



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

**“ESTUDIOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL EN SISTEMAS
AGUA-SURFACTANTE-ACEITE
UTILIZANDO LA TÉCNICA DE GOTA PENDIENTE”**

TESIS

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Mecánica

Presenta:

ING. ALDO HERNÁN CORTÉS ESTRADA

ASESORES DE TESIS:

DRA. LAURA ALICIA IBARRA BRACAMONTES

Doctorado en Ciencias (Física)

DRA. ALICIA AGUILAR CORONA

Doctorado en Ingeniería

MORELIA MICH., AGOSTO 2013



DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a mi familia que con su apoyo y amor me han ayudado a cumplir todas las metas que me he propuesto a través de mi vida.

En especial a mis padres Hernán y Guadalupe por el apoyo y felicidad que me han brindado en todos estos años de esfuerzo y trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por las facilidades que me brindo al realizar mis estudios de Licenciatura y Maestría.

A la Facultad de Físico Matemáticas, por brindarme el espacio en el laboratorio de Física Moderna en el cual se montó el equipo para realizar la experimentación.

Agradezco muy especialmente a la Dra. Laura Alicia Ibarra Bracamontes por su dirección, apoyo e interés al presente trabajo.

A la Dra. Alicia Aguilar Corona por su trabajo como coasesora y la minuciosa atención que le prestó a este trabajo.

Al Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa por sus valiosos comentarios sobre este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio de Físico-química por su apoyo, comentarios y sugerencias, especialmente al M.C. Jesús Vargas por su apoyo en las actividades realizadas en el laboratorio de la Facultad de Ciencias de Físico-Matemáticas.



RESUMEN

El estudio de las propiedades físicas tales como la tensión superficial e interfacial son factores importantes en la formación y estabilidad de sistemas de fluidos tales como las emulsiones y en el modelado de estos sistemas. En el presente trabajo se muestran los resultados experimentales de las mediciones de tensión superficial e interfacial en sistemas agua y/o aceite con presencia de surfactantes, utilizando la técnica de gota pendiente. Se utilizó agua desionizada y los alcanos de cadena lineal hexano, dodecano y hexadecano. Los surfactantes empleados fueron Dodecil sulfato de sodio (SDS) y Monooleato de sorbitan (SPAN 80), los cuales son surfactantes de tipo hidrofílico y lipofílico respectivamente. Los resultados muestran la dependencia de la tensión superficial e interfacial con respecto a la variación en la concentración de surfactante, los resultados se obtuvieron variando la temperatura en un rango de 20 a 80 °C.

ABSTRACT

The study of the physical properties such as surface tension and interfacial tension are important factors in the formation and stability of fluid systems such as emulsions and to modeling such systems. The present work shows the experimental results for surface tension and interfacial tension measurements in water and/or oils systems in the presence of surfactants, using the pendant drop technique. Deionized water and straight chain alkanes such as hexane, dodecane and hexadecane were used. The surfactants employed were sodium dodecyl sulphate (SDS) and sorbitan monooleate (SPAN 80), which are hydrophilic and lipophilic surfactants respectively. Some results show the dependence of surface tension or interfacial tension with respect to the surfactant concentration, results were obtained by varying the temperature in a range from 20 to 80 °C.



INDICE

DEDICATORIA.....	1
AGRADECIMIENTOS.....	1
RESUMEN.....	2
ABSTRACT.....	2
GLOSARIO.....	5
LISTA DE SÍMBOLOS Y/ O NOMENCLATURA	7
INTRODUCCIÓN	9
JUSTIFICACIÓN.....	11
OBJETIVO GENERAL	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
HIPÓTESIS.....	15
CAPÍTULO 1.....	16
MARCO TEÓRICO	16
1.1 CONCEPTOS GENERALES	16
1.1.1 INTERFASE.....	16
1.1.2 TENSIÓN SUPERFICIAL	17
1.1.3 TENSIÓN INTERFACIAL.....	18
1.1.4 ADHESIÓN Y COHESIÓN	19
1.1.5 EMULSIONES	20
1.1.6 INESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES.....	22
1.1.7 SURFACTANTES.....	24
1.1.8 DESCRIPCIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES POR SU CARGA	25
1.1.9. ADSORCIÓN DE SURFACTANTES	28
1.1.10 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA.....	29
1.1.11 MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (c.m.c.).....	30
1.2 TÉCNICAS PARA MEDIR LA TENSIÓN SUPERFICIAL.....	33
CAPÍTULO 2	43
ANTECEDENTES.....	43
2.1 TENSIÓN SUPERFICIAL.....	43
2.2 TENSIÓN INTERFACIAL.....	48
CAPÍTULO 3.....	55



EQUIPO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS DE MEDICIÓN.....	55
3.1 INTRODUCCIÓN.....	55
3.2 ECUACIÓN DE YOUNG-LAPLACE.....	57
3.2.1 ECUACIÓN DE YOUNG-LAPLACE CON GRAVEDAD	59
3.3 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE LA GOTA PENDIENTE.....	61
3.4 SISTEMAS ANALIZADOS.....	63
3.5 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.....	64
3.6 PROCEDIMIENTO PARA LAS MEDICIONES DE TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL	66
3.7 MANEJO DEL SOFTWARE	72
3.8 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	87
CAPÍTULO 4.....	90
RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	90
4.1 PRUEBAS PRELIMINARES.....	90
4.2 RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL	99
4.2.1 TENSIÓN SUPERFICIAL EN ACEITE CON DIFERENTES TEMPERATURAS.	99
4.2.2 TENSIÓN SUPERFICIAL EN ACEITE AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE.....	101
4.3 RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL	106
4.3.1 TENSIÓN INTERFACIAL A DIFERENTES TIEMPOS DE TERMALIZACIÓN.....	107
4.3.2 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE-AGUA VARIANDO LA TEMPERATURA.....	110
4.3.3 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE-AGUA VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE HIDROFÍLICO.....	112
4.3.4 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE-AGUA VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE LIPOFÍLICO.....	114
4.3.5 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE/AGUA VARIANDO LA TEMPERATURA A UNA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE LIPOFÍLICO.....	117
4.3.6 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE-AGUA UTILIZANDO LOS DOS TIPOS DE SURFACTANTE.....	123
CONCLUSIONES	128
PERSPECTIVAS.....	129
PARTICIPACION EN EVENTOS ACADÉMICOS.....	130
BIBLIOGRAFÍA.....	134



GLOSARIO

CAPILARIDAD: La capilaridad es una propiedad de los líquidos que depende de su tensión superficial y de las fuerzas de adhesión que le confiere la capacidad de subir o bajar por un tubo capilar.

EMULGENTE o EMULSIFICANTE: Se denomina así a los aditivos alimentarios encargados de facilitar el proceso de emulsión de los ingredientes.

FASE: En Termodinámica y Química, se denomina fase a cada una de las partes macroscópicas que poseen una composición química y propiedades físicas homogéneas que forman un sistema.

HIDROFÍLICO: es el comportamiento de toda molécula que tiene afinidad por el agua. En una disolución o coloide, las partículas hidrofílicas tienden a acercarse y mantener contacto con el agua.

INMISCIBLE: Que no se puede mezclar; dicho de una sustancia, que no se disuelve, que queda en fases separadas o formando una suspensión.

LIPOFÍLICO: Son los compuestos que presentan afinidad por las sustancias grasas y que pueden disolverse en las mismas.

MEZCLA: En Química, una mezcla es un sistema material formado por dos o más sustancias puras no combinadas químicamente. En una mezcla no ocurre una reacción química y cada uno de sus componentes mantiene su identidad y propiedades químicas.

SURFACTANTE o TENSOACTIVO: Son moléculas que poseen dos grupos funcionales, uno de ellos lipofílico o afín a los lípidos, y el otro hidrofílico o afín al agua y actúan reduciendo la tensión superficial en una solución.

VISCOSIDAD: La viscosidad es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. Un fluido que no tiene viscosidad se llama fluido ideal, en realidad todos los fluidos conocidos presentan algo de viscosidad.



NUJOL: Aceite mineral altamente refinado que consiste en una mezcla de varios hidrocarburos saturados de cadena lineal (alrededor de C_{25}).

EMULSIÓN: Es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de glóbulos o gotas pequeñas.

CREMADO: Movimiento de flotación de las gotas que tienen una densidad menor que el medio que las rodea.

SEDIMENTACIÓN: Es el fenómeno en el cual las gotas tienden a irse al fondo del medio continuo en el que se encuentran.

FLOCULACIÓN: Es la unión de las gotas, esto sucede cuando la energía cinética liberada por las colisiones llevando a las gotas a través de una barrera de fuerzas repulsivas y a una región de fuerzas de atracción, provocando que las gotas comiencen a unirse unas con otras sin fusionarse.

COALESCENCIA: Esto significa que cuando dos gotas chocan, pierden su identidad y forman una nueva gota de mayor tamaño.

ENGROSAMIENTO DE GOTAS (OSTWALD RIPENING): Se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen.



LISTA DE SÍMBOLOS Y/ O NOMENCLATURA

σ	Tensión Superficial
γ	Tensión Interfacial
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
μL	Microlitros
nm	Nanometros
μm	Micrometros
o/w	Aceite disperso en agua
w/o	Agua disperso en aceite
w/o/w	Agua disperso en una fase de aceite que a su vez está disperso en otra fase de agua
o/w/o	Aceite disperso en una fase de agua que a su vez está disperso en otra fase de aceite
SDS	Dodecil Sulfato de Sodio
Span 80	Sorbitan de Monooleato
CMC	Concentración Micelar Crítica
F	Fuerza
Θ	Angulo de contacto entre dos diferentes fases
L	Longitud
e	Espesor
f	Empuje (dinas)
r	Radio
β	Factor de Corrección
ΔP	Diferencia de Presiones
ρ	Densidad



g	Gravedad
h	Altura
ω	Velocidad Angular
V	Volumen
α	Coefficiente de corrección
D	Diámetro mayor
d	Diámetro menor
1/H	Factor de forma
B	Constante empírica
S	División entre el diámetro menor y el diámetro mayor
l_0	Longitud de Capilaridad
R_0	Radio de Curvatura de una gota
ds	Diferencial de superficie
μ	Viscosidad
m	Masa
PM	Peso molecular
C	Concentración a medir
%w/w	Fracción de peso en porcentaje
gr	Gramos
W_{Span80}	Peso del Span80
$W_{\text{Hexadecano}}$	Peso del Hexadecano
mN/m	Mili-Newton sobre metro
min	Minutos
T	Temperatura



INTRODUCCIÓN

Son muchos los fenómenos que suceden en la naturaleza en los que se manifiesta la capilaridad y en particular, la tensión superficial. El hecho de que determinados insectos puedan desplazarse sobre el agua, la curvatura de las gotas de lluvia, o que las gotas de aceite en agua se fusionan cuando entran en contacto para formar gotas de mayor tamaño, son manifestaciones de la tensión interfacial y las propiedades de las emulsiones [1].

En el presente trabajo se realiza el estudio de las interfases que se presentan durante la formación de una emulsión. El método empleado en esta tesis permite medir la tensión interfacial durante la formación de una gota de un fluido dentro de otro, los cuales son inmiscibles, y al agregar los surfactantes como tercer elemento en la investigación, el sistema se convierte en una emulsión simple. Esto es, al inyectar uno de los fluidos en la fase continua estamos modelando la formación de una emulsión, definiciones que más adelante se describirán y explicarán más a detalle.

En la tecnología de las emulsiones uno de los factores más importantes que ha de considerarse es su estabilidad, dado que la percepción del consumidor acerca de la calidad del producto está influenciada por su apariencia.

Existe una serie de mecanismos a través de los cuales se produce el proceso de desestabilización en emulsiones tales como la coalescencia, la floculación, el cremado o sedimentación. En la mayoría de estos procesos se da una variación en el tamaño de partícula o gota. Por esta razón la caracterización y el control de estos mecanismos son claves a la hora de lograr la estabilidad de las emulsiones en los procesos tecnológicos.

Generalmente las emulsiones contienen agentes emulgentes o tenso-activos para estabilizar las dos fases inmiscibles. Sin la presencia de estos emulgentes, las dos fases se separan inmediatamente.



Para que un surfactante o tensoactivo sea efectivo debe ser surfactivo, es decir, que tenga la capacidad de bajar la tensión interfacial entre las dos fases, tanto substancialmente como rápidamente cuando está presente a las concentraciones típicamente utilizadas en el proceso de emulsificación. Cuanto más baja sea la tensión interfacial mayor será el grado de ruptura de las gotas durante la agitación. Esto es el efecto primario de la adsorción molecular es reducir la tensión en la interfase para obtener una emulsión más estable [2].

La presente tesis está estructurada en 4 capítulos en los cuales:

El primer capítulo contiene los conceptos de los principales elementos que intervienen en esta investigación, como emulsiones, tensión superficial e interfacial, etc.

El segundo capítulo es una recopilación de la información concerniente a varios artículos que se han investigado y que forman parte de los antecedentes.

En el tercer capítulo se describe el equipo y la metodología experimental que se utilizó para la realización de este trabajo.

El cuarto capítulo, son los resultados obtenidos de todo el trabajo de investigación realizado.

Finalmente se presentan las conclusiones y trabajo futuro de la presente tesis.



JUSTIFICACIÓN

La exigencia en la industria es cada día mayor en lo que a gestión de calidad se refiere, lo que requiere mayor calidad en la calibración, verificación y ajuste de los equipos, dicha calidad depende de las diferentes magnitudes y por ende de las propiedades físicas de sus materiales.

La determinación de las propiedades físicas de los líquidos (densidad, viscosidad, compresibilidad, tensión superficial) juegan un papel importante en diferentes aplicaciones Industriales.

Hasta la fecha la profundidad en los estudios de las diferentes propiedades físicas de los líquidos no ha sido equitativa, de ellas las que menor enfoque de estudio han presentado son la tensión superficial (TS) y la compresibilidad.

La Tensión Superficial depende de diferentes variables, la naturaleza del líquido (composición, estructura molecular), temperatura, fuerzas intermoleculares (adherencia, cohesión, etc.), la fuerza de gravedad, entre otras.

La Tensión Superficial resulta ser una magnitud fundamental para entender fenómenos como la capilaridad, solubilización de fluidos inmiscibles, así como para caracterizar los efectos de compuestos surfactantes.

De igual forma, influye en diversas aplicaciones (medicina, procesos biológicos, soldadura aeroespacial, automotriz, etc.), por lo que conocer el valor de dicha propiedad es muy importante para muchas aplicaciones.

Las emulsiones son sistemas que actualmente la industria utiliza en diferentes procesos para la elaboración de productos que se utilizan comúnmente. Las emulsiones se utilizan en varios sectores, uno de ellos es el sector de los cosméticos, como en cremas hidratantes y protectoras para los rayos UV,



pintalabios, este tipo de productos son emulsiones de fases aceitosas dispersas en agua. Las emulsiones también están presentes en muchos productos alimenticios (helados, mantequilla), en productos agroquímicos como los insecticidas y pesticidas. En el sector farmacéutico, las emulsiones pueden servir para encapsular los fármacos activos y después liberarlos cuando se encuentran en el torrente sanguíneo [1].

Por otra parte las emulsiones también se pueden encontrar en la naturaleza. Por ejemplo en el caso de la explotación del petróleo, desde los inicios la industria petrolera se ha tenido que enfrentar a la producción conjunta de agua y crudo que ocasiona la formación de emulsiones no deseadas, y por lo cual ha sido necesario romper estas emulsiones para lograr remover el agua del crudo, esto ha sido posible gracias al estudio de las emulsiones y la tensión interfacial existente entre los líquidos inmiscibles [2].

Es difícil comprender la importancia de las emulsiones en relación a los diferentes productos, y es necesario conocer los procesos técnicos que los componen para poder mejorarlos.

Por las razones anteriormente expuestas, ha surgido el interés del estudio de la tensión interfacial empleando agua y algunos aceites utilizados en las industrias, así como algunos surfactantes o tensoactivos como el Span 80 y el SDS que son ampliamente utilizados a nivel industrial. Para cualquier industria, uno de los parámetros más importantes para la caracterización de alguna emulsión es su tensión interfacial. La cual es afectada por diferentes condiciones, por ejemplo de concentración y temperatura a utilizarse en la preparación de la emulsión de interés. Al conocer los resultados obtenidos en diferentes sistemas, la industria podrá determinar cuáles elementos son los más convenientes o bajo qué condiciones de trabajo son las más óptimas para alcanzar sus objetivos, lo cual se relaciona directamente en un ahorro económico y de tiempo, en beneficio para los procesos de producción en las industrias.



Como ya se mencionó en el planteamiento del problema, hemos visto que existe discrepancia en estudios hechos de la tensión interfacial. Los resultados que se han obtenido, difieren para diferentes sistemas y condiciones de trabajo, ya sea en cuestiones de temperatura, concentraciones de surfactante, o incluso en diferentes fases utilizadas para las emulsiones.

Actualmente sólo se cuenta con valores aproximados de tablas para el valor de la tensión superficial para ciertas sustancias, por esto es importante el conocimiento del comportamiento de dicha propiedad, para ofrecer el servicio de la determinación de la TS a la industria.

Por lo cual se pretende con este trabajo de investigación, aportar un banco de datos experimental para un mejor entendimiento del comportamiento de las emulsiones simples y múltiples que dichos resultados puedan ser utilizados como referencia para la misma industria o en trabajos posteriores de investigación de tensión interfacial para las fases aquí empleadas, en los rangos de concentración y temperatura estudiados.



OBJETIVO GENERAL

Determinar la tensión interfacial en sistemas de emulsión simple tipo agua-aceite (W/O) para diferentes concentraciones de surfactantes comerciales, a diferentes temperaturas y viscosidades de la fase orgánica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la Tensión Interfacial en una Emulsión Simple al variar la concentración de Surfactantes SDS (Dodecil Sulfato de Sodio) y Span 80(Monooleato de Sorbitan).
- Determinar la dependencia de la Tensión Interfacial con la Temperatura, en el rango de 20° a 80° C.



HIPÓTESIS

Mediante la técnica de gota pendiente se pueden realizar mediciones de tensión superficial e interfacial para soluciones puras. Es posible que mediante esta misma técnica se puedan realizar mediciones confiables en sistemas de dos fases fluidas inmiscibles en presencia de surfactantes, dentro de un rango de concentraciones aceptables, y determinar su dependencia con factores de concentración y temperatura para los sistemas de interés.



CAPÍTULO 1.

MARCO TEÓRICO

1.1 CONCEPTOS GENERALES

1.1.1 INTERFASE

En termodinámica se define como fase una región del espacio con propiedades intensivas constantes. Si tenemos dos fases en contacto, deben diferenciarse en algunas de estas propiedades y por lo tanto debe existir una zona de transición donde las propiedades cambien desde su valor en una fase hasta el valor que adquieren en otra como se muestra en la figura 1.1.[3]

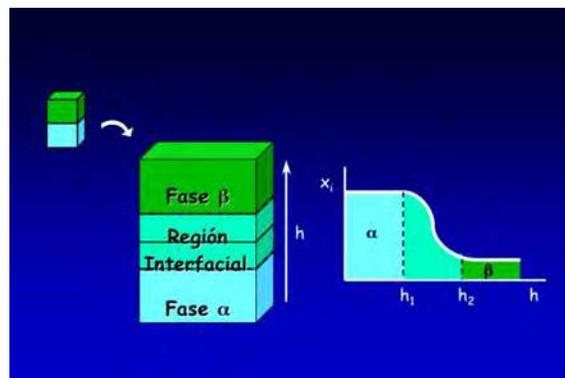


Figura 1.1. Interfase de dos líquidos inmiscibles. [3]

¿Qué ocurre desde el punto de vista molecular?, todas las moléculas comprendidas por debajo del plano h_1 tienen un mismo entorno y forman parte exclusivamente de la fase α . Del mismo modo, las moléculas situadas por encima del plano h_2 tienen un mismo entorno y forman la fase β . Sin embargo, las moléculas situadas en la región h_1-h_2 tienen un entorno molecular distinto al de las moléculas



que están en el interior de cada fase. En el caso de que las fases en contacto sean un líquido y su vapor, la densidad que rodea a las moléculas de la interfase no sería ni tan alta como en el interior de la fase líquida ni tan baja como en la fase gaseosa.

En la mayoría de sistemas la fracción de moléculas en la región interfacial es muy pequeña y la influencia sobre las propiedades del sistema es despreciable. Normalmente el espesor de la región interfacial se limita a unos pocos diámetros moleculares (normalmente de 3 a 4 capas de moléculas) e implica por tanto a una proporción pequeña de moléculas del sistema. [3]

1.1.2 TENSION SUPERFICIAL

En física se denomina tensión superficial de un líquido a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área. Esta definición implica que el líquido tiene una resistencia para aumentar su superficie. Es una propiedad que sólo poseen los líquidos, al ser los únicos que poseen una superficie libre. Es una fuerza de tensión distribuida a lo largo de la superficie de un líquido.

La tensión superficial (una manifestación de las fuerzas intermoleculares en los líquidos), junto a las fuerzas que se dan entre los líquidos y las superficies sólidas que entran en contacto con ellos, da lugar a la capilaridad. Fuerza que actúa tangencialmente por unidad de longitud en el borde de una superficie libre de un líquido en equilibrio y que tiende a contraer dicha superficie.

A nivel microscópico, la tensión superficial se debe a que las fuerzas que afectan a cada molécula son diferentes en el interior del líquido y en la superficie. Así, en el seno de un líquido cada molécula está sometida a fuerzas de atracción que en promedio se anulan, lo que ocasiona que la molécula tenga una energía bastante baja. Sin embargo, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido. [3]



Si en el exterior del líquido se tiene un gas, existirá una mínima fuerza atractiva hacia el exterior, aunque en la realidad esta fuerza es despreciable debido a la gran diferencia de densidades entre el líquido y el gas.

Podemos decir también que una molécula en contacto con su vecina está en un estado menor de energía que si no estuviera en contacto con dicha vecina. Las moléculas interiores tienen todas las moléculas vecinas que podrían tener, pero las partículas del contorno tienen menos partículas vecinas que las interiores y por eso tienen un estado más alto de energía.

Para el líquido, el disminuir su estado energético, es minimizar el número de partículas en su superficie. Energéticamente, las moléculas situadas en la superficie tienen una mayor energía promedio que las situadas en el interior, por lo tanto la tendencia del sistema será disminuir la energía total, y ello se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie, de ahí la reducción de área hasta el mínimo posible [3].

1.1.3 TENSIÓN INTERFACIAL

La tensión interfacial es la fuerza que se requiere para romper la superficie de contacto entre dos líquidos inmiscibles. Este parámetro es de interés en la emulsificación en virtud de que cuanto menor es la tensión interfacial entre las dos fases de una emulsión, tanto más fácil es la emulsificación [4].

A continuación se muestra la figura 1.2-a un ejemplo cotidiano de lo que es la tensión superficial y como debido a esta propiedad un insecto puede caminar sobre el agua y en 10-b se muestra un ejemplo de la interfase que se tiene en dos líquidos diferentes.

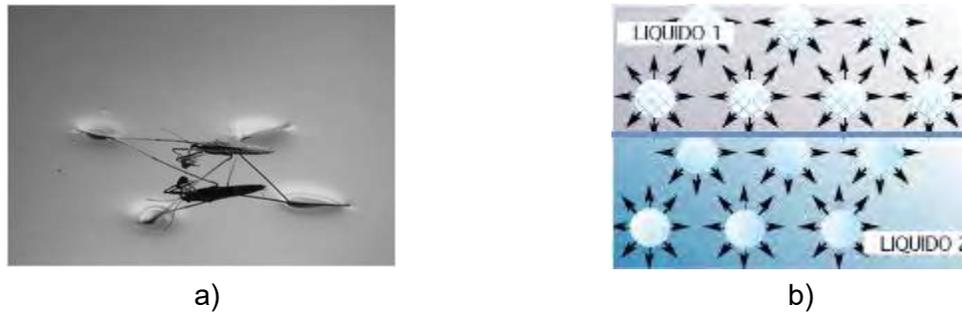


Figura 1.2. a) Tensión superficial del agua [4], b) Interfase entre dos líquidos

1.1.4 ADHESIÓN Y COHESIÓN

Las fuerzas intermoleculares que enlazan moléculas similares entre sí, tal como los puentes de hidrógeno son llamados fuerzas cohesivas y las fuerzas intermoleculares que enlazan una sustancia a una superficie se llaman fuerzas adhesivas. El agua colocada en un capilar se adhiere a este, debido a que las fuerzas adhesivas entre el agua y las paredes del capilar son más grandes que las fuerzas cohesivas entre las moléculas de agua. La capilaridad, es el fenómeno al cual se debe, parcialmente, el ascenso de la savia desde las raíces hasta las hojas.

Cuando se coloca el agua en un capilar, el agua se eleva dentro del tubo. La capilaridad es el ascenso del líquido en tubos muy delgados. Las fuerzas adhesivas 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 por consiguiente impulsa el ascenso del líquido. La cohesión, la adhesión y la tensión superficial causan la capilaridad (movimiento de agua hacia arriba de un capilar). La distancia del movimiento a través del capilar, se debe a la atracción que ejerce la periferia de la superficie polar del capilar (adhesión) sobre el agua y a la tensión superficial del agua, que tiende a minimizar el área superficial. La adhesión y la tensión superficial, ejercen tensión sobre las moléculas de agua, justamente bajo la superficie y causan su movimiento hacia la parte alta del tubo, hasta equilibrar la fuerza de adhesión con el peso de la columna de agua. En tubos más pequeños la capilaridad se eleva más alta como se observa en la figura 1.3. [3]

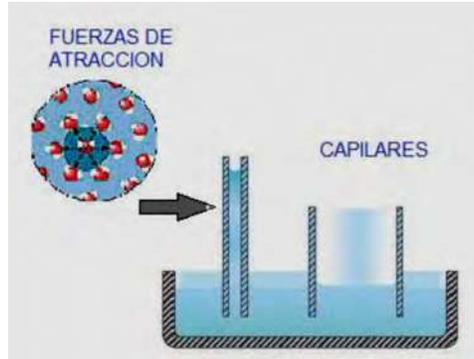


Figura 1.3. Ascenso capilar del agua en tubos de diferente diámetro. [3]

1.1.5 EMULSIONES

La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de glóbulos o gotas pequeñas. Son inestables, y si se les permite reposar por algún tiempo, las partículas de la fase dispersa tienden a asociarse para constituir una capa que puede precipitarse o migrar a la superficie, dependiendo de la diferencia de densidades entre las fases. [5]

La figura 1.4 muestra una emulsión convencional:

Macro emulsiones > 400 nm (0.4 μm)

Micro emulsiones 100–400 nm (0.1–0.4 μm).

Nano Emulsiones < 100 nm (0.1 μm)

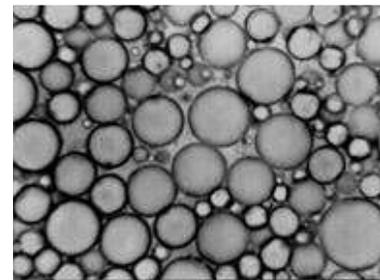


Figura 1.4 Tamaño de gota

Las emulsiones también se clasifican en emulsiones simples y múltiples esto de acuerdo a las fases involucradas en su formación



EMULSIONES SIMPLES

Directa o de aceite en agua (figura 1.5-a), tienen el aceite como fase dispersa en el agua, que es la fase continua. En la literatura generalmente se identifican como *O/W*.

Algunos ejemplos son las emulsiones bituminosas, algunos tipos de pinturas, y muchos productos alimentarios como la mayonesa y productos fitosanitarios.

Inversa o de agua en aceite (figura 1.5-b). En este tipo de emulsión el agua está dispersa en aceite, que es la fase continua. En la literatura generalmente se identifican como *W/O*.

Como ejemplos pueden citarse las mantequillas, fluidos hidráulicos y la mayoría de las cremas cosméticas.

La figura 1.5 muestra las emulsiones simples mencionadas anteriormente, en ella se representa la parte negra como el agua y la parte gris es el aceite.

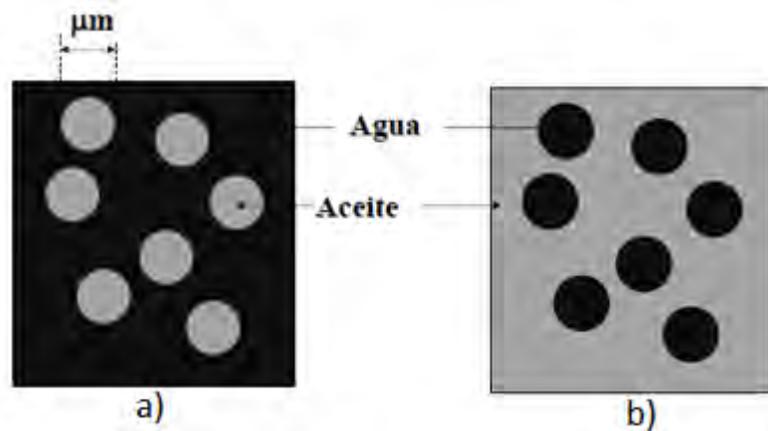


Figura 1.5. a) Agua en aceite y b) Aceite en agua

Las Emulsiones Múltiples son aquellas que presentan una emulsión dentro de otra, es decir que tenemos agua (W) en aceite (O) y que a su vez este aceite se encuentra dentro de una fase de agua. Estas emulsiones pueden ser del tipo *W/O/W* o *O/W/O* [5].



Las emulsiones múltiples son utilizadas básicamente en farmacia, al permitir obtener una liberación retardada de los medicamentos.

La figura 1.6 nos muestra la composición de una emulsión múltiple, ya sea W/O/W o O/W/O.

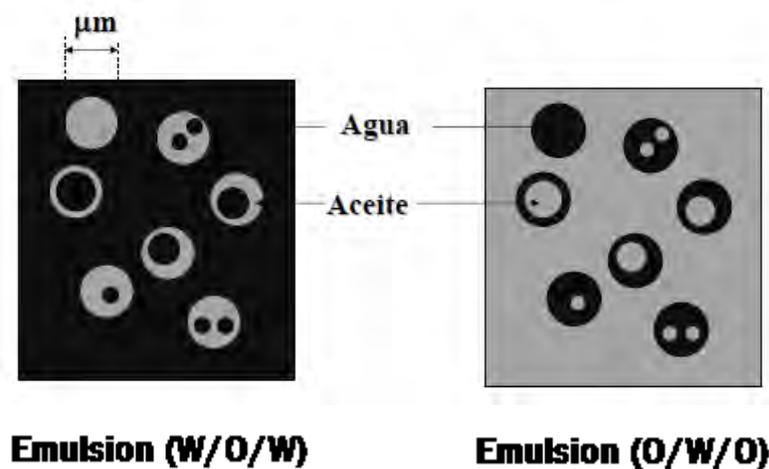


Figura 1.6 Emulsiones Múltiples

1.1.6 INESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

Existen diferentes mecanismos que originan la inestabilidad de las emulsiones entre los que destacan.

- **Cremado:** Lo cual se produce por el movimiento de flotación de las gotas que tienen una densidad menor que el medio que las rodea.
- **Sedimentación:** Se trata de un proceso causado por la acción de la gravedad y produce un gradiente vertical de concentración de las gotas sin variar la distribución del tamaño de las mismas. En este caso las gotas tienden a irse al fondo de la emulsión.
- **Floculación:** Es la unión de las gotas, esto sucede cuando la energía cinética liberada por las coaliciones llevando a las gotas a través de una



barrera de fuerzas repulsivas y a una región de fuerzas de atracción, provocando que las gotas comiencen a unirse unas con otras sin fusionarse.

- **Coalescencia:** Esto significa que cuando dos gotas chocan, pierden su identidad y forman una nueva gota de mayor tamaño. En las emulsiones entre mayor es el tamaño de la gota se genera una mayor inestabilidad, de esta manera partículas finas proveen una mayor estabilidad en las emulsiones.
- **Engrosamiento de gotas (Ostwald ripening).** Se debe al crecimiento de las gotas más grandes a costa de las más pequeñas hasta que éstas últimas prácticamente desaparecen

En la figura 1.7 se muestran las diferentes inestabilidades que puede presentar una emulsión.

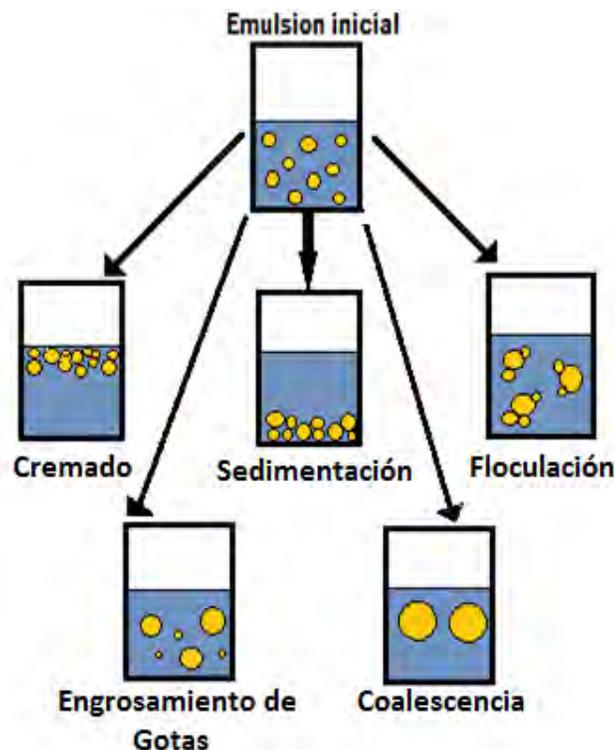


Figura 1.7 Diferentes fenómenos que dan inestabilidad a una emulsión. [6]



Por los mecanismos anteriormente expuestos, generalmente las emulsiones requieren de algún agente tenso-activo para estabilizar las dos fases inmiscibles. Sin la presencia de estos tenso-activos las fases de una emulsión, por ejemplo agua y aceite tienden a separarse [6].

1.1.7 SURFACTANTES

Los agentes activos superficiales o surfactantes (derivado del inglés: surfactant= surface active agents) son moléculas que contiene un segmento liposoluble (soluble en aceite) o también llamado lipofílico y otro hidrosoluble (soluble en agua) o también llamado hidrofílico. La solubilidad parcial tanto en agua como en aceite permite al surfactante orientarse en la interfase.

En la figura 1.8 se muestra la molécula de un surfactante, la cual contiene una cabeza polar o hidrofílico, ya que esta parte de la molécula tiende a estar en la fase de agua. Por otra parte la cola es la parte apolar o también conocida como hidrofóbica, esta tiende a huir de la fase de agua y tiene afinidad por la fase de aceite.

Los agentes emulgentes o surfactantes son sustancias químicas que tienen como finalidad la reducción de la tensión interfacial entre los líquidos inmiscibles. Los surfactantes pueden ser clasificados por la carga iónica de su cabeza polar en la molécula de surfactante. En los surfactantes aniónicos, la carga molecular es negativa; en los catiónicos es positiva; en los no iónicos, no hay carga neta y en los anfótericos existen cargas tanto positivas como negativas en la molécula.

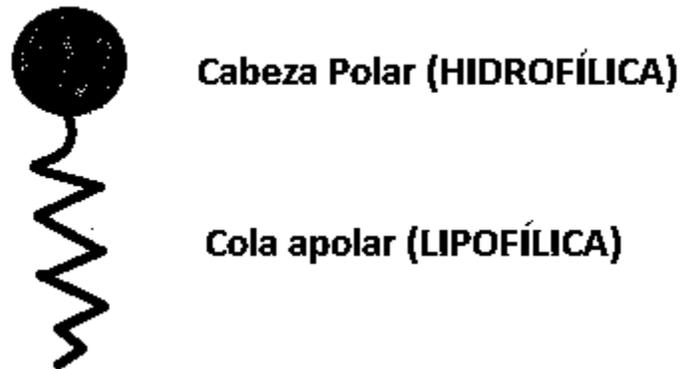


Figura 1.8. Molécula de un surfactante.

1.1.8 DESCRIPCIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES POR SU CARGA

a) ANIÓNICOS

Los surfactantes aniónicos contienen generalmente uno de cuatro grupos polares solubles - carboxilato, sulfonato, sulfato o fosfato - combinado con una cadena hidrocarbonada hidrófoba. Si esa cadena es corta son muy hidrosolubles, y en caso contrario tendrán baja hidrosolubilidad y actuarán en sistemas no acuosos como aceites lubricantes.

Dentro de esta clasificación se encuentran compuestos como el alquil bencen sulfonato lineal (LABS), los alquil sulfatos (AS) derivados principalmente del petróleo, y de alta utilización en la industria de jabones y detergentes.

Como ejemplo uno de los surfactantes que vamos a utilizar en nuestra investigación es el dodecil sulfato de sodio (SDS), y que se muestra en la figura 1.9.

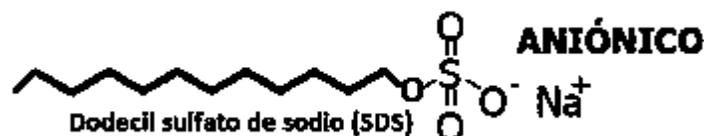


Figura 1.9 Molécula del surfactante Dodecil sulfato de sodio



b) CATIONICOS

Los surfactantes catiónicos comúnmente utilizados en detergentes, agentes limpiadores, líquidos lavaplatos y cosméticos están compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica como se puede observar en la figura 1.10, consistente de uno o varios grupos amonio terciario o cuaternario.

Las sales de cadenas larga de amonio terciario, obtenido por neutralización de las aminas con ácidos orgánicos o inorgánicos, son raramente usadas en detergentes y preparaciones para limpieza. Su principal aplicación está en el tratamiento de textiles y ocasionalmente como suavizantes. En aplicaciones cosméticas, su aplicación está restringida a especialidades.

Las sales de amonio cuaternarias con un solo grupo alquilo (C12-C18), o dos grupos más cortos (C8-C10) son usados como sustancias activas antimicrobianos. Debido a su capacidad para adsorber sobre fibras o cabello, los inicialmente mencionados sirven como acondicionadores para el cabello.



Figura 1.10 Molécula de Bromuro de cetilpiridino.

c) NO IONICOS

En contraste a sus contrapartes iónicas, los surfactantes no iónicos no se disocian en iones hidratados en medios acuosos.



Las propiedades hidrofílicas son provistas por hidratación de grupos amido, amino, éter o hidroxilo. Cuando existe un número suficiente de estos grupos la solubilidad acuosa es comparable con la de los surfactantes iónicos. Las aplicaciones son extensas y dependen de la cantidad de grupos polares presentes, que determinaran la solubilidad tanto en agua como en aceite (cuantificada en la práctica mediante el balance hidrofílico - lipofílico).

En la figura 1.11 se muestra una moecula de un surfactante no ionico, de igual manera que en los otros surfactantes, contiene una parte hidrofílica y una parte lipofílica.

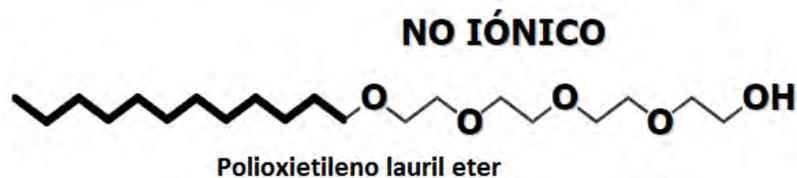


Figura 1.11 Molécula de Polioxietileno lauril éter.

Dentro de este grupo se encuentra el Span 80 el segundo surfactante de nuestro interés para realizar la investigación.

c) ANFOTERICOS

La combinación en la misma molécula de un grupo con tendencia aniónica y de un grupo con tendencia catiónica produce un surfactante anfotérico, presentan en su molécula a grupos aniónicos y catiónicos, constituidos por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario conteniendo un radical aniónico son completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos, son básicos en el área cosmética por su inocuidad a la piel, también tienen aplicación en inhibidores de la corrosión y en neutralización de cargas.

Ejemplo de ellos son los aminoácidos, las betainas o los fosfolípidos. Según el pH del medio una de las dos disociaciones prevalece.



En la figura 1.12 se muestra la figura de una molécula de un surfactante anfótero, este tipo de surfactante se usa sólo en casos particulares debido a su alto costo [5].

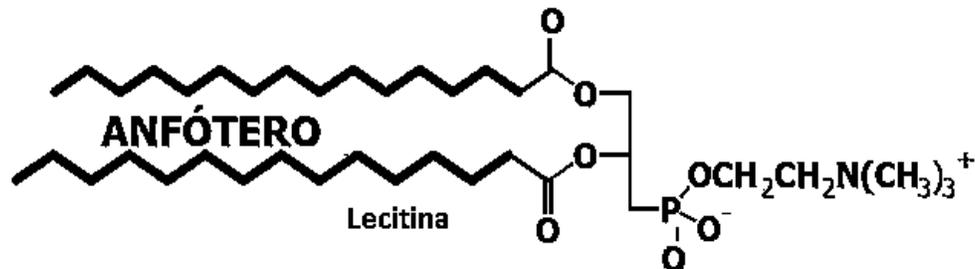


Figura 1.12 Molécula de Lecitina.

1.1.9. ADSORCIÓN DE SURFACTANTES

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de la energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad, Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad se satisface, como el caso de la adsorción de moléculas de surfactante en una superficie aire –agua.

El equilibrio adsorción-desorción se establece entre la interfase y la o las fases fluidas, pero típicamente está muy desplazado hacia la adsorción en la interfase donde el surfactante posee una menor energía libre. En consecuencia, se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible en la interfase, lo que resulta en una monocapa.

En esta monocapa, las moléculas de surfactante están arregladas en forma geométrica apropiada (según su orientación polar-apolar y las atracciones o repulsiones), y el área ocupada por molécula depende de la estructura del surfactante, por ejemplo un carboxilato o un sulfato ocupa unos 30 a 50 Å².



La interfase puede considerarse saturada cuando las moléculas adsorbidas están tan empaquetadas que se tocan. Esta noción de “tocarse” es sin embargo relativa, ya que deben tenerse en cuenta las interacciones laterales de carácter atractivo o repulsivo, y la posible compresibilidad del empaquetamiento.

Al colocarse cada molécula adsorbida de surfactante en la interfase se elimina la discontinuidad de polaridad entre el agua y el aceite, o el líquido y el gas. Como consecuencia, no solo se reduce su propia energía libre, sino también la energía libre en la interfase, es decir, la tensión interfacial o superficial [2, 5].

1.1.10 CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial y el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (c.m.c.), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación denominadas micelas. Estas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante trata de evitar el mayor contacto con él.

Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante llamada capacidad de solubilización: pueden solubilizar sustancias apolares o anfífilas (tienen afinidad por los aceites) en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos, se pueden producir soluciones micelares de alta solubilización denominadas micro emulsiones o cristales líquidos, según su estado de fluidez, [2].

En la figura 1.13 se muestran diferentes tipos de aglomeraciones por parte del surfactante, al llegar el punto de la concentración micelar crítica. Encontramos los monómeros, que son agrupamientos de la molécula del surfactante sin ninguna orientación o estructura, en la micela esférica las moléculas se agrupan de tal



manera que se aísla la parte apolar o hidrófoba del contacto con el líquido polar. La estructura de cristal líquido lamelar es el arreglo de las moléculas en forma lineal y paralelo, nuevamente uniéndose las partes apolares del surfactante entre ellas y las polares de igual manera minimizando el contacto del agua con la parte hidrófoba de la molécula, ocurriendo de igual manera con el aceite y las partes afines al agua. Las cilíndrica es la unión de varias micelas esféricas ocupando un mayor volumen dentro del líquido.

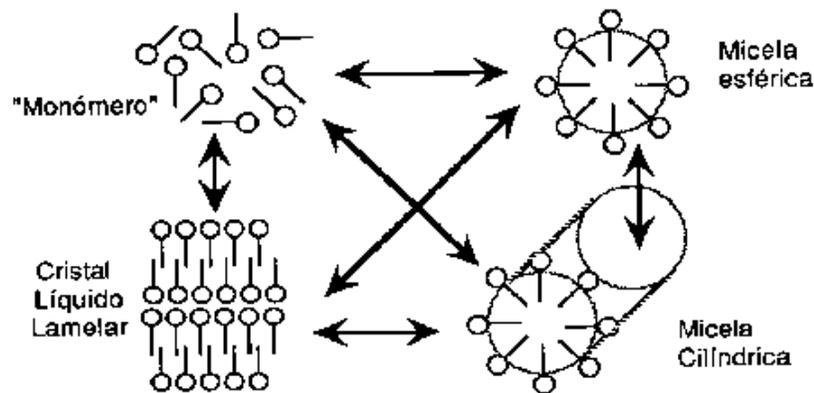


Figura 1.13 Concentración de surfactantes formando diferentes tipos de micelas. [2]

1.1.11 MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (c.m.c.)

La concentración micelar crítica se puede medir en una gráfica de cualquier propiedad de la solución en función de su concentración de surfactante.

Dentro de estas propiedades tenemos la turbidez, que es el cambio en la transparencia del fluido, la presión osmótica que es la fuerza necesaria para impedir el paso de una disolución (agua + surfactante) a través de una membrana semipermeable, es decir que solo permite la entrada del agua pero no del surfactante, la solubilidad que es la capacidad del surfactante de disolverse dentro



del medio (agua o aceite en nuestro caso), la autodifusión, que es la propiedad del surfactante en el cual sus átomos intercambian sus posiciones.

Para nuestro caso la propiedad que nos interesa y por lo tanto la pendiente o línea de la figura 1.14 es la de tensión superficial. Se muestra como la concentración de surfactante disminuye el valor de la tensión superficial en la pendiente que tiende a decrecer hasta llegar a un punto en el cual alcanza una estabilidad, a partir de este punto el valor de tensión superficial varía de manera despreciable o mínimamente, este cambio evidente en la pendiente es la concentración micelar crítica por parte del surfactante, es decir es el punto o cantidad de surfactante en el cual se satura la interfase del fluido.

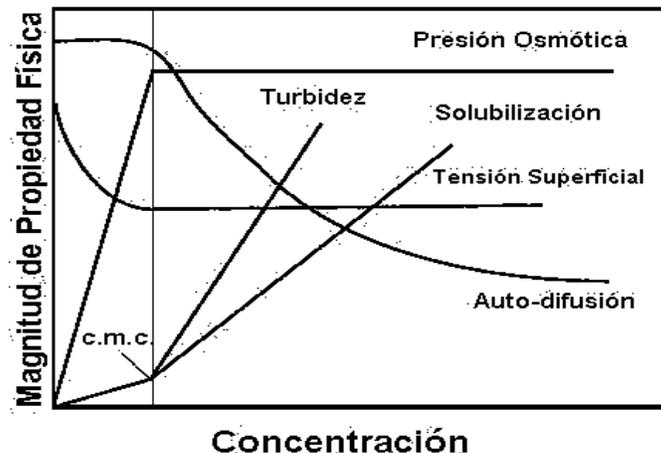


Figura 1.14 Gráfica para encontrar la concentración micelar crítica.

La tensión superficial e interfacial es un parámetro muy importante y que juega un rol muy importante en varios sectores de la industria, por mencionar algunos tenemos que:

Es una propiedad muy usada en la industria petroquímica. En la síntesis de hule sintético por polimerización por emulsión y en la síntesis de PVC por polimerización en dispersión se elimina la tensión superficial del agua mediante soluciones jabonosas para la primera, y solución de alcohol polivinílico para la



segunda. Al eliminar la tensión superficial del agua las cadenas de polímero crecen libremente y no se apelmazan unas con otras.

Para cualquier industria, uno de los parámetros más importantes para la caracterización de alguna emulsión es su tensión interfacial. La cual es afectada por diferentes condiciones, por ejemplo; concentración y temperatura a utilizarse en la preparación de la emulsión de interés.

Mencionando lo anterior las emulsiones son sistemas que actualmente la industria utiliza en diferentes procesos para la elaboración de productos en varios sectores, uno de ellos es el sector de los cosméticos, las cremas hidratantes, protectoras para los rayos UV, pintalabios, etc. Estos productos son emulsiones de partículas aceitosas dispersas en agua. Las emulsiones también están presentes en muchos productos alimenticios como los helados y la mantequilla, en productos agroquímicos como los insecticidas y pesticidas. En el sector farmacéutico, las emulsiones pueden servir para encapsular los fármacos activos y después liberarlos cuando se encuentran en la corriente sanguínea.



1.2 TÉCNICAS PARA MEDIR LA TENSIÓN SUPERFICIAL

Existen diferentes métodos para medir la tensión superficial de acuerdo a alguna medición de referencia.

a) MÉTODOS BASADOS EN LA MEDICIÓN DE UNA FUERZA

- Método de la Placa de Wilhelmy
- Método del Anillo o De nouy

b) MÉTODOS BASADOS EN LA MEDIDA DE UNA PRESIÓN

- Ascenso Capilar
- Presión de Burbuja

c) MÉTODOS BASADOS EN UNA DEFORMACIÓN

- Gota pendiente
- Gota colocada (gota de sésil)
- Gota giratoria
- Método del volumen de gota.

A continuación se describen en forma general los métodos empleados para medir la tensión superficial y la tensión interfacial mencionados anteriormente:



1.2.1 MÉTODO DE LA PLACA DE WILHELMY

Se utiliza una placa de geometría rectangular suspendida verticalmente de una balanza de precisión (Ver Fig. 1.15). El lado inferior de la placa se pone en contacto con la superficie del líquido para que se moje (2). Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfase curva (3); se levanta la placa hasta que se produzca el arranque (4).

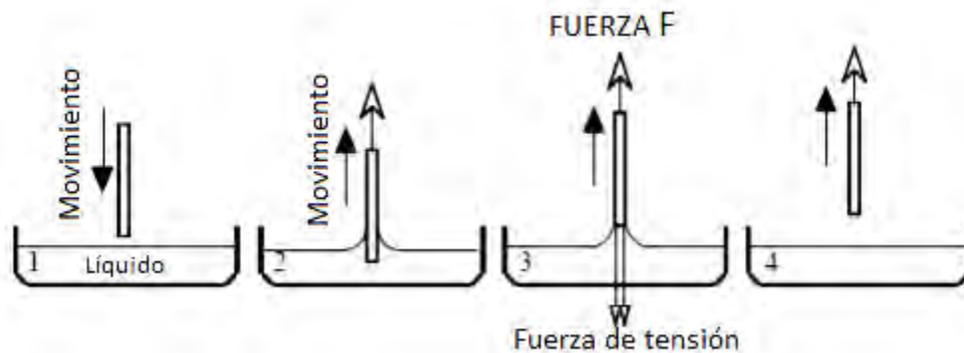
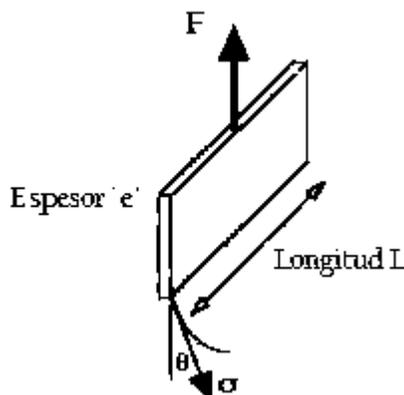


Figura 1.15. Método de la placa de Wilhelmy [7].

En la posición justo antes del arranque (Fig. 1.15 caso 3) se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de tensión que se aplican de parte del líquido y otra de la placa (por eso el factor 2) y la fuerza de levantamiento F (Fig. 1.16). [8,9]



BALANCE DE FUERZAS

$$F = 2(L + e)\sigma \cos\theta$$

Pero $e \ll L$ y $\theta = 0$

$$\sigma = \frac{F}{2L}$$

Figura 1.16. Balance de fuerzas, método de la placa [7].



1.2.2 MÉTODO DEL ANILLO DE NOUY

Este método se basa en medir la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie, bien suspendido el anillo del brazo de una balanza, o utilizando un sistema de hilo de torsión.

Para medir la tensión superficial, se procede como en el caso del método de la placa. Primero se moja (completamente) el anillo y luego se procede a levantarlo hasta el arranque. La fuerza para despegarlo está relacionada con la tensión superficial o interfacial por la expresión:

$$\sigma = \frac{\beta \cdot f}{4 \cdot \pi \cdot r}$$

Donde:

f es el empuje aplicado al anillo en dinas;

r es el radio medio del anillo

β es un factor de corrección.

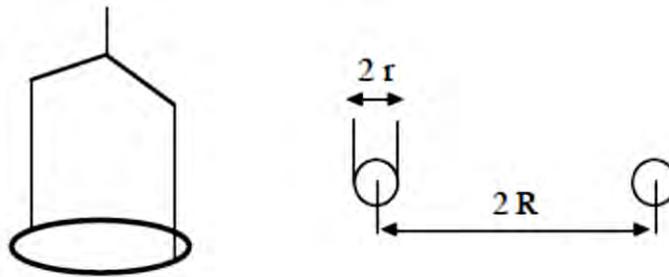


Figura 1.17. Geometría del anillo de Nouy [7]

Para tener un ángulo de contacto cero, se utilizan anillos de platino perfectamente limpios. Es esencial que el anillo repose plano sobre la superficie líquida. [8,9]



1.2.3 ASCENSO CAPILAR

Cuando un líquido asciende por un tubo capilar y moja las paredes del tubo, forma un menisco cóncavo en la superficie líquido-aire en virtud de una diferencia de presión entre el líquido contenido en el recipiente y la presión del líquido en el interior del capilar. Esta diferencia de presión provoca un ascenso del líquido en el interior del capilar que se detiene en el momento en que las presiones son iguales, es decir la presión hidrostática de la columna de líquido en el capilar y la presión fuera del mismo. Por tanto, mientras más suba el líquido por el capilar, la diferencia de presiones es mayor y por lo tanto mayor es el valor de la tensión superficial del líquido. Esto está representado en la ecuación de Young-Laplace.

$$P_E - P_D = \Delta P = \frac{2\sigma}{r}$$

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

Otros fenómenos que influyen en el ascenso o descenso del líquido por un capilar es el valor relativo de las fuerzas de cohesión entre las moléculas de un mismo líquido y las fuerzas de adhesión entre el líquido y las paredes del tubo. Estas fuerzas determinan el ángulo de contacto que forma el líquido con las paredes del tubo. Si este ángulo es pequeño se dice que el líquido moja la superficie y se forma entonces un menisco cóncavo como se observa en la figura 1.18. [8,9]

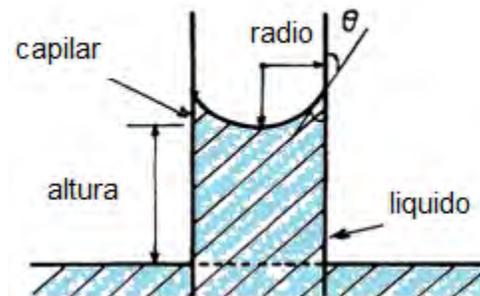


Figura 1.18. Ascenso capilar [3]



1.2.4 PRESIÓN DE BURBUJA

Una pequeña burbuja que se forma en la extremidad de un pequeño tubo inmerso en el líquido, al que se le aplica una presión, lo que hace que el radio de la burbuja aumente. Cuando la burbuja llega a ser un hemisferio de radio igual al radio del tubo, todo aumento posterior de la presión provoca la desaparición de la burbuja ya que se dilata y luego se desprende como se muestra en la figura 1.19.

El valor de presión máxima se logra cuando la burbuja es una semiesfera siendo el radio de curvatura mínimo. Un mayor crecimiento de la burbuja en este punto induce la ruptura de la misma y un ascenso del líquido por el capilar.

La presión aplicada, es igual a la diferencia de presión entre los dos lados de la superficie curva, a la cual se agrega la presión hidrostática, función de la profundidad h del orificio del tubo: [8,9]

$$P = \frac{2\gamma}{r} + \rho gh$$

Donde:

r es el radio de burbuja

h es la profundidad del tubo

g es la aceleración de la gravedad

ρ es la densidad del líquido

γ es la tensión interfacial entre el líquido y el gas.

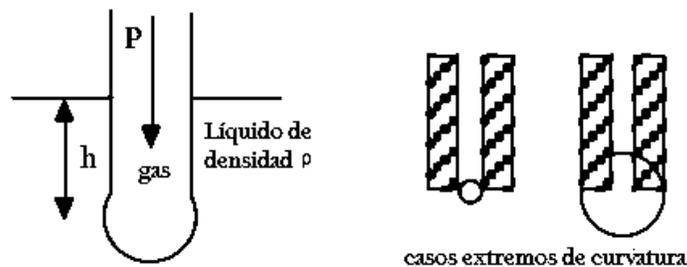


Figura 1.19. Presión de burbuja [7].



1.2.5 LA GOTA COLOCADA (GOTA DE SÉSSILE)

El método de la gota séssil surge a partir del fenómeno de mojado, es decir la afinidad que tiene un líquido de extenderse sobre un sólido.

Se coloca una gota contra una superficie sólida abajo o arriba según la diferencia de densidad de los fluidos en contacto, como se observa en la figura 1.21- a se encuentra colocado una gota de un líquido sobre una superficie, en el caso de la figura 1.21-b una burbuja de gas dentro de un líquido es colocada por la parte inferior del sólido.

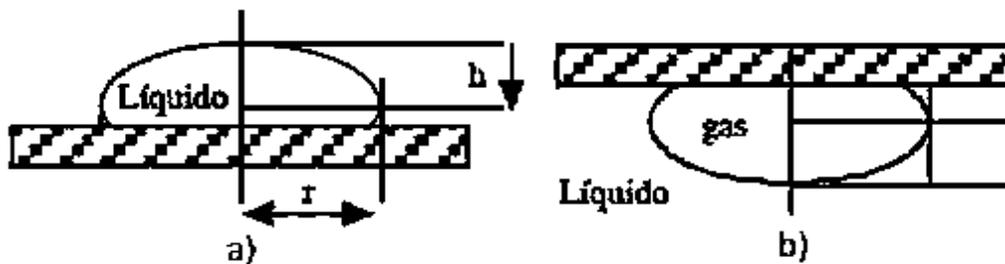


Figura 1.21. a) Gota colocada sobre un sólido, b) burbuja dentro de un líquido colocada en una superficie sólida [7]

Si la gota es suficientemente aplastada donde r sea mucho mayor que h , entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior es prácticamente cero, y la distancia h de la base de la gota al "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. En tal caso se puede deducir la tensión superficial o interfacial por la siguiente relación: [8,9]

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2$$

Donde:

γ es la tensión superficial

$\Delta \rho$ es la diferencia de densidades de un fluido con el otro.



Si la gota no está completamente aplastada, se utiliza la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \left[1 + 0.61 \frac{h}{r} \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \right]$$

1.2.6 GOTA GIRATORIA

El método consiste en colocar una gota de fluido menos denso dentro de un tubo lleno de líquido con mayor densidad que el primero, y se hace girar el tubo sobre su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad natural, se tiene un sistema en el cual el vector gravedad apunta del eje hacia la pared del tubo. En tal sistema la fuerza de gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota, mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir el área interfacial de la gota, lo que resulta en un encogimiento, la tensión superficial viene dada por la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 r^3$$

Dónde:

γ es la tensión superficial

r es el radio de la gota (lo cual se puede medir con bastante precisión).

ω es la velocidad angular del tubo

$\Delta \rho$ es la diferencia de densidades de los dos fluidos.

El cálculo muestra que si la gota es muy alargada ($L > 8r$), entonces se puede considerar que su forma se aproxima a la de un cilindro con extremidades esféricas. En tal caso, es fácil medir la curvatura tanto en el centro de la gota como en las extremidades como se observa en la figura 1.22. [8, 9]

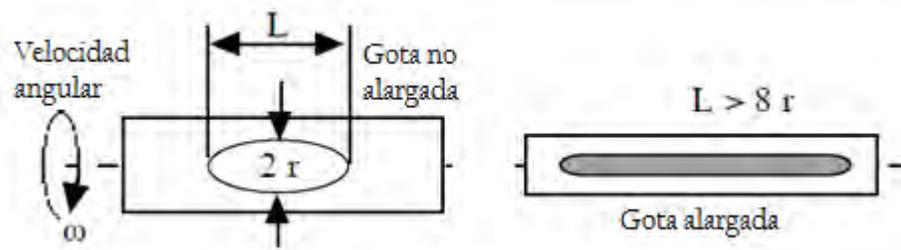


Figura 1.22. Gota giratoria [7]

En realidad se usa en general un coeficiente de corrección delante del factor 1/4 para tomar en cuenta el efecto de lupa que produce la pared del tubo (la cual puede ser muy espesa si se trata de un capilar).

Se requieren tubos especiales con espesor de pared extremadamente constante para evitar cualquier deformación durante la medición del diámetro de la gota, que es el valor experimental más crítico.

1.2.7 MÉTODO DEL VOLUMEN DE GOTA

Este método es esencialmente equivalente al método de la gota pendiente, ya que consiste en medir el volumen de una gota cuando se desprende de la punta de un capilar. Para que funcione el método se debe alimentar el "gotero" muy lentamente de tal forma que la gota se desprenda siempre en las mismas condiciones (típicamente 1 gota cada 30 segundos). La relación entre la tensión y los parámetros geométricos es la siguiente:

$$\gamma = \alpha \frac{V \Delta \rho g}{2 \pi r}$$

Donde V es el volumen de una gota, y r el radio del capilar de la punta del gotero, y α un coeficiente de corrección cercano a 1. Este coeficiente ha sido tabulado por varios autores. [8,9]



1.2.8 MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE

Este método es uno de los más utilizados para medir la tensión superficial. El Instituto Mexicano de Petróleo utiliza este método para la medición de la tensión superficial, por su fácil manejo y su precisión.

El cálculo se realiza mediante una ecuación diferencial resuelta por primera vez en 1883 por Bashfort y Adam, de ahí varios la han ido mejorando.

Este método como su nombre lo indica, consiste en una gota de líquido que se deja suspendida en el extremo de un tubo capilar. Cuando se deja colgar una gota se produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que tiende a encogerla. Se determina la tensión a partir de la elongación vertical (deformación) que provoca la fuerza de gravedad. [8,9]

En la siguiente figura se muestra la gota pendiente y la manera en la cual se realizan los cálculos correspondientes para obtener la tensión superficial por este método.

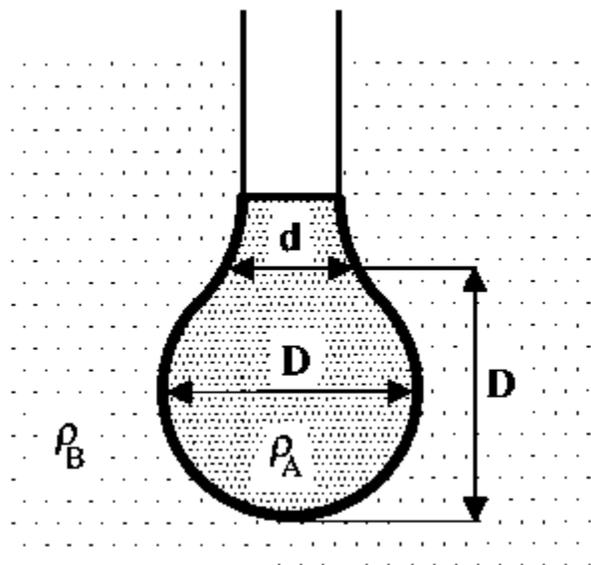


Figura 1.20. Gota Pendiente [8]



La fórmula descrita para el cálculo de la tensión interfacial se muestra a continuación:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D^2}{\beta}$$

Dónde:

γ : es la tensión superficial

$\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre la gota y su alrededor.

g es la fuerza de gravedad.

D : es el diámetro ecuatorial de la gota

β es el factor de forma de la gota dada por la relación entre el diámetro menor y el diámetro mayor.

El factor β inicialmente propuesto como $1/H$ fue calculado con la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{H} = \frac{B_4}{S^4} + B_3 S^3 - B_2 S^2 + B_1 S - B_0$$

Donde;

$$S = d/D$$

B es una serie de constantes empíricas tabuladas para diferentes valores obtenidos con la relación de diámetros, es decir el valor de S [8, 9].

Actualmente el cálculo de la tensión superficial es más sencillo debido a la variedad de software ya desarrollados.

De los métodos anteriores, utilizaremos para realizar nuestro estudio de tensión superficial el método de la gota pendiente el cual se retomara en el capítulo 3 dando una explicación más detallada de las ecuaciones utilizadas y una extensión del mismo método llamado gota emergente para la medición de tensión interfacial.



CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

El estudio de las propiedades en la interfase entre líquidos ha sido, por décadas, de gran importancia en diferentes industrias como la industria química, petrolera, farmacéutica, de alimentos, etc. La determinación de la tensión interfacial entre dos fluidos inmiscibles se puede realizar mediante diferentes técnicas de medición y su estudio en presencia de surfactante o a diferentes temperaturas está limitado.

En este capítulo se presenta una breve reseña de la bibliografía consultada durante el desarrollo de este estudio, clasificando los antecedentes de acuerdo a la propiedad de estudio, ya sea en presencia de surfactante o en su fase pura utilizando alguna de las técnicas de medición.

2.1 TENSION SUPERFICIAL

a) Utilizando diferentes métodos para su medición.

En la medición de la tensión superficial existen numerosas aportaciones y diferentes métodos para la medición de la misma, una de las primeras fue el estudio realizado por Harkins y Jordan [10] en 1930 utilizando el método del anillo, en el cual identificaron relaciones como el del diámetro del anillo con respecto al diámetro del alambre con que estaba formado el anillo, relación que fue muy importante para obtener los resultados correctos. También observaron que utilizar una aleación de Iridio-Platino para el material del anillo proporcionaba mejores mediciones. Como resultado de su investigación, propusieron curvas de corrección para cualquier valor del diámetro del anillo y del alambre y de esta manera poder obtener resultados de tensión superficial confiables.



Vargaftik *et al.* [11] en 1983 presentaron una tabla de valores de tensión superficial del agua en un rango medido desde 0.01°C a 374°C, aprobada por la Asociación Internacional de Propiedades del Vapor y en la cual integraron una ecuación de interpolación que representa las incertidumbres estimadas. Los valores encontrados en estas tablas fueron obtenidos con el método de ascenso capilar.

Debido a la poca información que se podía encontrar en la bibliografía referente a tensión superficial, Grigoryev *et al.* [12] en 1991 realizaron mediciones de tensión superficial de los alcanos: pentano, hexano, heptano y octano y utilizaron el método de ascenso capilar o tubo capilar en un rango de temperaturas desde 144 K hasta 470 K para cada alcano estudiado. Con los resultados de las pruebas obtuvieron las ecuaciones empíricas para calcular la tensión superficial como una función de la temperatura, de igual manera proporcionaron las temperaturas críticas para cada alcano. La información obtenida fue de gran importancia ya que concluyeron que cerca de las temperaturas críticas de cada alcano se presentaba una gran sensibilidad en los resultados de la tensión superficial debido a la presencia de impurezas.

Por otra parte, Queimada *et al.* [13] en 2001 utilizaron el método de estados correspondientes y realizaron un estudio para predecir el valor de la tensión superficial de alcanos de cadena lineal grande (C₄-C₃₂) en un rango de temperaturas de 129 a 550 K. El primer modelo empleado fue de perturbación de segundo orden, basado sobre una serie de expansión de Taylor de la tensión superficial usando el factor acéntrico de Pitzer. Un segundo modelo empleado fue utilizando el factor de forma. Ambos modelos dieron una buena precisión en los resultados obtenidos, sin embargo al comparar los resultados el modelo de las series de expansión de Taylor arrojaron una mejor predicción en los valores de tensión superficial.

Otro de los trabajos encontrados en la literatura y en el cual se realizaron mediciones de tensión superficial a alcanos de cadena lineal grande es el trabajo reportado por Rolo *et al.* [14] en 2002, quienes estudiaron la tensión superficial de los alcanos: heptano, decano, hexadecano, eicosano y algunas mezclas binarias. En dicho estudio se emplearon el método de la placa de Wihlelmy argumentando



una ventaja sobre los otros métodos convencionales, ya que no requiere de la densidad del fluido en cuestión para poder obtener el valor de la tensión superficial. Sin embargo, su principal aporte fueron los valores de tensión superficial obtenidos al realizar las mezclas binarias de estos alcanos.

Phongikaroon *et al.* [15] en 2005 se enfocaron en determinar la dependencia de la temperatura en la tensión superficial del agua utilizando surfactantes solubles e insolubles con el método de la placa de Wilhelmy, utilizando como surfactantes insolubles alcohol oleico y hemicianina y como solubles Tritón X-100 y Dodecil sulfato de sodio (SDS). Encontrando que en el rango de temperatura de 15 a 35 °C la tensión superficial para la hemicianina, Tritón X-100 y SDS decrece linealmente con la temperatura, el alcohol oleico exhibe un comportamiento de este tipo hasta los 23 °C momento en el que la tensión superficial se convierte relativamente en independiente de la temperatura. Concluyendo así que un modelo lineal en el que la concentración de superficie está desacoplada de la temperatura puede representar mejor los datos para los tenso-activos estudiados.

Giner *et al.* [16] en 2007, por su parte realizaron mediciones de tensión superficial de mezclas binarias entre el hexano con los alcoholes etanol y butanol. Las pruebas se realizaron con el método de volumen de gota en un rango de temperatura de 283.15 K a 313.15 K. Además de los valores obtenidos de tensión superficial de las diferentes mezclas, obtuvieron una correlación de la desviación estándar de la tensión superficial con la temperatura. Observaron que cuando existe una mezcla binaria, el fluido con el menor valor de tensión superficial tiende a migrar a la superficie, mientras que las moléculas del otro elemento en la mezcla tiende a permanecer en el seno del fluido, ésta fue la causa atribuida a los valores de desviación estándar negativas que obtuvieron.

Con la finalidad de aportar un método confiable para la medición de la tensión superficial, Díaz *et al.* [17] en 2008 desarrollaron un nuevo método al cual nombraron “Método de Pesada Hidrostática”. Esta técnica se basa en el principio de Arquímedes, en donde al sumergir un cuerpo en el seno de algún líquido, éste sufre una fuerza de atracción en la superficie ejercida por los enlaces de las



moléculas la cual es proporcional a esta superficie, formando también un menisco alrededor de todo el cuerpo del que podemos conocer el peso aparente. El principal problema con el cual se enfrentaron en su estudio fue la repetitividad, ya que esta fue la principal causa de incertidumbre en sus mediciones, por lo cual plantean la implementación automatizada para disminuir este error o incertidumbre, así como disminuir el tiempo entre las mediciones.

b) Con presencia de surfactante.

Un surfactante es una sustancia química que por su estructura molecular, constituida por una parte polar (hidrofilica) y otra apolar (lipofílica), se adsorbe a una interfase ya sea gas/líquido, líquido/líquido o sólido/líquido en forma orientada, disminuyendo así la tensión interfacial o superficial. Esta ha sido una de las razones principales del uso de surfactante en numerosas aplicaciones prácticas, lo que ha despertado un amplio interés y ha sido objeto de numerosas investigaciones.

Volonte *et al.* [18] en 1989 aportaron datos importantes al área farmacéutica al realizar mediciones de la concentración micelar crítica (CMC) de tres sales biliares: colato de sodio, desoxicolato de sodio y dehidrocolato de sodio, utilizando el método del anillo o de Du noüy a una temperatura de 37°C. Los valores obtenidos para la CMC se tomaron como referencia para el estudio de la influencia de estos tenso-activos en la adsorción de sustancias activas como el clorhidrato de metoclopramida durante las preparaciones farmacéuticas.

c) Utilizando el método de la Gota Pendiente.

En la literatura se han encontrado algunos términos análogos al método identificado en esta tesis como método de la Gota Pendiente, a este método se le conoce también como método de la Gota Colgante o método de la Gota Suspendeda.



Zeppieri *et al.* [19] en 2009 aportaron una nueva correlación para predecir la tensión superficial como una función de la temperatura y el número de átomos de carbono. En su estudio midieron la tensión superficial para diferentes alcanos líquidos y alcoholes, desde n-hexano hasta n-dodecano en alcanos y desde metanol hasta el decanol en alcoholes. En su estudio hicieron uso de la técnica experimental de la Gota Colgante empleando un método numérico desarrollado por López de Ramos *et al.* En 1993 para la determinación de la tensión superficial. El rango de temperatura utilizado fue entre 10 y 70°C. La desviación máxima presentada entre los valores calculados por la correlación y los obtenidos experimentalmente fue menor al 10% para el caso de los alcanos y del 5% para el caso de los alcoholes.

Se reconoce que el método de la Gota Suspendeda es uno de los más utilizados para la medida de la tensión superficial, sin embargo requiere de un entorno aislado de vibraciones para poder medir correctamente. Álvarez *et al.* [20] en 2010 realizaron un estudio para comprobar qué nivel de vibraciones es aceptable y utilizaron tres ambientes vibro-acústicos de prueba. Por otra parte, observaron que el volumen de la gota va reduciéndose gradualmente con el tiempo debido a su evaporación y esta reducción en el volumen hace que cambie la frecuencia de resonancia de la gota. Una de sus principales conclusiones que reportaron fue el hecho de que las vibraciones afectan tanto a la exactitud como a la precisión en la medición de la tensión superficial usando el método de la Gota Pendiente. Este método se basa en análisis de imagen y al emplear un módulo anti vibratorio se puede reducir la desviación estándar en las mediciones de tensión superficial desde 0.1825 a 0.0056 mN/m. El empleo de un sistema anti vibratorio permite de manera sencilla el amortiguamiento para evitar que las perturbaciones mecánicas habituales en un entorno de laboratorio desvíen los resultados de tensión superficial.

Recientemente Álvarez y Jiménez [3] en 2012 midieron la tensión superficial de agua destilada utilizando el método de la gota pendiente en una cámara micro-reológica. Las pruebas fueron realizadas a bajas temperaturas, en un rango de 5°C a 14°C, donde su principal aportación fue el incluir la variable de la humedad relativa. Entre sus conclusiones presentan que así como la tensión superficial tiende



a disminuir cuando aumenta la temperatura, también disminuye al aumentar la humedad relativa. Se muestra que dicho parámetro es importante y debe ser tomado en cuenta en los estudios de tensión superficial.

2.2 TENSIÓN INTERFACIAL

Muchos procesos industriales involucran diferentes fases: gases, líquidos y/o sólidos, los cuales al entrar en contacto forman una interfase. Por ejemplo estas interfases son de gran importancia en procesos como la emulsificación, flotación, detergencia, lubricación, revestimiento, dispersión de polvos, etc. El comportamiento físico de estas interfases es cuantificada por los valores de la tensión interfacial entre diferentes fluidos generalmente en fase líquida y cuando se involucran sólidos el parámetro a considerar generalmente es el ángulo de contacto del fluido sobre el sólido.

a) Utilizando diferentes métodos de medición.

Debido a poca información reportada sobre valores de tensión interfacial e incluso se ha observado inconsistencia en algunos resultados reportados por algunos autores, es por ello que las investigaciones sobre tensión interfacial continúan en vigencia.

Uno de los primeros resultados reportados sobre tensión interfacial fueron realizados por Horwitz *et al.* [21] en 1964, en dicho trabajo se realizaron mediciones de tensión interfacial utilizando en una de las fases agua salina o agua destilada y en la otra fase emplearon leche entera o nujol (líquido parafínico medicinal) para la formación de emulsiones. La justificación de estos estudios se debió a que el agua salina es ampliamente utilizada ya sea para lavados humanos o para lavado de quilomicrones bovinos (gotitas de grasa en el suero sanguíneo). En dicho estudio



se empleó el método del Peso de la Gota para medir directamente la tensión interfacial con aplicación en el área médica.

Albaz *et al.* [22] en 1988, realizaron mediciones de tensión interfacial para los sistemas agua-benceno, agua-heptano, agua-tolueno y agua-ciclohexano utilizando el método de peso de gota en un rango de temperaturas de 20 a 80 °C, motivados por la poca información reportada en la literatura sobre los sistemas utilizados en su estudio, de igual manera realizaron una comparación con información reportada utilizando el mismo método de peso de gota y con el método de gota pendiente para los sistemas tolueno-agua y benceno –agua, sin embargo para el sistema agua-heptano no se encontró información con el método de peso de gota y ni con el método de la gota pendiente, con el cual se realizó una de las primeras aportaciones del sistema agua-heptano con el método de peso de gota.

Rocha *et al* [23] en 1999 realizaron una investigación sobre la reducción de la tensión superficial entre el agua y el dióxido de carbono por las distintas clases de tenso-activos. Esta información ha sido reportada y es utilizada para interpretar las mediciones complementarias de la capacidad, estabilidad y tamaño de gota promedio de agua en las emulsiones de CO_2 . Lograron reducir la tensión interfacial en un rango de 20 a 2mN/m con el óxido de propileno.

Aranberri *et al.* [6] en 2006 realizaron estudios de la estabilidad de las emulsiones, utilizando como surfactantes el Dodecil sulfato de sodio (SDS) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) a temperatura ambiente. También estabilizaron las emulsiones utilizando polímeros anfifílicos, en este caso utilizaron PVA (Polivinil alcohol), los resultados obtenidos arrojaron que en las emulsiones de aceite disperso en agua, generalmente, la adición de polímeros hidrosoluble provoca un aumento de la viscosidad de la fase continua y por lo tanto disminuye la movilidad de las gotas, descendiendo así, la probabilidad de que dos gotas se encuentren y se provoque la coalescencia. En cambio, si la concentración de polímero es muy pequeña, el efecto es el inverso debido a la floculación.



De igual manera se han realizado contribuciones computacionales importantes como el de Mejía B. [24] en 2009, que determinó mediante técnicas de simulación molecular (Dinámica Molecular) el valor de la tensión interfacial entre las fases agua – decano en condiciones de confinamiento y sometida a presiones y temperaturas similares a las de un yacimiento de petróleo, encontrando que el confinamiento de la interfase agua – decano incrementa drásticamente el valor de la tensión interfacial con respecto a la interfase sin confinamiento y que a un mayor tamaño de poro el espesor de la interfase tiende a aumentar.

También se han realizado importantes aportaciones al mejoramiento de las técnicas para medir tensión superficial o interfacial, como el que realizaron recientemente Albis Arrieta *et al* [25] en 2011, trabajo en el cual se implementó un algoritmo para el cálculo de la tensión superficial a partir de imágenes obtenidas con la técnica experimental de la gota colgante aplicando un nuevo sistema de coordenadas de referencia. Se escribió un código en el lenguaje de alto nivel MATLAB utilizando las funciones incluidas en algunos paquetes de utilidades del programa. La implementación del algoritmo en MATLAB mostró una excelente concordancia entre los resultados obtenidos y los resultados reportados en la literatura. Por otra parte, las pruebas del algoritmo demostraron que la aplicación en MATLAB se puede utilizar para calcular la tensión superficial de las soluciones de los perfiles de la gota.

b) Utilizando el método de la Gota Pendiente.

Goebel y Lunkenheimer [26] en 1997 estudiaron el comportamiento de la tensión superficial e interfacial de los alcanos comprendidos desde el pentano hasta el hexadecano excepto el pentadecano, las técnicas empleadas fueron el método del anillo y el de la gota pendiente, las mediciones se realizaron a una temperatura de 22°C, enfocando principalmente el efecto de las impurezas contenidas en los alcanos por residuos generados por el petróleo, o algún proceso de oxidación durante el proceso de separación y fraccionamiento de los alcanos. Por esta razón



realizaron varias repeticiones de purificación a los alcanos empleados, en los resultados observaron que entre más veces se sometió a los alcanos al proceso de purificación, el valor de la tensión superficial e interfacial fue más exacto, con lo cual demostraron la existencia de impurezas en los alcanos estudiados independientemente de la pureza etiquetada en su fabricación.

Zeppieri *et al.* [27] en 2001 realizaron una importante contribución al estudiar el comportamiento de la tensión interfacial del agua con los alcanos, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano y dodecano, al variar la temperatura en un rango de 10 a 60 °C y utilizando el método de la gota pendiente. Proponiendo con los resultados obtenidos una ecuación para el cálculo teórico de la tensión interfacial en función del número de carbonos del alcano y la temperatura de trabajo. De igual manera ha sido un parámetro importante de comparación y referencia en nuestra investigación.

Los alemanes Song y Springer [28] en 2002, realizaron un método para la optimización de un perfil para determinar la tensión interfacial de sistemas liquido-fluido del perfil de una gota pendiente. Se encontró que la inclinación de los perfiles de gota puede conducir a grandes errores en los valores resultantes de la tensión interfacial si esta inclinación no es corregida antes o durante el procedimiento de optimización. Este efecto puede ser reducido drásticamente si un perfil es promediado entre sus dos lados o caras y el perfil resultante es utilizado para la optimización. El perfil de la imagen de una gota puede ser determinado confiablemente considerando este uno de los parámetros a ser optimizados. Se encontró también que la dependencia del error en el valor resultante de la tensión interfacial sobre el error en el perfil de una gota es altamente sensible a la forma de la gota. La precisión en la determinación de la tensión interfacial utilizando este método depende fuertemente sobre la precisión de la determinación de los perfiles de una gota. Después del análisis de error utilizando las simulaciones teóricas a 95% intervalo de confianza, 0.05 y 0.12% se estimó para este método para los perfiles determinados con un máximo error estático de 3.5 y 7.0 μm , respectivamente.



Marfisi [2] en 2005 realizó el estudio de la tensión interfacial utilizando el método de la gota pendiente, esto con la finalidad de poder crear un deshidratador eléctrico para romper las emulsiones formadas de manera indeseada en la extracción del petróleo, esto combinando un campo eléctrico con deshidratadores químicos para lograr remover el agua del crudo.

c) Con presencia de surfactante

Joos *et al* [29] en 1990, utilizando el método del anillo, realizó un estudio de la influencia del dodecanol en la interfase de una solución acuosa de SDS con hexano en el comportamiento de la tensión interfacial entre el sistema agua-SDS-hexano. El resultado obtenido en su estudio concluyó que la adsorción del dodecanol en estado estable es muy pequeño y por esta razón el flujo dentro del hexano es muy grande. De esta manera la presencia del dodecanol no influyo en la tensión interfacial de la muestra con SDS.

Por su parte Girma Biresaw [30] en 2005, realizó mediciones de la tensión interfacial dinámica entre el agua y el hexadecano, utilizando partículas anfífilas es decir con afinidad hacia el aceite, que fueron el aceite de cártamo, aceite de jojoba y el palmitato de metilo, concluyendo en su estudio que la dependencia de la tensión interfacial en presencia de surfactantes con el tiempo es causado por la difusión de las moléculas anfífilas desde el seno del hexadecano hacia la interfase del agua-hexadecano y que inicialmente la interfase está casi libre de surfactante y en el cual se muestra una alta tensión interfacial cercano al valor de la interfase agua-hexadecano en forma pura, sin embargo entre más aumenta el tiempo, estas moléculas anfífilas, emigran a la interfase, reduciendo de esta manera la tensión interfacial, después de un periodo largo de tiempo, la interfase es saturada totalmente por las partículas anfífilas llegando a equilibrarse dentro de un valor, el cual ya es independiente del tiempo.

Rennola *et al* [31] en 2007 estudiaron el efecto del tipo de membrana, presión de filtración, concentración y naturaleza del crudo en la remoción de la fracción de



hidrocarburos de emulsiones sintéticas con membranas. La interacción interfacial se determinó con medidas de tensión interfacial y ángulo de contacto en el sistema crudo/agua/membrana. Emulsiones diluidas hechas con crudo Apure (33.4°API) se filtraron con membranas de polisulfona y membranas de celulosa regenerada, y se encontró una alta eficiencia en la remoción de crudo, siendo mayor para la membrana de polisulfona. Sin embargo, el flujo de permeado de la membrana de celulosa regenerada es mayor que el de la membrana de polisulfona, así como su resistencia al ensuciamiento. Filtraciones realizadas con membranas de celulosa regenerada y emulsiones diluidas preparadas unas con crudo Apure y otras con crudo Lagocinco (32.7°API), indican que es posible remover un 93.6% del crudo de las primeras y un 91.9% de las segundas. El flujo de permeado, el ensuciamiento y la remoción de crudo son función de la interacción que ocurre en la interfase entre el crudo y los substratos que componen la superficie de la membrana.

Otro de los trabajos importantes en el área petrolera fue el estudio la tensión interfacial dinámica para el crudo y varias soluciones acuosas tales como agua alcalina, salmuera, polímeros, y diferentes tipos de soluciones de tenso-activos, fue el realizado por Mamdouh [32] en 2008, utilizando el método de gota giratoria, obtuvo como resultados que la solución acuosa de NaOH (Hidróxido de sodio) provee un fuerte efecto para la tensión interfacial sobre el rango de concentración de 0,1-5% en peso. Se encontró que 0.5-1.0% en peso de NaOH es el rango de concentración óptima para proporcionar sobre la tensión interfacial el más bajo valor de 0.09 y 0.05 mN/m, respectivamente. La presencia de NaCl (cloruro de sodio) muestra un fuerte efecto sobre la tensión interfacial dependiendo de la concentración de NaCl con una concentración óptima de 104 ppm el cual proporciona una tensión interfacial baja de 5.78 mN/m después de 5 min. La presencia del polímero Alcoflood reduce la tensión interfacial después de un corto periodo debido a su efecto físico-químico. Este estudio mostro la importancia de la presencia alcalina dentro de la fase acuosa del polímero Alcoflood para asegurarse que la tensión interfacial es lo suficientemente baja. Diferentes tipos de materiales surfactantes incluyendo el surfactante no-iónico de Tritón X-100, surfactante



aniónico de aerosol OT, El surfactante catiónico Hyamine 1622, y el demulsificador Alkan DE-316 fueron probados. El surfactante no-iónico Tritón X-100 proporciono el más bajo valor de la tensión interfacial entre los otros surfactantes o tenso-activos que fueron probados sobre los rangos de concentración de 0.1-0.5% en peso.

Debido a las grandes demandas que han surgido con materiales utilizados a nivel industrial y que no produzcan algún daño ecológico Jiménez *et al.* [33] en 2009 realizó un estudio sobre la diferencia y eficacia de los surfactantes producidos de forma química y los bio-surfactantes analizó la influencia de las principales variables de proceso sobre la producción de bio-tensoactivos. Los bio-tensoactivos son moléculas complejas producidas y secretadas por diferentes tipos de microorganismos, están integrados por estructuras diversas como péptidas, glicolípidos, glicopéptidos, en particular de los ramnolípidos provenientes de *Pseudomonas aeruginosa*. En su estudio concluyeron que los bio-tensoactivos muestran un potencial mayor sobre los tenso-activos químicos para aplicaciones a nivel industrial y ambiental, ya que estos poseen baja toxicidad, son biodegradables y tienen una mejor compatibilidad con el ambiente.

Nuevamente Zeppieri *et al.* [34]. en 2009 realizaron un estudio para el efecto de la concentración de un surfactante no iónico Tritón X-100 en la interfase del agua y los alcanos hexano, heptano, octano, decano, undecano y dodecano con el método de la gota pendiente. Obtuvieron el valor de la concentración micelar crítica para este surfactante, el cual compararon con valores reportados y en los cuales había una gran discrepancia, concluyendo en parte de su investigación que el valor de la tensión interfacial es función de la concentración de surfactante en el medio, el cual depende del tiempo de exposición de la interfase con la disolución y del volumen inicial de la gota al momento de iniciar la medida.



CAPÍTULO 3

EQUIPO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS DE MEDICIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad el estudio de superficies tanto sólidas como fluidas es de gran importancia desde el punto de vista científico como tecnológico debido a las potenciales aplicaciones de las mismas. Diversas investigaciones han abordado la caracterización de la interfase agua-aceite, ya que estos sistemas son ampliamente encontrados en distintas industrias como las de alimentos, farmacéuticas, cosméticos, agroquímicos, pinturas, detergentes, petróleo, etc.

De igual manera la comprensión de los fenómenos interfaciales reviste importancia, no sólo teórica, sino también práctica en amplias áreas como la Física, la Química y la Biología. Las aplicaciones de la fisicoquímica de superficie se extienden, entre otros procesos, a la adsorción, la catálisis heterogénea, la detergencia, formación y estabilidad de emulsiones, flotación, lubricación, adhesión y problemas generales de Química Coloidal. Por esta razón se ha dedicado todo un campo de estudio a los diferentes fenómenos que suceden a nuestro alrededor y que actualmente tienen un papel importante en la industria.

Entre las diferentes técnicas de medición de la tensión superficial e interfacial que existen actualmente y que se explicaron en el capítulo 1 de esta tesis, no todas ellas presentan la facilidad de realizar mediciones de tensión superficial e interfacial en los sistemas propuestos para este estudio.

En este capítulo se describirá la técnica de la gota pendiente, elegido en esta investigación para realizar las mediciones de tensión superficial e interfacial utilizando surfactantes en alguna o en ambas fases de estudio.



Como se puede ver en la Tabla 3.1, la técnica de gota pendiente es una técnica con buena precisión y presenta la ventaja de trabajar con sistemas de dos fluidos, una facilidad de manejo y es ideal para el manejo de soluciones con surfactante.

Tabla 3.1. Precisión y utilidad de las técnicas clásicas para medir la tensión interfacial. [8].

Método	Precisión (mN/m)	Ideal para soluciones con surfactante	Ideal para sistemas de dos líquidos	Ideal para líquidos viscosos	Ideal para metales fundidos	Disponibilidad comercial
Placa de Wilhelmy	~0.1	Limitado	Bueno	Muy bueno	NO recomendado	Si
Anillo de Nouy	~0.1	Limitado	Precisión Reducida	NO recomendado	NO recomendado	Si
Ascenso Capilar	<<0.1	Muy bueno	Muy bueno, dificultad Experimental	NO recomendado	NO recomendado	No
Presión de Burbuja	0.1-0.3	Muy bueno	Muy bueno	NO recomendado	Si	Si
Método de Gota Pendiente	~0.1	Muy bueno	Muy bueno	NO recomendado	Si	Si
Gota Sessile	~0.1	Bueno	Muy bueno	Muy bueno	Si	No
Volumen de Gota	0.1-0.2	Limitado	Bueno	NO recomendado	Si	Si

A continuación se detallarán las condiciones de trabajo de esta técnica, las ecuaciones que la gobiernan en la obtención de los valores de tensión superficial e interfacial. De igual manera se dará a conocer la metodología y equipo empleado para realizar el estudio correspondiente.



Actualmente en la literatura se ha encontrado muy poca información referente a las propiedades de tensión interfacial en los sistemas propuestos al variar la temperatura y la concentración de surfactante, particularmente en el caso de hexadecano los resultados reportados son limitados.

3.2 ECUACIÓN DE YOUNG-LAPLACE

En el año 1805 Thomas Young y Pierre Simón Laplace dedujeron de forma independiente, la relación existente entre la diferencia de presiones a ambos lados de una interfase y su forma geométrica. Young fue el primero que enunció dicha ley pero sin darle el suficiente formalismo matemático, algo que sí hizo Laplace poco después. Por esta razón hoy en día esta ley es conocida como *ecuación de Young-Laplace*.

La ley de Young-Laplace nos dice que la diferencia de presiones (ΔP) a ambos lados de un punto en una interfase es proporcional a la semisuma del inverso de los radios principales de curvatura (R_1, R_2) y la constante de proporcionalidad es precisamente la tensión interfacial γ .

Esta ley explica que la forma de la interfase entre dos fases a igual presión y en equilibrio hidrostático es plana. Y que en toda interfase curva en equilibrio hidrostático, la presión en la zona cóncava en la interfase es mayor que en el lado convexo.

Antes de expresar dicha ley, es necesario introducir el concepto de curvatura media. Es un concepto bastante intuitivo pero sin embargo su descripción matemática es compleja debido que es necesario utilizar la geometría diferencial. La curvatura media expresa cuán lejos que está una superficie curva de ser plana. En coordenadas cartesianas, la curvatura media para una determinada superficie $z(x, y)$ se define como: [4]



$$H(x, y) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.1)$$

O en forma diferencial:

$$H_z(x, y) = \frac{z_{xx}(1+z_y^2) - 2z_xz_yz_{xy} + z_{yy}(1+z_x^2)}{2(1+z_x^2+z_y^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.2)$$

Donde:

$$z_{x_i} = \left(\frac{\partial z}{\partial x_i} \right)_{x_j}, z_{x_i x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} \right)$$

Con $x_i=x$, y por ejemplo z_x es la derivada parcial de z respecto a x a y constante, z_{xy} es la derivada parcial de z respecto a x y respecto a y .

Tomando en cuenta la ec. 3.1, la ecuación de Young-Laplace se expresa como:

$$\Delta P = 2\gamma H(x, y) \quad (3.3)$$

Donde γ es la tensión en la interfase. Esta ecuación puede deducirse tanto a partir de la mecánica como termodinámicamente. La ecuación (3.3) para una interfase esférica donde ($R_1=R_2=R$) se expresa como: [4]

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.4)$$



Y en el caso de tener dos interfases esféricas concéntricas, como puede ocurrir por ejemplo en una pompa de jabón, la ecuación de Young-Laplace viene dada por [4]:

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{R}$$

3.2.1 ECUACIÓN DE YOUNG-LAPLACE CON GRAVEDAD

La presencia de campos externos puede originar una dependencia espacial de la diferencia de presiones en una interfase. Concretamente, para el caso del campo gravitatorio hay una dependencia con la diferencia de altura en la interfase y con la diferencia de densidades entre las dos fases. Esto es un principio básico de la Hidrostática, esto se puede apreciar al momento de sumergirse en una piscina y distinguir la diferencia de presiones entre el fondo y la superficie. Cualquier volumen de líquido en el fondo tiene que soportar el peso del fluido que tiene encima. Por lo tanto, el término ΔP de la ecuación de Young-Laplace se puede expresar como:

$$\Delta P = \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (z \leq 0)$$

Donde el término ΔP_0 representa la diferencia de presiones en un punto de referencia de la interfase de altura $z=0$ mientras que ΔP es la diferencia de densidad entre dos fluidos. La ecuación (3.3) en términos de la curvatura media, dada en (3.1), puede expresarse como: [4]

$$H_z = \frac{1}{2\gamma} (\Delta P_0 - \Delta \rho g z) \quad (3.5)$$



En su forma diferencial (ver ec. 3.2) es una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales, no lineal y sin solución analítica, excepto para el caso de gravedad nula o sin diferencia en las densidades para el caso de superficies de revolución o superficies con simetría axial, el primer término del segundo miembro de la ecuación (3.5) se define como radio de curvatura en el ápice R_0 (ya que en este tipo de interfases se opta por designar el origen de referencia en el ápice) y a partir de la expresión 3.4:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{\Delta P_0}{2\gamma}$$

El segundo término de la ecuación (3.5) puede reescribirse de manera más compacta a partir del concepto de *longitud de capilaridad* l_0 , definida a partir de todas las constantes físicas del sistema:

$$l_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$$

Esta magnitud es proporcional a la elevación que sufre un menisco en contacto con una superficie. Por lo anterior, la ecuación (3.5) puede reescribirse como:

$$H = \frac{1}{R_0} - \frac{z}{2l_0^2} \quad (3.6)$$

Tanto para gotas como burbujas con simetría axial, la curvatura media puede escribirse en coordenadas cilíndricas utilizando la coordenada radial r en función de la altura z , con lo que la ecuación (3.6) quedaría: [4]



$$\frac{1}{r(z)\sqrt{1+r'(z)}} - \frac{r''(z)}{(1+r'(z)^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{2}{R_0} - \frac{z}{l_0^2} = 2H$$

Para el caso de meniscos como los encontrados en tubos capilares, se puede expresar la altura en función del radio cilíndrico de la siguiente manera:

$$\frac{z'(r)}{r\sqrt{1+z'(r)^2}} - \frac{z''(r)}{(1+z'(r)^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{2}{R_0} - \frac{z(r)}{l_0^2}$$

Resolviendo en ambos casos las ecuaciones diferenciales con las convenientes condiciones iniciales y de contorno, se podrán obtener los perfiles de las interfases [4].

3.3 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE LA GOTA PENDIENTE.

El método de la gota colgante o pendiente permite la determinación de la tensión superficial a partir del cálculo de diversos factores de forma que caracterizan el perfil de una gota. Para el cálculo de la tensión superficial se requiere de la resolución de la ecuación de Young -Laplace, que tiene una forma particular para el caso de una gota que cuelga verticalmente (ver fig. 3.1), y que se muestra a continuación:

$$2H = \frac{2}{R_0} - \frac{\Delta\rho g}{\sigma} y \quad (3.7)$$

Donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre la fase líquida y la gaseosa y R_0 es el radio de curvatura en el apice, es decir en $y = 0$ [34].

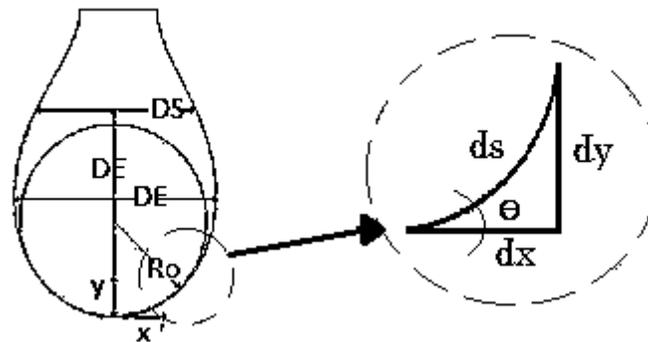


Fig.3.1. Forma de la gota y parámetros geométricos.

H se refiere a la curvatura promedio de la gota que es función de la coordenada y expresándose de la siguiente manera:

$$2H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{y_x}{x(1+y_x^2)^{1/2}} + \frac{y_{xx}}{(1+y_x^2)^{3/2}} \quad (3.8)$$

En este caso y_x y y_{xx} se refieren a la primera y segunda derivadas de y con respecto a x , es decir $y_x = \frac{dy}{dx}$ y $y_{xx} = \frac{d^2y}{dx^2}$. Es muy usual escribir la ecuación (3.7) en función de la longitud de arco (s). En la figura 3.1 se muestra una sección de la gota donde se representa el diferencial de la longitud de arco (ds) y sus correspondientes diferenciales dx y dy , ya que si se trabaja la ecuación de Young -Laplace tal y como se presenta en la ecuación (3.8), se encuentra que pueden ocurrir indeterminaciones matemáticas durante la resolución de la ecuación en el punto ecuatorial de la gota. Para eliminar dichas indeterminaciones se acostumbra expresar la ecuación (3.7) haciendo el siguiente cambio de variable, en términos de la longitud de arco s mediante la siguiente aproximación: [34]

$$\text{sen}\theta = \frac{dy}{ds} \quad \text{cos}\theta = \frac{dx}{ds} \quad (3.9)$$

Resolviendo la primera y segunda derivadas y sustituyendo en las ecuaciones (3.8) y (3.9), se obtiene:



$$\frac{d\theta}{ds} = 2 - \beta Y - \frac{\text{sen}\theta}{X} \quad (3.10)$$

Donde:

$$\frac{dY}{ds} = \text{sen}\theta, \quad \frac{dX}{ds} = \text{cos}\theta, \quad \beta = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\sigma} \quad (3.11)$$

Con:

$$Y = \frac{y}{R_0} \quad X = \frac{x}{R_0} \quad S = \frac{s}{R_0} \quad (3.12)$$

El sistema de ecuaciones (3.10) y (3.11) se resuelve utilizando métodos numéricos. Una vez generados los perfiles de la gota pendiente, se procede a calcular DE , DS y Ro . Para determinar los valores de estas variables geométricas, diferentes secciones de la gota se ajustan mediante polinomios de segundo y tercer orden: la parte baja de la gota para Ro , la zona ecuatorial para DE y la zona cercana al cuello para DS mostrados en la figura 3.1 [34].

3.4 SISTEMAS ANALIZADOS

A continuación se muestran las tablas de valores de tensión superficial e interfacial reportados en la bibliografía de los diferentes sistemas con los cuales se ha trabajado.

Tabla 3.2. Valores del agua y los alcanos estudiados.

Tabla de valores a 25 °C			
	ρ (gr/cm ³)	μ (mPa.s)	σ (mN/m)
Agua	0.9970 [50]	0.890 [48]	71.99 [11]
Hexano	0.6606 [48]	0.2949 [35]	18.06 [16]
Dodecano	0.745 [36]	1.3585 [35]	24.91 [49]
Hexadecano	0.7701 [48]	3.032 [48]	27.05 [48]



Tabla 3.3. Valores de tensión interfacial a diferentes temperaturas.

Tensión interfacial					
Sistemas	γ (mN/m)				
	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
Agua- Hexano [27]	50.8	50.38	49.96	49.44	48.92
Agua-Dodecano [27]	52.87	52.55	52.14	51.62	51.24
Agua-Hexadecano [26]	55.2 ^{22°C}				

3.5 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo que se utilizó para medir la tensión superficial e interfacial del agua y los alcanos en su forma pura y con las diferentes concentraciones de surfactante es un tensiómetro óptico computarizado modelo Theta Lite de la marca Attension® que se muestra en la figura 3.2, en el cual utilizamos el método de la gota pendiente y la ecuación de Young-Laplace para los cálculos correspondientes.

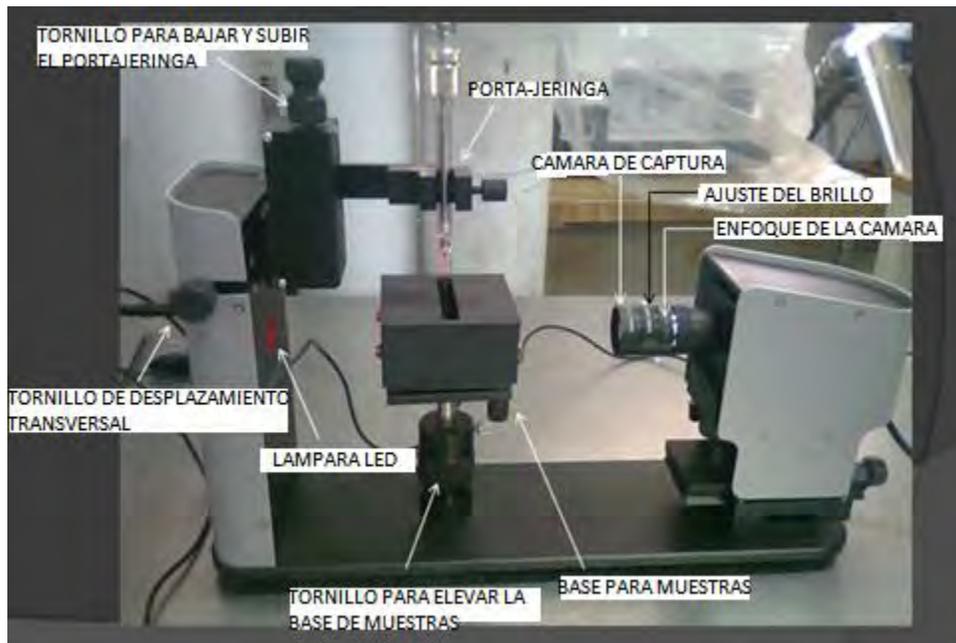


Figura 3.2. Descripción del tensiómetro óptico.

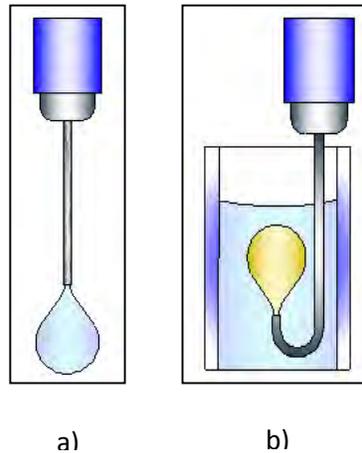


Figura 3.3. a) Inyección de la gota para las mediciones de Tensión Superficial, b) inyección de la gota para las mediciones de Tensión Interfacial.

El equipo cuenta con varios accesorios para la realización de las diferentes pruebas para medir tensión superficial e interfacial.

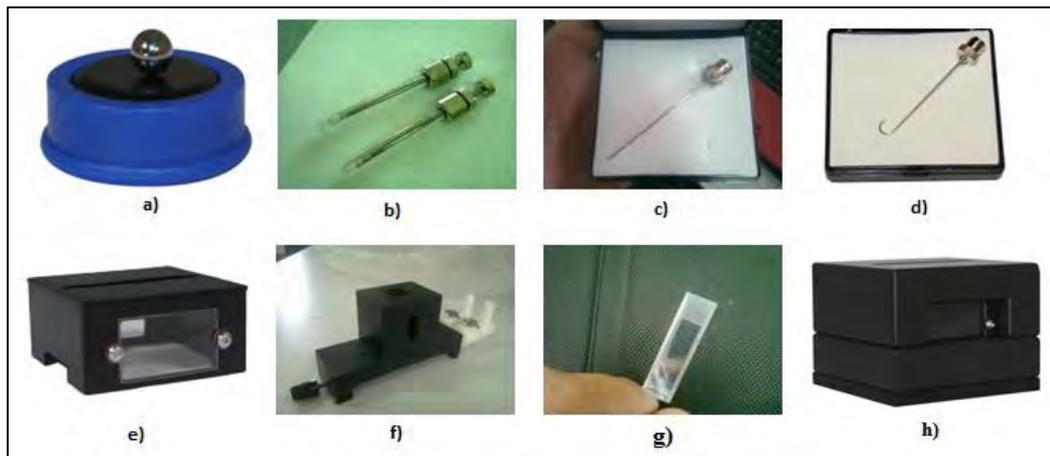


Figura 3.4. Imágenes de los accesorios utilizados con el tensiómetro óptico: a) Balín de calibración, b) Jeringas de alta precisión para la inyección de las gotas, c) Aguja empleada en tensión superficial, d) Aguja empleada en tensión interfacial, e) Cámara para aislar el sistema en mediciones a temperatura ambiente, f) Porta celdas con sistema de recirculación de baño térmico, g) Celda de cuarzo para contener la fase líquida continua, h) Cámara para controlar la temperatura con baño térmico.

Dentro de estos también se tiene un baño térmico con el cual se realizan las pruebas a diferentes temperaturas y una bomba para la circulación del agua caliente.

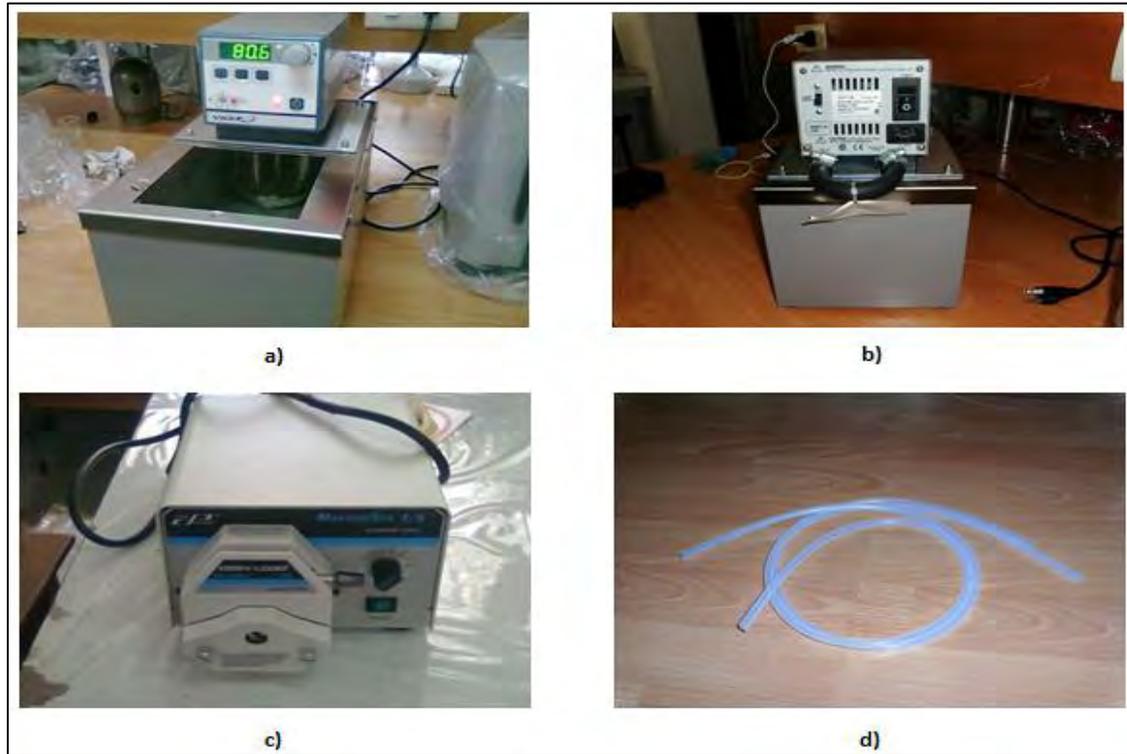


Figura 3.5. a) Vista frontal del baño térmico. b) Vista posterior del baño térmico. c) Bomba para la recirculación del agua caliente. d) Manguera para la conexión y circulación del fluido.

3.6 PROCEDIMIENTO PARA LAS MEDICIONES DE TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL

En el punto anterior se mostraron los elementos que componen nuestro equipo de trabajo, en la figura 3.6 se muestra el esquema del arreglo para las mediciones de tensión superficial e interfacial, y se dará a continuación una más detallada explicación de la operación de cada elemento en nuestro sistema.

El equipo cuenta con una cámara de alta resolución que captura las imágenes de la gota pendiente y las transmite al software de la computadora. La gota pendiente se encuentra dentro de una cámara que aísla las corrientes de aire, consta de dos cristales alineados que permiten la visibilidad de la aguja y de la gota colgante como se muestra en la figura 3.6.

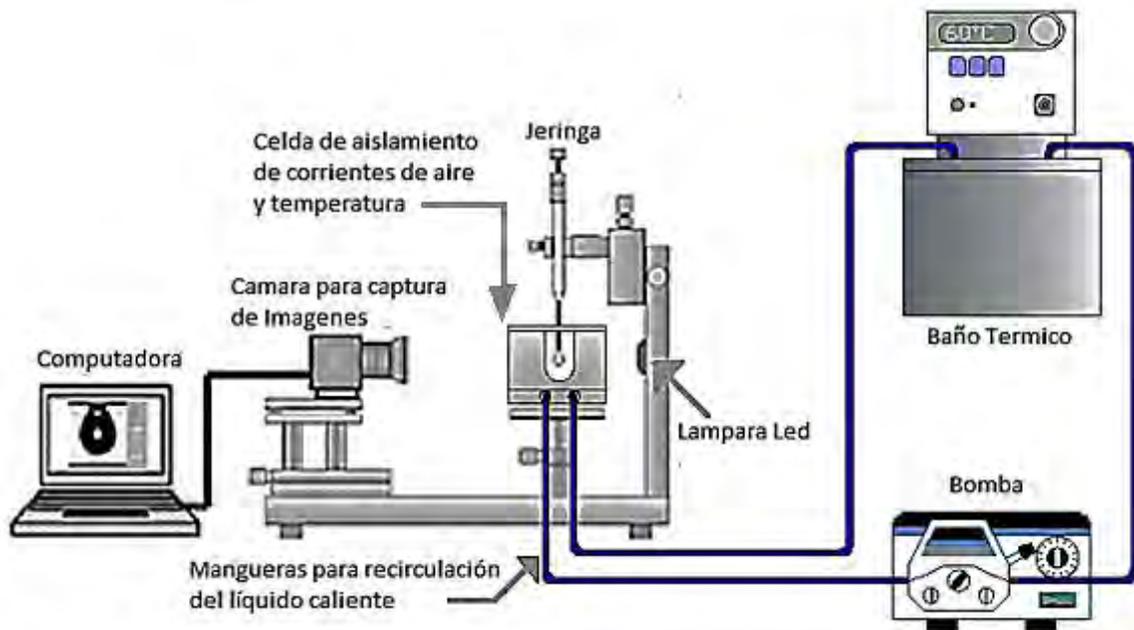


Figura 3.6 Montaje experimental para la medición de tensión superficial e interfacial con la técnica de gota pendiente.

Frente a la cámara se encuentra una lámpara led que permite que la definición de la fotografía de la gota sea mucho mayor, de esta forma se asegura que los bordes de la gota sean completamente visibles en las mediciones de tensión superficial e interfacial. El uso de la lámpara led proporciona muy poca o nula transferencia de calor a la gota colgante.

Conectándole las mangueras para la recirculación del fluido que se localiza en el baño térmico se puede controlar la temperatura en la pequeña cámara donde se encuentra la aguja en el caso de las mediciones de tensión superficial. El líquido (Agua) circula por la base de la cámara como se muestra en la figura 3.6 y por medio de la radiación de la base se calienta el ambiente dentro de la cámara donde se encuentra nuestra gota y el arreglo es el que se mostró en la figura 3.6-b.

Para las mediciones de tensión interfacial el sistema es diferente, utilizando una base (ver fig. 3.4-f) que de igual manera con la entrada y salida del fluido proveniente del baño térmico se calienta una pequeña celda de cuarzo (ver fig. 3.4-



g) depositada dentro de la base, y que contiene la fase continua o el líquido de mayor densidad, en nuestro caso el agua, como se mostró en la figura 3.6-b).

En el controlador del baño térmico, se establece la temperatura deseada de trabajo, dentro de este, una resistencia se calienta logrando así subir la temperatura del líquido para hacer la circulación hacia las cámaras de medición de la tensión superficial e interfacial.

Para la recirculación del fluido del baño térmico hacia las cámaras de medición, se utilizó una bomba peristáltica que se muestra en la figura 3.5-c) y de una forma general en el esquema del montaje de la figura 3.6.

También se ubica un sensor tipo K el cual se conecta a un amperímetro con el que se monitorea la temperatura del ambiente dentro de la cámara de medición para las pruebas de tensión superficial, en el caso de las mediciones de tensión interfacial, se monitorea la temperatura dentro del fluido de la celda de cuarzo.

Por último, en la computadora se encuentra instalado el software CAM2008, este software se encarga de capturar y de procesar las imágenes de la gota pendiente. La cámara de alta resolución toma 30 imágenes por la fracción de 16 milisegundos que permiten que mediante la ecuación de Young-Laplace se obtengan una serie de valores de tensión superficial e interfacial, de los cuales se registra la media y la desviación estándar de cada conjunto de imágenes.

Cabe mencionar que el tensiómetro se encuentra sobre una mesa anti vibratoria la cual se muestra en la figura 3.7-a), esta mesa trabaja con inyección de gas nitrógeno el cual llega a través de pequeñas mangueras a los cuatro puntos de apoyo de la mesa los cuales suspenden la plataforma y evitan el contacto directo con las cuatro patas, esto permite que tanto la cámara de alta resolución, la cámara de aire térmica y la gota pendiente del capilar, se encuentren estables para que las imágenes no contengan el efecto de vibración que altere las mediciones.



a)



b)

Figura 3.7. a) Mesa de trabajo y b) Sistema de inyección del Nitrógeno

El método para obtener los resultados experimentales de tensión superficial e interfacial tiene la siguiente secuencia.

1.- El tensiómetro se calibra empleando un balín o esfera de carburo de tungsteno calibrada de $4000 \pm 1 \mu\text{m}$ de diámetro, y se procede a obtener el valor de una tensión superficial conocida, por ejemplo la del agua a 25°C , que corresponde a un valor de 72.8 mN/m , esto para verificar la calibración del equipo, para el caso de la tensión interfacial se realiza la calibración utilizando el diámetro de la aguja (0.72mm) dentro del líquido que se encuentra en la celda de cuarzo, en nuestro caso el agua, ya que este puede modificar la magnificación de las gotas. La calibración sirve para ajustar la posición de la cámara y evitar errores en los resultados de tensión superficial e interfacial.

Cada vez que se analiza un sistema nuevo es necesario realizar la calibración con el enfoque adecuado para la captura de imágenes.

2.- Se utilizan dos jeringas marca Hamilton de 1 ml de volumen, una para el agua y la otra para los diferentes alcanos, se le pone una aguja de acero inoxidable que tiene la punta completamente recta para que se forme la gota perfectamente. Las agujas y las jeringas utilizadas se lavan y enjuagan minuciosamente con agua destilada y posteriormente con agua desionizada, para que no les queden residuos.



3.- De las soluciones que contienen los viales de 8 ml, se toma con la jeringa una muestra de 1ml, es decir se llena la jeringa, volumen suficiente para formar varias gotas. La jeringa se coloca en el soporte para jeringas y se introduce la aguja dentro de la cámara térmica. Por medio del software, en la pantalla de la computadora observamos la aguja dentro de la cámara térmica, por lo cual se debe verificar que la aguja este vertical para que no se afecte el experimento. Una vez en la posición correcta, la jeringa se ajusta con el seguro que tiene el equipo y se coloca en una posición centrada respecto al enfoque de la cámara de alta resolución, más adelante se mostrara en el manejo del software imágenes sobre estos procedimientos.

4.- Todos los equipos del tensiómetro deben estar prendidos, es importante ajustar la temperatura de trabajo de la cámara de aire térmica, con el controlador de temperatura del baño térmico se programa la temperatura deseada y se verifica que se estabilice dicha temperatura en la cámara de aire térmica por medio del sensor tipo k.

5.- Una vez estabilizada la temperatura, se procede a realizar la formación de la gota, se busca que esta tenga el tamaño de máxima deformación, es decir, un tamaño antes de que la gota caiga. En estas condiciones se hace que el software tome un video de 30 imágenes de las cuales da una media y una desviación estándar del valor de la tensión superficial e interfacial obtenidos. Este proceso se hace con 5 repeticiones para establecer un promedio y una desviación estándar de las mediciones de tensión superficial e interfacial para cada solución.

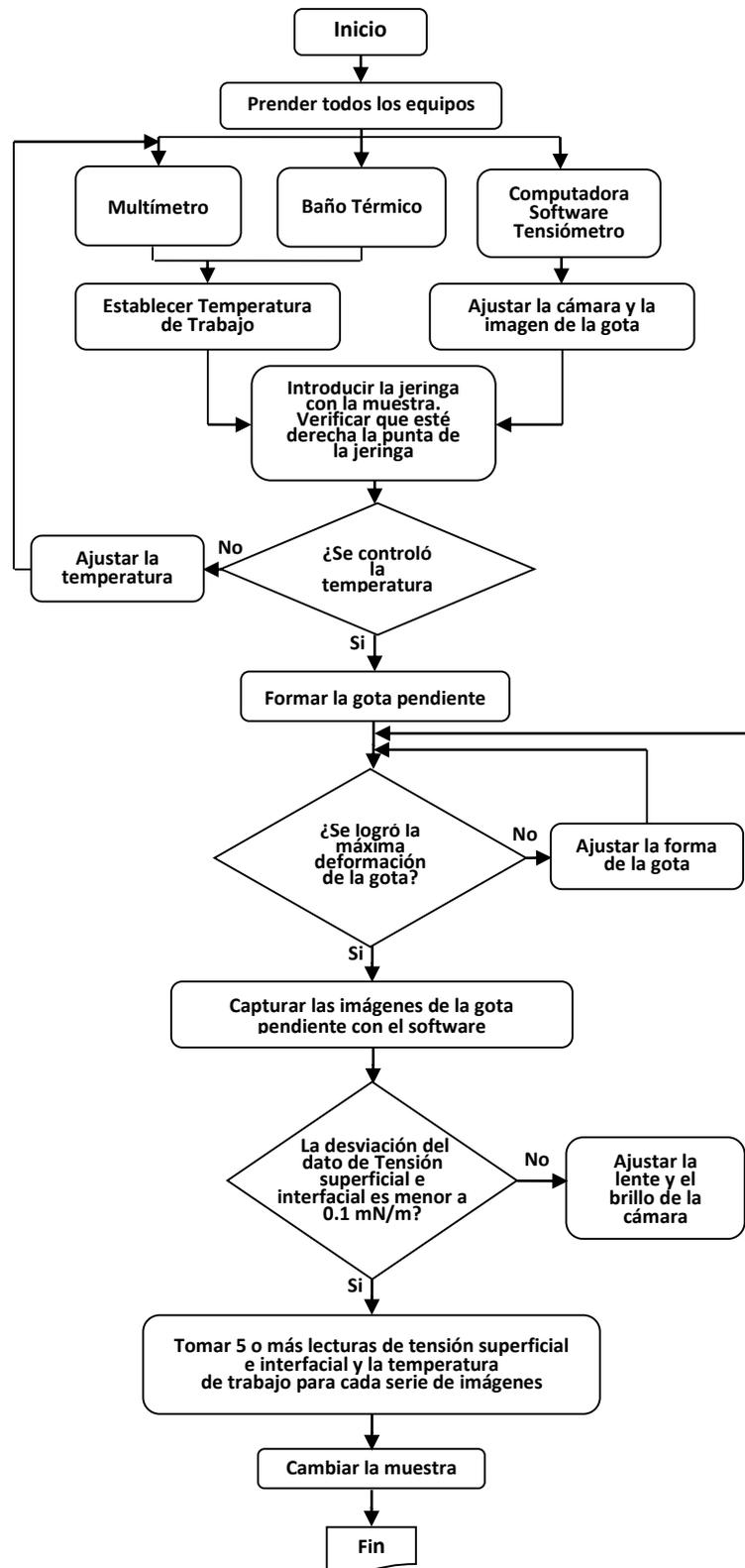


Figura 3.8. Diagrama de los pasos para realizar las pruebas.



3.7 MANEJO DEL SOFTWARE

En lo siguiente se da una introducción sobre el manejo del software Cam2008 para medir la tensión superficial e interfacial de soluciones acuosas y los alcanos de estudio. Al abrir el programa CAM2008 nos aparece en la parte superior de la pantalla lo siguiente:

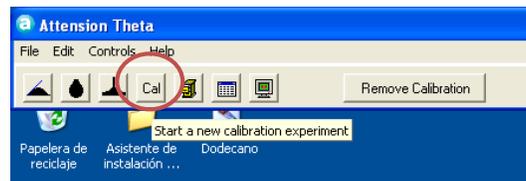


Figura 3.9. Ventana inicial del programa CAM2008.

Para comenzar a trabajar en las mediciones necesitamos calibrar el equipo, para el caso de la tensión superficial se realiza con un balín de diámetro de 4mm (ver figura 3.4- a) accesorio del tensiómetro.

Le damos clic al botón “Cal” el cual se muestra en la figura 3.9, y se nos habilita la cámara como se muestra en la siguiente figura.

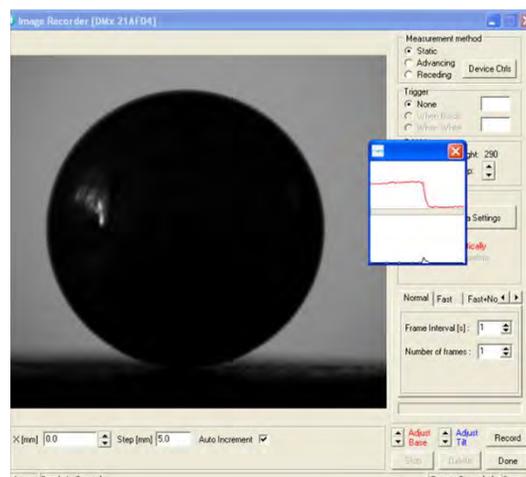


Figura 3.10. Imagen del balín con la cámara del tensiómetro.



Aquí realizamos el enfoque y ajuste de brillo adecuados para realizar posteriormente las mediciones de tensión superficial ya que como se muestra en la figura 3.10, la calidad de la imagen no es adecuada.

Para el caso del brillo nos podemos dar cuenta de la intensidad adecuada, por medio de la pequeña ventana que se muestra en la parte derecha de la imagen 3.10, como podemos ver tenemos una línea roja, la cual nos indica que tenemos ausencia o un exceso de luz según sea el caso.

Al ajustar el brillo en la intensidad correcta para las mediciones la línea mencionada anteriormente, cambia a un color verde como se muestra en la figura 3.11, esto nos indica que es la intensidad adecuada para realizar las mediciones de tensión superficial.

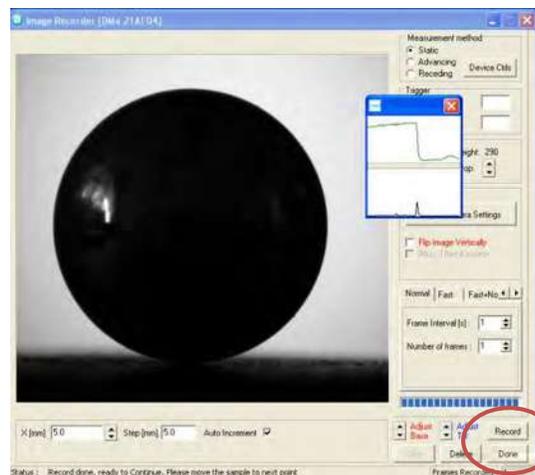


Figura 3.11. Imagen del balón con el enfoque y ajuste de brillo adecuado.

Una vez realizados los ajustes necesarios grabamos la imagen del balón dándole clic en el botón “Record” y posteriormente en el botón “Done” que se muestran en la figura 3.12.

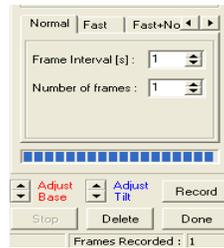


Figura 3.12. Acercamiento a la zona de los botones de grabación de la ventana de calibración.

Al darle clic al botón “Done” el software cambia de la cámara a la imagen anteriormente tomada del balín como se muestra en la figura 3.13, aquí es donde se realiza la calibración del equipo.

Para realizar la calibración se coloca la línea roja en la base del balín y el cuadro azul entrecortado que define el área de ejecución para realizar los cálculos se coloca cubriendo 2/3 de la parte superior del balín (ver figura 3.13). Teniendo esto damos clic en el botón “Execute”, para proceder a introducir el valor del diámetro del balín.

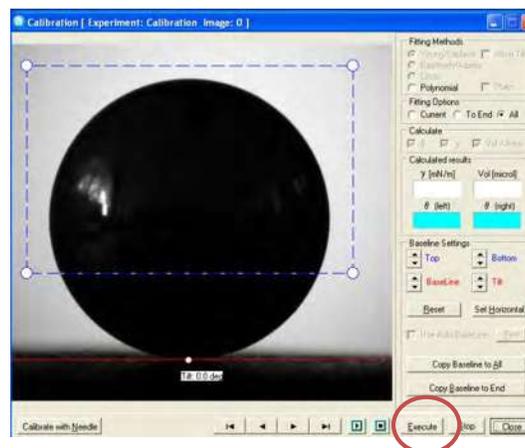


Figura 3.13. Ventana de calibración con el balín.



Figura 3.14. Acercamiento a la zona del botón “Execute”



La siguiente ventana es la que nos aparece en la cual como ya se mencionó anteriormente se introduce el valor del diámetro del balón y damos clic al botón “OK” como se observa en la imagen 3.15.

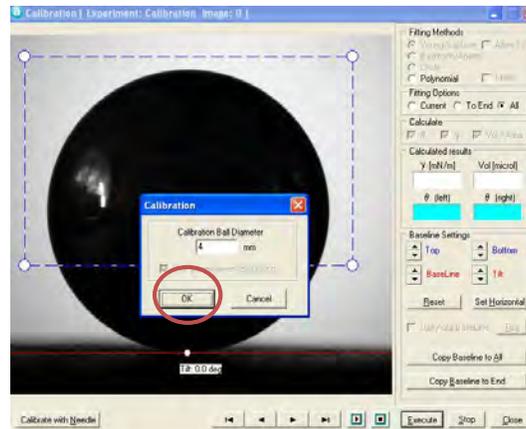


Figura 3.15. Ventana emergente con el diámetro del balón.

Al realizar lo anterior aparece la imagen del balón con un contorno en color morado, como se muestra en la figura 3.16, con lo cual se demuestra que el software realizó correctamente el ajuste a la figura y por lo tanto el equipo esta calibrado.

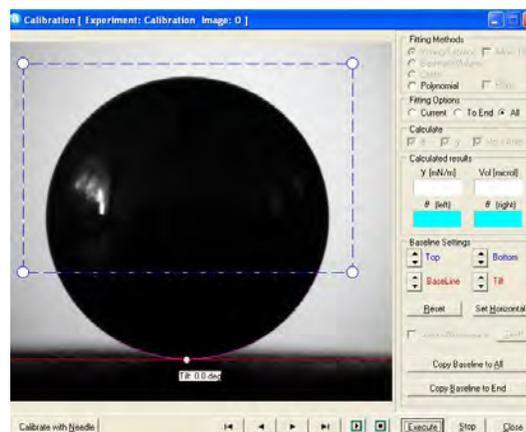


Figura 3.16. Imagen del balón al realizar la calibración

El método empleado para la calibración es el indicado por el manual de operación del tensiómetro.



Con la calibración se le indica al equipo que los pixeles ocupados por el balón en la imagen de la cámara equivalen a 4mm (valor del diámetro del balón), lo cual posteriormente relaciona a los pixeles de la imagen de la gota para conocer las medidas y poder realizar los cálculos. Si se introduce un valor erróneo al realizar la calibración o el enfoque del lente no es el adecuado, los valores de tensión superficial e interfacial serán afectados.

Para encontrar el valor de la tensión superficial e interfacial, el equipo utiliza unos parámetros de la forma de la gota, los cuales son pequeños diferenciales de la superficie inferior de la gota, pequeñas medidas que relacionas con coordenadas X, Y y el ángulo formado por la curvatura de la gota con las coordenadas.

Cada vez que se realice algún enfoque nuevo o cambie la distancia del lente de la cámara a la gota es necesario volver a calibrar.

Para calibrar el equipo en las mediciones de tensión interfacial se realiza con la aguja dentro de la fase de agua, ya que la imagen de la gota puede ser alterada por la magnificación producida por el agua.

De igual manera como en el caso del balón damos clic en “Cal” como e muestra en la fig. 3.9 y ajustamos el enfoque y brillo de la cámara, teniendo esto damos clic al botón “Record” y posteriormente “Done”, marcados con el círculo rojo en la figura 3.17 para grabar la imagen.

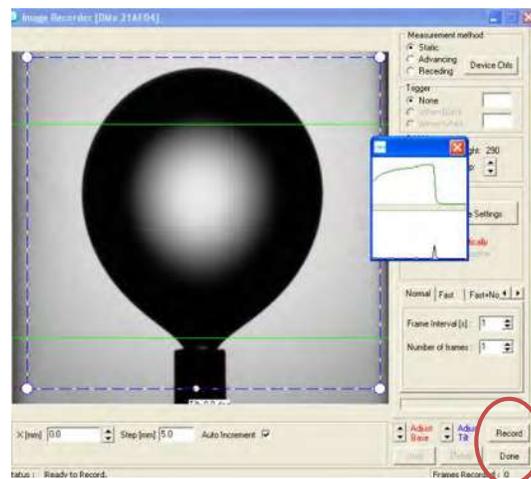


Figura 3.17. Ventana de calibración con la gota.



Aquí como podemos ver la gota esta hacia arriba ya que es una gota de un alcano dentro del agua, por lo tanto tenemos que invertir la imagen tomada para que la imagen nos quede como una gota que cuelga y el equipo pueda realizar los cálculos.

Por esta razón antes de tomar la imagen de la gota tenemos que activar la opción “Flip Image Vertically” que se encuentra en la parte derecha de la ventana mostrada en la imagen 3.17 y que se muestra con letras en color rojo en la fig. 3.18.

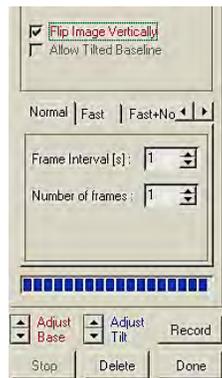


Figura 3.18. Casilla activada en la opción Flip Image Vertically.

Nuevamente pasamos de la cámara a la imagen grabada de la gota, como se observa en la figura 3.19, la imagen de la gota que se encontraba en forma ascendente ahora está invertida.

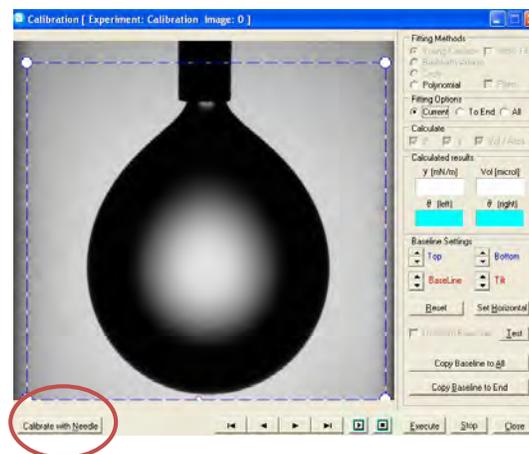


Figura 3.19. Imagen de la casilla activada en la opción Flip Image Vertically



Para proceder a hacer a calibración, damos clic al botón “Calibrate with Needle” mostrada en la parte inferior izquierda de la figura 3.19.

Esto nos cambia la línea roja que se encuentra en la parte inferior de la imagen y también el recuadro azul a la parte superior, en la zona de la punta de la aguja.

Arrastrando con el mouse la línea roja se coloca por encima de la terminación de la punta de la aguja y el recuadro azul en línea con la roja cubriendo la aguja, como se muestra en la figura 3.20.

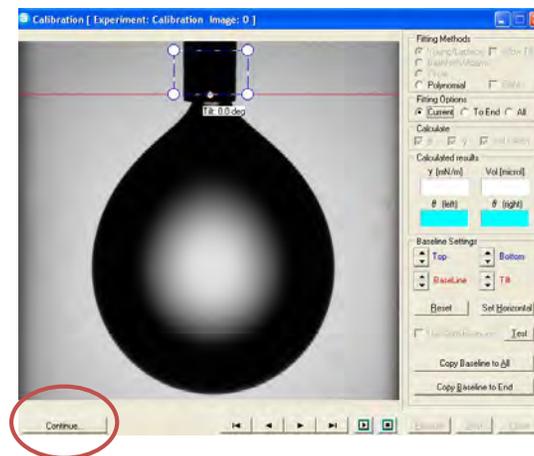


Figura 3.20. Área de ejecución seleccionada en la aguja.

Damos clic al botón “Continue” como se ve en la figura 3.20 y automáticamente se abre una nueva ventana, aquí introducimos el valor del diámetro exterior de la aguja y damos clic en “OK” como se muestra en la figura 3.21 y el equipo queda calibrado.

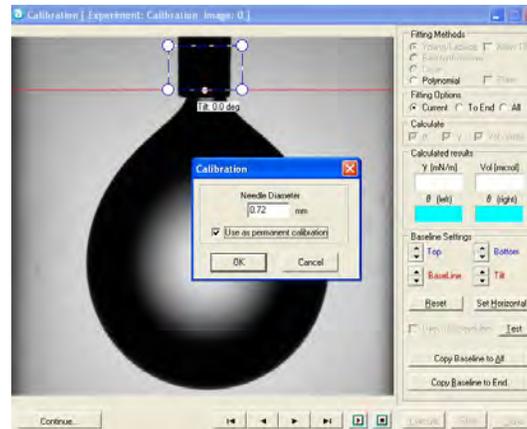


Figura 3.21. Ventana para la selección del diámetro de la aguja

Ahora podemos comenzar a realizar las mediciones de tensión superficial o interfacial, para ello nos dirigimos a la barra de inicio del programa y en la parte superior izquierda en la pestaña llamada “File” damos clic y nos despliega un pequeño recuadro en el cual nos da la opción de elegir el tipo de prueba a realizar, en nuestro caso damos clic a la opción “New Surface Tensión” como se muestra en la figura 3.22, o bien dando clic directamente al icono de la gota, como se muestra en la figura 3.9.

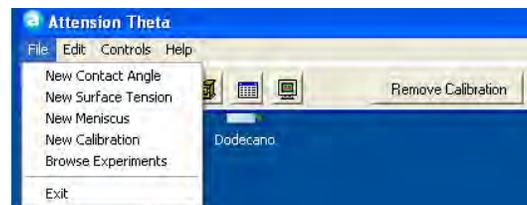


Figura 3.22. Pestaña de selección para nuevo experimento.

A continuación se abre una nueva ventana como se ve en la figura 3.23, aquí se nombra el experimento y se seleccionan los fluidos de trabajo, en la parte izquierda que se marca con el recuadro rojo, se selecciona la fase más pesada o de mayor densidad y en la parte derecha marcada con el recuadro verde, se selecciona la fase más ligera o de menor densidad.

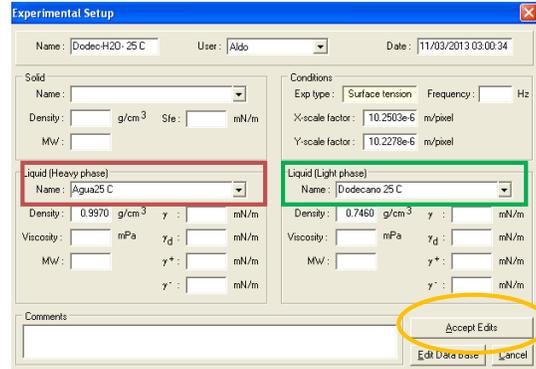


Figura 3.23. Valores de las densidades en el software.

En nuestro caso para medir la tensión superficial, introducimos como la fase pesada el agua, el hexano, dodecano o hexadecano según fuese el caso, y aire como la fase ligera.

Para las mediciones de tensión interfacial se introdujo el agua en la fase pesada y cualquiera de los alcanos en la fase ligera, tal y como se muestra en la figura 3.23.

Damos clic en el botón “Accept Edits” marcado de amarillo en la figura 3.23 y nos abre la cámara para la captura de imágenes.

De aquí en adelante el procedimiento para el cálculo de la tensión superficial e interfacial es el mismo, la única diferencia es tener activada la opción “Flip Image Vertically” (mostrada mejor en la figura 3.18) para las mediciones de tensión interfacial y desactivada para tensión superficial.



MEDICIONES DE TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL EN SISTEMAS AGUA-SURFACTANTE-ACEITE UTILIZANDO EL MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE.

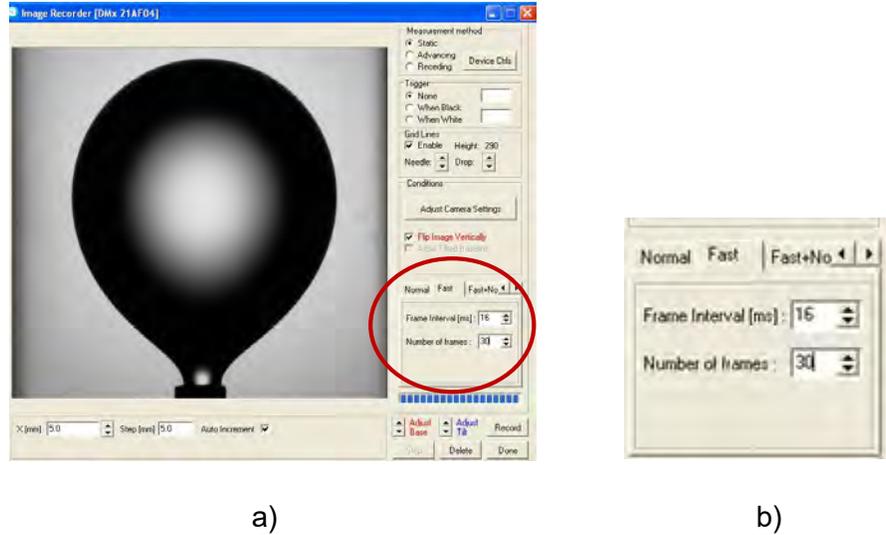


Figura 3.24. a) Perfil de una gota en medición de tensión interfacial, b) Acercamiento a la zona marcada con el círculo rojo.

Cuando la gota está en el punto de mayor elongación posible, se hace la captura de imágenes dándole click al botón “Record” y “Done” nuevamente para pasar del modo cámara a las imágenes tomadas, la velocidad de captura para la captura de imágenes fue en el modo fast y el número de fotos fue de 30 como se ve en la figura 3.24-b, estos puntos se detallaran en los capítulos posteriores.

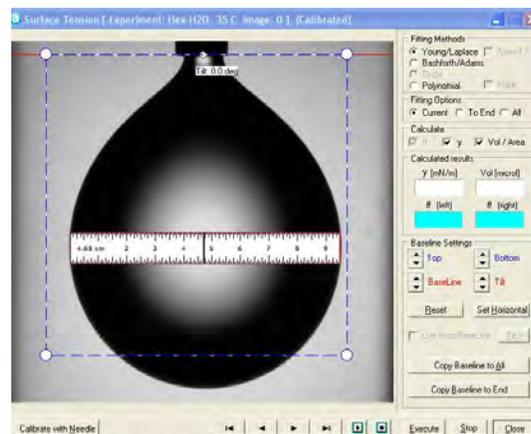


Figura 3.25. Diámetro ecuatorial de la gota



MEDICIONES DE TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL EN SISTEMAS AGUA-SURFACTANTE-ACEITE UTILIZANDO EL MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE.

Se coloca la línea roja en la punta de la aguja para delimitarle al software la zona de salida de la gota, se coloca una regla digital sobre la gota y se expande para cubrir el diámetro mayor de la gota como se ve en la figura 3.25, después esta regla se coloca en forma vertical sobre la misma gota desde su parte inferior con la distancia de lo ancho de la gota y en la distancia donde termina esta regla se coloca la parte superior del recuadro azul y cubriendo toda la zona baja de la gota, como se muestra en la figura 3.26.

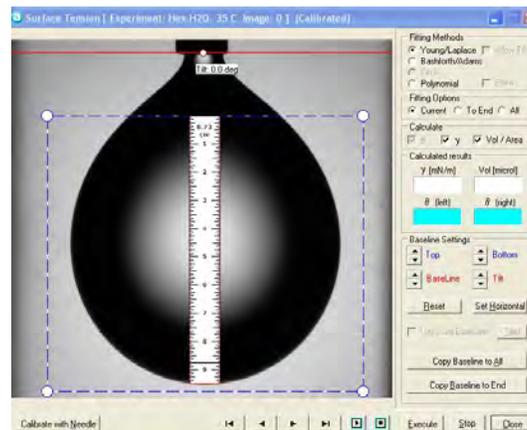


Figura 3.26. Colocación del recuadro azul en el diámetro cercano al cuello de la gota

Damos clic al botón “Copy Baseline To All” que se muestra en la figura 3.27 marcado con el círculo rojo. Esto nos abrirá una nueva ventana el cual nos pide confirmar la acción indicada anteriormente, así que le damos aceptar.

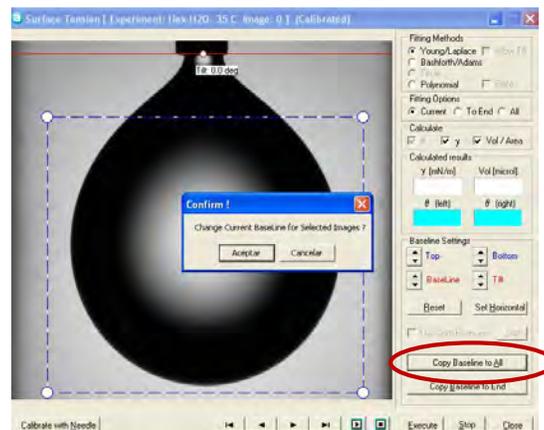


Figura 3.27. Ventana emergente para confirmar la acción



Esta opción hace que tanto la línea roja como el recuadro de ejecución (cuadro azul), se copien a todas las imágenes grabadas, en nuestro caso 30, y así se evita realizar el procedimiento anterior a cada una de las imágenes, es decir repetirla 30 veces.

Una vez copiado el área de ejecución a todas las imágenes, activamos la opción “All” como se ve en la figura 3.28 dentro del círculo rojo, para que nos haga el cálculo de la tensión superficial o interfacial de todas las imágenes que se tomaron de una gota, ya que de manera predeterminada viene seleccionada la opción “Current” la cual nos hará el cálculo solamente en la imagen mostrada.

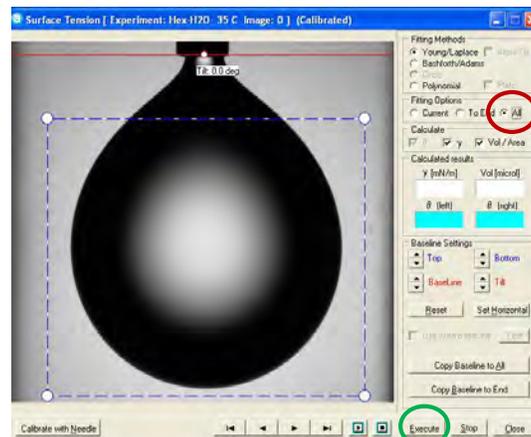


Figura 3.28. Selección de la casilla “All” y “Execute”

Damos clic al botón “Execute” marcado de verde en la figura 3.28 para que el software comience a realizar los cálculos de la tensión superficial o interfacial.

En la figura 3.29 podemos observar que el programa está realizando las iteraciones correspondientes para los parámetros de la forma de la gota y posteriormente encontrar el valor de la tensión superficial o interfacial.



MEDICIONES DE TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL EN SISTEMAS AGUA-SURFACTANTE-ACEITE UTILIZANDO EL MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE.

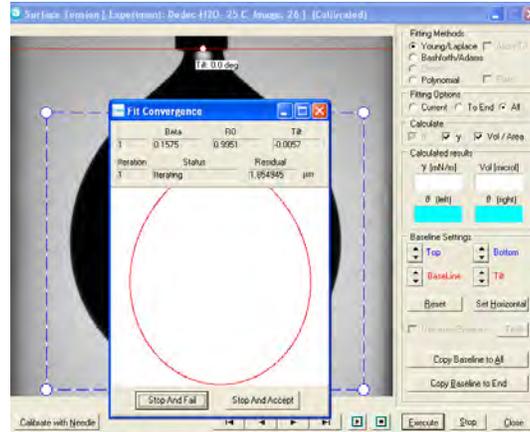


Figura 3.29. Software realizando iteraciones

Analiza cada una de las imágenes y obtiene la tensión superficial o interfacial y el volumen de cada una de ellas.

El resultado se muestra como se ve en la figura 3.30 que es solamente de la última imagen capturada.

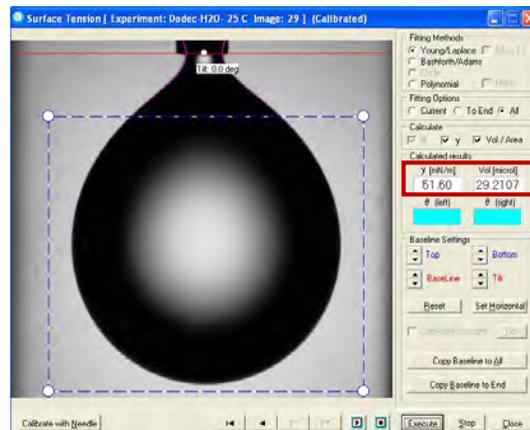


Figura 3.30. Valor de la tensión interfacial obtenida

Por lo anterior para obtener el promedio y la desviación estándar de las 30 imágenes que se tomaron, es necesario ir a la base donde se guardan todos los experimentos realizados.

Para esto nos vamos a la ventana principal del programa y damos clic en el icono “Browse Experiments”, como se ve en la figura 3.31.



Damos clic al icono de la calculadora y nos aparece una pequeña ventana en la cual se realizaran los cálculos, nuevamente damos clic al botón "Calculate" que se muestra en la figura 3.33.

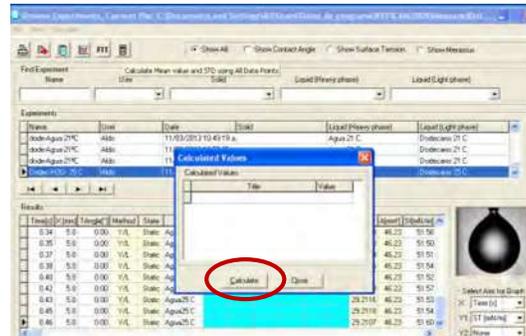


Figura 3.33. Ventana para el cálculo de promedio

Y obtenemos el promedio de la tensión superficial o interfacial, su desviación estándar, el promedio del volumen de gota y también su desviación estándar.

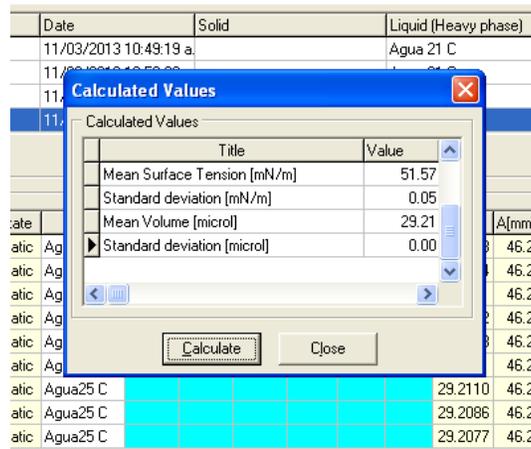


Figura 3.34. Promedio del volumen y la tensión interfacial

Como podemos observar el valor del promedio de la tensión interfacial en la figura 3.34 es de 51.57mN/m, el cual fue poco menor al valor de 51.60 mN/m mostrado en la figura 3.30, en el cual sólo se mostró el valor de la última imagen grabada.



De la misma manera se realiza para cada experimento que conforma una prueba y los valores obtenidos se registran en una tabla para después graficarlos.

3.8 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para realizar las mediciones de tensión superficial e interfacial entre el agua y los alcanos estudiados, la variación en la concentración de surfactante se realizó en función de la concentración micelar crítica (CMC) del SDS en solución acuosa y la cual corresponde a 8.2×10^{-3} mol/lit. Para preparar dicha concentración, se partió de un volumen de agua de 8 ml y se utilizó la siguiente relación.

$$m = C * PM * V$$

Donde:

m = masa medida en gramos

C = Concentración a medir

PM = Peso molecular (surfactante)

V = Volumen deseado

De la manera siguiente por ejemplo calculamos la masa necesaria para obtener la concentración de 10 CMC y a partir de la cual se fueron diluyendo para disminuir la concentración de surfactante.

$$m = (10) \left(8.2 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \right) \left(288.18 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right) (100\text{ml}) \left(\frac{1\text{lt}}{1000\text{ml}} \right) = 2.365 \text{ gr}$$

Así obtenemos una solución de 100ml de agua con SDS a una concentración de 10 CMC, para realizar las diluciones y obtener las otras concentraciones se realizó con la siguiente relación:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_1}{V_2}$$



Por ejemplo para poder diluir el agua con SDS tenemos a un volumen final o V_2 de 8 ml y con una concentración C_2 de 9 CMC, a partir de una concentración inicial C_1 de 10 CMC, se despeja el volumen inicial de la ecuación anterior y se obtiene el volumen que se necesita para diluir la concentración de 10 CMC a 9 CMC, esto es:

$$V_1 = \frac{C_2 * V_2}{C_1} = \frac{(9 \text{ CMC})(8 \text{ ml})}{10 \text{ CMC}} = 7.2 \text{ ml}$$

Por lo tanto se necesita 7.2 ml de la concentración inicial a la cual se le debe agregar 0.8 ml de agua para obtener un volumen total de 8 ml a una concentración de 9 CMC.

Debido a las propiedades de alta viscosidad del surfactante Monooleato de sorbitan o Span 80, las concentraciones de este tipo de surfactantes comúnmente se expresan en porcentaje de fracción de peso.

$$\% \frac{W}{W} = \frac{\text{Peso desoluto}}{\text{Peso del solvente} + \text{Peso del soluto}} \times 100\%$$

En este caso el soluto es el surfactante y el solvente el fluido afín al surfactante. Es decir se pesó la cantidad de surfactante que se diluiría y también se pesaron por ejemplo 8 ml de hexadecano.

$$\% \frac{W}{W} = \frac{0.0242 \text{ gr}}{5.5979 \text{ gr} + 0.0242 \text{ gr}} \times 100 = 0.43\%$$

El peso del surfactante corresponde a 2 gotas de Span 80 y el peso del solvente correspondió al peso de 8 ml de hexadecano. Por otra parte si se quiere obtener por ejemplo una concentración del 2.5% w/w de surfactante en el hexadecano tenemos:

$$\frac{W_{\text{Span 80}}}{W_{\text{Aceite}} + W_{\text{Span 80}}} \times 100 = 2.5$$



De la expresión anterior se despejaría W_{Aceite} y se obtendría el peso necesario del aceite para obtener una solución a una concentración del 2.5% a un peso dado de surfactante.

Nuevamente para realizarlas diluciones utilizamos la misma ecuación empleada como en el caso del SDS.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \qquad \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_1}{V_2}$$



CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos tanto de tensión superficial como de tensión interfacial empleando la técnica de Gota Pendiente. Inicialmente se mostrarán resultados preliminares que ayudaron a determinar el perfil adecuado de gota bajo las condiciones experimentales que permitieran obtener mediciones lo más confiables posibles. Posteriormente se presentan los resultados de tensión superficial para los casos de los aceites n-hexano, n-dodecano y n-hexadecano. Se analizan los resultados de tensión interfacial entre agua-hexano bajo diferentes condiciones de temperatura y concentración de surfactante. Se presentan los diferentes resultados al variar la concentración de surfactante hidrofílico en la fase acuosa y al variar la concentración de surfactante lipofílico en la fase de aceite. Finalmente se muestran algunos resultados del comportamiento de la tensión interfacial en presencia de surfactante en ambas fases fluidas.

4.1 PRUEBAS PRELIMINARES

Con el fin de calibrar el tensiómetro óptico, las primeras pruebas realizadas fueron para determinar la tensión superficial del agua, ya que sus valores a diferentes temperaturas se encuentran reportados en la literatura. Lo anterior se hizo para poder validar las mediciones realizadas con el método de gota pendiente con los valores ya reportados. En estas primeras pruebas se empleó agua destilada.

Inicialmente se hicieron pruebas para determinar las velocidades de captura de imágenes, para determinar sus ventajas en el cálculo de las tensiones superficial o interfacial. El software de trabajo maneja diferentes velocidades de captura



denominadas como: “normal”, “fast”, “fast+normal”, y “toggle”. Las diferentes velocidades de captura, permiten modificar los siguientes parámetros:

- **Número de imágenes.** Es el número de imágenes que se quieren grabar durante un experimento, a partir de las imágenes el equipo realiza los cálculos y obtiene un valor promedio.
- **Intervalo entre imágenes.** Nos permite determinar el tiempo de captura entre la serie de imágenes.

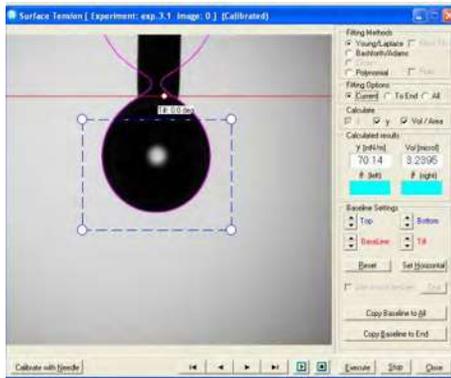
Se decidió trabajar con la velocidad de captura “Normal”, ya que se están calculando los valores de tensión superficial o interfacial en el modo ESTÁTICO. Con ello el perfil de la gota no debe variar con el tiempo y sólo se obtiene el valor promedio a partir de las imágenes capturadas. Se probaron diferentes cantidades para el número de imágenes a capturar por experimento, los valores fueron de 10, 15, 20 y 30 imágenes con un valor en el intervalo de tiempo entre imágenes de 1 segundo. Los resultados mostraron que no había variaciones significativas en las mediciones de tensión superficial al incrementar el número de imágenes capturadas, esto fue precisamente porque se está trabajando en un cálculo estático de la tensión superficial en este caso. Finalmente se decidió fijar en 30 el número de imágenes a capturar en cada experimento.

Por otra parte, hicieron pruebas para determinar la cantidad de fluido a inyectar que proporcionara el perfil óptimo de la gota y con ello poder obtener resultados de tensión superficial confiables.

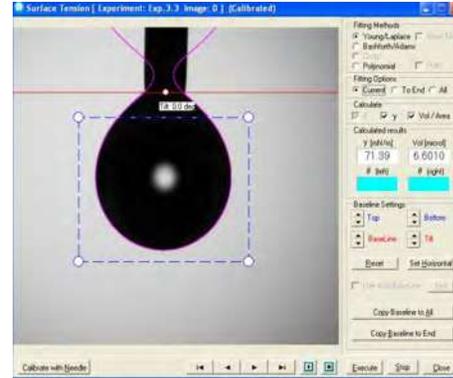
A continuación, en la figura 4.1 se muestran imágenes de diferentes perfiles de gota en diversas etapas de la inyección del fluido, lo cual corresponde a diferentes volúmenes alcanzados durante el desarrollo de la gota. Los cálculos de tensión superficial en base a dichas imágenes nos indican que el desarrollo del perfil de la gota es muy importante ya que en su etapa final en el momento previo al desprendimiento y caída de la gota se obtienen los mejores resultados de tensión superficial.



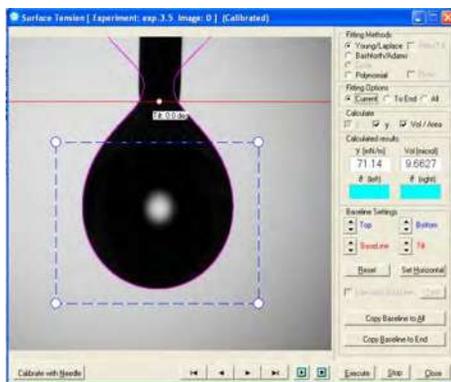
MEDICIONES DE TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFACIAL EN SISTEMAS AGUA-SURFACTANTE-ACEITE UTILIZANDO EL MÉTODO DE LA GOTA PENDIENTE.



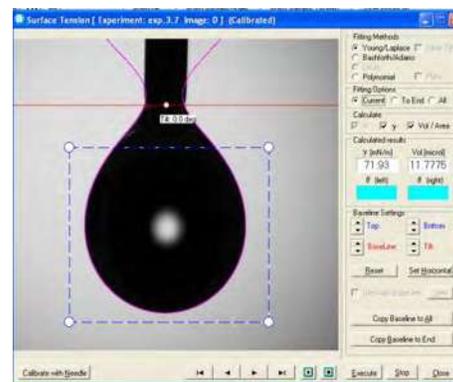
a)



b)



c)



d)

Figura 4.1. Perfiles de gota obtenidos para diferentes volúmenes de agua:

a) 3.21 μL , b) 6.57 μL , c) 9.62 μL , d) 11.74 μL .

En la Tabla 4.1 se muestran los valores obtenidos para la tensión superficial del agua para diferentes etapas en la inyección del fluido a una temperatura de 24 °C. En este caso, los valores obtenidos para la tensión superficial fueron calculados a partir del promedio en 10 imágenes. Claramente se puede observar que a medida que la gota alcanza su valor de equilibrio entre la tensión superficial y la fuerza de gravedad, es decir cuando logra desarrollarse completamente, los resultados obtenidos de tensión superficial son más cercanos a los valores reportados en la literatura. Como sabemos el valor de tensión superficial para el agua a una temperatura de 20°C es de 72.75 mN/m y a una temperatura de 25°C es de 71.99 mN/m [11].



Tabla 4.1. Valores de tensión superficial del agua calculados en diferentes etapas durante la inyección de la gota a una temperatura de 24 °C.

Valores de tensión superficial del agua a 24°C	
Volumen promedio alcanzado	Valor promedio de la tensión superficial
μl	mN/m
0.91	66.67
3.21	70.16
4.86	70.85
6.57	71.46
7.52	71.53
9.62	71.6
11.33	72.36
11.74	72.06

A continuación en la figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos de tensión superficial de agua destilada al ir inyectando el fluido durante la formación de la gota. El volumen máximo alcanzado por cada gota de agua justo antes de desprenderse del capilar en cada una de las pruebas que se muestran en la figura, corresponde a lo que se identifica como **gota completamente desarrollada**. Solamente cuando se alcanza el volumen máximo antes de su desprendimiento, se obtienen los valores de tensión superficial reportados en la literatura.

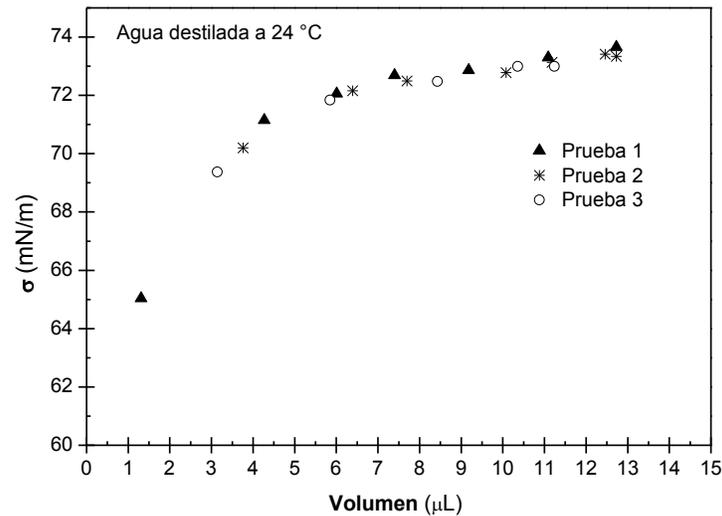


Figura 4.2. Gráfica de la tensión superficial del agua obtenida en diferentes experimentos bajo las mismas condiciones de trabajo en diferentes etapas al ir inyectando la gota hasta el momento de su desprendimiento a una temperatura ambiente de 24°C.

Posteriormente se realizaron experimentos para determinar la influencia de la velocidad de inyección en la determinación de la tensión superficial del agua. En este caso las mediciones se realizaron en agua desionizada a una temperatura ambiente de 24°C utilizando una cámara para aislar el sistema, para reducir la evaporación y corrientes de aire. Los resultados se muestran en la figura 4.3. En esta figura se puede observar los valores de tensión superficial del agua obtenidos al ir inyectando el fluido a diferente caudal, las cuales fueron de: 13 $\mu\text{L}/\text{min}$, 4.3 $\mu\text{L}/\text{min}$, 2.6 $\mu\text{L}/\text{min}$ y 1.3 $\mu\text{L}/\text{min}$. Estas velocidades de inyección corresponden a los tiempos totales de salida de la gota de 1, 3, 5 y 10 minutos respectivamente para el desarrollo total de la gota.

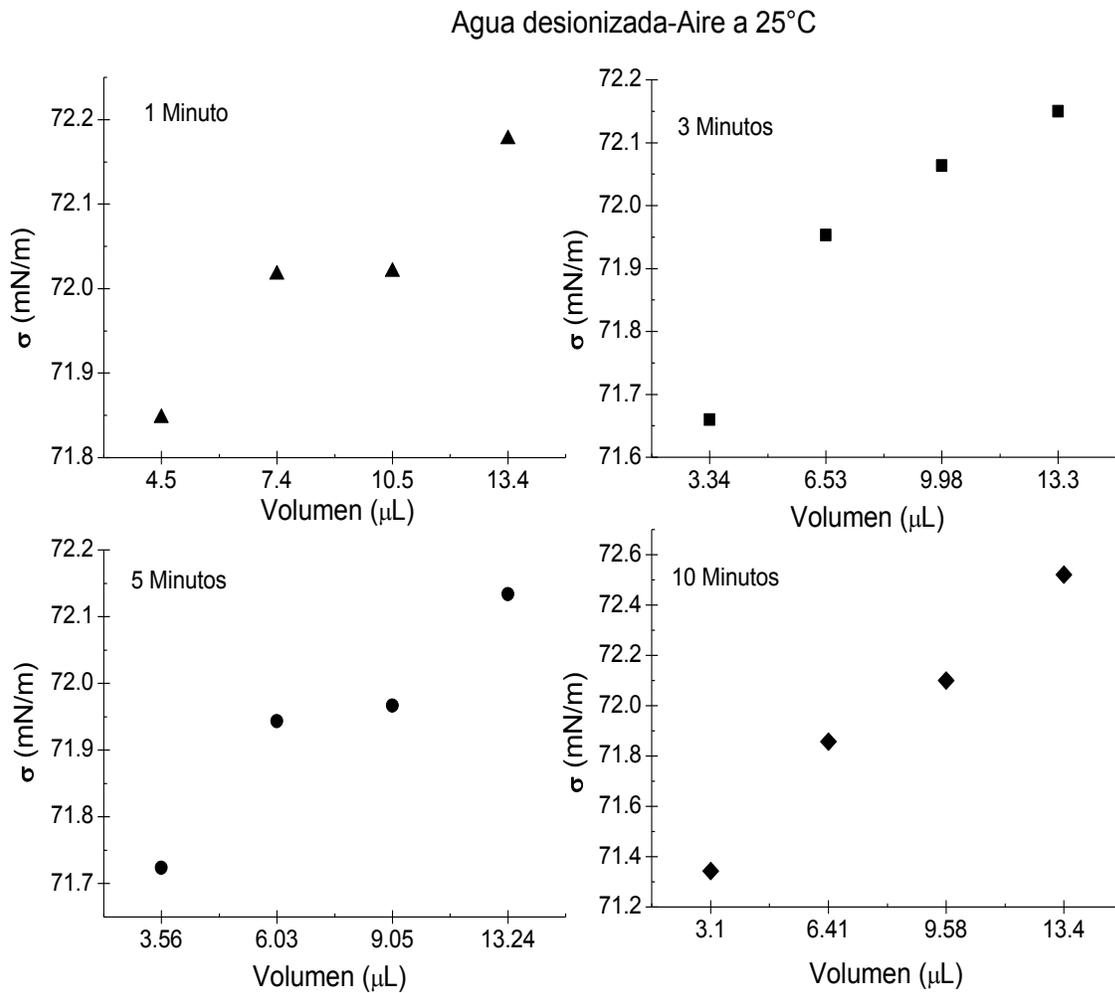


Figura 4.3 Gráficas de la tensión superficial del agua obtenidas durante diferentes etapas en la inyección de la gota con diferentes tiempos de inyección total.

Los resultados de la figura 4.3 corroboran nuevamente que a medida que la gota alcanza su volumen máximo, es decir está completamente desarrollada, los valores de tensión superficial se aproximan al valor real. En la figura se muestran 4 gráficas que corresponden a diferentes velocidades de inyección de la gota, indicándose en ellas el tiempo total al que fue inyectada cada gota. En estas gráficas se puede observar que no influye la velocidad de inyección en el valor final alcanzado de la tensión superficial del agua, obteniéndose un valor promedio entre los diferentes experimentos de 72.3 mN/m.



Finalmente, tratando de integrar los parámetros experimentales encontrados que nos condujeron a los mejores resultados, se realizaron las últimas pruebas preliminares para determinar el número de repeticiones de cada experimento para el cálculo del valor promedio en las mediciones de tensión superficial o interfacial y corroborar la repetitividad de los experimentos. La figura 4.4 muestra los resultados obtenidos a partir de 9 mediciones de la tensión superficial del agua en experimentos independientes. Las mediciones se realizaron a partir de agua desionizada.

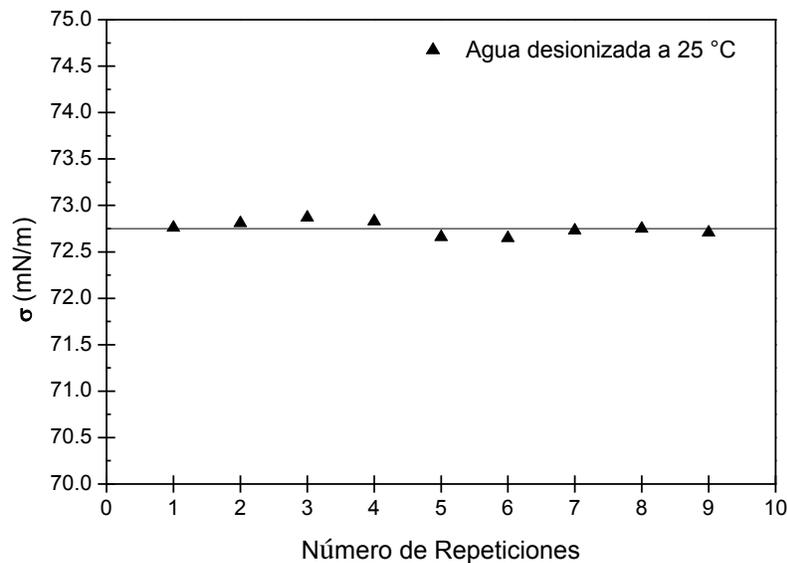


Figura 4.4 Gráfica de la tensión superficial del agua obtenida en diferentes experimentos.

Los resultados obtenidos en la figura 4.4 nos permiten obtener un valor promedio de 72.75 mN/m con una desviación estándar de 0.075 mN/m para la tensión superficial del agua. Se observa además un alto grado de repetitividad de los experimentos y se elige trabajar con número de experimentos de 5 para cada condición experimental de estudio.



A continuación se mencionan las condiciones experimentales que concluimos permitieron obtener los mejores resultados experimentales. Entre ellos se pueden mencionar los siguientes:

- El empleo de una cámara o celda para aislar el sistema de corrientes externas de aire y polvo, en mediciones de tensión superficial a temperatura ambiente.
- Para el caso de mediciones de tensión interfacial para diferentes temperaturas se empleó una cámara diferente que incluye un sistema de recirculación de baño térmico al que se le puede adaptar una celda de cuarzo que permite una mejor óptica del sistema.
- El tiempo total de inyección elegido fue de 3 minutos.
- Se tomaron las imágenes en el punto de máxima elongación de la gota.
- Los experimentos se desarrollaron sobre una mesa antivibratoria.
- La velocidad de captura empleada fue de 16 ms entre cada imagen (modo "Fast").
- El número de imágenes captadas por experimento fue de 30.
- Se realizaron las calibraciones utilizando un balín de dimensiones estandarizadas o el diámetro externo de la aguja de inyección.

Debido a que las ecuaciones en las que se basa el cálculo de la tensión superficial e interfacial en el método de la gota pendiente considera parámetros de forma o geométricos de la gota, se obtuvieron los mejores resultados en el punto de mayor elongación de la gota en donde están equilibradas las fuerzas de tensión contra las fuerzas de gravedad.

El uso de una mesa antivibratorio permitió reducir las vibraciones de la gota debido a factores externos como por ejemplo equipos de bombeo para recircular el baño térmico cuando se requería controlar la temperatura, el caminar de otras personas dentro del laboratorio, además de las vibraciones asociadas por encontrarse el equipo en la segunda planta de un edificio. Sin el uso de la mesa



antivibratoria eran visibles las vibraciones transmitidas a las gotas por los factores anteriormente mencionados.

La velocidad de captura de imágenes que se eligió en el software fue “Fast”, ya que utiliza un intervalo de captura entre cada imagen de 16 ms. Esto se debe a que se requieren capturar imágenes en el preciso momento en el cual la gota tiene su mayor elongación posible, es decir cuando la gota está a punto de caer. En el modo de velocidad de captura “Normal”, se complicaba más la captura del momento ya que el intervalo de tiempo entre imágenes es mayor.

El número de imágenes que generalmente se guardaron por experimento fue de 30. Lo anterior debido a que un mayor número de imágenes captadas por experimento hacían disminuir la velocidad de captura por parte del software empleado para el cálculo de las tensiones superficial e interfacial.

La calibración del equipo para el cálculo de la tensión superficial se realizó utilizando un balín de dimensiones estandarizadas. La calibración para el caso de las mediciones de tensión interfacial se empleó el diámetro externo conocido de la aguja de inyección. La calibración en este último caso requiere de un objeto sumergido dentro de la fase continua, en este caso agua. Tal información es capturada en el software empleado para tener la referencia correcta.

Por las razones anteriormente expuestas, se buscó primeramente garantizar las condiciones de operación del equipo para determinar valores confiables y con menor incertidumbre de los valores de tensión superficial. Bajo estos mismos criterios se realizaron también las mediciones de tensión interfacial, para posteriormente hacer variaciones en concentración de surfactante y/o de temperatura del sistema.



4.2 RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL

En esta sección se presentan los resultados de la tensión superficial para algunos aceites a diferentes temperaturas, así como la tensión superficial de la fase de aceite en presencia de diferentes concentraciones del surfactante lipofílico Span 80.

4.2.1 TENSIÓN SUPERFICIAL EN ACEITE CON DIFERENTES TEMPERATURAS.

En la figura 4.5 se realiza la comparación de los resultados obtenidos en tensión superficial de los alcanos: hexano, dodecano y hexadecano, en un rango de temperaturas de 20 a 60 °C.

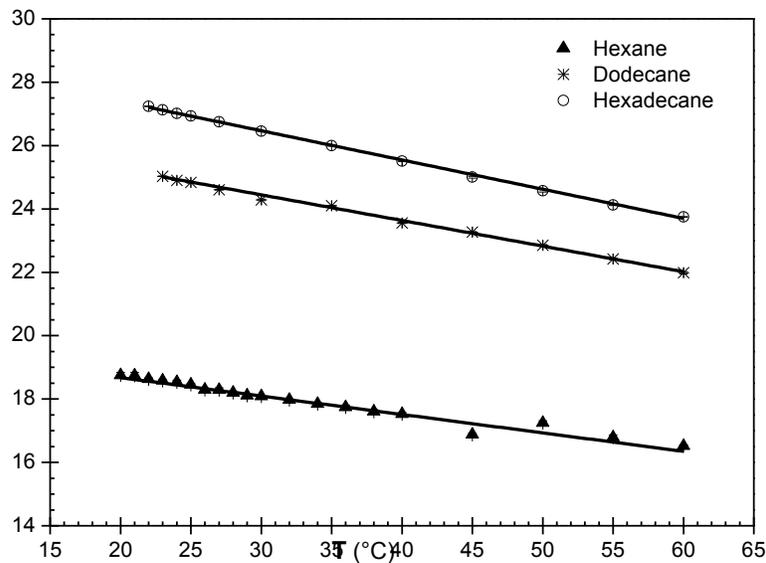


Figura 4.5. Gráfica tensión superficial de diferentes alcanos en un rango de temperaturas de 20 a 60°C.



Primeramente en la figura 4.5 se puede observar que los valores de tensión superficial son mayores a medida que aumenta la longitud de cadena en la molécula de los aceites utilizados. Esto nos podría indicar que las fuerzas de cohesión aumentan en proporción a la longitud de la cadena lineal en los alcanos. Por otra parte, los resultados de tensión superficial obtenidos de los alcanos estudiados muestran en todos los casos cómo la tensión superficial disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, la razón de cambio de la tensión superficial con la temperatura es diferente para los diferentes tipos de aceites que se estudiaron. Para el caso del hexano se obtuvo una razón de cambio de $-0.056 \text{ mN/m}^\circ\text{C}$, para el dodecano su razón de cambio fue de $-0.079 \text{ mN/m}^\circ\text{C}$ y para el hexadecano se obtuvo una razón de cambio de $-0.093 \text{ mN/m}^\circ\text{C}$. Estos resultados nos indican que a medida que aumenta la longitud de la cadena lineal en los alcanos, presenta mayores cambios la tensión superficial al aumentar la temperatura.

Giner et al. (2007) reportaron los valores de tensión superficial para los caso de Etanol, 1-Butano, 2-Butanol y hexano. Valores reportados de la tensión superficial con la temperatura para los casos de los aceites dodecano y hexadecano son muy escasos. A continuación en la Tabla 4.2 se muestran los resultados de Giner y los obtenidos en nuestro caso.

Tabla 4.2. Valores de tensión superficial del hexano a diferentes temperaturas comparado con los resultados encontrados en la literatura [16].

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Nuestro Trabajo (Gota Pendiente)	Giner <i>et al.</i> 2007 (Volumen de Gota)
	σ (mN/m)	σ (mN/m)
10		19.63
15		19.04
20	18.76	18.52
21	18.75	
22	18.63	



23	18.59	
24	18.54	
25	18.46	18.06
26	18.30	
27	18.29	
28	18.20	
29	18.12	
30	18.10	17.53
32	17.97	
34	17.85	
35		16.74
36	17.75	
38	17.61	
40	17.53	16.47
45	16.88	
50	17.25	
55	16.79	
60	16.52	

Aun cuando la tensión superficial reportado por Giner a 25°C es muy similar a la obtenida en nuestros experimentos, la rapidez de decaimiento en la tensión superficial para el caso del hexano es menor en nuestros resultados.

4.2.2 TENSIÓN SUPERFICIAL EN ACEITE AL VARIAR LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE.

En la figura 4.6 se muestran las mediciones de tensión superficial del hexano utilizando diferentes concentraciones de surfactante, en el cual se puede observar



como disminuye la tensión superficial a medida que aumenta la concentración de surfactante. La variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante presenta un rápido decaimiento a bajas concentraciones, esto es en un rango de 0.0001% - 0.2% de concentración del surfactante lipofílico Span 80 en unidades de fracción de peso. Haciendo un ajuste lineal en las dos regiones de decaimiento en la tensión superficial se pudo determinar el punto de intersección en 0.1% (w/w). Este valor de la intersección se puede interpretar como el valor de la *concentración de saturación en la interfase*, de tal manera que a valores mayores a esta concentración las moléculas de surfactante ya no pueden adsorberse con facilidad en la interfase para inducir un cambio significativo en la tensión superficial.

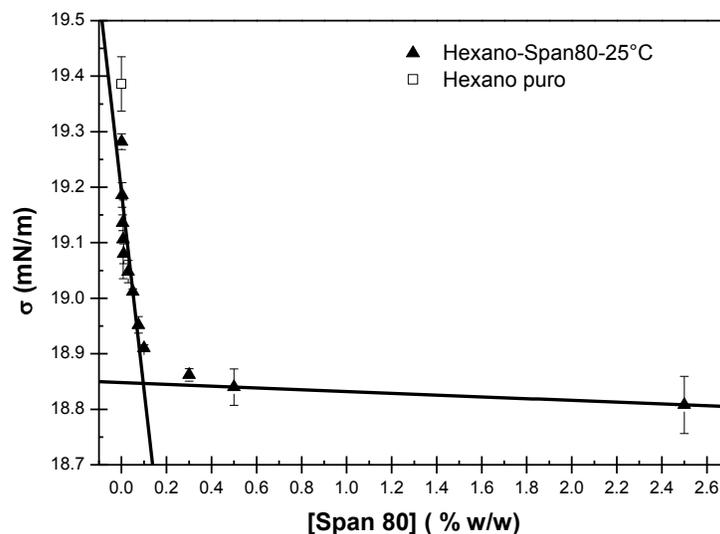


Figura 4.6. Gráfica de la tensión superficial del hexano en función de la concentración de Span 80 a una temperatura de 22°C.

En la figura 4.7 se muestran los resultados correspondientes a la figura 4.6 pero en escala logarítmica para los valores de la concentración de surfactante. Esta figura permite observar con mayor detalle las variaciones en la tensión superficial para valores pequeños en la concentración de surfactante, así como un comportamiento lineal en la escala logarítmica.



En la figura 4.8 se muestran los resultados al obtener el logaritmo de la concentración de surfactante, permitiendo determinar un ajuste lineal para los valores de tensión superficial.

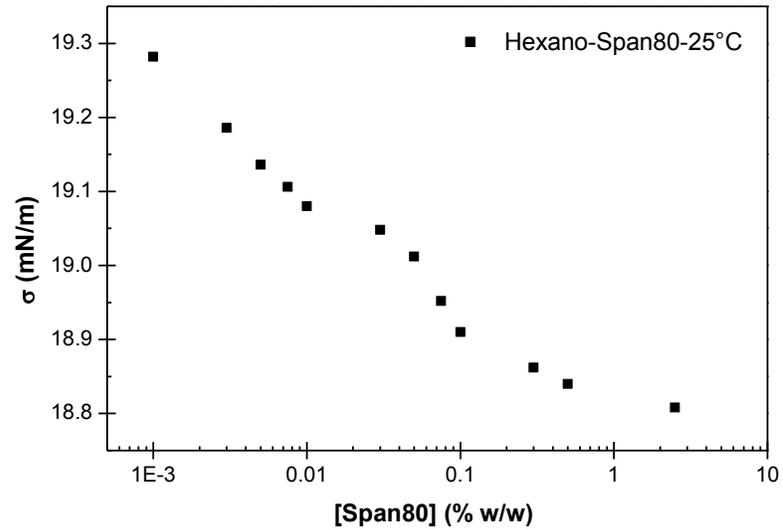


Figura 4.7. Gráfica en escala logarítmica de la tensión superficial del Hexano en función de la concentración de surfactante a una temperatura de 25 °C.

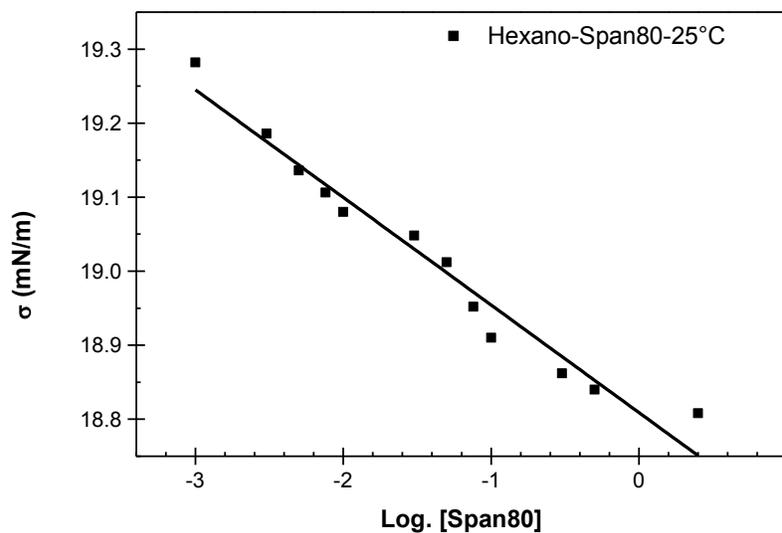


Figura 4.8. Gráfica de la tensión superficial de Hexano en función del logaritmo de la concentración de surfactante a una temperatura de 25 °C.



El ajuste lineal obtenido en la gráfica de la figura 4.8 para el caso del hexano es el siguiente:

$$\sigma_{Hxn} = \{18.809 - 0.14532 \log(C_{SL})\} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

Donde C_{SL} representa la concentración de surfactante lipofílico, en este caso Span 80.

En la figura 4.9 se muestran los resultados correspondientes para la tensión superficial del hexadecano al variar la concentración de surfactante lipofílico.

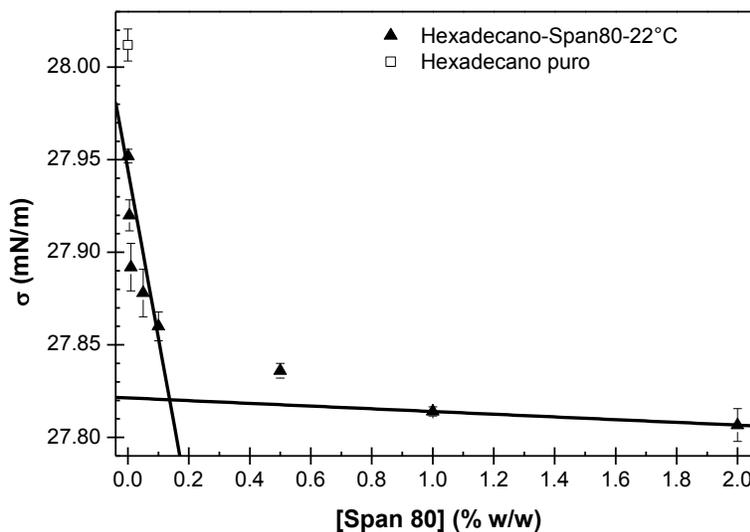


Figura 4.9. Gráfica de la tensión superficial del hexadecano en función de la concentración de Span 80 a una temperatura de 22°C.

Comparando los resultados de las figuras 4.6 y 4.9 para los casos del hexano y del hexadecano respectivamente, las pendientes encontradas en la región de rápido decaimiento nos dan un valor de -3.56 y de -0.91 en unidades de mN/m por unidades de concentración en % de fracción de peso. Estos valores nos indican que al aumentar la concentración de surfactante disminuye más rápido la tensión superficial del hexano en comparación con el hexadecano. Sin embargo, se obtuvo una misma concentración de saturación para los dos tipos de aceite estudiados, con un valor de 0.1 %(w/w).



A continuación se presentan las gráficas de las figuras 4.10 y 4.11, que corresponden a los resultados de tensión superficial del hexadecano en escala logarítmica para la concentración de surfactante, así como los valores del logaritmo de la concentración que permite calcular la ecuación de regresión lineal, respectivamente.

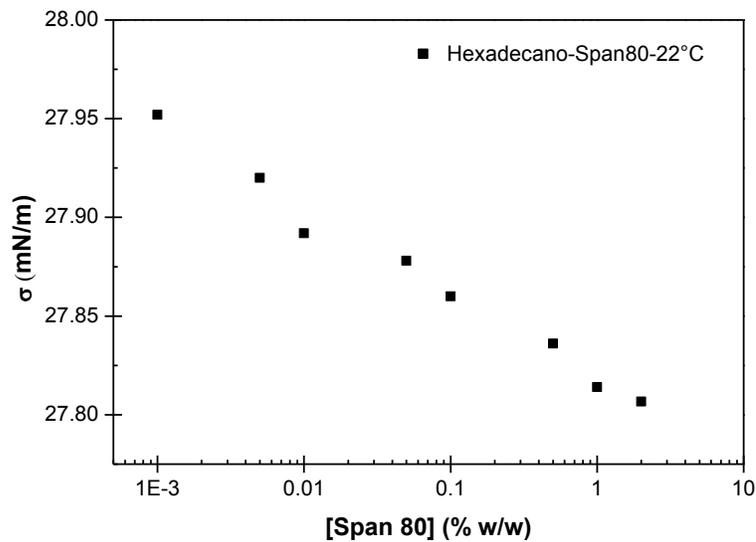


Figura 4.10. Gráfica en escala logarítmica de la tensión superficial del hexadecano en función de la concentración de surfactante a una temperatura de 22 °C.

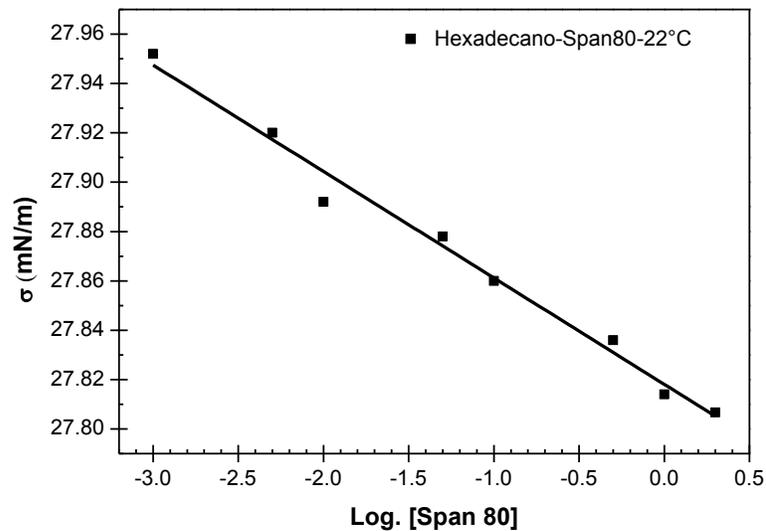


Figura 4.11. Gráfica de la tensión superficial de Hexadecano en función del logaritmo de la concentración de surfactante a una temperatura de 22 °C.



El ajuste lineal obtenido en la gráfica de la figura 4.11 para el caso del hexadecano es el siguiente:

$$\sigma_{Hxd} = \{27.81807 - 0.04313 \log(C_{SL})\} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

Donde C_{SL} representa la concentración de surfactante lipofílico, en este caso Span 80.

4.3 RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL

A continuación se muestran los resultados para las mediciones de tensión interfacial, tanto para fases puras como con presencia de surfactantes hidrofílicos y lipofílicos. Así mismo, se presenta un análisis sobre la influencia de la temperatura en las mediciones de tensión interfacial.

El estudio de tensión interfacial presentado en esta tesis, permite analizar la interfase en un sistema tipo emulsión simple ya que permite analizar las variaciones en la tensión interfacial a diferentes condiciones de concentración de surfactante y/o temperatura. De acuerdo a las características del surfactante empleado podremos modelar la interfase de una emulsión directa aceite/agua para el caso de un surfactante hidrofílico y se modela la interfase de una emulsión inversa agua/aceite en el caso de utilizar un surfactante lipofílico. Se sabe que a condiciones normales en equilibrio termodinámico las fases agua y aceite son inmiscibles, pero a medida que modificamos las propiedades de tensión interfacial la barrera energética que impide la miscibilidad comienza a decrecer.



4.3.1 TENSIÓN INTERFACIAL A DIFERENTES TIEMPOS DE TERMALIZACIÓN.

Para comenzar el estudio, al igual como se hizo en el caso de las mediciones de tensión superficial del agua como parámetro de referencia, se realizaron pruebas para determinar la tensión interfacial en sistemas ya reportados en la literatura. En este caso se eligió el sistema agua-hexano ya que presentó los mejores resultados en las mediciones de tensión interfacial.

A continuación se presenta un análisis de la velocidad de inyección de la fase dispersa en la fase continua, que de acuerdo al montaje experimental se inyectó la fase de aceite en agua. Se corroboró que la medición de tensión interfacial en una interfase agua-aceite no dependía si la fase a inyectar es aceite en agua o agua en aceite. Una vez realizada la prueba de independencia entre la fase dispersa y la continua, se procedió a determinar los tiempos de inyección de la fase dispersa en el caso en que se varían las condiciones de temperatura en el sistema, al cual se le denominó *tiempo de termalización*.

Para determinar el tiempo de termalización conveniente para los estudios de tensión interfacial a diferentes temperaturas, se realizaron 4 mediciones de tensión interfacial por cada temperatura, en donde se varió el tiempo total de inyección de la gota, estos tiempos fueron 1, 3, 5 y 10 min, es decir la gota duro 1 minuto en llegar al punto de desprendimiento para el primer caso, en el siguiente la gota se inyectó más lentamente durando 3 minutos al llegar también a l punto de desprenderse, y así sucesivamente para los tiempos de 5 y 10 minutos.

En la figura 4.12 se graficaron las diferencias obtenidas en tensión interfacial respecto a aquellas calculadas cuando el tiempo de inyección total de la gota era de 1 minuto. Por lo tanto, $\Delta\gamma$ indica la diferencia entre tensión interfacial obtenidas para diferentes tiempos, Δt_1 corresponde a la diferencia de los resultados de tensión interfacial obtenidos a 1 min y 3 min en el tiempo total de inyección; similarmente una diferencia de tiempo Δt_2 corresponde al realizar nuevamente la diferencia entre los resultados obtenidos a 1 min y 5 min en el tiempo total de inyección; en Δt_3 es



la diferencia de los resultados obtenidos a 1 min y 10 min en el tiempo total de inyección.

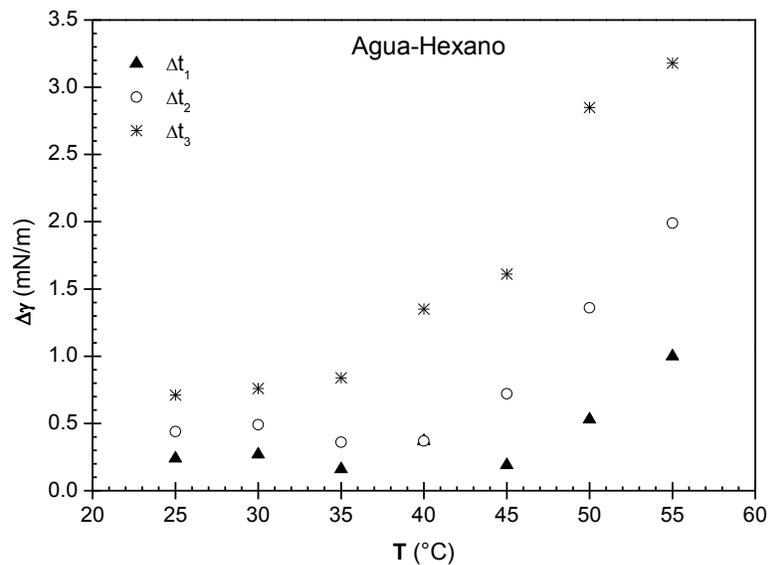


Figura 4.12. Gráfica de la diferencia registrada en tensión interfacial a diferentes tiempos de termalización y temperatura para el caso de hexano en agua.

Los resultados obtenidos en la gráfica de la figura 4.12 muestran que conforme aumenta el tiempo de termalización de la gota, la diferencia entre valores de tensión interfacial aumenta para una misma temperatura, dicho efecto se ve incrementado a *altas temperaturas* ($T > 40^{\circ}\text{C}$). Esto nos indica que el tiempo en que se deja expuesta la gota en un medio a temperaturas mayores a la temperatura ambiente, afecta al cálculo de la tensión interfacial. Las variaciones observadas en la tensión interfacial pueden ir desde 0.2 mN/m hasta 1 mN/m para un tiempo de inyección de 3 min al variar la temperatura. Estos valores se incrementan cuando el tiempo de inyección total de la gota es de 10 min al obtener variaciones en la tensión interfacial desde 0.7 mN/m hasta 3 mN/m.

Para analizar que estaba provocando estas variaciones en la tensión interfacial se procedió a graficar los volúmenes alcanzados por la gota en dichos



tiempos de termalización. En la figura 4.13 se muestran los resultados de los volúmenes de gota obtenidos a diferentes tiempos de termalización y temperatura.

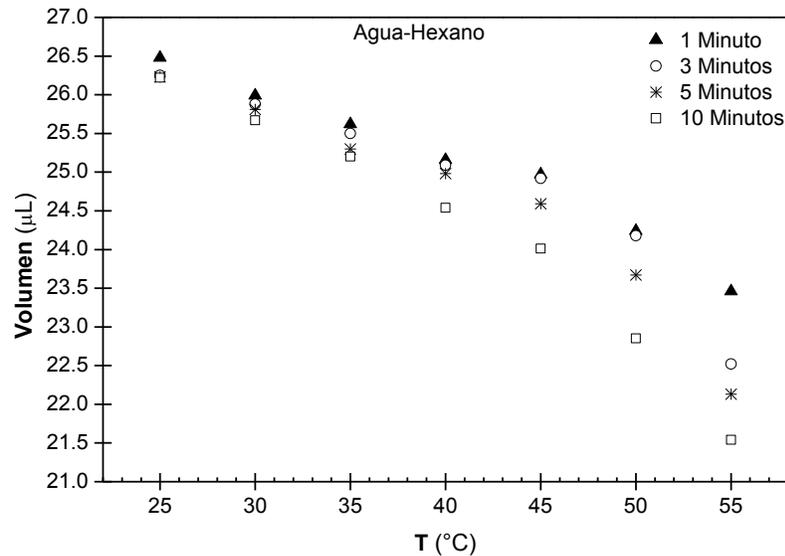


Figura 4.13. Gráfica del volumen de gota total a diferentes tiempos de termalización y temperatura para el caso de hexano en agua.

Lo que se puede observar en la figura 4.13 es que el volumen que alcanza una gota completamente desarrollada hasta antes de su desprendimiento va disminuyendo a medida que la temperatura aumenta. Pero además como ya se mencionó el tiempo de termalización también afecta a las mediciones de tensión interfacial producido por un decremento adicional en el volumen de la gota para una misma temperatura. Lo anterior se puede entender como una pérdida de masa en la gota al verse expuesta en un medio que presenta una diferencia de temperatura mayor. Esta transferencia de masa se acentúa a medida que el gradiente de temperatura al que se expone la gota al salir es mayor, ampliamente definido a partir de los 45 °C, y si aumentamos el tiempo de residencia de la gota en un medio a alta temperatura, esto puede ser un indicio de que la solubilidad del aceite aumenta con la temperatura.



De acuerdo a los resultados obtenidos en las gráficas de las figuras 4.12 y 4.13, se decidió tomar el tiempo de termalización de 3 minutos para obtener una gota desarrollada dentro de la fase continua a una temperatura dada. Se consideró que este era un tiempo adecuado para la termalización de la gota durante su inyección a altas temperaturas, en el cual no existe una gran pérdida de volumen y se obtuvieron pequeñas variaciones en la tensión interfacial con respecto a las obtenidas con un tiempo de 1 min en la inyección de la gota, proporcionando una mayor confiabilidad en los resultados de tensión interfacial con temperatura.

4.3.2 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE-AGUA VARIANDO LA TEMPERATURA.

A continuación se presentan los resultados de la tensión interfacial agua-hexano medida a diferentes temperaturas.

Los resultados reportados por Zeppieri et al. [27] en 2001 muestran una gran concordancia con los resultados de tensión interfacial aquí reportados, sobre todo a temperaturas menores o iguales a 30°C. A continuación se muestran en la Tabla 4.3 los resultados de Zeppieri y los obtenidos en nuestro estudio.

Tabla 4.3. Valores de tensión interfacial del hexano-agua a diferentes temperaturas comparado con los resultados encontrados en la literatura [27].

Temperatura (°C)	Nuestro Trabajo (Gota pendiente)	Zeppieri <i>et al.</i> 2001 (Gota pendiente)
	γ (mN/m)	γ (mN/m)
23.0	50.752	
24.0	50.715	
25.0	50.428	50.38
26.0	50.400	
27.0	50.502	
27.5		50.11



28.0	50.268	
29.0	50.180	
30.0	49.972	49.96
32.0	49.928	
32.5		49.7
34.0	49.647	
35.0		49.44
36.0	49.497	
37.5		49.18
38.0	48.990	
40.0	48.985	48.92

En la figura 4.14 se puede observar que a medida que aumenta la temperatura el sistema tiende a disminuir su tensión interfacial. El rango de variación en la temperatura fue de 20 a 40°C.

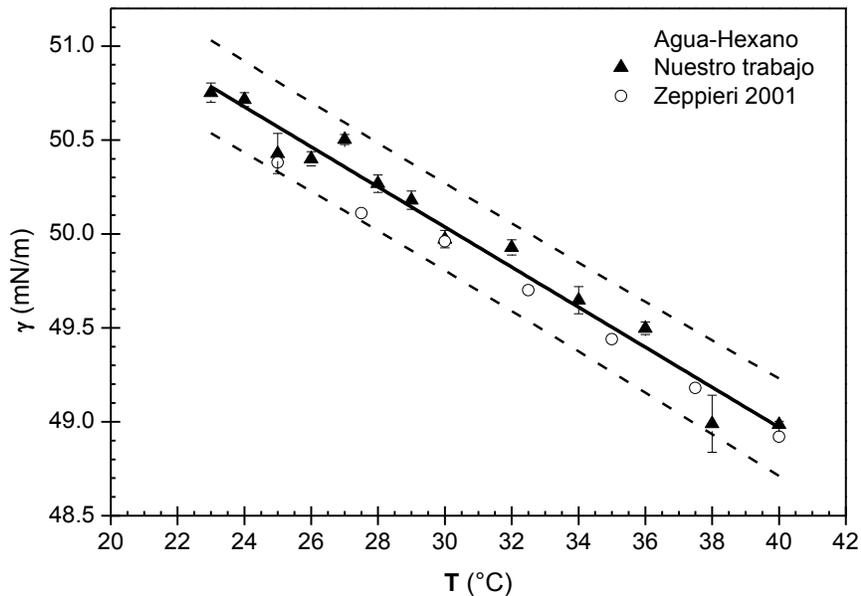


Figura 4.14. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano a diferentes temperaturas.



De acuerdo a los resultados obtenidos, la tensión interfacial para el sistema hexano/agua en el intervalo de temperaturas estudiado, muestra una dependencia con la temperatura de la forma:

$$\gamma = \{53.2363 - 0.10665 T(^{\circ}C)\} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

Calculando el intervalo de predicción [37] un nivel de confianza del 95% de probabilidad, a partir de los datos experimentales de tensión interfacial en un rango de 22 a 40 °C, se obtiene que los datos de tensión interfacial reportados por Zeppieri [27] se encuentran dentro de los límites de predicción de nuestro estudio (ver la región comprendida entre las líneas punteadas de la figura 4.14). Por ejemplo, si se estima el intervalo de predicción con un nivel de confianza del 95% para la tensión interfacial en el caso de una temperatura de 30°C se obtiene el siguiente intervalo:

$$49.8047 \leq \gamma (30^{\circ}C) \leq 50.2689, \text{ en unidades de mN/m}$$

A esta misma temperatura, Zeppieri reportó un valor de tensión interfacial de 49.96 mN/m \pm 0.04 que cae dentro de los límites del intervalo calculado.

Por otra parte, como se pudo observar la razón de cambio de la tensión interfacial con la temperatura en el sistema agua-hexano, muestra un valor de $dy/dT = -0.10665 \text{ mN/m}^{\circ}C$. Si se comparan los resultados obtenido de la tensión superficial ($d\sigma/dT = -0.056 \text{ mN/m}^{\circ}C$) y la tensión interfacial para el caso del hexano, se puede observar que la razón de cambio de tensión interfacial es mayor que la razón de cambio de la tensión superficial con la temperatura. Esto muestra una mayor sensibilidad de la tensión interfacial para cambios en la temperatura.

4.3.3 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE-AGUA VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE HIDROFÍLICO.

A continuación se muestran los resultados obtenidos al introducir surfactante como un tercer componente en los sistemas estudiados.



La figura 4.15 muestra los resultados obtenidos de tensión interfacial en agua-aceite con hexadecano como la fase orgánica y se hicieron variaciones en la concentración de surfactante hidrofílico SDS disuelto en la fase acuosa. En este experimento se fijó la temperatura de trabajo a 25°C. Las concentraciones de surfactante SDS se midieron en función de la Concentración Micelar Crítica (cmc) del SDS en agua, el cual tiene un valor de 8×10^{-3} mol/L. Los valores de concentración de surfactante SDS utilizados en las mediciones fueron de: 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 en unidades de cmc. El primer valor representado en la gráfica corresponde al resultado de la tensión interfacial sin surfactante, es decir en su fase pura.

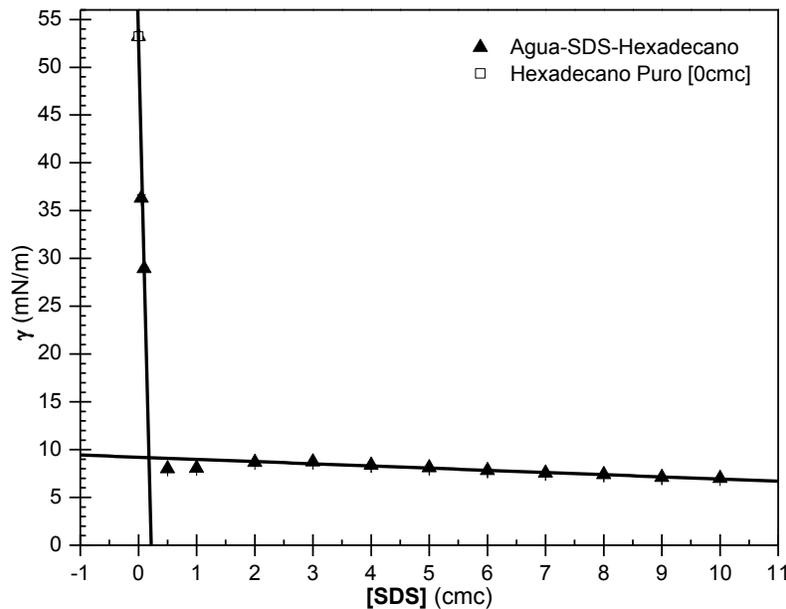


Figura 4.15. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexadecano al variar la concentración de surfactante SDS disuelto en la fase acuosa.

Se sabe que la función del surfactante es disminuir la tensión superficial o interfacial del sistema, lo cual se observa claramente en los resultados obtenidos. En esta gráfica de la figura 4.15 se puede observar que las mayores variaciones de la tensión interfacial se dan a las menores concentraciones de surfactante. Posteriormente la tensión interfacial ya no sufre variaciones a valores mayores de



cierto grado de concentración de surfactante, esto se puede entender que a cierta concentración las moléculas de surfactante ya han saturado la interfase y el exceso de surfactante ya no modifica las propiedades de la interfase. A este valor de la concentración la hemos identificado como *concentración de saturación en la interfase*, tal como lo referenciamos en el análisis de tensión superficial. El valor fue determinado por la intersección en los ajustes de tendencia lineal para las dos regiones que identifican los dos tipos de comportamiento en la tensión interfacial, cuyo valor obtenido fue de 0.15 cmc.

Esta información obtenida de la gráfica de la variación de la tensión interfacial con la concentración de surfactante respecto al punto de cambio en la pendiente es de suma importancia, ya que nos indica el grado de eficiencia del surfactante en la reducción de la tensión interfacial en este caso.

4.3.4 TENSION INTERFACIAL ACEITE-AGUA VARIANDO LA CONCENTRACION DE SURFACTANTE LIPOFÍLICO.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de tensión interfacial aceite/agua al variar la concentración de surfactante lipofílico que en nuestro estudio se utilizó el surfactante Span 80.

En la figura 4.16 se muestran los resultados de la tensión interfacial del sistema agua-hexadecano al variar la concentración del surfactante lipofílico Span80 disuelto en la fase del aceite a una temperatura de 25°C. Debido a las propiedades viscosas del Span 80 generalmente las concentraciones en este tipo de surfactante en fases orgánicas se reportan en porcentaje de fracción en peso (% w/w).

Los valores utilizados para las mediciones de tensión interfacial en este caso fueron los siguientes: 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 todos en unidades de % w/w.

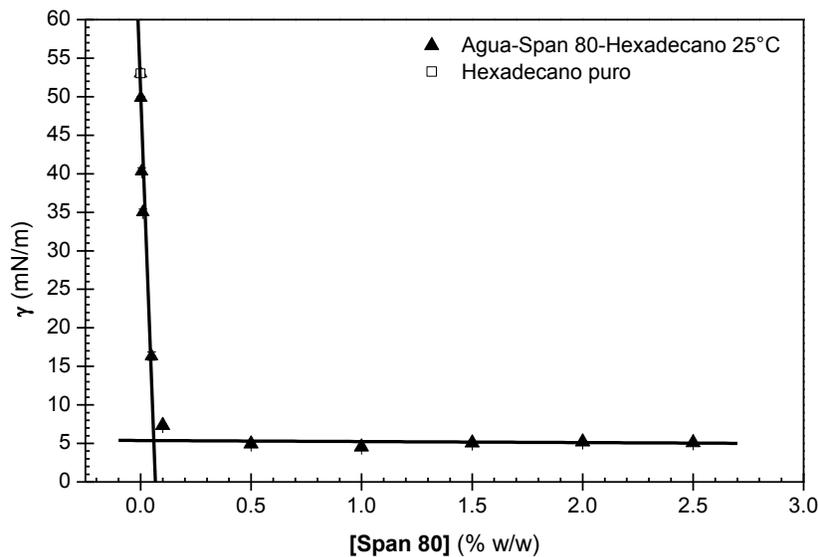


Figura 4.16. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexadecano al variar la concentración de surfactante Span 80 disuelto en la fase del aceite.

Nuevamente se puede observar el efecto del surfactante sobre las propiedades de tensión interfacial en los sistemas agua-aceite al disminuir su valor cuando aumenta la concentración de surfactante. Similarmente a lo observado en el caso del SDS, las variaciones en tensión interfacial son mayores en la región de bajas concentraciones de Span 80. Posteriormente a un cierto valor umbral de la concentración de surfactante, la tensión interfacial ya no sufre variaciones aun cuando se sigue aumentando el valor de la concentración de surfactante. El valor de la intersección entre los ajustes de tendencia lineal en las dos regiones de comportamiento de la tensión interfacial, muestran un valor en la concentración de saturación en la interfase de aproximadamente 0.06 % w/w.

A continuación en la figura 4.17 se muestran los resultados de la tensión interfacial para el caso del sistema agua-hexano al variar la concentración del surfactante lipofílico Span80 fijando una temperatura de trabajo de 25°C.

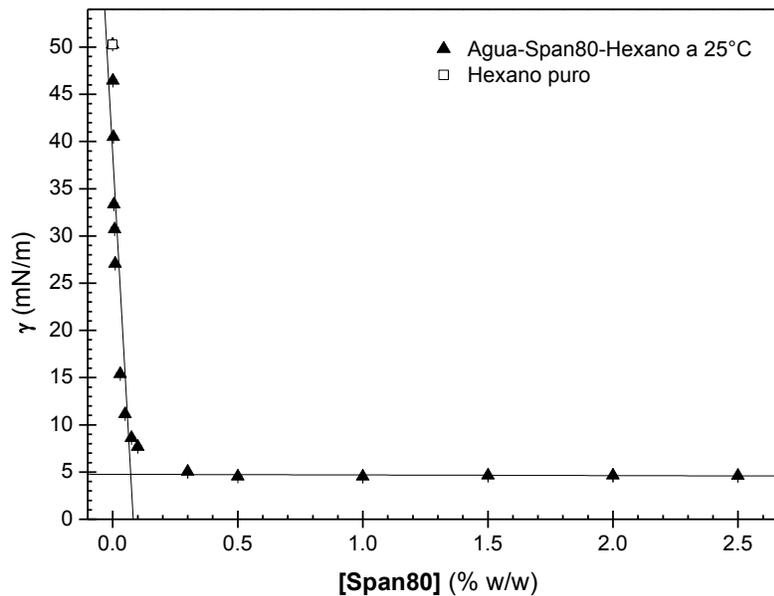


Figura 4.17. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano al variar la concentración de surfactante Span 80 disuelto en la fase del aceite.

De manera similar a lo observado en el sistema agua-hexadecano, se puede apreciar ahora en la figura 4.17 que para el caso del sistema agua-hexano en el rango de bajas concentraciones de surfactante lipofílico Span 80, también se observa una disminución considerable en los valores de tensión interfacial. El rango de variación en la tensión interfacial va desde un valor de 50.266 mN/m para la fase pura de hexano en agua, posteriormente se obtuvo un valor de tensión interfacial de 46.448 mN/m a una concentración de 0.001% w/w, hasta alcanzar un valor de 11.138 mN/m a una concentración de 0.05% w/w. Se estima en este caso que el valor de concentración de saturación en la interfase es de 0.06% w/w. En la gráfica de la figura 4.17 se determinó que el valor mínimo alcanzado por la tensión interfacial a altas concentraciones de Span 80 fue de 4.65 mN/m.

Comparando los resultados obtenidos para la concentración de saturación en la interfase, tanto en el sistema agua-hexano como agua-hexadecano se obtuvo un valor de 0.06% w/w, lo cual indica que este valor es propiedad del surfactante y no del tipo de alcano utilizado en el estudio.



4.3.5 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE/AGUA VARIANDO LA TEMPERATURA A UNA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE LIPOFÍLICO.

Después de realizar las mediciones de tensión interfacial en el sistema agua-hexano a diferentes valores de la concentración del surfactante Span 80, se pudo detectar el valor de la concentración de saturación de la interfase en donde se presenta un cambio evidente en las pendientes de la tensión interfacial. En base a lo anterior, se seleccionaron dos concentraciones de Span 80 para estudiar la variación de la tensión interfacial con la temperatura a una concentración fija de surfactante lipofílico.

Primero se seleccionó una concentración baja, menor al valor estimado de la concentración de saturación, tomando el valor de 0.01% w/w para su análisis. Posteriormente se seleccionó una concentración alta, mayor al valor estimado de la concentración de saturación, tomando el valor de 1% w/w en donde los valores de tensión interfacial se estabilizan no mostrando cambios considerables a altas concentraciones de surfactante. En ambos casos se realizaron las mediciones de tensión interfacial variando la temperatura en un rango de 25 a 65°C.

Los resultados obtenidos con la concentración de 0.01% w/w de Span 80 en aceite variando la temperatura se muestran en la figura 4.18.

La figura 4.18 muestra que la tensión interfacial disminuye con la temperatura como ya se ha observado previamente. Sin embargo el valor de tensión interfacial a una concentración dada de surfactante lipofílico presenta ya un valor reducido respecto al obtenido en la fase pura a temperatura ambiente y es a partir de dicho valor que la tensión interfacial continúa disminuyendo al aumentar la temperatura. En el rango estudiado de temperatura, la tensión interfacial inicia con un valor de 26.488 mN/m a 25°C hasta alcanzar un valor de 20.972 mN/m a los 65°C, al mantener constante la concentración de surfactante Span 80 a 0.01% w/w.

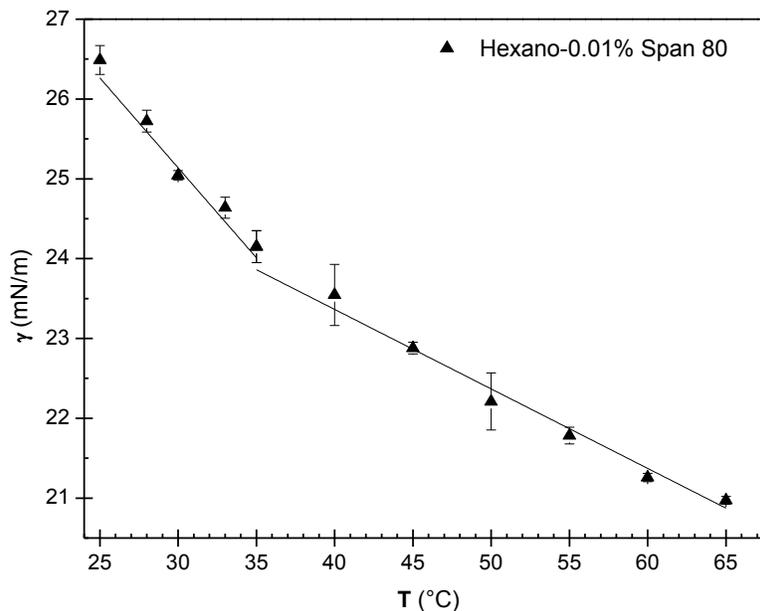


Figura 4.18. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano al variar la temperatura a una concentración baja de surfactante Span 80 del 0.01% w/w utilizando dos curvas de ajuste lineal.

Comparando el efecto del surfactante con el de la temperatura, se puede decir que la actividad superficial del surfactante produce mayores cambios en la tensión interfacial que los producidos por la temperatura al ceder energía a la interfase.

Para modelar el cambio de la tensión interfacial con la temperatura, se realizaron diferentes ajustes a los datos experimentales.

En la gráfica de la figura 4.18 se aprecian dos tendencias en el decaimiento de la tensión interfacial con la temperatura, por lo cual se realizaron dos ajustes lineales en dichas regiones. La primer región de decaimiento se presenta en valores de la temperatura cercanos a la temperatura ambiente y la segunda región se observa a temperaturas altas, aproximadamente mayores a 40°C. Las ecuaciones de ajuste para la tensión interfacial obtenidos para las dos regiones de la temperatura fueron las siguientes:



$$\gamma_1 = \{ 31.89682 - 0.22529 T(^{\circ}C) \} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

$$\gamma_2 = \{ 27.34583 - 0.09956 T(^{\circ}C) \} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

Obteniéndose valores para los coeficientes de correlación cuadráticos R^2 de 0.91 y 0.98 para el primer y segundo ajuste de regresión lineal respectivamente.

De la gráfica de la figura 4.18 se puede observar que la tasa de decaimiento en la tensión interfacial para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente es mayor que la obtenida para temperaturas altas, como lo muestran los valores obtenidos para las pendientes en las dos regiones. El punto de intersección entre ambas rectas se obtuvo en un valor de $36.2^{\circ}C$, dicho punto puede considerar como la separación entre los comportamientos de la tensión interfacial para bajas y altas temperaturas.

En la figura 4.19 se muestra un ajuste polinomial cuadrático para los datos experimentales de la tensión interfacial a diferentes temperaturas con una concentración baja de surfactante lipofílico.

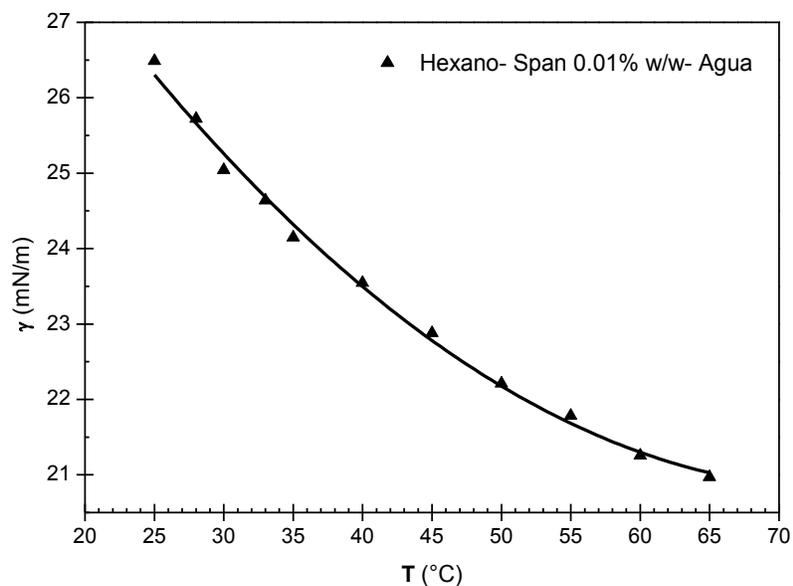


Figura 4.19. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano al variar la temperatura a una concentración baja de surfactante Span 80 del 0.01% w/w



utilizando una curva de ajuste polinomial cuadrático.

La ecuación para la correlación del ajuste polinomial de la tensión interfacial es la siguiente:

$$\gamma = \{33.1945 - 0.33087 T(^{\circ}C) + 0.00221 T^2(^{\circ}C)\} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

Obteniéndose un valor del coeficiente de correlación cuadrático de 0.995. Este último ajuste presenta el mejor valor de correlación entre la tensión interfacial y la temperatura a una baja concentración de surfactante Span 80 en la fase del aceite.

A continuación se muestra en la figura 4.20 los resultados de tensión interfacial al variar la temperatura para un valor alto en la concentración de surfactante lipofílico del 1% w/w de Span 80 en aceite.

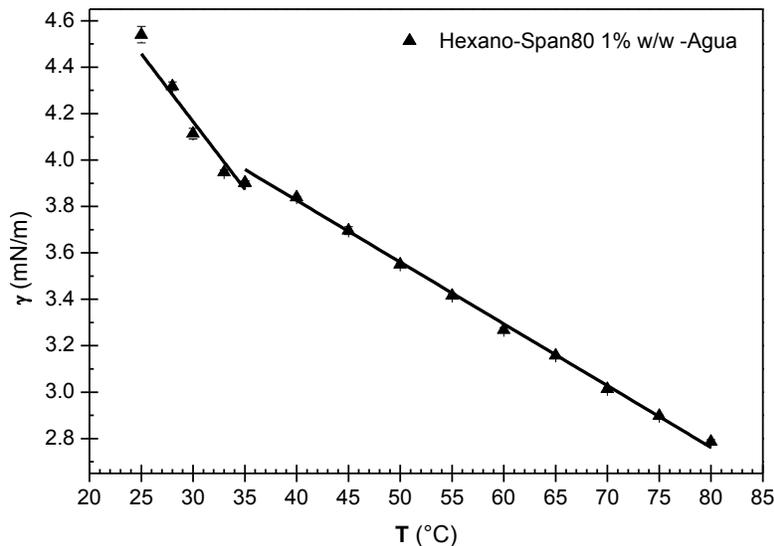


Figura 4.20. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano al variar la temperatura a una concentración alta de surfactante Span 80 del 1% w/w utilizando dos curvas de ajuste lineal.

Como en el caso anterior, nuevamente se parte de un valor reducido de tensión interfacial debido a la presencia de surfactante en la fase de aceite a



temperatura ambiente y a partir de dicho valor la tensión interfacial se reduce cada vez más al aumentar la temperatura. En el rango estudiado de temperatura, la tensión interfacial inicia con un valor de 4.54 mN/m a 25°C hasta alcanzar un valor de 2.786 mN/m a los 80°C, al mantener constante la concentración de surfactante Span 80 a 1% w/w.

La gráfica de la figura 4.20 muestra de igual manera dos tendencias para diferentes rangos de temperatura. Los ajustes lineales que se obtuvieron a partir de los resultados experimentales para las dos regiones de la temperatura tienen la siguiente forma funcional:

$$\gamma_1 = \{5.91784 - 0.0584 T(^{\circ}C)\} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

$$\gamma_2 = \{4.89073 - 0.02661 T(^{\circ}C)\} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

Obteniéndose los coeficientes de correlación cuadráticos de 0.9175 y 0.998 respectivamente. Los valores de las pendientes en dichas ecuaciones nos confirman un decaimiento mayor en la tensión interfacial a valores cercanos a la temperatura y un decaimiento menor a altas temperaturas ($T > 40^{\circ}C$).

Estos cambios en la tensión interfacial pueden ser el resultado de la transferencia de la energía por medio de la temperatura a la interfase y por ende a las moléculas del surfactante. A altas concentraciones de surfactante, la interfase se encuentra saturada de moléculas de surfactante, sin embargo al aumentar la temperatura la energía térmica en el sistema produce inestabilidades en la interfase y permite un reacomodo de las moléculas de surfactante permitiendo una mayor absorción de moléculas de surfactante en la interfase. Este mayor reacomodo o cinética de adsorción y desadsorción de moléculas en la interfase se producen en la etapa inicial cuando se induce al sistema a temperaturas mayores a la temperatura ambiente alcanzando una nueva concentración de saturación. Posteriormente mayores aumentos en la temperatura no producen grandes cambios en la tensión interfacial debido al alto grado de concentración de surfactante alcanzado en la interfase.



También otro de los aspectos nuevos observados en la gráfica de tensión interfacial es la extensión en el rango de temperaturas medibles en el sistema agua-hexano. Se sabe que el hexano posee una temperatura de ebullición de 68°C y por lo tanto en las mediciones de tensión interfacial sin surfactante no se podían realizar mediciones a valores mayores a los 65°C. Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de surfactante ha permitido realizar mediciones de tensión interfacial hasta los 80°C. Esto podría deberse a que al alcanzar concentraciones de saturación en la interfase, se forme una especie de capa protectora en la interfase que retrasa el efecto del punto de ebullición al disminuir la transferencia de calor hacia la fase dispersa del aceite.

Para los mismos datos experimentales de la figura 4.20, se realizó un ajuste polinomial cuadrático, mostrándose en la figura 4.21.

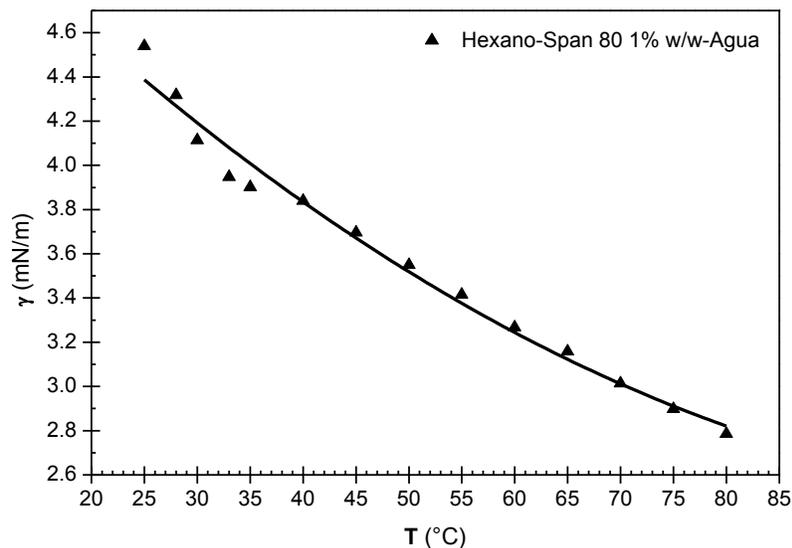


Figura 4.21. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano al variar la temperatura a una concentración alta de surfactante Span 80 del 1% w/w utilizando una curva de ajuste lineal y una polinomial cuadrática.

Para el ajuste polinomial cuadrático se obtuvo la siguiente expresión para la tensión interfacial en función de la temperatura:



$$\gamma = \{5.51618 - 0.05038 T(^{\circ}C) + 2.08589 \times 10^{-4} T^2 (^{\circ}C)\} \left[\frac{mN}{m} \right]$$

Para este ajuste el coeficiente de correlación cuadrático obtenido fue de 0.97, indicando un mejor ajuste en los datos experimentales obtenidos.

4.3.6 TENSIÓN INTERFACIAL ACEITE-AGUA UTILIZANDO LOS DOS TIPOS DE SURFACTANTE.

Finalmente se llevaron a cabo experimentos en donde se tomaron en cuenta concentraciones de surfactante tanto en la fase acuosa como en la fase de aceite.

Se diseñaron dos tipos de experimentos: En el primero se fijó la concentración de surfactante lipofílico Span 80 a una baja concentración de 0.01% w/w y se hizo un barrido de concentraciones respecto al surfactante hidrofílico SDS. Posteriormente se eligió una alta concentración de surfactante lipofílico Span 80 de 1% w/w y se variaron las concentraciones de surfactante hidrofílico SDS en la fase acuosa. Las concentraciones mencionadas anteriormente fueron las mismas seleccionadas para las pruebas anteriores en la cual se realizaron variando la temperatura, la diferencia será ahora que se realizaran a una temperatura fija y variando las concentraciones del surfactante presente en la fase acuosa. Las variaciones en la concentración de surfactante hidrofílico tomó en cuenta valores desde 0.001 cmc hasta 3 cmc. La temperatura de trabajo para estas mediciones se fijó en 25°C.

Los resultados del primer tipo de experimento a una baja concentración de Span 80 se muestran en la figura 4.22.

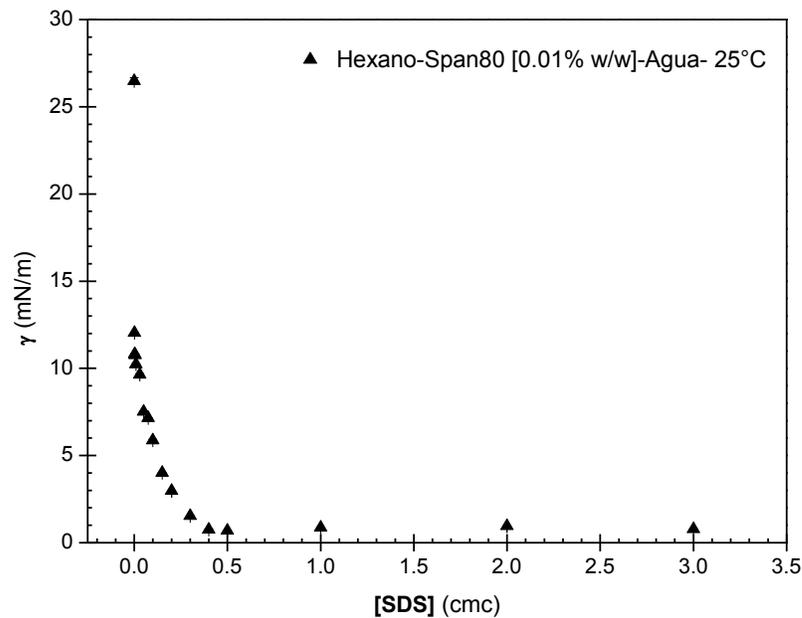


Figura 4.22. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano al variar la concentración de surfactante hidrofílico SDS a una concentración baja de surfactante lipofílico Span 80 del 0.01% w/w.

Los resultados mostrados en la figura 4.22, permiten apreciar el valor de la tensión interfacial en ausencia de surfactante SDS pero en presencia de surfactante Span 80 a una baja concentración de 0.01% w/w. Posteriormente, al contar además con una concentración de surfactante hidrofílico en la fase acuosa dio lugar a una disminución significativa en la tensión interfacial aun cuando la concentración de SDS sea muy baja. Partiendo de un valor en la tensión interfacial de 26.488 mN/m con concentración fija de Span 80 de 0.01% w/w y en ausencia de surfactante SDS, al incluir una primer concentración de SDS de 0.001 cmc se logró una reducción en la tensión interfacial de 12.042 mN/m a una temperatura de trabajo de 25°C. Valores mayores de concentración de surfactante SDS, pero en el rango de bajas concentraciones, lograron reducir la tensión interfacial hasta alcanzar valores de menores a 1mN/m, como se logra apreciar en la figura 4.23.

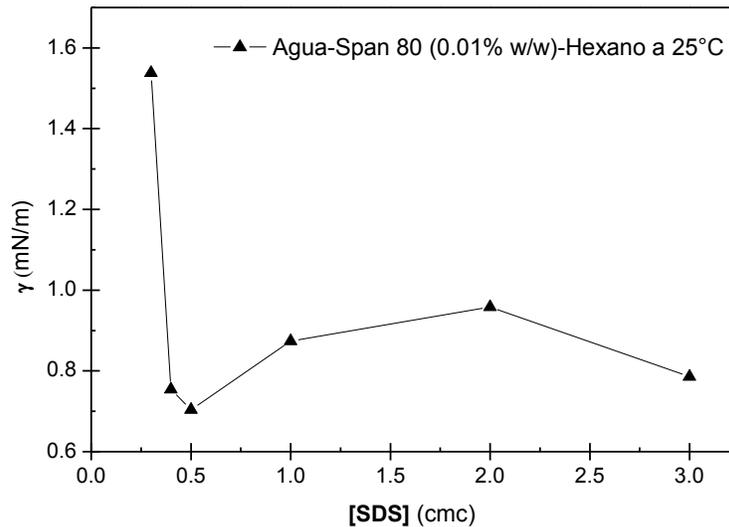


Figura 4.23. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano a una concentración fija de surfactante Span 80, a diferentes valores de concentración de surfactante SDS en la región de altas concentraciones.

En la figura 4.23 se muestra una pequeña región magnificada de la gráfica 4.22 para el caso de altas concentraciones de surfactante SDS uniendo los puntos con líneas. En dicha escala se logra apreciar un pequeño incremento o salto en la tensión interfacial para valores entre 1 y 3 cmc en la concentración de SDS. Esto se puede deber a un reacomodo de los dos tipos de moléculas de surfactante adsorbidos en la interfase al aumentar la concentración de uno de ellos.

Nuevamente se pudo comprobar el gran efecto que produce la concentración de surfactantes sobre la disminución en la tensión superficial e interfacial en comparación con la temperatura. El efecto del surfactante se ve magnificado cuando se incorporan dos tipos de surfactante, uno en la fase acuosa y otro en la fase de aceite.

Se realizaron dos pruebas en el segundo tipo de experimentos planteados en esta etapa de la investigación, para corroborar la reproducibilidad de los nuevos resultados observados. Los resultados obtenidos a una concentración de 1% w/w de Span 80 variando la concentración de SDS, se muestran a continuación en la



figura 4.24. Las variaciones en la concentración de SDS estuvieron en el rango de 0.001 cmc hasta 0.15 cmc, debido a que se partió de una concentración alta de Span 80, dando lugar a valores de tensión interfacial muy pequeños desde el inicio y complicando la medición de tensión interfacial por la dificultad en la formación de gotas. Los puntos en la gráfica fueron unidos sólo para mejorar la visualización de las variaciones en la tensión interfacial.

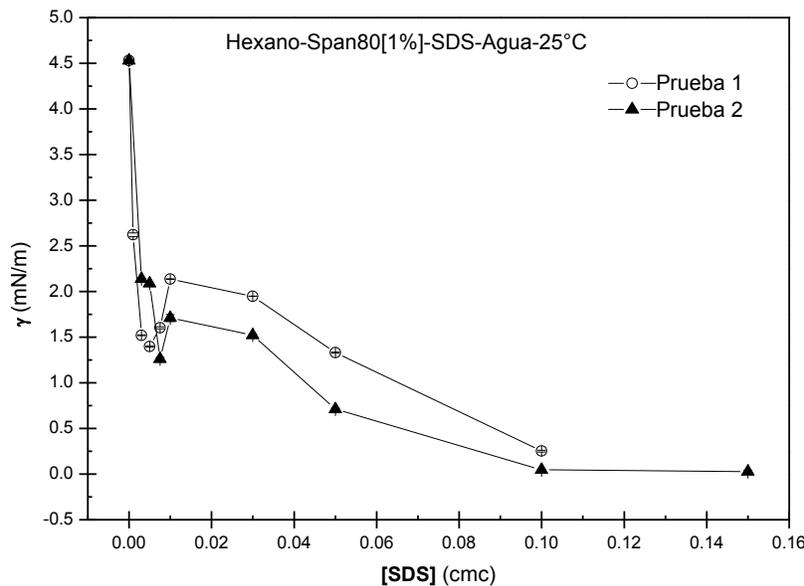


Figura 4.24. Gráfica de la tensión interfacial del sistema agua-hexano al variar la concentración de surfactante hidrofílico SDS a una concentración alta de surfactante lipofílico Span 80 del 1% w/w.

Como se esperaba, los mayores cambios en la tensión interfacial se presentan a partir de pequeñas concentraciones de surfactante. Los resultados empezaron con valores de tensión interfacial de 4.53 mN/m para una concentración de Span 80 de 1% w/w y en ausencia de surfactante SDS en la fase acuosa. Posteriormente se logró disminuir la tensión interfacial alcanzando un valor de 2.62 mN/m al tener una concentración de surfactante SDS de 0.001 cmc en la fase acuosa. Se alcanza un mínimo local en la tensión interfacial de 1.52 mN/m a una concentración de SDS de 0.003 cmc. Se puede observar también en esta gráfica que se presenta un pequeño aumento en el valor de la tensión y que es mucho más



pronunciado que el obtenido a una concentración baja de Span 80. Además este salto en la tensión interfacial se presenta a más bajas concentraciones de SDS del orden de 0.005 cmc.

Se puede observar que el comportamiento de la tensión interfacial en presencia de 2 tipos de surfactante es bastante complejo. Analizándolo en términos de concentración de saturación en la interfase y en el establecimiento de un estado semi-estable del sistema, esto es, que se alcanzan ciertos puntos críticos de concentración por parte de cada uno de los tipos de surfactantes empleados debido a la competencia entre los dos tipos de surfactantes por ocupar un espacio en la interfase, al buscar el sistema autoensamblante un estado de mínima energía.



CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones generales obtenidas de los resultados experimentales relacionados con la determinación de la tensión superficial e interfacial en sistemas agua-aceite en presencia de surfactante y/o a diferentes temperaturas mediante el uso de la técnica de gota pendiente.

A continuación se mencionan las principales conclusiones del trabajo desarrollado:

- Se obtuvieron valores de tensión superficial e interfacial de sistemas agua y aceites en fases puras o con surfactante, cuyos resultados dependen de varios factores como un buen sistema de aislamiento de corrientes de aire, un sistema antivibraciones, impurezas en los reactivos, control de temperatura, control de inyección entre otros.
- Se obtuvieron resultados de tensión superficial cuyos valores son mayores para alcanos con mayor longitud de cadena.
- Los valores de tensión superficial obtenidos para los aceites hexano, dodecano y hexadecano disminuyen de manera lineal al aumentar la temperatura en el rango de temperaturas estudiado de 20 a 80°C.
- Se pudo determinar el valor de concentración de surfactante al cual la tensión superficial o interfacial ya no presenta cambios significativos, identificándola como la concentración de saturación en la interfase, tanto para el caso de un surfactante hidrofílico como para uno lipofílico.
- Se obtuvo una misma concentración de saturación para los tipos de aceite estudiados en el caso de mediciones de tensión superficial.
- Se pudo modelar la interfase y formación de una emulsión simple mediante la técnica de gota pendiente, pudiendo determinar sus valores de tensión interfacial para diferentes concentraciones de surfactante y/o diferentes condiciones de temperatura.



- Se observó que se presenta una pérdida de masa en las gotas en proporción al tiempo en que se expone la gota a una fase continua a altas temperaturas dando por resultado un cambio en los valores de tensión interfacial.
- Los valores de tensión interfacial disminuyen siguiendo un decaimiento polinomial cuadrático a medida que aumenta la temperatura en el rango de temperaturas estudiado.
- Los valores de tensión superficial o interfacial se ven mayormente afectados por una variación en la concentración de surfactante que por una variación en la temperatura.
- Cuando se tiene una concentración de surfactante en una de las fases fluidas se logra reducir más la tensión interfacial al aumentar la temperatura.
- Se obtienen menores valores de tensión interfacial cuando se tienen surfactantes en ambas fases fluidas que cuando se tiene un solo tipo de surfactante en una de las fases.

PERSPECTIVAS

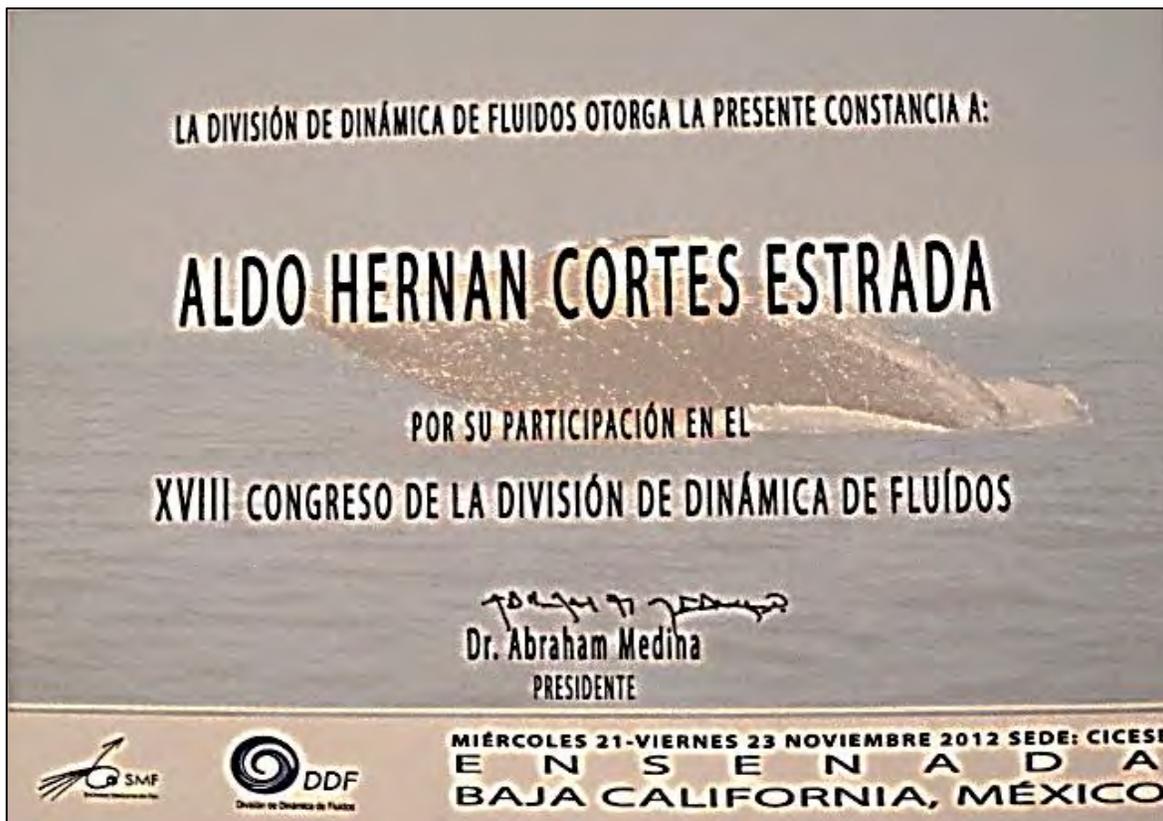
Entre las perspectivas de trabajo a futuro que se pueden plantear en los sistemas estudiados utilizando la técnica de gota pendiente se pueden mencionar las siguientes:

- Análisis más detallado sobre las variaciones en las concentraciones de surfactante en cada una de las fases fluidas.
- Análisis más detallado del efecto de la temperatura sobre la pérdida de masa durante mediciones de tensión interfacial a diferentes tiempos de termalización.
- Modelado de una interfase en una emulsión doble.
- Planteamiento de un modelo matemático que permita describir la dependencia de la tensión superficial o interfacial con la temperatura.



PARTICIPACION EN EVENTOS ACADÉMICOS

Se participó con un presentación oral en el XVIII congreso de la División de Dinámica de Fluidos de la Sociedad Mexicana de Física realizado en la ciudad de Ensenada en Baja California, los días 21 a 23 de Noviembre del 2012.





Se realizó una participación con poster en la XIV FERIA de Posgrados de Calidad realizado en Abril del 2013 en las ciudades de Colima, Cuernavaca, Chihuahua y el Distrito Federal.





Se aprobó una ponencia en ingles en el congreso de la Sociedad Mexicana de Materiales realizado en la ciudad de Cancún en Quintana Roo en el mes de Agosto del 2013.

 **Sociedad Mexicana de Materiales A.C.**

August 2013

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Laura Alicia Ibarra Bracamontes, Aldo Hernan Cortés Estrada, Alicia Aguilar Corona, Gonzalo Viramontes Gamboa, Bernardo Figueroa Espinoza* presented the contribution: **STUDY OF SURFACE AND INTERFACIAL TENSION IN WATER-OIL SYSTEMS USING SURFACTANTS AND ITS VARIATION WITH TEMPERATURE**, in the Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds Symposium at the XXII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 11th to 15th, 2013.

Sincerely,



Armando Salinas Rodríguez
President



Fue aprobado la publicación de un artículo en inglés titulado “*Surface and Interfacial Tension of water-oil-surfactant systems by Pendant Drop Technique*” en la revista “*Experimental and Computational Fluid Mechanics*”



División de Dinámica de Fluidos

July 5, 2013

Cortés-Estrada, A. H.¹, Ibarra-Bracamontes, L.A.¹, Aguilar-Corona, A.¹, Viramontes-Gamboa, G.² & Carbajal De la Torre, G.¹
¹Facultad de Ingeniería Mecánica, ²Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Av. Francisco J. Mujica s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 58030, Morelia, Michoacán, México.
E-mail: laibarrab@gmail.com

The editorial committee of the book entitled “*Experimental and Computational Fluid Mechanics*”, J. Klapp & A. Medina (Eds.), has the pleasure to inform you that your paper entitled

Surface Tension and Interfacial Tension measurements in water-surfactant-oil systems using the pendant-drop technique

has been referred and accepted for publication.

The full reference of your paper is:

Cortés-Estrada, A. H., Ibarra-Bracamontes, L.A., Aguilar-Corona, A., Viramontes-Gamboa, G. & Carbajal De la Torre, G., 2013, “Surface Tension and Interfacial Tension measurements in water-surfactant-oil systems using the pendant-drop technique”, in “*Experimental and Computational Fluid Mechanics*”, J. Klapp & A. Medina (Eds.), pp. 271-280, Environmental Science and Engineering, Environmental Science subseries, Springer Verlag (ISSN-10: 3319001159; ISBN-13: 978-3319001159) .

For the editorial committee

Dr. Jaime Klapp Escribano
Head of the Editorial Committee

Sociedad Mexicana de Física
Facultad de Ciencias, UNAM
2º piso, Departamento de Física
smf@ciencias.unam.mx



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Remington, *“La Ciencia y la Practica de la Farmacia”*, 20 Ed., Buenos Aires, Argentina, Traducción al español por Editorial Médica Panamericana S.A., pp.373, 2003.
- [2] Marfisi Valladares S., Tesis Doctoral, *“Estabilidad de Emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos”*, Editorial de la Universidad de los Andes, Mérida, 2005.
- [3] Álvarez Valenzuela M. A., Tesis de Licenciatura *“Determinación Experimental de Tensión Superficial del agua en cámara micro-reológica”*, Madrid, Editorial de la universidad de Madrid, 2012.
- [4] Montes Ruiz-Cabello F.J., Tesis Doctoral, *“Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado”*, Ed. Universidad de Granada, 2009.
- [5] Rosen M. J., *“Surfactants and Interfacial Phenomena”*, the City University of New York, Third Edition, Surfactant Research, Institute Brooklyn College.
- [6] Aranberri I., Binks B.P., Clint J.H., Fletcher P.D.I., *“Elaboración y caracterización de Emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos”*. Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 7(3), pp. 211-230, 2006.
- [7] firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S205_MedicionTension.pdf
(Fecha de consulta 13-Mayo-2011).
- [8] Drelich J., Fang Ch., White C.L., *“Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems”*, Encyclopedia of Surface and Colloid Science by Marcel Dekker, 2002.
- [9] Adamson A., *“Physical Chemistry of Surfaces”*, 2nd Ed., Interscience 1967.
- [10] Harkins William D. y Jordan Hubert F., *“A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring”*, Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago, Volumen 52 pp. 1751-1772, 1930.



- [11] Vargaftik N.B., Volkov B.N. y Voljak L.D., "*International Tables of Surface Tension of Water*", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 12, no 3, pp. 817-820, 1983.
- [12] Grigoryev B. A., Nemzer B. V., Kurumov D. S. and Sengers J. V., "*Surface Tension of Normal Pentane, Hexane, Heptane, and Octane*", International Journal of Thermophysics, Vol. 13, No. 3, pp. 453-464, 1992.
- [13] Queimada A.J., Marrucho Isabel M., Coutinho J.A.P., "*Surface tension of pure heavy n-alkanes: a corresponding states approach*", Fluid Phase Equilibria, Vol. 4639, pp. 1-10, 2001.
- [14] Rolo Lara I., Caco Ana I., Queimada Antonio J., M Isabel. Marrucho y Coutinho Joao A. P., "*Surface Tension of Heptane, Decane, Hexadecane, Eicosane, and Some of Their Binary Mixtures*", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 47, No. 6, pp. 1442-1445, 2002.
- [15] Phongikaroon Supathorn, Hoffmaster Ryan, Judd K. Peter, Smith Geoffrey B, and Handler Robert A., "*Effect of Temperature on the Surface Tension of Soluble and Insoluble Surfactants of Hydrodynamical Importance*", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 50, pp. 1602-1607, 2005.
- [16] Giner Beatriz, Villares Ana, Martín Santiago, Artigas Héctor, y Lafuente Carlos, "*Study of the Temperature Dependence of Surface Tensions of Some Alkanol + Hexane Mixtures*", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 52, No. 5, pp. 1904-1907,(2007).
- [17] Díaz J. Julio C., Becerra. S Luis O., "*Tensión Superficial, Importancia de las Mediciones en la Metrología de Densidad con un Valor de Incertidumbre Aceptable*", Simposio de Metrología, Santiago de Querétaro, México, 22 al 24 de Octubre, 2008.
- [18] Volonte Maria Guillermina, Marano Claudia G. y Reinoso Maria Isabel, "*Determinación de la Concentración Micelar Critica (CMC) de Sales Biliares por el Método de Tensión Superficial*", Volumen 8 No. 1, pp. 31-35, 1989.
- [19] Zeppieri Susana y López de Ramos Aura L., "*Determinación de la tensión superficial para el sistema alcano/aire y alcohol/aire mediante la técnica de la gota*"



colgante: correlación para alcanos y alcoholes”, Rev. Fac. Ing. UCV, Vol. 24, No. 2, 2009.

[20] Álvarez Valenzuela M. A., Díaz García J.A., Pérez Díaz J.L., “*Análisis de la sensibilidad a las vibraciones del método de medición de tensión superficial mediante gota suspendida*”, Revista Mexicana de Física, Vol. 56, No. 4, pp. 334-338, 2010.

[21] Horwitz C., Sc M., Ed. B., Fremlin J. H., A. M., Sc. D., A.M.I.E.E., F. Inst. P., and Farr R. F., A. M., F. Inst. P., “*Determination of Interfacial Tension Of Emulsion Droplets*”, Phys. Med. Biol., Vol. 9, pp. 399-405, 1964.

[22] Albaz M., Bilgesü A., Tutkun O., “*The measurement of interfacial tension by drop weight method*”, Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Serie B, Vol. 34, pp. 103-112, 1988.

[23] Rocha Sandro R. P., Harrison Kristi L., and Johnston Keith P., “*Effect of Surfactants on the Interfacial Tension and Emulsion Formation between Water and Carbon Dioxide*”, Langmuir, Vol. 15, No. 2, pp. 419–428, 1999.

[24] Mejía Buitrago S.M., Tesis de maestría, “*Determinación de la tensión interfacial agua – decano bajo confinamiento por técnicas de simulación molecular*”, Editorial de la Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2009.

[25] Albis Arrieta Alberto Ricardo, Fernández Alviz Darmys Cristina, Núñez Coba Andrés Camilo, “*Implementación del Método de Perfil de Gota para la Medición de la Tensión Interfacial en MATLAB®, utilizando un nuevo Sistema de Coordenadas de Referencia*”, AVANCES Investigación en Ingeniería, Vol. 14, pp. 40-46, 2011.

[26] Goebel A. and Lunkenheimer K., “*Interfacial Tension of the Water/n-Alkane Interface*”, Langmuir, Vol. 13, No. 2, pp. 369-372 (1997).

[27] Zeppieri Susana, Rodríguez Jhosgre, y López de Ramos A. L., “*Interfacial Tension of Alkane + Water Systems*”, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 46, No. 5, pp. 1086-1088, 2001.



- [28] Song Bihai y Springe Jurgen, "*Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing*", Journal of Colloid and Interface Science, Volumen 184, pp. 64-76, 1996.
- [29] Joos P., Vollhardt D., and Vermeulen M., "*Interfacial Tension of Sodium Dodecyl Sulfate Solutions at the Hexane-Water Interface*", Langmuir, Vol. 6, pp. 524-525, 1990.
- [30] Girma Biresaw, "*Adsorption of Amphiphiles at an Oil-Water vs. an Oil-Metal Interface*", Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 82, No. 4, pp. 285-292, 2005.
- [31] Rennola Leonardo, Salazar Franklin, Cárdenas Antonio, Bullón Johnny y González Luimar, "*Crude oil/water emulsions filtration with polymeric membranes. Interfacial interactions influence*", Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 30, pp. 410-418, 2007.
- [32] Mamdouh T. Ghannam, "*Experimental Investigation of Dynamic Interfacial Tension of Crude Oil – Different Aqueous Solutions*", Journal of Chemical Engineering of Japan 41 (2), 121 – 129, 2008.
- [33] Jiménez Islas Donaji, Medina Moreno Sergio A. y Gracida Rodríguez Jorge Noel., "*Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos*", Rev. Int. Contam. Ambient, Vol. 26, No. 1, pp. 65-84, 2009.
- [34] Zeppieri Susana, Ramírez Yurimia, Molina Jessica y López de Ramos Aura L., "*Estudio Experimental de la Tensión Interfacial Transitoria para Sistemas Alcanos-Agua-Triton X-100 empleando la Técnica de la Gota Emergente*", Información Tecnológica, Vol. 20, No. 6, pp. 125-135, 2009.
- [35] Dymond J.H. y Qye H.A., "viscosity of Selected n-Alkanes", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 23, no.1, pp. 41-53, (1994).
- [36] Pardo José M., Tovar Clara A., González Diego, Carballo Enrique, and Romani Luis, "*Thermophysical Properties of the Binary Mixtures Diethyl Carbonate + (n-*



Dodecane or n-Tetradecane) at Several Temperature”, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 46, No. 2, pp. 212-216, 2001.

[37] Walpole R. E.; Myers R. H.; Myers S. L.; and Ye K. (2012). “*Probability & Statistics for Engineers & Scientists*”, Ninth Edition, Prentice Hall, chapter 11: Simple Linear Regression and Correlation.

[38] Caudwell D. R., Trusler J. P. M., Vesovic V., and Wakeham W. A., “*The Viscosity and Density of n-Dodecane and n-Octadecane at Pressures up to 200MPa and Temperatures up to 473K*”, International Journal of Thermophysics, Vol. 25, No. 5, pp 1339-1352, 2004.

[39] Chang R., “*Química General*”, 7th Edición en español: Ed.McGraw Hill Interamericana, 2002.

[40] Delgado Nacarid, Ysambertt Fredy, Montiel Carla, Chávez Gerson, Cáceres Ana, Bravo Bélgica and Márquez Nelson, “*Evaluation of oil-in-water emulsions with non-ionic and anionic surfactants mixtures for potential use in the oil industry*”, Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 30, No. 2, pp. 118-127, 2007.

[41] Demond Avery H. and Lindner Angela S., “*Estimation of Interfacial Tension between Organic Liquids and Water*”, Environ. Sci. Technol., Vol. 27, pp. 2318-2331, 1993.

[42] Kowalewski, E., Stensen, J.Å., Gilje, E., Bødtker, G., Bjørkvik, B., Strand, K.A., “*Interfacial tension measurements in an oil/water/bacteria system by laser-light scattering*”, International Symposium of the Society of Core Analysts held in Abu Dhabi, UAE, 5-9 October, 2004.

[43] Matthews Michael A., Rodden John B., and Akgerman Aydin, “*High-Temperature Diffusion, Viscosity, and Density Measurements in n-Hexadecane*”, J. Chem. Eng., Vol. 32, pp. 317-319, 1987

[44] Oh S.G., and Shah D.O., “*Effect of Counterions on the Interfacial Tension and Emulsion Droplet Size in the Oil/Water/ Dodecyl Sulfate System*”, J. Phys. Chem., Vol. 97, pp. 284-286, 1993.



- [45] Piasecki D. A. and Wirth M. J., “*Reorientation of Acridine Orange in a Sodium Dodecyl Sulfate Monolayer at the Water/Hexadecane Interface*”, J. Phys. Chem., Vol. 97, pp. 7700-7705, 1993.
- [46] Raiger lustman Laura J. y López Nancy I., “*Los biosurfactantes y la industria petrolera*”, Química Viva, Vol. 8, No. 3, pp. 146-161, 2009.
- [47] Serrano Saldaña E., Tesis de Maestría, “*Tensión interfacial y mojabilidad de sistemas sólido/salmuera/n-dodecano: estudio experimental del efecto de la fuerza iónica y de la concentración de surfactante*”, Editorial de la Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F., 2002.
- [48] Lide David R., ed., “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, internet version 2005, <<http://www.hbcnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005, section 3: Physical Constants of Organic Compounds & section 6: Fluid properties.
- [49] Demond Avery H. and Lindner Angela S., “*Estimation of Interfacial Tension between Organic Liquids and Water*”, Environ. Sci. Technol., Vol. 27, No. 12, pp. 2318-2331, 1993.
- [50] Weast R.C., ed., “*Handbook of Chemistry and Physics*”, CRC Press, 63a. edición, 1982.