

ANÁLISIS DE LA DISPERSIÓN DE SOLUCIONES DE TENSIOACTIVOS

D. Cirigliano, M. Cachile^{*}, A. Calvo

Grupo de Medios Porosos - Facultad de Ingeniería - Universidad de Buenos Aires
Paseo Colón 850 - (1063) - Buenos Aires - Argentina
e-mail: mcachil@tron.fi.uba.ar

A-M. Cazabat

Laboratoire Physique de la Matière Condensée- Collège de France
11, Place Marcelin Berthelot (75005) - París - Francia

Se presenta el estudio de la dispersión de gotas de soluciones de tensioactivos no iónicos del tipo C_nE_m en etilen y dietilen glicol como solventes sobre sustratos sólidos hidrófilos. Los parámetros de estudio son la concentración de surfactante y la humedad relativa. Se encuentra que para humedades relativas (RH) menores al 30% las dispersiones son normales, es decir el radio de la gota es proporcional a $t^{1/10}$. Para humedades intermedias (> 40%) se observan inestabilidades en la línea de contacto, debidas a la aparición de efecto Marangoni. Se presenta un estudio sistemático de las inestabilidades y se propone una interpretación cualitativa de los fenómenos observados.

The spreading of non ionic C_nE_m surfactant solutions in ethylene and diethyleneglicol on hydrophilic surfaces is studied. The parameters are the surfactant concentration and the relative humidity (RH). We find a normal behavior of spreading, the drop's radius proportional to $t^{1/10}$, if the relative humidity is less than 30%. For intermediate humidities (> 40%) instabilities at the contact line are observed due to Marangoni effect. A systematic study of these instabilities is discussed and a semi-quantitative interpretation of the observed phenomena is proposed.

I. Introducción

La dispersión de soluciones de tensioactivos es de interés en muchas ramas de la industria (recubrimientos, aerosoles, pesticidas) así como desde el punto de vista de la ciencia básica y ha sido objeto de numerosos estudios experimentales⁽¹⁻³⁾ y teóricos⁽⁴⁻⁵⁾. En éstos, se ha encontrado que la adición de tensioactivo a un líquido puro agiliza su dispersión debido a la aparición de gradientes de tensión superficial. Se han reportado inestabilidades dendríticas de la línea de contacto^(1,6) y se ha asignado su origen a diversas causas. Garoff⁽⁷⁾, por ejemplo, interpreta el origen de las inestabilidades desde un punto de vista microscópico, donde la estructura de los tensioactivos juega un papel importante, mientras que Troian et al⁽⁸⁾ lo justifican desde un punto de vista hidrodinámico.

En este trabajo se pone de manifiesto la importancia de dos factores que, junto con el efecto Marangoni, rigen la dinámica de las dispersiones: a) la adsorción de los tensioactivos a las interfaces, controlada por la concentración y tipo de tensioactivo y b) la movilidad de los tensioactivos sobre los sustratos sólidos, regido por la humedad.

En este trabajo se presenta el estudio y caracterización de las inestabilidades que se desarrollan

durante la dispersión de soluciones con tensioactivos y se propone una descripción semi-cuantitativa que da cuenta del comportamiento del área total cubierta en función del tiempo.

II. Método Experimental

Los tensioactivos utilizados, $C_{12}E_4$ y $C_{12}E_{10}$ fueron provistos por Sigma y utilizados sin posterior purificación. El etilen y dietilen glicol son líquidos comerciales fabricados por Dorwil, con pureza >99%. La variación de la tensión superficial ($\gamma(C)$) de las soluciones utilizadas con la concentración fue medida con el método del anillo (figura 1). En lo que sigue se trabajará con la concentración relativa c^* (C/cmc) para poder comparar los diferentes sistemas estudiados.

Los sustratos utilizados, wafers de elipsometría de óxido de Si, son sometidos a un proceso de limpieza con UV-O₃⁽⁹⁾. Luego de esta limpieza, se procede a su *desactivación* con un flujo de O₂ saturado de agua, con el objeto de crear una capa de agua adsorbida de algunos Å de espesor medio.

Estudios anteriores⁽¹⁰⁾ muestran que a humedades por debajo del 80%, el agua adsorbida forma "islas" y por encima de este valor comienzan a interconectarse. El

* Autor a quien debe enviarse la correspondencia

espesor de esta capa es de $\approx 5\text{\AA}$ para humedades

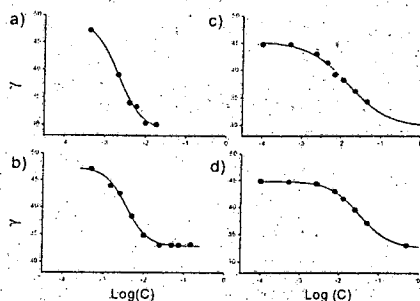


Figura 1: tensión superficial (en mNm^{-1}) en función del $\text{Log}(C)$ de las soluciones utilizadas: a) $C_{12}E_4$ y b) $C_{12}E_{10}$ en etilen glicol y c) $C_{12}E_4$ y d) $C_{12}E_{10}$ en di etilen glicol.

del 85%. Los sustratos son mantenidos en atmósfera controlada antes y durante su utilización, luego son lavados con agua ultrapura de $18.2\text{ M}\Omega\text{cm}$ obtenida con un equipo Millipore y secados para su reutilización.

El dispositivo experimental consta esencialmente de una cámara de vídeo CCD SONY de alta resolución con un sistema óptico Nikon que permite trabajar con aumentos del orden de 100:1. Las imágenes son enviadas a una PC que posee una tarjeta digitalizadora de vídeo en la que es posible adquirir hasta 15 imágenes por segundo sin pérdida de continuidad. Las imágenes obtenidas son tratadas y analizadas posteriormente con el PC-Image.

Para la realización de los experimentos los wafers son colocados dentro de una cámara de humedad controlada e iluminados verticalmente. Las gotas son depositadas por medio de un ansa hecha en el extremo de un alambre de diámetro $\approx 0.15\text{ mm}$, con lo que depositan gotas de menos de $1\ \mu\text{L}$ de volumen y con diámetro inicial menor que 1 mm .

III. Resultados

Zona de inestabilidad: En la figura 2 se muestran esquemáticamente los resultados encontrados para el sistema $C_{12}E_{10}$ -EG en función de c^* y de la humedad relativa⁽¹¹⁾.

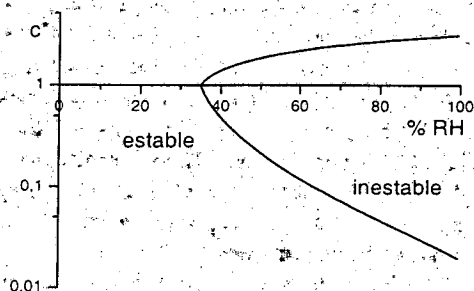


Figura 2: diagrama de la aparición de inestabilidades para el sistema $C_{12}E_{10}$ -EG.

Se observa una zona estable para toda concentración en humedades bajas ($< 30\%$) donde las dispersiones se

desarrollan en forma normal, $R(t) \propto t^{0.1}$ ⁽¹²⁾. Para $R_h > 30\%$ la aparición de inestabilidades depende de la concentración.

Las fotos 1 y 2 muestran gotas inestables obtenidas a $RH \approx 70\%$.

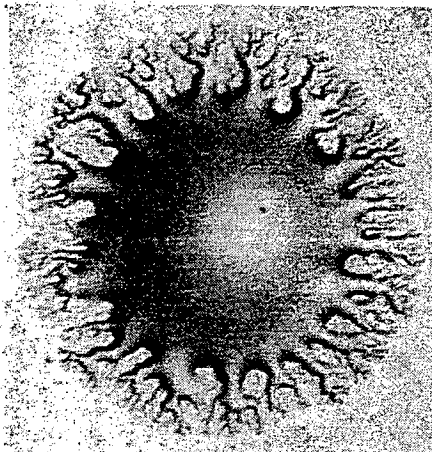


Foto 1: gota obtenida a humedad media (70%) $C_{12}E_4$ -EG de concentración relativa $c^* \approx 0.7$.

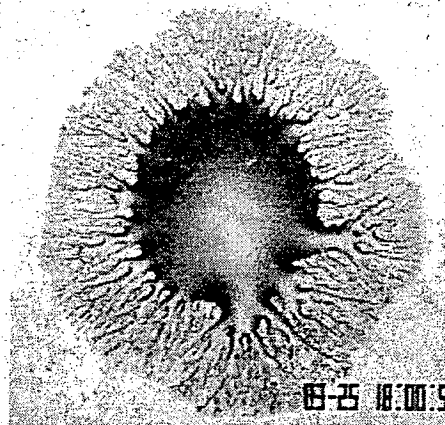


Foto 2: gota de $C_{12}E_4$ -EG de $c^* \approx 2$ obtenida a $RH \approx 70\%$.

Para esa misma humedad se encontró que las gotas son inestables en los intervalos de c^* mostrados en la tabla 1.

Intervalo de c^*	Tensioactivo	Solvente
0.1 - 2	$C_{12}E_{10}$	EG
0.01 - 0.16	$C_{12}E_{10}$	DiEG
0.1 - 4	$C_{12}E_4$	EG
0.06 - 2	$C_{12}E_4$	DiEG

TABLA 1

Sobre las gotas inestables se miden, en función del tiempo: R_i , radio del centro de la gota; R_d , longitud media de los dedos; d , ancho promedio de la base de los dedos y A , área total mojada.

Radios de la gota

En la figura 3 se muestran los resultados de los exponentes de R_d ajustados como funciones de potencia del tiempo ($R_d \propto t^\alpha$) en función de la concentración para los sistemas $C_{12}E_4$ -EG y $C_{12}E_{10}$ -EG. Se encontró que disminuyen al aumentar la concentración y la longitud de la cadena polar, lo que implica un crecimiento más lento a concentraciones mayores y para cadenas polares mayores.

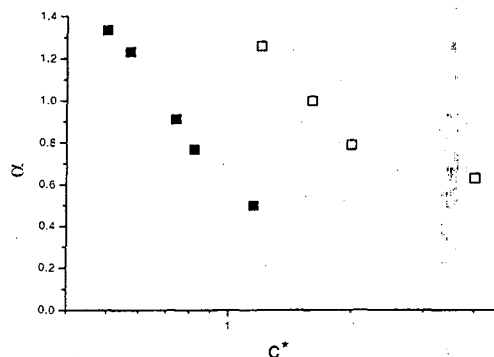


Figura 3: Valores de α de R_d en función de c^* ajustados como funciones de potencia del tiempo ($R_d \propto t^\alpha$) obtenidos para los sistemas $C_{12}E_4$ -EG (símbolos blancos) y $C_{12}E_{10}$ -EG (símbolos negros) para $RH \approx 70\%$.

En cuanto a la evolución de los radios internos (R_i) se encontró que se comportan como una función de potencia del tiempo con un exponente cercano a 0.2 para las dispersiones inestables del $C_{12}E_{10}$. Para el $C_{12}E_4$ este exponente es cercano a 1.

Ancho de los dedos y longitud de onda

Se midió el ancho de los dedos en función de la concentración, cerca de la base de los mismos. Esta medición se realiza cuando la longitud de los dedos es del orden de medio radio interno. Este criterio permite analizar el volumen incluido en ellos. Los resultados, expuestos en la figura 4 muestran que al aumentar la concentración, el ancho de los dedos disminuye monótonamente con la concentra-

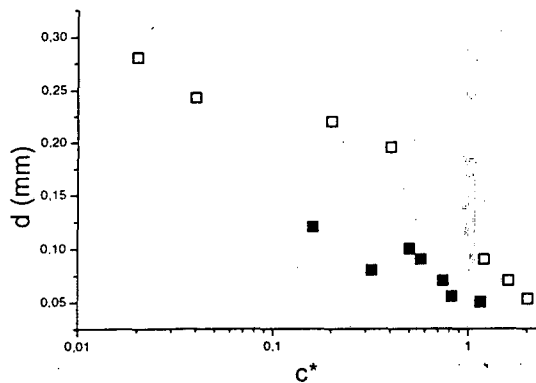


Figura 4: ancho de los dedos (d) en función de la concentración para los sistemas $C_{12}E_{10}$ -EG (símbolos negros) y $C_{12}E_4$ -EG (símbolos blancos).

ción siendo, además menor para el $C_{12}E_{10}$ que para el $C_{12}E_4$. Este hecho está probablemente relacionado con las características polares diferentes de ambos tensioactivos.

Otro parámetro importante es la "longitud de onda de la inestabilidad" definida como $\lambda = \pi R_i/n$ donde n es el número de dedos para un dado valor del radio interno R_i . Se tomó el mismo R_i para todas las gotas investigadas. En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos para los sistemas $C_{12}E_4$ -EG y $C_{12}E_{10}$ -EG. Mientras la longitud de onda para el $C_{12}E_4$ se mantiene aproximadamente constante con la concentración, la del $C_{12}E_{10}$ disminuye sensiblemente.

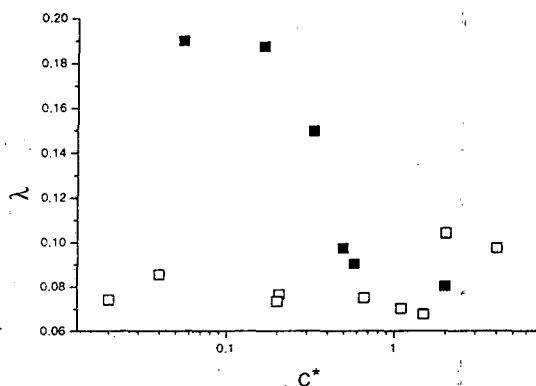


Figura 5: longitud de onda de las inestabilidades en función de la concentración para los dos sistemas $C_{12}E_4$ -EG (símbolos blancos) y $C_{12}E_{10}$ -EG (símbolos negros).

Area cubierta en función del tiempo:

Se encontró que para $RH \approx 70\%$ el área cubierta por las gotas se comporta linealmente con el tiempo (ver figura 6). El esparcimiento queda caracterizado por la pendiente del área en función del tiempo, m , que depende de la concentración. En la figura 7a se muestra un ejemplo de esta dependencia de m con c^* . Se observa que $m(c^*)$ es similar a la derivada $dy/d\text{Log}c^*$ (figura 7b) y que su máximo está desplazado hacia concentraciones mayores. Como aproximación en el caso estático (figura 1), las curvas de tensión superficial en función de la concentración fueron ajustadas con funciones de tipo Boltzman. Las pendientes $m(c^*)$ fueron ajustadas con funciones del tipo derivada de la función de Boltzman.

IV. Análisis de los resultados

Generación de $\nabla\gamma$ e inestabilidades

Para que aparezcan inestabilidades debe existir un gradiente de tensión superficial "saliente" en el borde macroscópico de la gota que, por efecto Marangoni

acelere la dispersión⁽⁷⁾. Como este $\nabla\gamma$ es producido por un gradiente de concentración de tensioactivo, se necesita que la concentración superficial (c_s) en el borde de la gota sea menor que en el centro. Lo más probable es que en las gotas inestables, el tensioactivo "faltante"

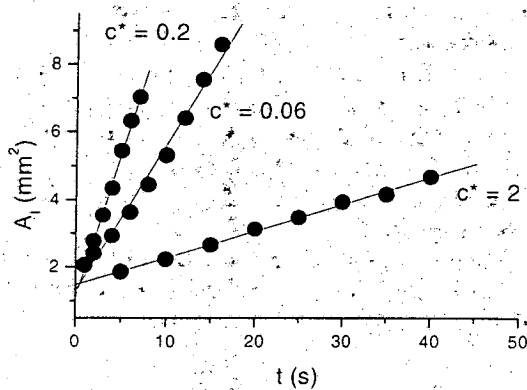


Figura 6: Área total en función del tiempo cubierta por gotas del sistema $C_{12}E_4$ -DiEG de $c^* \approx 2, 0.2$ y 0.06 .

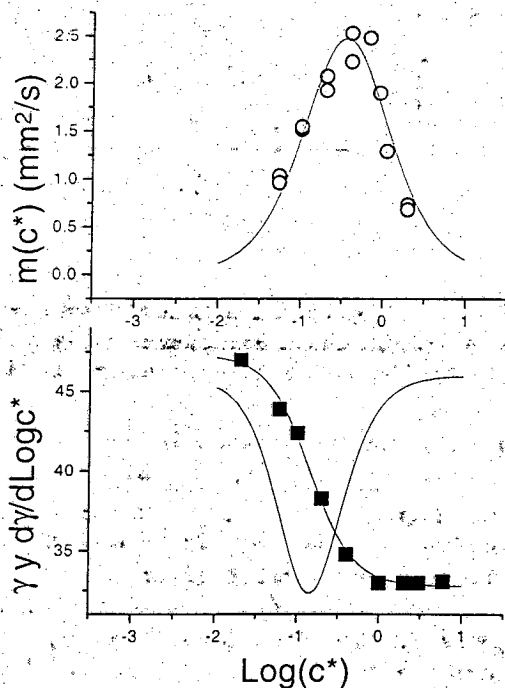


Figura 7: a) pendientes del área total en función del tiempo para el sistema $C_{12}E_{10}$ -EG a humedad $\approx 70\%$. b) Se muestra la curva de γ vs c^* y su derivada $d\gamma/d\text{Log}(c^*)$ por claridad.

en el borde haya podido desplazarse hacia el film precursor, generando de esta manera el $\nabla\gamma$ necesario. Mostramos que la responsable de la aparición de inestabilidades es la movilidad del tensioactivo sobre el sustrato sólido.

En primer lugar, trabajos anteriores^(11,13) mostraron que la movilidad de tensioactivos no iónicos puros y en solución sobre sustratos sólidos crece fuertemente con la humedad.

Además, según se muestra en el diagrama de fases de la figura 2, para una concentración c^* dada, las dispersiones son estables para bajas humedades e inestables para altas. Nuestra suposición acerca del efecto de la movilidad en la aparición de las inestabilidades es coherente con este resultado.

Un punto importante a resaltar es que el sustrato sólido está formado por el wafer más la capa de agua adsorbida. Es poco razonable pensar que la movilidad que discutimos sea debida a la movilidad de la capa de agua adsorbida (cuyo espesor del orden de los Å, es decir unas pocas capas moleculares) sino, más bien, a la movilidad del tensioactivo sobre dicha capa. Una manera indirecta de evidenciar este hecho es realizar una dispersión sobre un sustrato adecuadamente limpio pero con trazos de tinta no mojante. Si la movilidad es debida a la capa de agua, no debería apreciarse diferencia de desarrollo frente a los trazos de tinta, pues en este caso, la capa de agua se adelgazaría uniformemente alrededor de la gota, sin romper la simetría cilíndrica. Si, en cambio, la movilidad es debida a los tensioactivos sobre la capa de agua, debería observarse que frente a los trazos de tinta el desarrollo es más rápido pues el film precursor (invisible en las imágenes) al ser detenido por la tinta, se espesa, dando así una velocidad mayor. En la foto 3 se observa esta segunda posibilidad donde, evidentemente el desarrollo es más rápido frente a los trazos de tinta (manchas oscuras alrededor de la gota). El experimento fue realizado a alta humedad para amplificar el efecto de la movilidad.

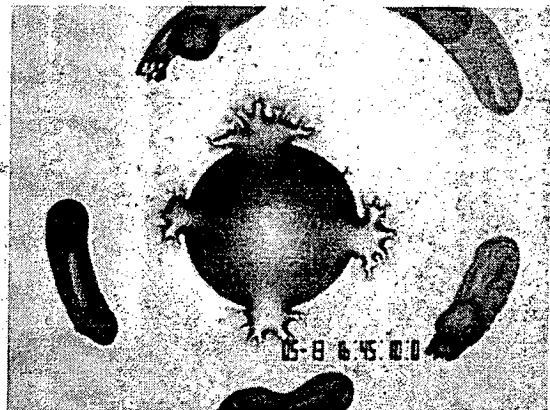


Foto 3: Gota $C_{12}E_4$ -DiEG de $c^* \approx 0.07$ en alta humedad incluyendo trazos de tinta no mojante

En cuanto a los exponentes vinculados al crecimiento de la longitud de los dedos y del ancho de los mismos, los resultados muestran que ambas cantidades decrecen con la concentración. Es razonable suponer que el crecimiento más lento de la longitud de los dedos sea una consecuencia del espesor menor de los mismos. Creemos que el decrecimiento del ancho es debido a la adsorción del tensioactivo al sólido, pues éste disminuye la energía superficial del sustrato. Resultados anteriores sobre la adsorción de tensioactivos como los utilizados en este trabajo^(9,10) parecen justificar nuestra hipótesis.

Aproximación semi cuantitativa

Discutiremos ahora la dependencia del área total mojada $A_t(t)$ con el tiempo y la concentración. Suponemos que el responsable de la dispersión es el gradiente de tensión superficial. Este gradiente proviene de un gradiente de concentraciones sobre la superficie libre:

$$\nabla\gamma = \frac{d\gamma}{dc_s} \nabla c_s \quad (2)$$

Si suponemos que ∇c_s es proporcional a c_s/R , pues la concentración en el borde macroscópico de la gota es mucho menor que la concentración en el centro de la gota, según se expuso en el punto anterior, $\nabla\gamma$ es proporcional a $d\gamma/d\text{Log}c_s$. En este caso se tiene que la velocidad en el borde de la gota es:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{e}{\eta} \nabla\gamma = \frac{e}{\eta} \frac{d\gamma}{dc_s} \nabla c_s \quad (3)$$

donde η es la viscosidad de la solución y e es el espesor, supuesto independiente de R a primer orden. Un gradiente de c_s proporcional a $1/R$ lleva inmediatamente a un comportamiento lineal del área total, ya que:

$$R \frac{dR}{dt} \approx \frac{d\gamma}{d\text{Log}c_s} \frac{e}{\eta} \quad (4)$$

con lo que:

$$A_t(t) \approx \frac{e}{\eta} \frac{d\gamma}{d\text{Log}c_s} t \quad (5)$$

y la pendiente resulta ser:

$$m(c^*) \approx \frac{e}{\eta} \frac{d\gamma}{d\text{Log}c_s} \quad (6)$$

El ajuste de las pendientes $m(c^*)$ es aceptable (fig. 7), aunque hay una deriva hacia concentraciones mayores. Esto se debe a que la concentración superficial c_s no está en equilibrio con la concentración en volumen c , siendo $c_s < c$ junto con el hecho de que $\gamma(c)$ fue obtenida en el equilibrio. Al graficar los resultados de $m(c^*)$ en función de c^* , aparece un corrimiento hacia concentraciones mayores.

Tomando el máximo de $m(c^*)$ como:

$$m(c^*) = \frac{dA_t(t)}{dt} = B \frac{d\gamma}{d\text{Log}c^*} = B \frac{d\gamma}{d\text{Log}c} \quad (7)$$

y haciendo el cociente de los valores de B obtenidos para el mismo tensioactivo y diferente solvente, se encuentran valores aceptablemente cercanos (1.5 para el $C_{12}E_{10}$ y 1.7 para el $C_{12}E_4$) al cociente de viscosidades del EG y del Di EG (16 y 30 mPa.s con cociente 1.8). Podemos decir que la viscosidad interviene según lo predice la ecuación 6.

Análisis del volumen contenido en los dedos

Experimentalmente se observa que los centros de las gotas se vacían más rápidamente para concentraciones pequeñas, fenómeno, directamente relacionado con el volumen incluido en los dedos. Marmur⁽¹⁾ encontró que, con buena aproximación, el volumen y el área cumplen con $V \approx A^{3/2}$. El dedo tendrá

la mayor parte de volumen de fluido donde es más ancho pero no tendrá la mayor parte del área.

El volumen contenido en los dedos es:

$$V_d \approx n(dR_d)^{3/2} \quad (8)$$

donde $n \approx \lambda^{-1}$ es la cantidad de dedos y R_d es su longitud. Conocemos cómo varían d y λ con c^* , lo que permite encontrar la variación de V_d en función de c^* para R_d similares. De la figura 4, d varía como $d \approx c^{*-0.9}$ para concentraciones cercanas al cmc para ambos tensioactivos. λ varía como $\lambda \approx c^{*-0.3}$ para el $C_{12}E_{10}$ y es aproximadamente constante para el $C_{12}E_4$, según se muestra en la figura 5. De esta manera, el volumen contenido en los dedos es:

$$V_d \approx c^{*-1} \text{ para el } C_{12}E_{10}$$

$$V_d \approx c^{*-1.3} \text{ para el } C_{12}E_4$$

coherente con lo observado.

V Conclusiones

Uno de los resultados importantes del trabajo es que, si bien el agregado de tensioactivos agiliza la dispersión, es conveniente trabajar con concentraciones intermedias para obtener mejores resultados. Esto es debido a que, para altas concentraciones la adsorción interviene negativamente y para concentraciones pequeñas el efecto del tensioactivo es despreciable.

Se ha comprendido que el fenómeno estudiado no es solo producto de un efecto hidrodinámico, sino que es una delicada interrelación entre los gradientes de tensión superficial, la movilidad del tensioactivo y su adsorción al sustrato sólido.

A pesar de lo crudo de la aproximación semi-cuantitativa, las predicciones de (6) concuerdan aceptablemente con los resultados obtenidos, mostrando que el principal responsable de la dinámica de la dispersión de los sistemas estudiados es el efecto Marangoni.

Referencias

1. Marmur, A., M. Lelah; Chem. Eng. Comm., **13**, 133 (1981).
2. Princen H., A. M. Cazabat, M. Cohen Stuart, F. Heslot, S. Nicolet; J. Coll. Int. Sci., **126**, 84 (1988).
3. Stoebe, T., Z. Lin, R. Hill, M. Ward, H. Davis, Langmuir, **13**, 7282 (1997).
4. Borgas, M., J. Grotberg; J. Fluid Mech., **193**, 151 (1988).
5. Graver, P., J. Grotberg; J. Fluid Mech., **213**, 127 (1990).
6. Troian, S., X. Wu, S. Safran; Phys. Rev. Lett., **62**, 1496 (1989).
7. Franck, B., S. Garoff; Langmuir, **11**, 87 (1995).
8. Troian, S., E. Herbolzheimer, S. Safran; Phys. Rev. Lett., **65**, 333 (1990).
9. Vig, J. J. Vacuum Tech. A, **3**, 1027 (1985).
10. Tiberg, F., A.M. Cazabat, Langmuir, **10**, 2301 (1994).
11. Cachile, M., A.M. Cazabat, enviada a Langmuir (1998).
12. de Gennes, P.G., Rev. Mod Phys, **57**, 827 (1985)
13. Villette-Asnacios, S. Etude Ellipsometrique de films minces de mouillage (Effets de l'hygrométrie et de la

température) Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1996). 15. Brinck, J., B. Jönson, F. Tiberg; Langmuir, 14, 1058 (1998).

14. Tiberg, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 531 (1996).