

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

126
Ejen

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TIEMPO DE VIDA MEDIA DE
EMULSIONES LUBRICANTES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
JOSE ENRIQUE TRUJILLO PALACIOS

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1994



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS AYALA.

VOCAL: Prof.. TERESA UNDA CARBOTT.

SECRETARIO: Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE.

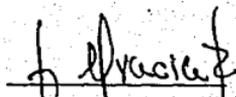
1er. SUPLENTE: Prof. GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS.

2do. SUPLENTE: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

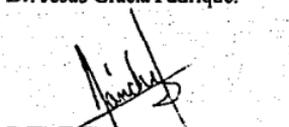
Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, UNAM.

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUPERVISOR TÉCNICO:



Ing. Belisario Sánchez Vázquez.

SUSTENTANTE:



José Enrique Trujillo Palacios.

AGRADECIMIENTOS.

A DIOS.

Con eterna gratitud, por haberme permitido
lograr este gran objetivo en mi vida.

A MIS PADRES:

Margarita Palacios Escalera.

Con cariño, admiración y respeto.
Gracias por su esfuerzo, sacrificios y
apoyo que me han ayudado a seguir
adelante.

Daniel Trujillo Méndez.

Por ejemplo de constancia y dedicación
al trabajo.

A mis hermanos:

Por creer en mí y por su apoyo
incondicional para lograr este objetivo.

Al Dr. Jesús Gracia.

**Por su invitación al programa "Emulsiones Lubricantes";
además de su ayuda y apoyo en la realización de este trabajo.**

**AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO CONDUMEX
PATROCINADOR Y COORDINADOR DE ESTE PROYECTO.**

**Por el apoyo al programa "Emulsiones Lubricantes", bajo en convenio UNAM-
CONDUMEX, gracias al cual fue posible desarrollar el presente trabajo de investigación.
En especial a los ingenieros Antonio Sierra Gutiérrez y Belisario Sánchez Vázquez, por
su interés y soporte técnico.**

CONTENIDO

| | Página |
|--|--------|
| INTRODUCCIÓN. | 1 |
| CAPÍTULO 1: PROCESO DE ESTIRADO DE ALAMBRE DE COBRE. | 2 |
| CAPÍTULO 2: TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES. | |
| 2.1.- Tensión superficial. | 12 |
| 2.1.1.- Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial. | 14 |
| 2.2.- Potenciales termodinámicos. | 15 |
| 2.3.- Ecuación de adsorción de Gibbs. | 20 |
| 2.4.- Curvatura y ecuación de Young-Laplace. | 23 |
| 2.5.- Coalescencia. | 26 |
| CAPÍTULO 3: EMULSIONES. | |
| 3.1.- Emulsiones. | 28 |
| 3.1.1.- Mecanismos de segregación de emulsiones. | 30 |
| 3.2.- Balance Hidrófilo Lipófilo (HLB). | 31 |
| 3.2.1.- Número ácido. | 32 |
| 3.2.2.- Número de saponificación. | 33 |
| 3.3.- Reología de emulsiones. | 36 |
| 3.4.- Tamaño y distribución del tamaño de partícula. | 40 |
| CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL. | |
| 4.1.- Separación de fases de la emulsión. | 44 |
| 4.1.1.- Extracción líquido-líquido. | 44 |
| 4.1.2.- Destilación azeotrópica. | 46 |
| 4.2.- Cuantificación de la fase dispersa. | 49 |
| 4.2.1.- Determinación de la concentración por refractometría. | 49 |
| 4.3.- Cuantificación de la fase dispersa vía diagrama ternario | 51 |
| 4.4.- Evaluación de parámetros físicos y químicos. | 55 |

| | |
|--|----|
| 4.4.1.- Número ácido. | 56 |
| 4.4.2.- Número de saponificación. | 58 |
| 4.4.3.- Degradación de la emulsión. | 60 |
| 4.4.4.- Materiales insaponificables. | 62 |
| 4.4.5.- Número de iodo. | 65 |
| 4.4.6.- Tensión superficial. | 69 |
| 4.4.7.- Tamaño de partícula. | 72 |
| 4.4.8.- Viscosidad de emulsiones. | 74 |
| 4.4.9.- Conductividad eléctrica de emulsiones. | 76 |

CAPITULO 5: RESULTADOS.

| | |
|--|-----|
| 5.1.- Número de saponificación. | 79 |
| 5.2.- Número ácido. | 85 |
| 5.3.- Degradación de la emulsión. | 89 |
| 5.4.- Conductividad. | 92 |
| 5.5.- Tensión superficial. | 95 |
| 5.6.- Número de iodo. | 99 |
| 5.7.- Viscosidad. | 102 |
| 5.8.- Determinaciones en aceites originales. | 105 |

CAPÍTULO 6: ANÁLISIS DE RESULTADOS.

| | |
|---|-----|
| 6.1.- Comparación de resultados | 106 |
| 6.2.- Tiempo de vida media. | 112 |
| 6.3.- Resultados en aceites lubricantes originales. | 113 |

CONCLUSIONES.

115

BIBLIOGRAFÍA.

116

INTRODUCCIÓN

En el proceso de estirado de alambre de cobre, se encuentran íntimamente relacionados tres elementos básicos para asegurar un sistema de producción continuo y bajo control; la calidad del alambre de cobre, como variable dependiente, el estado de los dados (sistema donde se efectúa la reducción de diámetro) y la eficiencia de la emulsión de estirado, como variables independientes. Uno de estos tres elementos o sus combinaciones, son en la gran mayoría de los casos, los responsables de paro en producción. Estas variables, interdependientes, actúa en un sistema dinámico difícil de control por sus fluctuaciones temporales. La calidad de la emulsión lubricante y disipadora del calor generado durante el proceso, es una de las variables más fieles de la evolución y estado del proceso. Sin embargo, existe poca o nula experiencia en el desarrollo de indicadores que permitan conocer el avance del proceso de degradación y la pérdida de la capacidad lubricante. Este problema, poco conocido en aceites lubricantes que operan en una sola fase, resulta de mayor complejidad cuando nos enfrentamos a sistemas lubricantes que operan en fases dispersas del tipo aceite en agua y en especial a baja relación volumétrica de la fase oleosa. Además de los cambios en las propiedades físicas de la emulsión, ocurren reacciones químicas diversas entre ellas, la más importante se debe a la presencia de cobre. El presente trabajo está orientado a determinar y seleccionar las propiedades físicas y químicas que permitan inferir el grado de desgaste o degradación de una emulsión de estirado de alambre de cobre, su vida útil o vida media, la influencia o ponderación de los diferentes indicadores en la incidencia de interrupciones de máquina y en general a explorar las variables, causas y efectos, que gobiernan el proceso de lubricación en dos fases. El origen y vocación de este proyecto surgió por iniciativa del Centro de Investigación y Desarrollo Conduxmex (CIDEDEC). El análisis y muestreo se efectuó fundamentalmente en los sistemas de estirado de una de las plantas del grupo CONDUMEX.

CAPÍTULO I

PROCESO DE ESTIRADO DE ALAMBRE DE COBRE

El proceso de estirado de alambre de cobre que se lleva a cabo en una de las plantas del grupo CONDUMEX, consiste en la reducción del diámetro del alambón que pasa a través de diversos mecanismos de estirado (figura 1.1). La reducción del diámetro del alambre se produce en diferentes etapas que son: reducción gruesa, reducción intermedia y reducción fina. La reducción gruesa parte del calibre comercial 1 y alcanza el número 12, la intermedia del 13 al 26 y la fina del 27 en adelante (figura 1.2).

Para el desarrollo del proceso de estirado de alambre de cobre existen dos diferentes tipos de diseños de máquinas:

1. Máquinas de poleas en serie (o tandem). Este tipo de máquinas tienen series de poleas transportadoras de alambre (o capstans), anteceditos cada uno por un dado de estirado, ordenados de mayor a menor diámetro en una línea horizontal (figura 1.3).

2. Máquinas de Paso Cónico. Estas máquinas tienen poleas múltiples montadas sobre un mismo eje, ordenados de mayor a menor diámetro; la diferencia de velocidades que provee la conducción del alambre es debida a los diferentes diámetros de los dados de estirado (figura 1.4).

El sistema de lubricación con emulsión, dentro de estos los sistemas de estirado, se hace por inmersión del dado en la emulsión lubricante, o por aspersión mediante espresas colocadas en el dado de estirado.

Para la reducción del diámetro del alambre de cobre se utiliza una serie de dados de estirado (figura 1.5), instalados dentro de las máquinas mencionadas; los dados usados para este proceso pueden ser de diamante natural o de diamante sintético. Las zonas más importantes del dado de diamante son el ingreso del alambre de cobre, la reducción, la chumacera y la salida. En la zona de ingreso del alambre se inicia la reducción en el punto de impacto del dado, posteriormente pasa a la zona crítica de estirado; en esta sección el dado

de diamante está diseñado con un cierto ángulo de reducción que permite disminuir el área del alambre; finalmente llega a la chumacera para dar la forma definitiva al alambre recién estirado. La reducción del área durante esta proceso de estirado está dada por la relación:

$$Ar = 1 - \frac{D_1}{D_0}$$

donde:

Ar = Área reducida.

D_0 = Diámetro nominal del alambre en la entrada.

D_1 = Diámetro nominal del alambre en la salida.

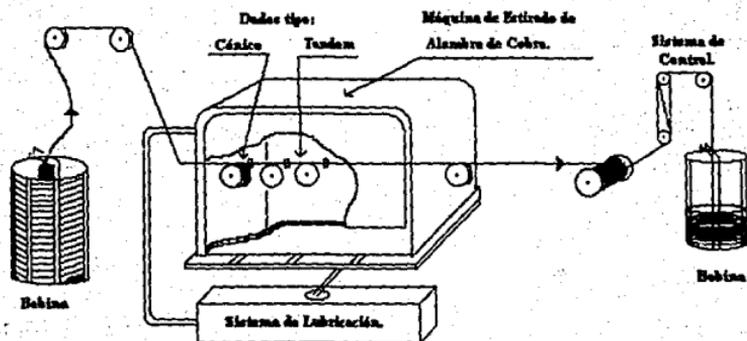


Figura 1.1. Proceso de estirado de alambre de cobre.

ALAMBRE DE COBRE

| CALIBRE A.W.G. | DIAMETRO NOMINAL mm. | AREA DE SECCION mm. ² | kg./km. | mts./kg. | RESISTENCIA C.D. 20°C. COBRE SUAVE ohms./km. |
|----------------|----------------------|----------------------------------|---------|----------|--|
| 1 | 7.35 | 42.41 | 377.013 | 2.65 | 0.4065 |
| 2 | 6.54 | 33.62 | 298.917 | 3.34 | 0.5128 |
| 3 | 5.83 | 26.67 | 237.053 | 4.22 | 0.6466 |
| 4 | 5.19 | 21.15 | 188.001 | 5.32 | 0.8152 |
| 5 | 4.62 | 16.76 | 149.031 | 6.71 | 1.0284 |
| 6 | 4.11 | 13.30 | 118.231 | 8.46 | 1.2965 |
| 7 | 3.66 | 10.55 | 93.787 | 10.66 | 1.634 |
| 8 | 3.26 | 8.37 | 74.386 | 13.44 | 2.061 |
| 9 | 2.91 | 6.63 | 58.964 | 16.96 | 2.599 |
| 10 | 2.59 | 5.26 | 46.765 | 21.38 | 3.278 |
| 11 | 2.30 | 4.17 | 37.096 | 26.96 | 4.136 |
| 12 | 2.05 | 3.31 | 29.428 | 33.98 | 5.212 |
| 13 | 1.83 | 2.63 | 23.332 | 42.86 | 6.564 |
| 14 | 1.63 | 2.08 | 18.505 | 54.04 | 8.281 |
| 15 | 1.45 | 1.65 | 14.680 | 68.12 | 10.436 |
| 16 | 1.29 | 1.31 | 11.619 | 86.07 | 13.185 |
| 17 | 1.15 | 1.04 | 9.244 | 108.18 | 16.581 |
| 18 | 1.02 | 0.823 | 7.321 | 136.59 | 20.930 |
| 19 | 0.912 | 0.653 | 5.807 | 172.21 | 26.401 |
| 20 | 0.813 | 0.519 | 4.613 | 216.79 | 33.228 |
| 21 | 0.724 | 0.412 | 3.658 | 273.37 | 41.890 |
| 22 | 0.643 | 0.324 | 2.888 | 346.26 | 53.157 |
| 23 | 0.574 | 0.259 | 2.301 | 434.59 | 66.617 |
| 24 | 0.511 | 0.205 | 1.816 | 550.66 | 84.220 |
| 25 | 0.455 | 0.162 | 1.443 | 693 | 106.194 |
| 26 | 0.404 | 0.128 | 1.139 | 878 | 134.59 |
| 27 | 0.361 | 0.102 | 0.908 | 1,101 | 168.74 |
| 28 | 0.320 | 0.080 | 0.715 | 1,399 | 214.32 |
| 29 | 0.287 | 0.065 | 0.575 | 1,739 | 266.47 |
| 30 | 0.254 | 0.051 | 0.450 | 2,222 | 340.25 |
| 31 | 0.226 | 0.040 | 0.357 | 2,801 | 429.56 |
| 32 | 0.203 | 0.032 | 0.288 | 3,472 | 531.65 |
| 33 | 0.180 | 0.025 | 0.226 | 4,425 | 674.98 |
| 34 | 0.160 | 0.020 | 0.179 | 5,567 | 857.28 |
| 35 | 0.142 | 0.016 | 0.141 | 7,092 | 1,085.0 |
| 36 | 0.127 | 0.013 | 0.113 | 8,850 | 1,361.0 |
| 37 | 0.114 | 0.010 | 0.091 | 10,989 | 1,680.3 |
| 38 | 0.102 | 0.0081 | 0.072 | 13,889 | 2,126.6 |
| 39 | 0.0889 | 0.0062 | 0.055 | 18,182 | 2,777.6 |
| 40 | 0.0787 | 0.0049 | 0.043 | 23,124 | 3,540.6 |
| 41 | 0.0711 | 0.0040 | 0.035 | 28,315 | 4,340.0 |
| 42 | 0.0635 | 0.0032 | 0.028 | 35,519 | 5,444.1 |
| 43 | 0.0559 | 0.0024 | 0.022 | 45,866 | 7,030.1 |
| 44 | 0.0506 | 0.0020 | 0.018 | 55,498 | 8,506.4 |
| 45 | 0.0447 | 0.0016 | 0.014 | 71,666 | 10,984 |

Resistividad del Cobre = 0.017241 Ohm - mm.²/m. a 20°C.
 Densidad del Cobre = 8.99 g./cm.³ a 20°C.

Figura 1.2. Diámetros nominales.

En la máquina de estirado se debe cuidar que las poleas transportadoras del alambre de cobre, estén alineadas y no presenten materiales adheridos a su superficie que puedan provocar un decremento en la velocidad de transporte porque se generaría una alta tensión en el alambre, se reventaría y como consecuencia se detendría la máquina.

Con estos alambres se elaboran conductores eléctricos cuyo destino final se ubica en diversas actividades.

Para que este proceso de estirado se efectúe de manera eficiente se emplean emulsiones lubricantes a baja concentración, ya que tienen la capacidad de lubricar, disipar calor y preservar la vida de los dados de estirado. La emulsión usada es de aceite en agua debido a que sus propiedades tanto de lubricidad como viscosidad, disipación de calor, detergencia, tensión interfacial y baja espumación entre otras favorecen el proceso de estirado.

La función primordial de una emulsión de estirado es la de proporcionar una lubricidad efectiva y disipar el calor generado. El aceite que constituye la emulsión está elaborado principalmente con aceites minerales (por su bajo costo), mezclados con una pequeña cantidad de ésteres de ácidos grasos, aceites vegetales, aceites minerales, emulsificantes iónicos, no iónicos y sus mezclas; sustancias alcalinas, alcoholes, etoxilados derivados de alcoholes y ácidos grasos, biocidas, secuestrantes, humectantes, etc. Los ácidos grasos son materiales que favorecen efectivamente la lubricación; el objeto de la lubricación es el de mantener una capa de aceite lubricante adsorbido en cada una de las dos superficies sólidas que han de moverse una sobre otra (entre el alambre de cobre y el dado de estirado) con el fin de evitar entre ellas un contacto áspero que las desgaste por la fricción extrema. Existen dos capas superficiales capaces de favorecer eficientemente la lubricidad: 1) la capa límite donde operan tensoactivos (materiales capaces de disminuir la tensión superficial en un sistema de dos fases) que se adsorben en la superficie del alambre de cobre y 2) la capa externa de hidrocarburos que está en contacto con el dado de estirado.

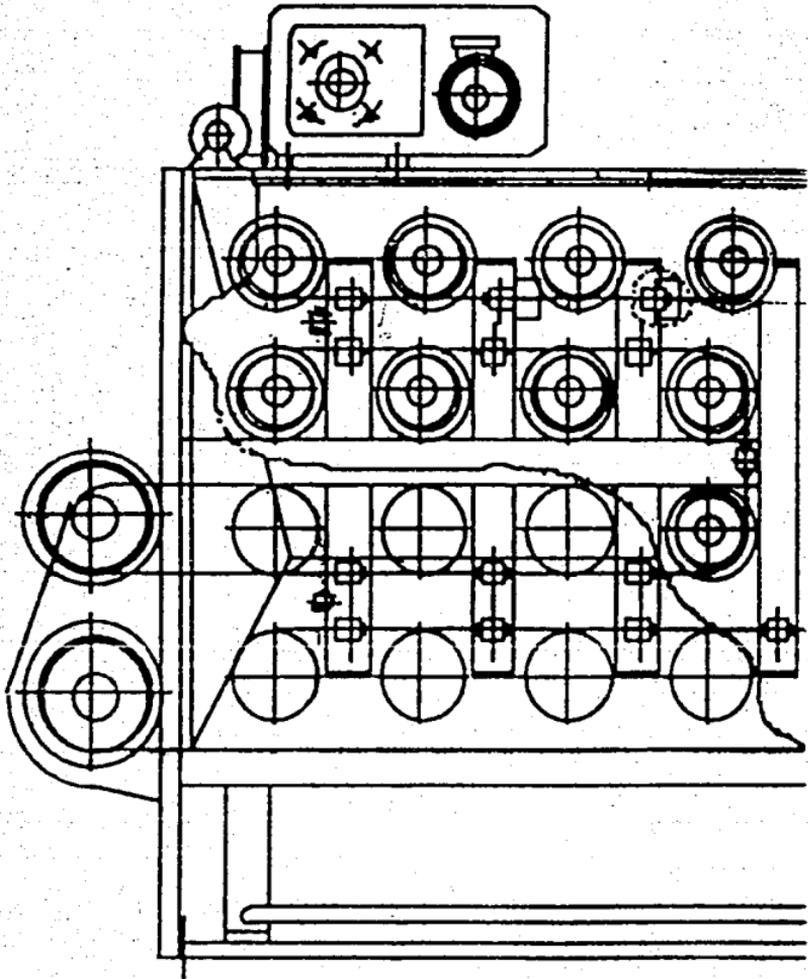


Figura 1.3. Máquinas de poleas en serie.

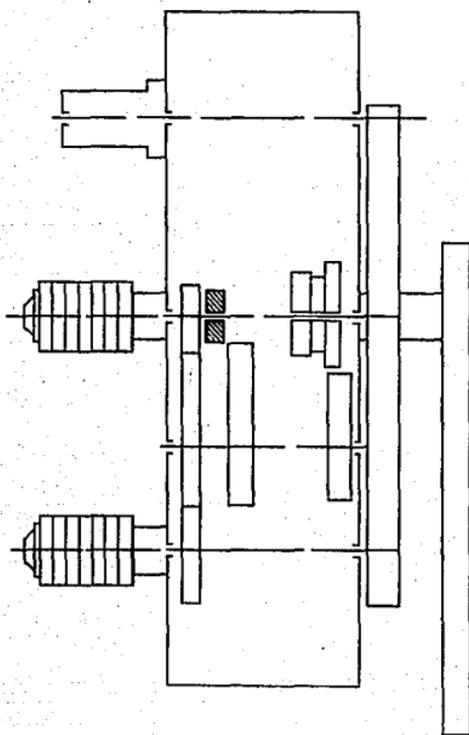


Figura 1.4. Máquina de estirado de paso cónico.

Con la lubricación se logra disminuir el coeficiente de fricción entre el dado de estirado y el alambre de cobre y así se evita tanto el desgaste de los dados como el maltrato del alambre y la excesiva formación de finos; esto se debe a que si el alambre de cobre pasa a través del dado de diamante sin que se efectúe el estirado, el coeficiente de fricción que se alcanza es del orden de $\mu=0.5$ a 1, pero con la reducción del diámetro del alambre se produce una nueva superficie, instantánea, la cual está completamente limpia y

desengrasada; bajo estas condiciones el coeficiente de fricción se puede elevar 100 veces o más⁹. Estos resultados demuestran la gran actividad que presenta una superficie recién formada respecto a una ya contaminada, que tiene una capa protectora constituida básicamente por una pequeña capa de óxidos y materiales adsorbidos en la superficie metálica.

En el proceso de estirado no solo se afecta el dado y el alambre de cobre sino también la estabilidad de la emulsión. En este proceso se genera una gran cantidad de calor que puede provocar inestabilidad en la emulsión, lo que da como resultado deterioro de sus propiedades; para evitarlo, se prepara la emulsión con una gran proporción de agua (entre el 85-95%); debido a que tiene una capacidad calorífica alta para disipar eficientemente el calor generado. Para poder favorecer la disipación del calor, sin afectar al alambre de cobre con cambios bruscos de temperatura, cada una de las máquinas de estirado está acoplada a un cambiador de calor que mantiene la emulsión entre 30-40°C.

El mismo proceso de estirado produce, según la calidad del cobre y el estado de los dados, partículas de cobre (que en la industria se les conoce como finos de cobre). Debido a que esta alta producción de finos provoca que se obturen los dados de estirado y se formen grumos de partículas que se incrustan en el alambre; conviene que la emulsión en uso disperse los finos producidos. Sin embargo, la mayoría de las emulsiones usadas en el proceso no tienen esa capacidad de dispersión porque existen partículas pequeñas (que pueden pasar a través de una malla filtrante menor o igual a 0.04 mm. de tamaño de poro) aglomeradas con el aceite de la emulsión, que al tener viscosidad alta provoca incrustaciones sobre el alambre y obtura el dado de estirado.

Una emulsión lubricante debe tener también las funciones de un detergente, que son la de eliminar la materia grasa o suciedad de las superficies en contacto y la de evitar que éstas vuelvan a depositarse. La capacidad de detergencia de una emulsión se debe a la mezcla de los tensoactivos que la forman y que permiten limpiar el alambre de cobre. En la

DADO DE DIAMANTE.

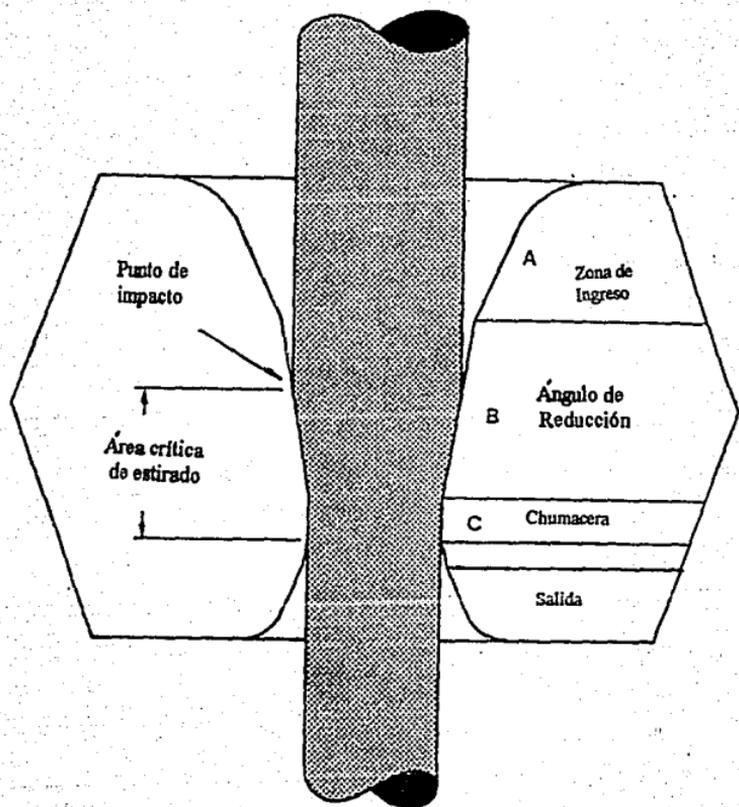


Figura 1.5. Dado de diamante.

elaboración de la emulsión lubricante se usan tensoactivos que reducen la formación de espuma, lo cual evita el derrame de la emulsión fuera de los sistemas de estirado.

Las emulsiones lubricantes aceite en agua, usada en el proceso de estirado de alambre de cobre, contienen aproximadamente 90% de agua. Estas emulsiones tienen un $\text{pH} > 7$ debido a la naturaleza química de los tensoactivos utilizados en su elaboración. Por un la la alcalinidad promueve estabilidad y detergencia a la emulsión; pero cuando es excesiva se incrementa el mojado de los dados de estirado y de las poleas, decrementándose la lubricidad por la pérdida de los ácidos grasos libres que reaccionan con el material alcalino.

Durante el uso de las emulsiones lubricantes en el proceso de estirado, se llevan a cabo las siguientes reacciones químicas que afectan directamente la eficiencia de lubricación y de disipación de calor entre otras:

1.- La hidrólisis de los glicéridos que reaccionan químicamente con el agua para formar glicerina y ácidos grasos libres, reacción que se facilita por las altas temperaturas.

2.- Los ácidos grasos libres reaccionan con cualquier álcali o carbonato alcalino para formar jabones. El jabón que se forma es de calcio o magnesio, debido a la dureza del agua; por lo tanto el jabón precipitará y se perderán ácidos grasos; como resultado se tendrá una disminución en lubricidad.

3.- Los ácidos grasos libres pueden reaccionar con los iones de cobre presentes en la solución para formar jabones de cobre. Esta es la causa de la coloración verdosa de las emulsiones de estirado.

4.- El bióxido de carbono presente en el aire se absorbe en la emulsión y reacciona con los álcalis libres para formar carbonatos alcalinos y bicarbonatos.

5.- El material alcalino libre reacciona también con los glicéridos para formar jabones.

El proceso de lubricación en el estirado del alambre de cobre, depende básicamente de la película de lubricante (la cual incluye solo unas cuantas moléculas de ácidos grasos y

triglicéridos), que separa al alambre del dado de estirado. El rompimiento de esta película provoca un mojado excesivo del dado; por lo tanto, el factor que favorece eficientemente la lubricación entre las dos superficies metálicas es la presencia de pequeñas cantidades de ácidos grasos libres. Estas moléculas de ácidos grasos, altamente polares, se adsorben a la superficie del metal y permiten que la voluminosa molécula de glicéridos permanezca en la superficie, actuando como un película lubricante hidrodinámica.

Para que una emulsión sea eficiente, además de lubricar, debe evitar la corrosión de la máquina, impedir la formación y crecimiento bacteriano, no irritar la piel de la gente que está en contacto con ella y conservar el color del alambre recién estirado.

Dada la importancia que tienen las emulsiones lubricantes en el proceso de estirado de alambre de cobre se pretende ampliar su estudio; para ello, en el capítulo 2 se tratará el comportamiento superficial de las emulsiones desde el punto de vista termodinámico y posteriormente, en el capítulo 3, se abordará el comportamiento y características de las emulsiones lubricantes.

CAPÍTULO 2

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

2.1.- Tensión Superficial.^(1,2,3)

En el seno de un líquido, lejos del efecto de fronteras, en toda molécula actúan atracciones simétricas. En la superficie, las moléculas se encuentran parcialmente rodeadas por otras y por lo tanto experimentan una atracción neta hacia el seno del líquido. Este desequilibrio obliga a minimizar su energía al transportarlas de la superficie de la solución al interior del sistema y al hacerlo, el líquido se comporta como si estuviera rodeado por una membrana. Este resultado se traduce en la tensión superficial y es el efecto responsable de que un líquido presente resistencia a ser penetrado en su superficie.

Cuando una gota de líquido se encuentra en equilibrio con su vapor y fuera de campos externos, el fluido adquiere la forma esférica; estado al cual corresponde la relación mínima superficie/volumen. Debido a las diferencias en las interacciones moleculares, las moléculas de la superficie poseen una energía mayor a las que se encuentran en el interior de la gota.

La tendencia natural de todo líquido es la reducción de superficie a un mínimo. Consideremos una capa del líquido que está contenido dentro de una estructura rígida, ABCD (figura 2.1), el lado CD=l es móvil. Para desplazar el alambre CD se requiere de una fuerza f contraria a la producida por la tensión superficial que actúa sobre la superficie de la película a lo largo de CD; el trabajo, w , que se efectúa al mover el alambre de CD a EG es:

$$w = fx \tag{2.1}$$

La fuerza, f , que actúa, debe de contrarrestarse con la tensión superficial en CD. Si

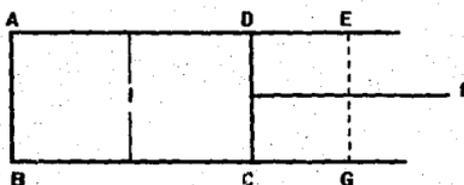


Figura 2.1. Definición física de la Tensión Superficial.

consideramos a γ como la fuerza por unidad de longitud (cm.), y debido a que existen dos superficies,

$$f = 2\gamma l \quad (2.2)$$

al sustituir (2.2) en (2.1):

$$w = fx = 2\gamma lx \quad (2.3)$$

despejando γ de (2.2) se obtiene $\gamma = f/2l$, que es, la fuerza en dinas que actúa en un cm de longitud de superficie. Sin embargo $2lx$ será el área de la nueva superficie del líquido que se producirá por CD, ΔA , por lo tanto la ecuación (2.3) se transforma en:

$$w = \gamma(2lx) = g\Delta A \quad (2.4)$$

y

$$\gamma = \frac{w}{2lx} \quad (2.5)$$

De la ecuación (2.5) se deduce la tensión superficial, γ , y se expresa como *el trabajo en ergios necesario para formar un centímetro cuadrado de área superficial*.

Los parámetros que afectan a la tensión superficial son principalmente la composición, temperatura y presión aunque también la densidad es una propiedad importante que hay que considerar.

2.1.1.- Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial.⁶⁹

La tensión superficial (γ) de la mayoría de los líquidos disminuye a medida que aumenta la temperatura. Cuando el sistema se encuentra a la temperatura crítica (T_c), desaparece la interfase. Dentro de los modelos matemáticos para representar la tensión superficial como una función de la temperatura, Eötvös propuso la relación:

$$\gamma(Mv)^{2/3} = k(T_c - T) \quad (2.6)$$

donde M es el peso molecular del componente puro, v es el volumen específico, T_c es la temperatura crítica, T la temperatura del sistema y k es una constante universal. Ramsay y Shields propusieron una modificación a la ecuación (2.6):

$$\gamma(Mv)^{2/3} = k(T_c - T - d) \quad (2.7)$$

donde d es una constante adicional que tiene un valor aproximado de 6.0

El Modelo de Van der Waals representa el cambio de la tensión superficial de los líquidos con respecto a la temperatura, en función de un exponente crítico, de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n \quad (2.8)$$

donde γ_0 es la tensión superficial de referencia, medida a una temperatura arbitraria, T_c es la temperatura crítica y n es el exponente crítico; n es un valor propuesto por Van der Waals, que para la mayoría de los líquidos orgánicos es 11/9. En el caso de una emulsión γ_0 es la tensión superficial del agua pura y T_c es la temperatura crítica de cosolución (temperatura en la cual las dos fases de la emulsión son completamente miscibles).

Al analizar la ecuación (2.8) se infiere que el parámetro γ (tensión superficial) debe tener exclusivamente valores positivos o cero. Cuando la temperatura del sistema se acerca a la temperatura crítica, el valor de la tensión superficial tiende a cero, lo cual significa la miscibilidad total de las dos fases. En el caso de una emulsión, la tensión superficial decrece a medida que su temperatura se iguala con la temperatura crítica de cosolución.

2.2. Potenciales termodinámicos.^(1,3)

Para un sistema cerrado, sin considerar efecto de superficie, la energía interna (U) se expresa como:

$$\delta U = \delta Q + \delta W \quad (2.9)$$

donde δQ es el calor absorbido por el sistema y δW es el trabajo realizado durante el proceso. Para un sistema en equilibrio los cambios diferenciales son reversibles y si se asocia al trabajo únicamente con cambios en volumen;

$$\delta W = -P\delta V \quad (2.10)$$

donde V es el volumen y P es la presión del sistema.

El calor, expresado en función del cambio de entropía (S) y de la temperatura (T) del sistema, es

$$\delta Q = T\delta S \quad (2.11)$$

al sustituir las ecuaciones (2.10) y (2.11) en (2.9)

$$\delta U = T\delta S - P\delta V \quad (2.12)$$

Por otro lado, el calor que absorbe el sistema por unidad de área de superficie cerrada se conoce como entalpía específica (H)

$$H = U + PV \quad (2.13)$$

un cambio diferencial se puede expresar:

$$\delta H = \delta U + P\delta V + V\delta P \quad (2.14)$$

$$\delta H = T\delta S + V\delta P \quad (2.15)$$

La entalpía es la función de la temperatura (T) y el volumen (V) del sistema respecto a la entropía (S) y la presión (P) respectivamente.

La energía libre de Helmholtz (A) para un sistema cerrado se define como:

$$A = U - TS \quad (2.16)$$

y para un cambio diferencial:

$$\delta A = \delta U - T\delta S - S\delta T \quad (2.17)$$

o bien

$$\delta A = -S\delta T - P\delta V \quad (2.18)$$

La energía libre de Helmholtz es la función de la presión (P) y la entropía (S) respecto a las variables temperatura (T) y volumen (V).

La energía libre de Gibbs (G) para un sistema dado esta expresada por:

$$G = H - TS \quad (2.19)$$

para un cambio diferencial de energía de Gibbs

$$\delta G = \delta H - T\delta S - S\delta T \quad (2.20)$$

o bien

$$\delta G = -S\delta T + V\delta P \quad (2.21)$$

La energía libre de Gibbs es la función de la entropía (S) y el volumen (V) respecto a las variables temperatura (T) y la presión (P).

Para un sistema abierto y multicomponente la expresión diferencial de energía interna para cada una de los potenciales es :

$$\delta U = T\delta S - P\delta V + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.22)$$

$$\delta H = T\delta S + V\delta P + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.23)$$

$$\delta A = -S\delta T - P\delta V + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.24)$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta P + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.25)$$

donde μ_i es el potencial químico del componente i y n_i es el número de moles de i en el sistema.

Sin embargo en el caso de sistemas dispersos se debe tomar en cuenta el efecto de fronteras entre fases, por lo que es necesario introducir un término adicional por el trabajo superficial que se realiza para incrementar el área del sistema,

$$\delta W = -P\delta V + \gamma\delta a \quad (2.26)$$

donde γ es la tensión superficial y a es el área superficial del sistema disperso. Suponiendo que el bulto del sistema está en equilibrio con la interfase, los potenciales termodinámicos se expresarán de la siguiente forma,

$$\delta U = T\delta S - P\delta V + \gamma\delta a + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.27)$$

$$\delta H = T\delta S + V\delta P + \gamma\delta a + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.28)$$

$$\delta A = -S\delta T - P\delta V + \gamma\delta a + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.29)$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta P + \gamma\delta a + \sum \mu_i \delta n_i \quad (2.30)$$

Nótese que para las ecuaciones (2.27) a (2.30) la tensión superficial se puede expresar en diferentes formas:

$$\gamma = \left[\frac{\delta U}{\delta a} \right]_{S, V, n_i}$$

$$\gamma = \left[\frac{\delta H}{\delta a} \right]_{S, P, n_i}$$

$$\gamma = \left[\frac{\delta A}{\delta a} \right]_{T, V, n_i}$$

$$\gamma = \left[\frac{\delta G}{\delta a} \right]_{T, P, n_i}$$

Tomemos el caso en el cual la tensión superficial es función de la energía interna, para mantener un equilibrio energético, la función debe tener la forma $dU \leq 0$; por otro lado, la tensión superficial en función de la temperatura, como se dijo anteriormente, se

definió como $\gamma = (1-T/T_c)$ y $\gamma \geq 0$. El valor de dU es contrario al valor de γ ; para que un sistema de dos fases llegue al equilibrio energético ambas expresiones deben ser iguales a cero; condición que obliga al sistema a la reducción del área superficial. Para el caso de una emulsión, la reducción del área superficial provoca aglomerados entre las partículas que tienden a una menor área superficial, dando como resultado la coalescencia del sistema.

2.3- Ecuación de adsorción de Gibbs.^(1,2)

Dentro de los principales objetivos de la química de superficies es el intento por encontrar la cantidad de material que se adsorbe en la interfase y las características de la relación entre la concentración de bulto y la de superficie. Gibbs demostró que la actividad en la superficie se debe a la distribución irregular del soluto entre la superficie y el seno de la solución.

Consideremos el caso de un sistema disperso (una emulsión); para conocer la relación de la cantidad de tensoactivo que se adsorbe entre el bulto del sistema y la superficie se utiliza la ecuación de adsorción de Gibbs. Como se dijo anteriormente durante la elaboración de una emulsión se agregan agentes tensoactivos que la estabilizan por poco tiempo. Sin embargo para que una emulsión sea realmente estable se debe cumplir que su energía interna en condiciones normales de presión, temperatura y área constantes, sea cero, es decir

$$\delta U_{T,P,a} = 0 \quad (2.31)$$

desarrollando la ecuación (2.31)

$$U = TS - PV + \gamma a + \sum \mu_i n_i \quad (2.32)$$

diferenciando (2.32) para la región superficial:

$$\delta U^s = T^s \delta S^s + S^s \delta T^s - P^s \delta V^s - V^s \delta P^s + \gamma \delta a^s + a^s \delta \gamma + \sum n_i^s \delta \mu_i^s + \sum \mu_i^s \delta n_i^s \quad (2.33)$$

restando (2.33) de (2.27):

$$0 = S^s \delta T^s - V^s \delta P^s + a^s \delta \gamma + \sum n_i^s \delta \mu_i^s \quad (2.34)$$

si T es constante y por convención de Gibbs $V=0$, que es la contribución del volumen a la capa superficial:

$$\sum n_i^s \delta \mu_i^s + a^s \delta \gamma = 0 \quad (2.35)$$

De las funciones desarrolladas por Gibbs se encuentra la concentración superficial o exceso superficial, $\Gamma_i = \frac{n_i^s}{a^s}$; que es el número de moles del componente i en la superficie dividido entre el área superficial; al sustituirla en (2.35):

$$\sum \Gamma_i \delta \mu_i^s + \delta \gamma = 0 \quad (2.36)$$

La ecuación (2.36) se le conoce como la ecuación de adsorción de Gibbs.

Para una mezcla de dos componentes líquidos, la ecuación de Adsorción de Gibbs en superficies se expresa como:

$$\Gamma_1 \delta \mu_1^s + \Gamma_2 \delta \mu_2^s + \delta \gamma = 0 \quad (2.37)$$

para el caso en la cual el componente 1 es agua y el componente 2 es el tensoactivo, $\Gamma_1=0$ ya que por convención de Gibbs los solventes en exceso se pueden considerar de esta forma y en este caso el agua es el disolvente, por lo tanto la ecuación (2.37) se transforma en:

$$-\delta\gamma = \Gamma_2 \delta\mu_2^s \quad (2.38)$$

Por lo tanto la relación de concentraciones entre las fases de bulto y de la superficie queda definido en términos del potencial químico de superficie. En el equilibrio, el potencial químico de cualquiera de los componentes de la emulsión es el mismo en cualquiera de las fases y en la superficie, es decir el potencial químico del tensoactivo será el mismo en la superficie que en el seno de la solución,

$$\mu_2^b = \mu_2^s \quad (2.39)$$

para soluciones ideales el potencial químico en el bulto de la solución es

$$\mu_2 = \mu_2^s + RT \ln X_2 \quad (2.40)$$

donde μ_2 es el potencial químico estándar del tensoactivo en la solución y X_2 es su fracción mol. De la derivación de (2.40) tenemos:

$$\delta\mu_2 = RT \delta \ln X_2 \quad (2.41)$$

y al sustituir la ecuación (2.41) en (2.38)

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left[\frac{\delta\gamma}{\delta \ln X_2} \right] \quad (2.42)$$

En términos de la presión superficial (π), entendida como el abatimiento en la tensión superficial (γ) de la solución respecto a la tensión superficial del solvente puro (γ_0) y que es la fuerza que actúa por unidad de longitud de la película, se representa por,

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.43)$$

la ecuación (2.42) se expresa de la siguiente manera.

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{1}{RT} \left[\frac{\delta\pi}{\delta \ln X_2} \right] \quad (2.44)$$

ó

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{X_2}{RT} \left[\frac{\delta\pi}{\delta X_2} \right] \quad (2.45)$$

2.4.- Curvatura y ecuación de Young-Laplace.

La ecuación de Young-Laplace corresponde al efecto de curvatura que influye en superficies cerradas que presentan una forma estructural correspondiente a un mínimo de energía para un volumen cerrado. El comportamiento de una emulsión respecto a la diferencia entre los tamaños de las partículas, de las partículas de aceite que la constituyen, se puede explicar mediante la ecuación de Young-Laplace.

Consideremos una esfera (figura 2.2), de radio r , la cual tiene una energía libre superficial de $4\pi r^2\gamma$, y si su radio tiene un decremento δr , entonces el cambio total en

su energía libre de superficie será de $8\pi r\gamma\delta r$, debido a la contracción, hay un decremento en la energía libre superficial, por lo que la tendencia natural es el efecto de un balanceo por

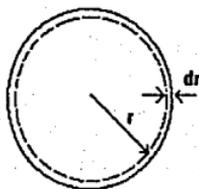


Figura 2.2.

una diferencia de presiones ΔP , provocando un trabajo de oposición, $\Delta P 4\pi r \delta r$, al decremento en la energía libre de superficie, esto es:

$$\Delta P 4\pi r^2 \delta r = 8\pi r \delta r \quad (2.46)$$

o también:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.47)$$

Esta conclusión se puede demostrar fácilmente para superficies cerradas. La ecuación (2.47) es un caso especial para capilaridad, donde se tienen dos radios de curvatura para describir una superficie, así como para superficies esféricas. Consideremos una pequeña sección de una superficie curva arbitraria como se muestra en la figura 2.3 La sección de superficie tomada es diferencial y los radios R_1 y R_2 se pueden considerar constantes. Pero si la superficie es desplazada una pequeña distancia hacia afuera, el

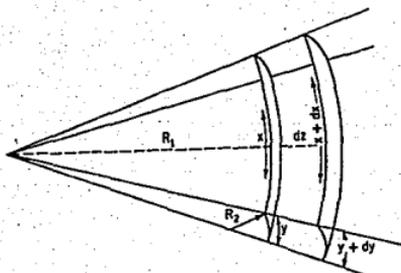


Figura 2.3.

cambio en área será

$$\Delta A = (x + \delta x)(y + \delta y) - xy = x\delta y + y\delta x \quad (2.48)$$

El trabajo efectuado por el traslado de la superficie es

$$W = \gamma(x\delta y + y\delta x) \quad (2.49)$$

También hay una diferencia de presiones, ΔP , a través de la superficie; esta actúa en el área xy y a través de la distancia dz , lo que genera el trabajo correspondiente

$$W = \Delta P xy \delta z \quad (2.50)$$

Por comparación de triángulos semejantes se obtienen las expresiones

$$(x + \delta x)/(R_1 + \delta z) = x/R_1 \quad \text{o} \quad \delta x = x\delta z/R_1 \quad (2.51)$$

$$(y + \delta y)/(R_2 + \delta z) = y/R_2 \quad \text{o} \quad dy = x\delta z/R_2 \quad (2.52)$$

si consideramos que la superficie se encuentra en equilibrio mecánico, los dos términos de trabajo dados anteriormente deben de ser iguales, por lo que al igualar (2.49) con (2.50) se obtiene

$$\Delta P = \gamma(x\delta y + y\delta x)/(xy\delta z) \quad (2.53)$$

sustituyendo (2.51) y (2.52) en (2.53)

$$\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (2.54)$$

Esta ecuación pertenece a Young y Laplace y cuando los radios de superficie son iguales la expresión final obtenida es:

$$\Delta P = 2\gamma/R \quad (2.55)$$

con lo cual queda demostrada la ecuación (2.47).

2.5.- Coalescencia.⁽⁴⁸⁾

De acuerdo con la ecuación de Young y Laplace, (2.42), en sistemas dispersos donde el tamaño de partícula es inhomogéneo, la tendencia natural de éstas partículas es de agruparse debido a la diferencia de presiones que ocurre por a la interacción de partículas grandes con pequeñas.

El fenómeno de coalescencia consiste en la reducción de área de las gotas en una sola gota. La coalescencia normalmente se presenta cuando en una emulsión los dos líquidos inmiscibles están en contacto, y como no hay una gran barrera energética que pueda prevenir la fusión de las gotas hay una tendencia a mantener el volumen original de las fases. La película interfacial que rodean las partículas, actúa como una barrera mecánica, impidiendo la coalescencia de estas gotas de la presencia de una capa delgada de la fase continua entre la acumulación de las partículas unidas.

Este proceso da como resultado el decremento y separación posterior de la fase total y puede ser influenciado por la diferencia de densidades del fluido, la viscosidad, y la distribución del tamaño de gota.

El proceso de coalescencia de una emulsión ocurre lentamente hasta la segregación completa, figura 2.4; inicialmente se tiene la emulsión estable en condiciones normales (a), posteriormente las partículas se aglomeran en gotas de mayor tamaño (b), hasta llegar a la separación de las dos fases iniciales (c).

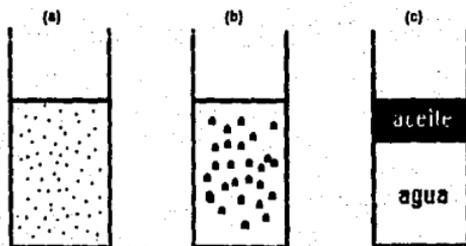


Figura 2.4. Coalescencia.

CAPÍTULO 3

EMULSIONES

3.1.- Emulsiones.^(1,20)

Una emulsión es un sistema constituido por dos fases líquidas parcialmente miscibles, en el cual un líquido se encuentra disperso en otro en forma de pequeños glóbulos. Al líquido disperso se le conoce como fase interna o dispersa, mientras que el medio de dispersión se conoce como fase externa, fase dispersora o fase continua. Cuando la fase dispersa es aceite y una solución acuosa es la fase continua, el sistema se le designa como una emulsión aceite-agua; cuando la solución acuosa es la fase dispersa y el aceite o algún material oleoso es la fase continua, el sistema se designa como una emulsión agua en aceite.

Al agitar dos líquidos inmiscibles, frecuentemente agua y aceite, uno de ellos se dispersa en forma de glóbulos en el otro, pero pasado un tiempo de reposo los líquidos se separan nuevamente. Esto se debe a que al dispersarse un líquido en el otro, el primero forma gotas que originan un notable incremento en el área superficial de la fase dispersa. Este aumento de área superficial de la fase dispersa se opone a otras fuerzas que tienden a reducir el área a un mínimo hasta lograr la separación de fases. Se puede demostrar que al incrementar la agitación mecánica para intentar estabilizar el sistema disperso, en ausencia de tensoactivos, no se crea una emulsión temporal, dado que la segregación es inmediata e independiente del trabajo mecánico invertido.

En general, en ausencia de tensoactivos, las emulsiones no son estables y tienden a segregarse. De acuerdo a las expresiones (2.6) a (2.9), la estabilidad de una emulsión se ve afectada por la reducción del área superficial que favorece la formación de aglomerados en la emulsión y la segregación posterior. Sin embargo para disminuir esta tendencia natural, de todo tipo de emulsiones, se pueden adicionar terceros componentes de tipo polisacáridos, partículas o materiales sólidos finamente divididos, pero los más comunes son los llamados agentes emulsificantes.

Los agentes emulsificantes son tensoactivos que favorecen la estabilidad de la emulsión. Se trata de moléculas constituidas por una parte soluble en agua (hidrófila) y una parte soluble en materiales oleosos (lipófila). Estas sustancias abaten la tensión superficial (líquido-vapor) o bien la tensión interfacial (líquido-líquido) y se clasifican de acuerdo al tamaño, características y longitud de las partes hidrófilas y lipófilas de la molécula.

Desde el punto de vista informativo las emulsiones lubricantes que se venden comercialmente están formuladas de los siguientes materiales:

| | |
|------------------------------------|--------|
| Aceites Minerales | 10-50% |
| Aceites Grasos | 10-50% |
| Sulfatos de Aceites Grasos | 5-30% |
| Jabones de Ácidos Grasos | 5-20% |
| Poliglicenesteres de Ácidos Grasos | 5-20% |

Las formulaciones además de contener estos compuestos básicos, contienen también, estabilizadores, solubilizadores, bactericidas, inhibidores de corrosión, y antiespumantes. Muchos aceites contienen aceites minerales para mantener la solución en estado líquido.

Los requerimientos deseados en una emulsión lubricante se muestran en la figura 3.1, donde se indican las propiedades multifuncionales de los lubricantes desde el punto de vista



Figura 3.1. Requerimientos en una emulsión lubricante.

de lubricación efectiva del sistema de estirado, limpieza de los dados, vida de los dados, estabilidad de la emulsión, etc.

3.1.1- Mecanismos de segregación de emulsiones.^{2,9}

Los mecanismos que actúan para segregar las dos fases constitutivas de una emulsión son diversas. La separación de las dos fases debe a la coalescencia y la floculación o cremado, la presencia de electrolitos y el efecto de temperatura. La coalescencia se presenta en una emulsión cuando los dos líquidos inmiscibles están en contacto, y como no hay una gran barrera energética que pueda prevenir la fusión de las gotas hay una tendencia a reducir la superficie. La floculación y el cremado son dos fenómenos similares que consisten en la acumulación de partículas unidas que sedimentan (floculación) o viajan a la superficie de la emulsión (cremado); a diferencia de la coalescencia, no hay separación formal de fases, pero hay una relación mínima de área.

La estabilidad de una emulsión se ve afectada por la presencia de electrolitos; en la emulsión lubricante usada en el proceso de estirado se generan grandes cantidades de electrolitos por la acción del cobre. De acuerdo con la regla Schulze-Hardy, la valencia del ion tiene un notable efecto sobre la estabilidad de la emulsión; la capacidad para provocar una inversión de fases e inestabilidad descende en el orden $Al^{+++} > Cr^{+++} > Pb^{++} > Mg^{++}$, cuando se utiliza agua dura como fase dispersante; por lo que es de esperar que el ion Cu^{++} tenga una acción similar al Mg^{++} sobre la inestabilidad de la emulsión. Los iones Cu^{++} afectan a los tensoactivos que se localizan en la interfase líquido-líquido; se forman estructuras iónicas tipo carboxilatos ($-COO^-$) en la superficie de las gotas del aceite de la emulsión, se pierde la posibilidad de formar puentes de hidrógeno con el solvente y se provoca insolubilidad parcial o total de los tensoactivos. En general, la coalescencia de una emulsión por la presencia

excesiva de electrolitos, se debe principalmente a la formación de sales insolubles del anión tensoactivo.

La estabilidad de las emulsiones con respecto a la temperatura es de gran importancia práctica, debido a que las emulsiones comerciales tienen que estar almacenadas durante diferentes períodos de tiempo, expuestas a temperaturas extremas. Se debe tener un control adecuado de temperatura ya que, cuando la temperatura es elevada se favorece el movimiento molecular y aumenta la velocidad de floculación, mientras que si la temperatura es baja la viscosidad de la emulsión aumenta y se favorece la coalescencia.

3.2.- Balance Hidrófilo Lipófilo (HLB).^(4,7)

El HLB es un parámetro característico de los tensoactivos; se ha desarrollado exclusivamente para el control de las emulsiones respecto al tipo de emulsificante a utilizar en su elaboración. De acuerdo con este sistema, si un emulsificante presenta carácter lipófilo entonces se le asigna un HLB bajo, mientras que si tiene un carácter hidrófilo se le asigna un número alto.

El HLB es un parámetro empírico; es un número que se le asigna a cada tensoactivo y esta referido a una escala para diferentes aplicaciones. El método original para determinar el HLB involucra un arduo y laborioso procedimiento experimental. Griffin⁽⁶⁾ desarrolló ecuaciones que permiten el cálculo del HLB para cierto tipo de agentes no iónicos, en particular, derivados de polioxietileno de alcoholes grasos y poliglicoles. La fórmula para determinar el HLB se basa en datos analíticos. Para muchos ésteres de ácidos grasos el valor aproximado se puede calcular con la ayuda de la relación

$$\text{HLB} = 20 \left(1 - \frac{N_{(S)}}{N_{(A)}} \right) \quad (3.2)$$

donde:

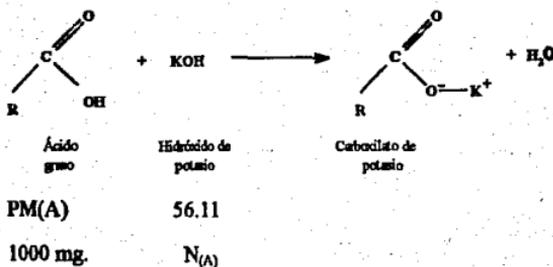
$N_{(S)}$ = número de saponificación del éster.

$N_{(A)}$ = número ácido del ácido original.

3.2.1.- Número ácido.

El número ácido es la cantidad de hidróxido de potasio KOH, (en mg) necesario para neutralizar el ácido graso libre contenido en un gramo de grasa o ácidos grasos^m. La reacción se lleva a cabo con el ácido graso libre que está presentes en la mezcla de compuestos, mediante una sustitución o adición electrofílica para formar una sal del ácido graso, la cual es un ion en solución acuosa.

El número ácido es la reacción estequiométrica que se lleva a cabo entre 1000 mg de una muestra de ácido graso y el hidróxido de potasio (KOH), es decir:



de donde se obtiene :

$$N_{(A)} = \frac{56.11 \times 1000}{PM(A)} \quad (3.3)$$

donde:

$N_{(A)}$ = Número ácido de la mezcla.

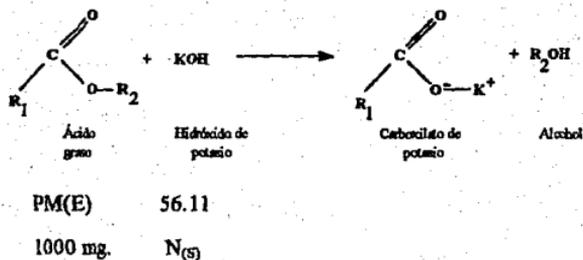
$PM(A)$ = Peso molecular del ácido graso.

R = Cadena hidrocarbonada.

3.2.2.- Número de saponificación.

El número de saponificación es una medida de la cantidad de ácido graso libre y esterificado que está presente en grasas y en mezcla de ácidos grasos. Se obtiene al medir la cantidad de hidróxido de potasio (en miligramos) necesario para saponificar 1000 mg de grasa o mezcla de ácidos grasos⁹⁹.

Al saponificar un éster con una base se produce un alcohol y la sal de potasio del ácido orgánico:



el ion carboxilato es inerte en la sustitución nucleofílica porque tiene carga negativa. Como resultado de ello, la hidrólisis del éster promovida por el hidróxido de potasio es esencialmente una reacción irreversible.

De acuerdo a la reacción equimolecular entre el éster y la base se obtiene la expresión:

$$N_{(s)} = \frac{56.11 \times 1000}{PM(E)} \quad (3.4)$$

donde:

$N_{(s)}$ = Número de saponificación de la mezcla de esteres y ácidos grasos.

$PM(A)$ = Peso molecular del éster saponificado.

$R_{..}$ = Mezcla de esteres y ácidos grasos.

Al sustituir las ecuaciones (3.3) y (3.4) en (3.2) la ecuación que define el HLB queda definida en termino de los pesos moleculares,

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{PM(A)}{PM(E)} \right) \quad (3.5)$$

Al desarrollar la ecuación (3.5), el HLB queda expresado en función de los pesos moleculares del ácido grasos y del éster del ácido grasos,

$$HLB = 20 \left(\frac{PM(E) - PM(A)}{PM(E)} \right) \quad (3.6)$$

Del análisis de la ecuación (3.6) se observa que el HLB es un parámetro que define la capacidad de los tensoactivos de atraer o repeler agua; por un lado $PM_{(E)}$ - $PM_{(A)}$ define la parte hidrófila del tensoactivo, mientras que $PM_{(E)}$ define la parte hidrófoba.

El Balance Hidrófilo Lipófilo, es un concepto empírico derivado de una definición. Sin embargo, se ha tratado de dar un sentido teórico al relacionarlo con algunas propiedades superficiales o con la estructura de la molécula tensoactiva, sin llegar a conclusiones específicas. La tabla 3.1 muestra el intervalo de HLB requerido para cierto desempeño. Como se puede apreciar solo aquellos materiales que tienen un HLB en el intervalo de 4-6 son usados para preparar emulsiones agua en aceite, mientras que aquellos con un HLB en el intervalo de 8-18 son usados para preparar emulsiones aceite en agua.

| Intervalo | Aplicación |
|-----------|---------------------|
| 3-6 | Emulsificantes W/O |
| 7-9 | Agentes humectantes |
| 8-18 | Emulsificantes O/W |
| 13-15 | Detergentes |
| 15-18 | Solubilizadores |

Tabla 3.1. Intervalos de HLB y sus aplicaciones.

La estabilidad de una emulsión en términos del HLB está dada por el HLBR (Balance Hidrófilo Lipófilo Requerido). El HLBR es un método netamente experimental en el se adiciona una mezcla de tensoactivos al material que se desea emulsificar hasta obtener la emulsión más estable. Por ejemplo⁽¹⁾, supongamos que se desea hacer una emulsión O/W de un lubricante; el aceite lubricante contiene 30% de ácido láurico (HLB=16), 50% de aceite de

semilla de algodón (HLB=6) y 20% de ácido oléico (HLB=17), el HLB requerido de la combinación de estos materiales puede ser calculado de la siguiente forma:

| | |
|--|---|
| Ácido Láurico | $20\% \times \text{HLB Requerido (14)} = 2.8$ |
| Aceite de Semilla de Algodón | $60\% \times \text{HLB Requerido (6)} = 3.0$ |
| Ácido Oléico | $20\% \times \text{HLB Requerido (17)} = 3.4$ |
| HLB estimado del sistema a emulsificar | $= 9.2$ |

Con este HLB estimado se preparan mezclas de tensoactivos con el mismo número de HLB que el del aceite lubricante; se elaboran varias muestras a diferentes concentraciones de tensoactivos, se mantienen en reposo por un tiempo y se someten a diferentes pruebas extremas de calentamiento-enfriamiento. Se produce la emulsión con la mezcla de tensoactivos que le den mayor estabilidad.

3.3.- Reología de emulsiones.⁴⁰

VISCOSIDAD.

La reología describe el fluido y la deformación de las sustancias bajo la influencia de fuerzas externas; es el estudio de las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos.

La resistencia a fluir de las emulsiones, es probablemente una de sus propiedades más importantes desde el punto de vista teórico y práctico. En la práctica las emulsiones se deben elaborar a una viscosidad específica para evitar su inestabilidad. Desde el punto de vista teórico la medida de la viscosidad junto con la teoría hidrodinámica dan información sobre la estructura de la emulsión y su estabilidad. La viscosidad o coeficiente de viscosidad se define como la fuerza de corte (τ) ejercida sobre una área cuando existe un gradiente de velocidad por unidad de área:

$$\tau = \eta \delta u / \delta y = \eta D \quad (3.7)$$

para flujo la dirección x . Si el esfuerzo es σ se puede observar que D es la razón de cambio del esfuerzo y la ecuación (3.7) se puede escribir como:

$$\tau = \eta \delta \sigma / \delta t \quad (3.8)$$

En la mayoría de los líquidos simples, τ es proporcional a $\delta \sigma / \delta t$ o D para flujo laminar; en otras palabras la constante η es independiente del gradiente de velocidad; el líquido es Newtoniano.

La figura 3.2 muestra los cuatro tipos de comportamiento de flujo que los fluidos pueden exhibir: Newtoniano, plástico, pseudoplástico y dilatante.

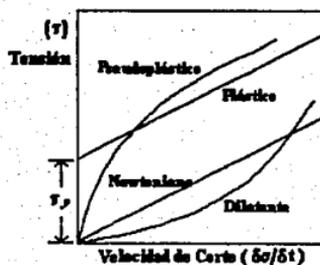


Figura 3.2. Cuatro tipos de flujo que presentan los fluidos.

En el flujo Newtoniano la resistencia que presenta a fluir el material es proporcional a la velocidad con la cual las capas del líquido se separan de otras. En el caso de los fluidos plásticos (o plásticos de Bingham) las sustancias tienen algunas estructuras inherentes que resisten completamente las fuerzas de corte superiores a la magnitud τ_{sy} .

En los fluidos pseudoplásticos el coeficiente de viscosidad disminuye conforme aumenta el gradiente de velocidad; cuando el coeficiente de viscosidad aumenta con el gradiente de velocidad el tipo de flujo es dilatante

Se han encontrado seis factores que pueden afectar la viscosidad (o viscosidad aparente) de una emulsión:

- 1.- Viscosidad de la fase continua (η_0).
- 2.- Viscosidad de la fase dispersa (η_i).
- 3.- Concentración volumétrica de la fase dispersa (ϕ).
- 4.- Naturaleza y concentración de los emulsificantes.
- 5.- Tamaño y distribución del tamaño de partícula.
- 6.- Pesos moleculares y grado de polimerización temporal.

En toda emulsión, el incremento en la fracción volumétrica de la fase dispersa ϕ , provoca un incremento en la viscosidad η hasta alcanzar un valor límite, o valor máximo de empaque ϕ_p ; después de este límite la emulsión se invierte (figura 3.3).

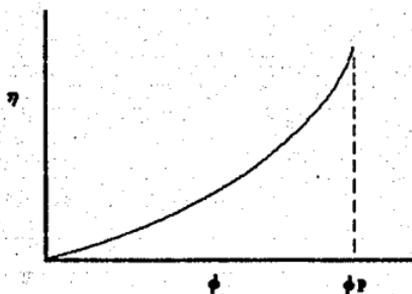


Figura 3.3. Inversión de fases.

La ecuación fundamental que relaciona la viscosidad de la emulsión η_0 y la fracción volumétrica de la fase dispersa ϕ esta dada por la ecuación de Einstein:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \quad (3.9)$$

esta ecuación es de origen teórico basada en consideraciones hidrodinámicas de esferas rígidas, es válida para emulsiones con $\phi < 0.02$ y es por lo tanto limitada.

La extensión a concentraciones mayores, resulta en expansiones en series de la ecuación general de Einstein:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha_0\phi + \alpha_1\phi^2 + \alpha_2\phi^3 + \dots) \quad (3.10)$$

donde $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots$ son constantes que se ajustan a los datos experimentales. En la práctica, la extensión de términos cuadráticos o cúbicos es suficiente para muchos tipos de curvas. Si existe una relación entre las constantes de ajuste, la ecuación anterior se puede expresar por el polinomio:

$$\eta_r = 1 + k\phi + k^2\phi^2 + k^3\phi^3 + \dots \quad (3.11)$$

o

$$\eta_r = 1/(1 - k\phi) \quad (3.12)$$

Si una emulsión cumple esta condición, los datos experimentales mostrarán un comportamiento lineal de viscosidad relativa ($\eta_r = \eta/\eta_0$) contra el inverso del término $(1 - k\phi)$. La viscosidad de la fase continua no corresponde a la viscosidad del solvente puro (por ejemplo el agua) sino a la viscosidad de la solución presente (por ejemplo agua + alcohol polivinílico en polimerización en emulsión). Los emulsificantes tipo tensoactivo afectan también la viscosidad de la fase dispersa y de la fase continua y en general, a la viscosidad de la emulsión.

En general y como correlación empírica, una familia homóloga de tensoactivos, presenta la siguiente relación funcional en la viscosidad:

$$\ln (\eta/\eta_0) = A/HLB\phi C + B \quad (3.13)$$

donde C es la concentración de tensoactivo, A y B son constantes en una familia homóloga y el HLB es el valor del balance hidrófilo lipófilo del tensoactivo. Una emulsión, agua en aceite, con un valor fijo de ϕ y sometida a fracción o coalescencia mecánica (aumento o disminución del número de partículas respectivamente) sigue una relación inversa entre viscosidad y número de partículas tipo:

$$\eta = A/D_m + B \quad (3.14)$$

donde A y B son constantes y D_m es el diámetro promedio de las gotas en la emulsión.

Una emulsión con un promedio constante de tamaño de partícula y diferentes variancias en distribución de tamaño de partículas, muestra mayor viscosidad a menores variancias; lo cual se explica debido a que el empaquetamiento entre las partículas se facilita con las partículas uniformes. Sin embargo la ecuación (3.14) no aplica a nuestro sistema (emulsión W/O), ya que conforme aumenta el diámetro de partícula se incrementa la viscosidad de la emulsión.

3.4.- Tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula.

Las gotas dispersas en una emulsión suelen tener un diámetro menor a 0.1μ . En general las emulsiones presentan diferentes tamaños de partícula; estas oscilaciones implican que aún en una emulsión sencilla, los diámetros de las partículas no son uniformes y se

promueve la inestabilidad. Cuando la distribución de las partículas presentan un máximo de partículas de diámetro pequeño, se obtiene en apariencia la estabilidad máxima; por esta razón, cuando se observan cambios en la curva de la distribución del tamaño de partícula con el tiempo, implica una distribución de partículas más difusa y como consecuencia la inestabilidad de la emulsión.

El efecto del tamaño de partícula sobre la apariencia de la emulsión se muestra en la siguiente tabla:

| Tamaño de Partícula | Apariencia |
|---------------------|-------------------------|
| Macroglobulos | Se distinguen dos fases |
| Mayor a 1μ | Emulsión blanco lechosa |
| $1-0.1\mu$ | Emulsión blanco azulada |
| $0.1-0.05\mu$ | Gris semitransparente |
| menor a 0.05μ | Transparente |

La emulsión lubricante usada en el proceso de estirado de alambre de cobre tiene una apariencia blanco lechosa, hecho que indica que el tamaño de partícula promedio es mayor a 1μ .

En el estudio de la estabilidad de emulsiones, el cambio en la distribución del tamaño de partícula con el tiempo es un dato sumamente importante. Sin embargo en los sistemas dispersos empleados en proceso, la presencia de partículas finas en suspensión interfieren con la determinación del tamaño de partícula en las mediciones hechas a través del tiempo; por lo tanto es importante determinar este parámetro en los aceites lubricantes originales, empleados en la elaboración de las emulsiones lubricantes.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El objetivo del presente trabajo es observar los cambios que suceden en algunas de las propiedades físicas y químicas de una emulsión lubricante empleada en el proceso de estirado de alambre de cobre (para fines de este trabajo la llamaremos E-1) y el de establecer criterios para evaluar el tiempo de vida media.

Los parámetros seleccionados para estimar el tiempo de vida media, son el resultado de una amplia revisión bibliográfica sobre técnicas relacionadas con la determinación de parámetros físicos y químicos en aceites lubricantes; las técnicas se localizaron en diversas normas y estándares y se adoptaron aquellas que fueran sencillas, de bajo costo, poca inversión en tiempo y que requirieran el uso de materiales de bajo riesgo.

Las técnicas se evaluaron mediante pruebas de laboratorio, de acuerdo con los requerimientos establecidos y a partir de los resultados obtenidos se emplearon aquellas que se pudiesen implementar a nivel laboratorio en el control de calidad en Planta, como son: número ácido (ASTM D 1980-87), número de saponificación (ASTM D 1962-85), número de iodo (ASTM 1959-85), tensión superficial (ASTM D 971-50), viscosidad (ASTM D 446-85a), materiales insaponificables (ASTM D 1965-87), conductividad y tamaño de partícula. Las mediciones de insaponificables y tamaño de partícula se realizaron exclusivamente en los aceites originales.

Para analizar el comportamiento de las emulsiones a través del tiempo se obtuvieron muestras de emulsión lubricante, empleada en el proceso de estirado, en una de las empresas del grupo CONDUMEX. Se recibieron semanalmente muestras de emulsión hasta obtener un total de 16 muestras. La primera muestra de emulsión analizada fue tomada después de 18 semanas de haber cargado el lubricante original.

La selección de las normas y las técnicas, responde a las hipótesis de comportamiento de las emulsiones lubricantes a evaluar a través de los parámetros siguientes:

Número ácido: Se espera un incremento en este parámetro por la acción catalítica del cobre sobre los compuestos orgánicos (básicamente ésteres de ácidos grasos) que están en contacto con el metal a condiciones extremas de temperatura y que favorecen la ruptura de los ésteres y la formación de ácidos grasos libres, altamente reactivos con el cobre.

Número de saponificación: Se espera una disminución en este parámetro por la pérdida de ésteres y ácidos grasos debido a la acción catalítica del cobre.

Número de iodo: Con esta técnica se mide la cantidad de dobles ligaduras que se encuentran en el aceite lubricante y que favorecen la lubricidad entre los metales y el estado líquido. Como las dobles ligaduras son un centro de reacción que puede ser atacado por el cobre en las condiciones de operación, se espera un decremento en este parámetro, causado por la pérdida de dobles ligaduras.

Tensión superficial: La tensión superficial mide indirectamente la capacidad de una emulsión por mantener una capa uniforme de compuestos lubricantes sobre la superficie del cobre; sin embargo el metal reacciona con los compuestos orgánicos y provoca la pérdida de tensoactivos y materiales que favorecen el proceso de lubricación, el resultado será un incremento en la tensión superficial.

Viscosidad: La existencia de una distribución inhomogénea del tamaño de partículas en el aceite lubricante, provoca la aglomeración de gotas por una diferencial de presión; el resultado es un incremento en el tamaño de gotas de la fase dispersa para formar áreas superficiales mayores; se espera un incremento en la viscosidad por el aumento en la concentración de la fase dispersa.

Conductividad: La presencia de cobre y partículas de cobre en la emulsión produce iones del metal (Cu^+ y Cu^{++}), que junto con los ácidos grasos libres, los

tensoactivos iónicos y los electrolitos presentes en el agua, provocarán un incremento en la conductividad.

De acuerdo con las normas seleccionadas, la evaluación de los parámetros químicos se debe realizar sobre el aceite lubricante, sin la presencia de la fase acuosa; esto significa separar las fases de la emulsión (acuosa y oleosa), sin afectar la estructura ni la composición química de la fase oleosa. Los parámetros físicos (tensión superficial, viscosidad y conductividad) se deben determinar sobre la misma emulsión.

4.1.- Separación de fases de la emulsión.

El propósito de la separación de fases consiste en agregar a la emulsión algún material externo con la finalidad de mantener la fase oleosa libre de agua y analizar sobre ella los parámetros químicos; ante este primer problema de separación se optó por la aplicación de la extracción líquido-líquido. Las fases se separaron mediante la extracción líquido-líquido, la evaporación directa de la fase acuosa y la destilación azeotrópica.

4.1.1.- Extracción líquido-líquido.

La extracción líquido-líquido consiste en la adición de un disolvente orgánico a la emulsión, que permita solubilizar la fase oleosa y originar la separación de la fase acuosa; las pruebas de extracción se realizaron con algunos disolventes comunes en el mercado y de bajo costo. En estas pruebas, los disolventes se agregaban directamente a la emulsión,

se mantenían en agitación por un lapso de 15 minutos y se dejaban en reposo hasta la separación completa de ambas fases; el resultado fue que la mayor parte de los disolventes se emulsificaban en el medio y no se lograba la separación de fases, al igual que aquellos que se mantenían insolubles, en otros disolventes, como el CCl_4 , la separación de fases se logró un mes después de la prueba de extracción, a temperatura ambiente. La tabla I muestra la solubilidad relativa de los disolventes orgánicos en la emulsión a temperatura ambiente.

Tabla I

| Pruebas de Extracción en la emulsión E-1 a temp. ambiente | | | |
|---|---------|-----------|----------------|
| Emulsión E-1 con: | Soluble | Insoluble | Emulsificación |
| Xileno | | X | |
| Etanol | | | X |
| Ciclohexano | | | X |
| MEK | | | X |
| CCl_4 | | X | |
| Alcohol isopropílico | X | | |
| Diclorometano | | X | |
| 1,2-Dicloroetano | | | X |
| n-Hexano | | X | |
| Tolueno | | X | |
| 2,2,4-Trimetilpentano | | | X |

De la extracción líquido-líquido no se obtuvieron resultados satisfactorios y por lo tanto no se aplicó a la segregación de fases; en su lugar se optó por evaporar

directamente el agua de la emulsión a la temperatura de ebullición de la mezcla. Este proceso es sencillo, pero presenta el inconveniente de una posible descomposición del aceite por calentamiento.

Tanto el sistema de extracción líquido-líquido como la evaporación del agua de la emulsión resultaron inadecuados como opciones de separación de fases de la emulsión; como consecuencia se recurrió a otro método de separación, la destilación azeotrópica.

4.1.2.- Destilación azeotrópica.

En sistemas líquidos binarios, la destilación azeotrópica consiste en el abatimiento en la temperatura de ebullición de la mezcla respecto a la temperatura de ebullición de cada uno de los componentes a presión y composición constantes (azeótropo inferior). Con este método de extracción se pretende separar ambas fases de la emulsión sin afectar la estructura ni la composición química de la fase oleosa (sobre la cual se medirán los parámetros químicos).

Los solventes ensayados en la destilación azeotrópica se muestran en la tabla II, se indica el punto de ebullición de la mezcla en el azeótropo, el % en peso de cada uno de los solventes en el azeótropo y la composición de los elementos de la mezcla en cada una de las dos fases formadas. Estos solventes fueron seleccionados ya que el azeótropo que presentan con el agua se produce a una temperatura menor a la de su punto de ebullición del componente puro, lo cual evita la posible descomposición del aceite por una diferencial de temperatura.

De las pruebas realizadas con la destilación azeotrópica, se observó que tanto el tolueno como el ciclohexano presentaban mejores condiciones para efectuar la separación de fases. En la tabla II se puede apreciar que el tolueno forma un azeótropo

más favorable con el agua que el ciclohexano; el tolueno presenta menor composición en peso en el azeótropo que el ciclohexano, lo que representa mayor cantidad de agua extraída de la emulsión.

Tabla II

| Solventes Ensayados en la Destilación Azeotrópica | | | | |
|---|--|---|-------------|-----------|
| Agua con: | Punto de Ebullición en el Azeótropo (°C) | % en peso de la fase orgánica en Azeót. | Composición | |
| | | | Fase sup: | Fase inf. |
| Heptano | 72.9 | 87.1 | 99.98 | 0.01 |
| Tolueno | 85.0 | 79.8 | 99.95 | 0.06 |
| Tridecanol | 100.0 | 2.2 | 98.74 | 0.01 |
| m-Xileno | 94.5 | 60.0 | 99.95 | 0.05 |
| Nonano | 95.0 | 60.2 | 100.0 | 0.00 |
| MIK | 87.9 | 76.0 | 98.4 | 2.00 |
| Ciclohexano | 69.8 | 91.5 | 99.99 | 0.01 |
| Isopropanol | 80.4 | 87.8 | ---- | ---- |

En la figura 4.1 se muestra el equipo empleado en la destilación azeotrópica para extraer el agua. El método de operación de este sistema consiste en colocar en un matraz de bola de 250 ml entre 50-200 ml de emulsión con 30 ml de tolueno, calentando en baño maría. Cuando se forman las dos fases en el colector (agua y tolueno) se retira la fase acuosa; esta operación se continúa, manteniendo el nivel del agua constante (aproximadamente 5 ml) hasta lograr separarla casi en su totalidad del aceite; finalmente se mantiene en el colector la fase orgánica (tolueno recuperado de la destilación) y lo que permanezca en exceso en el matraz junto al aceite de la emulsión se evapora a

temperatura ambiente en una caja de Petri, hasta que el aceite permanezca como único componente.

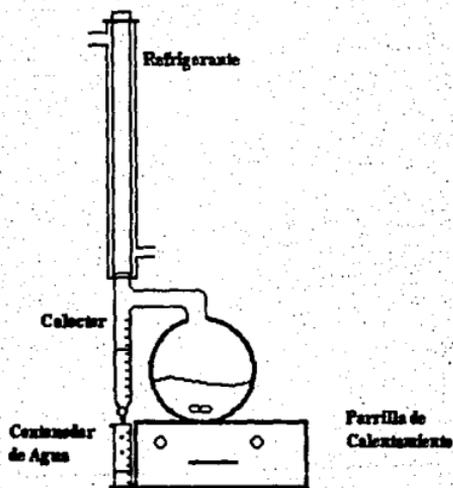


Figura 4.1. Equipo para Destilación Azeotrópica.

La destilación azeotrópica fue el método de extracción más eficiente que permitió separar las fases de la emulsión sin alterar las condiciones de la fase oleosa, sin embargo este método presenta varios inconvenientes, uno de ellos es el tiempo empleado en el proceso de destilación, y otro es la revisión constante del sistema para retirar el agua extraída del colector y la evaporación del disolvente orgánico residual. Como consecuencia se optó por la búsqueda de métodos que permitieran cuantificar la fase dispersa sobre la misma emulsión.

4.2.- Cuantificación de la fase dispersa.

La evaluación de las propiedades químicas está relacionada directamente con la concentración de la fase oleosa en la emulsión lubricante, por esto es importante determinarla cuantitativamente; una de las alternativas empleadas para obtener la concentración fue la destilación azeotrópica, sin embargo mediante esta técnica de destilación no se puede determinar con precisión la concentración de la fase dispersa en la emulsión, por la pérdida de material que permanece adherido al matraz donde se realiza el proceso de extracción. Otra alternativa empleada para evaluar la concentración es la refractometría.

4.2.1.- Determinación de la concentración por refractometría.

La refractometría es un método frecuentemente aplicado al control de grado de pureza de soluciones y disolventes orgánicos (que presentan un índice de refracción único a temperatura constante). En emulsiones, el índice de refracción depende en gran medida de la concentración de la fase dispersa, de tal manera que por vía refractométrica es posible llevar a cabo determinaciones cuantitativas del sistema disperso.

La evaluación de la concentración se puede realizar mediante un refractómetro de campo o de Abbé; ambos instrumentos son sencillos y de fácil manejo. El principio del refractómetro se basa en la desviación de un haz de luz incidente sobre la solución colocada en el prisma del instrumento; en algunas emulsiones, a medida que se incrementa la densidad o concentración de la fase dispersa, el índice de refracción aumenta en razón proporcional, sin embargo la relación proporcional de la concentración de la fase dispersa no se extiende para cualquier sistema.

Para determinar si en nuestro caso la relación entre el índice de refracción y la concentración de la fase dispersa es proporcional, se empleó una emulsión nueva a diferentes concentraciones, se midió el IR en la escala relativa a por ciento en peso de la fase dispersa del refractómetro y se comprobó que prevalecía la relación 1:1; a partir de estos resultados se realizó una curva estándar para corroborar la relación entre la concentración de la fase dispersa con el IR sin la presencia de la fase acuosa (figura 4.2).

Como consecuencia se realizaron determinaciones del índice de refracción sobre la emulsión original; a medida que se incrementaba la concentración de la fase dispersa se observaba un campo difuso en el prisma del refractómetro que evitaba una toma de lectura apropiada; este comportamiento se debe a la resolución del instrumento, que proporciona a la vez dos lecturas distintas (la de la fase dispersa y la fase continua) y provoca errores en los valores observados.

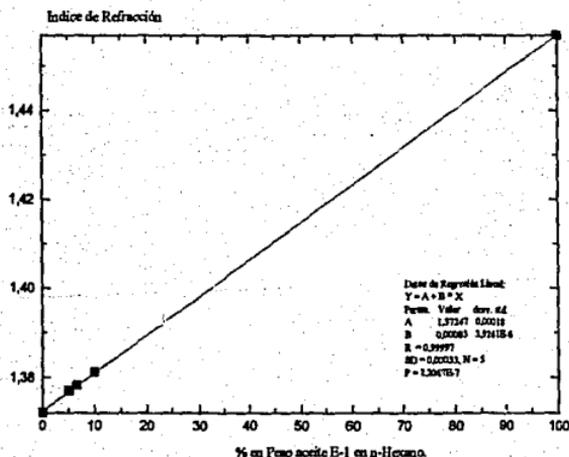


Figura 4.2 Gráfica de % en peso de Aceite E-1 v.s. Índice de Refracción.

Para determinar la concentración del aceite en la emulsión se realizaron diferentes pruebas con el refractómetro; sin embargo la prueba en la que se observaron mejores resultados fue el llenar el prisma con la emulsión y tomar la lectura directamente en el refractómetro. Inicialmente se observó un campo difuso (esto sucede cuando la concentración del sistema disperso es superior al 10% en peso); para tener un campo más claro se diluyó al 50% la emulsión; el resultado final que se obtiene en esta prueba se multiplica por dos para obtener la concentración real. Si el campo de lectura permanecía aún difuso, se diluía nuevamente emulsión al 25% con una nueva toma de lectura, el resultado final se multiplica por 4 para obtener la concentración real de la emulsión.

En la práctica, a nivel industrial, se utiliza un refractómetro de campo para medir la cantidad de aceite contenido en una emulsión; de los resultados obtenidos se ha observado que la concentración óptima para evitar la interferencia, y obtener lecturas sin errores significativos, debe ser menor al 5% en peso de la fase dispersa.

Para evaluar la concentración de la fase dispersa se utilizó un refractómetro de Abbé, marca Carl Zeiss 38188 a 20 °C, con las siguientes características⁽²⁰⁾:

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Intervalo de lectura (IR.): | 1.300 a 1.700 nD |
| Intervalo de lectura (conc.): | 0.0 a 95% en peso. |
| Error: | ± 0.0002 nD, $\pm 0.1\%$ |

4.3.- Cuantificación de la fase dispersa vía diagrama ternario.

La determinación de los parámetros químicos está relacionado directamente con la concentración de la fase dispersa; al comprobar que la concentración se puede determinar con precisión por vía refractométrica, permite buscar alternativas de

evaluación de los parámetros químicos sobre la misma emulsión, sin recurrir a la destilación azeotrópica.

Con la finalidad de encontrar un disolvente adecuado, capaz de mantener a la emulsión en una sola fase y permitir su evaluación, se recurrió nuevamente al empleo de las pruebas de extracción líquido-líquido. Si bien el alcohol isopropílico no desempeñó la función de segregar agua y aceite, si resultó ser un solvente común y formador de una fase pseudohomogénea. En esta fase formada se notó la presencia de un precipitado verdoso que no se observaba en la emulsión original, por otro lado el n-hexano es insoluble en la emulsión pero miscible en el aceite original; tanto el alcohol isopropílico como el n-hexano son insolubles a la vez y promueven la formación de tres fases inmiscibles entre sí (figura 4.3).

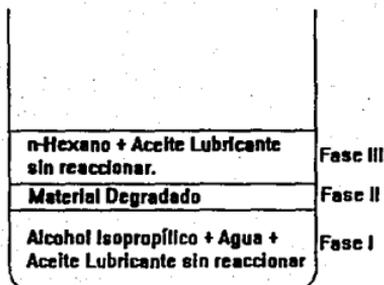


Figura 4.3.

A partir de las pruebas de solubilidad realizadas en la emulsión lubricante se elaboró un diagrama ternario del sistema emulsión-n-hexano-alcohol isopropílico (figura 4.4); la finalidad fue encontrar la relación óptima de los disolventes que permitieran cuantificar mayor cantidad de la fase dispersa, y extraer el precipitado.

Las pruebas de solubilidad, para formar las tres fases, se realizaron agregando el n-hexano a la emulsión en diferentes proporciones y posteriormente, con la adición del

alcohol isopropílico, separar las fases.

El comportamiento que se exhibe en el diagrama ternario del sistema emulsión-n-hexano-alcohol isopropílico es temporal, es decir, las pruebas de solubilidad no garantizan la estabilidad con el tiempo. Como resultado de las pruebas de solubilidad se obtuvo una distribución similar al que se observa en el diagrama ternario para el sistema agua-n-hexano-alcohol isopropílico (figura 4.5). En la elaboración del diagrama ternario se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla III, que comparan con los obtenidos en la literatura para el sistema de referencia (Tabla IV).

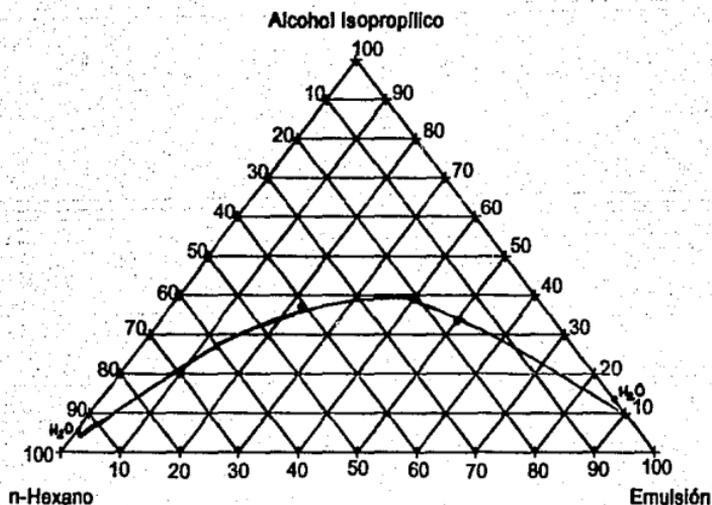


Figura 4.4 Diagrama Ternario.

Tabla III

| Composiciones para el Sistema Emulsión-n-Hexano-Alcohol Isopropílico (en % en peso) | | |
|--|----------|----------------------|
| Emulsión | n-Hexano | Alcohol Isopropílico |
| 0.76 (H ₂ O) ⁽¹⁶⁾ | 0 | 0.24 |
| 0.50 | 0.18 | 0.32 |
| 0.40 | 0.20 | 0.40 |
| 0.22 | 0.41 | 0.37 |
| 0.13 | 0.61 | 0.26 |
| 0.10 | 0.70 | 0.20 |
| 0.001 (H ₂ O) ⁽¹⁶⁾ | 0.94 | 0.06 |

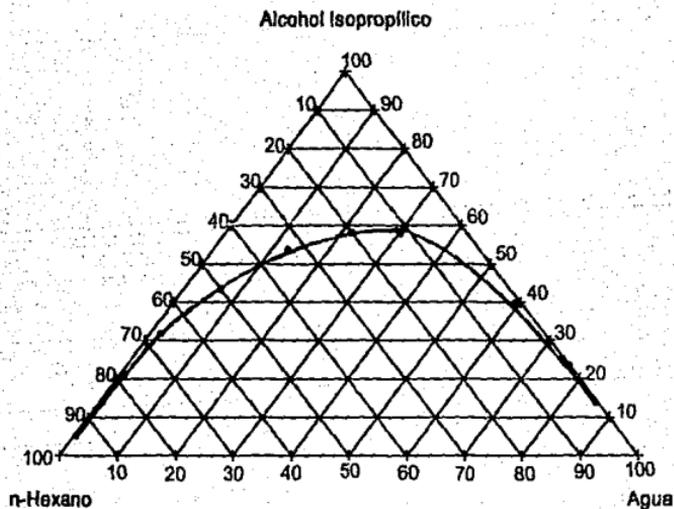


Figura 4.5 Diagrama Ternario.

Tabla IV

| Composiciones para el Sistema Agua·n-Hexano·Alcohol Isopropílico. ¹⁰⁹ | | |
|--|----------|----------------------|
| (en % en peso) | | |
| Agua | n-Hexano | Alcohol Isopropílico |
| 0.001 | 0.94 | 0.06 |
| 0.005 | 0.86 | 0.135 |
| 0.01 | 0.79 | 0.20 |
| 0.03 | 0.65 | 0.32 |
| 0.07 | 0.50 | 0.43 |
| 0.13 | 0.34 | 0.53 |
| 0.20 | 0.21 | 0.59 |
| 0.29 | 0.13 | 0.58 |
| 0.59 | 0.01 | 0.40 |

4.4 - Evaluación de parámetros físicos y químicos.

El aspecto esencial de este trabajo consiste en la cuantificación de los parámetros físicos y químicos de la emulsión lubricante y en la evaluación del comportamiento del sistema disperso a través del tiempo. En esta sección se describen las técnicas empleadas para evaluar el comportamiento de los parámetros seleccionados, el método de selección de muestras, los reactivos utilizados y el protocolo experimental.

4.4.1.- Número ácido.⁶³

Este parámetro se determina de acuerdo con la norma (ASTM D 1980-87), la cual establece que el número ácido es la cantidad de hidróxido de potasio KOH (en mg.), necesario para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de muestra de grasas o ácidos grasos.

En la norma ASTM se indica que la determinación del número ácido de aceites vegetales, grasas, ácidos grasos y otros, se realiza sobre un gramo de material, en un matraz erlenmeyer de 250 ml; al matraz se le adicionan 25 ml de tolueno y 25 ml de etanol con la finalidad de solubilizar todos los componentes del aceite o grasa. A la mezcla se le agregan 10 gotas del indicador (fenoftaleína); se titula gota a gota y agitación constante con KOH 0.1N (Nota 1), hasta obtener el vire del indicador (desaparición del color rosa).

Nota 1: Se recomienda que la concentración a la que se debe preparar esta solución corresponda al número ácido aproximado que pueda tener el aceite; se hace mediante pruebas experimentales y de acuerdo con la tabla V se puede saber con mayor precisión la cantidad de muestra a pesar y la normalidad correspondiente del KOH.

El cálculo del número ácido se realiza en base a su propia definición (reacción ácido-base) que en términos de concentración es:

$$N_{(a)} = \frac{56.11 \times a \times N}{E} \quad (4.1)$$

donde:

$N_{(a)}$ = Número ácido.

a = Volumen de hidróxido de potasio usado en la titulación en ml

N = Normalidad del hidróxido de potasio.

E = Peso de la muestra en gramos.

Peso molecular del KOH = 56.11.

Tabla V

| Producto | Número ácido (Aproximado) | Peso de la muestra (gr) | Normalidad del Álcali |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Aceites vegetales refinados | 0.1-1.0 | 10-20 | 0.1 |
| Aceites vegetales crudos | 1-10 | 1-10 | 0.1 |
| Ácidos grasos refinados | 80-180 | 2-6 | 0.5 |
| Ácidos grasos técnicos | 160-200 | 1-4 | 0.5 |

Para determinar del número ácido de las emulsiones lubricantes, la técnica anterior se modificó en base al diagrama ternario. A partir de la prueba de solubilidad de la emulsión en alcohol isopropílico, se determinó el número ácido en el sistema acuoso y se compararon los resultados con los obtenidos mediante la técnica establecida en la norma ASTM; las diferencias encontradas entre los valores numéricos obtenidos por ambos métodos no fueron significativas. Con estos resultados se comprobó que saturando la emulsión con el alcohol isopropílico, en una fase pseudohomogenea, se pueden obtener valores prácticamente iguales que mediante la aplicación de la norma. Con esta modificación se efectuaron las determinaciones para cada muestra de emulsión y se evitó el empleo de la destilación azeotrópica.

Después de efectuar varias pruebas sobre la emulsión se cambiaron los primeros pasos de la técnica, que consisten en pesar 1 gr de aceite y agregar los solventes indicados; en su lugar se pesaron 10 gr de emulsión (ya que por refractometría se

observó que la concentración de las emulsiones era del $10\% \pm 3\%$ cumpliendo con la cantidad de aceite requerida), se adicionaron 20 ml de alcohol isopropilico, previamente neutralizado con KOH, para saturar la emulsión y se continuó con los puntos restantes.

4.4.2.- Número de saponificación.⁷⁾

Mediante la técnica de número ácido es posible determinar la cantidad de ácidos grasos libre en la emulsión mediante una simple reacción ácido-base; sin embargo existen compuestos más importantes en el proceso de lubricación (ésteres de ácidos grasos, R-COOR) que no pueden ser cuantificados con esta técnica; la pérdida de estos compuestos por la acción catalítica del cobre está relacionado directamente con el incremento en ácidos grasos libres y la degradación del aceite original; de aquí la importancia de medir la cantidad remanente de ésteres y ácidos grasos en la emulsión lubricante.

La técnica para determinar el número de saponificación está dada por la norma ASTM D 1962-85, que define al número de saponificación como la cantidad de hidróxido de potasio (en miligramos) necesarios para saponificar 1 gr de grasas o ácidos grasos. En esta técnica la muestra problema es saponificada con un exceso de hidróxido de potasio etanólico (KOH en alcohol etílico 96%); después de saponificar, se titula el exceso de hidróxido de potasio con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

En la norma se establece que la saponificación de los materiales grasos se debe realizar en un matraz de boca esmerilada de 250 ml junto con 30 ml de solución de KOH etanólico 0.1N; la cantidad del material a saponificar es 1 gr Sobre el matraz, que contiene a la muestra problema y un agitador magnético, se monta un condensador de

reflujo y se coloca el equipo sobre una parrilla de calentamiento con agitación (figura 4.6); se calienta a ebullición bajo reflujo por una hora y agitación constante.

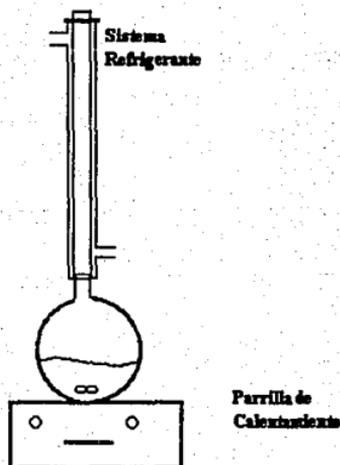


Figura 4.6. Equipo de destilación a reflujo.

Posteriormente se retira el matraz de la parrilla, se agregan 5 gotas de indicador (fenoftaleína) y se titula el KOH residual con ácido sulfúrico 0.1 N. Por otro lado se titula el KOH en solución alcohólica con el ácido sulfúrico 0.1 N y se registra el número de ml gastados de ácido en la titulación de esta solución (denominada blanco, b).

El cálculo del número de saponificación se realiza de acuerdo con su propia definición que en términos de concentración es:

$$N_{(s)} = \frac{56.11 \times (b - a) \times N}{E} \quad (4.2)$$

Donde:

$N_{(s)}$ = Número de Saponificación.

b = Volumen de ácido sulfúrico gastado en la titulación del blanco, en ml

a = Volumen de ácido sulfúrico gastado en la titulación de la muestra, en ml

N = Normalidad del ácido sulfúrico usado.

E = Peso de la muestra en, gr

Peso molecular del KOH = 56.11.

Para determinar el número de saponificación de las emulsiones la técnica anterior se modificó también con la finalidad de simplificarla. De acuerdo con las pruebas de solubilidad en alcohol isopropílico, se hicieron algunos ensayos con la técnica de saponificación sobre el sistema acuoso; al igual que en la determinación del número ácido, los resultados obtenidos mediante esta modificación fueron prácticamente los mismos que al seguir la técnica establecida en la norma ASTM.

De los resultados obtenidos por refractometría se observó que la concentración de las emulsiones eran del $10\% \pm 3\%$, cumpliendo con la cantidad de aceite requerida (1 gr aprox.) como lo establece la norma; La modificación a la norma consistió en pesar 20 gr de emulsión y la adición de 30 ml de alcohol isopropílico para saturar la emulsión; posteriormente se continuó con el proceso de saponificación. Mediante esta modificación se evitó la destilación azeotrópica.

4.4.3.- Degradación de la emulsión.

Una aportación importante al conocimiento de la estabilidad de la emulsión lubricante consiste en haber determinado en el presente trabajo de investigación el material precipitado presente en la emulsión lubricante, mediante la prueba de solubilidad

en alcohol isopropílico; cuando se practicó la misma prueba en la emulsión original no se observó material precipitado. Cabe la posibilidad de que este material corresponda al aceite original degradado que ya reaccionó con el cobre y ya no cumple con las funciones iniciales. La presencia del material degradado justifica la formación de sales de cobre de ácidos grasos, que se producen por la acción del cobre sobre los compuestos orgánicos de alto peso molecular. Los ácidos grasos ($R-COOH$), son compuestos que por su bajo peso molecular y centro de reacción libre, son atacados por iones de cobre (Cu^+ , Cu^{++}) de forma más fácil que a los compuestos con mayor peso molecular, que son más estables.

Para determinar el material degradado, se saturó la emulsión con el alcohol isopropílico para formar el precipitado, posteriormente se le agregó el n-hexano con el fin de producir dos fases y atrapar el precipitado entre ellas de tal forma que se pudiese extraer y medir la cantidad de aceite degradado. Cada una de las fases se analizó por separado, y se tomó en cuenta principalmente la fase intermedia (II) que corresponde al material degradado (figura 5.7). La fase superior (III) contiene al n-hexano

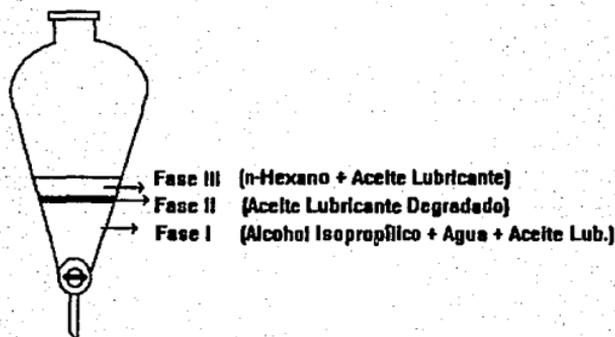


Figura 5.7.

y al aceite lubricante sin reaccionar, la fase inferior (I) contiene al alcohol isopropílico con agua y aceite lubricante sin reaccionar (en menor cantidad).

De acuerdo con los resultados obtenidos en el diagrama ternario, la relación óptima para obtener la mayor cantidad de precipitado, usando la menor cantidad de disolventes orgánicos, fue 40-40-20 en % en peso, para el sistema emulsión-alcohol isopropílico-n-hexano respectivamente. Por lo tanto la cantidad de emulsión cuantificada en cada prueba fueron 10 gr junto con 10 gr de alcohol isopropílico y 5 gr de n-hexano colocados en un embudo de separación.

Para formar las tres fases, el embudo se agita y se mantiene en reposo hasta la separación de fases; se retira la fase inferior del embudo. La fase superior se extrae con una pipeta Paster sin tocar el precipitado; este precipitado se extrae del embudo por la parte inferior colocándolo en un papel filtro. El papel filtro se mantiene a temperatura ambiente hasta sequedad y por diferencia de pesos se obtiene la cantidad de aceite degradado de la emulsión.

4.4.4.- Materiales insaponificables.⁽¹⁹⁾

No obstante que la mayoría de componentes de los aceites y ácidos grasos pueden ser saponificados por la reacción con un álcali y ser convertidos en jabones soluble en agua; existen algunos materiales en diferentes proporciones (parte del aceite lubricante), que no pueden ser saponificados. Entre los materiales insaponificables se encuentran los alcoholes, aceites minerales, hidrocarburos, compuestos etoxilados, etc. Para determinar la cantidad de materiales insaponificables, que son parte de la emulsión lubricante, la norma ASTM D 1965-87 mide la cantidad de compuestos que son solubles en el aceite, pero que no son saponificables. Bajo las condiciones de operación de la

técnica, este material no es convertido a jabón soluble en agua, sino que se extrae de la mezcla saponificada con éter de petróleo.

Debido al largo tiempo requerido para realizar la técnica, se aplicó exclusivamente para el aceite lubricante original E-1. Paralelamente se analizaron cuatro aceites lubricantes originales, denominados E-2, E-3, E-4 y E-5. La técnica consiste en pesar 5 gr de la muestra en un matraz erlenmeyer de 250 ml, se agregan 30 ml de etanol al 95% y 5 ml de solución de KOH, al 50% en agua. Se calienta lentamente en el equipo de destilación a reflujo (figura 4.2), por una hora como mínimo para completar la saponificación (esto es importante para evitar posteriores mezclas con compuestos insaponificables). Después de la hora de saponificación, el material se transfiere a un cilindro de extracción o embudo de separación y se lava con la cantidad necesaria de etanol hasta completar 40 ml totales. Se adicionan 40 ml de agua tibia para solubilizar los compuestos saponificados en un volumen de 80 ml; se enfría el cilindro con su contenido a temperatura ambiente (20-25°C) y se agregan 50 ml de éter de petróleo para solubilizar el material insaponificable (tomando las precauciones necesarias en su manejo).

Cuando se ha agregado el éter de petróleo, se tapa el cilindro y se agita vigorosamente por lo menos durante un minuto hasta obtener dos fases claras. La fase inferior, que contiene al éter y materiales insaponificables, se extrae por la parte baja del cilindro y se transfiere al embudo de separación; esta operación se repite seis veces usando porciones de 50 ml de éter de petróleo cada vez, con agitación vigorosa.

El extracto anterior se lava en el embudo de separación, agregando previamente unas 10 gotas del indicador (fenofaleína), con porciones de 25 ml de alcohol al 10% y agitación vigorosa para separar residuos de hidrocarburos y algunos compuestos insolubles en el medio etéreo. La fase inferior, que contiene al alcohol, se extrae por la parte baja del embudo, sin remover nada de la otra fase que contiene al éter. Se repite esta operación hasta que la solución quede completamente transparente al agregar más fenofaleína.

El extracto etéreo se transfiere a un vaso de precipitados, previamente secado y pesado con precisión, y se deja en evaporación atmosférica 24 hrs o sometido a vacío hasta sequedad total. Cuando se ha secado por completo la muestra, se pesa nuevamente y por diferencia de pesos se obtiene la cantidad de material residual R (este material corresponde a los materiales insaponificable junto con una pequeña cantidad de compuestos con características diferentes).

A este mismo vaso de precipitados que contiene el residuo se le agregan 50 ml de etanol al 95% a una temperatura de 50°C aproximadamente y un ml del indicador fenofaleína, previamente neutralizado a color rosa claro. Esta solución finalmente se titula con NaOH 0.02N hasta obtener un color transparente.

El porcentaje de material insaponificable, M, se calcula como:

$$A = VN \times 0.282 \quad (4.3)$$

$$I = \left(\frac{R - A}{S} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Donde:

A= Ácidos grasos en extracto en gr

V= Volumen de la solución de NaOH requeridos para titular los ácido grasos, en ml.

N= Normalidad de la solución de NaOH.

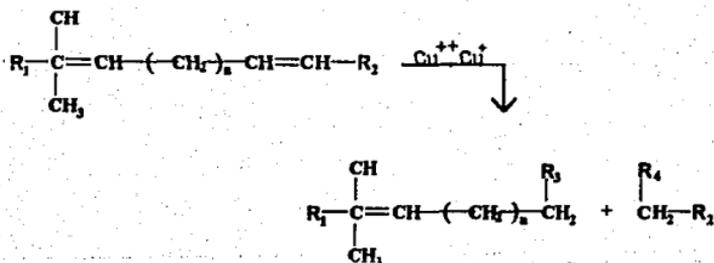
%I= Porcentaje de material insaponificable.

R= Residuo en gramos.

S= Muestra de aceite en gramos.

4.4.5.- Número de iodo.⁶⁹

La presencia de dobles ligaduras en un aceite lubricante es un indicativo de la cantidad de compuestos que favorecen la lubricidad y el estado líquido del aceite de la emulsión. Sin embargo cuando la emulsión se expone en proceso a temperaturas elevadas y con la presencia de metales se producen rompimientos de moléculas que presentan en su estructura dobles ligaduras. La reacción catalítica que se realiza entre los compuestos con dobles ligaduras y los metales (básicamente cobre) es del tipo



Un parámetro importante para determinar la cantidad de compuestos con dobles ligaduras que permanecen en la emulsión lubricante durante su uso en proceso es el número de iodo.

El número de iodo (ASTM 1959-85) es una medida del grado de insaturación en aceites y ácidos grasos; se expresa en términos del número de centigramos de iodo por gramo de muestra (por ciento en peso de iodo absorbido).

Después se agregan 100 ml de agua destilada para evitar la reversibilidad del proceso, y se titula la mezcla con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ preparada (Nota 3), hasta obtener un color amarillo claro. Cuando esto suceda, se agregan unos 3 ml de la solución de almidón, al 5% en peso en agua hirviendo, como indicador y se completa la titulación hasta que la solución no presente cambios en coloración cuando se le agregue nuevamente solución de almidón.

Por otro lado se titula también una solución denominada blanco, b, efectuando todos los pasos anteriores en el mismo orden, pero sin incluir el aceite.

Nota 2: Para realizar esta técnica es necesario obtener el aceite de la emulsión vía destilación azeotrópica; después de hacer algunas pruebas en la determinación del número de iodo sobre la emulsión, saturada con alcohol isopropílico, se observó que la presencia de la fase acuosa impide la halogenación de las dobles ligaduras.

El número de iodo se calcula como:

$$I = \frac{(b - a) \times 12.69 \times N}{E} \quad (4.5)$$

donde:

b = Volumen de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastado en la titulación del blanco en ml

a = Volumen de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gastado en la titulación de la muestra en ml

N = Normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ usado.

E = Peso de la muestra en gramos.

Nota 3: para llevar a cabo esta determinación del número de iodo se debe de preparar la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 0.1 N de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se disuelven 24.8 gr de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en agua y se diluye a 1 litro. Esta solución se estandariza con dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de la siguiente forma: Se pesa entre 0.16 y 0.22 gr del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que debe estar finamente dividido y secado, en un matraz de 500 ml y se disuelve en 25 ml con agua. Se agregan 5 ml de ácido clorhídrico (HCl gravedad específica 1.19), y 20 ml de solución de KI y se mezclan con agitación.

La mezcla se mantiene en reposo durante 5 minutos y pasado este tiempo, se agregan 100 ml de agua. Se titula la solución con el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ preparado, con agitación constante, hasta que el color amarillo haya desaparecido casi por completo. Se agregan 3 ml de solución indicadora de almidón (la cual se prepara con 5 gr de almidón soluble en 100 ml de agua calentando a ebullición), y se continua la titulación agregando el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lentamente hasta que la coloración azul desaparezca por completo. La normalidad, N, de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se calcula como:

$$N = \frac{A \times 20.39}{C} \quad (4.6)$$

donde:

A= gramos de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ usados.

C= ml de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ requeridos para la titulación del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Para determinar el número de iodo se requiere necesariamente obtener la muestra de aceite mediante destilación azeotrópica; como la reacción de yodación se realiza bajo condiciones selectas, es necesario que el aceite se mantenga sin agua; la fase acuosa de la emulsión interviene directamente en las determinaciones del número de iodo.

4.4.6.- Tensión superficial.

La tensión superficial en emulsiones lubricantes es un parámetro importante en la determinación del tiempo de vida media. Una emulsión tiene características lubricantes por la presencia de esteres de ácidos grasos, ácidos grasos libres y tensoactivos en general (parte de los cuales desempeñan la función de emulsificantes); sin embargo, con el paso del tiempo en proceso, ocurren diversas reacciones (principalmente por la presencia del cobre) que alteran la composición química de la fase dispersa y al perderse materiales lubricantes (entre ellos tensoactivos) hay un incremento en la tensión superficial; esta pérdida provoca un bajo recubrimiento del alambre de cobre por una capa de materiales lubricantes. Como resultado existe la posibilidad de que el cobre estirado presente rayones por la fricción con el dado y una posible obturación; de aquí la importancia de determinar este parámetro.

Para determinar la tensión superficial existen varios métodos que se basan en la propia definición de la tensión superficial, en fenómenos en superficies curvas y en fenómenos en superficies capilares. Uno de los métodos más conocidos (y fue el cual se usó para hacer las determinaciones experimentales en el laboratorio) es el del Método del Anillo (figura 5.8). En él se mide la fuerza necesaria para levantar y separar un anillo de alambre de platino-iridio colocado en la superficie del líquido. Este líquido se coloca en un objeto amplio y poco profundo, que puede ser una caja de Petri, dejando caer lentamente el anillo hasta tocar su superficie central respecto a la caja de Petri.

Después se comienza a tocar el alambre rotándolo mediante un dispositivo, que se encuentra en la parte posterior de la figura, al mismo tiempo que el contenedor del líquido se hace descender lentamente de forma tal que el brazo de torsión permanezca siempre a 90° respecto a la superficie en contacto. Esta operación se continúa hasta lograr que la tensión provocada al brazo de torsión se iguale con la necesaria para que se separen las superficies y se lee en la carátula el valor aparente (P).

Los valores aparentes obtenidos por este método están relacionados a través de un factor de corrección (f):

$$p = g \times f \quad (4.7)$$

El factor de corrección depende básicamente de las dimensiones del anillo, de la cantidad de líquido que se desprende de la superficie y de las condiciones de temperatura.

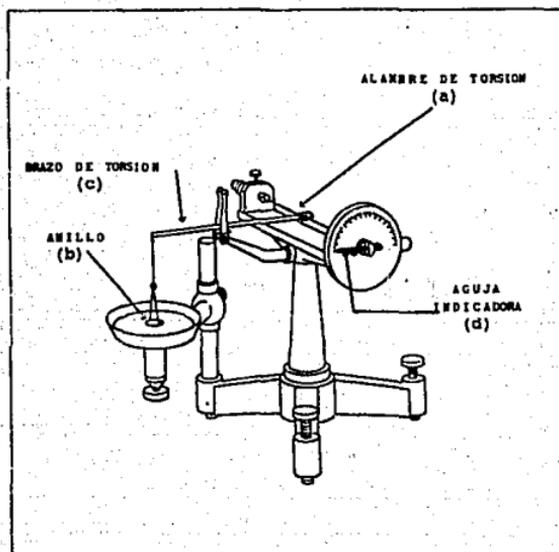


Figura 4.7. Tensiómetro de Du Nouy.

De acuerdo con Harkins y Jordan⁽¹⁵⁾, el valor obtenido puede tener una desviación hasta del 30% del valor real, por lo que es necesario corregir la lectura experimental.

Estos mismos autores indican que la forma del líquido desplazado por el anillo es función de las constantes R/v y R/r , donde v es el volumen del líquido desplazado, y por lo tanto la ecuación para la tensión superficial queda en función de estos parámetros, es decir:

$$\gamma = \left(\frac{Mg}{4\pi R} \right) f \left(\frac{R^3}{v}, \frac{R}{r} \right) = \left(\frac{Mg}{4\pi R} \right) f \quad (4.8)$$

donde M es la masa del líquido soportada por el anillo, R es el radio interno del anillo, r es el radio del alambre del anillo.

La calibración del aparato se operó en base a la Norma ASTM D 971-50⁽²⁹⁾, sin que interfiera el desnivel y las vibraciones para evitar medidas incorrectas. El anillo usado para hacer estas mediciones no debe de tener dobleces ni averías y debe encontrarse paralelo a la superficie del líquido. La calibración del tensiómetro consiste en colocar el anillo en el brazo del tensiómetro y después hacer girar el brazo (c) hasta que la aguja (d), que indica la posición del brazo, coincida con la marca de equilibrio, para tener la escala fija en cero, esto elimina el peso del anillo. Se verifica la posición adecuada colocando un cierto peso m (entre 500-1000 mg.) sobre la base del anillo y la lectura que se obtenga en el instrumento (p en dinas/cm.) debe coincidir con la obtenida mediante la siguiente expresión:

$$m = \frac{2pL}{g} \quad (4.9)$$

donde g es el valor de la aceleración de la gravedad (977.9416 cm./s² en la Cd. de México) y L es el valor de la circunferencia media del anillo que se emplea, (dato proporcionado por el fabricante). El proceso se repite hasta que se obtengan valores similares entre el calculado entre el obtenido por el equipo⁽³⁰⁾.

4.4.7.- Tamaño de partícula.

Para que una emulsión sea estable por mas tiempo es necesario que existan partículas pequeñas distribuidas uniformemente, es decir, que no haya diferencias significativas entre las partículas ya que, de acuerdo con la ecuación de Young-Laplace (ec. 2.42), se favorece un incremento en área superficial por una diferencial de presiones por la interacción de partícula grandes con pequeñas; el resultado es la coalescencia; por otro lado las partículas pequeñas favorecen la lubricidad al presentar mayor área de contacto para recubrir al alambre de cobre.

Los cambios en la curva de la distribución del tamaño de partícula con el tiempo, conducen a una distribución más difusa y la inestabilidad de la emulsión (cap. 3). En el estudio de la estabilidad de emulsiones, el cambio en la distribución del tamaño de partícula con el tiempo es un dato sumamente importante. Sin embargo, la presencia de finos de cobre suspendidos en el sistema disperso limita la posibilidad de analizar el comportamiento, por lo tanto el análisis del tamaño de partícula se hizo exclusivamente en el aceite lubricante E-1, y paralelamente se analizaron algunos aceites lubricantes comerciales (E-2, E-3, E-4, E-5).

Se han desarrollado diferentes métodos de análisis instrumental en la determinación del tamaño de partícula; dentro de estos están la observación microscópica (directa o fotográfica), las técnicas de sedimentación, mediciones de dispersión de luz y los aparatos contadores; sin embargo, algunos de estos métodos no dan realmente distribuciones como tales, sino solamente tamaño de partícula promedio. Con el desarrollo del láser, aplicado a mediciones de dispersión de luz, se han obtenido valores más precisos sin desviaciones considerables; con estos equipos de dispersión se detectan los cambios en frecuencia sobre las partículas en movimiento.⁽²⁵⁾

El equipo utilizado para medir la distribución del tamaño de partícula en aceites lubricantes originales fue el analizador de partículas COULTER COUNTER MODEL N4SD SUBMICRON PARTICLE ANALIZER (Figura 4.8). Este equipo analiza partículas en

emulsión, partículas en suspensión y moléculas en solución en un intervalo de 3-3000 nm de diámetro(0.03-3 μm .); calcula la distribución y promedio del tamaño de las partículas; cuenta con una fuente luminosa láser de 4mW de Helio-Neón.

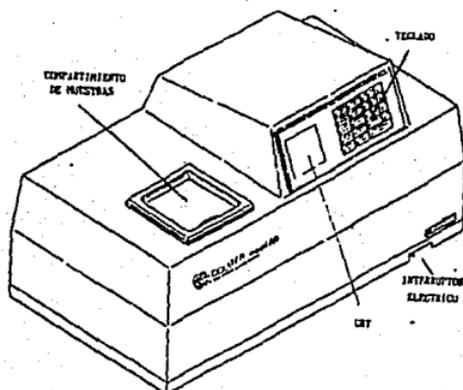


Figura 4.8 Analizador de Partículas.

Para calibrar el equipo analizador se utilizaron estándares de poliestireno de 0.1 y 0.5 μm . colocados en una celda de polietileno de 1cm^3 , con agua desionizada y filtrada a través de filtros Millipore de 0.45 y 0.22 μm .

La concentración de las muestras fue entre 1-200 mg/ml Estas se prepararon de forma directa, es decir se agregó el aceite con los emulsificantes al agua y se midió en el equipo el intervalo de aceptabilidad de concentración.

La operación del equipo puede ser manual, estimado y automático; el modo automático fue el empleado por facilidad; de acuerdo con esto se le deben indicar las condiciones de operación como temperatura, viscosidad e índice de refracción de la solución y el tiempo de total para cada corrida, entendido como el tiempo en el cual la función de correlación del equipo calcula la distribución (en nuestro caso fue de 60 seg.). Finalmente el equipo muestra en la pantalla los resultados de la distribución del tamaño de partícula para un límite de confiabilidad del 95%.⁽³⁹⁾

4.4.8.- Viscosidad de emulsiones.

Las emulsiones exhiben una resistencia a fluir mucho mayor que los gases y la mayoría de los líquidos ordinarios, y por consiguiente presentan coeficientes de viscosidad mayores. En los gases, dichos coeficientes se incrementan con la temperatura, mientras que en las emulsiones, al igual que en los líquidos, disminuye. En el caso de la presión, cuando es moderada, no hay cambio en la viscosidad de los gases mientras que las emulsiones sí se ven afectados en el aumento en la viscosidad cuando se ve incrementada la presión. En las emulsiones, la viscosidad aumenta en razón proporcional con la concentración volumétrica de la fase dispersa ϕ (cap. 3); la presencia de partículas suspendidas en la emulsión lubricante, aglomeradas con la fase dispersa, provocan un incremento en la viscosidad. Si se agrupan las partículas de la fase dispersa se produce un incremento en el área superficial por una diferencial de presiones (ec. de Young-Laplace 2.42); el resultado será un incremento en la viscosidad. Estas observaciones dan la pauta a determinar la viscosidad de las emulsiones lubricantes como un método de evaluación de los cambios en este parámetro a través del tiempo.

La mayoría de los métodos empleados para determinar la viscosidad se basa en las ecuaciones de Poiseuille o Stokes. La primera de estas ecuaciones es:

$$\eta = \frac{\pi Pr^4 t}{8LV} \quad (4.10)$$

donde V es el volumen del líquido, de viscosidad η , que fluye en el tiempo t por un tubo capilar de radio r y longitud L bajo una presión de P dinas por centímetro cuadrado.

Cuando la ecuación anterior se emplea en emulsiones no es necesario medir todas las cantidades indicadas si se conoce la viscosidad de algún líquido de referencia (agua) con seguridad.

Si medimos el tiempo de flujo de un mismo volumen de dos líquidos diferentes (emulsión y agua desionizada) por el mismo capilar, entonces de acuerdo con la ecuación de Poiseuille la relación de los coeficientes de viscosidad de los líquidos estará dada por:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\pi P_1 r^4 t_1}{8LV} \times \frac{8LV}{\pi P_2 r^4 t_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} \quad (4.11)$$

Como las presiones P_1 y P_2 son proporcionales a las densidades de los dos líquidos ρ_1 y ρ_2 , podemos escribir también

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (4.12)$$

Definiendo la viscosidad cinemática como la relación entre la viscosidad de cualquier líquido y su densidad ($\nu = \eta/\rho$) la ecuación (4.12) toma la forma:

$$\nu_1 = \frac{t_1}{t_2} \nu_2 \quad (4.13)$$

donde ν_1 es la viscosidad cinemática de la emulsión que se pretende determinar, ν_2 es la viscosidad cinemática del agua, t_1 es el tiempo que tarda la emulsión en pasar de un punto a otro del viscosímetro, y t_2 es el tiempo que el agua tarda en pasar de un punto a otro del viscosímetro. El viscosímetro, es un aparato para determinar viscosidad cinemática de líquidos en general; existen diferentes tipos de viscosímetros comerciales (como el Brookfield), sin embargo el viscosímetro de Ostwald (figura 4.8) es el aparato más sencillo y de fácil manejo, para determinar los tiempos de la ecuación (4.13).

Para las determinaciones de la viscosidad cinemática, en el viscosímetro se introduce una cantidad definida de líquido inmerso en un termostato y se le arrastra por succión al bulbo b hasta que el nivel del líquido se encuentre por encima de la marca a.

Después se permite la salida del líquido y se mide el tiempo necesario para que el líquido descienda desde a hasta b. Se limpia el viscosímetro, se agrega el líquido de referencia y se repite la misma operación. De esta manera tan sencilla se obtiene t_1 (referencia) y t_2 (prueba) y con estos valores se calcula la viscosidad del líquido sustituyendo los resultados en la ecuación (4.13).



Figura 4.9. Viscosímetro de Ostwald.

Para este trabajo se ocupó un viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske tamaño 150, para un intervalo de medición de 7 a 28 Cst, cuya constante es de 0.035.

4.4.9.- Conductividad eléctrica de emulsiones.

La estabilidad de una emulsión lubricante se ve afectada por la presencia de electrolitos (cap. 3); en el proceso de estirado se generan grandes cantidades de

electrolitos por la presencia del cobre. La coalescencia de una emulsión por la presencia excesiva de electrolitos se debe básicamente a la formación de sales insolubles del anión tensoactivo.

La conductividad es la medida de la capacidad de las soluciones para conducir la corriente eléctrica. La unidad básica de la conductancia es el siemens S (formalmente llamado mho) y es el recíproco de la resistencia (medida en ohms). Para medir la conductividad, se colocan dos celdas de conductividad en la muestra, y se aplica un potencial a través de estas y se mide la corriente. Debido a que los valores de la conductividad son afectados por la geometría de la celda, es necesario emplear la conductividad específica C . La conductividad específica, compensada por la geometría de la celda, estandariza la medida de conductividad; se calcula multiplicando la lectura de la conductancia por la constante de la celda; la constante de la celda se determina como L/A , donde L es la longitud de la columna del líquido entre los electrodos y A es el área de los electrodos; de acuerdo con esto, si una celda tiene una constante de 1cm^{-1} , la conductividad específica es la misma que la conductancia, medida en la emulsión.

La estabilidad de la emulsión se ve afectada por la presencia de electrolitos, debido a que ionizan la parte hidrófila de la molécula de los tensoactivos en la interfase líquido-líquido. La coalescencia de una emulsión por la presencia excesiva de electrolitos se debe a la formación de sales insolubles del anión tensoactivo. Por esto es necesario medir la conductividad eléctrica de la emulsiones para evitar que la concentración de electrolitos en la emulsión sobrepase las especificaciones del fabricante y provoque inestabilidad en el sistema disperso. Los electrolitos presentes en la emulsión son básicamente iones de cobre y algunos otros como sodio, potasio, etc.

En este trabajo se midió la conductividad de cada emulsión con un Analizador de soluciones (conductímetro) digital marca Cole Palmer serie 5800-05 con las siguientes características:

| Intervalo de Lectura (μmho) | Resolución | Error |
|--|------------|-------|
| 0-19.99 | 0.5% | 0.2% |
| 0-199.9 | 0.5% | 0.2% |
| 0-1999 | 0.5% | 0.2% |
| 0-19,990 | 0.5% | 0.1% |
| 0-199,900 | 0.5% | 0.1% |

Este aparato tiene una celda de conductividad, marca Cole Palmer número 1481-64 con una constante de 10 cm^{-1} . Se calibra con una solución estándar de cloruro de potasio (KCl) 0.005N, que tiene una conductividad de $71\text{S} \mu\text{mho} \pm 1$ a 25°C , posteriormente se coloca la celda para medir directamente la conductividad de cada una de las emulsiones.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

La evaluación de las propiedades físicas y químicas seleccionadas en la emulsión lubricante E-1, se realizó durante 16 semanas de acuerdo con las técnicas experimentales desarrolladas y se tomó en cuenta el momento inicial en el cual se introdujo la emulsión original al proceso (semana 0); el periodo comprendido para la evaluación fue 33 semanas, iniciando el seguimiento a partir de la semana 18. Los parámetros evaluados fueron: número ácido, número de saponificación, porcentaje de degradación, número de iodo, tensión superficial y conductividad; para los aceites originales E-1, E-2, E-3, E-4 y E-5 se determinaron los mismos parámetros además del porcentaje de insaponificables y el tamaño de partícula.

5.1.- Número de Saponificación.

La presencia de ésteres de ácidos grasos ($R-COOR$) en la emulsión lubricante favorece el proceso de lubricación. Con el número de saponificación se mide de la cantidad de ésteres que aún permanecen en la emulsión y no han sido afectados por la acción catalítica del cobre. El cobre es un metal muy reactivo con los ésteres de ácidos grasos, bajo las condiciones de operación, y provoca formación de ácidos grasos libres que, además de ser compuestos con menor capacidad de lubricación, son saponificados por el mismo metal; el resultado se traduce pérdida de capacidad lubricante y degradación del aceite original.

Los resultados experimentales obtenidos en la determinación del número de saponificación fueron los siguientes:

| Semana de trabajo | Número de saponificación |
|-------------------|--------------------------|
| 0 | 114.80 |
| 18 | 81.99 |
| 19 | 80.94 |
| 20 | 78.73 |
| 21 | 77.16 |
| 22 | 74.52 |
| 23 | 71.59 |
| 24 | 70.02 |
| 25 | 66.90 |
| 26 | 66.21 |
| 27 | 65.127 |
| 28 | 64.20 |
| 29 | 63.217 |
| 30 | 62.88 |
| 31 | 62.40 |
| 32 | 62.30 |
| 33 | 62 |

En la tabla de resultados se observa claramente que el número de saponificación decrece con el tiempo y que es un indicativo claro de la degradación de la emulsión. Al evaluar los resultados se destaca un comportamiento tipo cinética de decaimiento en primer orden (figura 5.1)

$$\frac{\delta S}{\delta t} = -kt \quad (5.1)$$

donde S es el número de saponificación.

De la integración de la ecuación (5.1), se obtiene la siguiente ecuación que describe la cinética de primer orden en función del número de saponificación:

$$\ln S = \ln S_0 - kt \quad (5.2)$$

Con los resultados experimentales obtenidos se realizó un ajuste, determinando los valores de los parámetros S_0 y k , donde $S_0=115.42$ y $k=0.020145$.

Por lo que la ecuación (5.2) se representa de la siguiente manera:

$$\ln S = \ln 115.42 - 0.020145 \cdot t \quad (5.3)$$

El valor $S_0=115.42$, obtenido por el ajuste es muy cercano al determinado experimentalmente (114.80 para la emulsión original, semana 0), lo cual indica que la ecuación reproduce bien los resultados experimentales. A partir de la regresión para decaimiento en primer orden se obtuvieron los siguientes resultados:

| Regresión Lineal ($\ln S = \ln S_0 A + k * t$) | | |
|--|----------|------------|
| Parámetro | Valor | Desv. Std. |
| $\ln S_0$ | 4,74776 | 0,02074 |
| S_0 | 115,42 | --- |
| k | -0,02014 | 0,00082 |
| R | -0,98763 | --- |
| SD | 0,02545 | --- |
| N | 17 | --- |

Con los resultados experimentales se realizó el cálculo del tiempo de vida media (τ), estimado mediante el número de saponificación. De la ecuación (5.2) y con las condiciones de tiempo de vida media $\tau = t/2$ y $S = S_0/2$,

$$\ln 1/2 = -k\tau \quad (5.4)$$

Sustituyendo el valor obtenido para $k=0.020145$ en la ecuación (5.4), resulta,

$$\tau = -0.693147 / -0.020145 = 34.4 \text{ semanas.} \quad (5.5)$$

Con estos resultados se espera que en la semana 34.4, correspondiente al periodo de vida media de la emulsión, se obtenga un número de saponificación de aproximadamente 57.4.

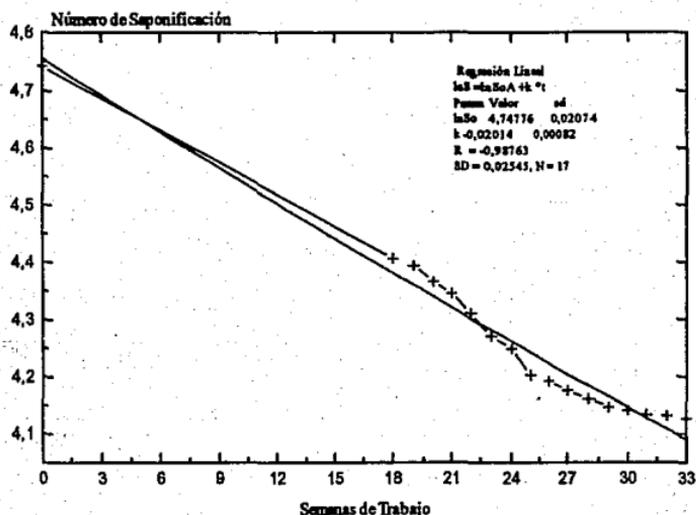


Figura 5.1. Número de Saponificación

En la figura 5.2, se muestra amplificado el decaimiento exponencial de primer orden que prevaleció en la emulsión durante el periodo de trabajo (semana 18-33). Por otro lado si se realizara el ajuste de resultados experimentales solamente con los datos posteriores a la semana 18, se obtiene un valor de número de número de saponificación inicial de 118.71, lo que representa una desviación mayor a la determinación inicial, considerando todos los resultados experimentales.

Para comprobar si el valor de 57.4 en número de saponificación se aproxima al

obtenido en una emulsión que ha llegado a su período de vida media, se determinó este parámetro en otra emulsión lubricante (que llamaremos EL-1), separada del proceso de estirado, al no funcionar adecuadamente, y se obtuvo un valor de 50.20.

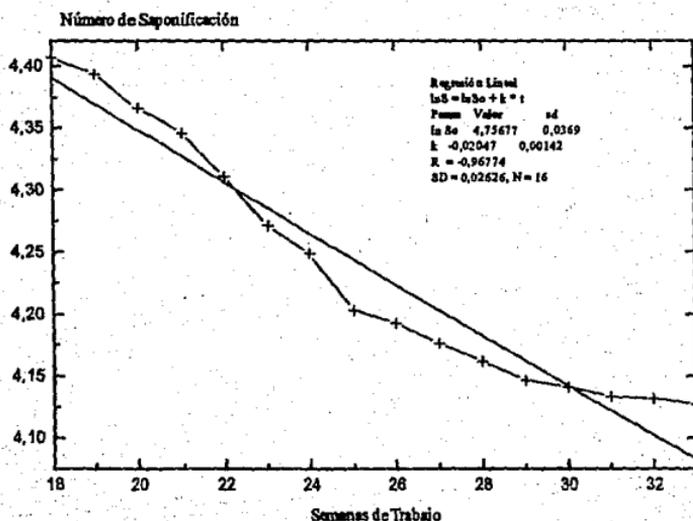


Figura 5.2. Número de Saponificación.

Uno de los parámetros más fieles, evaluado para determinar el tiempo de vida media de la emulsión lubricante, corresponde al número de saponificación.

5.2.- Número ácido.

La presencia de ácidos grasos libres en la emulsión es el resultado del fraccionamiento de los ésteres por la acción catalítica del cobre y las reacciones de oxidación a partir de los hidrocarburos, aldehídos, alcoholes, etc. (figura 5.3). La existencia de un gran número de compuestos que tienen dobles enlaces en su estructura son un centro de ataque ideal para el ion Cu^{2+} , que se traduce en el incremento de ácidos grasos libres. La forma en la cual se pueden cuantificar estos materiales es mediante el número ácido; esta técnica está dada originalmente para ésteres, ácidos grasos y sus mezclas; sin embargo se pudo extender a emulsiones.

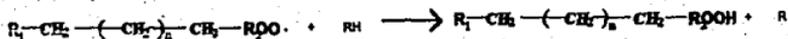
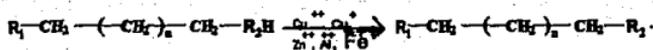


Figura 5.3 Reacción de oxidación.

Inicialmente el aceite original E-1 contiene una gran cantidad de ésteres de ácidos grasos (que tienen muy buena capacidad de lubricación) y una baja relación de ácidos grasos libres, pero cuando se emulsifica y se introduce al proceso de estirado, los ésteres se hidrolizan y reaccionan, a través del tiempo, con el metal (rompiendo fácilmente su estructura); como resultado se produce un incremento en la cantidad ácidos grasos libres que, además de tener una capacidad de lubricación inferior a la del éster original reaccionan con mayor facilidad con el cobre.

La consecuencia del proceso de reacción es un notable incremento en el número ácido (figura 5.4).

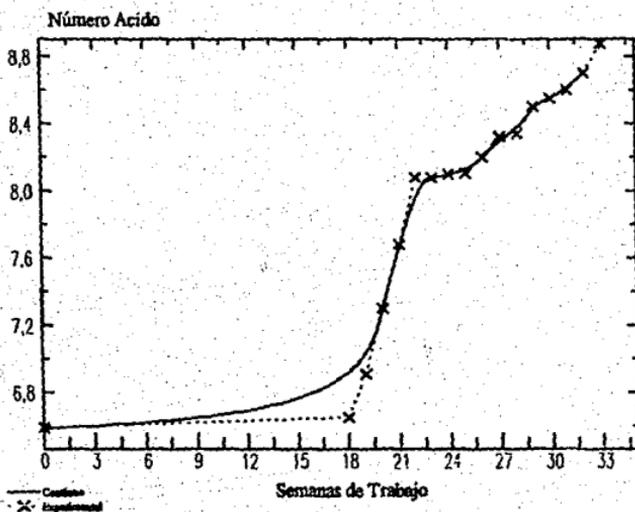


Figura 5.4 Número ácido.

La gráfica del número ácido se puede analizar dividiéndola en tres etapas; la primera corresponde al inicio del proceso de lubricación y la poca presencia de finos de

cobre en el seno de la emulsión; en esta etapa la reacción de los compuestos con el cobre es mínima y la formación de ácidos grasos es baja. En la segunda etapa (periodo comprendido entre la semana 18 y la 22), el incremento en ácidos grasos es considerable y suponemos que se debe al rompimiento de los ésteres de ácidos grasos, la oxidación de hidrocarburos, alcoholes, etc. Durante este periodo se debe esperar un notable incremento en el parámetro de degradación, debido a que los ácidos grasos libres en exceso son atacados fácilmente por el cobre.

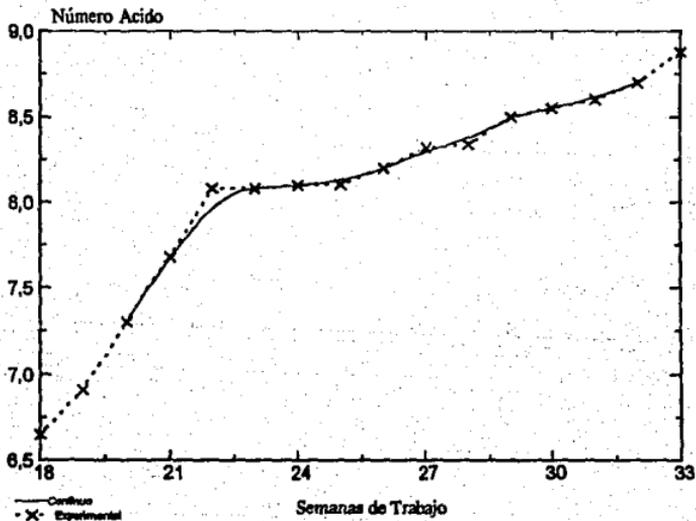


Figura 5.5. Número ácido.

En la tercera etapa (semana 22 a 33) la reacción entre los ésteres de ácidos grasos y el cobre disminuye notablemente, porque se han fraccionado la mayor parte de las moléculas orgánicas de alto peso molecular (principalmente las que tienen en su estructura dobles enlaces). Finalmente se espera que se llegue al equilibrio cuando se hayan fraccionado todas las moléculas y el ataque del cobre sobre los ácidos grasos sea mínimo; el resultado serán cambios mínimos en número ácido y degradación.

En la figura 5.5, se observa el comportamiento de las dos etapas finales, distintas entre sí. La segunda etapa representa la actividad del cobre sobre los ácidos grasos libres que se forman en gran cantidad; durante este periodo la formación de ácidos grasos y la reacción con el cobre es alta. En la tercera etapa disminuye la formación de ácidos y grasos y la reacción con el cobre; se observa una tendencia a que el parámetro se estabilice en un número ácido de aproximadamente 9.2.

La prueba de número ácido se determinó también en una emulsión lubricante EL-1 que culminó su etapa de funcionamiento en proceso. Esta emulsión presentó un número ácido de 10.48, lo cual indica que sobrepasó su tiempo de vida media y ya no es útil para el proceso de lubricación. A partir de estos resultados se ha llegado a la conclusión de que este valor numérico (9.2), es un indicativo del tiempo de vida media para una emulsión lubricante tipo E-1.

El parámetro número ácido está íntimamente relacionado con el número de saponificación y la degradación del aceite original E-1; la disminución en número de saponificación está directamente relacionado con el incremento en el número ácido y con el aumento en la degradación del aceite original.

Los resultados obtenidos de las determinaciones en número ácido se muestran en la siguiente tabla:

| Semana de trabajo | Número ácido |
|-------------------|--------------|
| 0 | 6.59 |
| 18 | 6.65 |
| 19 | 6.91 |
| 20 | 7.30 |
| 21 | 7.68 |
| 22 | 8.08 |
| 23 | 8.08 |
| 24 | 8.10 |
| 25 | 8.104 |
| 26 | 8.20 |
| 27 | 8.32 |
| 28 | 8.34 |
| 29 | 8.50 |
| 30 | 8.55 |
| 31 | 8.60 |
| 32 | 8.70 |
| 33 | 8.876 |

5.3.- Degradación de la emulsión.

El material degradado de la emulsión lubricante corresponde a la pérdida en compuestos que son fácilmente atacados por el cobre y que forman parte de la formulación del aceite original; los compuestos atacados por el cobre son básicamente ácidos grasos.

libres. De la reacción se forman las sales metálicas de ácidos grasos que son insolubles en medio acuoso, y que degradan el aceite lubricante.

La cantidad de material degradado en la emulsión lubricante se expresa en porcentaje y se mide como la relación, en peso, entre el aceite degradado (constituido básicamente por ácidos grasos libres saponificados con el cobre) y aceite original.

Este índice no es el mejor para decidir si la emulsión ha llegado a su periodo de vida media; ya que al llegar a esta etapa el porcentaje de degradación será inferior al 20% (como se muestra en la tabla de resultados), lo cual no correspondería al 50% del aceite original degradado. Sin embargo, aunque el valor es bajo, en estas condiciones las propiedades de la emulsión han variado más rápidamente que la cantidad de aceite que ha reaccionado con el cobre. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

| Semana de Trabajo | % de Degradación del aceite |
|-------------------|-----------------------------|
| 0 | 0.0 |
| 18 | 6.36 |
| 19 | 6.38 |
| 20 | 6.40 |
| 21 | 6.80 |
| 22 | 8.36 |
| 23 | 10.53 |
| 24 | 12.4 |
| 25 | 12.5 |
| 28 | 12.8 |
| 31 | 15.0 |
| 33 | 15.5 |

En las gráficas de porcentaje de degradación y número ácido se observan comportamientos similares (figura 5.4 y figura 5.6), esto demuestra que el cobre reacciona en mayor proporción con los ácidos grasos libres formados en el proceso, que con los ésteres de ácidos grasos.

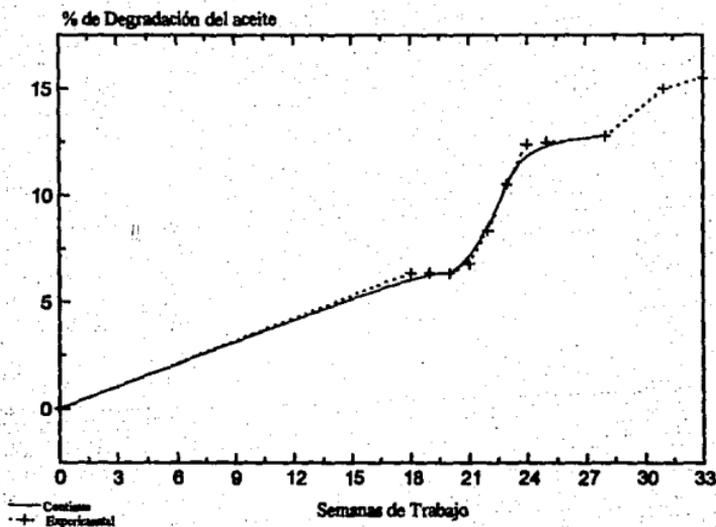


Figura 5.6. Porcentaje de degradación del aceite.

5.4.- Conductividad.

La importancia de estudiar este parámetro es cuantificar la presencia de iones metálicos en el seno de la emulsión (principalmente de Cu^{2+}), así como los electrolitos presentes en la solución acuosa; esto nos hace pensar que el aumento en conductividad está directamente relacionado con la degradación del aceite lubricante y con la formación de ácidos grasos libres.

La conductividad eléctrica de la emulsión lubricante se debe principalmente a la actividad de los iones de cobre (que con el paso del tiempo se generan en el proceso en gran cantidad, como finos de cobre).

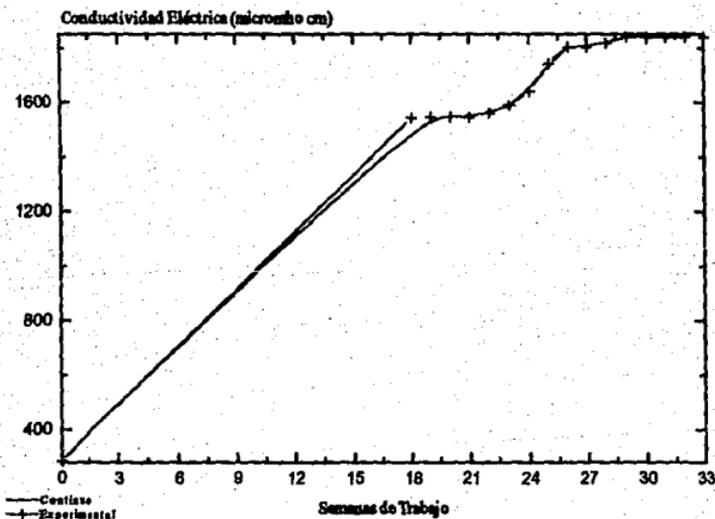


Figura 5.7. Conductividad.

al principio, cuando la emulsión es nueva, la conductividad es baja (figura 5.7), y se debe esencialmente a la disociación de los tensoactivos iónicos en el agua y a la presencia de algunos iones metálicos que son parte de la formulación del aceite. Cuando la emulsión se introduce al proceso, se mantiene en un intervalo de pH, entre 8 y 9 (al agregar una base o ácido según se requiera); esto provoca más electrólitos que, junto con la formación de finos de cobre, promueven un notable incremento en la conductividad al grado que se puede provocar la inestabilidad de la emulsión con la separación total de las fases o la coalescencia.

Como se puede observar en la figura 5.8 el comportamiento de la emulsión respecto a la formación de iones de cobre es alta, se observa que el incremento en la conductividad es acelerado hasta llegar a lo que consideramos el tiempo de vida media (34.4 semanas) cuando se mantiene estable.

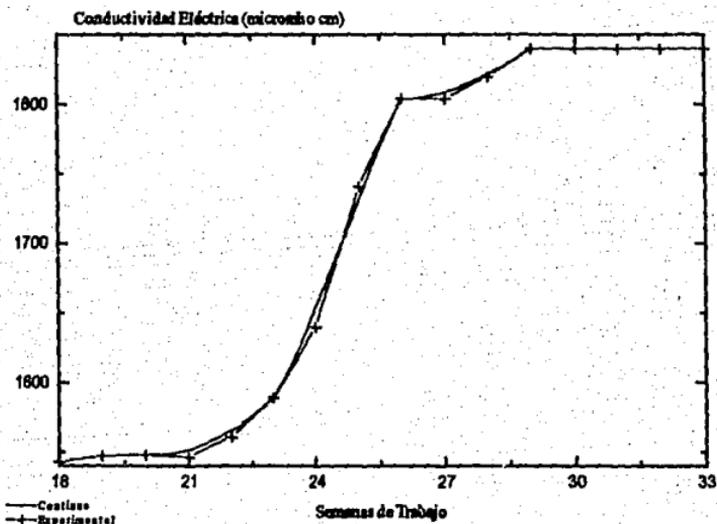


Figura 5.8. Conductividad Eléctrica.

Los resultados experimentales obtenidos de la conductividad eléctrica reflejan el comportamiento mantenido en este sistema a lo largo del proceso:

| Semana de trabajo | Conductividad (micromho cm) | Conductividad específica (micromho) |
|--------------------------|--|--|
| 0 | 286 | 2860 |
| 18 | 1543 | 15430 |
| 19 | 1547 | 15470 |
| 20 | 1548 | 15480 |
| 21 | 1546 | 15460 |
| 22 | 1561 | 15610 |
| 23 | 1589 | 15890 |
| 24 | 1640 | 16400 |
| 25 | 1741 | 17410 |
| 26 | 1844 | 18440 |
| 27 | 1830 | 18300 |
| 28 | 1840 | 18400 |
| 29 | 1844 | 18440 |
| 30 | 1840 | 18400 |
| 31 | 1844 | 18440 |
| 32 | 1835 | 18350 |
| 33 | 1844 | 1844 |
| 34.4 | 1900 | 19000 |

5.5.- Tensión superficial.

Un parámetro importante para determinar el tiempo de vida media de la emulsión lubricante es la tensión superficial γ . En la emulsión lubricante, la disminución en la tensión superficial evita el contacto sólido-sólido (alambre de cobre-dado de estirado), manteniendo entre ambas superficies una capa de aceite lubricante-tensoactivo-agua, que evita el contacto áspero entre los metales, con la disminución en el coeficiente de fricción. Sin embargo, la tensión superficial se ve afectada por la temperatura, la presencia de electrolitos y otros.

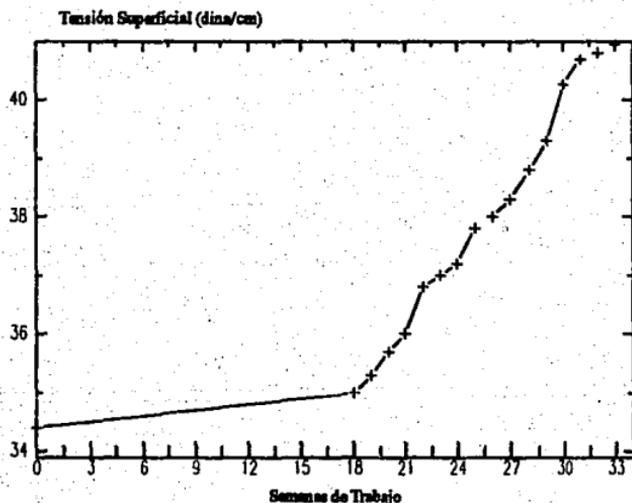


Figura 5.9. Tensión Superficial.

Durante el proceso de estirado del alambre de cobre, la emulsión se expone a temperaturas en el intervalo de 35 a 40°C; la producción de finos de cobre reaccionan con el

aceite lubricante y con los tensoactivos, lo cual provoca un aumento en la tensión superficial. Desde el punto de vista termodinámico, en una emulsión, las moléculas de ambas fases tienden a agruparse entre sí para formar áreas superficiales menores.

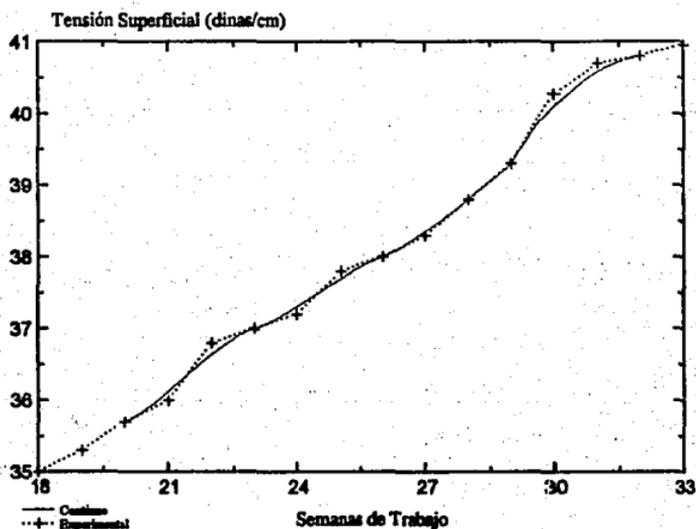


Figura 5.10. Tensión Superficial.

La emulsión lubricante inicialmente tiene una tensión superficial baja (34.4 dinas/cm.), sin embargo con el paso del tiempo se suscitan una serie de reacciones con el cobre que, entre otras cosas, provocan el fraccionamiento de las moléculas tensoactivas y, como resultado, un incremento en la tensión superficial. Por otro lado la figura 5.10 muestra el comportamiento observado en la tensión superficial durante el periodo de evaluación, como se puede ver la tendencia de la tensión superficial es a ascender hacia un valor de

estabilidad de aproximadamente 42.0 dinas/cm que está muy lejano del valor original (34.4 dinas/cm.

Los resultados obtenidos de la determinación de la tensión superficial son:

| Semana de trabajo | Tensión superficial (dina/cm.) | Factor de corrección (Harkins y Jordan) ²⁰ | Tensión superficial corregida (dina/cm.) |
|-------------------|--------------------------------|---|--|
| 0 | 34.4 | 0.890 | 30.616 |
| 18 | 35.0 | 0.890 | 31.15 |
| 19 | 35.3 | 0.890 | 31.417 |
| 20 | 35.7 | 0.890 | 31.773 |
| 21 | 36.0 | 0.890 | 32.04 |
| 22 | 36.8 | 0.893 | 32.862 |
| 23 | 37.0 | 0.893 | 33.041 |
| 24 | 37.2 | 0.893 | 33.219 |
| 25 | 37.8 | 0.893 | 33.755 |
| 26 | 38.0 | 0.893 | 33.934 |
| 27 | 38.3 | 0.896 | 34.202 |
| 28 | 38.8 | 0.896 | 34.765 |
| 29 | 39.3 | 0.896 | 35.213 |
| 30 | 40.275 | 0.896 | 36.086 |
| 31 | 40.7 | 0.900 | 36.63 |
| 32 | 40.8 | 0.900 | 36.72 |
| 33 | 40.95 | 0.900 | 36.885 |

El factor de corrección de Harkins y Jordan⁽⁵⁾, como se indica en el capítulo 4, rectifica las desviaciones en la medición de la tensión superficial, cuando se usa el método del anillo. Para encontrar este factor de corrección se deben conocer los parámetros R/r , R^3/v , $L=2\pi R$ de acuerdo con la ecuación (4.8), R/r y L son las dimensiones físicas del anillo y están dadas por el fabricante; los valores obtenidos directamente del anillo son $R/r=53.8384846$ y $L=2\pi R=6.01$ cm, por otro lado el valor de la fuerza de gravedad en la Cd. de México es $g=977.94$ cm/s² y la densidad de las emulsiones se consideran iguales a la densidad del agua $\delta=1.00$ g/cm³. La mecánica del cálculo es la siguiente:

Para la emulsión evaluada en la semana 18, el valor de la tensión superficial aparente (o pull, P) es 35.0 dinas/cm, el cálculo del factor de corrección es:

| γ aparente (dinas/cm) | F | F/g | R^3 | R^3/v | Factor de corrección | γ (dinas/cm) |
|---------------------------------|---------|--------|---------|---------|-------------------------|------------------------|
| 35.0 | 413.488 | 0.4228 | 0.87515 | 2.0343 | 0.890 | 30.616 |

donde:

$$F = P \times 2 \times 2 \pi R = P \times 2 \times L \quad (5.6)$$

Con los datos de R^3/v y R/r se recurre a las gráficas de Harkins y Jordan⁽⁵⁾, para obtener el factor de corrección. Este factor se multiplica por la tensión superficial aparente P y se obtiene la tensión superficial real. Con esta mecánica se hicieron los cálculos para los valores aparentes restantes, determinados experimentalmente.

5.6.- Número de Iodo.

Como se ha mencionado (capítulo 4), la presencia de dobles ligaduras en un aceite lubricante es un indicativo de la cantidad de compuestos que favorecen la lubricidad y el estado líquido del aceite de la emulsión. Un parámetro importante en la determinación de la presencia de dobles ligaduras es el número de iodo.

La gráfica del número de iodo (figura 5.11) presenta un comportamiento que no se explica por sí solo si se considera la disminución de compuestos con dobles ligaduras; la discusión del comportamiento demostrado en el periodo de evaluación para número de iodo se analiza en el siguiente capítulo.

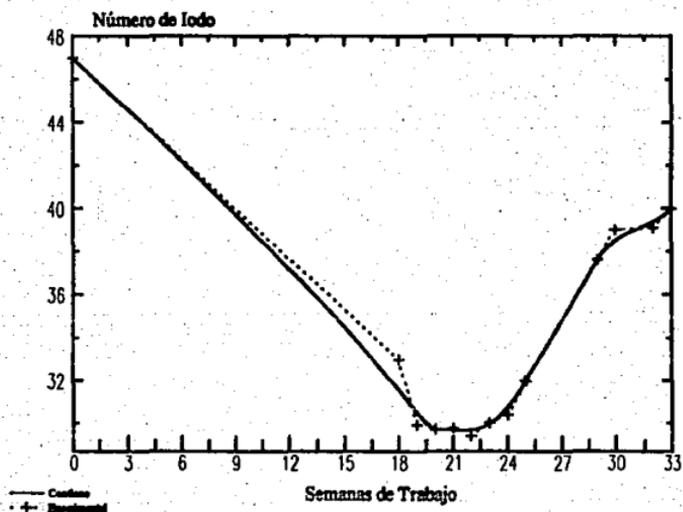


Figura 5.11. Número de iodo.

En la gráfica siguiente (figura 5.12), el comportamiento observado, se cree que se pueda explicar como una función de la pérdida en compuestos con dobles ligaduras, del

aceite lubricante, hasta la semana 19; después de esta fecha se considera la presencia de una serie de reacciones de descomposición que podrían dar como resultado el fraccionamiento de compuestos de alto peso molecular.

La norma para determinar el número de iodo (ASTM 1959-85) se basa en la reacción estequiométrica de halogenación de compuestos insaturados; a partir de esta reacción se obtiene la ecuación (4.5), que en términos generales corresponde a la expresión:

$$I = \frac{PM(I)}{PM(Ins)} \quad (5.7)$$

donde I , es el número de iodo, $PM(I)$ es el peso molecular del iodo, $PM(Ins)$ es el peso molecular del compuesto insaturado.

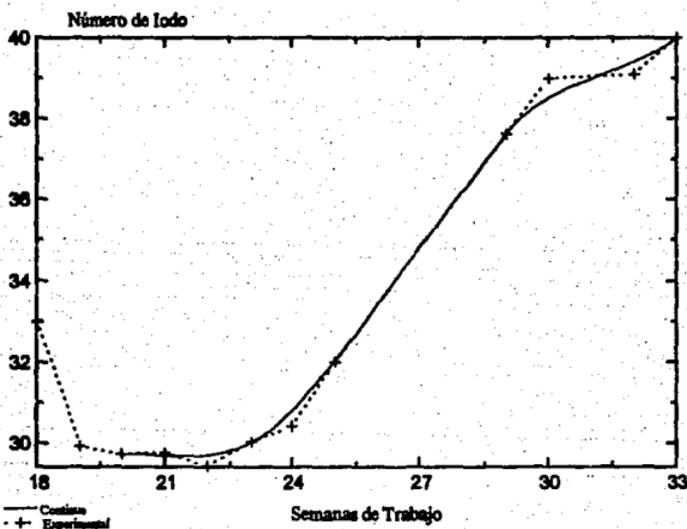


Figura 5.12. Número de Iodo.

En la ecuación (5.7) se observa que el número de iodo mantiene una relación inversamente proporcional al peso molecular de los compuestos insaturados; esto puede ser una explicación al comportamiento variable que se aprecia en la emulsión lubricante después de la semana 19.

Los valores experimentales obtenidos del número de iodo son los siguientes:

| Semana de trabajo | Número de iodo |
|----------------------|-------------------|
| 0 | 46.985 |
| 18 | 32.997 |
| 19 | 29.94 |
| 20 | 29.73 |
| 21 | 29.76 |
| 22 | 29.43 |
| 23 | 30.03 |
| 24 | 30.41 |
| 25 | 32.0 |
| 29 | 37.631 |
| 30 | 38.99 |
| 31 | 38.99 |
| 32 | 39.03 |
| 33 | 40 |

5.7.- Viscosidad

La viscosidad es un parámetro que afecta directamente el rendimiento de la emulsión lubricante. Con el empleo de la emulsión en el proceso, el principal factor que provoca incremento en la viscosidad es la inhomogeneidad de la distribución del tamaño de partícula, como parte de la formulación original del aceite lubricante; si el tamaño de las partículas no es uniforme, existe una diferencial de presiones que, de acuerdo con la ecuación de Young Laplace (2.42), se produce aglomeración y el sistema disperso tienden a coalescer con el incremento en la concentración volumétrica de la fase dispersa; finalmente se llega al equilibrio con una menor área superficial. Como resultado se observan diferencias notables entre la emulsión original y el periodo de vida media (figura 5.13).

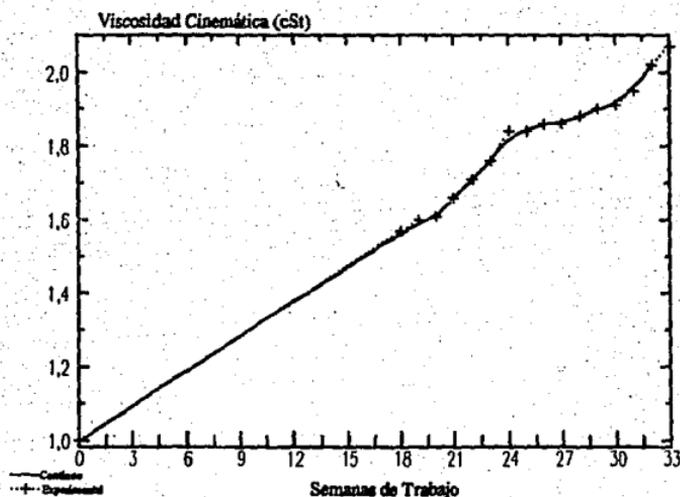


Figura 5.13. Viscosidad cinemática.

Sin embargo en la gráfica siguiente (figura 5.14), se observa que la concentración volumétrica de la fase dispersa se incrementa notablemente y la ecuación de Yong Laplace es valida para demostrar los cambios en viscosidad.

Cuando una emulsión lubricante tipo E-1 sobrepasa el valor de viscosidad 2.0 cSt. (a una concentración de la fase dispersa constante de 10%), es un indicativo de la proximidad al periodo de vida media; este resultado se ha podido comprobar en emulsiones lubricantes que han terminado su periodo de vida, como en la emulsión EL-1 que presenta un valor en viscosidad cinemática superior a 2.5 cSt.

En la gráfica (figura 5.14) se puede observar que la emulsión lubricante llegará a su tiempo de vida media con un valor en viscosidad de aproximadamente 2.2 cSt.

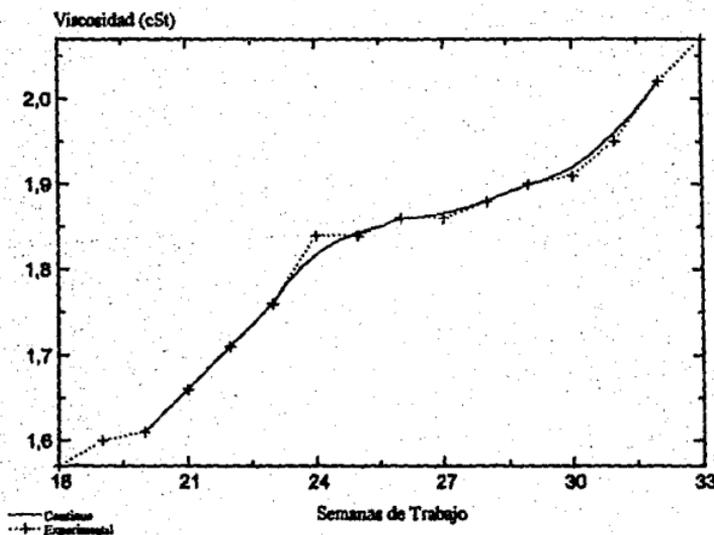


Figura 5.14. Viscosidad cinemática.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

| Semana de trabajo | Viscosidad cinemática (cSt) |
|-------------------|--------------------------------|
| 0 | 1.0 |
| 18 | 1.57 |
| 19 | 1.60 |
| 20 | 1.61 |
| 21 | 1.66 |
| 22 | 1.71 |
| 23 | 1.76 |
| 24 | 1.84 |
| 25 | 1.84 |
| 26 | 1.86 |
| 27 | 1.86 |
| 28 | 1.88 |
| 29 | 1.90 |
| 30 | 1.91 |
| 31 | 1.95 |
| 32 | 2.02 |
| 33 | 2.07 |

5.8.- Determinaciones en Aceites Originales.

De acuerdo con los resultados obtenidos y los criterios establecidos en cada una de las propiedades evaluadas en la emulsión lubricante, se hicieron las determinaciones experimentales en los aceites originales E-1, E-2, E-3, E-4, E-5.

Los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización en los aceites lubricantes originales son los siguientes:

| Propiedad evaluada | Aceite E-1 | Aceite E-2 | Aceite E-3 | Aceite E-4 | Aceite E-5 |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Número ácido | 6.59 | 5.68 | 6.86 | 3.322 | 29.17 |
| Número de saponificación | 114.8 | 123.84 | 28.91 | 93.95 | 38.80 |
| Número de yodo | 46.985 | 45.28 | 15.164 | 38.71 | 19.24 |
| Tensión sup. 10% (dinas/cm) | 34.4 | 33.3 | 34.3 | 35.1 | 35.30 |
| Tamaño de partícula (nm) | 356 | 159 | >3000 | 113 | 195 |
| % de Insaponificables | 3.47 | 5.37 | 53.43 | 2.55 | 87.7 |

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1.- Comparación de resultados.

En la emulsión lubricante estudiada se observaron diversos cambios en sus propiedades físicas y químicas que se explican en función de la pérdida de las propiedades del aceite original por la acción catalítica del cobre sobre los ácidos grasos libres, los ésteres, la formación de peróxidos y sus derivados, el fraccionamiento de compuestos con dobles ligaduras y la presencia de bacterias en la emulsión. Dentro de los resultados obtenidos es necesario analizar las relaciones de número de yodo y número ácido (Figura 6.1). Tanto en la gráfica de número de yodo como la de número ácido, se pueden observar tres etapas; en la primera etapa (para número de yodo), existen dobles ligaduras en algunos compuestos que le dan las características lubricantes a la emulsión y que son parte de la formulación del aceite original; con el paso del tiempo (etapa II) se promueven reacciones de pérdida de dobles ligaduras, por la presencia del cobre, y se forman estructuras sustituidas por peróxidos y sus derivados (figura 6.2). Posteriormente (etapa III) los compuestos se fragmentan en estructuras con características distintas y pesos moleculares diferentes; el incremento observado en número de yodo para esta etapa, se debe a la relación inversa con el peso molecular de los compuestos en el aceite lubricante (etc. 4.5). El valor de yodo obtenido en la etapa I (calculado sobre el peso total de la molécula inicial), disminuye a través del tiempo, mientras que en la etapa III se incrementa, por la relación inversa entre el número de yodo con el peso molecular de los compuestos con dobles ligaduras.

Estas observaciones se analizan con la gráfica de número ácido (figura 6.1); en esta gráfica se observan también 3 regiones que están directamente relacionadas con la formación de ácidos grasos libres y se aprecia el incremento en el mismo periodo en el cual se rompen las estructuras de las moléculas con dobles enlaces.

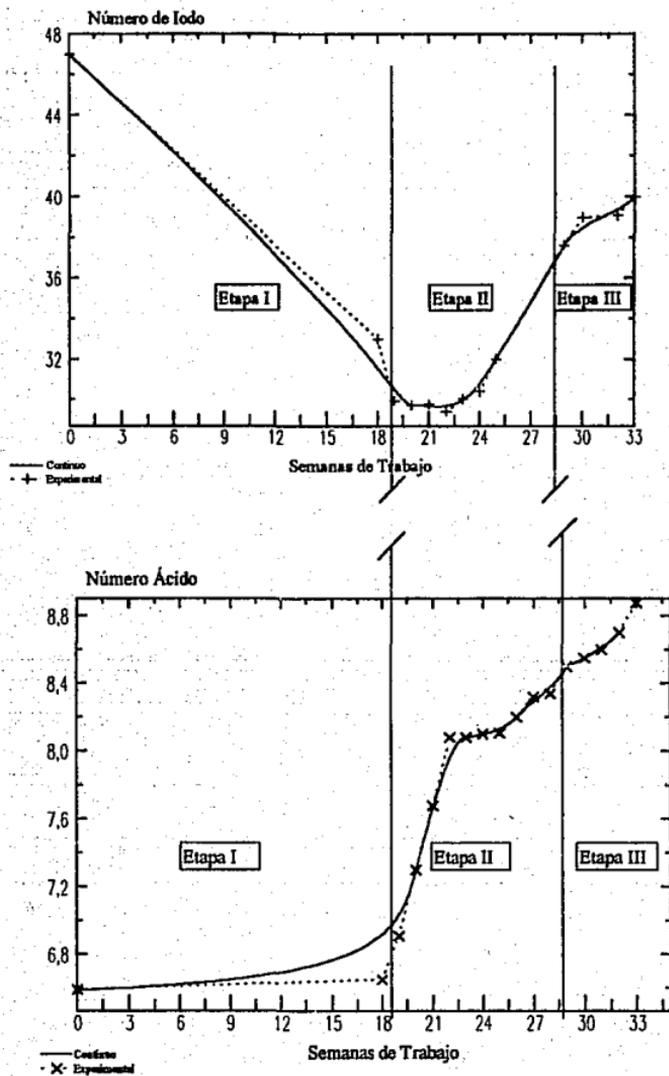


Figura 6.2. Comparación número de iodo v.s. número ácido.

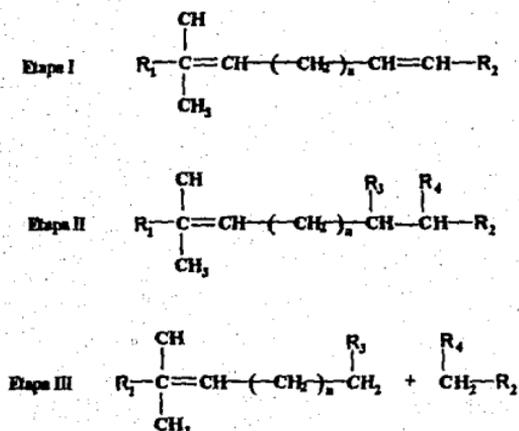


Figura 6.2 Reacciones de rompimiento de dobles ligaduras.

De acuerdo con estos resultados, esperaríamos encontrar que la relación número de iodo/número ácido presente tres etapas, similares a las que se observan en la gráfica de número de iodo; estas etapas comprenderían el periodo inicial, en donde la relación de iodo/ácido sea mayor por la existencia considerable de compuestos con dobles ligaduras en mayor proporción que los ácidos grasos libres, como parte de la formulación original. La relación disminuye con el tiempo por la pérdida de dobles ligaduras (etapa II) y formación de ácidos grasos libres; finalmente se observa la tendencia al equilibrio cuando se fraccionan todas las moléculas con más de una ligadura.

Los resultados de la relación número de iodo/número ácido se muestran en la siguiente tabla:

| Etapa | Número ácido | Número de iodo | $\frac{\text{Núm. Iodo}}{\text{Núm. Ácido}}$ |
|-------|--------------|----------------|--|
| I | 6,59 | 46,985 | 7,12974 |
| I | 6,65 | 32,997 | 4,96195 |
| I | 6,91 | 29,94 | 4,33285 |
| I | 7,3 | 29,73 | 4,0726 |
| I | 7,68 | 29,76 | 3,875 |
| II | 8,08 | 29,43 | 3,64233 |
| II | 8,08 | 30,03 | 3,71658 |
| II | 8,1 | 30,41 | 3,75432 |
| II | 8,104 | 32 | 3,94867 |
| III | 8,34 | 37,631 | 4,51211 |
| III | 8,6 | 38,99 | 4,53372 |
| III | 8,7 | 39,093 | 4,49345 |
| III | 8,876 | 40 | 4,50653 |

Sin embargo, es de esperarse que si existe un incremento en ácidos grasos; se observará un incremento en la conductividad eléctrica de la emulsión; este incremento se debe observar en una magnitud inversa a la que presenta la relación número de iodo/ número ácido, por el continuo fraccionamiento de las moléculas de alto peso molecular; al comparar la gráfica de la relación núm. de iodo/núm. de ácido, contra la gráfica de conductividad se observa la siguiente gráfica (figura 6.3)

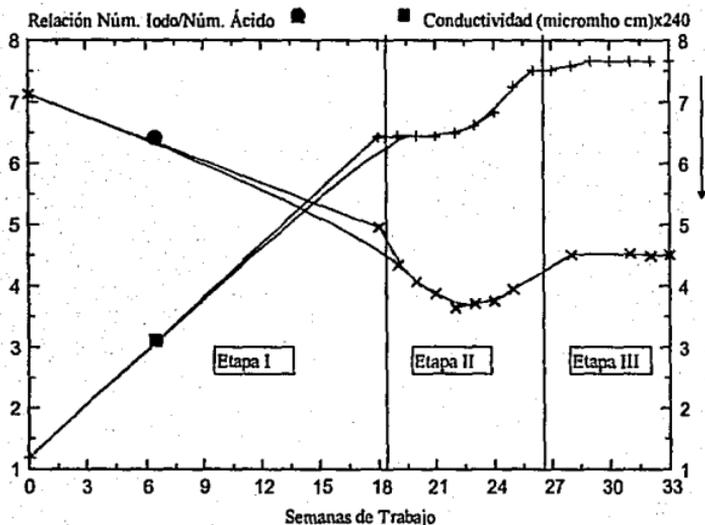


Figura 6.3. Comparación conductividad v.s Relación núm. iodo/núm. ácido.

En la gráfica se aprecian tres etapas con características opuestas y, al comparar las curvas de conductividad y la relación número de iodo/número ácido, se observa que la relación entre estas gráficas se debe principalmente al fraccionamiento de moléculas con dobles enlaces por la acción catalítica del cobre, la acción bacteriológica, la formación de peróxidos y sus derivados; por otro lado la presencia de finos de cobre, partículas de cobre y electrolitos en el seno de la emulsión se aprecia un incremento en la conductividad.

Los resultados comparativos de las gráficas se muestran en la tabla siguiente:

| Etapa | Número ácido | Número de iodo | $\frac{\text{Núm. Iodo}}{\text{Núm. Ácido}}$ | Conductividad (micromho/cm) |
|-------|--------------|----------------|--|-----------------------------|
| I | 6,59 | 46,985 | 7,12974 | 286 |
| I | 6,65 | 32,997 | 4,96195 | 1543 |
| I | 6,91 | 29,94 | 4,33285 | 1547 |
| I | 7,3 | 29,73 | 4,0726 | 1548 |
| I | 7,68 | 29,76 | 3,875 | 1546 |
| II | 8,08 | 29,43 | 3,64233 | 1561 |
| II | 8,08 | 30,03 | 3,71658 | 1589 |
| II | 8,1 | 30,41 | 3,75432 | 1640 |
| II | 8,104 | 32 | 3,94867 | 1741 |
| III | 8,34 | 37,631 | 4,51211 | 1840 |
| III | 8,6 | 38,99 | 4,53372 | 1844 |
| III | 8,7 | 39,093 | 4,49345 | 1835 |
| III | 8,876 | 40 | 4,50653 | 1844 |

De acuerdo con estos resultados se puede observar que el comportamiento de las propiedades físicas y químicas caracterizadas en la emulsión lubricante, durante el desarrollo de este trabajo, mantienen una interrelación que describe la capacidad del sistema disperso por alargar su periodo de vida media.

Por otro lado existen parámetros importantes que están relacionados con el tiempo de vida media (tensión superficial y viscosidad), el comportamiento de estos dos parámetros nos indican por un lado la eficiencia del proceso de lubricación, y la fluidez de la emulsión en los sistemas de estirado.

Sin embargo todos los fenómenos aquí considerados son una hipótesis para explicar los cambios que ocurren en la emulsión lubricante a través del tiempo; esta hipótesis se

desarrollada no cuenta con los elementos suficientes para determinar los factores específicos que provocan la pérdida de compuestos con doble ligadura por la acción del cobre y por la presencia de bacterias, entre otros.

6.2.- Tiempo de vida media.

El tiempo de vida media corresponde a la etapa en la cual las propiedades de la emulsión lubricante han decaído en un 50%; los indicadores evaluados en el presente trabajo han permitido medir indirectamente el grado de desgaste de la emulsión en proceso a través del tiempo.

De acuerdo con el criterio de evaluación del tiempo de vida (en base al número de saponificación), los valores numéricos esperados, que permitan establecer el periodo de vida media para cada uno de los indicadores evaluados, se presentan en la siguiente tabla.

| Indicador | Valor inicial | Semana 33 | Tiempo de vida media (Semana 34.4) |
|--------------------------|---------------|-----------|---------------------------------------|
| Número ácido | 6.59 | 8.876 | 9.1 |
| Número de Saponificación | 114.8 | 62 | 57.4 |
| Número de Iodo | 46.985 | 40 | 42 |
| Tensión Superficial | 34.4 | 37.8 | 39 |
| Viscosidad Cinemática | 1.0 | 2.07 | 2.2 |
| Conductividad Eléctrica | 286 | 1900 | >2000 |
| % de Degradación | 0 | 15.5 | 20 |
| Insaponificables | 3.47 | --- | --- |
| Tamaño de Partícula | 356 | --- | --- |

Los diferentes valores obtenidos de la extrapolación al periodo de vida media, se han observado en emulsiones lubricantes tipo E-1, que han sido retiradas del proceso de estirado; esto comprueba que en emulsiones tipo E-1 los valores que describen su periodo de vida media son válidos y no se pueden extrapolar a otro tipo de sistemas dispersos.

6.3.- Resultados en aceites lubricantes originales.

En los resultados obtenidos de la evaluación del aceite lubricante original E-1, se puede apreciar que el comportamiento que mantendrá el aceite emulsificado a través del tiempo está directamente relacionado con las características iniciales que son parte de su formulación.

A partir de esta observación y de acuerdo con los criterios de evaluación del tiempo de vida media, se puede afirmar que una emulsión adecuada en proceso, con un período de vida media alcanzado en mayor tiempo de trabajo, debe tener las siguientes características iniciales: número ácido bajo, número de saponificación alto, número de iodo alto, tensión superficial baja, tamaño de partícula bajo y biodegradabilidad.

En la tabla resultados para aceites originales, los cuadros resaltados muestran los valores más bajos y más altos obtenidos para cada prueba en diferentes aceites lubricantes originales. A partir de los criterios de evaluación de los parámetros seleccionados, la emulsión con las características ideales para el proceso de estirado debe tener los valores que se encuentran bordeados por doble línea, mientras que los valores que afectan el rendimiento de la emulsión en proceso se encuentran sombreados por una línea negra.

Como se puede apreciar en la tabla de resultados, existen al menos dos aceites lubricantes originales (E-2 y E-4) que presentan mejores características que el aceite lubricante E-1; sin embargo las propiedades iniciales de los aceites lubricantes no definen su

periodo de vida media en el proceso de lubricación; solo mediante un seguimiento en los cambios de las propiedades físicas y químicas de cada aceite lubricante emulsificado, es posible establecer estos criterios de evaluación. El seguimiento de las propiedades seleccionadas se debe realizar a partir del momento en el cual se introduce la emulsión al proceso de estrado y, mediante un seguimiento constante, se pueden obtener parámetros que definan su vida media.

| Tabla de resultados para aceites lubricantes originales. | | | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| Propiedad Evaluada | Aceite E-1 | Aceite E-2 | Aceite E-3 | Aceite E-4 | Aceite E-5 |
| Número de Ácido | 6.59 | 5.68 | 6.86 | 3.322 | 29.17 |
| Número de Saponificación | 114.8 | 123.84 | 28.91 | 93.95 | 38.80 |
| Número de Iodo | 46.00 | 45.28 | 15.164 | 38.71 | 19.24 |
| Tensión Sup. 10% (dinas/cm) | 34.4 | 33.3 | 34.3 | 35.1 | 35.30 |
| Tamaño de Partícula (nm) | 356 | 159 | >3000 | 113 | 195 |
| % de Insaponificables | 3.47 | 5.37 | 53.43 | 2.55 | 87.7 |

CONCLUSIONES

Los indicadores seleccionados a nivel hipótesis, cumplieron las funciones esperadas, en el sentido de mostrar variaciones temporales con respecto al tiempo de vida de la emulsión bajo estudio; tales indicadores fueron: número ácido, número de saponificación, número de iodo, tensión superficial, conductividad eléctrica y viscosidad.

Este trabajo aportó además, un nuevo indicador del proceso de desgaste, de fácil manejo y operación, basado en el comportamiento del sistema ternario agua-hexano-alcohol isopropílico.

El número de saponificación resultó ser el indicador más fiel del proceso de degradación. Este indicador, responde a una cinética de decaimiento de primer orden y de esta representación se evaluó el tiempo de vida media de la emulsión; con este tiempo, se determinó el valor límite propuesto para los demás indicadores.

El comportamiento del número de iodo, número ácido y conductividad eléctrica, ponen de manifiesto no solo los procesos de reacciones químicas de hidrólisis y de formación de peróxidos, sino también las reacciones de fraccionamiento y producción de moléculas con pesos moleculares inferiores.

Los valores límite, calculados en este trabajo, para la emulsión bajo estudio son: Número de Ácido (9.1), Número de Saponificación (57.4), Número de Iodo (42), % de Degradación (20%), Tensión Superficial (39 dinas/cm), Conductividad Eléctrica (aprox. 2000 micromho cm), Viscosidad Cinemática (2.2 cSt).

BIBLIOGRAFÍA

OBRAS GENERALES CONSULTADAS.

- [1] Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, Publishers Inc., 3a edición, Nueva York (1976).
- [2] Maron, H. S. y Prutton, C.F. *Principles of Physical Chemistry*, Mc Millan Co., 4a. edición (1966).
- [3] Osipow, L. L. *Surface Chemical, Theory and Industrial Applications*, Huntington Publishers Inc., Nueva York (1972).
- [4] Becher, P. *Emulsions Theory and Practice*, Reinhold Publishing, Nueva York (1957).
- [5] Toral, M.T. *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*, Ediciones Urmo, España (1973).
- [6] Shinoda, K. y Friberg, S. *Emulsions and Solubilization*, John Wiley and Sons, USA (1976).

CITAS BIBLIOGRAFICAS.

- [7] *Standard Test Method for Acid Value of Fatty Acids and Polymerized Fatty Acids.*
ASTM D 1980-87.

- [8] *Standard Test Method for Saponification Value of Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids. ASTM D 1962-85.*
- [9] *Standard Test Method for Iodine Value of Drying Oils and Fatty Acids. ASTM 1959-85.*
- [10] *Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematics Viscometers. ASTM D 446-85a.*
- [11] *Standard Test Method for Unsaponifiable Matter in Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids. ASTM D 1965-87.*
- [12] **Gracia Fadrique J.** *Cinética de Adsorción Superficial (Sistema Solución Acuosa de n-decanol-aire saturado)*, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, U.N.A.M. (1979).
- [13] **Stockham, J. D. and Fochtman, E. G.** *Particle Size Analysis*, Ann Arbor Science, 2a edición, USA (1978).
- [14] **Sánchez C. S.** *Curva de Existencia Líquido-Líquido y Propiedades Superficiales*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M (1993).
- [15] **Harkins, D.W. and Jordan F.H.** *Journal of the American Chemical Society*, 52, 1751-1782, (1930).
- [16] *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Ternary and Multicomponent Systems*, vol. 2, parte 2, Editado por Stephen H. y Stephen T., Pergamon Press, Oxford Inglaterra, pág. 566, (1964).
- [17] **Aguila, J., Molnar R. y Trejo A.** *Viscosidad de Mezclas Líquidas Binarias: Sulfolano con alcanolamina*, VIII Coloquio Anual de Termodinámica, Departamento de Química-CINVESTAV, México D.F., (3 de Septiembre de 1993).
- [18] *El Sistema HLB, Una Guía para Ahorrar Tiempo en la Selección de Emulsificantes*, ICI Americas Inc. (1980).
- [19] *The Coulter Model N-4, Manual de Operación*, versión 8, Coulter Co. (1984).

- [20] Shaw, D. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, p. 127, 2a edición, Butterworths (1978).
- [21] ICI Specialty Chemicals, *Analytical Methods*, 50-4E.
- [22] Solomons, T.W.G. *Química Orgánica*, Limusa Noriega Editores, México (1990).
- [23] Glossop, K. *Wire Journal International*, págs. 42-56, (mayo 1990).
- [24] Geiger, G. H. *Wire Journal International*, págs. 60-64, (mayo 1990).
- [25] Atkins, P.W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, pp. 730, (1983)
- [26] *Refractómetro de Inmersión*, Manual de Operación, Carl Zeiss.
- [27] Shoemaker D. P. y Garland C. W. *Experiments in Physical Chemistry*, Mc. Graw Hill USA, pág. 425-429, (1962).
- [28] *ibid*, pág. 1196-1198.
- [29] *Standard Test Method for Interfacial Tension of oil against water by Ring Method*. ASTM D 971-50.
- [30] Morrison, R. T. y Boyd R. N. *Organic Chemistry*, Allen and Bacon Inc., Boston Massachusetts (1973).
- [31] *Handbook of Chemistry and Physics*, Lide D. R. Editor en jefe, 72ª edición (1991-1992), C.R.C. Press Inc., USA Sección 6, págs. 121-140, (1991).