suspendidas, tampoco de su atracción o repulsión mutua, ni de las fuerzas capilares, ni de la evaporación de un líquido bajo el microscopio, como lo suponían otros investigadores, ya que lo definían como vibraciones del microscopio o variaciones en la temperatura causadas por la iluminación despareja en las áreas de observación bajo el microscopio.

En 1863 se esclareció la incertidumbre del fenómeno, cuando Wiener, señaló que el movimiento es causado por el bombardeo de las partículas suspendidas, por las moléculas del líquido. Esto concuerda con la teoría cinética, donde las moléculas de cualquier gas o líquido están en constante movimiento irregular, lo que da la propiedad de la temperatura al gas o líquido.

Actualmente con ayuda de los ultramicroscopios, eliminando cuidadosamente factores como: la temperatura, la luz, vibraciones mecánicas y perturbaciones que interfieran en la observación, podemos visualizar que las moléculas se mueven sin cesar. Por consiguiente el movimiento browniano es solo causado por los impactos de las partículas en el medio en todas direcciones hacia las partículas suspendidas.

El movimiento browniano decrece conforme aumenta el tamaño de las partículas, como también un incremento de la viscosidad conduce a un decremento del movimiento.

En cualquier instante el número de impactos sufridos en una partícula coloidal en todas direcciones no son contrarrestados, esto conlleva a un desplazamiento aleatorio. El desplazamiento aleatorio resulta en la misma difusión de las partículas en el fluido. En 1905 Einstein e independientemente Smoluchowski en 1906 formaron las bases de la teoría del movimiento browniano, la cual fue la primera teoría cuantitativa en la química de sistemas dispersos.

La teoría permite entender la relación del fenómeno microscópico molecular y el fenómeno de difusión a escala macroscópica que observamos en presencia de un gradiente de concentración. La teoría deriva de la relación entre la distancia recorrida por la partícula y su coeficiente de difusión, la ecuación es la siguiente y se conoce como Ecuación de Einstein-Smoluchowski:

$$x^2 = 2 D t \quad \text{Ecuación 25}$$

La ecuación se utiliza para calcular una medida del coeficiente de difusión para las partículas que se pueden observar a través de un microscopio. A partir de un gran número de observaciones, el cuadrado de la medida de desplazamiento se puede calcular estadísticamente.

Si se estudia una dispersión de partículas esféricas se puede relacionar el diámetro de la partícula y la viscosidad del medio, esta relación se representa de la siguiente manera:

$$D = \frac{RT}{3 \pi \mu N_A d} \quad \text{Ecuación 26}$$

Se conoce como la ecuación de Stokes-Einstein y sirve para describir la difusión de un gran número de partículas esféricas.

R, es la constante de los gases; N_A , Número de Avogadro; T, temperatura; μ , viscosidad; d , diámetro de la partícula.

5.2. Sedimentación.

La fuerza boyante actúa en paralelo con la fuerza de gravedad, pero en dirección opuesta. La fuerza de empuje aparece siempre que hay movimiento relativo entre la partícula y el fluido. Esta fuerza se opone al movimiento y actúa en paralelo con la dirección del movimiento (Figura 25).

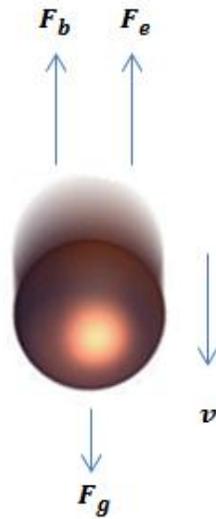


Figura 25. Fuerzas que actúan en una partícula en suspensión.

Se considera la masa de la partícula (m) y la velocidad relativa del fluido como (v) el resultado de las fuerzas en la partícula corresponde a:

$$m \frac{dv}{dt} = F_b - F_e - F_g \quad \text{Ecuación 27}$$

Fuerza de gravedad:

$$F_g = m g \quad \text{Ecuación 28}$$

Fuerza boyante, bajo el principio de Arquímedes: ρ = densidad del líquido; ρ_p = densidad de la partícula:

$$F_b = \frac{m \rho g}{\rho_p} \quad \text{Ecuación 29}$$

Fuerza de empuje por la ley de Stoke: μ , viscosidad del líquido, d , diámetro de la partícula o Coeficiente de arrastre:

$$F_e = 3 \pi \mu v d \quad \text{Ecuación 30}$$

La ecuación anterior se aplica si el Número de Reynolds de la partícula es bajo < 0.1 .

Combinando las ecuaciones 29 y 30, obtenemos:

$$\frac{dv}{dt} = \left[g \left(\frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} \right) - \frac{3 \pi \mu v d}{m} \right] \quad \text{Ecuación 31}$$

Cuando la partícula se asienta por gravedad, la fuerza de arrastre o empuje siempre incrementa con la velocidad y la aceleración decrece conforme el tiempo se aproxima a cero. Una partícula coloidal puede alcanzar rápidamente una velocidad constante después de un pequeño periodo de aceleración. Este es la máxima velocidad que alcanza bajo dichas circunstancias, se conoce como velocidad terminal, v_t .

La ecuación para calcular la velocidad terminal se obtiene cuando igualamos $dv/dt = 0$ en la ecuación anterior, dando como resultado la siguiente ecuación:

$$v_t = \frac{m g \left(\frac{\rho_p - \rho}{\rho_p} \right)}{3 \pi \mu d} \quad \text{Ecuación 32}$$

Al sustituir $m = d^3 \rho_p / 6$

$$v_t = \frac{d^2 g \rho_p - \rho}{18 \mu} \quad \text{Ecuación 33}$$

Esta ecuación está basada en la ley de Stoke y permite calcular la velocidad terminal.

Si, $\rho_p > \rho$, la partícula se asienta o sedimenta en el fondo del sistema, por ejemplo: los pigmentos de la pintura se asientan en el fondo del envase.

Para el caso donde $\rho_p < \rho$, sucede lo contrario y las partículas ascienden, a este fenómeno se le conoce como cremación, por ejemplo la nata de la leche asciende al parte superior del bote de leche.

Si las partículas son más pequeñas (aproximadamente de $1 \mu m$) el movimiento Browniano, toma un papel muy importante y los efectos se vuelven más apreciables, puesto que es un movimiento al azar originado por la colisión de la partícula y las moléculas del medio que la rodea.

Cuando el diámetro de la partícula llega a ser menor que $1 \mu m$, el movimiento Browniano tiende a suprimir el efecto de la fuerza de gravedad, evitando así que no se lleve a cabo la sedimentación o asentamiento. Este efecto puede ser reducido si aplicamos la fuerza centrífuga.

6. Propiedades Ópticas de los Sistemas Coloidales.

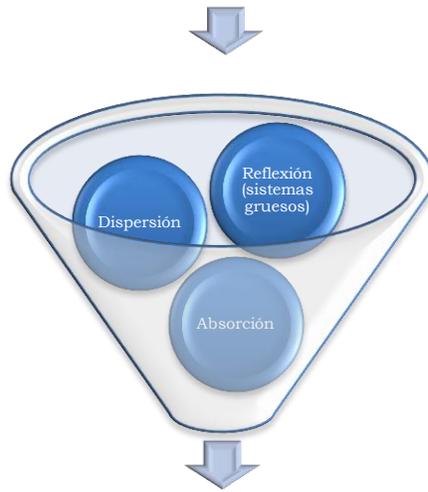
6.1. Dispersión de la luz.

Existen coloides coloreados e incoloros. El color se produce por que las partículas coloidales absorben cierta longitud de onda. Cuando un rayo de luz entra en un coloide puede ser absorbido, dispersado, reflejado y, en parte, pasar por el sistema sin ser perturbado, como se muestra en la Figura 26. Si la luz de cierta longitud de onda es absorbida selectivamente por las partículas, la dispersión aparece coloreada.

La longitud de onda de la luz visible se encuentra entre 400 nm (violeta) y 700 nm (rojo). El color de los coloides liofóbicos depende del tamaño de sus partículas, así como la distancia entre ellas. Por ejemplo, un sol de oro es rojo cuando las partículas son muy finas y es azul cuando las partículas dispersadas son grandes.

Cuando la luz incide sobre la materia el campo magnético de la luz induce una polarización oscilante en los electrones de las moléculas, luego las moléculas sirven como una fuente secundaria de luz y subsecuentemente irradian luz. Los cambios en la frecuencia, la distribución angular, polarización y la intensidad de la dispersión de la luz son determinadas por el tamaño, forma e interacciones moleculares del material disperso.

Luz entrando en un coloide



Porción Inafectada

Figura 26. Luz en un sistema coloidal.

El ejemplo de la manifestación de la dispersión se presenta cuando un haz de luz pasa a través de las partículas de polvo suspendidas en el aire, la Figura 27 ejemplifica el fenómeno de dispersión de la luz.



Figura 27. Dispersión natural de la luz.

6.1.1. El efecto Tyndall.

La dispersión de la luz consiste en la aparición de la luz fuera de su camino normal por su interacción con una partícula pequeña.

Cuando un haz de luz intenso y bien definido es permitido que pase a través de un sistema coloidal colocado sobre un fondo oscuro, partículas brillantes o flashes de luz pueden ser observadas contra el fondo oscuro cuando es visto desde arriba a través de un microscopio. Las partículas brillantes cambian constantemente en el campo oscuro, esto provee la naturaleza heterogénea de las dispersiones coloidales, la capacidad de dispersión de la luz de las partículas coloidales y su continuo movimiento. Este efecto es conocido como el efecto Tyndall, la luz dispersada es polarizada y la intensidad depende de factores tales como la posición del observador, propiedades del sistema y la longitud de onda de la luz.

La dispersión de la luz en las partículas coloidales puede dividirse en tres categorías:

1. Dispersión de Rayleigh; las partículas son más pequeñas por lo que pueden actuar como fuentes puntuales de luz dispersa.
2. Dispersión de Debye; las partículas son relativamente largas, sin embargo, los índices de refracción de la fase dispersada y los índices del medio de dispersión son similares.
3. Dispersión de Mie; las partículas son “más grandes” (la relación diámetro/longitud de onda es cercana a la unidad) y el índice de refracción de la fase dispersa es diferente del índice de refracción del medio de dispersión.

6.1.2. Dispersión de Rayleigh.

Rayleigh desarrolló la teoría de luz dispersada mediante la aplicación de la teoría electromagnética de luz para la dispersión mediante pequeñas, partículas esféricas no absorbidas en un medio gaseoso. De acuerdo a la teoría de Rayleigh, cuando una onda electromagnética cae en una partícula pequeña, los dipolos oscilantes son

inducidos en la partícula. De esta manera la partícula se comporta como una fuente secundaria de emisión de radiación dispersada de la misma longitud de onda de la luz incidente.

La intensidad de dispersión de la luz es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda (ecuación 34), por lo tanto la luz azul se dispersa más que la luz roja.

$$\left(\frac{I}{I_0} \propto \frac{1}{\lambda^4}\right)$$

Ecuación 34

Si la luz incidente es blanca, la luz dispersada en el coloide obtiene un matiz azulado (componentes de longitud de onda más corta) si se ve en ángulo recto al haz incidente, este color azul es característico de muchas dispersiones coloidales cuando se iluminan lateralmente. Por otro lado, la luz transmitida adquiere un matiz rojizo si observamos la dispersión coloidal de partículas finas a trasluz, debido a que la longitud de onda menos afectada por la dispersión corresponde a la luz roja. Este fenómeno es responsable del color azul del cielo y del color rojizo en la salida y puesta del sol.

En ocasiones las dispersiones coloidales aparecen turbias debido a la dispersión de la luz. Algunas soluciones de macromoléculas pueden parecer claras, pero en realidad son un poco turbias debido a la débil dispersión de la luz.

Cuando la luz incide un sistema perfectamente homogéneo, no presenta dispersión. Líquidos puros, gases libres de polvo y algunas soluciones verdaderas se acercan a dicho comportamiento.

Ya que la fracción de luz dispersada es pequeña, la turbiedad de un material está definida por la siguiente ecuación:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau l}$$

Ecuación 35

$$\tau = -\frac{1}{l} \ln \frac{I}{I_0}$$

Ecuación 36

La ecuación 36 es la Ley de Beer-Lambert, para la determinación experimental de la turbidez, se utiliza un espectrofotómetro sencillo.

I_0 = Intensidad del haz de luz incidente.

I = Intensidad del haz de luz transmitido.

l = Longitud de la muestra.

τ = [cm^{-1}] Turbidez.

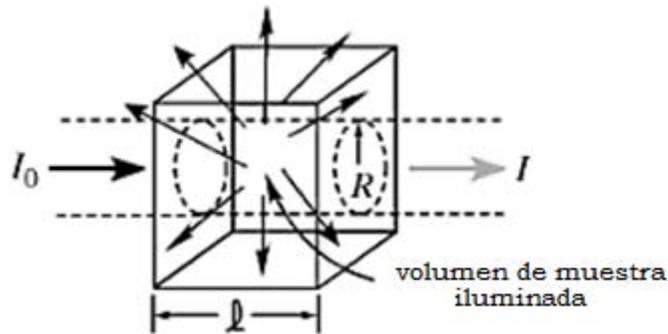


Figura 28. Volumen de muestra para la medición de la turbidez y la luz transmitida.

Para conocer la turbidez de una muestra mediante el tratamiento de Rayleigh, se integra la ecuación para I_θ sobre todos los ángulos de dispersión. Como se muestra en la Figura 28, en una esfera de radio R .

$$\tau = \frac{1}{V_S} \int \left(\frac{I_\theta}{I_0} \right) dA_r \quad \text{Ecuación 37}$$

$$dA_r = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta \quad \text{Ecuación 38}$$

$$\tau = \frac{24\pi^3 \rho_N v_p^2}{\lambda^4} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2 \quad \text{Ecuación 39}$$

Si se busca el tamaño de la partícula, el dato puede ser obtenido a varias bajas concentraciones y extrapolando a cero la concentración.

6.1.3. Determinación del peso molecular por dispersión de la luz, Ecuación de Debye.

El tamaño de partícula puede ser determinado por la intensidad de la luz dispersada en un coloide, de acuerdo con la ley de Rayleigh, solo si las partículas son suficientemente pequeñas (de 10 a 300 Å), debido a que existe una proporcionalidad entre el tamaño de la partícula y la intensidad de luz dispersada.

Las bases teóricas para la determinación de los tamaños y formas de las macromoléculas fue aportada por Debye. Donde se define la turbidez como la disminución fraccionaria en la intensidad de la luz transmitida:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau l} \quad \text{Ecuación 40}$$

Presentando también las mismas limitaciones que la de Rayleigh, partículas pequeñas y con irregularidad distribuidas en alta disolución. Así, Debye llegó a la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{32\pi^3 n^2 \left(\frac{dn_r}{dc}\right)^2}{3N_A \lambda^4} M c \quad \text{Ecuación 41}$$

n = índice de refracción del solvente

$\gamma = \frac{dn_r}{dc}$ = incremento del índice de refracción

c = concentración [gr/ml]

M = peso molecular del solvente

N_A = número de Avogadro

Se demostró que el incremento del índice de refracción puede ser considerado como una constante si la dilución es suficientemente grande. Por lo tanto todos los valores excepto, τ , c y M se introducen en una constante H :

$$H = \frac{32\pi^3 n_r^2 \left(\frac{dn_r}{dc}\right)^2}{3N_A \lambda^4} \quad \text{Ecuación 42}$$

Sustituyendo, tenemos:

$$\tau = H M c \quad \text{Ecuación 43}$$

De acuerdo a esta ecuación, la turbiedad es proporcional a la concentración si el peso molecular (tamaño de la partícula) es el mismo o, de otra forma, la turbidez es proporcional al peso molecular si c es constante.

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} \quad \text{Ecuación 44}$$

Existen diferencias entre las soluciones ideales y reales, si trazamos una gráfica de $\left(\frac{Hc}{\tau}\right)$ en función de c ; en las soluciones ideales, τ en función de c daría una recta y $\left(\frac{Hc}{\tau}\right)$ daría una recta horizontal, para el caso de soluciones reales; τ en función de c daría una curva y $\left(\frac{Hc}{\tau}\right)$ daría una recta. (Figura 29).

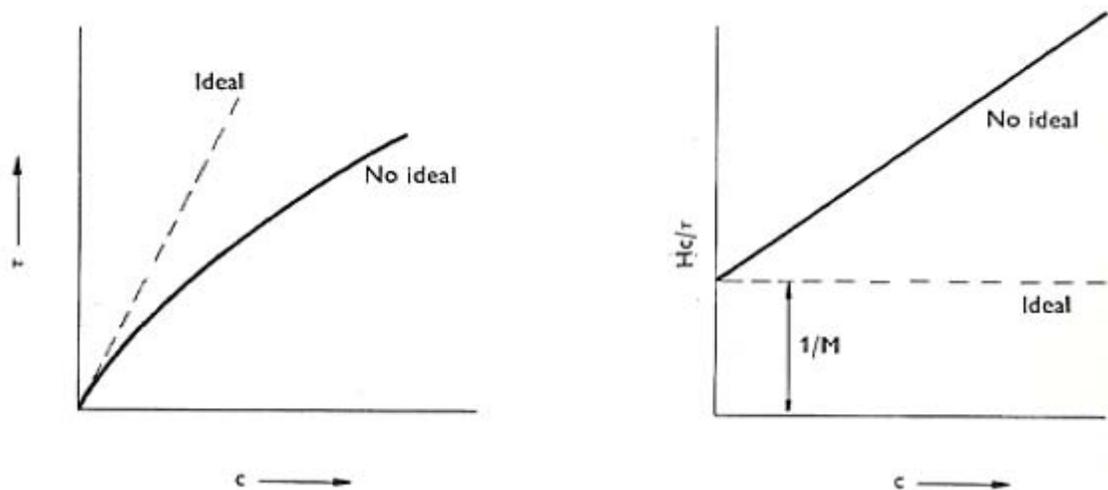


Figura 29. Graficas del comportamiento ideal y real.

De esta manera, podemos decir que para soluciones ideales:

$$\frac{1}{M} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{Hc}{\tau} \quad \text{Ecuación 45}$$

Con esta expresión podemos determinar el peso molecular de partículas en sistemas dispersos, mediante la dispersión de la luz.

Por otro lado, para sistemas reales al incrementarse la concentración, la dispersión decrece. Debido a esto Debye trato de encontrar una solución apropiada aplicando la ecuación de la presión osmótica para soluciones no ideales:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2Bc \quad \text{Ecuación 46}$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Debye. La ecuación es válida para partículas esféricas, cuyo diámetro sea menor a 20 nm ($\lambda = 500$ nm).

Si se extrapola a $c = 0$, resulta una línea recta que nos permite calcular M (peso molecular), pues la ordenada al origen es $\left(\frac{1}{M}\right)$, la pendiente de esta recta es $2B$, así, obtenemos B , que es el segundo coeficiente virial. B está definido por la siguiente expresión:

$$B = \frac{B'}{RT} [=] \text{mol m}^3 \text{kg}^{-2} \quad \text{Ecuación 47}$$

6.1.4. Dispersión de Mie.

Las ondas de luz están asociadas a un campo electromagnético. Si se encuentra una partícula esférica y pequeña con una onda de luz, los electrones de la partícula se hacen vibrar en el campo magnético incidente, de esta manera los electrones oscilan junto con la onda incidente, convirtiéndose en las fuentes de luz dispersada.

Las partículas son relativamente más grandes que en el tratamiento de Rayleigh, esto produce un incremento en la compleja dependencia angular de la intensidad de dispersión. Si las partículas son comparables en tamaño a la longitud de onda, la

intensidad de dispersión de la luz dependerá de la dirección del ángulo que se hace la observación, como se muestra en la Figura 30.

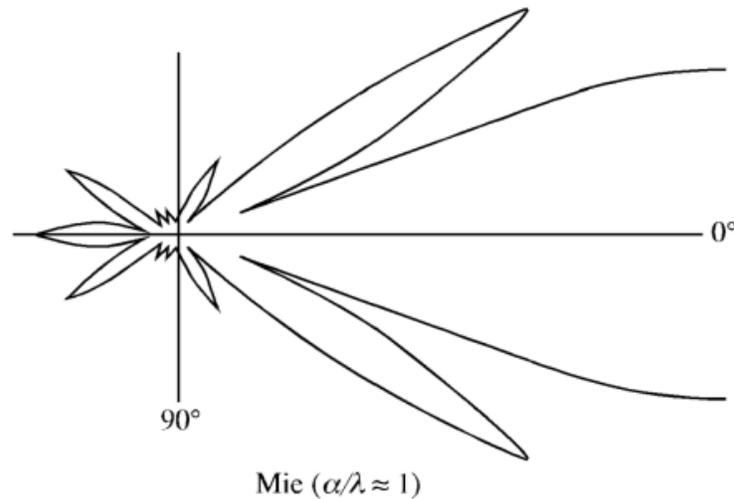


Figura 30. Dependencia de la intensidad de dispersión para luz no polarizada como una función del ángulo de dispersión para diferentes tamaños de partícula con respecto a la longitud de onda de la luz.

Observando la dispersión de la luz para varios ángulos, la luz dispersa muestra una sucesión de colores como un espectro que se repite varias veces, dicho espectro se conoce como Espectro de Tyndall de Orden Superior (HOTS, Higher Order Tyndall Spectrum). Si un sol está lo suficientemente monodisperso, los HOTS proveen una medida para el dimensionamiento de la partícula.

En un sistema monodisperso, una dirección de observación dada corresponderá a una intensidad de luz dispersa que puede ser un máximo o un mínimo, pero será igual para todas las partículas.

Para el caso de un sistema polidisperso, la luz dispersada para una dirección dada corresponderá a máximos para unas partículas y a mínimos para otras, esto solo dará un cambio de intensidad, permaneciendo el color blanco para todos los ángulos de observación.

Mie desarrollo una teoría general para la interacción entre la materia y la luz, la cual podría aplicarse a partículas más grandes, comparadas con la longitud de onda de la luz. Las ecuaciones se aplican únicamente para partículas esféricas, consisten en series expandidas en las que los términos son funciones entre los índices de refracción de la partícula y del solvente, y del parámetro:

$$\alpha = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

Ecuación 48

r = radio de la partícula.

λ = longitud de onda del rayo incidente en el solvente.

7. Propiedades Electrocinéticas de los Sistemas Coloidales.

7.1. Fenómenos Electrocinéticos.

La presencia de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas, (Figura 31) resulta una repulsión mutua de manera que no permite que se acerquen lo suficiente para coagularse. Un incremento en el tamaño de las partículas por coagulación conduciría a una disminución del área total, y por lo tanto una disminución en la energía libre del sistema. Consecuentemente, puede esperarse que ocurra la unión de las partículas coloidales, si no fuera por la repulsión causada por la doble capa eléctrica. Por lo tanto, la estabilidad de las partículas coloidales cargadas depende de la presencia de electrolitos en la dispersión.

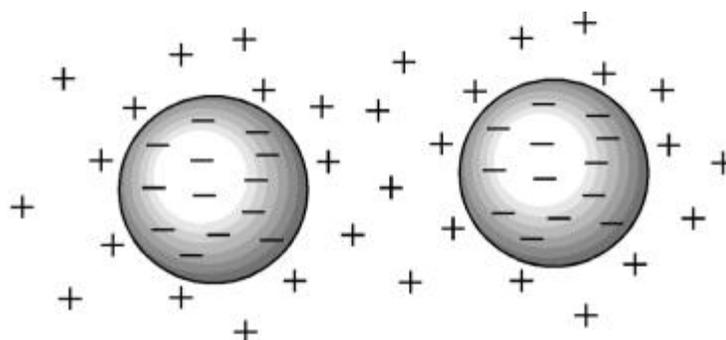


Figura 31. Carga eléctrica de separación en la interfase de las partículas contra su medio de dispersión.

El fenómeno asociado al movimiento de partículas cargadas a través de un medio continuo o con el movimiento de un medio continuo sobre una superficie cargada es conocido como Fenómeno Electrocinético. Existen cuatro principales tipos de fenómenos electrocinéticos: Electroforesis, Electroósmosis, Potencial de Flujo (potencial cinético) y Potencial de Sedimentación. Todos ellos tienen su origen en la doble capa electrostática.

Se producen cuando se aplica un campo eléctrico que produce transporte de la fase dispersa o del medio de dispersión o cuando surge un campo eléctrico como resultado del transporte de una fase respecto de la otra.

Tabla 5. Fenómenos electrocinéticos.

	Naturaleza de la superficie sólida	
Potencial	Estacionaria	Móvil
Aplicado	Electroósmosis	Electroforesis
Inducido	Potencial de Corriente	Potencial de Sedimentación

Nombre	Fenómeno	Causa
Electroósmosis	Movimiento del líquido respecto de las partículas en un diafragma poroso (movimiento en un tubo capilar)	f.e.m. aplicada
Electroforesis	Movimiento de las partículas respecto del líquido	f.e.m. aplicada
Potencial Cinético Potencial de Corriente (inverso de electroósmosis)	f.e.m. aplicada	Movimiento del líquido respecto de las partículas en un diafragma poroso (movimiento en un tubo capilar)
Potencial de Sedimentación (inverso de electroforesis)	f.e.m. aplicada	Movimiento de las partículas respecto del líquido

7.1.1. Electroforesis.

La electroforesis se refiere al movimiento relativo de las partículas cargadas a un líquido estacionario, bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado (un gradiente de potencial) y en determinar su velocidad de movimiento.

Las partículas coloidales son cargadas eléctricamente y de acuerdo al signo de la carga adquirida, se mueven ya sea al electrodo positivo o al electrodo negativo. Si las partículas llevan una carga negativa, se mueven hacia electrodo positivo; si las partículas tienen una carga positiva se mueven hacia el electrodo negativo. Si la dispersión de partículas cargadas positivamente es sometida a un campo eléctrico, las partículas se mueven hacia el cátodo.

La carga de las partículas y la dirección de su desplazamiento en un campo eléctrico dependen del método de preparación del coloide. En algunos coloides el signo de su carga puede invertirse por la adición de ciertos electrólitos. La mayoría de los coloides de encuentran cargados en forma negativa, en la siguiente tabla se presentan algunos ejemplos.

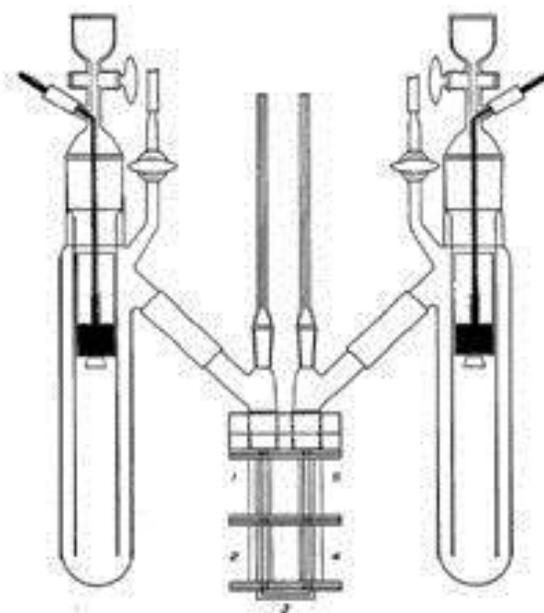
Tabla 6. Carga de la partícula en algunos coloides

Positiva	Negativa
Hidróxido Férrico	Oro, plata, platino
Hidróxido de Aluminio	Azufre, selenio, carbón
Hidróxido de Cromo	As₂S₃, Sb₂S₃, PbS, CuS
Oxido de Torcio	Ácido estánnico, ácido silícico
Oxido de circonio	Pentóxido de Vanadio
Azul de Metileno y otros colorantes básicos	Rojo congo y otros colorantes ácidos, caseína, gelatina
Proteínas básicas	Albúmina, almidón, muchas gomas, resinas, virus y microbios

Las soluciones coloidales como un todo, son por supuesto eléctricamente neutras, porque la carga negativa de las partículas está neutralizada por una cantidad igual de cargas positivas en el sistema.

La electroforesis sea tal vez el más importante fenómeno electrocinético. Existen tres tipos de electroforesis que más se utilizan: microelectroforesis, electroforesis de movimiento límite y electroforesis de zona.

Cerca de 1936 el científico Ruso Arne Tiselius (premio Nobel en Química, 1948) y su equipo de trabajo desarrollaron métodos y un equipo capaz de separar complejas mezclas de aminoácidos y proteínas. La separación depende de la diferente carga y de las diferentes proteínas o aminoácidos en solución.



[\[http://paulingblog.files.wordpress.com/2008/11/apparatus.jpg\]](http://paulingblog.files.wordpress.com/2008/11/apparatus.jpg)

Figura 32. Aparato de electroforesis de Tiselius.

El aparato de electroforesis de Tiselius, se muestra en la Figura 32. Cada lado del tubo rectangular en forma de U está compuesto de dos compartimientos y las celdas pueden deslizarse una sobre otra, separando así los contenidos del tubo.

Usualmente la proteína es dializada primero en presencia de una solución estabilizadora (buffer), después se coloca en las celdas inferiores y la solución estabilizadora en la parte superior de modo que haya una superficie límite nítida entre las dos disoluciones. Posteriormente el tubo en forma de U es conectado a tubos más grandes en los cuales van sumergidos electrodos reversibles de Plata-Cloruro de Plata (Ag- AgCl). El punto importante para el método consiste en la posible formación de un límite perfectamente definido entre la solución de proteínas y la solución estabilizadora y en la elaboración de un método óptico suficientemente sensible que pueda detectar el movimiento del coloide. Para evitar los posibles efectos de convección por el incremento temperatura causado por el paso de la corriente a través de la solución, el aparato se coloca en un baño de temperatura constante a 4°C, ya que a esta temperatura el agua tiene la máxima densidad y las diferencias de densidad y las corrientes de convección pueden ser evitadas al mínimo. La emigración de puede ser cuantificada por medio del método de las lentes cilíndricas de Philpot-Stevensson, donde los límites se muestran como un pico. La cantidad de picos corresponde al número de diferentes componentes electroforéticos, es decir, el perfil de concentraciones de cada pico puede representar a una proteína en particular o un grupo de proteínas relacionadas (Figura 33).

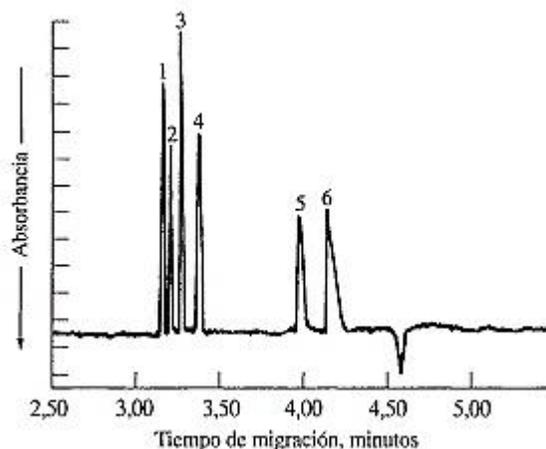


Figura 33. Diagrama Electroforético. Obtenido de la mezcla de seis aniones con detección indirecta a 254 nm empujando una disolución 4nM de ion cromato. Picos: (1) bromuro (4ppm), (2) cloruro (2ppm), (3) sulfato (4ppm), (4) nitrato (4ppm), (5) fluoruro (1ppm) y (6) fosfato (6ppm).

La velocidad de migración electroforética puede calcularse por medio de la siguiente ecuación:

$$u = \frac{\zeta E D}{4 \pi \mu \eta} \quad \text{Ecuación 49}$$

Dividiendo la velocidad electroforética entre en gradiente de potencial, E (V cm^{-1}) obtenemos:

$$u_E = \frac{u}{E} = \frac{\zeta D}{4 \pi \mu \eta} \quad \text{Ecuación 50}$$

ζ , potencial zeta (V); D , coeficiente de difusión (m^2/s); μ , viscosidad ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); η , viscosidad aparente ($\text{Pa}\cdot\text{s}$); u_E , es conocida como la movilidad electroforética (m/s) y caracteriza la movilidad de una partícula coloidal durante la electroforesis.

7.1.2. Electroósmosis.

La electroósmosis se refiere al movimiento del líquido de una solución de electrolitos en una superficie cargada (un material poroso estacionario), bajo la influencia de un campo eléctrico. La presión necesaria para balancear el flujo electroosmótico se conoce como presión electroosmótica.

Reus tomo un pedazo de arcilla húmeda, coloco dos tubos de vidrio dentro de la arcilla, lleno los cilindros de agua y aplico una fuerza electromotriz (fem) entre los electrodos de los cilindros. Así observo que después de un cierto tiempo el nivel de agua en un cilindro aumento, pero bajo en el otro. El agua se movió hacia el electrodo negativo. De la misma manera, las partículas de arcilla suspendidas se movieron hacia el electrodo positivo. Por lo tanto, el agua tenía una carga positiva y las partículas una carga negativa.

Este mecanismo es similar a la electroforesis, la diferencia es la movilidad de las fases. Al igual que en la electroforesis, existen diferentes tipos. Los movimientos en la fase líquida pueden observarse si un tubo es empacado con un material poroso,

por ejemplo: celulosa, lana, un diafragma de arcilla porosa. Para la medición exacta del movimiento del líquido en los cilindros, es necesario que sean lo suficientemente angostos (Figura 34).

La bases teóricas fueron estudiadas por Helmholtz, Smoluchowski, entre otros, los cuales demostraron que la cantidad de líquido transferida, V , es directamente proporcional a la superficie q del diafragma, al potencial zeta de la fase diafragma-líquido ζ , al gradiente de potencial aplicado E y a la constante dieléctrica D , inversamente proporcional a la viscosidad del líquido μ y a la distancia entre los electrodos l .

$$V = \frac{q \zeta E D}{4 \pi \mu l}$$

Ecuación 51

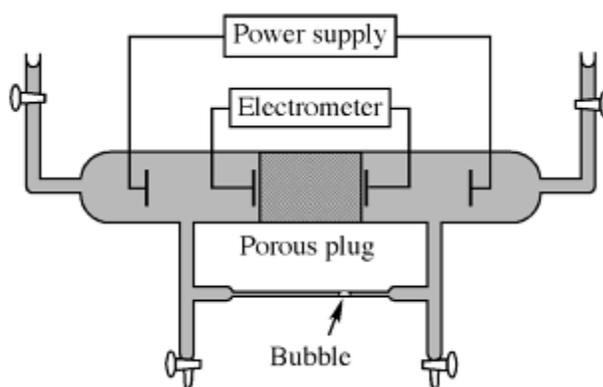


Figura 34. Sistema de medición de electroósmosis.

7.1.3. El Potencial de Flujo o Potencial Cinético.

El mecanismo inverso a la electroósmosis. Consiste en aplicar una presión externa a una solución electrolítica y hacerla pasar a través de un capilar. Se genera un potencial eléctrico entre los tubos capilares y se conoce como potencial cinético (potencial de flujo).

Si por medio de un gradiente de presión el líquido es forzado a través de un capilar, cuyas paredes soportan una carga eléctrica contra las cuales no es una doble capa difusa, habrá una convección de contra-iones en la dirección de flujo.

Si el agua proveniente de una llave es forzada a pasar a través de un capilar, (Figura 35), la pared del capilar adquiere una carga negativa y los cationes serán “bombeados” hacia arriba, creando así, un campo eléctrico. La diferencia de potencial entre los electrodos se hace mayor a medida que pasa el tiempo (es decir aumenta con el tiempo), hasta que se alcanza un estado estacionario en el que la conducción contraria de la electricidad entra en balance, con la convección de izquierda a derecha.

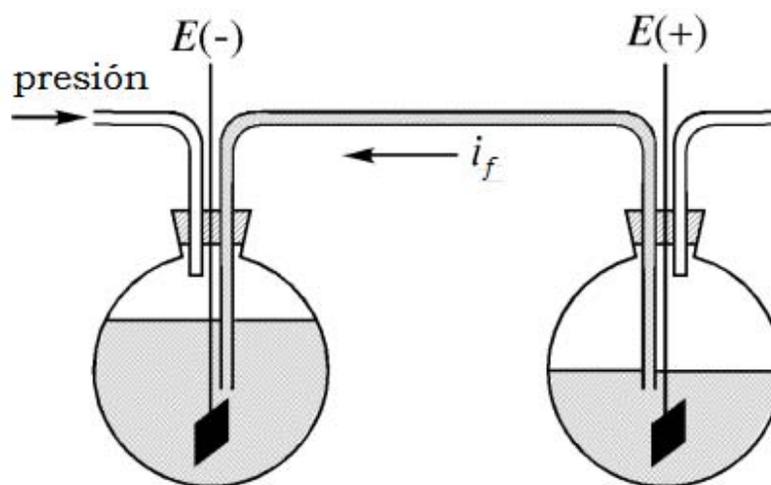


Figura 35. Aparato para crear potencial de corriente.

La caída o disminución de potencial en un estado de equilibrio $E(+)$ – $E(-)$, es el potencial de flujo y la corriente contraria (corriente de regreso) es la corriente de flujo.

Debido al transporte de cargas de un extremo del capilar hacia el otro extremo, habrá una diferencia de potencial que ocasiona una corriente de convección definida por:

$$i_{conv} = 2 \pi r u_{\delta} e \quad \text{Ecuación 52}$$

$$\text{con: } u_{\delta} = \frac{l}{2\mu} * \frac{P}{l} r \delta \quad \text{Ecuación 53}$$

La diferencia de potencial aumenta al aumentar la acumulación de cargas y da origen a una corriente de conducción creciente con el tiempo (como se menciona arriba) a lo largo del capilar que ofrece una resistencia R . Cuando las corrientes de convección y conducción se igualan, se establece un equilibrio (estado estacionario), y por la ley de Ohm:

$$i_{condu} = \frac{\Delta V}{R} \quad \text{Ecuación 54}$$

$$\text{con: } R = \frac{l}{\lambda} * \frac{l}{\pi r^2} \quad \text{Ecuación 55}$$

Igualando las ecuaciones en el estado de equilibrio, obtenemos la ecuación para calcular la magnitud del potencial de flujo.

$$\Delta V = \frac{\delta e}{\mu \lambda} P \quad \text{Ecuación 56}$$

$$\Delta V = \frac{\zeta D P}{4 \pi \mu \lambda} \quad \text{Ecuación 57}$$

Existe un fenómeno particular que se presenta cuando la conductividad es muy baja. El potencial cinético alcanza valores significativamente altos y puede causar incluso formación de chispas, por esta razón los camiones tanques que transportan hidrocarburos o las bombas que suministran gasolina por una manguera, se necesitan conectar a tierra. A esto se le conoce como explosión electrocinética.

7.1.4. El Potencial de Sedimentación.

La diferencia de potencial que surge en el proceso de sedimentación (fuerza gravitacional) de las partículas en un líquido en reposo o la centrifugación de partículas coloidales cargadas en un sistema disperso, da origen al potencial de sedimentación. (Figura 36)

Si una dispersión de partículas cargadas se deja sedimentar, el movimiento resultante de las partículas hace que se desarrolle un potencial diferente entre la parte alta y la parte baja de la dispersión, esto es conocido como el Efecto Dorn.

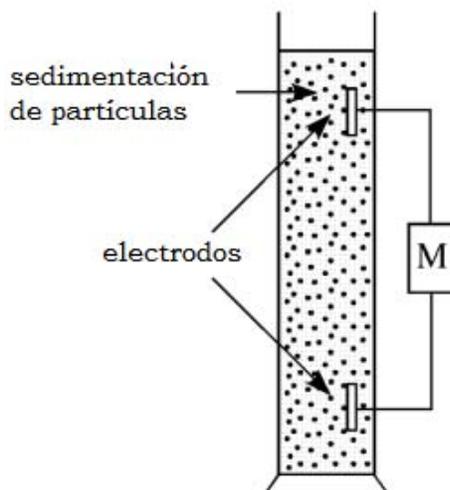


Figura 36. Potencial de Sedimentación.

La velocidad de sedimentación de las partículas esféricas viene dada por la ecuación:

$$u = \frac{2r^2g}{9\mu} * (\rho - \rho_0) \quad \text{Ecuación 58}$$

La corriente de convección en 1 cm de sección transversal a la dirección de sedimentación será:

$$i_{conv} = q u c \quad \text{Ecuación 59}$$

Siendo q la carga de las partículas y c el número de partículas en 1 cm³.

Al llegar al estado estacionario, la densidad de la corriente convectiva se iguala a la densidad de corriente conductiva, que está definida por:

$$i_{condu} = \frac{\Delta V_{sed}}{R} * l \quad \text{Ecuación 60}$$

Siendo ΔV_{sed} la diferencia de potencial, en estado estacionario entre los electrodos a una distancia l . Comúnmente se efectúa entre dos electrodos con una separación de 1 cm para facilitar los cálculos.

Con la relación de la carga de la partícula y su potencial zeta:

$$q = \frac{3}{2} D \zeta r \quad \text{Ecuación 61}$$

En la condición de equilibrio, se iguala $i_{conv} = i_{condu}$ (ecuación 59 y 60) y obtenemos:

$$\frac{\Delta V_{sed}}{R} * l = quc \quad \text{Ecuación 62}$$

$$con: R = \frac{l}{\lambda} \quad \text{Ecuación 63}$$

Sustituyendo u , q , y R obtenemos la ecuación para calcular el potencial de sedimentación de una partícula esférica:

$$\Delta V_{sed} = \frac{D \zeta}{3 \mu \lambda} r^3 (\rho - \rho_0) c g \quad \text{Ecuación 64}$$

8. Emulsiones y Espumas.

8.1. Emulsiones.

8.1.1. Introducción.

Las emulsiones son dispersiones de un líquido en otro (sistema de dos fases) en el cual las gotas de la fase dispersa son usualmente de diámetros menores que $100\ \mu\text{m}$. Existen dos tipos de emulsiones, las macro-emulsiones (el tamaño de la gota se encuentra entre 0.2 y $50\ \mu\text{m}$, siendo por ello, visibles al microscopio) y micro-emulsiones. Las últimas son consideradas como micelas ultra-hinchadas, con diámetros del orden de $100\ \text{nm}$ o menores. Las macro-emulsiones son referidas simplemente como emulsiones. Son por lo tanto coloides liofóbicos, que tienen un alto grado de metaestabilidad, sin embargo, no son termodinámicamente estables.

La mayoría de las emulsiones consisten de un parte orgánica líquida-insoluble, (generalmente conocidos como aceites) dispersos en agua (O/W) o una fase acuosa dispersa en un aceite (W/O). Una emulsión O/W tiene una textura cremosa y las W/O son grasosas al tacto.

En las emulsiones, el agente emulsificante forma una película entre dos fases por lo menos con un espesor mínimo de tres moléculas. La película tiene dos superficies: una hacia cada fase. Si la película entre el emulsificante y el agua, en una emulsión aceite/agua (O/W), es menor que entre el emulsificante y el aceite, la película tenderá hacia el lado del agua y producirá una emulsión de aceite en agua. Si por el

contrario, la tensión interfacial entre el emulsificante y el aceite es menor que entre el emulsificante y el agua, se obtendrá una emulsión de agua en aceite (Figura 37).

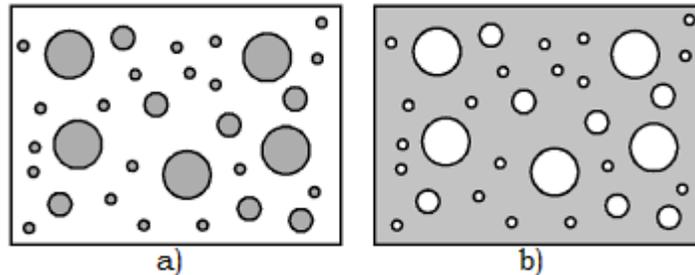


Figura 37. Tipos de emulsiones: a) Aceite en agua (O/W), b) Agua en aceite (W/O). Agua, “W” y Aceite, “O”.

Mientras la máxima densidad de empaque de esferas de igual tamaño sea aproximadamente 74%, la polidispersidad permite mayores valores. En algunos casos, las gotas del líquido (debido a su deformabilidad) forma poliedros muy compactos con una fracción de volumen superior al 95%. Son conocidas como “espumas bi-líquidas”.

Las emulsiones se caracterizan por la distribución del tamaño de las gotas. La distribución del tamaño de las gotas proporciona información acerca de la eficacia de coalescencia y del proceso de ruptura que ocurren dentro del sistema de emulsión. El área interfacial total en una emulsión es función del diámetro de las gotas. Además, propiedades importantes como: viscosidad, límite elástico, fluidez, bombeabilidad, color, textura y sabor del producto son también dependientes de la distribución del tamaño de las gotas.

8.1.2. Preparación de Emulsiones.

Las emulsiones se pueden preparar de diferentes métodos, las más comunes de ellos es mediante maquinas emulsificantes (molinos coloidales y recipientes de agitación) y agentes emulsificantes.

La forma más sencilla de preparar una emulsión es agitando a dos líquidos inmiscibles. El líquido aceitoso se puede dispersar en pequeñas gotas, pero la emulsión no es estable, las gotas se juntan nuevamente y los líquidos se separan en dos capas. Para dar estabilidad a las emulsiones, existen agentes emulsificantes, los cuales actúan de la siguiente manera: a medida que las diferencias entre las tensiones superficiales y densidades en los líquidos disminuye, aumenta la facilidad para emulsificar dos líquidos (facilita la formación de gotas y su estabilidad). La estabilización también depende de la naturaleza del agente emulsificador y del tipo de formulación.

8.1.3. Emulsificantes.

Los agentes emulsificantes son sustancias con actividad superficial cuyo objetivo es formar una película adsorbida alrededor de las gotas dispersadas evitando la floculación y coalescencia de la emulsión.

Por lo tanto las emulsiones son sistemas de tres componentes: dos líquidos inmiscibles y un emulsificador (0.5 – 2 %). El tercer componente conocido como emulsificador o agente emulsificante, se puede distinguir en tres principales clases: surfactantes, macromoléculas y partículas finas.

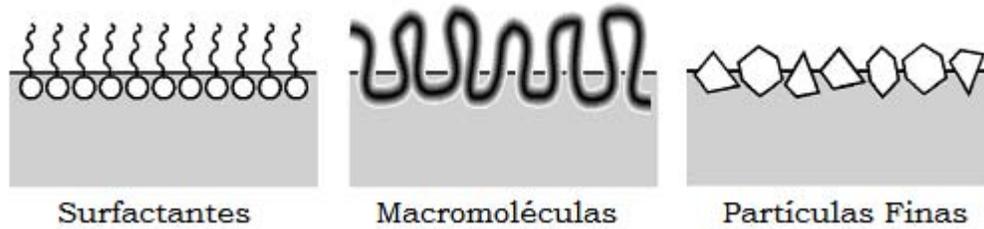


Figura 38. Tipos de emulsificadores.

La clase más importante es la de los surfactantes, que son fuertemente absorbidos y orientados en la interfase.

Las sustancias macromoleculares que pueden ser proteínas, gomas, almidones y derivados de estas sustancias por ejemplo: dextrina, metil celulosa, lignosulfonatos, así como ciertos polímeros sintéticos o polielectrolitos. Estos materiales también son fuertemente absorbidos en la interfase y otorgan estabilidad principalmente a través de efectos mecánicos y estéricos.

Los sólidos finamente divididos pueden actuar como emulsificadores. Las partículas se adhieren a la interfase porque ningún líquido lo mojara totalmente con respecto del otro y actúan para mantener aparte las superficies de gotas cercanas.

Por otra parte, ciertos aniones orgánicos pueden actuar como emulsificantes que se absorben en la interfase en suficiente cantidad para dar un poco de estabilidad electrostática, los iones más comunes son los tiocianatos, CNS^- .

8.1.4. Molinos Coloidales.

Para obtener el material finamente triturado se usan molinos coloidales. El primer molino coloidal para uso industrial lo construyó Plausonsche Plauson en 1911, con el fin de obtener un diámetro de partícula lo suficiente pequeño para la dispersión. El diagrama de dicho molino se presenta en la Figura 39.

El funcionamiento es bastante simple, el cuerpo (a) se hace girar a alta velocidad. Se introduce la sustancia que se va a moler suspendida en agua, las partículas gruesas son golpeadas entre los dientes de las piezas (a) y (b), provocando el rompimiento cuando se fuerza a pasar entre los dientes, después de un cierto tiempo cuando su tamaño es bastante pequeño las partículas salen del molino con el tamaño deseado.

Las dispersiones que se obtienen de este tipo de molinos coloidales no son muy finas y están muy polidispersas. El rango de dimensiones de la mayoría de las partículas obtenidas en los molinos es de 1000 – 10000 Å. Se obtienen mejores resultados de molienda cuando el líquido y el material que va a dispersarse tienen un bajo valor de viscosidad.

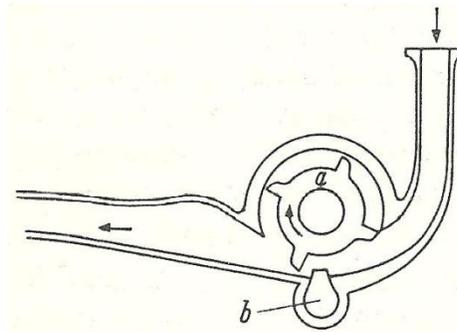


Figura 39. Diagrama esquemático del primer molino coloidal.

Existen varios tipos de molinos para degradar la materia macroscópica, pero la tendencia de aglomeración debida a la fuerza mecánica y fuerza de atracción de las partículas pequeñas no permite mucha subdivisión.

Los recipientes de agitación (Figura 40). En este tipo de dispersores, el promedio de energía suministrada por unidad de volumen es muy bajo. Por lo tanto los recipientes de agitación son aptos únicamente para la producción de emulsiones gruesas.

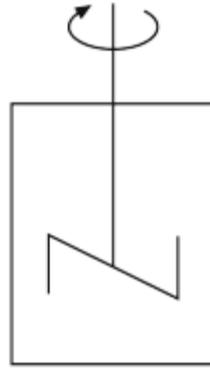


Figura 40. Diagrama esquemático de un recipiente de agitación.

8.1.5. Coalescencia y Floculación.

Debido a que las emulsiones son inestables como se mencionó anteriormente, existen los procesos de coalescencia (agrupación de las gotas o partículas de la emulsión) y floculación (la fusión o unión de las gotas en gotas más grandes).

El proceso de “rompimiento de una emulsión” se muestra en la Figura 41. La coalescencia es precedida por la floculación, en la cual las gotas son unidas por la atracción neta de largo alcance, aunque también pueden ser atraídas mecánicamente, por gravedad o filtración, en una cercanía suficiente para coalescer.

El líquido de la interfase entre las gotas adyacentes es aplanado en círculos opuestos separados por una película de adelgazamiento de la fase líquida externa. Esta película debe drenar a un “espesor crítico, h_c ”, encontrado en el orden de 50 - 100 nm, tras lo cual puede permanecer por un período determinado de tiempo, llamado: tiempo de descanso.

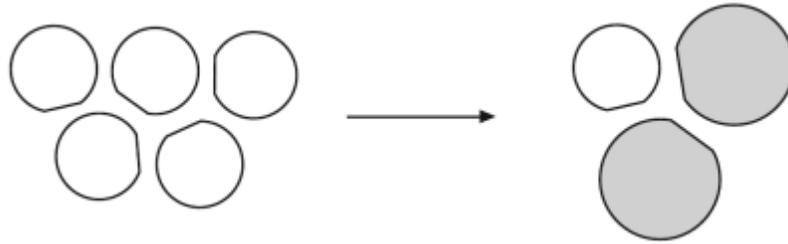


Figura 41. Coalescencia y floculación.

La Figura 41 muestra la coalescencia en un agregado de cinco gotas que se convierte en un agregado de tres gotas, en el cual se observa que dos gotas (sombreadas) son de mayor tamaño, este proceso ejemplifica la floculación, ya que cuatro gotas de menor tamaño se fusionan en dos gotas mayores.

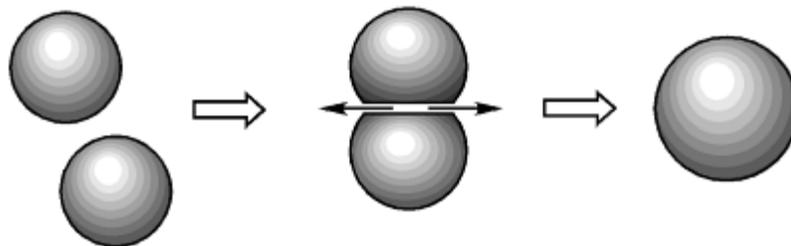


Figura 42. El rompimiento de una emulsión a través de la floculación y coalescencia.

En la Figura 42 se observa que el tamaño de las partículas en el sistema ha aumentado y se dice que el sistema ha floculado (o coagulado). Cuando este proceso se invierte en el sistema, se dice que ha habido una desfloculación o peptización.

8.2. Espumas.

8.2.1. Definición y estructura de las espumas.

Las espumas pueden considerarse como un tipo de emulsión en la cual la fase interna es un gas y como en las emulsiones es necesario tener algún surfactante presente para brindar estabilidad. Las espumas son dispersiones de burbujas de gas cubiertas con una película de líquido, en el cual al menos una fase está dentro del intervalo de tamaño coloidal.

La diferencia entre las espumas y las dispersiones radica en que las espumas tienen una película de líquido mucho más delgadas alrededor de cada burbuja de gas.

Típicamente las espumas contienen ya sea pequeñas burbujas, o más comúnmente largas burbujas de gas separadas por una delgada película de líquido. Las películas delgadas son conocidas como laminillas o láminas. Las espumas concentradas en las cuales la película de líquido es más delgada que el tamaño de las burbujas y las burbujas de gas son poliédricas, son conocidas como polyederschaum. Espumas con baja concentración en las cuales la película de líquido tiene espesores en la misma escala o mayores que el tamaño de las burbujas y las burbujas son aproximadamente esféricas, se conocen como kugelschaum o emulsiones de gas.

Un agente que estabiliza a una espuma se le llama agente espumante. El agente espumante permite que sea más fácil la formación de una espuma o le brinde estabilidad contra la coalescencia de las burbujas. En ocasiones es llamado: aumentador de espuma (foam booster), agente de batimiento (whipping agent), agente aireador (aerating agent). Las sustancias que actúan para prevenir la formación de espumas se le conoce como agente antiespumante (antifoam agent), antiespumante o inhibidor de espuma (foam inhibitor). También existen sustancias que colapsan o “rompen” las espumas y se conocen como desespumantes (defoamers) o rompedores de espumas (foam breakers).

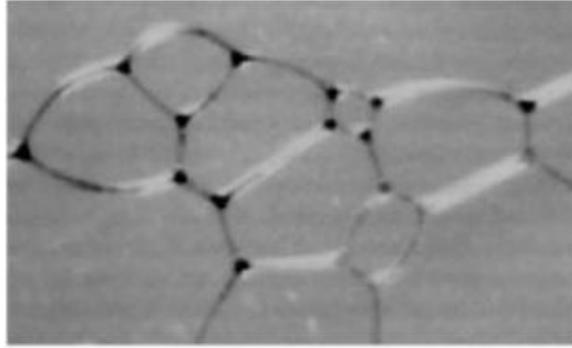


Figura 43. Espuma poliédrica.

Considerando la forma más común de espuma, la poliédrica (Figura 43), se puede decir que la estructura no siempre es un poliedro regular. La mayoría de las espumas tiene su distribución de formas y tamaños. Si suponemos que la tensión superficial es la misma en cada superficie laminar, las leyes geométricas que rigen la unión de “celdas de espumas” son las siguientes:

- 1) Tres y solo tres, superficies líquidas se encuentran en un borde. Las tres superficies están igualmente inclinadas la una a la otra a lo largo del borde en $2\pi/3$ rad (120°). Las superficies no necesitan ser planas. Si son curvas, el ángulo $2\pi/3$ rad es formado por las tangentes de la superficie en cualquier punto sobre la línea de contacto. Este ángulo es conocido como ángulo de Steiner. El borde donde se encuentra la laminilla es llamado borde de Plateau. Este borde juega un papel muy importante en el escurrimiento de la película.
- 2) En tres dimensiones, cuatro y solo cuatro, donde aquellos bordes se encuentran en un punto. El ángulo en el cual los cuatro bordes se encuentran son igualmente inclinados el uno al otro en espacio. Por lo tanto, ellos se encuentran mutuamente en un ángulo tetraédrico, 1.9 rad.

Estas dos condiciones son conocidas como Condiciones de Plateau. Las condiciones no son independientes porque una sigue como consecuencia a la otra.

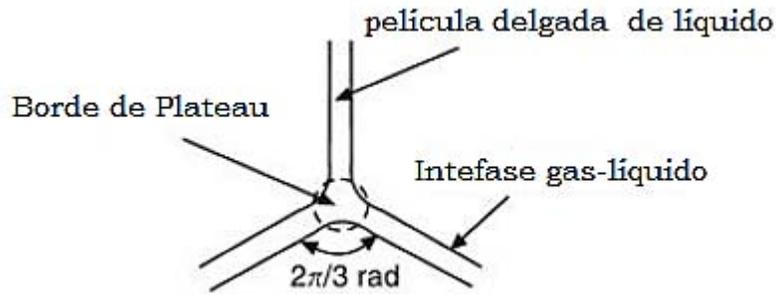


Figura 44. Esquema estructural de una laminilla de espuma.

Las espumas poliédricas tienen un interesante aspecto geométrico (Figura 44). Si tres burbujas de este tipo se unen, las tres películas que las separan (septo) al momento de encontrarse dan forma a una pequeña columna de líquido triangular, que se conoce como Borde de Plateau, también conocido por anillo de Gibbs (Figura 45).

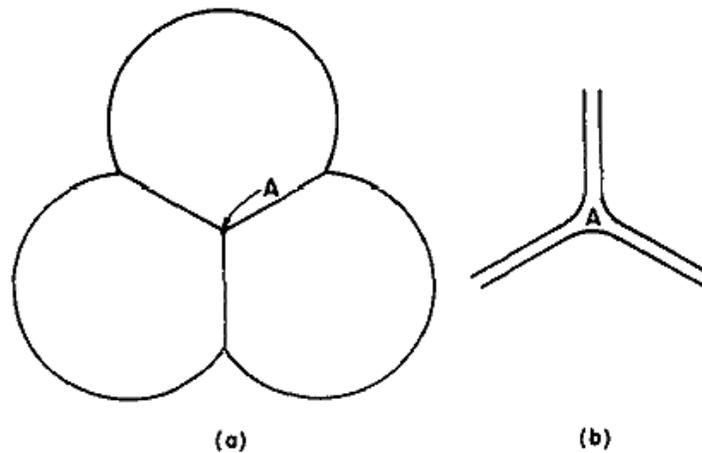


Figura 45. Borde de Plateau.

Si consideramos tres burbujas, el septo debe estar a 120° si el sistema está mecánicamente estable. Una cuarta burbuja podría añadirse, pero esto lo haría inestable. El más mínimo desbalance o perturbación sería suficiente para que cause

el movimiento del septo alrededor hasta que llegue al arreglo como se muestra en la Figura 46.

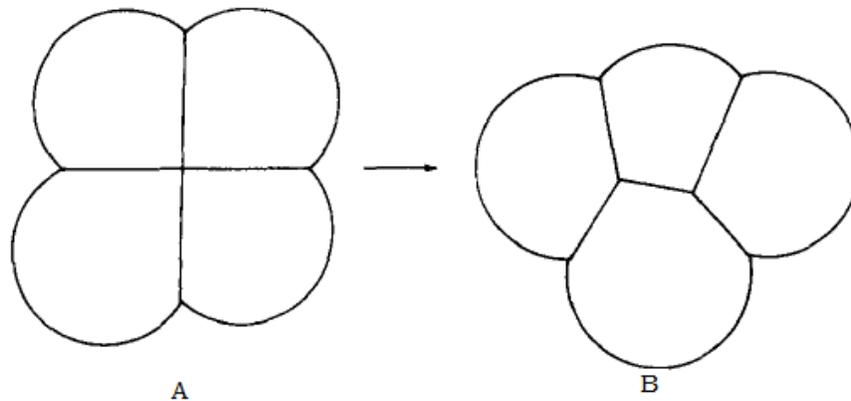


Figura 46. Formación de la estructura de las espumas.

Por lo tanto una espuma bidimensional consiste en un tipo más o menos uniforme de red hexagonal.

8.2.2. Preparación y Estabilidad.

La forma más sencilla de preparar una espuma, es mezclando un gas y un líquido juntos en un contenedor y luego agitarlo. Una espuma puede ser formada en un líquido, si burbujas de gas son inyectadas más rápidamente que la velocidad a la cual el líquido entre las burbujas se pueda drenar o escurrir. Cabe recordar que como en las emulsiones, las espumas no son termodinámicamente estables, al final estas colapsarán.

Algunos métodos para generar una espuma son los siguientes:

1. Burbujear gas dentro de un líquido o solución
2. Causando un flujo de líquido que caiga sobre una piscina de un líquido o de solución envolviendo burbujas de aire.

3. Descendiendo la presión lentamente en una solución de un gas disuelto, causando una rápida nucleación y crecimiento de burbujas de gas dentro de la solución.
4. Mezclando turbulentamente con un agitador de tal manera que el aire quede atrapado en el líquido.
5. Co-inyectando líquido y gas dentro de un generador mecánico de espuma que utilice caída de presión, turbulencia y/o flujos ondulantes que causen burbujas de estrangulamiento y subdivisión.

La mayoría de las espumas son preparadas añadiendo un agente espumante. Los agentes espumantes contienen uno o más surfactantes, macromoléculas o sólidos finamente divididos. Ya que estos son necesarios para reducir la tensión superficial y de este modo facilita la formación de una gran cantidad de área interfacial con el mínimo de energía mecánica requerida para crearla. Los surfactantes proporcionan una película protectora en la superficie de las burbujas, la cual previene la coalescencia. La estabilidad contra la coalescencia puede mejorar aún más por la incorporación de agentes que incrementan la viscosidad y retardan la evaporación. Por ejemplo, la adición de glicerina a una solución espumante vuelve a la espuma más estable.

La estabilidad de las espumas usualmente es comprobada por los siguientes métodos:

1. El tiempo de vida (ej. tiempo de coalescencia) de burbujas solas.
2. El volumen de una espuma en estado estable bajo determinadas condiciones de flujo de gas, agitación o cizallamiento.
3. La tasa de colapso de una columna estática de espuma (método de escurrimiento forzado).

Muchos experimentos teóricos y prácticos se han hecho por el primer método. Este método es similar al estudio del tiempo de coalescencia de las emulsiones,

En el método del volumen, la espuma es generada por un flujo de gas a través de un orificio poroso en una solución prueba. El volumen de la espuma en estado estable, mantenido bajo condiciones de flujo de gas en la columna es después medido. Este

método es frecuentemente utilizado para medir la estabilidad de espumas evanescentes o momentáneas.

El último método, el método de espuma estática. La espuma es generada por una pipeta con un volumen dado de solución espumosa, luego esta solución se deja caer desde una distancia específica dentro de un volumen separado de la misma solución contenida en un recipiente. Así la espuma se produce por la caída del líquido de la pipeta sobre la misma solución contenida en el recipiente. El volumen de espuma producido inmediatamente sobre el drenado de la pipeta, es llamado el volumen inicial de espuma. La Figura 47 ilustra el esquema del método.

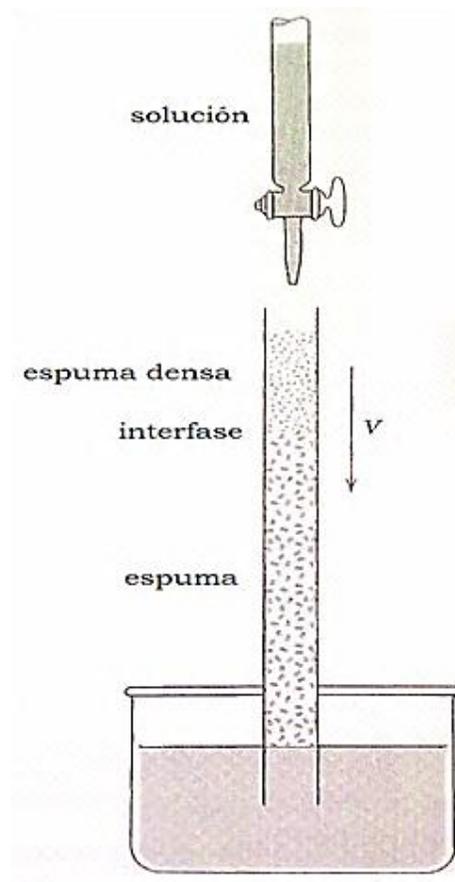


Figura 47. Montaje experimental del método de escurrimiento forzado.

8.2.3. Esgurrimiento.

Debido a su forma poliédrica de las burbujas de gas, el líquido en la espuma puede ser dividido en películas delgadas y bordes de Plateau.

En la Figura 48, se muestra que en los bordes de Plateau, la interfase gas-líquido es curva, esto genera una baja presión en el área de Plateau. Ya que la interfase es plana a lo largo de la región de la delegada película, existe una alta presión. Esta diferencia de presiones en dichas áreas, fuerza al líquido a fluir hacia los bordes de Plateau, causando un adelgazamiento de la película y el movimiento de la espuma.

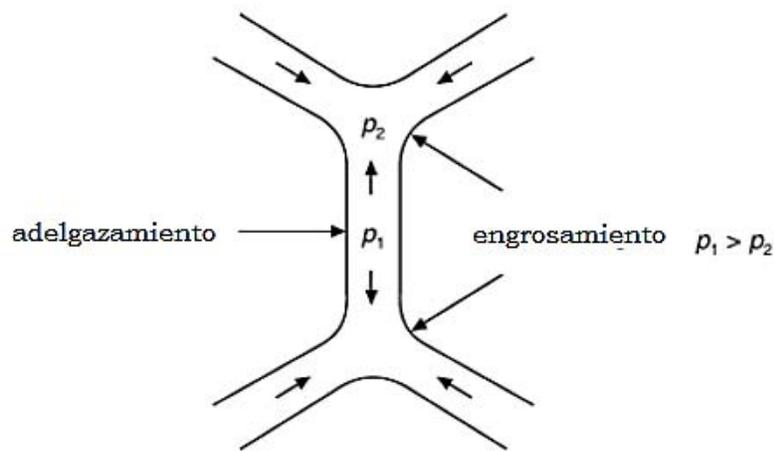


Figura 48. Diferencia de presiones en los bordes.

El esgurrimiento es una de las principales causas de la destrucción de la espuma. El líquido también escurre impulsado por la presión hidrostática, lo que produce laminas más finas en las partes superiores de la espuma que en la base (Figura 49).

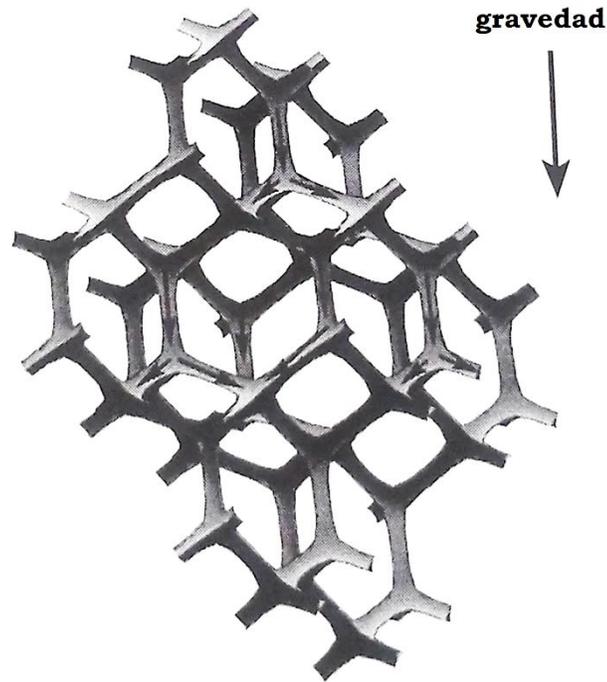


Figura 49. La gravedad y las diferencias de presión pueden causar el transporte del líquido a través de la espuma.

Joseph Plateau demostró que la vida de una película es más larga mientras más pequeña sea su superficie. Lo mismo es también correcto para las burbujas, ya que su persistencia aumenta al disminuir el diámetro.

9. Conclusiones.

Se elaboró un material didáctico que surgió a partir de la asignatura de Fisicoquímica de Superficies y Coloides, que se imparte en la carrera de Ingeniería Química.

Este material didáctico servirá de apoyo para el libro “*Fisicoquímica experimental para sistemas coloidales con aplicación industrial (un enfoque constructivista)*”, Obaya Valdivia Adolfo, Vargas Rodríguez Marina, Rodríguez Hidalgo Rosario (2010). Primera edición, UNAM, México. (ISBN 978-607-02-1129-4). Ya que complementa los temas que se abordan en este, permitiendo así, una ampliación de conceptos y aprendizaje.

Para que estudiantes de las carreras de Ingeniería Química, Ingeniería en Alimentos, Química, Química en Alimentos, Química Industrial, Farmacia, Bioquímica Diagnóstica y carreras afines, en las cuales los planes y programas de estudio contemplen el tema de Fisicoquímica de Superficies y Coloides y que hayan cursado previamente un curso de Fisicoquímica General. Tengan un manual de apoyo y logren comprender los principios básicos de los sistemas coloidales, mediante el aprendizaje de conceptos, estos conceptos teóricos están expuestos con rigor, pero manteniendo siempre amenidad en la lectura. También mediante desarrollo de habilidades y la aplicación de los mismos en la resolución de problemas favoreciendo el desarrollo de competencias.

Dado el caso y el tema correspondiente, el estudiante deberá consultar otros libros existentes sobre el tema, para profundizar los conceptos que aquí se presentan e investigar otras aplicaciones y diferentes maneras de abordar dichos temas. De la misma manera, para que estudiantes conozcan la interrelación con otras ramas de la ciencia y que áreas mantienen una relación estrecha con este campo de estudio.

10. Bibliografía

- [1] J. C. S. P. H. Warren L. McCabe, Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, México: McGraw-Hill, 1991.
- [2] V. R. M. R. H. R. Obaya Valdivia Adolfo, Fisicoquímica Experimental para Sistemas Coloidales con Aplicación Industrial (un enfoque constructivista), México: UNAM, 2010.
- [3] D. M. Himmelblau, Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química, México: Prentice-Hall, 2002.
- [4] D. J. Shaw, Introduction To Colloid And Surface Chemistry, Butterwoth And Co, 1980.
- [5] P. W. Atkins, Fisicoquímica, México: Addison - Wesley, 1991.
- [6] S. P. Parker, Phisycal Chemistry Source Book, USA: Mcgraw Hill, 1987.
- [7] G. I. Brown, Introduction to Physical Chemistry, USA: Prentice-Hall, 1984.
- [8] M. A. Lesk, Introduction to Physical Chemistry, USA: Prentice-Hall, 1982.
- [9] M. T. Toral, Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos, Bilbao, España: Ediciones Urmo, 1973.
- [10] S. D. S. W. Russel W. B., Colloidal Dispersions, USA: Cambridge University Press, 2001.
- [11] L. J. R. Wilkinson Kevin J., Environmental Colloids and Particles Behavior, Separation and Characterisation, England: Jhon Wiley & Sons Ltd. , 2007.
- [12] G. Pallab, Colloid And Interface Science, New Delhi: PHI Private Learning Limited, 2009.
- [13] K. M. E. Pashley Richard M., Applied Colloid and Surface Chemistry, England: Jhon Wiley & Sons Ltd., 2004.
- [14] R. S. Morrison Ian D., Dispersions, Suspensions, Emulsions and Foams, USA: Jhon Wiley & Sons

Inc., 2002.

[15] J. C. Berg, *An Introduction to Interfaces & Colloids. The Bridge to Nanoscience*, Singapore: World Scientific Publishing Co. , 2010.

[16] H. S. Weaire Denis, *The Physics Of Foams*, USA: Clarendon Press, Oxford, 2005.

[17] C. G. J. N. D. Shoemaker, *Experiments in Physical Chemistry*, USA: Mcgraw Hill, 1996.

[18] A. W. A. D. McNaught, *IUPAC, Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Science, 1997.