

DEPENDENCIA DEL ANGULO DE CONTACTO CON LA VELOCIDAD DE LA INTERFASE EN UN SISTEMA LÍQUIDO-LÍQUIDO-SÓLIDO.

G. Callegari, A. Calvo, R. Chertcoff, M. Rosen.

*Grupo de Medios Porosos, FIUBA.
Paseo Colón 850 (1063) Bs As Argentina
e-mail: mrosen@aleph.fi.uba.ar*

J.P.Hulin

ESPCI, Laboratoire Physique et Mécanique des Milieux Heterogenes Paris, Francia.

El movimiento de una interfase entre dos líquidos sobre una superficie sólida es un tema de enorme aplicación tecnológica (recuperación secundaria de petróleo, industria de la pintura e imprenta, recubrimiento de superficies, etc.), resultando también de gran interés para la ciencia básica, ya que los mecanismos que intervienen en el desplazamiento de la línea de triple contacto permanecen aún en discusión, por esto es imprescindible el aporte de trabajos experimentales que permitan poner a prueba los distintos modelos teóricos existentes.

En el presente trabajo se estudia experimentalmente el movimiento de un menisco agua-ciclohexano en el interior de un tubo capilar cilíndrico de vidrio, causado por un gradiente de presión constante aplicado entre los extremos del capilar. Se miden simultáneamente las variables que caracterizan el desplazamiento de la interfase: el **ángulo de contacto dinámico** (medido mediante técnicas de digitalización de imágenes obtenidas con una cámara de video) y la **velocidad** determinándose además la **presión capilar dinámica** (diferencia de presión entre ambas caras del menisco en movimiento). Se realiza también un estudio sobre la variación de los parámetros del problema con el tiempo en que permanecen en contacto la superficie sólida y los líquidos.

Los resultados obtenidos se comparan con diversos modelos teóricos basados en concepciones termodinámicas e hidrodinámicas, obteniéndose un mejor ajuste con el primero.

The interface movement between two liquids on a solid surface is a topic of large technological appliance (oil secondary recovery, coating processes, etc.), also resulting of great interest for basic science because the mechanisms involved in the triple contact line displacement are still in discussion, that is why experimental data is indispensable to be obtained in order to test the different existing theoretical models.

The present experimental work studies the movement, caused by a constant pressure gradient, of a water-cyclohexane meniscus inside a cylindrical capillary glass tube. The variables that characterizes the interface displacement are simultaneously measured: the **dynamic contact angle** (using a technic that digitalized images previously obtained with a video camera) and the **velocity**. The **dynamic capillary pressure** (the pressure drop between both faces of the moving meniscus) is also determined. The variation of the problem parameters with the time the solid surface and the liquids remain in contact is also studied.

The obtained results are compared with theoretical models based on thermodynamical and hydrodynamical concepts; a better agree was obtained with the first one.

I. INTRODUCCIÓN

El desplazamiento de fluidos inmiscibles es un proceso fundamental en una amplia gama de fenómenos naturales, adquiriendo particular interés en aplicaciones industriales y en sistemas biológicos. El desplazamiento de agua en rocas, la recuperación secundaria de petróleo, el transporte acuoso en vegetales, la escritura con tinta sobre superficies (hojas de papel, plásticos y acrílicos, vidrios, etc.), la pintura o el rociado con aerosoles y todo proceso en el que se busque controlar el recubrimiento de un sustrato son ejemplo de esto. En todos los casos es necesario conocer, tanto las condiciones que regulan el mojado de la superficie por el fluido, como la dinámica del proceso.

Es de importancia entonces, estudiar los mecanismos básicos que intervienen en desplazamientos de fluidos inmiscibles en modelos de laboratorio de geometría simple y mojabilidad controlable, ya que, aún en estos casos, el problema presenta dificultades teóricas de interpretación que están todavía en discusión. Hay modelos teóricos que intentan explicar el fenómeno desde el punto de vista hidrodinámico y otros que lo hacen desde el punto de vista molecular. Resulta imprescindible entonces, el aporte de trabajos experimentales que permitan poner a prueba estos modelos teóricos. Con este objetivo en el Grupo de Medios Porosos se desarrolla una línea de investigación dedicada al estudio experimental de la dinámica de interfases en geometrías simples.

En trabajos previos [1,2,3,4] se investigó la variación -con la velocidad de

desplazamiento- de la presión capilar dinámica de una interfase agua-ciclohexano moviéndose en el interior de un tubo capilar cilíndrico de vidrio sodacal, el que fue utilizado sin tratamiento previo de la superficie. El desplazamiento de la interfase se logra aplicando una diferencia de presión constante entre los extremos del capilar. Se observaron también, bajo condiciones específicas, fenómenos transitorios en la velocidad de desplazamiento de la interfase que los autores atribuyeron a procesos de adsorción-desorción [2,3,4].

Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas con posterioridad y con el fin de verificar la interpretación arriba mencionada, llevaron a la conclusión que efectos no estacionarios observados se deben a la presencia de un agente tensioactivo sobre la pared, el que se va desorbiendo y alojando gradualmente en la interfase, para velocidades suficientemente bajas del menisco.

Como consecuencia de dichos resultados, en el presente trabajo se investiga, utilizando tubos capilares libres de surfactantes, el movimiento de una interfase líquido-líquido cuando uno de los líquidos contiene una concentración controlada de tensioactivo. Se determina la variación de la presión capilar dinámica con el ángulo de contacto y la de ambas variables con la velocidad de desplazamiento.

Los resultados se contrastan con un modelo desarrollado desde un punto de vista molecular [11,16], observándose que los análisis hidrodinámicos que se encuentran en la literatura no se ajustan a la variación obtenida experimentalmente del ángulo de contacto con la velocidad de desplazamiento del menisco.

II EQUIPO EXPERIMENTAL

a) Descripción de la experiencia:

Se montó un dispositivo experimental como el que se muestra en la figura 1. Los vasos (A) y (B) mantienen constante la diferencia de presión Δp entre la entrada y la salida del capilar. El vaso B (salida) contiene ciclohexano y el A (entrada), una solución de 1 en 1000 de "decon 90"¹ en agua destilada. Una capa de ciclohexano cubre la solución con el fin de controlar que el gradiente de presión no se altere por efectos de la evaporación del hidrocarburo. Ambos líquidos tienen una viscosidad de 1.0 ± 0.1 cp en el rango de temperaturas de trabajo (17°C y 23°C). La tensión interfásica se midió

¹ M.R. (Laboratorio Rhone-Poulenc).

utilizando el método de la gota pendiente [5], y su valor fue de (11.4 ± 0.1) dyn/cm.

El capilar tiene una longitud de 50 cm, un diámetro interior de 0.11 cm y un diámetro exterior de 0.65 cm. El interior del tubo se limpia dejándolo en una solución al 10 % de "decon 90" en agua destilada durante unas 15 horas y luego de enjuagado y secado, se le hace pasar solución sulfocrómica durante 10 minutos.

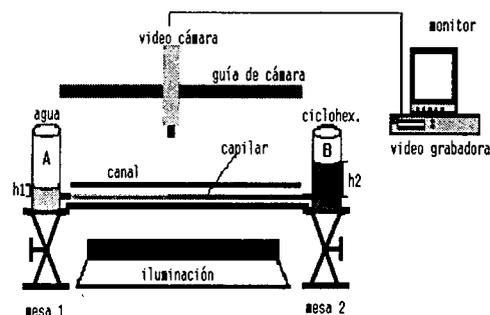


Figura 1: Esquema del dispositivo experimental empleado

El movimiento de la interfase en el interior del tubo es debido al balance entre la diferencia de presión Δp aplicada a los extremos del capilar y la diferencia de presión resente a ambos lados de la interfase (presión capilar, p_c). Debe tenerse en cuenta que el rango de velocidades en estudio ($0 < v < 0.1$ cm/seg) permite desprestigiar, en la mayoría de los casos, la caída de presión viscosa por lo que, a dichas velocidades, Δp resulta igual a p_c . En los casos en los que la caída de presión viscosa no es desprestigiable frente a p_c , la relación entre p_c y Δp está dada por la ecuación de Washburn para fluidos de igual viscosidad [6]:

$$\Delta P = 8Lv/a^2 - p_c \quad (1)$$

siendo L la longitud del capilar, v la velocidad del menisco y a el radio interno del tubo.

El capilar se dispone en el interior de un canal de 0.7 cm. de profundidad, practicado en el vidrio soporte. Se llena con glicerina y se cierra con una tapa de vidrio. De esta manera el canal cumple una doble función: a) mantener el capilar en su posición; b) actuar como corrector óptico ya que, por ser el índice de refracción de la glicerina igual al del vidrio y el ciclohexano, elimina las reflexiones en la superficie curva del capilar permitiendo obtener una imagen nítida y sin deformaciones de la interfase.

Una cámara de video se monta sobre un carril con cremallera, lo que permite seguir el movimiento del menisco. La misma dispone de un sistema de lentes y un fuelle con el que se

logra un aumento máximo de 1/400. La cámara está conectada a una video reproductora y ésta al monitor donde se recoge la imagen.

Con este dispositivo fue posible visualizar la interfase tanto en condiciones estáticas como dinámicas. Utilizando el máximo aumento disponible se logra una imagen tal que el diámetro interior del capilar resulta igual a la altura de la pantalla del monitor. De esta forma, y utilizando un equipo de tratamiento de imágenes, una vez adquirida la misma, se puede evaluar el radio de curvatura del menisco y el ángulo de contacto entre la interfase de los líquidos y la superficie sólida (θ).

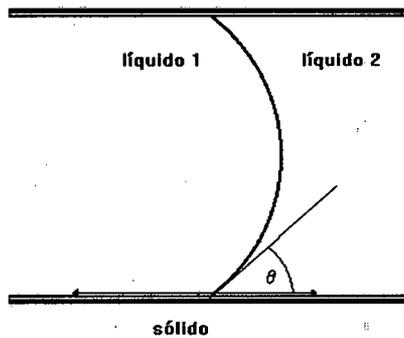


Figura 2: Ángulo de contacto entre la interfase de los líquidos y la superficie sólida (θ).

b) Relación entre p_c y $\cos \theta$

Se hicieron experiencias de desplazamiento de la interfase y se midió ΔP_{ext} y θ para v suficientemente bajas (del orden o menores que $1 \mu\text{m}/\text{seg}$), por lo que se desprecian los efectos viscosos de manera que $\Delta P_{ext} \approx p_c$. En la Figura 3 se muestran los resultados obtenidos de $\cos \theta$ en función de p_c .

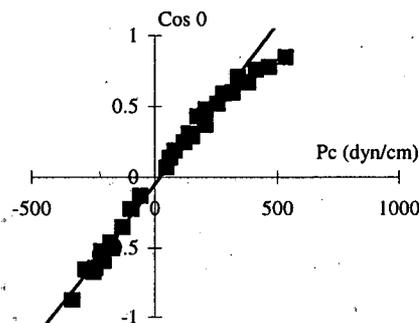


Figura 3: $\cos \theta$ en función de p_c , para interfases ciclohexano-decon90 diluido en agua al 0.1%. Aplicando la ley de Laplace, se obtiene $\gamma = (11.1 \pm 0.6) \text{ dyn/cm}$.

Se observa que los puntos experimentales se alinean sobre una recta, cuya

pendiente es $2.2 \pm 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{dyn}$. Con este dato, se calcula: $\gamma = (11.1 \pm 0.6) \text{ dyn/cm}$ a partir de la Ley de Laplace para interfases de simetría esférica ($p_c = 2 \gamma \cos \theta / a$ -donde a es el radio del capilar-), valor que coincide con el medido por el método de la gota pendiente.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

a) Resultados experimentales

En la Figura 4 se muestran las imágenes de dos interfases moviéndose con distinta velocidad y diferente ΔP_{ext} aplicado. En las imágenes se ve como a medida que la velocidad aumenta, también lo hace el ángulo de contacto.

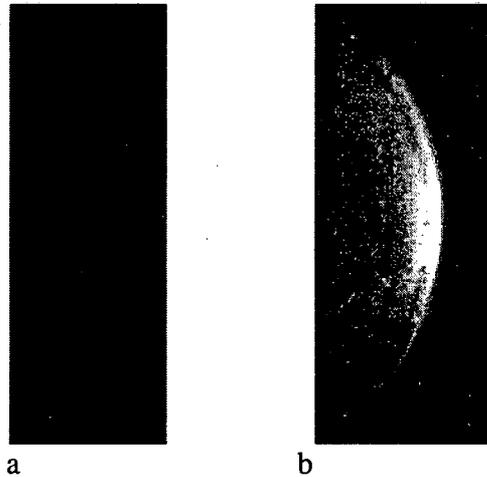


Figura 4: Interfases desplazándose a distinta velocidad, para diferentes ΔP_{ext} aplicadas. a) $\Delta P_{ext} = 325 \text{ dyn/cm}^2$, $v = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm/seg}$, $\theta = 138^\circ$, $\gamma = 10.8 \text{ dyn/cm}$; b) $\Delta P_{ext} = 350 \text{ dyn/cm}^2$, $v = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ cm/seg}$, $\theta = 145^\circ$, $\gamma = 10.2 \text{ dyn/cm}$

En la Figura 5 (a, b) se muestran los gráficos de la posición del menisco en función del tiempo para dos velocidades distintas ($v = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/seg}$ y $v = 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm/seg}$). En ambos casos se observó que la velocidad se mantiene constante durante toda la experiencia.

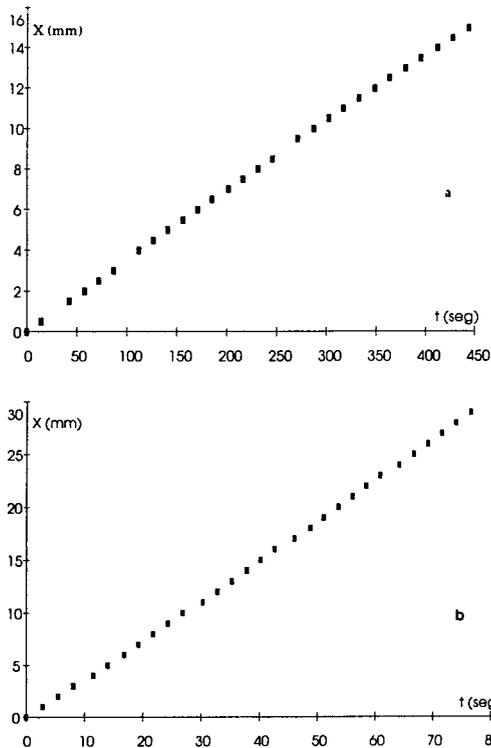


Figura 5: Posición del menisco vs tiempo a) $\Delta P_{ext} = 325 \text{ dyn/cm}^2$, $v = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/seg}$ y b) $\Delta P_{ext} = 470 \text{ dyn/cm}^2$, $v = 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm/seg}$.

Conociendo la velocidad y la diferencia de presión externa, se calcula la presión capilar según la fórmula de Washburn (1). De esta manera se obtienen los datos que se muestran en la Figura 6, en escala semilogarítmica.

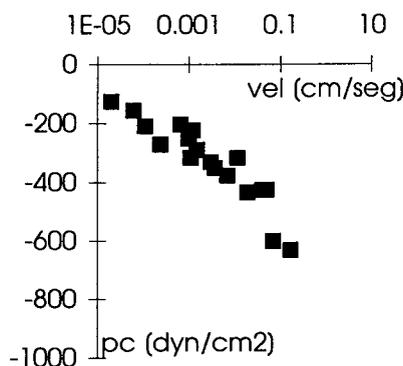


Figura 6: Gráfico de p_c vs v para experiencias de solución acuosa de Decon90 al 0.1% empujando ciclohexano ($\gamma = 11.1 \pm 0.6 \text{ dyn/cm}$).

b) Discusión de los resultados

El primer objetivo de las experiencias realizadas utilizando como líquido desplazante

una solución diluida de surfactante, fue comprobar si la migración del mismo hacia la interfase produce cambios en la tensión interfásica de los líquidos durante el desplazamiento. La figura 5 muestra que manteniendo ΔP_{ext} constante, la velocidad de la interfase es uniforme. Esto se comprobó para un amplio rango de números capilares $4 \cdot 10^{-8} < Ca < 10^{-3}$.

Este resultado indica que el proceso de saturación de la interfase con tensioactivo se produce antes de comenzar el desplazamiento, esto es, durante el tiempo que insume ajustar la altura del vaso de entrada (aproximadamente 10 minutos).

A pesar de que la solución es muy diluida (0.1%) como la interfase es muy pequeña, ésta se forma en la entrada del capilar donde está rodeada de solución. Por lo tanto, son suficientes unos pocos minutos para llevar la tensión interfásica a su valor mínimo, puesto que la presencia del tensioactivo es la que produce esta disminución. El desplazamiento se produce luego sin anomalía alguna.

En segundo lugar, se quiso verificar si, aún en presencia de surfactantes, una interfase moviéndose a baja velocidad en el interior de un capilar, conserva la simetría esférica, que está asociada con la relación lineal entre la presión capilar p_c y $\cos \theta$. Esto se comprobó para todo el rango de presiones estudiado como puede observarse en la Figura 3. De la misma figura se obtiene un valor medio de tensión interfásica coincidente con el valor medido por el método de pesada de gotas.

Las experiencias realizadas permitieron también comprobar que, el movimiento de la interfase, aún a las velocidades más bajas, es uniforme. No se observó en ningún caso el movimiento a saltos (stick-slip) descrito por Blake y Haynes. El ángulo de contacto varía suavemente con la velocidad de la interfase, sin presentar deformaciones visibles con el sistema óptico disponible.

Finalmente, los resultados que se ven en la Figura 6, variación de la presión capilar dinámica con la velocidad de desplazamiento, muestra una dependencia aproximadamente lineal en escala semilogarítmica. El signo negativo de la presión capilar proviene de la definición de la misma: $p_c = p_2 - p_1$, donde los subíndices 1 y 2 corresponden a los fluidos desplazante y desplazado respectivamente. Sólo indica que, en el sistema líquido-líquido-sólido utilizado, los ángulos de contacto dinámicos son siempre mayores que 90° .

La dependencia encontrada de p_c vs. v no coincide con la teoría hidrodinámica desarrollada por Cox [7]. Según su modelo, para

sistemas con ángulo de contacto estático mayor que 45° , el ángulo de contacto dinámico, o bien la presión capilar dinámica, no difieren de los valores estáticos cuando el número capilar es menor que 10^{-2}

Nuestros resultados muestran, en cambio, una variación de p_c entre 100 y 600 dyn/cm^2 para $10^{-8} < Ca < 2 \cdot 10^{-4}$.

Un examen más detallado de la variación de p_c en función de la velocidad, tal como se muestra en la Figura 6, permite identificar dos regiones: para $Ca < 10^{-5}$ ($v < 10^{-2}$ cm/s) la pendiente parece ser menor que para $Ca > 10^{-5}$.

Se hace notar que no es posible investigar velocidades mayores que 0.2 cm/seg porque a partir de ese valor el ángulo de contacto es de 180° y comienza a aparecer sobre la pared del capilar una película del fluido desplazado [8,9].

Estos dos comportamientos fueron también observados experimentalmente por Blake y Haynes [10] y otros investigadores [11 a 16].

Nuestros datos fueron ajustados con la ecuación propuesta por Blake:

$$v = 2 K_w \lambda \sinh [\gamma (\cos \theta_e - \cos \theta_d) / 2nkT] \quad (2)$$

donde n es la densidad de sitios de adsorción del sólido, $\lambda = n^{-2}$ es la distancia media entre los mismos, K_w es la frecuencia de intercambio de moléculas entre ambas fases en equilibrio, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

En la Figura 7 se muestran nuestros resultados superpuestos a los de Blake y Haynes y los ajustes de ambos con la ecuación (2).

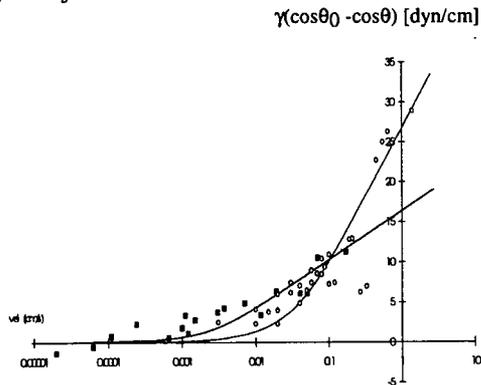


Figura 7: Se comparan los datos experimentales obtenidos en este trabajo (cuadrados llenos), con los de Blake y Haynes (círculos vacíos), ajustándose ambos con el modelo teórico propuesto por estos autores.

Se ve que la dispersión de nuestros datos respecto al ajuste teórico es menor que la dispersión de los datos de Blake y Haynes.

El aspecto fundamental del ajuste realizado es el valor hallado para los parámetros K_w y λ , cuyo significado físico es preciso y se menciona más arriba. El ajuste que se muestra en la Figura 6 corresponde a $\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$ cm y $K_w = 10^4 \text{ seg}^{-1}$.

Los valores encontrados por Blake son: $\lambda = 10^{-7}$ cm y $K_w = 2.5 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$, es decir que no hay una diferencia significativa entre ambos resultados. Los sistemas involucrados en las experiencias presentadas en este trabajo y en las de Blake y Haynes son distintos:

a) **geometría:** la nuestra es cilíndrica y la de Blake es plana

b) **fluidos utilizados:** en nuestras experiencias utilizamos líquido-líquido y Blake y Haynes usaron líquido-aire.

III CONCLUSIONES

Hemos observado que, cuando una solución diluida de surfactante, desplaza a un líquido a ΔP_{ext} constante, la interfase toma la forma de un casquete esférico y se mantienen constantes la tensión interfásica, el ángulo de contacto y la velocidad del menisco.

Se observa también que, los resultados obtenidos de la variación de la presión capilar con la velocidad no se explican con la teoría hidrodinámica desarrollada por Cox y sí con el modelo molecular de Blake y Haynes. Nuestros datos presentan un mejor ajuste con el modelo que los obtenidos experimentalmente por dichos autores. Por otro lado, los parámetros moleculares obtenidos con este ajuste, tienen el mismo orden que los obtenidos de ajustar los datos experimentales de Blake y Haynes, a pesar que el sistema con el que trabajamos es muy diferente al de ellos.

Nuestros resultados constituyen una verificación experimental de la teoría propuesta por Blake y Haynes y en forma más general, un aporte importante al estudio de la dinámica de interfases líquido-líquido.

Referencias

[1] Calvo, A., Paterson, I., Chertcoff, R., Rosen, M., Hulin, J. P.: Dynamics capillary pressure variations in diphasic flow through glass capillaries, J. Colloid Interface Sci., v 141, n 2, (1991).

[2] Paterson, I.: Estudio de la variación de la presión capilar dinámica de flujos bifásicos en tubos capilares; Tesis de Licenciatura en Física, Universidad de Buenos Aires, (1991).

[3] Chertcoff, R., Calvo, A., Paterson, I., Rosen, M., Hulin, J. P.: Transient effects in liquid-liquid interface motion through glass capillaries, *J. Colloid Interface Sci.*, vol 54, n 1 (1992).

[4] Calvo, A.: Desplazamiento de fluidos inmiscibles; Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (1993).

[5] Fagan, M.: Thesis of Master of Science, University of California (1988).

[6] Washburn E. W.: The dynamic of capillary flow; *Phys. Rev*, 17, vol VII, 273-283. (1921).

[7] Cox, R.G.: The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface; *J. Fluid Mech.*, 168, 195 (1986).

[8] Vig, J. R., *J. Vac. Sci. Techno. A*, 3, 1027 (1985).

[9] Cachile, M.: Estudio y caracterización de films residuales en capilares, Tesis de Licenciatura en Física, Universidad de Buenos Aires, (1995).

[10] Blake, T. D.: Wetting kinetics, *Proceeding of the AIChE. Int. Symp. Mech. of Thin Film Coating*, (1988), New Orleans.

[11] Blake, T.D., Haynes, J.M.: Kinetics of liquid-liquid displacement, *J. Colloid Interface Sci.*, 30, n° 3, (1969).

[12] Glasstone, S. Laidler, K., Eyring, H.: *The theory of rate processes*; Mc-Graw-Hill, New York, (1941).

[13] Kennedy, B.S.: Dynamic wetting and air entrainment at a liquid-solid-gas junction, Ph D. Thesis, Herriot-Watt Univ., Edinburg (1975).

[14] Inverarity, G.: Dynamics wetting of glass fibre and polymer fibre; *Brit. Polymer J.*, 1, 245. (1969).

[15] Burley, R., Kennedy, B.S.: An experimental study of air entrainment at a liquid-solid-gas interface; *Chem. Eng. Sci.*, 31, 901, (1976).

[16] Blake, T. D.: The contact angle and two phase flow; Ph. D., Department of Physical Chemistry, University of Bristol, (1968).