



PHD

Escuela temática sobre coque de petróleo.
**“EMULSIONES ESTABILIZADAS
POR SÓLIDOS”**

Dr. Juan Carlos, PEREIRA

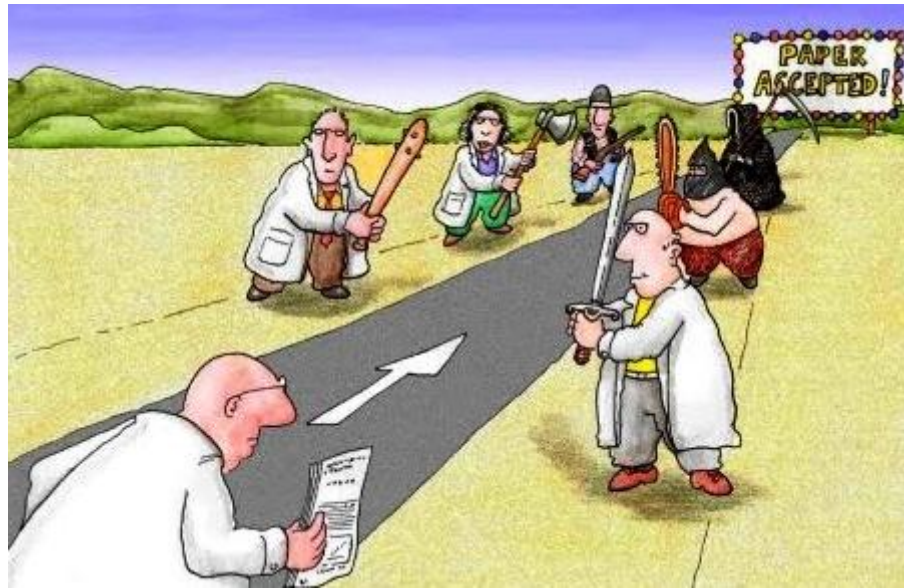
Valencia, Junio 2014

CONTENIDO

- Introducción.
- Emulsiones: concepto y propiedades.
- Ángulo de contacto.
- Inversión de emulsiones.
- Emulsiones múltiples.
- Aplicaciones.



COMO ES LA ACTIVIDAD CIENTIFICA?



DEFINICIÓN DE EMULSIÓN

Una **emulsión** es la **dispersión** de gotas de un **líquido** en otro **líquido inmiscible**, que posee una cierta **persistencia** (a menudo referida como estabilidad) cuya magnitud depende de la **aplicación**. La estabilidad en contra de la aglomeración de las gotas y su desaparición por coalescencia resulta de la presencia de una pequeña cantidad de un tercer componente llamado emulsionante, el cual en general es un surfactante.

GENERALIDADES

Partículas sólidas versus surfactantes

- Hay ausencia de agregación, tales como micelas, que puedan incrementar la solubilización.
- Resulta de importancia por el creciente interés en la nanotecnología para el desarrollo de nuevos materiales.

Hechos resaltantes:

- a. Formación de una monocapa de partículas en una interfase.
- b. Determinación del ángulo de contacto de pequeñas partículas.
- c. Estudio del reparto entre agua y aceite.
- d. Adsorción en interfase aire-agua para estabilizar espumas.

ÁNGULO DE CONTACTO

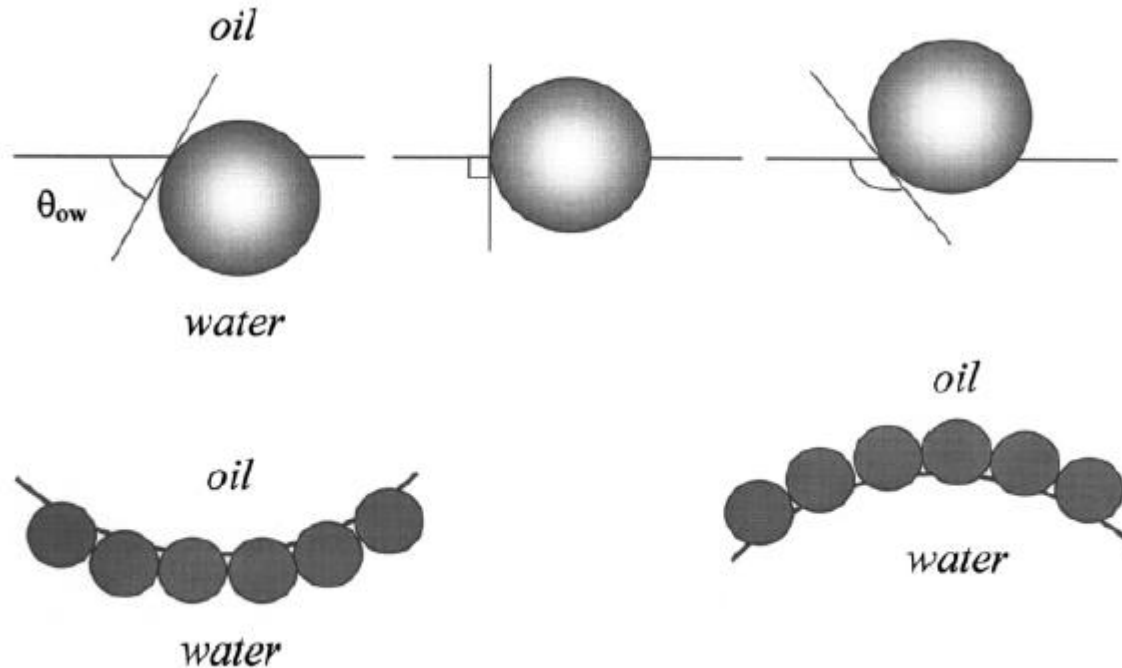
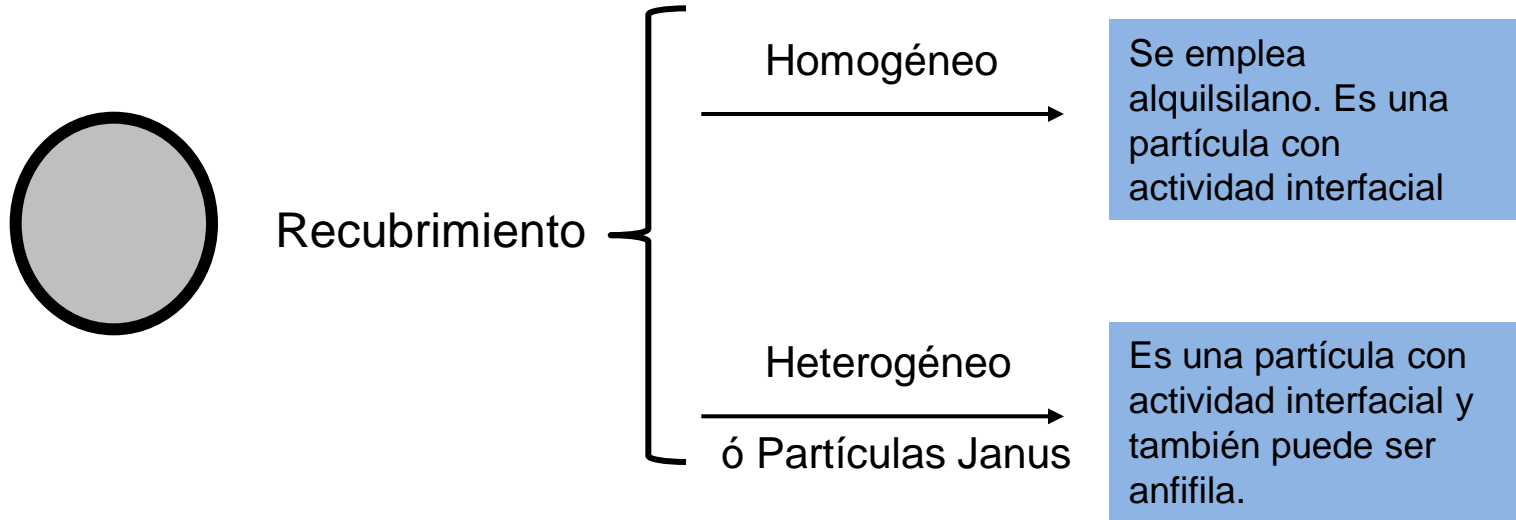


Fig. 1. (Arriba) Posición de una pequeña partícula esférica en una interfase agua-aceite para un ángulo de contacto (medido a través de la fase acuosa) menos de 90° (izquierda) igual a 90° (centro) y mayor que 90° (derecha). (abajo) posición probable de partículas en una interfase curva. Para $\theta < 90^\circ$, estabilizan emulsiones O/W (izquierda). Para $\theta > 90^\circ$, puede estabilizar emulsiones W/O (Derecha).

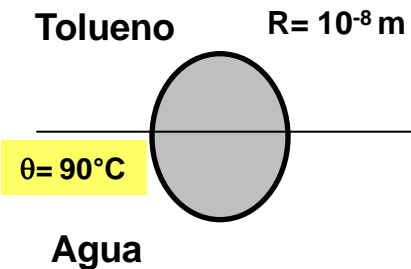
GENERALIDADES



ENERGÍA DE UNA PARTÍCULA EN LA INTERFASE

Energía libre que involucra la remoción de una partícula (radio menos de 1 μm) de una interfase.

$$-\Delta G = \pi R^2 \gamma_{ow} (1 \pm \text{Cos} \theta_{ow})^2$$



$$-\Delta G = 2750 \text{ kT}$$

Es negativo si la partícula esta en la fase acuosa, y viceversa si esta en el aceite.

La adsorción se considera irreversible!

DIFERENTES SÓLIDOS

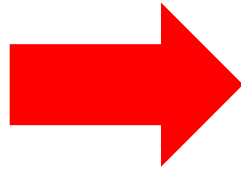
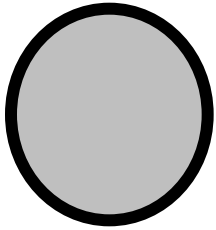
Relación entre el tipo de emulsión WOR=1 y el ángulo de contacto en la interfase aceite-agua para diferentes sólidos y diferentes aceites.

Solid	oil	$\theta_{OW}(\circ)$	Emulsion type
Barium sulfate ^b	Dodecane	0	o/w
	Isopropyl myristate	0	o/w
Calcium carbonate ^b	Dodecane	43	o/w
	Isopropyl myristate	39	o/w
Hydrophilic silica ^a	Dodecane	38	o/w
	Cyclohexane	37	o/w
	PDMS 50 cS	81	o/w
	Isopropyl myristate	32	o/w
	Undecanol	38	o/w
Partially hydrophobic Silica ^a	Dodecane	83	o/w
	Cyclohexane	87	o/w
	isopropyl myristate	101	w/o
	Undecanol	110	w/o
Hydrophobic silica ^a	Dodecane	135	w/o
	Cyclohexane	135	w/o
	PDMS 50 cS	172	w/o
	Isopropyl myristate	>175	w/o
	Undecanol	151	w/o
Bentonite for organic Systems ^b	Dodecane	81	w/o
	Isopropyl myristate	96	w/o
Hydrophobic bentonite ^b	Dodecane	110	w/o
	Isopropyl myristate	141	w/o
Polystyrene ^a	Dodecane	152	w/o
	PDMS 50 cS	175	w/o
Polytetrafluoroethylene ^a	Dodecane	147	w/o
	Isopropyl myristate	175	w/o
	Undecanol	130	w/o

^aAdvancing contact angles of water drops under oil (measured through aqueous phase) were determined on planar substrates with oil contacting solid first.

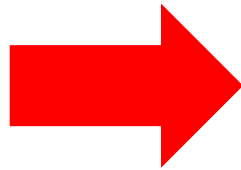
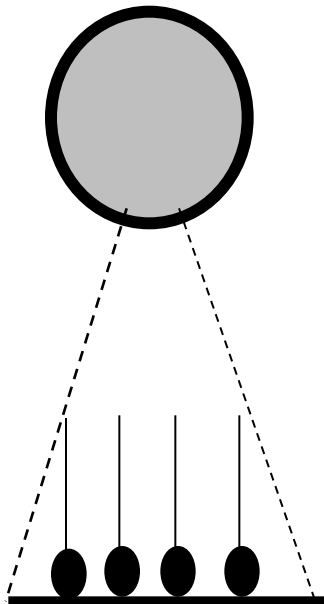
^bContact angles calculated from surface energy components.

EFFECTIVIDAD DE UN SÓLIDO PARA ESTABILIZAR EMULSIONES



- 1. Tamaño.**
- 2. Forma.**
- 3. Concentración.**
- 4. Mojabilidad.**
- 5. Interacciones entre partículas**

EFFECTIVIDAD DE UN SÓLIDO PARA ESTABILIZAR EMULSIONES



1. Tamaño.
2. Forma.
3. Concentración.
4. Mojabilidad.
5. Interacciones entre partículas

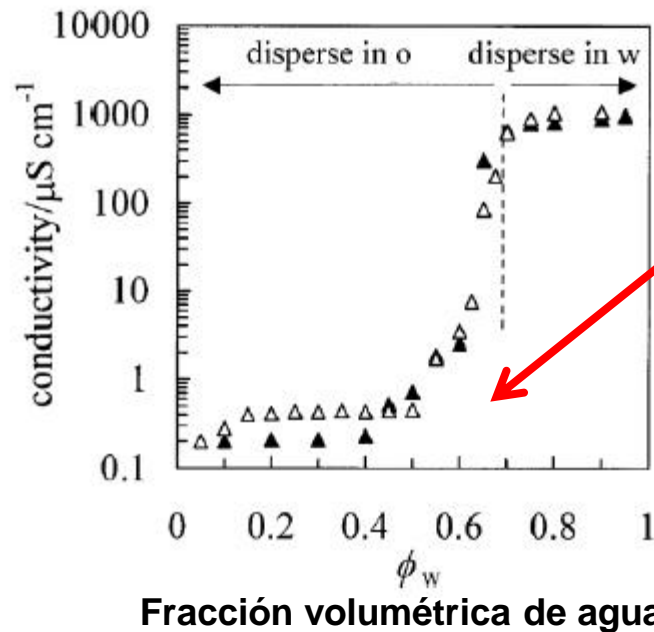
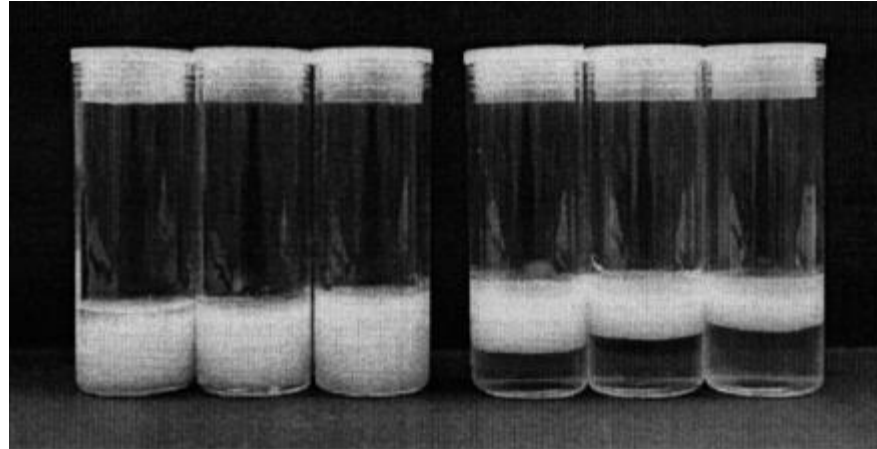
La mojabilidad de la partícula puede ser modificada por la adsorción de un surfactante sobre su superficie, que en algunos casos podría conducir a la inversión de la emulsión.

MECANISMOS DE UN SÓLIDO PARA ESTABILIZAR EMULSIONES

- 1. Se adsorben en la interfase agua-aceite y forman una película alrededor de las gotas impidiendo la coalescencia de las mismas.**
- 2. Formación de una red tridimensional debido a interacciones interpartículas.**

INVERSIÓN CATASTRÓFICA DE LA EMULSIÓN

- Este tipo de inversión ocurre por el cambio en la relación en volumen agua-aceite.
- Las partículas de sílice poseen 57 % de SiOH.



$$\phi_w = 0.65 \text{ y } 0.70$$

No hay histéresis!

- ▲ Adición de aceite al agua.
- △ Adición de agua al aceite.

NATURALEZA SUPERFICIAL DE LA SILICE

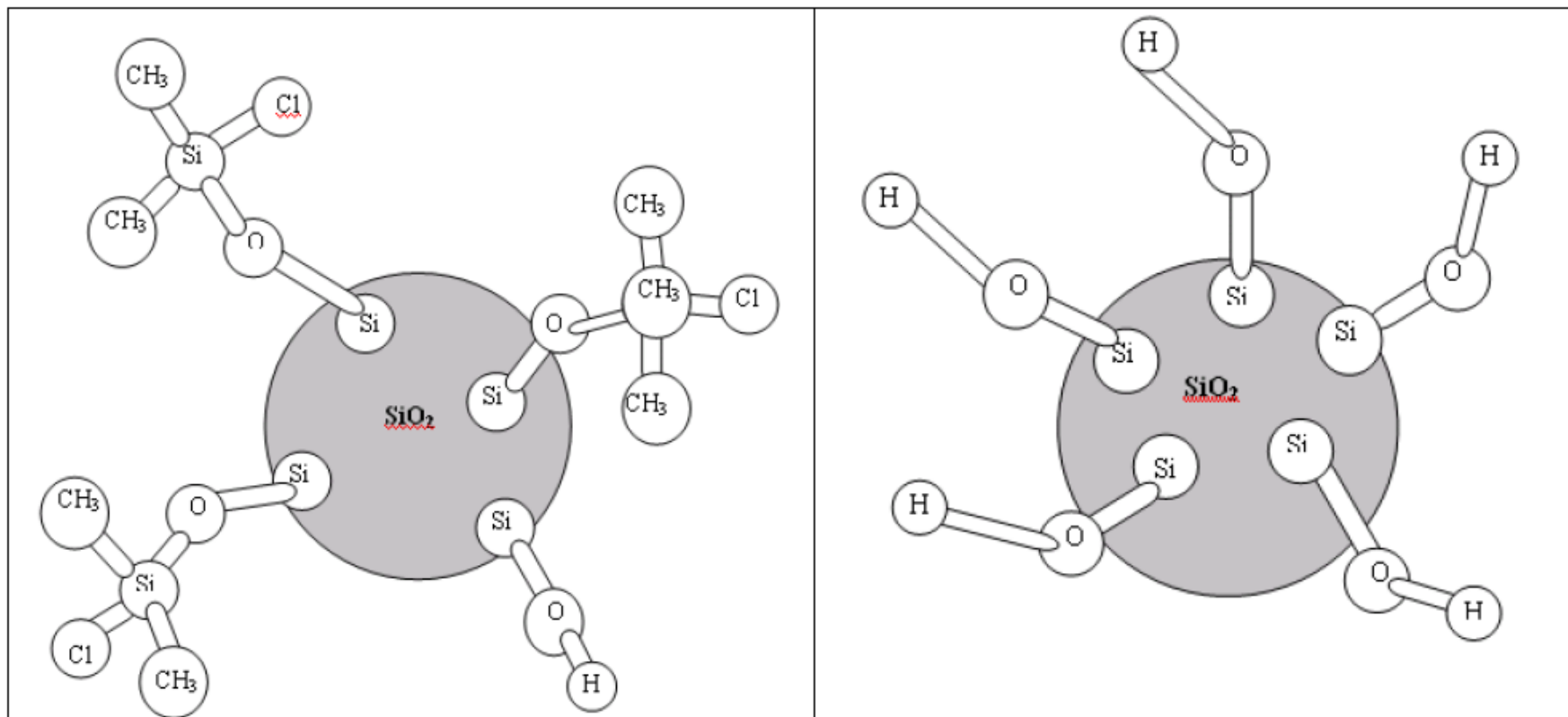
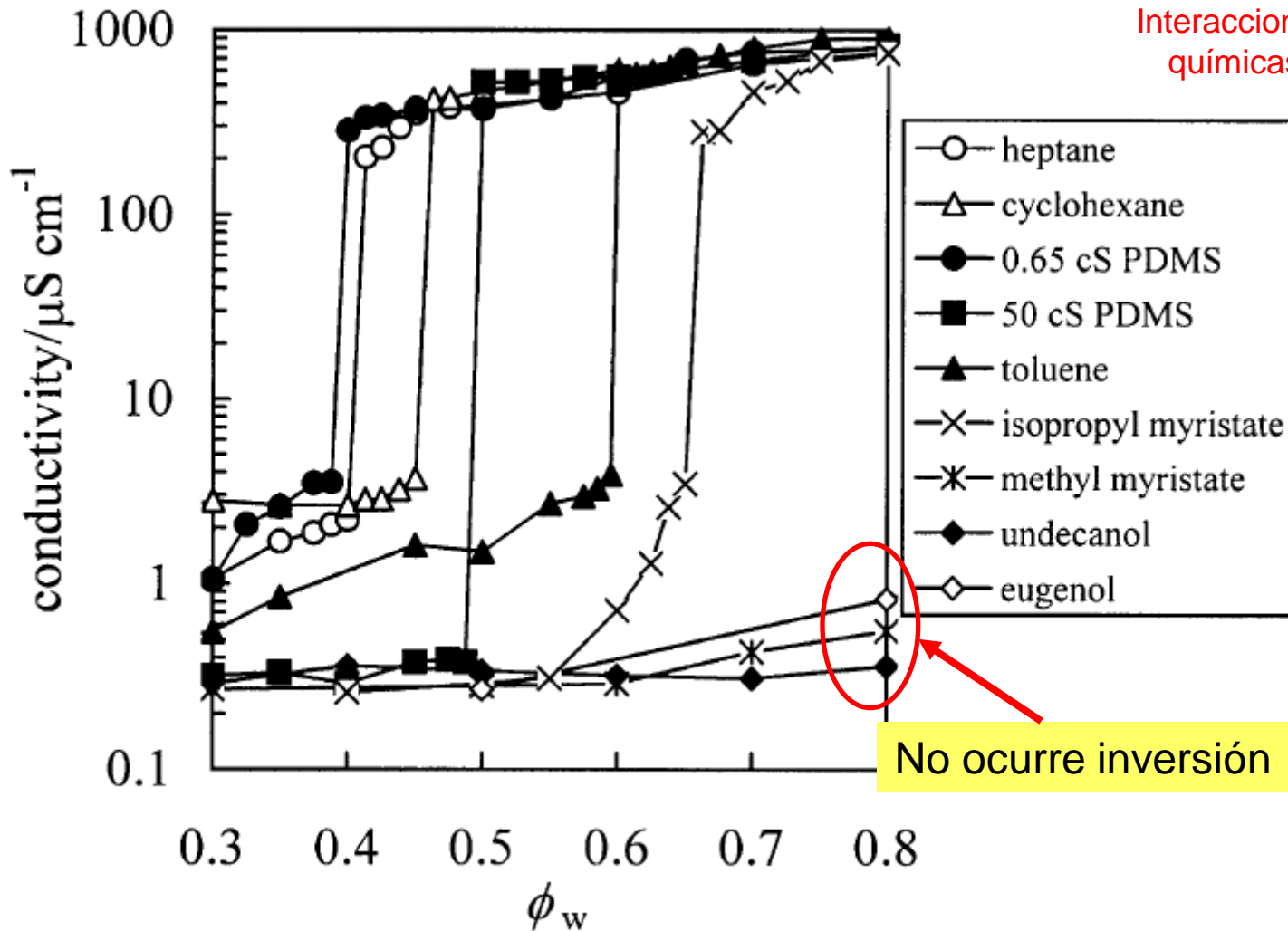
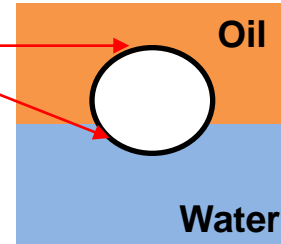


Figura 4. Esquema de una partícula hidrófoba (izquierda) y una partícula hidrófila (derecha).

INVERSIÓN DE LA EMULSIÓN: EFECTO DEL TIPO DE ACEITE

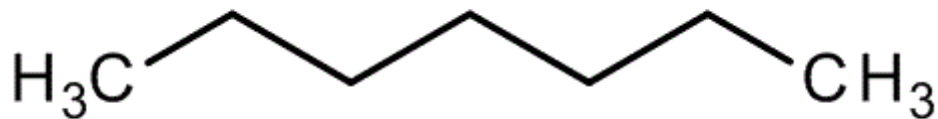


Interacciones químicas

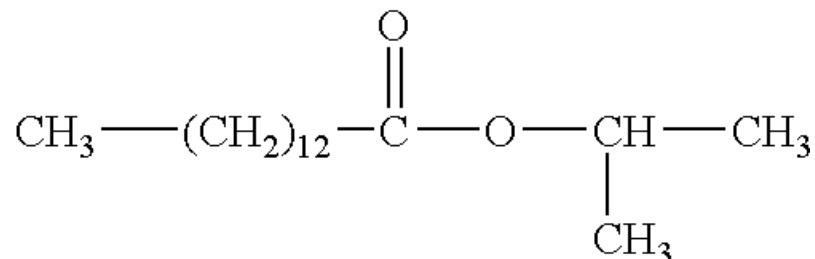


Las partículas de sílice son parcialmente hidrofóbicas (67% SiOH).

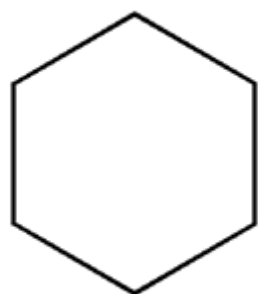
ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ACEITE



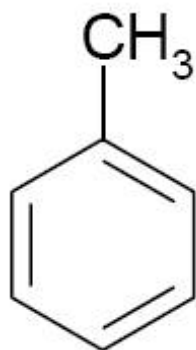
Heptano



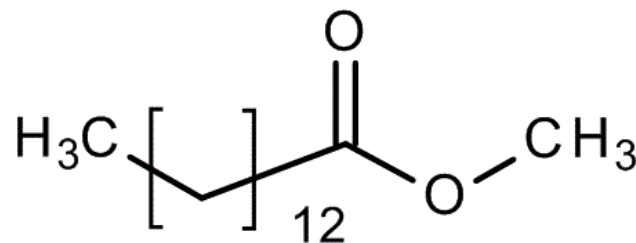
Miristato de isopropilo



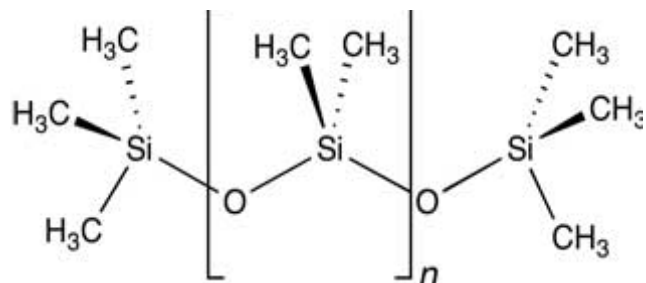
Ciclohexano



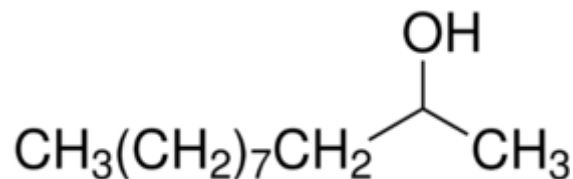
Tolueno



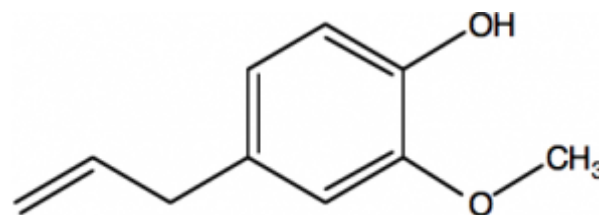
Miristato de metilo



Polidimetilsiloxano

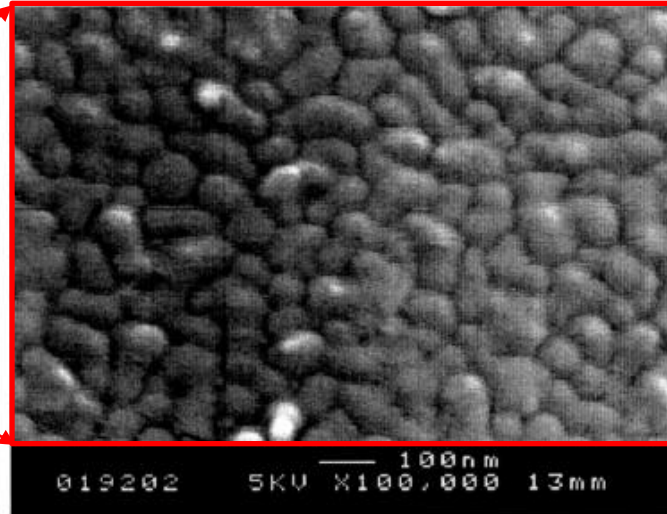
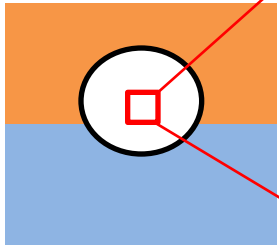


Undecanol



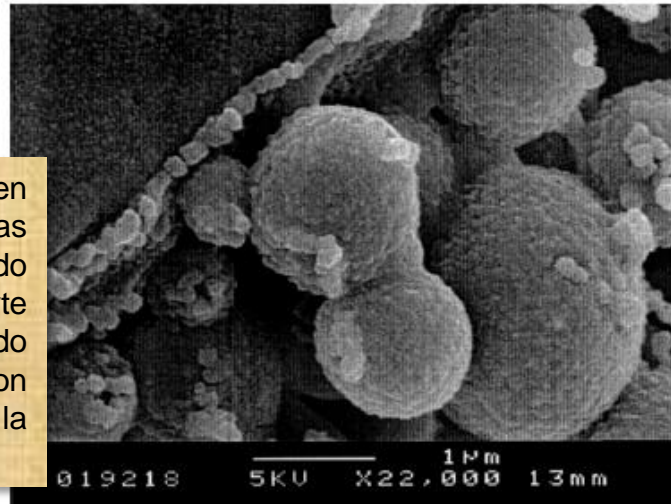
Eugenol

ESTRUCTURA INTERFACIAL DE UNA GOTA



Aceite triglicérido en agua
(O/W)

Estabilizada por
partículas de sílice



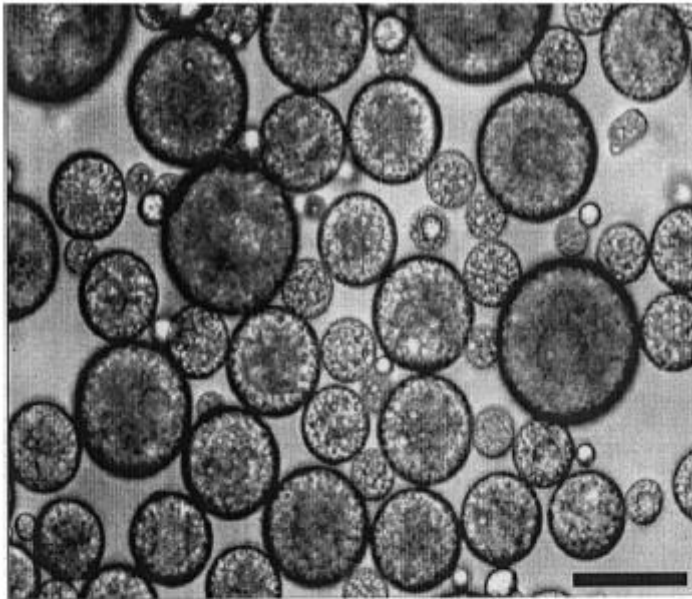
Agua en ciclohexano (W/O)

Estabilizada por partículas
de poliestireno

La **criofractura** consiste en la congelación de muestras biológicas con nitrógeno líquido (-195,8°C), seguido de un corte o fractura y el sombreado metálico o recubrimiento con carbono de la superficie de la muestra.

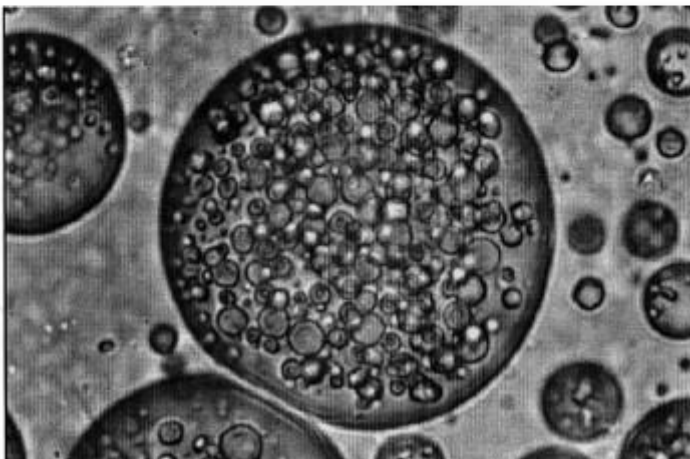
Microscopia Electrónica con **criofractura**

EMULSIONES MÚLTIPLES



Es frecuente la adición de sólidos a las emulsiones múltiples para incrementar su estabilidad...

Aceite triglicérido (W/O/W)

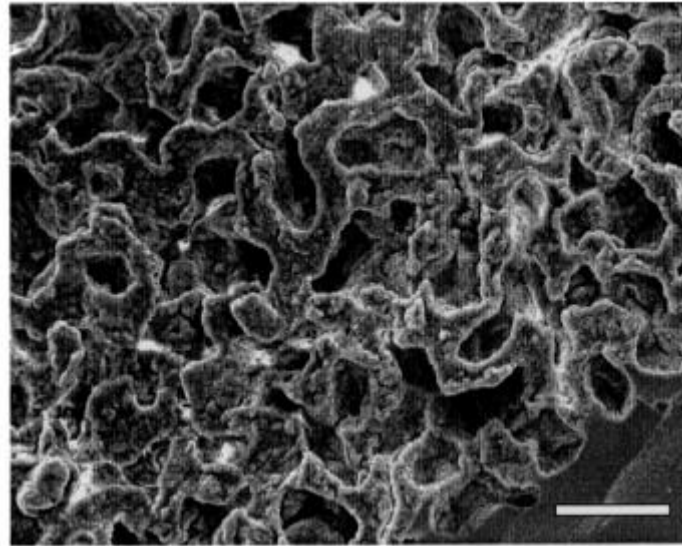


Tolueno (O/W/O)

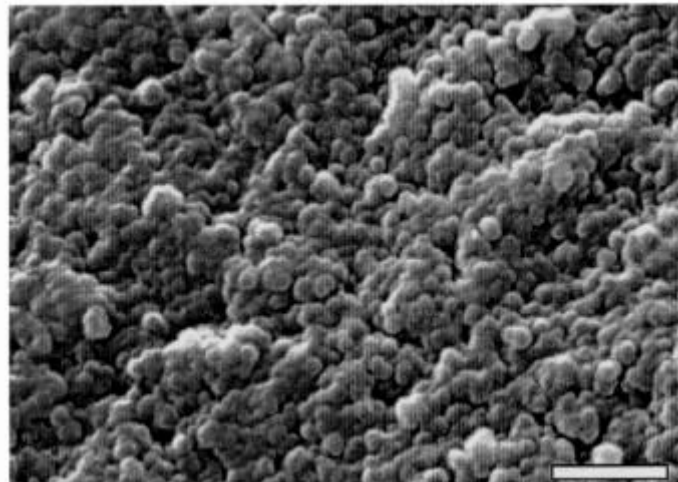
Microscopia óptica de emulsiones múltiples.

SINTESIS DE NUEVOS MATERIALES

El interés en la evaporación de los líquidos!



Emulsión (W/O)

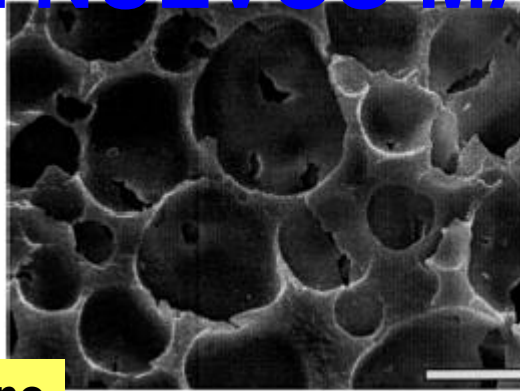


Emulsión (O/W)

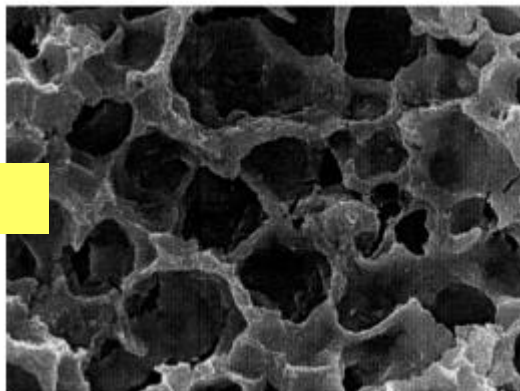
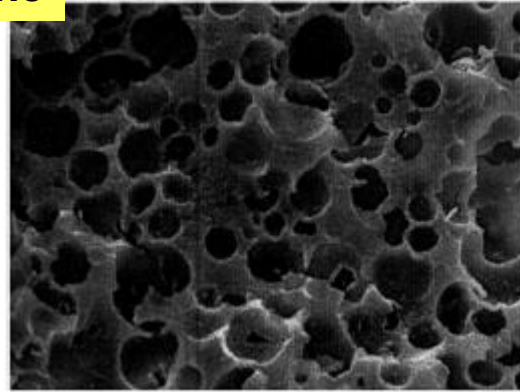
Microscopia electrónica de sólidos obtenidos por la mezcla de partículas de sílice hidrofílicas e hidrofóbicas.

SINTESIS DE NUEVOS MATERIALES

**ESTRUCTURA
TIPO ESPONJA**



Metilciclohexano



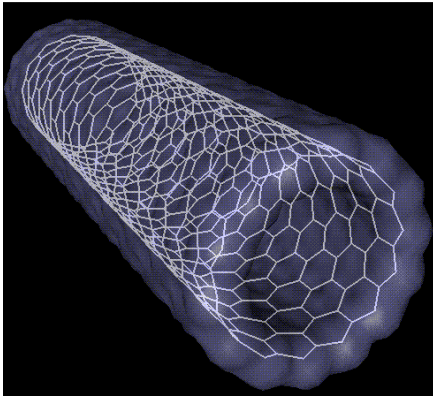
hexano

Propiedades:

- Alta rigidez.
- Amortiguación.
- Resistencia al choque térmico.
- Alta área superficial.



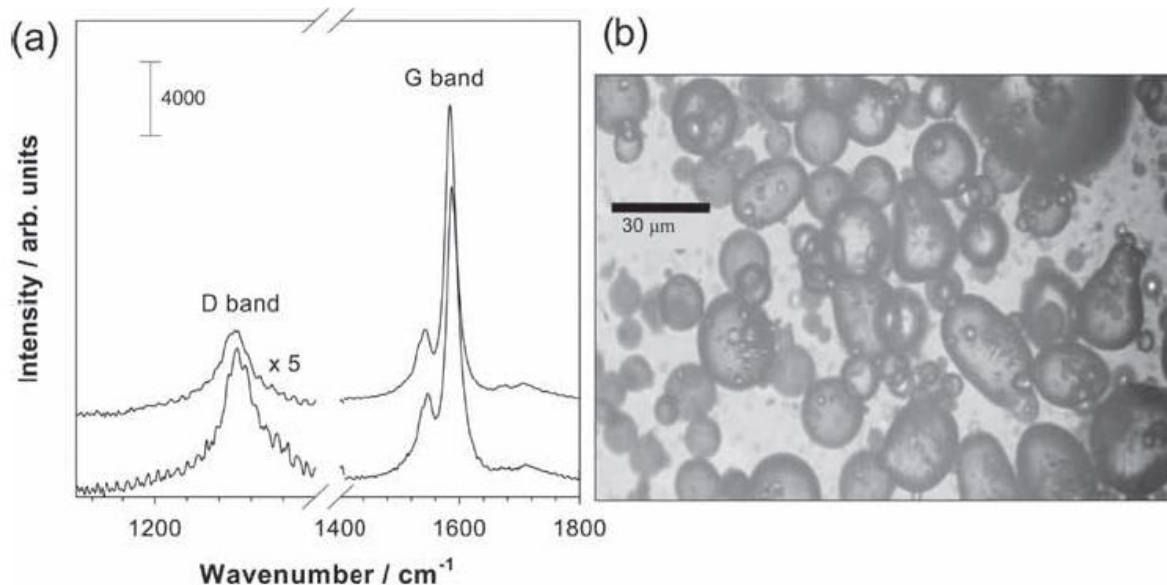
Nanotubos de Carbon-Silice: Nanohibridos



**SON
HIDROFÓBICOS!**

HNO₃

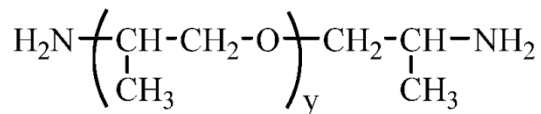
**SE HACEN
HIDROFÍLICOS!**



**APLICACIÓN:
CATALIZADOR-EMULSIONANTE.**

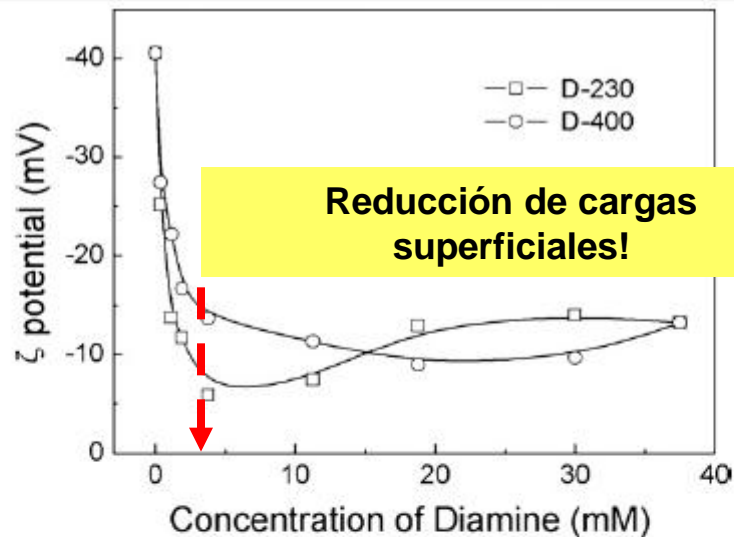
Caracterización de los nanotubos oxidados y de las emulsiones obtenidas.

INTERACCIÓN DE DIAMINA CON ARCILLAS



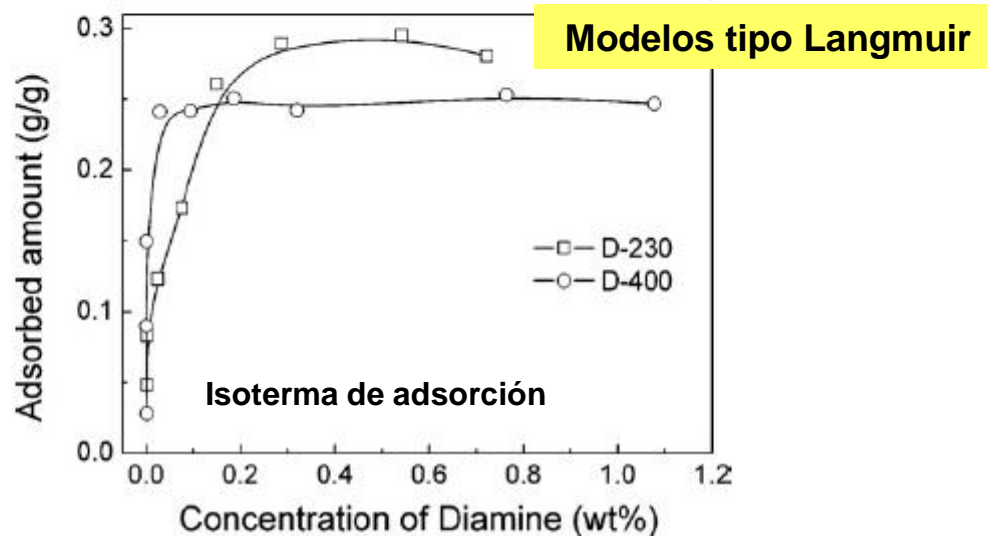
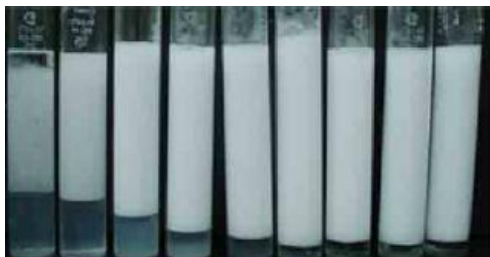
Diamina

La modificación es "in situ"!

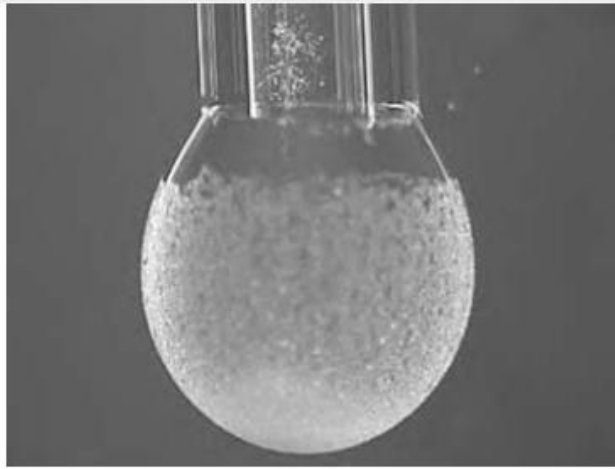


Potencial zeta de dispersiones acuosas de arcillas con diaminas

Emulsiones de parafina en agua



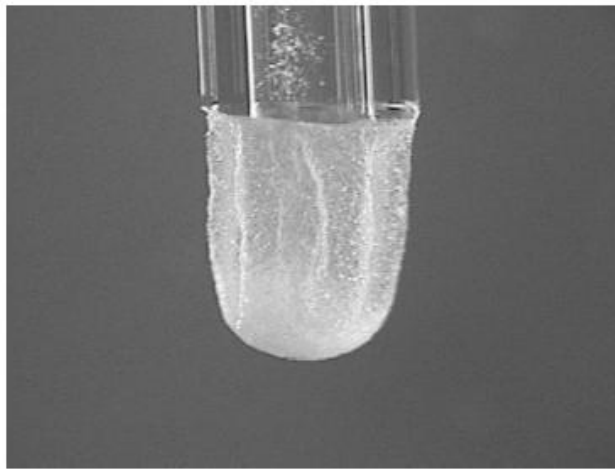
POSSIBLE CONFIGURATIONS OF PARTICLES IN SOLIDS-STABILIZED EMULSIONS



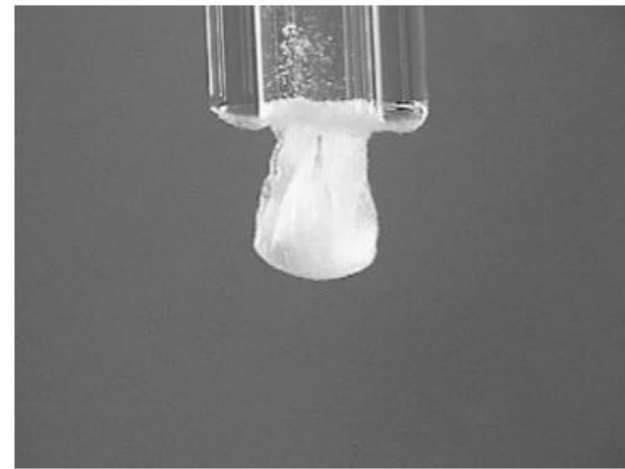
(a)



(b)

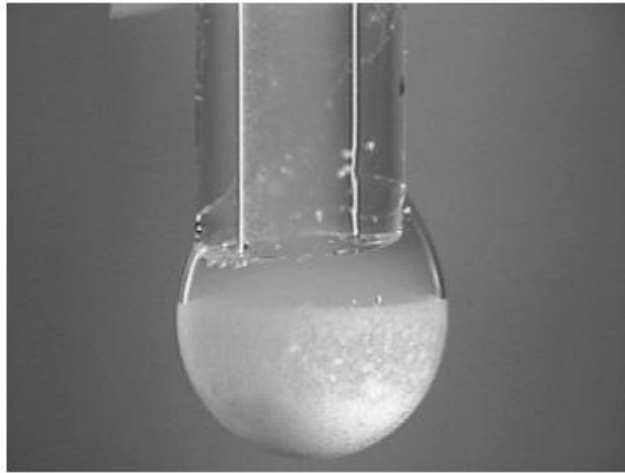


(c)

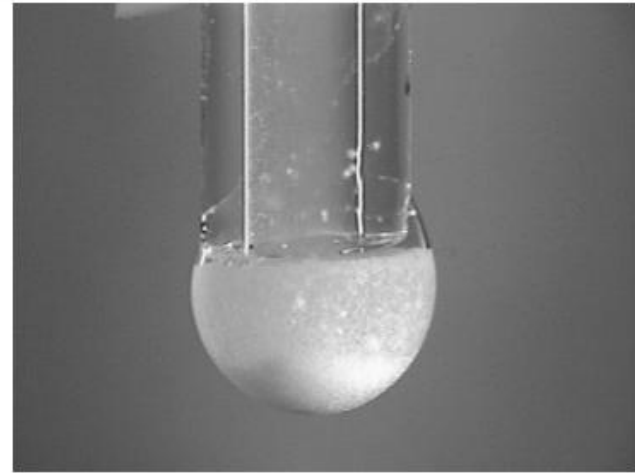


(d)

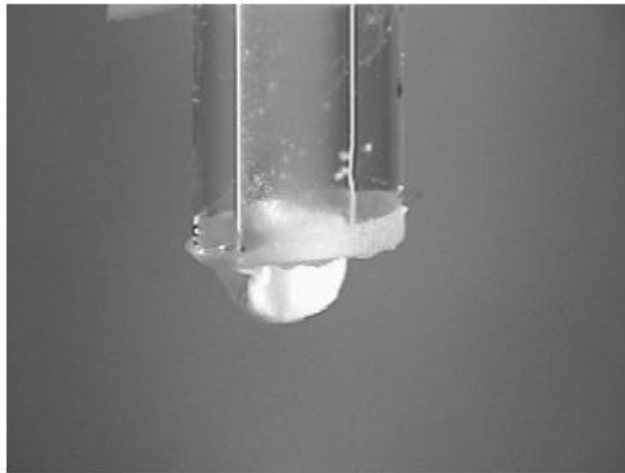
COLLAPSE OF A LAYER OF HYDROPHILIC PARTICLES



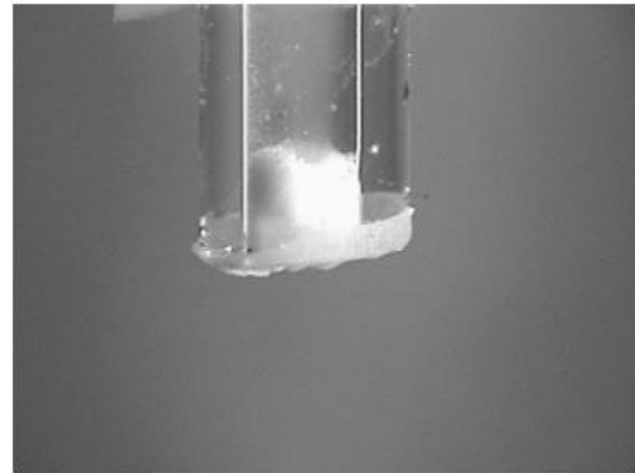
(a)



(b)



(c)



(d)



Gracias por su atención!