

Determinación de coeficientes de esparcido en superficies de sílice con mojabilidad controlada

Alejandra López¹, Yani Carolina Araujo² y Mariela Araujo^{2,3}*

¹Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

²Departamento de Yacimientos, PDVSA Intevep.

³Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

Recibido: Aceptado:

Resumen

Se presenta un procedimiento de laboratorio para la evaluación de tensiones interfaciales y coeficientes de esparcido en sistemas sólido/líquido/líquido a partir de medidas de ángulos de contacto. Cuando una gota de líquido se pone en contacto con una superficie sólida en equilibrio con su vapor se forma un ángulo de contacto cuya magnitud se relaciona con las tensiones interfaciales a través de la ecuación de Young-Laplace ($\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0$). En el caso particular de mojado perfecto ($\theta = 0$) se define como coeficiente de esparcido a la relación $S_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$. Este coeficiente es importante en la industria petrolera ya que ayuda a entender la distribución de fluidos en el medio poroso. Se determinaron coeficientes de esparcido de líquidos orgánicos sobre superficies de sílice tratadas con octadecil tricloro silano (OTS). Mediante la variación de los tiempos de exposición, se obtuvieron superficies de alta energía (tensiones interfaciales en el rango de 195-221 dinas/cm), y de baja energía (tensiones en el rango 40-48 dinas/cm). Los resultados muestran que los solventes con características polares y estructurales similares a las del sólido presentan tensiones interfaciales sólido/líquido menores. Para el coeficiente de esparcido S se encontraron valores positivos y negativos. Valores negativos sugieren la formación de una lente en la interfaz sólido-líquido en tanto que valores positivos indican la formación de películas.

Palabras clave: Ángulo de contacto; coeficiente de esparcido; tensión interfacial.

Determination of spreading coefficients on silica surfaces with controlled wettability

Abstract

A new experimental protocol for the evaluation of interfacial tensions and spreading coefficients in solid/liquid/liquid systems from contact angle measurements is presented. A drop of liquid in contact with a solid surface under equilibrium conditions with its vapor forms a macroscopic contact angle, whose magnitude is related with the interfacial tensions through the Young-Laplace equation ($\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0$). The particular case of perfect wetting ($\theta = 0$)

* Trabajo presentado en el II Congreso Venezolano de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Oriente. Cumaná, 2000.

* Autor para la correspondencia. E-mail: maraujox@tutopia.com

is defined as the spreading coefficient by the relation $S_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$. This coefficient is relevant for the oil industry since it helps to understand the distribution of fluids in the porous formations. Spreading coefficients of organic liquids on silica surfaces treated with octadecyl trichloro silane (OTS) were determined. By variation the exposure time, high energy (interfacial tensions in the range 195-221 dyne/cm) and low energy (interfacial tensions in the range 40-48 dyne/cm) surfaces were achieved. The results show that those solvents with polar like characteristics and a similar structure to the solid, display lower solid/liquid interfacial tensions. For the spreading coefficient S , positive and negative values were found. Negative values suggest the formation of a lense at the solid-liquid interface, whereas positive ones suggest the formation of liquid films.

Key words: Contact angle; interfacial tension; spreading coefficient.

1. Introducción

En la industria petrolera, el conocimiento de la distribución de fluidos en el medio poroso es fundamental para definir estrategias de explotación y desarrollo de yacimientos. Un parámetro importante es el coeficiente de esparcido definido como $S_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$, donde las γ_{ij} son las tensiones interfaciales entre las distintas fases presentes (sólido, líquido y vapor). En sistemas de alta complejidad como la presente en yacimientos petrolíferos trifásicos agua/crudo/gas, este parámetro ayuda a entender como se distribuye el crudo, así para $S > 0$, el crudo se esparcirá en forma de película y para $S < 0$ formará estructuras tipo glóbulos o lenticulares, y este comportamiento afecta las propiedades de flujo al facilitar el movimiento del fluido en la condición de $S > 0$. En este trabajo se presenta una metodología para estimar este coeficiente en sistemas sólido-líquido-líquido (S/L1/L2). El método se fundamenta en la teoría ácido-base, en la que se separa cada componente interfacial en un término asociado a la interacción ácido-base y otro Lifshitz-van der Waals que comprende fuerzas de dispersión de London, dipolares y de corto rango, así: $\gamma = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB}$ (1-3). El término γ^{ab} se puede expresar a través de dos parámetros de energía libre superficial γ^+ (ácido) y γ^- (base) respectivamente (4), $\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-}$.

La componente ácido-base γ_{ij}^{AB} para una interfaz viene dada por:

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2\left(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+}\right), \quad [1]$$

siendo i, j las dos fases separadas por la misma. Haciendo uso de la ecuación de Young-Dupré (que permite relacionar las tensiones interfaciales con el ángulo de contacto, medida macroscópica de la condición de mojado de la superficie) se tiene

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = -2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}\right). \quad [2]$$

Esta ecuación puede ser utilizada para formar un conjunto de tres ecuaciones con tres incógnitas si se emplean sistemas con líquidos bien caracterizados, esto es, con $(\gamma, \gamma^{LW}, \gamma^{AB}, \gamma^+, \gamma^-)$ conocidos, para determinar γ^{AB}, γ^+ y γ^- del sólido.

$$\begin{aligned} \gamma_{L1}(1 + \cos \theta_1) &= -2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{L1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{L1}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{L1}^+}\right) \\ \gamma_{L2}(1 + \cos \theta_2) &= -2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{L2}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{L2}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{L2}^+}\right) \\ \gamma_{L3}(1 + \cos \theta_3) &= -2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{L3}^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{L3}^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_{L3}^+}\right) \end{aligned} \quad [3]$$

El sistema de ecuaciones es resuelto para sistemas sólido/líquido/líquido tomando en cuenta las interacciones γ_{SL1} , γ_{SL2} y γ_{L1L2} . Se obtienen valores de S positivos y negativos que se pueden relacionar directamente con la distribución de los líquidos en el sistema.

2. Métodos experimentales

Se emplearon láminas de vidrio las cuales fueron sometidas a un riguroso proceso de limpieza (5). Una vez limpiadas, las superficies fueron sometidas a reacciones de silanización, mediante la inmersión de las placas durante 10 minutos en una solución de octadeciltriclorosilano (OTS). Seguido de un rápido retiro. Después de la reacción las superficies se enjuagaron con ciclohexano y secaron a 80°C por una noche. El análisis elemental de las láminas de vidrio limpiadas y tratadas se realizó a través de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un equipo Leybold-Hereaus dotado con un analizador LH-11 que posee una fuente de rayos X K_{α} de Al (13 KV, 30 mA) para la excitación de la muestra. La presión base estuvo por debajo de 1×10^{-8} Torr.

Para evaluar los coeficientes de esparcido se emplearon aceite mineral Soltrol (AM), agua destilada (A), α -Bromonaftaleno (ABN), ciclohexano (CH), decano (D), escualeno (E), etilenglicol (EG), glicerol (G), hexano (H), y pentano (P). Se midieron ángulos de contacto empleando la técnica de la gota Sessile (6) utilizando un goniómetro de precisión 1°. Se utilizaron varios sistemas sólido/líquido 1 (gota)/líquido 2 (líquido de inmersión), que se agruparon en grupos de tres parejas de solventes, por ejemplo, Decano/Agua-Decano/Etilenglicol-Decano/Glicerol. Esto se hizo con el fin de encontrar a través de las ecuaciones (3) las tensiones del sólido (γ^{LW} , γ^+ , γ^- y γ^{AB}), que son utilizadas para calcular a la tensión del sólido (γ_s). Una vez calculada esta tensión, se estimaron las tensiones interfaciales necesarias para el cálculo del coeficiente de esparcido (7). Ade-

más de determinar los ángulos de contacto para los sistemas decano/compuesto polar, se determinaron también los de sistemas agua/compuesto apolar. En la Figura 1 se muestra en forma diagramática el procedimiento experimental seguido para la evaluación del coeficiente de esparcido.

3. Resultados y Discusion

Los espectros XPS de las placas limpiadas muestran dos tipos de carbono (C-O y C-H), silicio enlazado en forma sencilla al oxígeno y los componentes típicos del vidrio N, Ca, Na y S. En las placas silanizadas las especies de tipo C-O no están presentes, en este caso se observa silicio enlazado en forma sencilla al carbono. La ausencia de cloro en las placas tratadas da soporte a la idea de que el organoclorosilano es químicamente adsorbido sobre vidrio en estado hidrolizado con producción de HCl (5).

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las medidas de ángulos de contacto realizadas sobre las placas limpiadas (PL) y tratadas (PT). También se muestran las tensiones superficiales medidas con el método de la placa de Wilhelmy (6). Los compuestos de carácter polar sobre PL exhiben ángulos de contacto de avance bajos entre 24° y 45°, por consiguiente estos mojan la superficie, como resultado de fuerzas tipo puente de hidrógeno. Los ángulos de contacto formados sobre las superficies por los compuestos apolares (como gota), son mayores de 90°, este comportamiento pone de manifiesto una condición de mojado diferente de mojabilidad fuerte hacia un fluido, resultado de fuerzas de interacción entre la superficie sólida y el fluido en contacto con ella. A un líquido apolar se le hace más difícil desplazar un líquido polar previamente en contacto con la placa, ya que entre ellos (placa-líquido polar), la afinidad es mayor.

En el caso de las superficies silanizadas se tiene la ausencia de fuerzas (o componentes) ácido-base, por esta razón, es de esperar, que este caso sea opuesto al de la superficie limpia. Las superficies silanizadas exhiben

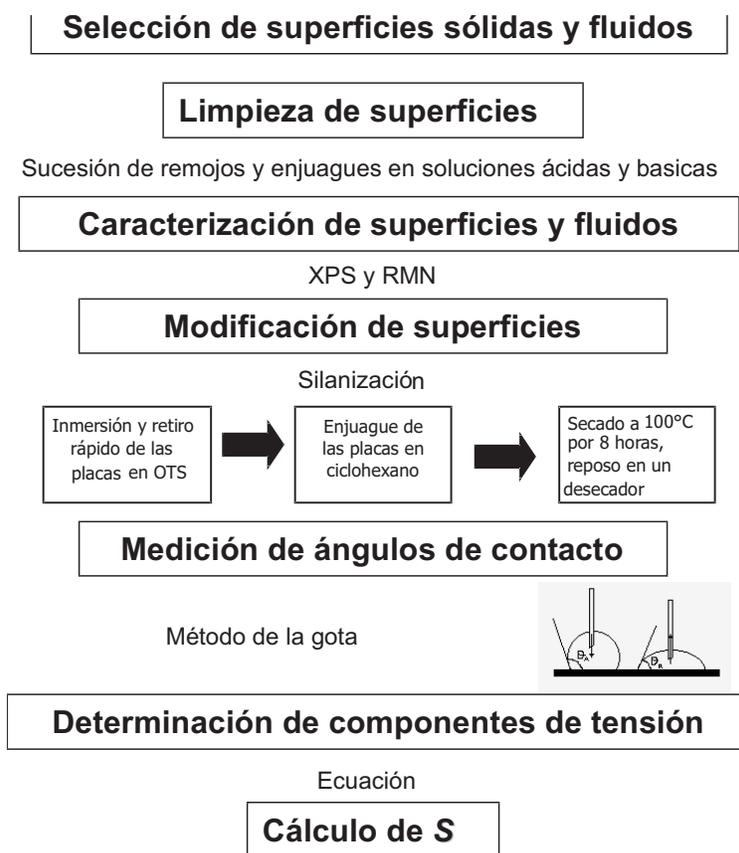


Figura 1. Esquema experimental para la medición de los coeficientes de esparcido.

ángulos de contacto mayores de 90° cuando están en contacto con los compuestos polares, los cuales no mojan este tipo de superficies. Las componentes ácido-base, Lifshitz-van der Waals y la tensión del sólido fueron calculadas empleando combinaciones de tres sistemas mostrados en la Tabla 2.

De acuerdo a los resultados obtenidos y a trabajos presentados por de Gennes (8) se puede clasificar al sólido analizado como una superficie de alta energía, ya que los valores de tensión encontrados oscilan entre $194,87 \text{ dinas/cm}$ y $220,94 \text{ dinas/cm}$. Exhibiendo también una alta componente básica típica de una superficie de vidrio, la cual es una mezcla de óxidos metálicos, sílice, ceniza sosa y cal. Se encuentran componentes ácido-base igual a cero, en este caso el sólido solo exhibe fuerzas tipo van der Waals. Se

puede observar que las tensiones del sólido varían entre $41,27 \text{ dinas/cm}$ y $47,98 \text{ dinas/cm}$ caracterizándolo como un sólido de baja energía (8).

Para el cálculo de los coeficientes de esparcido es necesario el conocimiento de la tensión interfacial líquido-sólido, para lo cual se utiliza la ecuación ($S_{LS} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}$) con previo conocimiento de las tensiones superficiales de los líquidos empleados.

La Tabla 3 resume los resultados promedio de las tensiones interfaciales sólido/líquido 1/líquido 2 para las superficies tratadas. Las tensiones interfaciales líquido/líquido se encuentran todas en el mismo rango, mostrando un ligero incremento en el caso del ABN y menos significativo en el caso

Tabla 1
 Angulos de contacto de avance y retroceso θ_a y θ_r en sistemas sólido/líquido 1/líquido 2, empleando como sólido placas de vidrio limpio (PL) y tratado (PT)

Líquido 2	Líquido 1	$\gamma \pm 0,01$ (dina/cm)	PL (°)		PT (°)	
			$\theta_a \pm 1$	$\theta_r \pm 1$	$\theta_a \pm 1$	$\theta_r \pm 1$
Decano (D)	Agua (A)	71,99	24	17	177	171
	Glicerol (G)	63,50	44	39	149	147
	Etilenglicol (EG)	47,80	45	30	148	145
Agua (A)	Pentano(P)	16,47	162	-	0	-
	Hexano (H)	18,46	146	141	0	-
	Ciclohexano (CH)	24,86	138	103	0	-
	α -Bromonaftaleno (ABN)	43,90	117	93	0	-
	Aceite Mineral (AM)	23,22	142	105	0	-
	Escualeno (E)	31,41	149	115	0	-
	Decano (D)	23,79	150	134	0	-

Tabla 2
 Tensión Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}), parámetro ácido (γ^+), parámetro básico (γ^-) y tensión superficial del sólido (γ). Empleando como sólido placas de vidrio limpias (PL) y tratadas (PT)

L2/L1	PL (dina/cm)				PT (dina/cm)			
	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s
D/EG								
D/G	213±1	0,2± 0,1	105±4	221±4	41,3±0,8	-	-	41,3±0,8
A/D								
D/EG								
D/G	204±4	0,17±0,05	110±2	213±4	41,4±0,8	-	-	41,4±0,8
A/D								
D/EG								
D/G	184±2	0,24±0,07	124±2	195±2	43,1±0,8	-	-	43,1±0,8
D/ABN								
D/G								
D/A	192±2	0,11±0,03	108±2	199±2	47,9±0,9	-	-	47,9±0,9
A/ABN								

del escualeno. Este comportamiento se debe a la posibilidad que tiene el grupo bromo de formar fuerzas tipo puente de hidrógeno con el agua en el caso del α -bromonaftaleno y a la densidad electrónica localizada en los dobles enlaces para el escualeno. La tensión

interfacial sólido/líquido 2 es la misma para todos los sistemas ya que el sólido y el solvente son iguales en cada caso. En el caso de las placas limpias, las tensiones interfaciales sólido-líquido 1 (gota), en contraste con las encontradas para las placas silanizadas,

Tabla 3
Tensiones interfaciales y coeficiente de esparcido promedio sólido/líquido1 (γ_{SL1}), sólido/líquido 2 (γ_{SL2}), y líquido 1/líquido 2 (γ_{L1L2}) en dinas/cm. Sólido placas de vidrio limpias (PL) silanizadas (PT)

L2/L1	PL		PT			S
	γ_{SL1}	γ_{SL2}	γ_{SL1}	γ_{SL2}	γ_{L1L2}	
A/ABN	64±5	148±6	0,07±0,01	54,9±0,9	55,0±0,2	-0,33±0,01
A/E	80±5	148±6	1,0±0,5	54,9±0,9	51,9±0,2	2,0±0,4
AP	109±6	148±6	6±1	54,9±0,9	51,4±0,2	-3,1±0,3
A/H	105±6	148±6	5±1	54,9±0,9	51,1±0,2	-1,7±0,2
A/D	93±6	148±6	3,0±0,8	54,9±0,9	51,0±0,2	0,75±0,08
A/AM	95±6	148±6	3,2±0,9	54,9±0,9	51,0±0,2	0,54±0,05
A/CH	91±6	148±6	2,6±0,8	54,9±0,9	51,1±0,2	1,0±0,1

son bastante altas, debido a que el trabajo reversible necesario para aumentar el área interfacial es grande, esto se debe a que el sólido y el líquido (gota) exhiben características ácido-base diferentes, (el primero es polar y el segundo no).

En el caso de los n-alcanos se observa un descenso del valor de la tensión interfacial a medida que aumenta el número de carbonos en la estructura, esto sugiere que, mientras mayor es la cadena carbonada mejor es la interacción entre la superficie, la cual tiene también una estructura carbonada, y la gota. Los compuestos de cadenas larga saturadas, tienen mayor libertad para adoptar configuraciones que les confieran menores energías. Se puede apreciar también que el aceite mineral empleado, presenta un comportamiento promedio similar al ciclohexano y decano.

En la Tabla 3 también se presentan los coeficientes de esparcido (S) calculados. Los coeficientes de esparcido obtenidos abarcan tanto valores positivos como negativos. Una explicación de los valores negativos de S, es que la tensión interfacial líquido/líquido y sólido/líquido 2, tienen la misma magnitud debido a que exhiben características ácido-base opuestas. Con el fin de verificar el

orden de magnitud obtenido mediante el cálculo para la tensión líquido/líquido, se realizó una medida de la misma para el sistema α -bromonaftaleno/agua, el resultado fue de (54,46±0,01) *dinas/cm*. Es importante recordar que esta tensión sólido/líquido 2 es el único término positivo en la ecuación del coeficiente de esparcido.

Padday (9), describe a los sistemas con coeficientes de esparcido negativos, como sistemas próximos a la condición de mojabilidad crítica. La característica principal de estos sistemas, es que el líquido mojante posee un ángulo de contacto muy bajo, estimulando la formación de lentes en lugar de películas de esparcido, mientras que en los sistemas con coeficientes de esparcido ligeramente positivos, se debe asumir que una fina película de líquido llega a ser una fase continua a través de todo el sustrato, o sea una película de esparcido. En el caso de este estudio hay que recordar que aún cuando las placas fueron manipuladas bajo rigurosas condiciones de limpieza es imposible evitar contactos con la atmósfera, en especial con el aire que pudo haberse adsorbido en estas superficies.

Hirasaki (10) ha determinado coeficientes de esparcido empleando como pará-

metros el espesor de las placas y la presión de formación de películas, encontrando que los coeficientes de esparcido eran siempre negativos para los n-alcenos, dicho comportamiento fue explicado por los valores negativos de presión de formación de películas encontrados para estos compuestos. Sus resultados validan los coeficientes negativos encontrados en este trabajo para el pentano y el hexano.

4. Conclusiones

Mediante reacciones de silanización sobre sustratos de vidrio limpio se pueden obtener sólidos de alta energía a partir de sólidos de baja energía, modificando así su condición de mojado. La metodología experimental seguida permitió obtener de manera sistemática las tensiones interfaciales y los coeficientes de esparcido para diferentes sistemas formados por líquidos orgánicos de interés para la industria petrolera.

Se demuestra que el coeficiente de esparcido puede tomar valores positivos y negativos dependiendo de la naturaleza del sólido y de los líquidos que conforman el sistema. Los coeficientes de esparcido negativos indican sistemas cuyos ángulos de contacto están muy cercanos a cero, promoviendo la formación de lentes por adsorción de vapores en la superficie del sólido. El sólido involucrado en estos casos, no presenta una interacción directa con el líquido. Mientras que los coeficientes de esparcido positivos indican que el líquido si forma una película sobre el sólido interactuando ambos de forma directa. El aceite mineral empleado en este estudio, el cual es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, presentó un comportamiento en promedio similar al muestra-

do por el ciclohexano y el decano ambos estudiados en esta investigación. Este resultado apoya su uso en el laboratorio como fluido para simular crudo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PDVSA Intevep por permitir la publicación de este trabajo.

Referencias

1. FOWKES F.M. *Ind Eng Chem* 56: 40, 1964.
2. FOWKES F.M. En *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, American Chemical Society 43, 1964.
3. LEÓN, V., TUSA, A., ARAUJO, Y. C., *J Colloid Interface Sci* 155: 131, 1999.
4. VAN OSS C.J. *Colloids and Surfaces* 78: 1, 1993.
5. ARAUJO Y.C., TOLEDO P.G., LEÓN V., GONZÁLEZ, H.Y. *J Colloid Interface Sci.* 176: 485, 1995.
6. JOHNSON R.E., DETTRE R.H., En *Surface and Colloid Science* ed. E. Matijevic, vol 2, Wiley Interscience, New York, 1969.
7. LOPÉZ A. Trabajo de Grado para optar al Título de Lic. Química, Escuela de Química, Facultad de Ciencias.UCV, 1999.
8. JOANNY J.F., DE GENNES, P.G. *J Chem Phys* 81: 552, 1984.
9. PADDAY J.F. En *Contact Angle, Wettability and Adhesion* ed. K. L. Mittal, 1993.
10. HIRASAKI G.J. *Proc. 3rd International Symposium Evaluation of Reservoir Wettability and its Effect on Oil Recovery*, Sep., 21-23, 1994.