

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Comportamiento de la tensión superficial en la interfase
agua-aceite y su influencia sobre la estabilidad de emulsiones

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

por

Arturo Pilotzi Xahuentitla

asesorado por

Dr. César Marquéz Beltrán

Dr. J. Noé F. Herrera Pacheco

Puebla Pue.
ABRIL 2015

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Comportamiento de la tensión superficial en la interfase
agua-aceite y su influencia sobre la estabilidad de emulsiones

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

por

Arturo Pilotzi Xahuentitla

asesorado por

Dr. César Marqués Beltrán

Dr. J. Noé F. Herrera Pacheco

Puebla Pue.
ABRIL 2015

Título: Comportamiento de la tensión superficial en la interfase agua-aceite y su influencia sobre la estabilidad de emulsiones

Estudiante: ARTURO PILOTZI XAHUENTITLA

COMITÉ

Presidente

Secretario

Vocal

Suplente

Dr. César Marquéz Beltrán
Asesor

Dr. J. Noé F. Herrera Pacheco
Asesor

Agradecimientos

Al Dr. César Marquéz Beltrán por permitir trabajar en su laboratorio.
Al Dr. J. Noé F. Herrera Pacheco por los consejos y revisión exhaustiva de la tesis.
A la VIEP por la beca otorgada.

Índice general

Resumen	IX
1. Introducción	1
1.1. Presentación	1
1.2. Objetivos generales y particulares	1
1.3. Motivación	1
1.4. Planteamiento del problema	2
2. Antecedentes teóricos	3
2.1. Conceptos de termodinámica	3
2.1.1. Termodinámica	3
2.1.2. Ecuación de Euler	3
2.1.3. Relación de Gibbs-Duhem	4
2.1.4. Energía superficial	5
2.2. Tensión superficial	7
2.3. Métodos para medir tensión superficial	8
2.3.1. Placa de Wilhelmy	9
2.3.2. Método de medición usando el Anillo de DuNoüy	9
2.3.3. Ascenso capilar	10
2.3.4. Presión de burbuja	11
2.3.5. Gota colgante	12
2.4. Emulsiones	13
2.5. Estabilidad de las emulsiones	14
2.5.1. Sedimentación	14
2.5.2. Floculación	14
2.5.3. Coalescencia	15
2.5.4. Engrosamiento de gotas (Ostwald Ripening)	15
2.6. Surfactantes	16
2.6.1. Cmc y HLB	17
2.6.2. Tipos de surfactantes	17
3. Diseño Experimental	19
3.1. Material	19
3.2. Metodología para la preparación de las soluciones y medición de la tensión superficial	19
3.3. Elaboración de la emulsión	21

4. Resultados experimentales y discusiones	23
4.1. Caracterización de la densidad del agua y el aceite	23
4.2. Análisis del comportamiento de la tensión interfacial agua-aire y agua-aceite	24
4.3. Análisis de la estabilidad de la emulsión	29
5. Conclusiones	35
A. Calibración del Tensiómetro Sigma	37
B. Surfactante TWEEN 20	39
B.1. Estructura	39
B.2. Características	39
B.3. Conversión de la concentración	40
C. Elementos básicos de la teoría de errores	41
C.1. Modelo de regresión lineal	41
C.2. Parámetros del modelo de regresión lineal	42

Índice de figuras

2.1.	a) Sistema ideal propuesto por Gibbs y b) sistema real.	5
2.2.	Diagrama de las moléculas en el seno del líquido y en la superficie de la interfase [7] . . .	7
2.3.	Placa de Wilhelmy [8]	9
2.4.	Desprendimiento del anillo de DuNoüy de la superficie [17].	10
2.5.	Ascenso en el tubo capilar dependiendo del grosor [18].	11
2.6.	Presión de burbuja [19].	12
2.7.	Gota colgante [20].	13
2.8.	Tipos de emulsiones [19].	13
2.9.	Estructura de una molécula de surfactante [21].	16
4.1.	Gráfica tensión interfacial agua-aire, <i>tensión</i> vs C	24
4.2.	Adsorción de moléculas de surfactante en la interfase agua-aire.	26
4.3.	Gráfica tensión interfacial agua-aceite, <i>tensión</i> vs $\log_{10} C$	27
4.4.	Adsorción de moléculas de surfactante en la interfase agua-aceite en función de la concentración.	28
4.5.	Emulsión mezclada con Vortex. a) Interfase agua-aceite, b) Emulsión, c) Separación de fases.	30
4.6.	Emulsión mezclada con Mixer. a) Interfase agua-aceite, b) Emulsión, c) Separación de fases.	30
4.7.	Tiempo medido de la estabilidad de la emulsión cuando aumentamos la concentración de surfactante mediante dos mezcladores, vortex (3000 rpm) y Mixer (21428 rpm).	31
4.8.	Tiempo de estabilidad en función de la estimación de las moléculas adsorbidas por unidad de área.	33
4.9.	Interacción de tipo estéricas para el surfactante neutro.	34
B.1.	Estructura del surfactante TWEEN 20.	39

Índice de tablas

4.1. Densidad	23
4.2. Comparación de valores	24
B.1. Tensión interfacial agua	40

Resumen

Cuando dos fases inmiscibles (gas-líquido, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-sólido, sólido-gas) están en contacto se obtienen diferentes superficies (o interfases), que poseen propiedades particulares, las cuales dependen de las fases involucradas en el sistema. Una de las características importantes que se tiene al poner dichas fases en contacto es la manifestación del fenómeno de tensión superficial, el cual es resultado de las fuerzas de atracción de las moléculas del volumen sobre las moléculas de la superficie. Esta propiedad se relaciona con la estabilidad de diferentes fenómenos entre ellos se encuentran las espumas y las emulsiones. En este trabajo se analizó el efecto de surfactantes sobre la tensión interfacial del agua-aceite orgánico y su influencia sobre la estabilidad de las emulsiones que con ellos se pueden formar. Para las medidas de tensión interfacial se utilizó el método del anillo de DuNoüy, por otro lado las emulsiones, son sistemas termodinámicamente inestables y que forman gotas de un líquido dispersas sobre otro líquido inmiscible. Aquí se realizaron emulsiones tipo aceite (fase dispersa) en agua (fase continua). Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron que la tensión interfacial del agua-aceite disminuye drásticamente cuando se incrementa la concentración de surfactante, sugiriendo que estas moléculas son adsorbidas en la interfase agua-aceite. Este fenómeno afecta el comportamiento de la emulsión, provocando una mayor estabilidad cuando se incrementa la concentración de surfactante ya que evita la coalescencia entre gotas de aceite debido a las interacciones repulsivas producidas por las moléculas adsorbidas en la interfase. El análisis muestra que un tercer componente en un sistema agua-aceite, en este caso el surfactante, es necesario utilizar para facilitar la formación de la emulsión disminuyendo la tensión interfacial entre la fase apolar (oleosa) y la polar (acuosa) y además aporta al menos una cierta estabilidad física durante un tiempo. Los resultados experimentales obtenidos muestran que los surfactantes tienen una tendencia típica de ser emulsificadores y el cual ya ha sido reportado por otros autores.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Presentación

El presente trabajo se realizó con la finalidad de analizar el comportamiento de las emulsiones con ciertos parámetros que las caracterizan y que son fundamentales en la formación/separación de las mismas. Nuestro estudio se limita al tratamiento experimental de algunas interfases líquido-líquido usando herramientas teóricas derivadas de la termodinámica clásica, y los experimentos se realizan en emulsiones preparadas por nosotros. Nuestro trabajo se restringe a las interfases mencionadas anteriormente, sin embargo, este tipo de interfases se encuentran frecuentemente en sistemas biológicos y químicos [1].

1.2. Objetivos generales y particulares

El objetivo general de este trabajo es hallar una relación entre tres características importantes en la formación de una emulsiones, la primera es el valor de la tensión interfacial cuando se tiene agua y aceite de oliva, la segunda es el tiempo de separación de las dos fases en la emulsión y finalmente medir el tiempo de separación cuando a la emulsión se le ha puesto una cierta concentración de surfactante. Por lo que tenemos tres objetivos particulares derivados del objetivo general:

- Medir la tensión interfacial en la interfase agua-aceite con/sin la presencia de surfactantes utilizando el método del anillo de DuNoüy.
- Analizar el comportamiento de las emulsiones con/sin surfactantes (tiempo de separación)
- Revisión de las aproximaciones teóricas para medir y estudiar la tensión superficial (interfacial).

1.3. Motivación

Las emulsiones son de gran utilidad en diversos campos de estudio, no solo en el ámbito científico, sino que también en otras áreas, como en alimentos, cosméticos y a nivel de extracción y producción de aceites, por ejemplo, en la extracción del petróleo, además de

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

que también se puede encontrar su uso en el área de la medicina, debido a la importancia que tiene el estudio de las emulsiones, en este trabajo de tesis se pretende hacer un análisis sobre los parámetros fisico-químicos que influyen en la estabilidad de emulsiones. En particular el efecto de la tensión interfacial y la concentración del surfactante sobre el comportamiento de emulsiones agua-aceite orgánico.

1.4. Planteamiento del problema

Existe una correlación entre diferentes parámetros fisico-químicos tales como el cambio de la tensión interfacial, el tipo y concentración de surfactante y la separación de una emulsión (agua-aceite), por lo que es necesario estudiar los parámetros mencionados de forma individual, posteriormente analizar el efecto que tiene cada uno en la estabilidad de una emulsión y finalmente correlacionar los tres de manera que obtengamos un parámetro adicional para la caracterización de la emulsión en cuanto a estabilidad se refiere.

Capítulo 2

Antecedentes teóricos

2.1. Conceptos de termodinámica

2.1.1. Termodinámica

La termodinámica es una rama de la física que estudia los fenómenos de la naturaleza desde un punto de vista macroscópico, inicialmente se toma una región del espacio que se delimita imaginariamente (sistema) y a partir de éste se determinan sus estados de equilibrio, por medio de variables o parámetros termodinámicos denominados intensivos y extensivos. Estas variables como lo pueden ser presión, volumen, temperatura, densidad, etc., nos dan una descripción completa del sistema en cuestión, por lo cual también se denomina *variables de estado*.

Existe una diferencia entre los dos tipos de variables, mientras las intensivas tienen un valor definido en cada punto del sistema, las extensivas no, ya que dependen de la cantidad total de materia que hay en el sistema, entonces cuando se divide un sistema en dos partes se puede notar que las variables termodinámicas extensivas (como volumen, entropía, número de moles) son aditivas, y en cambio las variables termodinámicas intensivas (como presión, temperatura, densidad) no lo son. De esta manera se puede hacer el estudio de sistemas macroscópicos simples, a través de los postulados y principios que se tienen ya establecidos en la termodinámica [1, 2].

2.1.2. Ecuación de Euler

La ecuación de Euler (o Teorema de Euler) para funciones homogéneas representa una importante herramienta de cálculo, al momento de analizar sistemas termodinámicos simples, si se tiene que [3]:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.1)$$

se dice que $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ es una función homogénea de orden n , entonces el teorema de Euler nos dice que

$$nf(x_1, x_2, \dots, x_N) = x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dots + x_N \frac{\partial f}{\partial x_N} \quad (2.2)$$

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1. CONCEPTOS DE TERMODINÁMICA

Como sabemos que la energía interna puede ser expresada como una función de la entropía, volumen, número de moles, etc., si tenemos que $U = U(S, V, \dots, X_t, \dots)$ podemos aplicar el teorema de Euler y dar un ejemplo demostrativo de su aplicación. Entonces si $U = U(\lambda S, \lambda V, \dots, \lambda X_t, \dots) = \lambda U(S, V, \dots, X_t, \dots)$, considerando ahora que U es una función homogénea

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial(\lambda X_j)}{\partial \lambda} + \dots = U(S, \dots, X_t, \dots) \quad (2.3)$$

o de manera equivalente tenemos que

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial(\lambda X_j)} X_j = U(S, \dots, X_t, \dots) \quad (2.4)$$

Por definición de función homogénea de primer orden se tiene que, para cualquier λ , por lo que podemos escoger $\lambda = 1$ y de esta manera obtenemos

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j = U(S, \dots, X_t, \dots) \quad (2.5)$$

como por definición $\partial U / \partial S = T$ obtenemos finalmente que

$$TS + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j = U(S, \dots, X_t, \dots) \quad (2.6)$$

2.1.3. Relación de Gibbs-Duhem

La relación de Gibbs-Duhem es una de las más importantes de la termodinámica, pues muestra que no todas las variables termodinámicas intensivas son independientes, en esta relación Gibbs introduce el potencial químico partiendo de la ecuación fundamental de la termodinámica [4]. Si partimos entonces de

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^n \mu_k dN_k \quad (2.7)$$

y utilizamos el teorema de Euler para el caso donde la entropía se expresa como $S = S(U, V, \dots, N_j, \dots)$, tenemos entonces que

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_k dN_k \quad (2.8)$$

Diferenciando la ecuación (2.8) obtenemos

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_1^n (\mu_k dN_k + N_k d\mu_k) \quad (2.9)$$

Comparando las ecuaciones (2.7) y (2.8) podemos llegar a la siguiente expresión

$$SdT - Vdp + \sum_1^n N_k d\mu_k = 0 \quad (2.10)$$

que es la relación de Gibbs-Duhem.

2.1.4. Energía superficial

La adsorción es un fenómeno que ocurre cuando tenemos dos fases inmiscibles en contacto y además hay sustancias disueltas en el volumen total, entonces se puede decir que en la interfase que se forma existe una concentración diferente de soluto que la que hay en el seno de las dos fases, por lo que Gibbs modeló una descripción cuantitativa de lo que ocurría en la interfaz, pues la simple presencia de la interfaz afecta los parámetros dinámicos del sistema a estudiar. En esta descripción Gibbs asume un sistema idealizado donde reemplaza la interfaz que se forma por una línea divisoria sin espesor [5], ver figura 2.1.

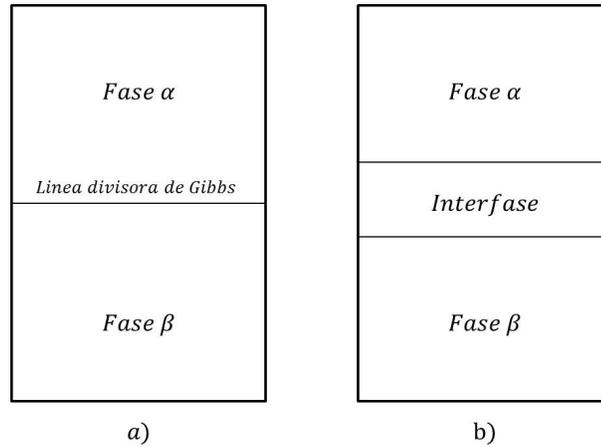


Figura 2.1: a) Sistema ideal propuesto por Gibbs y b) sistema real.

Ahora se toma una propiedad extensiva del sistema y el análisis se desarrolla en base a la energía interna o a la entropía; para este caso, tenemos entonces que

$$U_T = u_1V_1 + u_2V_2 \quad (2.11)$$

para el caso ideal, donde u_i es la energía por unidad de volumen para cada uno de las fases y V_i el volumen correspondiente, sin embargo realmente se tienen tres partes en el sistema (real), donde el elemento faltante es la superficie de separación, por lo que existe un factor adicional que es la energía interna de la interfaz U_σ , donde esta energía se expresa como el producto de la energía por unidad de superficie u_σ y el área superficial A . Ahora se tienen entonces tres factores que nos dan la energía total interna

$$U_T = u_1V_1 + u_2V_2 + U_\sigma \quad (2.12)$$

de aquí podemos conocer la energía que hay en la superficie de separación o energía superficial

$$U_\sigma = U_T - u_1V_1 - u_2V_2 \quad (2.13)$$

Podemos hacer entonces un estudio de las fases por separado con propiedades termodinámicas que son parecidas a las del sistema, teniendo diferencia únicamente en la línea

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1. CONCEPTOS DE TERMODINÁMICA

que las separa. Si tomamos al sistema como multicomponente, es decir, tenemos una concentración c_i^1 y c_i^2 para el componente i por lo que el número de moles para cada una de las fases sería

$$n_i^1 = c_i^1 V_1 \quad y \quad n_i^2 = c_i^2 V_2 \quad (2.14)$$

Si el número de moles total que hay en el sistema es n_i , podemos determinar la cantidad de número de moles del componente i en la superficie de separación mediante

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^1 V_1 - c_i^2 V_2 \quad (2.15)$$

Se define entonces la cantidad

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (2.16)$$

como la concentración en la superficie o el exceso del componente i en la superficie. Ahora podemos hallar la expresión de la energía interna para la superficie

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i(T) dn_i^\sigma \quad (2.17)$$

aquí podemos notar que el término de trabajo se efectúa a través del producto de la tensión superficial por el área de contacto. Usando la ecuación de Euler podemos escribir la ecuación (2.17) anterior como

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (2.18)$$

Si diferenciamos la ecuación (2.18) obtenemos que

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i (\mu_i(T) dn_i^\sigma + n_i^\sigma d\mu_i) \quad (2.19)$$

Ahora podemos comparar las ecuaciones (2.17) y (2.19) y obtener la relación de Gibbs para la adsorción de tal forma que se obtiene que:

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.20)$$

a una temperatura constante podemos expresar la isoterma de adsorción de Gibbs como

$$-d\gamma = \sum_i \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.21)$$

donde sabemos que Γ_i representa la concentración en la superficie del componente i . Consideremos ahora una solución en donde tengamos solo dos fases, es decir

$$-d\gamma = (\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2) \quad (2.22)$$

en el equilibrio, $d\mu_1 = d\mu_2$, si asumimos que la dos fases que se tienen son agua y vapor de agua, se puede obtener que $\Gamma_{H_2O} = \Gamma_1 = 0$ [6], por lo que se puede escribir

$$d\gamma/d\mu = -\Gamma_2 \quad (2.23)$$

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.2. TENSIÓN SUPERFICIAL

si el potencial químico para el componente 2 se expresa en términos de la concentración c_2 como

$$\mu_2 = \mu_2^\theta + RT \ln c_2 \quad (2.24)$$

y además a una temperatura constante se tiene que

$$d\mu = RT d \ln c_2 \quad (2.25)$$

podemos entonces combinar las ecuaciones (2.23) y (2.25) y así obtener finalmente que

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2} \quad (2.26)$$

lo que representa la isoterma de adsorción de Gibbs en términos de la concentración.

2.2. Tensión superficial

El fenómeno de tensión superficial se puede discutir en términos de fuerzas intermoleculares, ya que éste ocurre cuando se tiene una interfase; es decir una superficie de separación entre dos fases. Existen diversos tipos de interfases, dependiendo del estado de la materia en el que se encuentre ya sea gas, líquido o sólido, y con éstas podemos formar diversos tipos de interfases; expliquemos inicialmente el caso en el que tenemos una interfase líquido-gas, para ésto debemos de analizar en primer lugar las fuerzas que existen entre las moléculas de la superficie y el interior del líquido; si tomamos dos moléculas del líquido en particular; una en el seno del líquido y otra en la superficie, podemos notar entonces que la que está dentro ejerce una fuerza sobre las demás en todas las direcciones, así como las demás ejercen una fuerza de atracción en ella también, por eso podemos decir que está en equilibrio ya que la fuerza intermolecular tiene la misma magnitud, por encontrarse a la misma distancia una de las otras y poseer la misma masa.

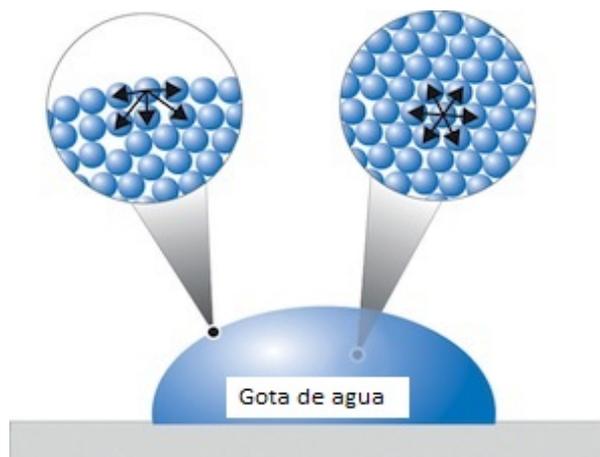


Figura 2.2: Diagrama de las moléculas en el seno del líquido y en la superficie de la interfase [7]

En el caso de la molécula sobre la superficie, tenemos que las fuerzas de atracción son hacia el seno del líquido, sin embargo, también está en contacto con las moléculas del

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.3. MÉTODOS PARA MEDIR TENSIÓN SUPERFICIAL

gas, pero en cuanto a magnitud, la fuerza de atracción que hay entre las moléculas del aire y las del agua, comparada con las que hay en el interior son insignificantes, por lo que obtenemos una fuerza de atracción intermolecular neta que está dirigida hacia el seno del líquido (perpendicular a la superficie), lo cual tiende a ocasionar diversos fenómenos, resultado de esto son la forma esférica de una gota de líquido, que el agua y el aceite no se mezclen, reducir el área de la capa superficial, que un mosquito pueda sostenerse sobre el agua, entre muchos otros [8]. Ahora para el caso en el que se tiene un interfase líquido-líquido la interfase que se forma tenderá a contraerse. La expresión para la energía libre de Helmholtz para este sistema se puede escribir como [5]:

$$dF = -SdT - pdV + \gamma_0 dA + \gamma_i dA + \mu dn \quad (2.27)$$

aquí γ_i representa el valor de tensión interfacial, de esta manera podemos darnos cuenta de que el valor de la tensión depende exclusivamente del líquido que se pone en contacto con el gas, así la medición de γ_i se basa principalmente en métodos estáticos, pues es necesario que la intercara permanezca en ausencia de fuerzas externas, de lo contrario, no podría darse un valor cercano a su valor real. La temperatura juega un papel muy importante en este caso, pues a nivel molecular un aumento (o descenso) en la temperatura significa movimiento de las moléculas dentro del seno del líquido, pues conforme se aumenta la temperatura, el movimiento de las moléculas es mayor, y por lo tanto el valor de la tensión interfacial disminuye. Se ha encontrado una relación en cuanto a valor de tensión y aumento de la temperatura, aparentemente es lineal, sin embargo, explicar el fenómeno que ocurre en este tipo de intercara representa una dificultad mayor a la esperada. Pero como se dijo antes la variación es aproximadamente lineal por lo que hasta ahora es la más utilizada, para poder dar una relación entre tensión interfacial y temperatura. Una de las expresiones más comunes es [5]:

$$\gamma = \gamma_0(l - bT) \quad (2.28)$$

donde γ es la tensión interfacial y γ_0 tiene el valor de $K_2 T_c^{1/3} p_c^{1/3}$, la cual sirve para explicar el cambio en diversos líquidos, y conforme se han hecho más estudios esta expresión se ha modificado, dependiendo del líquido en cuestión.

2.3. Métodos para medir tensión superficial

Se han desarrollado experimentalmente diversos métodos para medir tensión superficial, pero no todos son utilizados al momento de tener diferentes interfases, pues algunos son más apropiados que otros en cuanto a su versatilidad y conveniencia; cuando se tiene un método más sofisticado no sirve para hacer mediciones que no requieren este tipo de métodos, pues al contrario de ayudar a dar una precisión considerable solo lo hacen complejo, es por eso que a continuación se mencionan algunos de los métodos experimentales que existen, además de que se han realizado estudios donde se puede notar que el valor de tensión superficial obtenido depende en específico del método utilizado. Entre los diferentes métodos que hay, algunos están basados en la medición de una fuerza, otros que se basan en la medición de la presión, los que dependen en cierta forma de una deformación ocurrida en el sistema a estudiar y finalmente los que se sustentan en el volumen. A continuación se ponen algunos ejemplos representativos.

2.3.1. Placa de Wilhelmy

Este método fue desarrollado por Wilhelmy en 1863, y consiste en una placa de vidrio (o de platino y que debe ser muy delgada), la cual está suspendida de una balanza de torsión que mide el valor de la fuerza necesaria para arrancar la placa de la superficie del líquido en el cual se sumerge, una característica importante es que se requiere que el ángulo de contacto entre el líquido y la placa sea muy pequeño (aproximado a cero), por lo que la precisión de las medidas depende de la geometría de la placa.

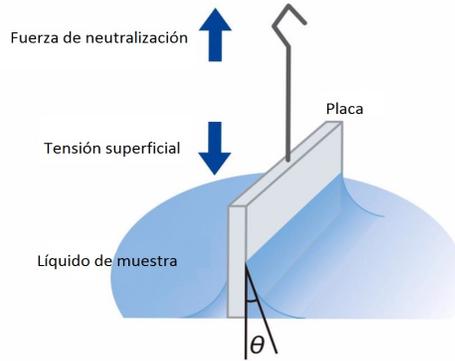


Figura 2.3: Placa de Wilhelmy [8]

Si la placa a utilizar tiene una longitud L y un grosor r , y sea θ el ángulo que se forma entre la placa y el líquido, entonces al hacer el análisis de fuerzas tenemos que

$$F = 2(L + r)\gamma \cos \theta \quad (2.29)$$

donde γ representa la tensión superficial, pero como teníamos que $\theta \approx 0$ y además $r \ll L$ [9] entonces obtenemos que

$$\gamma \approx \frac{F}{2L} \quad (2.30)$$

Por lo que podemos obtener un valor de γ conociendo dos parámetros, la fuerza F que se mide con la balanza de torsión y la longitud de la placa L .

2.3.2. Método de medición usando el Anillo de DuNoüy

Este método consiste de un anillo de platino; o de platino iridio, que al igual que en el método de la placa está colgado de una balanza de torsión, entonces la medida que nos dará la balanza será la fuerza necesaria para arrancar el anillo de la superficie de un líquido. Al momento de arrancar el anillo de la superficie de un líquido tendremos una cierta característica en los bordes, que será la formación de un menisco (forma que se adquiere por la geometría del anillo) el cual nos puede indicar cuanta precisión tenemos al momento de medir la tensión superficial, pues cuando se sumerge el anillo y se comienza a desprender tendremos un menisco interno y otro externo que deben ser aproximadamente iguales, para así eliminar la existencia de otras fuerzas generadas en el líquido, ya que la balanza nos mide la fuerza máxima para desprender el anillo. Si el radio del anillo es R , y

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS
2.3. MÉTODOS PARA MEDIR TENSIÓN SUPERFICIAL

el radio del grosor con el que está hecho es r , tenemos que la longitud será de $L = 4\pi R$, y de aquí al hacer el análisis de las fuerzas tenemos que:

$$F = 4\pi R \cos \theta \cdot \gamma \quad (2.31)$$

donde θ es el ángulo de contacto, γ es la tensión superficial, de lo anterior podemos entonces obtener su valor:

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R \cos \theta} \cdot f \quad (2.32)$$

donde f es el factor de corrección que se tiene que poner debido a que el grosor del anillo, como se menciona anteriormente, depende de la forma del menisco al arrancar el anillo de la superficie del líquido. Este factor de corrección tiene la siguiente expresión [22]:

$$f = 0,725 + \left(\frac{9,075 \times 10^{-4} F}{\pi^3 \Delta \rho g R^3} - \frac{1,679 r}{R} + 0,04534 \right)^{1/2} \quad (2.33)$$

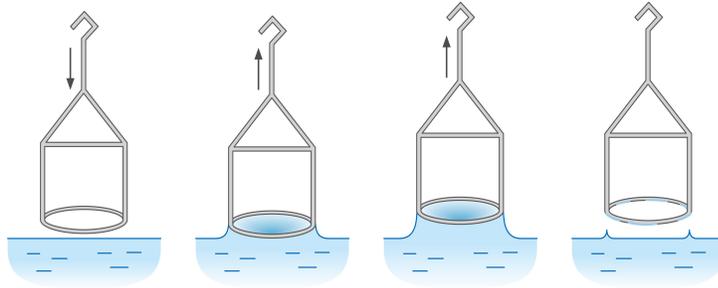


Figura 2.4: Desprendimiento del anillo de DuNoüy de la superficie [17].

Aquí tenemos que F es el valor de la fuerza necesaria para arrancar el anillo de la superficie, r y R , son los radios interior y exterior del anillo respectivamente, $\Delta \rho$ es la diferencia de densidad de los fluidos utilizados, líquido-líquido o líquido-gas, y g es el valor de la aceleración de la gravedad. Otros factores de corrección se han propuesto, dependiendo de la tensión interfacial a medir, tal es el caso del propuesto por Zuideman ($\gamma < 30 \text{ mN/m}$), y el de Huh-Mason ($\gamma > 30 \text{ mN/m}$) [23].

2.3.3. Ascenso capilar

Cuando tenemos un tubo delgado y lo colocamos dentro de un líquido obtenemos un fenómeno conocido como capilaridad, el cual consiste en que el líquido asciende por el tubo; si tenemos un tubo de radio r y lo sumergimos dentro de un líquido con densidad ρ , el líquido ascenderá hasta llegar a un cierto punto, de aquí podemos tomar en cuenta tres puntos importantes dentro del tubo, primero como el radio debe ser muy pequeño, el menisco que se forma es esférico, y que además el ángulo de contacto θ es cero. Luego tomando un punto A dentro del líquido donde se forma el menisco, y otro B que está fuera del menisco tenemos por la ecuación de la Laplace que [24]:

$$P_A - P_B = \Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.34)$$

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.3. MÉTODOS PARA MEDIR TENSIÓN SUPERFICIAL

y al utilizar la ley de la hidrostática

$$P_B = P_C - \rho gh \quad (2.35)$$

donde C es un punto dentro del tubo que está el nivel de la separación de las dos fases, es decir, al nivel del líquido que está fuera del tubo. Entonces combinando las dos ecuaciones anteriores obtenemos que:

$$\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.36)$$

donde se puede despejar a γ que representa la tensión superficial.

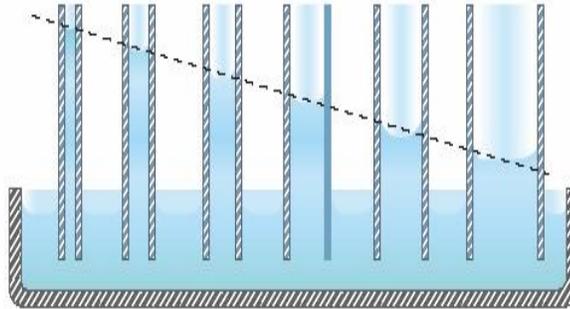


Figura 2.5: Ascenso en el tubo capilar dependiendo del grosor [18].

En este método se debe tomar en cuenta que cuando tenemos un tubo capilar más fino el ascenso será mayor, además de que para las mediciones de tensión es necesario tener tubos muy delgados, pues en el caso en el que $\theta \neq 0$ y para fluidos densos se puede hacer un razonamiento similar [16].

2.3.4. Presión de burbuja

Este método consiste en colocar un tubo capilar dentro de un líquido a una altura h y posteriormente se inyecta un gas dentro del tubo para formar una burbuja hasta llegar a un punto donde el diámetro de la burbuja es igual al diámetro del tubo capilar.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS
2.3. MÉTODOS PARA MEDIR TENSIÓN SUPERFICIAL

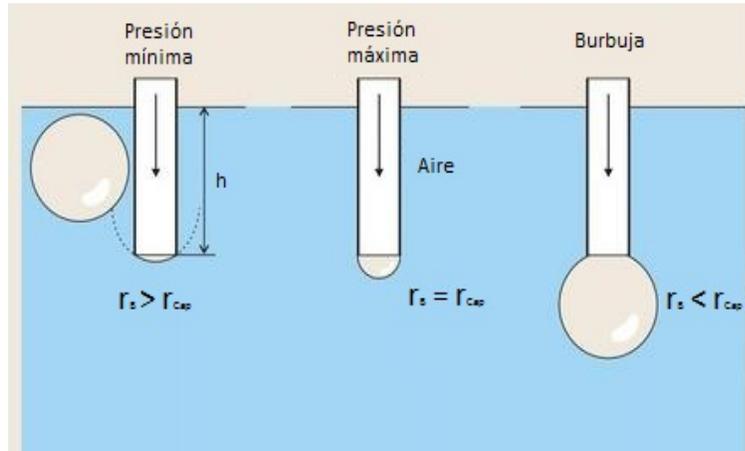


Figura 2.6: Presión de burbuja [19].

Primero se tiene que tomar en cuenta las propiedades de humectabilidad del capilar con el líquido a utilizar, pues dependiendo de si moja o no, se decidirá por el valor de r a utilizar, en el primer caso cuando el líquido moja el capilar se toma el radio interior, y en el segundo caso si no moja el radio a utilizar es el radio exterior. Posteriormente se inyecta el gas hasta llegar a un radio igual al del capilar, en este caso obtenemos la máxima presión. Finalmente cuando se tiene el menor radio r se obtiene la mayor aproximación a una esfera para la burbuja en cuestión.

2.3.5. Gota colgante

Si se tiene una gota colgando de un tubo que por efecto de la gravedad se va estirando hasta llegar al desprendimiento, sin embargo no solo actúa la gravedad, también actúa la tensión superficial que hace que la gota se vaya encogiendo, entonces para poder medir este valor de la tensión superficial se debe tener, primero, una gota que sea estable, de esta manera se pueden medir dos diámetros, el primero es el diámetro máximo de la gota D , y el diámetro que se forma a la distancia que es igual al diámetro de la gota d . Así se puede obtener un valor de tensión superficial pues el valor de la circunferencia multiplicado por la tensión superficial nos da el valor de la fuerza, y con la ecuación [10]:

$$2\pi R\gamma = mg \tag{2.37}$$

aquí R es el radio de la gota, m es la masa de la gota y g la gravedad, entonces podemos obtener γ .

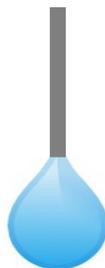


Figura 2.7: Gota colgante [20].

Hasta aquí se han presentado algunos de los métodos utilizados para medir la tensión superficial, a continuación se estudiarán los sistemas con los que se trabajó.

2.4. Emulsiones

Para hacer una emulsión es necesario tener tres componentes indispensables para su formación, la fase dispersa, el medio de dispersión y el agente emulsificante. El medio de dispersión normalmente es acuoso (agua) y la fase dispersa es una fase oleosa (algún tipo de aceite), y la característica principal es que los dos son inmiscibles. Para poder hacer una clasificación de las emulsiones es necesario tener ciertos parámetros, primero la concentración de la fase dispersa en el volumen total, la naturaleza de la fase dispersa y la fase continua y finalmente tener en cuenta la concentración del emulsificante que se utiliza en cada caso y que el que se está utilizando favorezca la formación de la emulsión. Entonces cuando el aceite está disperso en agua, formando pequeñas gotas se tiene una emulsión O/W (del inglés oil/water), y cuando tenemos lo contrario, es decir tenemos agua dispersa en aceite, se forma una emulsión W/O, y finalmente para el caso en el que tenemos gotas de aceite que contienen agua en el interior (o viceversa) se dice que se ha formado una emulsión múltiple W/O/W, o O/W/O.

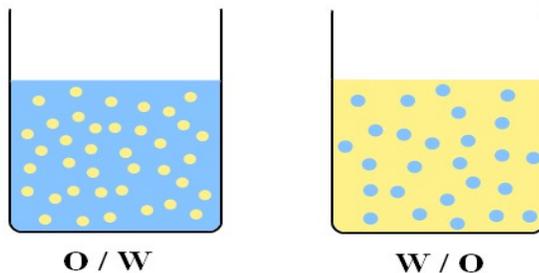


Figura 2.8: Tipos de emulsiones [19].

2.5. Estabilidad de las emulsiones

La estabilidad de una emulsión, es decir, la estabilidad de la fase dispersa dentro del líquido, se basa principalmente en ciertos fenómenos que ocurren en función del tiempo, y que forman la base principal del estudio de las emulsiones. Hasta ahora los estudios realizados se basan principalmente en efectos debidos a diferencia de densidad, efectos de la gravedad, y formación de gotas más grandes a partir de las más pequeñas [11].

2.5.1. Sedimentación

Cuando existe una diferencia de fase entre los dos líquidos inmiscibles, las gotas de la fase dispersa comienzan a subir, o en caso contrario a depositarse en el fondo de la emulsión por efecto de gravedad, se dice que se tiene el fenómeno de *creaming*, o el de sedimentación. La velocidad de sedimentación de la fase dispersa está relacionada directamente con el tamaño de las gotas, la densidad de cada una de las fases, la viscosidad de la fase continua y el efecto de la gravedad. Se puede determinar la velocidad de sedimentación utilizando la ley de Stokes para la fase dispersa, la cual se sabe está dada por [4]:

$$v = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)g}{9\eta} \quad (2.38)$$

donde v es la velocidad final, r el radio de las partículas, ρ_1 y ρ_2 son las densidades de la fase dispersa y la fase continua respectivamente, η es la viscosidad newtoniana de la fase continua, y g es el valor de la aceleración de la gravedad. Las condiciones en las que la ley de Stokes es valida, es que no exista un flujo turbulento, es decir, el movimiento de las partículas no sea lo suficiente rápido. Otra característica importante es el volumen de sedimentación F , dado por la relación del volumen del sedimento y el volumen total, el valor de F varía entre 0 y 1 y cuando se incrementa el volumen que ocupa el sedimento aumenta F , al cual podemos expresar como:

$$F = \frac{V_s}{V_T} \quad (2.39)$$

2.5.2. Floculación

En este proceso la desestabilización de la fase dispersa contribuye a la formación de un aglomerado de gotas sin importar el tamaño de éstas, tomando en cuenta que ninguna de estas gotas se fusiona, pero de esta forma el área de contacto con la fase continua disminuye por lo que la tensión interfacial disminuye también, hasta el punto en el que se separa por completo. Durante el fenómeno se ven involucradas fuerzas de van der Waals. El grado de floculación que se tenga se relaciona con el volumen de sedimentación de la suspensión floculada, F , con el volumen de sedimentación en estado defloculado F_d , así se obtiene un nuevo parámetro que es el grado de floculación β que se expresa como la relación [4]:

$$\beta = \frac{F}{F_d} \quad (2.40)$$

Esto significa que el aumento del volumen de sedimentación se debe al aumento de la floculación.

2.5.3. Coalescencia

Cuando en una emulsión dos gotas se unen para formar una gota de mayor volumen, se dice que se lleva a cabo el proceso de coalescencia, siempre y cuando el volumen, la temperatura, y las composiciones sean constantes. Debido a este aumento del volumen de gotas, el área de contacto disminuye, lo cual hace que el área total A también disminuya, lo cual lleva a un descenso en la energía libre de Helmholtz F , entonces el cambio de la energía será

$$\Delta F = \gamma(A_i - A_f) < 0$$

Si tenemos que el valor de la tensión γ es positivo y el cambio de la energía es negativo, lo cual lleva a la inestabilidad de la emulsión por lo que se debe hacer que el cambio de la energía sea positivo, lo cual genera un problema, pues el área no puede tomarse en cuenta, ya que no es un parámetro controlable, de aquí que es necesario tener un término extra, el cual es proporcionado a través del uso de un surfactante, pues como se sabe el efecto del mismo tiene una influencia importante en la interfase, de esta manera se proporciona una disminución de la tensión interfacial. Se puede dar una explicación matemática de la cinética de la coalescencia, se necesita en principio que la energía potencial aumente para que así comience el proceso de coalescencia. Asumiendo que todas las gotas son del mismo tamaño, es decir tienen el mismo radio, a , y calculamos el tiempo de vida medio [3]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kn_0} = \frac{3\eta a}{k_B T} \int_{2a}^{\infty} e^{\frac{\Delta G_T}{k_B T}} \frac{dr}{r^2 A_{11}} \frac{1}{n_0}$$

Donde n_0 es el número inicial de gotas dispersas, T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann, y a es el radio. Si ΔG_{ACT} (que es llamada la energía de activación, cuando se lleva a cabo la unión), ocurre en una región muy estrecha de la superficie en lugar de extenderse sobre una distancia considerable y tomamos $A_{11} = 1$ obtenemos [3]:

$$t_{1/2} = \frac{3\eta}{8k_B T} e^{\frac{\Delta G_{ACT}}{k_B T}} \frac{1}{n_0}$$

Ahora tenemos una expresión para el tiempo de vida medio de las gotas dispersas, lo cual depende de la energía de activación, el número inicial de gotas (que se tiene al comienzo utilizando un conteo a través de microscopio [25]) y el valor de la temperatura a la que se está, además de que existe ahora un control sobre el tiempo de vida a través de la viscosidad y la energía de activación.

2.5.4. Engrosamiento de gotas (Ostwald Ripening)

Para estudiar el proceso de engrosamiento de las gotas, es necesario explicar la dependencia que hay en la concentración de la interfaz, así como de la temperatura de fusión de la curvatura de la interfaz, para ésto se toma una mezcla formada por dos fases, ignorando los esfuerzos cortantes del tipo hidrostáticos y los esfuerzos cortantes en la interfase, para el equilibrio tenemos que

$$\mu_i^\beta(T, P^\beta) = \mu_i^\alpha(T, P^\alpha) \quad \text{para } i = 1, \dots, N \quad (2.41)$$

$$P^\beta = P^\alpha + \gamma\kappa \quad (2.42)$$

$$T = \text{constante} \quad (2.43)$$

donde α y β son las dos fases que se tienen, T es la temperatura, P es la presión, γ es la energía interfacial y κ es la curvatura media de una partícula de la fase β , la cual es tomada como positiva. Esta curvatura media se relaciona con dos radios, R_1 y R_2 como $\kappa = 1/R_1 + 1/R_2$, cuando se tiene que las partículas son aproximadas a esferas, entonces $R_1 = R_2 = R$. Las presiones de ambas fases no necesariamente deben de ser las mismas, pues se tiene que debido a la curvatura de la interfase, existirá una diferencia de presiones, lo cual se debe a la tensión interfacial, que además bajo ciertas condiciones ésta será idéntica a la energía interfacial. Como resultado de esto, ocurre que las partículas, en este caso pequeñas gotitas, adquirirán la menor área total, y dentro de éstas la presión incrementará, lo cual lleva a un descenso en el volumen, y en el volumen a un incremento en la densidad.

2.6. Surfactantes

Las sustancias encargadas de la formación de emulsiones son las sustancias conocidas como anfifílicas, denominadas surfactantes, las cuales tienen como característica principal que se forman de dos partes, una parte (cabeza) que es hidrofóbica (polar) y otra (cola) que es hidrofílica (apolar).

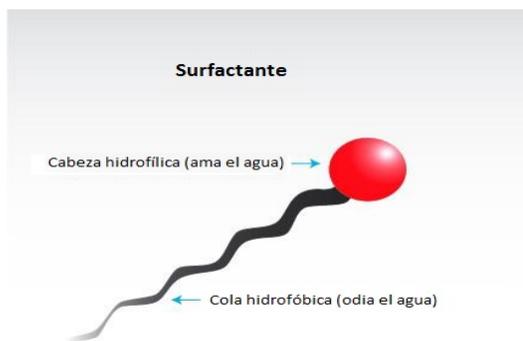


Figura 2.9: Estructura de una molécula de surfactante [21].

La forma en la que actúan estas moléculas en la interfaz que se forma entre los dos líquidos inmiscibles, por eso también son llamadas tensoactivas, ya que tienen un efecto sobre la tensión interfacial, reduciendo su valor, en la práctica este tipo de moléculas tiende a autoasociarse entre sí formando una estructura de mayor tamaño conocidas como micelas, las cuales tienen su organización en un punto llamado concentración micelar crítica, que es cuando la interfaz ha sido saturada de las moléculas de surfactante y no solo actúan con esta última sino que comienzan a actuar entre sí formando estructuras [12].

2.6.1. Cmc y HLB

Dos características muy importantes de los surfactantes son, primero la concentración micelar crítica (cmc), y la segunda que es el balance hidrófilo-lipofílico o HLB (del inglés Hydrophilic-lipophylic balance) los cuales, nos pueden indicar cuando el uso de un surfactante resulta conveniente, en base al proceso que se pretende llevar a cabo. Como se

sabe los surfactantes actúan en la superficie de la interfase que se forma, dependiendo del estado de la materia con el que se trabaja, por consiguiente, estas moléculas comienzan a interactuar con las partículas de las dos fases; por eso es que la única posibilidad para que las dos fases tengan contacto con el surfactante es a través de la interfase que se forma.

Sin embargo, entre mayor cantidad de surfactante sea disuelta en el sistema, las moléculas de surfactante llegarán a un punto en el cual la interfase está saturada, entonces ya no se acumularán en la superficie, lo que provoca que exista una interacción entre ellas mismas, lo cual da origen a unas estructuras formadas de moléculas de surfactante llamadas micelas [12]. Este tipo de estructuras pueden tener diversas formas, adquiriendo así formas de estructuras bien acomodadas, hasta las estructuras que poseen un mayor desorden, pero que, se unen entre sí. La principal geometría que adquieren son de esferas, y pueden variar desde las que se unen con otras cabezas, hasta las que se unen con la cola.

Las interacciones que hay entre sí, se originan en los grupos que poseen cada uno de los surfactantes con los que se experimenta, pues pueden ser de tipo polar o no polar, lo cual origina un término que se designa por HLB, el cual muestra el balance que hay en el tamaño y la fuerza de estos dos grupos, pues una molécula de surfactante combina estos dos grupos, hidrofílico y lipofílico. Esta característica entonces permite clasificar a los surfactantes, reduciendo así el tiempo de selección del surfactante adecuado. El valor de HLB de un surfactante es determinado experimentalmente por medio de pruebas en emulsiones O/W y W/O. Existe una escala para medir el HLB de un surfactante, y ésta va desde 0 a 20 [13], la cual conforme va aumentando va dando una estimación de que tan eficiente es el surfactante.

2.6.2. Tipos de surfactantes

La clasificación que se tiene de los tipos de surfactantes es la siguiente [26]:

- *No-iónicos*: Este tipo de surfactante tiene la parte hidrófila neutra, además de que no libera contraiones en la solución acuosa. Sin embargo poseen grupos, los cuales hacen que las interacciones en los dipolos que se forman con el agua originen enlaces de hidrógeno. Su uso abarca todo tipo de surfactantes, es decir, que es compatible con todos los demás tipos de surfactantes, además de que estos tienen la característica de que son 100 % libres de electrólitos, y son solubles en agua, y en solventes orgánicos, finalmente son excelentes dispersores de agentes de carbono. La desventaja que presentan es que son muy poco eficaces al momento de tratar de hacer espumas a través de su uso.
- *Aniónicos*: La parte hidrófila posee una carga negativa. De esta manera tienen un contraión positivo. Para este tipo de surfactantes con una cola de menos de 10 carbonos se tiene que es bastante soluble en un medio acuoso, para una cadena de más de 20 carbonos es insoluble en un medio acuoso, pero puede ser utilizado en sistemas no acuosos. Las ventajas que presentan es que es de fácil preparación por medio de neutralización de ácidos grasos libres, la desventaja que presentan es que es inestable para un valor de pH menor a 7.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.6. SURFACTANTES

- *Catiónicos*: Presentan una cabeza positiva y tienen un contraión negativo. Las ventajas que poseen este tipo de surfactantes es que son compatibles tanto con surfactantes no-iónicos y zwitterionicos, además de que presentan una actividad superficial media con carga positiva, lo cual hace que exista una adsorción muy fuerte en superficies solidas, lo que proporciona características especiales al sustrato en cuestión. La desventaja que presentan es que en su mayoría, los surfactantes de este tipo no son compatibles con los del tipo aniónico, además, de que son mucho más caros que los aniónicos o los no-iónicos.
- *Zwitteriónicos*: Este tipo de surfactante presenta una carga total neutra, como resultado de poseer tanto cargas negativas como positivas en la molécula. También son compatibles con los demás surfactantes que hay, son muy poco irritantes a la piel y ojos, y ya que poseen el mismo número de cargas positivas y negativas pueden adsorberse sin formar una capa hidrófila, sin embargo, no son solubles en muchos de los solventes orgánicos.

Capítulo 3

Diseño Experimental

En este trabajo se realizaron medidas de tensión interfacial, tanto para interfaces líquido-gas (agua-aire), y para líquido-líquido (agua-aceite vegetal). Para esto se utilizó el método del anillo de DuNoüy, además se realizaron medidas para el análisis de la estabilidad de emulsiones. Para poder llevar a cabo estas mediciones se realizaron protocolos tanto para la medida de tensión interfacial, como para la elaboración de las emulsiones del tipo O/W.

3.1. Material

Los materiales utilizados fueron los siguientes:

- Agua desionizada con una conductividad de $18,2 (M\Omega \cdot cm)^{-1}$ (purificada con el sistema Easypure II)
- Surfactante TWEEN 20[®] (Sigma Aldrich)
- Aceite de oliva comercial (Carbonell)
- Tensiómetro Sigma 703D (Anillo de DuNoüy)
- Vortex (3000 rpm)
- Mixer (21428 rpm)
- Cámara Nikon D3100

3.2. Metodología para la preparación de las soluciones y medición de la tensión superficial

Conociendo la masa del agua utilizada se puede calcular la cantidad de surfactante necesario para obtener concentraciones en peso (*wt %*), el cual está dado por la siguiente expresión:

$$C_S = \frac{M_S}{M_T} \tag{3.1}$$

CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.2. METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES Y MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

donde M_S es la masa del surfactante y $M_T = M_{H_2O} + M_S$. Se prepara entonces una concentración al 1%wt y después se diluye, ahora considerando que el número de moles del surfactante de la solución inicial es el mismo que en la solución final, por lo que tendremos la siguiente expresión:

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (3.2)$$

donde C_i es la concentración inicial, V_i es el volumen inicial, C_f es la concentración final y V_f es el volumen final que es la suma del volumen de la solución inicial más un volumen de agua requerido para la dilución. De esta manera se obtienen las concentraciones finales (C_f), que serán menores a C_i . Para la obtención de concentraciones más pequeñas que al 1%wt se realizó el mismo procedimiento partiendo de la solución diluida. Para las concentraciones mayores al 1%wt se hicieron las soluciones directamente pesando el surfactante y agregando el volumen de agua requerido.

Para obtener una homogeneización de la solución se mantuvo en agitación con una barra magnética durante 5 min, después se procedió a la medición de la tensión interfacial de las interfases agua-aire y agua-aceite. Para la limpieza del anillo se utilizó alcohol etílico, agua y jabón neutro para la eliminación de trazos de grasa e impurezas. Para estar completamente seguros de que el anillo se encontraba completamente limpio se realizaron medidas de la tensión superficial de agua desionizada sin surfactante hasta obtener la medida de referencia de 72.75 mN/m a 25°C, en caso de no obtener este valor es indicativo que el anillo no está completamente limpio. La forma como se llevaron a cabo las mediciones de la tensión interfacial fue de la siguiente manera:

1. En un vaso de precipitados se agregan 25 ml de agua con surfactante.
2. Para cada una de las soluciones se sumerge el anillo y lentamente se desprende de la interfase agua-aire donde la máxima fuerza es obtenida por la microbalanza del tensiómetro en el proceso.

Para el caso de la medición de la tensión interfacial del agua y el aceite se sumerge el anillo en la solución que contiene una concentración específica de surfactante y después se vierte el aceite. Para más claridad del método utilizado para la medición de la tensión interfacial agua-aceite variando la concentración de surfactante se siguieron los siguientes pasos:

1. En un vaso de precipitados de 80 ml, se agregan 20 ml de agua desionizada y se deja a temperatura ambiente.
2. Con una pipeta se agregan 18 ml de aceite de oliva evitando que el aceite genere burbujas dentro del agua.
3. Se desprende el anillo lentamente de la interfase agua-aceite hasta obtener la medida correspondiente.
4. Se repite el proceso para una concentración diferente una vez realizada la limpieza del anillo.

3.3. Elaboración de la emulsión

1. En un tubo de ensayo se miden 7 ml de agua, y posteriormente se agregan 3 ml de aceite de oliva en una proporción agua-aceite de 7 : 3.
2. Utilizando el Vortex se mezcla la solución agua-aceite a 3000 rpm durante 5 minutos.
3. Después se mide el tiempo de separación de las dos fases utilizando una cámara Nikon.
4. Para el caso donde se utilizó surfactante, primero se preparan las disoluciones (descrito en la sección 3.2), después se agrega el aceite de oliva y posteriormente se agita la solución.
5. Utilizando el software Origin[®] graficamos el tiempo de separación con respecto a la concentración de surfactante.
6. Se realizó el mismo procedimiento pero ahora utilizando un mezclador que tiene una velocidad de rotación de 21428 rpm.

Capítulo 4

Resultados experimentales y discusiones

En este capítulo se discuten los resultados experimentales obtenidos en esta tesis. Iniciamos con la caracterización de las densidades para cada uno de los líquidos utilizados (sección 4.1), valores que son necesarios introducir en el tensiómetro. En la sección 4.2 se analiza el comportamiento del cambio de la tensión interfacial del agua-aire y agua-aceite con respecto a la concentración del surfactante TWEEN 20. Utilizando la ecuación de adsorción de Gibbs se estimó la adsorción de surfactante en la interfase el cual se relacionó con la disminución de la tensión interfacial. Por último en la sección 4.3 se analiza la estabilidad de la emulsión dando una interpretación física que involucra la adsorción de las moléculas de surfactante en la interfase.

4.1. Caracterización de la densidad del agua y el aceite

Los valores obtenidos de la densidad de los líquidos utilizados: agua y el aceite de oliva, se muestran en la tabla 4.1.

Solvente	Densidad (g/cm^3)
Agua	0.9993
Aceite de oliva	0.9127
Aire[35]	0.0013

Tabla 4.1: **Valores de densidad medidos**

Con estos valores se obtiene la diferencia de densidades que es necesario introducir en el ajuste del tensiómetro, ver tabla 4.2. Aquí se presentan además los valores de la tensión interfacial para cada uno de los líquidos sin surfactante. La medición de la tensión interfacial del agua-aire se realizó por medio de la aproximación de Huh-Mason y para el caso de agua-aceite por medio de Zuideman. Se realizaron para cada muestra 10 medidas experimentales, por lo que aquí se muestran los valores promedio.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

4.2. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL AGUA-AIRE Y AGUA-ACEITE

Interfase	$\Delta\rho$ (g/cm^3)	γ (mN/m)	T ($^{\circ}C$)
Agua-aire	0.9980	72.1 ± 0.1	23.6
Aceite-aire	0.9114	32.0 ± 0.1	25.4
Agua-aceite	0.0866	16.5 ± 0.2	25.9

Tabla 4.2: Valores de tensión interfacial obtenidos.

4.2. Análisis del comportamiento de la tensión interfacial agua-aire y agua-aceite

En la fig. 4.1 se observa el comportamiento del cambio de la tensión superficial del agua conforme aumentamos la concentración en peso de TWEEN 20[®], lo que sugiere un cambio de las propiedades interfaciales del agua-aire. Los resultados experimentales obtenidos concuerdan con resultados de otros autores sobre la variación de la tensión superficial del agua que contiene surfactantes[31].

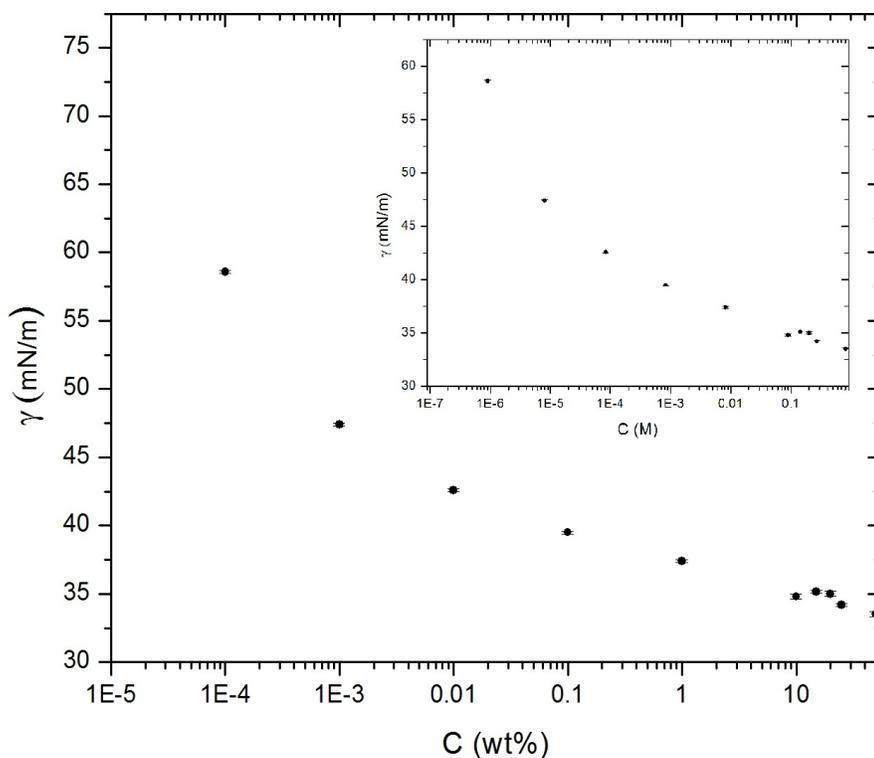


Figura 4.1: Gráfica tensión interfacial agua-aire, *tensión vs C*.

De la gráfica 4.1 se muestra un comportamiento típico de la tensión superficial para

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

4.2. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL AGUA-AIRE Y AGUA-ACEITE

moléculas anfifílicas en soluciones acuosas: la tensión superficial disminuye hasta llegar a un valor constante a una concentración crítica, llamada la concentración micelar crítica (cmc). A partir de esta concentración se forman estructuras en el volumen, llamadas micelas. En resumen para moléculas que son fuertemente absorbidas en una interfase, tales como los tensoactivos, se produce una reducción de la tensión superficial con pequeños cambios de la concentración en el bulto. Cuando llegamos a la concentración crítica, no existe más adsorción de surfactante en la interfase, ya que existe una saturación, y todo el tensoactivo no adsorbido en la interfase se agregan en el volumen formando micelas.

Las barras de error en la fig. 4.1 y 4.3, son muy pequeñas comparado con el punto experimental, por lo que a esta escala no es posible notar claramente el error de cada medición, siendo del orden de $\pm 2 \text{ mN/m}$. De estos resultados se encuentra que la tensión superficial es constante a partir de una concentración al 10 % wt. Para estimar la cantidad de área por molécula adsorbida (Γ^{-1}) se utiliza la ecuación de adsorción de Gibbs, descrita en el capítulo 2:

$$\Gamma_S = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = \frac{1}{\Gamma^{-1}} \quad (4.1)$$

donde γ es la tensión superficial en función de la concentración. Sin embargo, para hacer el ajuste de la curva experimental se debe cambiar los valores de concentración en peso por la de concentración molar (ver apéndice B.3.), tal como se muestra en la gráfica insertada en la fig. 4.1. La función de ajuste obtenida de la curva experimental fue la siguiente:

$$\gamma(C) = 0,2265 - 0,1276(\log_{10} C) - 0,03573(\log_{10} C)^2 - 0,0004019(\log_{10} C)^3 \quad (4.2)$$

donde γ es la tensión interfacial y C es la concentración del surfactante pero ahora en unidades molares, aplicando la expresión (4.2) en la ecuación (4.1) se obtiene las moléculas de surfactante adsorbidas en la interfase agua-aire en función de la concentración en bulto, tal como se muestra en la figura 4.2

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

4.2. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

AGUA-AIRE Y AGUA-ACEITE

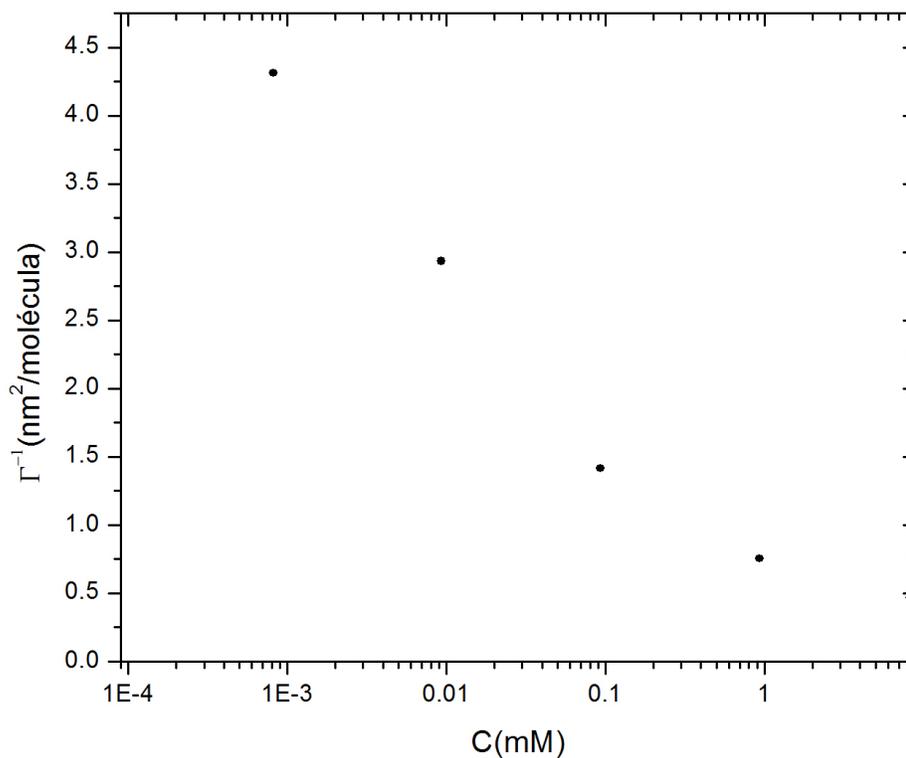


Figura 4.2: Adsorción de moléculas de surfactante en la interfase agua-aire.

Se observa que conforme aumentamos la cantidad de surfactante (concentración), hay una disminución del área por molécula aumento lo cual tiene el efecto en la reducción de la tensión interfacial.

Asimismo se realizaron medidas de la tensión interfacial para el sistema agua-aceite en presencia de TWEEN 20[®], como se muestra en la fig. 4.3. En la curva experimental se observa un comportamiento similar de la tensión superficial para el caso del agua.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

4.2. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL AGUA-AIRE Y AGUA-ACEITE

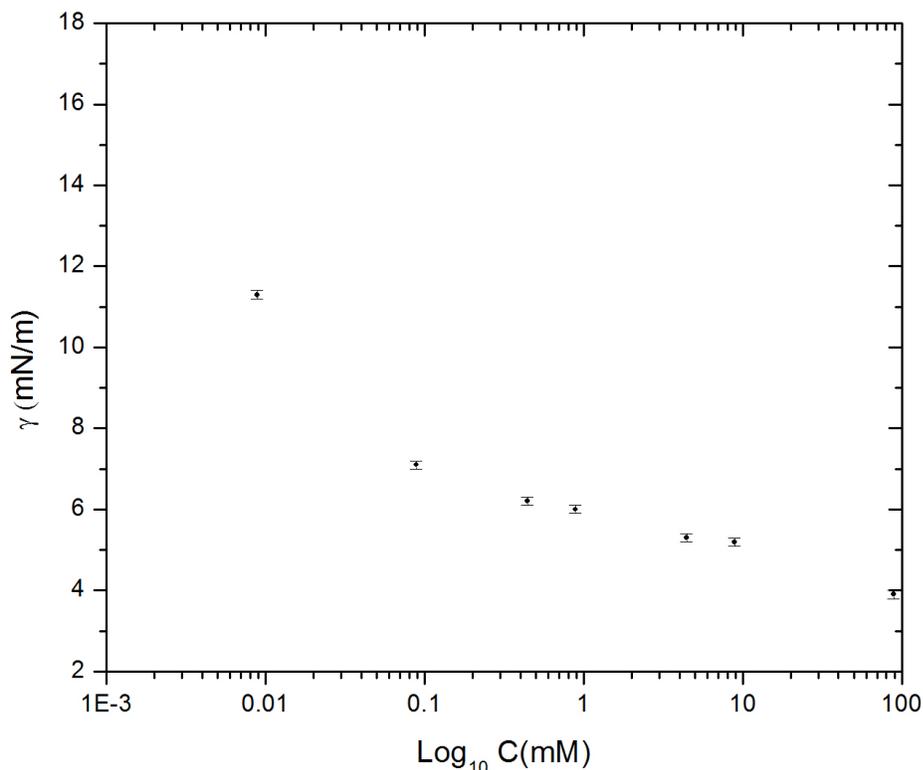


Figura 4.3: Gráfica tensión interfacial agua-aceite, *tensión* vs $\log_{10} C$.

Sin embargo, podemos notar que los valores de la tensión interfacial obtenidos en este sistema son mucho menores que el caso agua-aire, esto puede deberse a los ácidos grasos del aceite que están en la superficie del agua. Además, se observa que la cmc para el sistema agua-aceite se encuentra entre 0.01 y 0.1 M de TWEEN 20, mientras que en el caso del agua-aire se encuentra entre 0.1 y 0.2 M es decir que para la formación de micelas en el caso agua-aceite se necesita alrededor de 10 veces menor la concentración de bulo comparada con el sistema agua-aire.

Estos resultados indican que el surfactante tiene una afinidad mayor en la interfase agua-aceite respecto a la interfase agua-aire. Esta sinergia (ácidos grasos y surfactantes en la interfase agua-aceite) produce que la tensión interfacial tenga valores muy pequeños. Al hacer el ajuste con los datos experimentales de la figura 4.3 se obtuvo la expresión siguiente:

$$\gamma(C) = -0,000219 - 0,005781(\log_{10} C) - 0,002086(\log_{10} C)^2 - 0,0002754(\log_{10} C)^3 \quad (4.3)$$

De donde se realizó el cálculo para la adsorción de moléculas de surfactante, ver fig. 4.4. Se observa que conforme aumentamos la cantidad de surfactante (concentración), hay una disminución del área por unidad de molécula adsorbida en la interfase, aunque este valor es pequeño comparado al del sistema agua-aire. Ésto se debe principalmente a las

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES
4.2. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA TENSIÓN INTERFACIAL
AGUA-AIRE Y AGUA-ACEITE

concentraciones de surfactante en el bulto (moléculas por unidad de volumen) que son menores comparados con aquellas del sistema agua-aire y a las moléculas de ácidos grasos del aceite ($\Gamma_{\text{ácidos-grasos}}$) que se encuentran ya en contacto con la superficie del agua. De hecho para obtener las moléculas totales adsorbidas por unidad de área en la interfase agua-aceite se tendría que tomar en cuenta a las moléculas de los ácidos grasos, es decir:

$$\Gamma_{\text{Total}_{\text{agua/aceite}}} = \Gamma_{\text{ácidos-grasos}} + \Gamma_{\text{surfactante}} \quad (4.4)$$

donde básicamente $\Gamma_{\text{ácidos-grasos}}$ son las moléculas de ácidos grasos por unidad de área. Por lo tanto $\Gamma_{\text{Total}_{\text{agua/aceite}}}^{-1} < \Gamma_{\text{agua/aire}}^{-1}$. Estudios experimentales tales como los que se pueden realizar con la balanza de Langmuir son necesarios para estimar $\Gamma_{\text{ácidos-grasos}}$ por medio de la compresión de películas de moléculas orgánicas en la superficie de agua [32]. Estos experimentos no se realizaron en la tesis dado que no están dentro de nuestros objetivos.

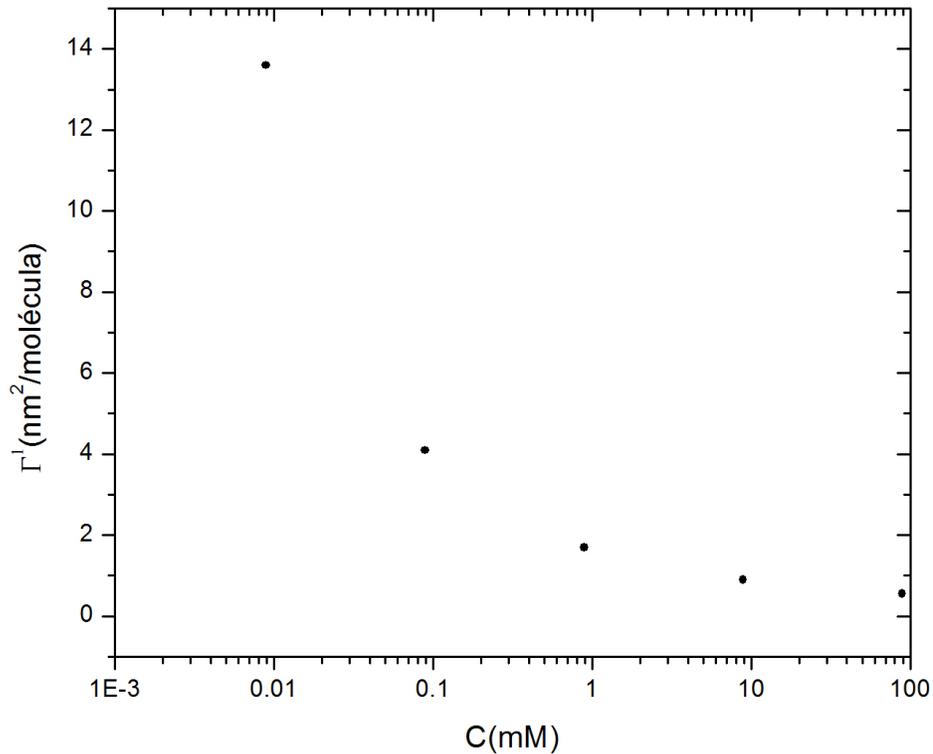


Figura 4.4: Adsorción de moléculas de surfactante en la interfase agua-aceite en función de la concentración.

4.3. Análisis de la estabilidad de la emulsión

Como se mencionó en el capítulo 2, una emulsión es la dispersión de un líquido en otro líquido inmiscibles entre sí. Durante el proceso de emulsificación tenemos que crear una gran cantidad de nuevas interfases. El cambio de energía libre es estimado por el producto de la tensión interfacial y del cambio del área. Existe también un cambio de entropía positiva cuando se está dispersando una fase, por lo que podemos escribir:

$$\Delta G = \gamma_{1,2}\Delta A - T\Delta S \quad (4.5)$$

donde ΔG es el cambio de energía del estado inicial G_0 (separación de dos fases continuas) al estado final G_f (dispersión de una fase en otra fase continua), $\gamma_{1,2}$ se refiere a la tensión interfacial del líquido 1 (aceite) y líquido 2 (agua), siendo este último la fase continua. En el proceso de la emulsificación no hay prácticamente la formación de pequeñas gotas de la fase dispersa por lo que el cambio de entropía es pequeño:

$$\gamma_{1,2}\Delta A \gg T\Delta S \quad (4.6)$$

Esto nos dice que la emulsificación no es un proceso espontáneo, ya que $\Delta G > 0$, y se tendrá que proveer de energía al sistema, es decir, hay un costo energético para la creación de nuevas interfases. Esta energía es simplemente el trabajo mecánico aplicado al sistema tal como un agitador a altas revoluciones. Para la formación de las emulsiones en este trabajo se utilizaron 2 mezcladores un vortex a 3000 rpm y un mixer a 21428 rpm. Ahora bien, como se discutió en el capítulo 2, los factores principales que controlan la estabilidad de una emulsión son el tipo de surfactante que es usado y la temperatura del proceso de emulsificación. Controlando la temperatura, se tiene que tomar solamente en cuenta la elección de la fase de la emulsión que debe contener el surfactante y debe estar relacionada con la regla de Bancroft's [36], que nos dice que la fase continua deberá ser la fase en la cual el surfactante es el más soluble.

En nuestro caso, el surfactante utilizado TWEEN 20 tiene un valor de HLB de 16 por lo que es adecuado para la producción de emulsiones de aceite en agua (O/W), ya que la fase continua donde el surfactante es más soluble es el agua. Para todas las emulsiones con diferente concentración de TWEEN 20 se hicieron con una fracción de volumen de aceite de $\varphi = 0,3$, donde $\varphi = (V_{aceite})/(V_{aceite} + V_{agua})$. El tiempo medido de la estabilidad de la emulsión fue realizada por medio del análisis de imagen utilizando una cámara Nikon D3100 a 16 megapíxeles. En la figura 4.5 se muestra un ejemplo de las fotografías tomadas antes de la emulsión (fig. 4.5a), emulsión (fig. 4.5b) y la separación de fase o ruptura total de la emulsificación (fig. 4.5c).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

4.3. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

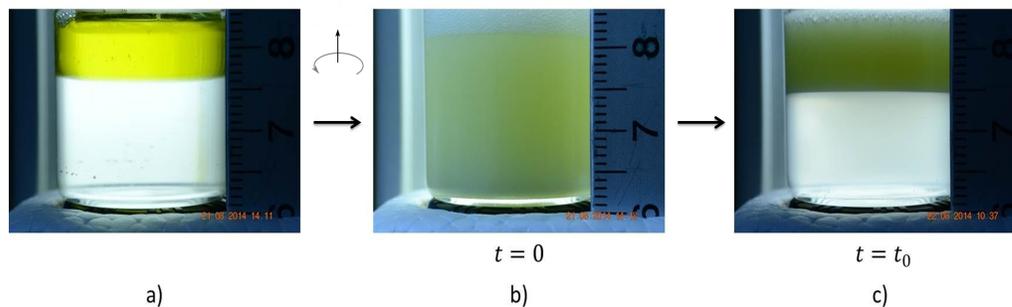


Figura 4.5: Emulsión mezclada con Vortex. a) Interfase agua-aceite, b) Emulsión, c) Separación de fases.

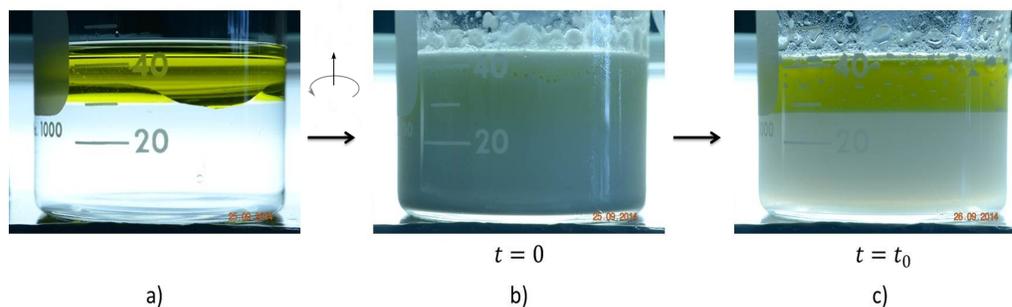


Figura 4.6: Emulsión mezclada con Mixer. a) Interfase agua-aceite, b) Emulsión, c) Separación de fases.

Para el caso de una concentración de surfactante de 1%wt utilizando el vortex como mezclador se observa un tiempo de duración de esta emulsión alrededor de 0.88 hrs (3168 s), que es, 353.332 veces más tiempo de estabilidad que en el caso de la emulsión sin surfactante.

En orden de analizar la influencia del surfactante sobre la estabilidad de la emulsión, se realizaron medidas del tiempo de separación para cada una de las concentraciones de surfactante utilizadas en el análisis de la tensión interfacial. La figura 4.8 muestra el tiempo de estabilidad de la emulsión en función de la concentración de surfactante usando el vortex (puntos negros) y el mixer (puntos rojos). Se observa que conforme la concentración de surfactante aumenta el tiempo de estabilidad aumenta. A concentraciones menores al 0.1%wt los tiempos de estabilidad son muy similares para ambos mezcladores usados, sin embargo, a partir de esa concentración el tiempo de estabilidad de la emulsión utilizando el mixer es el doble que en el caso del vortex.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES
4.3. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

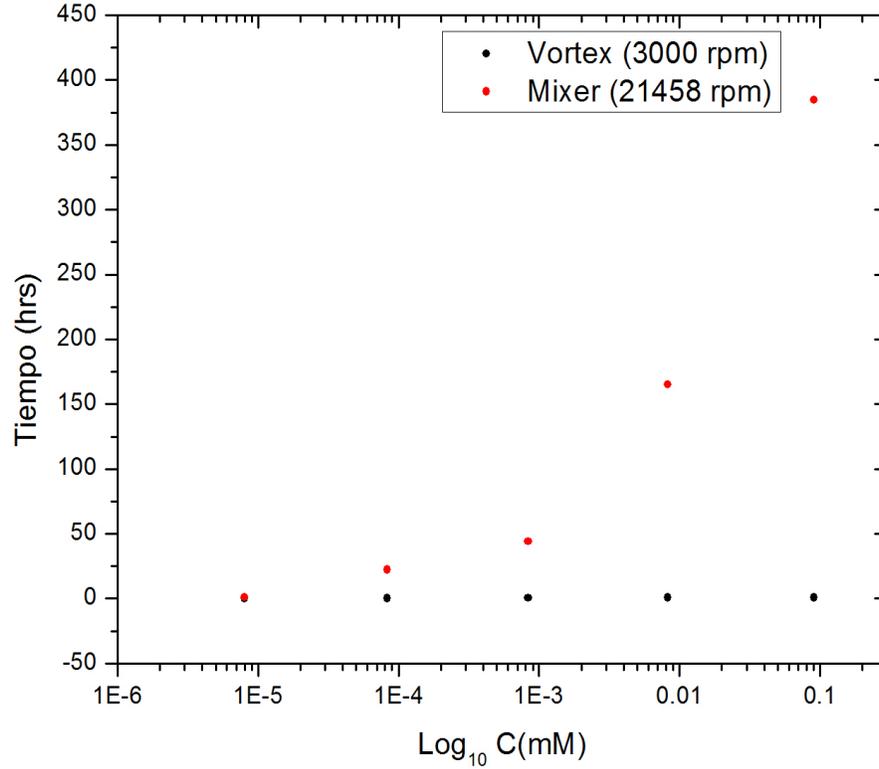


Figura 4.7: Tiempo medido de la estabilidad de la emulsión cuando aumentamos la concentración de surfactante mediante dos mezcladores, vortex (3000 rpm) y Mixer (21428 rpm).

Las fuerzas de corte producidas por los mezcladores generan flujos hidrodinámicos intensos lo que provoca progresivamente el rompimiento de gotas grandes a pequeñas en el dominio coloidal macroscópico. Por otro lado, sabemos que una fuerza tiene que ser aplicada para poder alterar o romper una gota, hidrodinámicamente en este caso, lo cual generará un gradiente de presión ($\partial p/\partial r$) que tendrá que exceder la presión de Laplace (ver ecuación 2.34):

$$\frac{dP}{dr} \geq \frac{\Delta P}{a} = \frac{2\gamma_{1,2}}{a^2} \quad (4.7)$$

donde a es el radio de la gota. Para el caso de gotas en forma esférica, el área por unidad de volumen dispersado del aceite en agua es simplemente $\zeta = A/V = 3/a$, por lo que al reducir el radio de la gota mayor será esta relación, lo que significa que conforme más pequeña son las gotas dispersas mayor cantidad de nuevas interfases se formarán. Por lo que el trabajo mecánico realizado por el mezclador será llevado a cabo según la ecuación (4.6).

De hecho los mezcladores a altas velocidades producen grandes deformaciones y fuerzas elongacionales que son aplicados a gotas grandes que eventualmente se revientan para

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

4.3. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

formar gotas pequeñas. En estos experimentos el mixer produce una cantidad de trabajo mayor que el Vortex generando gotas más pequeñas ya que existe un gradiente de presión mayor relacionado con la ecuación (4.6). Esto explica porque para el caso del mezclado por medio del mixer la estabilidad es mayor, además esto se relaciona con un mayor cambio de entropía por lo que el cambio de la energía libre (ver ecuación (4.4)) es menor en el caso de la emulsión llevada a cabo con el mixer.

Otros parámetros, como la viscosidad de los líquidos, son importantes en la estabilidad, sin embargo en este trabajo no se tomaron en consideración debido a que asumimos que la viscosidad se mantuvo constante en la emulsión, además estos fluidos son newtonianos lo que implica que esta propiedad no cambia con las velocidades de corte diferentes de cada mezclador (vortex y mixer).

De los resultados experimentales se observa que cuando disminuye la tensión interfacial la estabilidad de la emulsión aumenta. Claramente vemos que la disminución de la tensión interfacial está relacionada con la adsorción de moléculas en la interfase agua-aceite. La formación de monocapas de moléculas de surfactante en una interfase se debe a un cambio de energía favorable $\Delta\gamma$; lo que implica una disminución de la energía interfacial.

$$\Delta\gamma = \gamma_{1,2} - \gamma_{(1,2)(s)} \quad (4.8)$$

donde $\gamma_{1,2}$ y $\gamma_{(1,2)(s)}$ son las tensiones interfaciales del agua (1) y aceite (2) sin y con surfactante, respectivamente. Ahora bien, por medio de la ecuación de adsorción de Gibbs se estimó el número de moléculas en la interfase agua-aceite en función de la concentración en el bulto (fig. 4.4); entonces se puede correlacionar el tiempo de estabilidad de la emulsión con la cantidad de área por molécula adsorbida, ver fig. 4.9.

Aquí observamos que cuando hay una cantidad menor de área por molécula adsorbida en la interfase agua-aceite la emulsión tiende a estabilizarse más.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES
4.3. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

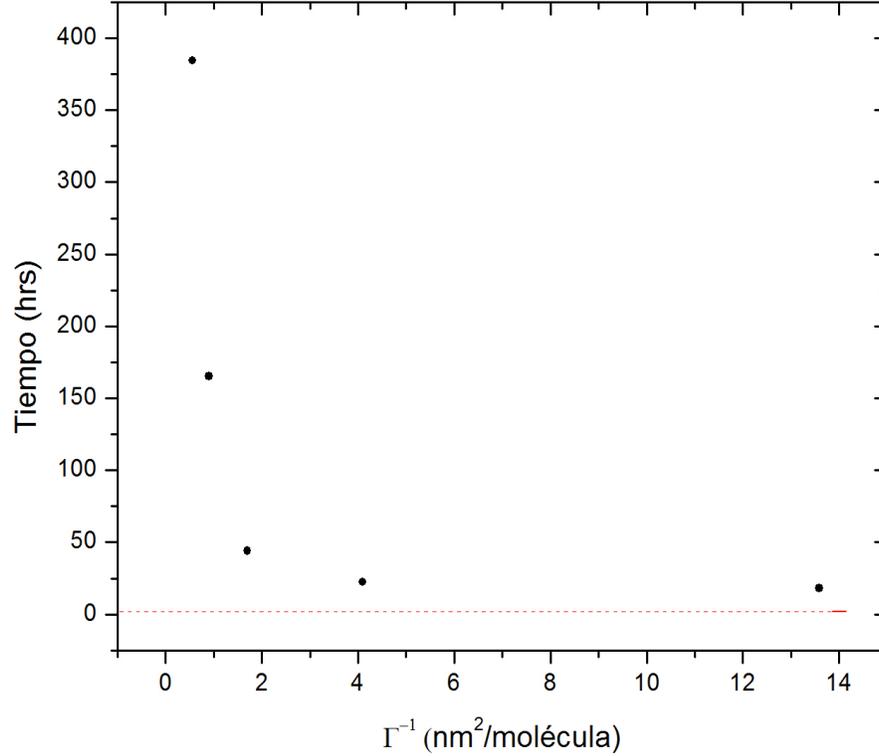


Figura 4.8: Tiempo de estabilidad en función de la estimación de las moléculas adsorbidas por unidad de área.

Este comportamiento puede explicarse por el gran aumento tanto del área superficial y de la elasticidad en la interface producida por el aumento de la concentración de surfactante. Sin embargo no depende nada más de estos dos factores ya que la desestabilización de las dispersiones coloidales (y de emulsiones más concretamente) es debido a una serie de procesos que ocurren a escala microscópica. La teoría general DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) puede utilizarse para describir cualitativamente las interacciones [34] entre las gotas.

La teoría DLVO asume que la estabilidad coloidal es debida principalmente a las interacciones de largo alcance que ocurren entre las gotas. Esta teoría considera dos tipos de fuerzas: las fuerzas de van der Waals (U_A) que son atractivas y de largo alcance y las fuerzas electrostáticas que son repulsivas debido a las cargas que se encuentran en las superficies de las gotas (tanto por agentes tensioactivos como por los iones específicamente adsorbidos) crean una energía de repulsión (U_R). El potencial total de interacción V se define como:

$$U = U_A + U_R \quad (4.9)$$

siendo U_A y U_R función de la distancia (d) que existe entre las gotas. A separaciones intermedias, las repulsiones que ocurren superan a las fuerzas repulsivas y se crea una

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

4.3. ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LA EMULSIÓN

barrera energética que anula la coagulación, es decir, cuando las superficies están cargadas y los iones adsorbidos específicamente no apantallan dichas cargas superficiales existentes en las gotas.

Generalmente, el primer mínimo es tan profundo que una vez las gotas lo superan, la agregación entre ellas se vuelve irreversible. En una emulsión, si la distancia media existente entre las gotas es mayor que la distancia correspondiente al segundo mínimo, el sistema crece en energía agregando las gotas y por lo tanto las gotas acabarán floculando. Una vez que las gotas se acercan bien por floculación o bien por flotación, puede que coagulen dentro del primer mínimo (y mantendrán su identidad como gotas separadas). Si la capa que los agentes tensioactivos forman alrededor de las gotas se inestabiliza, es cuando ocurre la coalescencia. Y ésta es la etapa final en la vida de una gota dentro de una emulsión.

El surfactante utilizado en nuestros experimentos es neutro, por lo que interacciones electrostáticas no se producen, en este caso tendremos interacciones no-DLVO que intervienen en la estabilidad de la emulsión. Fuerzas repulsivas de tipo estéricas podrían estar involucradas en las emulsiones preparadas con TWEEN 20, este tipo de interacciones son de corto alcance y se manifiestan cuando 2 capas opuestas se aproximan una con respecto a otra en algún punto, cuando las cabezas de los grupos de las moléculas de surfactante están tan cerca son obstaculizados para vibrar y rotar. Su entropía disminuye, lo que lleva a una fuerza repulsiva. De estos resultados experimentales obtenidos se observa un incremento importante en la estabilidad de la emulsión debido a la adsorción de moléculas de surfactante que está relacionado con la reducción de los fenómenos que la desestabilizan: a) sedimentación, b) creaming, c) floculación, d) coalescencia, e) Ostwald ripening, los cuales fueron discutidos en el capítulo 2.

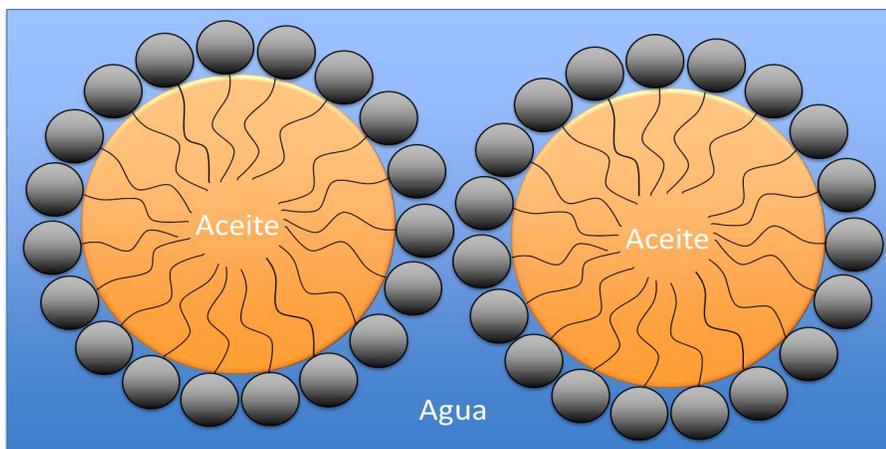


Figura 4.9: Interacción de tipo estéricas para el surfactante neutro.

En la fig. 4.9 se observa la acción del surfactante neutro, en las gotas de aceite dispersas en agua, el tipo de interacciones mencionado anteriormente fue de tipo estéricas, por lo cual la emulsión tiende a aumentar el tiempo de separación de las dos fases, esto como resultado de la no interacción directa de las gotas de aceite entre sí, de manera que el surfactante sirve como un mecanismo que favorece la estabilidad de la emulsión teniendo como efecto principal reducir los fenómenos que desestabilizan la emulsión.

Capítulo 5

Conclusiones

A partir del análisis de los resultados que se obtuvieron podemos decir que:

- Las leyes de la termodinámica permiten tener una formulación donde aparece de forma natural un parámetro llamado tensión superficial γ que caracteriza la interfase líquido-gas, líquido-líquido.
- Existen diferentes métodos experimentales para medir γ .
- El método utilizado en este trabajo (anillo de DuNoüy) nos permite medir γ con alta precisión para interfases del tipo líquido-líquido.
- La tensión interfacial agua-aire disminuye cuando se incrementa la cantidad de surfactante TWEEN 20, alcanzando una cmc alrededor de una concentración del 10 %wt. Nuestros resultados están en acuerdo con los reportados por otros autores.
- La tensión interfacial agua-aceite fue de 16.5 mN/m sin TWEEN 20, el valor mínimo de la tensión fue de 4 mN/m a una concentración mucho menor de 10 %wt.
- Se encontró que la velocidad de mezclado es un parámetro importante al momento de preparar la emulsión.
- La estabilidad de la emulsión se incrementó cuando se aumentó la velocidad de mezclado entre el agua y el aceite.
- Se obtuvo experimentalmente que la estabilidad de la emulsión fue mayor cuando se aumenta la concentración de surfactante TWEEN 20, debido a la formación de monocapas de surfactante en la interfase agua-aceite.
- Fuerzas repulsivas de tipo estéricas podrían estar involucradas entre las gotas de las emulsiones con el surfactante TWEEN 20 utilizado.

Apéndice A

Calibración del Tensiómetro Sigma

Para calibrar el equipo se realizó lo siguiente:

1. Se ajusto el peso de la calibración (1760.5 *mg*) en el tensiómetro Sigma. En el menú se selecciona la opción *Set Calibration Weight*.
2. En el menú se selecciona la opción *Calibrate Balance* , asegurando que el gancho de la balanza este libre y estable, se presiona *OK*. Luego se coloca el peso proporcionado por el proveedor hasta obtener una lectura estable y pulsar luego *OK*.
3. Esperar el mensaje de la calibración finalizada.

Apéndice B

Surfactante TWEEN 20

B.1. Estructura

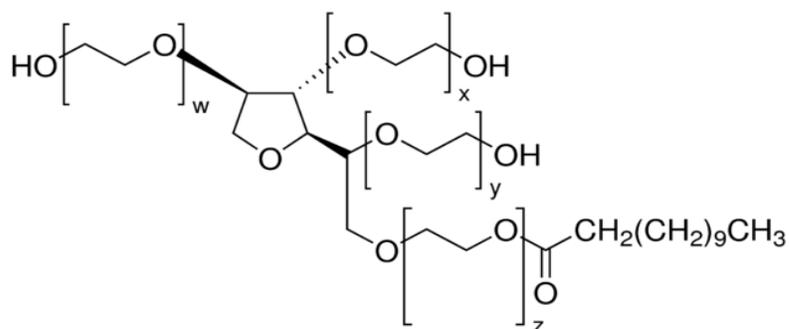


Figura B.1: Estructura del surfactante TWEEN 20.

B.2. Características

- Nombre: Polyoxyethylene glycol sorbitan monolaurate
- Fórmula: $C_{58}H_{114}O_{26}$
- Tipo de Sustancia: No es una sustancia peligrosa
- Forma: líquida
- pH: 7
- Tipo de surfactante: No-iónico
- mol wt: $\approx 1128\text{gr/mol}$
- Índice de refracción: n20/D 1.468(lit)
- Densidad: 1.095 g/ml a 25°C(lit)
- HLB: 16

APÉNDICE B. SURFACTANTE TWEEN 20
B.3. CONVERSIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

B.3. Conversión de la concentración

La concentración utilizada en el experimento fue en unidades de %wt. Para cambiar la concentración en unidades molares (M) se tiene que conocer la masa molecular del TWEEN 20 así como la concentración inicial del producto. Dado que la densidad del producto es de 1.095 g/ml y la masa molecular del surfactante es 1228 g/mol, se tiene entonces que la concentración inicial del producto en molares es:

$$C_i = 1,095g/ml(mol/1228g)(1000ml/1Lts) = 0,89mol/Lts = 0,89M \quad (B.1)$$

Para una concentración de 1%wt obtenemos 0.00822 M (8.22 mM). En la tabla B.1 se muestran las conversiones de %wt a mM.

Concentración		Tensión interfacial	Temperatura
C (%wt)	C(M)	γ (mN/m)	T(°C)
0.0001	0.0000009	58.6 ± 0.1	24.0
0.001	0.000008	47.4 ± 0.1	24.2
0.01	0.000083	42.6 ± 0.1	24.0
0.1	0.000833	39.5 ± 0.1	24.1
1	0.008237	37.4 ± 0.1	24.3
10	0.090386	34.8 ± 0.1	23.4
15	0.143780	35.1 ± 0.1	22.6
20	0.203663	35.0 ± 0.1	23.6
25	0.271446	34.2 ± 0.1	22.8
50	0.814275	33.5 ± 0.1	22.2

Tabla B.1: Conversión de concentración en peso a concentración molar para el surfactante TWEEN 20[®].

Apéndice C

Elementos básicos de la teoría de errores

Al realizar medidas experimentales se debe tomar en cuenta que existen errores que afectan a la medición. Existen los errores sistemáticos y los accidentales o aleatorios. Los primeros se basan al proceso de medición, lo cual origina desviaciones que caracterizaran al experimento, y que de esta manera se pueda hacer una proyección para poder modelar la relación entre los factores que afectan al mismo. Para ésto se denominan a estos factores como variables dependientes o de respuesta, las cuales dependen de k variables independientes o regresores.

Se caracterizará a estas variables por medio de un modelo llamado *modelo de regresión*, así, si tenemos un conjunto de muestras obtenidas de la repetición de un proceso, lo que requerimos es hallar la relación entre la variable de respuesta y y las variables independientes, es decir obtener $y = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_k)$, inicialmente se tiene una formulación matemática sencilla, pero para obtener esa relación resulta complicado por lo cual se debe elegir una función apropiada para el caso en cuestión [35].

C.1. Modelo de regresión lineal

Para poder relacionar una variable de respuesta con k regresores se modela una relación funcional donde

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (\text{C.1})$$

Este modelo es llamado de regresión lineal múltiple, y a los parámetros β_j ($j = 0, \dots, k$) se les llama coeficientes de regresión, por lo cual es llamado lineal, pues la representación de ésto es un hiperplano en el espacio de k dimensiones. Además de ésto se puede tomar en cuenta la interacción de dos o más parámetros, pues el coeficiente β_j representa el cambio esperado en la respuesta x_j , también se pueden tomar en cuenta los efectos de β_j en x_i (cuando $i \neq j$).

C.2. Paramétros del modelo de regresión lineal

Un modelo muy utilizado para poder determinar los coeficientes de regresión lineal, de un modelo de regresión lineal múltiple, es el método de mínimos cuadrados, este método consiste en elegir las β de tal manera que la suma de los cuadrados de los errores ε_i se minimice. Tenemos así la función de mínimos cuadrados expresada como [36]:

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 \quad (C.2)$$

$$= \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2 \quad (C.3)$$

Esta función debe minimizarse con respecto a las β_i , para ésto se debe satisfacer que:

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_0} = -2 \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right) = 0 \quad (C.4)$$

y

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = -2 \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right) x_{ij} = 0 \quad (C.5)$$

Al simplificar las ecuaciones (C.4) y (C.5) obtenemos

$$\begin{array}{ccccccc} n\beta_0 & + & \beta_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} & + & \beta_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} & + \cdots + & \beta_k \sum_{i=1}^n x_{ik} & = & \sum_{i=1}^n y_i \\ \beta_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} & + & \beta_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 & + & \beta_2 \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} & + \cdots + & \beta_k \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} & = & \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \beta_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} & + & \beta_1 \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i1} & + & \beta_2 \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} & + \cdots + & \beta_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 & = & \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i \end{array}$$

Las ecuaciones (C.6) se denominan ecuaciones normales de mínimos cuadrados, y podemos partir de aquí tomando en cuenta el modelo de regresión lineal como

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\beta + \varepsilon$$

Generalmente se tiene que \mathbf{y} es un vector ($n \times 1$) y \mathbf{X} es una matriz ($n \times p$) de los niveles de las variables independientes y β es un vector ($p \times 1$) de los coeficientes de regresión, finalmente ε es un vector ($n \times 1$) de los errores aleatorios.

Bibliografía

- [1] Mark W. Zemansky, Richard H. Dittman, *Heat And Thermodynamics*, Mac-Graw Hill, Seventh Edition, New York, pág. 29-35.
- [2] Herbert Callen, *Thermodynamics and introduction to thermostatistics*, John & Wiley Sons, Second Edition, New York, pág. 5-35.
- [3] Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, 4a Edición, Hoboken, New York, pág. 18.
- [4] Dilip Kondepudi, *Modern Thermodynamics*, WILEY, England, 2007, pág 173, 174.
- [5] María Teresa Toral, *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*, Ediciones URMO, Bilbao, 1973, Capítulo I, pág. 1-67.
- [6] D. Fennell Evans, Hakan Wennerström, *The Colloidal Domain*, Wiley-VCH, New York, 1999, pág. 59-64, 73-76.
- [7] URL:<http://interactions.iciq.es/divulgaciocientifica/2013/03/22/world-water-day-the-chemistry-of-water/>.
- [8] Constantino de Llano, *Física*, Progreso, México, D.F., Marzo, 2007, pág. 182,183.
- [9] URL:<http://www.kibron.com/surface-tension/measurement-techniques>.
- [10] Makoto Takeo, *Disperse Systems*, Wiley-VCH, 1999, pág. 232-235.
- [11] Alfonso R. (DRT) Gennaro, *Remington Farmacia*, Panamericana, Buenos Aires, 2003.
- [12] Arthur W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley & Sons, New York, 1997, pág. 4, 17-35, 56-61, 71-76.
- [13] Samuel A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes*, Perseus.
- [14] Eric Ponder, *Compendio de Fisiología General*, Instituto Politécnico Nacional, Capítulo I, pág. 1-9.
- [15] E. D. Schukin, *Química Coloidal*, MIR Moscú, URSS, 1988, pág. 52-62.
- [16] Gilbert W. Castellan, *Physical Chemistry*, Addison-Wesley, London, 1983, pág. 407-411, 420-424.

- [17] YA. Guerasimov, V. D. E. Eriomin, A. Kiseliyov, V. Lebedev, G. Panchenkov, A. Siliguin, *Curso de Química Física*, MIR Moscú, URSS, 1971, Capítulo XVI, pág. 441-443, 464, Capítulo XVII, pág. 475-477, 488.
- [18] Raoul Zana, *Dynamics of surfactant self-assemblies*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005, pág. 2-6.
- [19] Ira N. Levine, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, Madrid, 2004, pág. 467-481.
- [20] URL:<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/274348?lang=es®ion=MX>.
- [21] Jean L. Salager, *Cuaderno FIRP S205-B*, Mérida-Venezuela, 2005.
- [22] URL:[http://www.face-kyowa.co.jp/science/theory/what_surface_tention/..](http://www.face-kyowa.co.jp/science/theory/what_surface_tention/)
- [23] URL:<http://es.paperblog.com>.
- [24] URL:<http://surface-tension.sita-process.com/bubble-pressure-method-for-measuring-the-surface-tension/>.
- [25] URL:<http://sciencelearn.org.nz/Science-Stories/Where-Land-Meets-Sea/Sci-Media/Images/Surfactants>.
- [26] W. D. Harkins, H. F. Jordan, *A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring*. J. Am. Chem. Soc., vol 52, pág. 1751, 1930.
- [27] S. Kutuzov, J. He, T. Emrick, T. P. Russell, A. Böker, *On the kinetics of nanoparticle self-assembly at liquid-liquid interfaces*. Phys. Chem., vol 9, pág. 6351, 2007.
- [28] R. Finn, *Capillary Surface Interfaces*. American Mathematical Society, 1999.
- [29] Boyd J. Parkinson, Sherman P., *Colloid Interface Sci* pág. 41, 359, 1972.
- [30] Rosen M. J., Kunjappu J. T., *Surfactants and Interfacial Phenomena* John & Wiley Sons, 4a Edición, Hoboken, New York, pág. 9-34.
- [31] E. J. W. Verwey, Th. G. Overbeek, *Theory of the stability of liophobic colloids* Dover, New York, 1999.
- [32] J. L. Salager et. all, *Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior*, Soc. Petrol. Eng. J., April, 1979.
- [33] Julio Alberto Clavijo Penagos, *Dependencia de la tensión superficial con el método de medida*, Gru[po de Materiales Fotoactivos, Departamento de Química, Bogotá, Colombia, Mayo 3, 2012.
- [34] Rosario Rodriguez Niño , J. M. Patiño, *Surface Tension of Bovine Serum Albumin and Tween 20 at the Air-Aqueous Interface*, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Sevilla, España, 1998.
- [35] URL:<http://www.visionlearning.com/es/library/Ciencias-Generales/3/Densidad/37>

- [36] David Julian McClements, *Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques*, CRC PRESS, 2nd Edition, 2004, U.S.A., pág. 107-109.