



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE UNA GOTTA CON DEFORMACIONES GENERADAS
EN UN MOLINO DE DOS RODILLOS.
SU RELEVANCIA PARA EL ESTUDIO DE LA REOLOGÍA DE EMULSIONES EN FLUJOS FUERTES.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

JOANA ROJAS GALLARDO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. OCTAVIO MANERO BRITO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

DR. MARCO ANTONIO REYES HUESCA
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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: Dr. Fermín Viniegra Heberlein

Primer Vocal: Dr. Enrique Geffroy Aguilar

Segundo Vocal: Dr. Raúl Herrera Becerra

Tercer Vocal: Dr. Sergio Quiñones Cisneros

Secretario: Dr. Israel Rosas Yescas

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que han contribuido de alguna forma para poder realizar este trabajo.

En especial, quiero agradecer a mi tutor el Dr. Enrique Geffroy Aguilar, por apoyarme durante este proceso y por el tiempo invertido en mejorar este trabajo, a pesar de las circunstancias. Nunca olvidaré sus consejos de vida y todo lo que he aprendido de usted a lo largo de estos años. Gracias por todo.

También quiero agradecer al Dr. Israel Rosas Yescas por ayudarme en los experimentos y por sus valiosas aportaciones a este trabajo. Igualmente quiero agradecer al Dr. Marco Antonio Reyes Huesca, por ayudarme durante las diferentes etapas de este proceso, por su amistad y por su contribución a este trabajo; así como al Dr. A. A. Minzoni por sus consejos y ejemplo.

También quiero agradecer al CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta tesis y a la DGAPA-UNAM por la beca recibida para la obtención de grado, a través del proyecto PAPIIT IG100714.

Asimismo, quiero agradecer a mis compañeros del instituto: Alfredo, Laylet, Eduardo, Carlos, Minerva, Roberto, Liz, Ana, Sofía, Itzel y Mildred, por su amistad y apoyo. Así como a mi amiga Laura, por levantarme el ánimo en muchas ocasiones y por su amistad.

Pero principalmente quiero agradecer a Jehová, por la vida; y a mi familia por estar siempre conmigo, tanto en los buenos momentos como en las situaciones más difíciles.

Índice

Introducción.....	1
1 Antecedentes.....	9
1.1 ¿Qué es la tensión interfacial?.....	9
1.2 Técnicas para medir la tensión interfacial entre dos fluidos.....	12
1.3 Técnicas <i>dinámicas</i> para medir la tensión interfacial.....	14
1.4 Método DDR para calcular la tensión interfacial entre fluidos con densidades comparables.....	15
2 Metodología.....	20
2.1 Las fases que componen la emulsión.....	20
2.1.1 Las fases continua y dispersa de la emulsión.....	21
2.1.2 Caracterización reológica de los fluidos.....	26
2.2 El molino de dos rodillos.....	30
2.2.1 Características generales del equipo experimental.....	30
2.2.2 Tipos de flujos generados en el molino de dos rodillos.....	35
2.3 Experimentos de deformación y relajación de una gota en un molino de dos rodillos, para determinar la tensión interfacial entre los fluidos que componen una emulsión.....	40
3 Resultados.....	42
3.1 Determinación de la tensión interfacial del sistema aceite-gua por medio del método DDR.....	42
3.2 Relajamiento de una gota de aceite inmersa en una matriz de fluido acuoso.....	47
3.3 Incertidumbres y errores asociados a las mediciones.....	54
4 Análisis de resultados.....	57
4.1 Sobre las propiedades reológicas de los fluidos.....	58
4.2 Influencia de la viscoelasticidad en la retracción de una gota de aceite inmersa en un fluido acuoso.....	60
4.3 Consideraciones sobre el uso del método DDR para el cálculo de la tensión interfacial del sistema aceite agua, utilizando el molino de dos rodillos.....	65
Conclusiones.....	69
Referencias.....	74

Introducción

"With drops... you have to work for your living."

Philip. G. Saffman, FRS

Existe un gran número de sistemas de fluidos que involucran dispersiones de gotas en un medio continuo. Por ejemplo, sistemas biológicos como la sangre, las tintas, mezclas poliméricas y emulsiones. No solamente son sistemas prevalentes en la naturaleza, sino que su comprensión física es un reto importante, porque se han observado una gran diversidad de fenómenos que difícilmente pueden observarse en fluidos simples. En particular, el comportamiento observado en estas *emulsiones bajo condiciones de flujo* generalmente es muy complejo (Schramm 2005; Larson 1999; Macosko 1994).

Este comportamiento se debe, entre otras causas, a procesos y modificaciones que ocurren en la *microestructura de la emulsión durante el flujo*, y a la presencia de una interfaz *dinámica*, principalmente. La microestructura se puede modificar por el tipo de flujo aplicado. A su vez, los cambios microestructurales se reflejan en las propiedades reológicas de la emulsión tanto para tiempos estacionarios como para procesos dinámicos. Esto es, *el acoplamiento dinámico de flujo-estructura* es significativo, para un amplio intervalo de escalas espacio-temporales observadas, como debido a la dificultad de distinguir los diferentes efectos de las causas. Aún para

los casos más simples, con frecuencia lo observado depende de la tensión superficial, de las viscosidades de los líquidos, de la presencia de surfactantes y su movilidad, de los parámetros de flujo (rapidez de corte, grado de elongación, de si el flujo es *bi- o tri-dimensional*, etc.) o de la cercanía de otras superficies, como son otras partículas deformables o fronteras cercanas, entre muchos otros condicionantes.

Por ello, en el laboratorio de Reología-Óptica del IIM se estudian estos fluidos con tres técnicas: análisis teóricos, simulaciones numéricas y experimentos, buscando así alcanzar un alto grado de detalle en los resultados. Este enfoque, potencialmente poderoso, es deseable para la comprensión de la complejidad de lo observado en estos fluidos. Así, lo aquí propuesto es un primer intento para medir la tensión superficial entre dos líquidos bajo condiciones lo más cercanas posibles a las condiciones que se aplican entre sí, tanto en modelos teóricos, numéricos, como en el laboratorio. Ello conlleva a reducir en lo posible los efectos que son difíciles de controlar en el laboratorio, las simulaciones o los modelos teóricos. Y sin embargo, aún en este espacio de parámetros reducido se ha hecho un esfuerzo por delimitar y cuantificar tanto las condiciones como las observaciones en forma precisa en lo posible.

En particular, se ha privilegiado una suspensión de baja viscosidad externa lo que exige al máximo la capacidad experimental para recabar la información de la evolución (temporal) de la gota en un tiempo breve. Igualmente se han considerado gotas poco elongadas (de geometría cercana a un elipsoide de revolución) puesto que sólo estas formas esferoidales simples son asequibles a modelos teórico-numéricos. Y finalmente se aplica una deformación de las gotas que es reproducible, cuantificable, y

capaz de generar una amplia gama de formas a estudiar en un futuro utilizando para ello el molino de dos rodillos (Geffroy y Leal 1992; Reyes y Geffroy 2000a, 2000b; Reyes 2005; Ramírez y Cisneros 2009; Rosas 2013; Rosas et al. 2015; Escalante 2015; Escalante et al. 2015; San Juan 2016). En este dispositivo, la gota (una) a estudiar se coloca en el punto de estancamiento de flujo generado, que es un punto de silla desde un punto de vista de estabilidad dinámico. Ahí la deformación se puede medir, para una amplia gama de condiciones de flujo.

Así, a grandes rasgos, el entendimiento de la dinámica de *una gota dispersa en un segundo fluido* representa un primer modelo importante para la comprensión de sistemas más concentrados y complejos, como lo es una emulsión. Además, el caso de una gota aislada tiene una importancia directa en sistemas diluidos, en donde existe una menor cantidad de gotas. Y el estudio de la deformación de una gota y de su dinámica juega un papel importante para predecir las propiedades reológicas del sistema gota-medio para eventualmente comprender mejor al sistema como un todo (Schowalter 1978). Y sin embargo, los resultados hasta ahora reportados se aplican para un espacio de parámetros muy limitado respecto del espacio de parámetros arriba mencionado.

Particularmente, la física asociada a la interfaz entre los dos fluidos que conforman una emulsión es de gran relevancia para muchos procesos. En gran medida el comportamiento de la emulsión bajo condiciones de flujo está asociado a la *presencia de una interfaz dinámica*. De hecho, existen teorías que relacionan las propiedades macroscópicas de una emulsión con su microestructura, a través de la

tensión interfacial (Tucker y Moldenaers 2002). Pero esta propiedad que caracteriza esta interfaz, es decir, la tensión interfacial, algunas veces resulta difícil de medir, pues no solo requiere definir la forma de la gota en tres dimensiones (sus tres ejes principales) sino que también requiere de considerar posibles perturbaciones a la geometría esférica de alto orden (que consideren formas más allá de las elipsoidales simétricas, o formas como la de una mancuerna). Si aunado a lo anterior se considera el acoplamiento de esfuerzos entre los líquidos externo e interno, que son difíciles de predecir y aún más difíciles de medir, entonces aún minimizando el mayor número de condiciones adversas al problema, las limitaciones del método teórico-numérico-experimental son graves. Es por ello, que una serie de experimentos, de un carácter esencialmente exploratorio, bajo condiciones bien establecidas como aquí se ha intentado, serían de gran ayuda para determinar el posible espacio de parámetros con que se puede trabajar y evaluar en un contexto teórico-numérico-experimental.

La determinación de la tensión superficial descansa actualmente sobre la comprensión de modelos analíticos basados en aproximaciones de la forma válidos para pequeñas deformaciones (gotas de forma eminentemente esferoidal) y que distan mucho de la variedad de posibilidades que se observan en el laboratorio. Además, como puede suponerse, estos modelos consideran condiciones de frontera a grandes distancias que difieren sustancialmente de la realidad del laboratorio. Aquí la dificultad estriba en replicar las condiciones establecidas para las simulaciones teórico-numéricas con aquellas que pueden reproducirse sistemáticamente en el laboratorio.

Se han desarrollado muchas técnicas para medir la tensión interfacial entre dos fluidos inmiscibles (Adamson 1997; Drelich 2002). No obstante, bajo ciertas condiciones estas técnicas no son aplicables. Por ejemplo, cuando la diferencia de densidades entre los líquidos es muy pequeña (deseable cuando se desea que la emulsión sea estable) o cuando los líquidos son muy viscosos (debido al largo tiempo que toma al sistema alcanzar el equilibrio). Bajo estas condiciones, se requiere utilizar un método diferente para medir la tensión interfacial.

La forma elongada de la gota se logra con el uso de un molino de dos rodillos (Geffroy y Leal 1992; Reyes y Geffroy 2000a, 2000b; Reyes 2005; Ramírez y Cisneros 2009; Rosas 2013; Rosas et al. 2015; Escalante 2015; Escalante et al. 2015; San Juan 2016), permitiendo determinar la tensión superficial entre líquidos no miscibles cuando sus densidades son casi iguales. Esta herramienta para generar gotas deformadas no se ha aplicado previamente, a pesar de su enorme potencial. El método aquí utilizado es posiblemente uno con la capacidad para medir tensiones superficiales muy pequeñas, del orden de fracción de mN/m^2 , bajo un escenario de deformaciones muy amplio que podría ser de gran utilidad en condiciones más complejas de relevancia en las aplicaciones industriales. El énfasis aquí dado se centra principalmente en demostrar la viabilidad de la técnica aún con valores de las viscosidades y de la tensión superficial que dificultan enormemente las mediciones, así como determinar un límite experimental para la resolución de las medidas aquí propuestas. Es igualmente importante desde un punto de vista práctico, pues gran parte de las emulsiones de interés ocurren bajo condiciones de flotación neutra, pues son muy durables.

Igualmente importante para futuros estudios es considerar que el molino de dos rodillos es capaz de generar una amplia gama de formas de gotas, muchas más que las que actualmente se usan en modelos para la predicción de la tensión superficial. De ahí su muy amplio potencial para conocer en forma detallada el rol de la tensión superficial en sistemas más complejos. Existen teorías para determinar la tensión interfacial a partir de la deformación y relajación de una gota. En el molino de dos rodillos se pueden hacer este tipo de experimentos, y entonces, podemos usar teorías de pequeñas deformaciones para determinar la tensión interfacial con base en datos obtenidos experimentalmente (forma de la gota durante la relajación, viscosidad de los fluidos y tiempos de retracción). Esta alternativa sirve como punto de partida para el trabajo que se lleva a cabo en esta tesis.

En esta tesis se estudia la tensión interfacial de un sistema de dos fluidos inmiscibles, uno base aceite (fase aceite) y otro base agua (fase acuosa). Bajo las condiciones de laboratorio, al mezclarse, el aceite queda en forma de gotas y el fluido acuoso es la fase continua de la emulsión. En este trabajo se desea medir la tensión interfacial entre ambas fases, a partir de la relajación de una gota de aceite después de ser deformada en una matriz de fase acuosa. La gota se deforma por medio de un flujo fuerte con vorticidad generado en un molino de dos rodillos, y medimos las propiedades de la gota durante la relajación. Este flujo es difícil de generar con otro dispositivo, y menos aún con gotas cuya deformación es predecible y reproducible, de aquí nuestro interés de validar la técnica.

El método que se usó para medir la tensión interfacial es el método de retracción de una gota deformada (DDR). Con este método, la tensión interfacial se determina a partir de la evolución temporal de la forma de una gota deformada hasta su forma de equilibrio. Se basa en medir las dimensiones de *una gota deformada (forma ligeramente elipsoidal)* y su evolución hasta alcanzar la forma esférica. Es decir, se observa la evolución de la gota de un estado de no-equilibrio a una forma de equilibrio.

Este método se explica con más detalle en el Capítulo 1. De igual manera, en este Capítulo se da un panorama sobre distintas técnicas que existen para medir tensión interfacial; y se explica que es la tensión interfacial. En el Capítulo 2, se describe la metodología que se siguió para realizar los experimentos. Se describe la preparación de los fluidos, así como su caracterización reológica. Además, se explican las características del molino de dos rodillos, los tipos de flujo que se pueden generar en él y su principio de funcionamiento. Igualmente, se explica cómo se realizaron los experimentos de deformación y relajación de una gota en el molino de dos rodillos, para conocer la tensión interfacial entre los fluidos del sistema bifásico. En el Capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos. En este Capítulo se puede ver que los fluidos que se estudian en este trabajo tienen un comportamiento complejo, consecuentemente, las gotas se retraen de una manera más compleja a lo esperado.

Por último, en el Capítulo 4 se presenta un análisis de los resultados obtenidos. Se establece el límite de precisión experimental para tales mediciones; los límites para los intervalos de valores de las propiedades físicas de los fluidos; se proponen algunas

condiciones deseables para la realización del experimento, entre otras observaciones. Asimismo, En este Capítulo se considera que *las propiedades viscoelásticas de los fluidos* pueden estar influyendo el mecanismo de relajación de la gota estudiada (y podría ser otro efecto o mecanismo no considerado hasta ahora en los modelos). Se realizó un análisis de cómo estas propiedades influyen en el proceso de retracción de la gota, con base en los tiempos característicos del relajamiento de los fluidos. Asimismo, se hacen algunas consideraciones sobre aspectos experimentales que pudiesen estar influyendo en los resultados.

Capítulo 1

Antecedentes

"I shall be obliged if you can find space for the accompanying translation of an interesting letter which I have received from a German lady, who with very homely appliances has arrived at valuable results respecting the behaviour of contaminated water surfaces. The earlier part of Miss (Agnes) Pockel's letter covers nearly the same ground as some of my own recent work, and in the main harmonizes with it. The later sections seem to me very suggestive, raising, if they do not fully answer, many important questions. I hope soon to find opportunity for repeating some of Miss Pockels' experiments." --- Lord RAYLEIGH, March 2.

1 *Nature, March 12, 1891.*

1.1 ¿Qué es la tensión interfacial?

La tensión interfacial es la propiedad que caracteriza la interfaz entre dos fluidos líquidos no-miscibles (Leal 2007). La interfaz es la superficie de contacto que se forma cuando se ponen en contacto dos fases líquidas que no se pueden mezclar y puede caracterizarse por la energía asociada a la superficie, debida a la discontinuidad de los fluidos, que se puede cuantificar por medio de la tensión interfacial.

Formalmente, la tensión interfacial se puede definir como la energía libre de Gibbs de la interfaz por unidad de área, a una presión y temperatura constantes. Esta energía se debe a las interacciones moleculares que ocurren en el volumen de los fluidos y en la interfaz. Las interacciones que experimentan las moléculas cerca de la

interfaz, son diferentes a las interacciones de las moléculas en el volumen de cada uno de los fluidos. En la interfaz, la suma de las interacciones de las moléculas de la misma fase, es mayor que la suma de las interacciones con las moléculas de la otra fase. Esto se debe a que las moléculas en la interfaz tienen menos moléculas del mismo tipo para interactuar atractivamente, comparado a las que existen en el volumen de la fase a la que pertenecen. Como resultado de la diferencia entre el grado de atracción de las moléculas del mismo tipo en la interfaz y el grado de atracción con las moléculas del otro fluido, existe energía asociada directamente con la interfaz. Esta energía se cuantifica, a primera aproximación, por medio de la tensión interfacial.

La tensión interfacial nos da una medida del trabajo que se requiere para incrementar el área de una interfaz. Debido a que la interfaz posee energía, se necesita realizar trabajo para formar una interfaz más grande, resultado de que las moléculas en la interfaz experimentan una fuerza neta que tiende a regresarlas al seno del fluido al que pertenecen. En este sentido, la tensión interfacial puede ser vista como *la fuerza por unidad de longitud que actúa en las fronteras de un elemento de superficie* para minimizar su área (reduciendo la energía libre superficial). Y debido a su carácter molecular, entonces esta energía tiene tiempos característicos que pueden diferir de aquellos de los líquidos simples, y depender de la historia de deformación de la interfaz.

Para entender esto, podemos considerar lo que ocurre durante la deformación de una gota, al menos a primera aproximación cuando la deformación se considera como pequeña y cuasiestática. Cuando deformamos ligeramente una gota con un

flujo, hay un incremento del área superficial de la gota. Tal deformación requiere de un trabajo adicional al asociado al flujo. Desde el punto de vista de la mecánica macroscópica, este trabajo es resultado de la fuerza requerida para modificar la curvatura promedio de la superficie. La magnitud de esta fuerza promedio para toda la gota es la tensión interfacial, σ .

Sin embargo, cuando la distribución de moléculas en la interfaz difiere de las concentraciones en los fluidos continuos, entonces la tensión superficial debe reflejar los valores de las energías de exceso desde una métrica local a la superficie, que se puede reflejar en *un valor local e instantáneo de la tensión superficial* macroscópica. Tal posible propiedad física de una gota deformada, por tanto, depende de las condiciones geométricas instantáneas como de las condiciones termodinámicas de la interfaz resultado de la historia de deformación de la interfaz, que a su vez son resultado de los esfuerzos inducidos por las condiciones de flujo. Este problema será particularmente importante cuando los líquidos tienen una estructura molecular compleja —como fluidos poliméricos— o en aquellos casos con la presencia de moléculas superficiales de alto peso molecular —como surfactantes. Este complejo escenario no se puede descartar para el caso de los líquidos aquí estudiados, pues son mezclas de polímeros con disolventes orgánicos. Aún así, éstos ofrecen otras ventajas que hacen viable su uso en una primera instancia, en particular la capacidad para controlar la viscosidad, la densidad, así como la estructura del fluido, en forma sistemática (entre otras ventajas); tal escenario resulta difícil de alcanzar o controlar, cuando se desea estudiar las emulsiones bajo cambios en las propiedades materiales anteriores.

1.2 Técnicas para medir la tensión interfacial entre dos fluidos

En los últimos años se han desarrollado una gran diversidad de técnicas para medir la tensión interfacial entre fluidos inmiscibles (Adamson 1997; Drelich 2002). Las investigaciones recientes se han enfocado en encontrar métodos precisos y convenientes, para determinar esta propiedad en diversos sistemas, bajo condiciones cuasiestáticas. Sin embargo, no existe un método que funcione de manera ideal para todos los sistemas. Esto se debe a que, en gran medida, las diferentes técnicas dependen de las propiedades de los fluidos que conforman el sistema de estudio.

Para sistemas que contienen polímeros, las diversas técnicas se pueden dividir en tres categorías generales. Estas categorías son: método reológico, métodos de equilibrio y métodos dinámicos. En cada caso los requerimientos son distintos, aún para las técnicas de una misma categoría (Xing 2000).

Las diferentes técnicas para medir tensión interfacial se basan en un balance entre una fuerza inducida y una fuerza que se opone a ella (la tensión interfacial). La fuerza inducida puede ser browniana, gravitacional, inercial o viscosa. En cambio, la fuerza de resistencia se debe a la tensión interfacial y tiende a minimizar el área de contacto entre las fases. En el caso del método reológico, para medir la tensión interfacial se usa un balance entre esfuerzos cortantes y fuerzas interfaciales. Los métodos de equilibrio se basan en el balance entre fuerzas gravitacionales y fuerzas interfaciales. Por su parte, los métodos dinámicos utilizan un balance entre fuerzas viscosas y fuerzas interfaciales.

El método reológico se basa en mediciones oscilatorias de pequeña amplitud de deformación en flujo cortante (Palierne 1990; Graebling 1991; Gramespacher 1992). Este método consiste en medir el módulo dinámico (G^*), el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''), de cada uno de los componentes y de la mezcla. Esta información se utiliza en un modelo para calcular la tensión interfacial del sistema. Aunque este método se puede aplicar a sistemas viscoelásticos y tiene cierta exactitud, también presenta varias dificultades experimentales. Por ejemplo, está limitado por la capacidad del reómetro de alcanzar las condiciones de torque y frecuencias (generalmente menores a 100 s^{-1}) que se requieren. Además, se requiere que las viscosidades de los líquidos sean similares y la distribución de las gotas en la mezcla sea monodispersa, situación que difícilmente se cumple en el caso de emulsiones.

En los métodos de equilibrio, la tensión interfacial se determina cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio. En estos métodos, la tensión interfacial se determina de la forma de la interfaz líquido-líquido cuando σ está en balance con una fuerza externa. Todas las técnicas de esta categoría requieren de la existencia de una diferencia de densidades entre los fluidos. Además, para algunos fluidos, se requieren largos periodos de tiempo para alcanzar el equilibrio, lo cual podría producir degradación térmica. Los métodos de equilibrio incluyen el "pendant drop method", el "sessile drop method", el "spinning drop method", el "steady state orientation method" y el "steady state deformation method" (Chaffey 1967; Cox 1969; Wu 1982; Elmendorp 1986; Rust 2002; Guido 2002; Megias-Alguacil 2004, 2005; Álvarez 2010).

1.3 Técnicas *dinámicas* para medir la tensión interfacial

En cambio, en los métodos dinámicos, *la tensión interfacial se determina de la cinética de evolución de la interfaz* desde un estado de no-equilibrio hasta un estado de equilibrio. En esta categoría de métodos, la forma de la interfaz líquido-líquido cambia en el tiempo. Las técnicas de esta categoría, se basan en el hecho de que una gota deformada evoluciona hacia su forma esférica debido a la tensión interfacial. Este proceso es un balance entre la tensión interfacial, que hace que la partícula evolucione a su forma de equilibrio, y la resistencia viscosa. La rapidez de la evolución de la interfaz, es proporcional a la tensión interfacial. Entonces, es posible determinar la tensión interfacial a partir de la evolución temporal del perfil interfacial usando un modelo ya sea para la distorsión de un hilo, la retracción de una fibra o el retorno de una partícula de fluido deformada hacia su forma de equilibrio. Dentro de los métodos dinámicos se encuentran el “breaking thread method”, el “imbedded fiber retraction method”, el “imbedded disk retraction method” y el “deformed drop retraction method” (Carriere 1989, 1991; Elemans 1990; Luciani 1997; Guido 1999; Mo 2000; Son 2001, 2002; Liu 2005; Guillermo 2005; Megias-Alguacil 2006).

De los métodos descritos en esta Sección, los métodos de retracción son una buena opción que es posible de realizar con el molino de dos rodillos. La bondad del uso del molino de dos rodillos estriba en la enorme capacidad para generar una amplia gama de formas iniciales de la gota, adecuadas éstas para el método de DDR. Sin embargo, hasta el momento se han desarrollado modelos teóricos aplicables a gotas poco deformadas: esencialmente prolatos de revolución. En particular, el

método DDR resulta ser muy conveniente para el sistema aceite-agua que se estudia en este trabajo. Entre las ventajas que presenta este método están:

- a) Las mediciones toman poco tiempo. Además, un solo experimento puede ser suficiente para obtener un valor útil de la tensión interfacial; mientras que con otras técnicas se requiere una gran cantidad de datos.
- b) El método DDR es independiente del tipo de flujo usado para deformar las gotas. A diferencia de las teorías usadas en los métodos de equilibrio que fueron desarrolladas para flujo cortante simple, el método DDR no tienen esa restricción.
- c) Los experimentos son sencillos. A diferencia de otros métodos dinámicos, el método DDR presenta menos dificultades experimentales.
- d) El modelo matemático del método no tiene parámetros empíricos. Si bien la forma de la gota es una primera aproximación, los parámetros que utiliza están relacionados a las propiedades de los fluidos, las cuales se pueden medir experimentalmente.
- e) La medición es factible aún cuando no exista una diferencia de densidades entre los líquidos.

En la siguiente sección se explica con más detalle en qué consiste este método.

1.4 Método DDR para determinar la tensión interfacial entre fluidos con densidades comparables

El método DDR fue propuesto por Luciani y Guido (Luciani 1997; Guido 1999; Guido y Greco 2004). Este método se puede usar aún cuando la diferencia de densidades

entre los líquidos del sistema de estudio es muy pequeña o inexistente, debido a que depende solo de las propiedades dinámicas de los fluidos. El método consiste en medir la evolución de las dimensiones de una gota (los dos ejes principales del elipsoide) inicialmente deformada hacia su forma esférica de equilibrio. La tensión interfacial se determina con la evolución de las dimensiones y conociendo las viscosidades de los componentes.

El tratamiento cuantitativo analítico se basa en la teoría de Taylor (Taylor 1934), sobre la deformación inducida en una gota viscosa inmersa en un segundo fluido cuando ésta está sujeta a un flujo cortante estacionario de pequeña rapidez de deformación. En principio, para pequeñas deformaciones, el tipo de flujo no debería ser importante. Ahora sabemos, de las simulaciones que se llevan a cabo en nuestro Laboratorio (Reyes y Geffroy 2000a, 2000b; Reyes 2005; Escalante 2015; Escalante et al. 2015; San Juan 2016), que existe una amplia variedad de formas factibles de generarse, además de elipsoide prolato más simple considerado por Luciani y Guido. Sabemos que las configuraciones de elipsoides con tres ejes principales distintos (denominados “huaraches”) son posiblemente las formas prevalentes en la naturaleza. Pero igualmente relevantes son formas como la de un “habano” o de una mancuerna —con sus extremos cuasiesféricos.

En la Figura 1.1 se muestran diferentes configuraciones de la gota deformada que se han podido obtener mediante simulaciones numéricas y experimentos hechos en el molino de dos rodillos. En las Figs. (a)-(c) se muestra un elipsoide cuyos valores de sus tres ejes principales son distintos (“huarache”). En (d) se muestran

observaciones experimentales de formas complejas que se obtuvieron al deformar una gota con un flujo generado en el molino de dos rodillos.

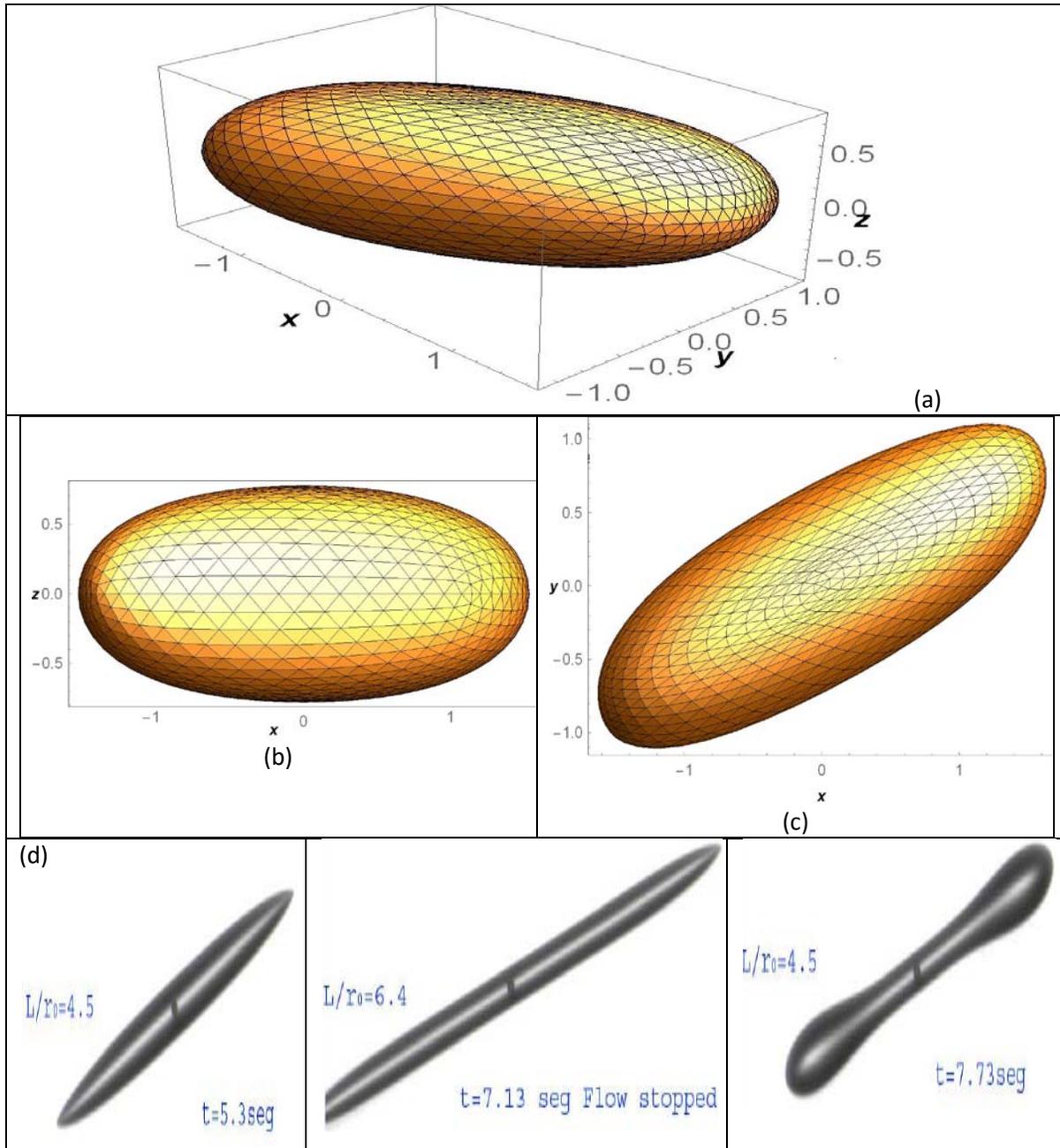


Figura 1.1 Gota deformada con forma de “huarache”: elipsoide con tres ejes principales con valores distintos—formas de simulaciones numéricas (San Juan 2016); Figs. (a)–(c). El eje principal esta sobre el plano x - y , Fig. 2.2(c). Las Gotas de la Fig. (d) son fotografías de gotas generadas con flujos en un molino de dos rodillos (Rosas 2013). La primera es un elipsoide de muy alta excentricidad, seguida por el cilindro “habano” y finalmente la forma de “mancuerna”.

En el método aquí aplicado, que exclusivamente considera el proceso posterior a la deformación de la gota por el flujo impuesto, se asume que la forma inicial de la gota es la más simple. Además, la recuperación subsecuente hacia la gota esférica es (a) mediada solo por tensión interfacial, y que (b) las propiedades reológicas de los fluidos no cambian durante las mediciones; esto es, son líquidos newtonianos, y la tensión superficial es una función simple de las propiedades de los líquidos y de las impurezas superficiales presentes. Estas son dos grandes limitaciones del modelo, pues se ha supuesto que el valor de la tensión superficial es cuasi-instantáneo y constante sobre toda la superficie de la gota, durante la medición de las propiedades geométricas de la gota.

Así, suponiendo que los tiempos característicos de *la propiedad local de la tensión superficial* son rápidos respecto del proceso de relajación de la elongación de la gota, la determinación de la tensión interfacial a partir de la *evolución de la forma* hacia su forma de equilibrio se calcula por medio de las siguientes ecuaciones, derivadas de la ecuación de Rallison (Rallison 1984):

$$D_T(t) = D_{T,0} \exp\left\{-\frac{40(\lambda + 1)}{(2\lambda + 3)(19\lambda + 16)} \frac{\sigma}{\eta_m R_0} t\right\} = D_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_d}\right\} = \frac{L - B}{L + B}, \quad (1.1)$$

$$\tau_d = \frac{\eta_{eq} R_0}{\sigma}, \quad (1.2)$$

$$\eta_{eq} = \frac{(2\lambda + 3)(19\lambda + 16)}{40(\lambda + 1)} \eta_m, \quad (1.3)$$

donde $D_T = (L - B)/(L + B)$ es el parámetro de deformación de Taylor, propuesto en 1934, que corresponde al eje principal mayor (L) y menor (B) de un elipsoide de

revolución, y que durante el proceso de relajación de la gota evoluciona hacia $L(t = \infty) = B(t = \infty) = R_0$. $D_{T,0}$ es el parámetro de deformación de Taylor en la máxima deformación de la gota, η_m es la viscosidad del medio (fluido) exterior, y λ la razón de las viscosidades de la gota y del entorno. De las ecuaciones anteriores se puede obtener la tensión interfacial, pues es proporcional al tiempo característico de la evolución de la gota hacia el estado de equilibrio. En principio, las relaciones son válidas sólo para fluidos newtonianos y bajo pequeñas deformaciones: cuando el parámetro de deformación de Taylor es menor a un tercio. Sin embargo, el método también debería de ser válido de usar para caracterizar materiales viscoelásticos; siempre y cuando se cumplan las siguientes dos condiciones:

- a) que la deformación sea pequeña y la rapidez de retracción sea suficientemente lenta para asegurar que los materiales se comportan como newtonianos, en todo punto, incluyendo la interfaz, y
- b) que la relajación elástica de los materiales después de la deformación, sea más rápida que la retracción de la gota elipsoidal.

En este trabajo se estudia la tensión interfacial entre dos fluidos inmiscibles utilizando este método. Se estudia la relajación de una gota de aceite inmersa en un fluido acuoso. Los fluidos tienen densidades similares y una razón de viscosidades grandes. Además, tienen otras propiedades que estudian con más detalle en los siguientes Capítulos.

Capítulo 2

Metodología

"When I hear you give your reasons, the thing always appears to me to be so ridiculously simple that I could easily do it myself, though at each successive instance of your reasoning I am baffled until you explain your process".

*—Dr. Watson, A Scandal in Bohemia
Sir Arthur Conan Doyle*

En este Capítulo se describe la metodología aplicada en la realización los experimentos. Se describe la forma de preparación del fluido del que están hechas las gotas (fase dispersa) y el fluido de la matriz del experimento (fase continua). Asimismo, se presentan las propiedades reológicas de cada uno de los fluidos que se utilizaron. Además, se explican las características generales y el principio de funcionamiento del equipo que se utilizó para hacer los experimentos: el molino de dos rodillos. Por último, en la Sección 2.3 se explica la forma en que se llevaron a cabo los experimentos en el molino de dos rodillos para la determinación de la tensión interfacial entre la fase acuosa y la fase aceite.

2.1 Las fases que componen la emulsión

El objetivo general del Laboratorio en el que se realizaron los experimentos es la comprensión de los fenómenos y procesos físicos que determinan la respuesta al flujo

de una emulsión. En particular, interesan emulsiones de relevancia para la industria del petróleo. Por una parte, ello implica que, más que aplicar flujos con propiedades fijas y conocidas como los que se tienen en los laboratorios de reología —como flujo en un capilar, entre placas paralelas, etc. —, se requiere de condiciones cinemáticas típicas del flujo en un medio poroso. Como una segunda parte, los fluidos deberán en lo posible simular los fluidos típicos presentes en un manto petrolero. Ello implica que no existe una composición típica y sin embargo sí se tiene la necesidad de cubrir una amplia gama de valores de la viscosidad, de la densidad, entre muchas otras propiedades físicas. Por tanto, aquí se proponen fluidos que ayudan a simular experimentalmente los fluidos petroleros, y el experimento tiene la versatilidad para estudiar la respuesta de la emulsión a condiciones más cercanas a un flujo en un medio poroso.

2.1.1 Las fases continua y dispersa de la emulsión

La fase continua o matriz del experimento es un fluido base agua. Este fluido se preparó mezclando agua des-ionizada de alta pureza (su resistividad es cercana a los 18.3 MOhm), óxido de polietileno (PEO) y un alcohol de bajo peso molecular (2-propanol) que ayuda a ajustar su densidad. Dentro de las bondades del sistema acuoso utilizado está el hecho de que cambiando la fracción de alcohol (y el tipo de alcohol) es factible variar la densidad, y variando la porción de PEO es factible variar la viscosidad del líquido. Es posible que al cambiarse la composición de la mezcla también se modifique las propiedades de la tensión superficial, pero a primera instancia el objetivo fue de controlar independientemente tanto la viscosidad como la

densidad de fluido. El líquido acuoso utilizado en los experimentos no sufrió cambios de composición para los experimentos realizados.

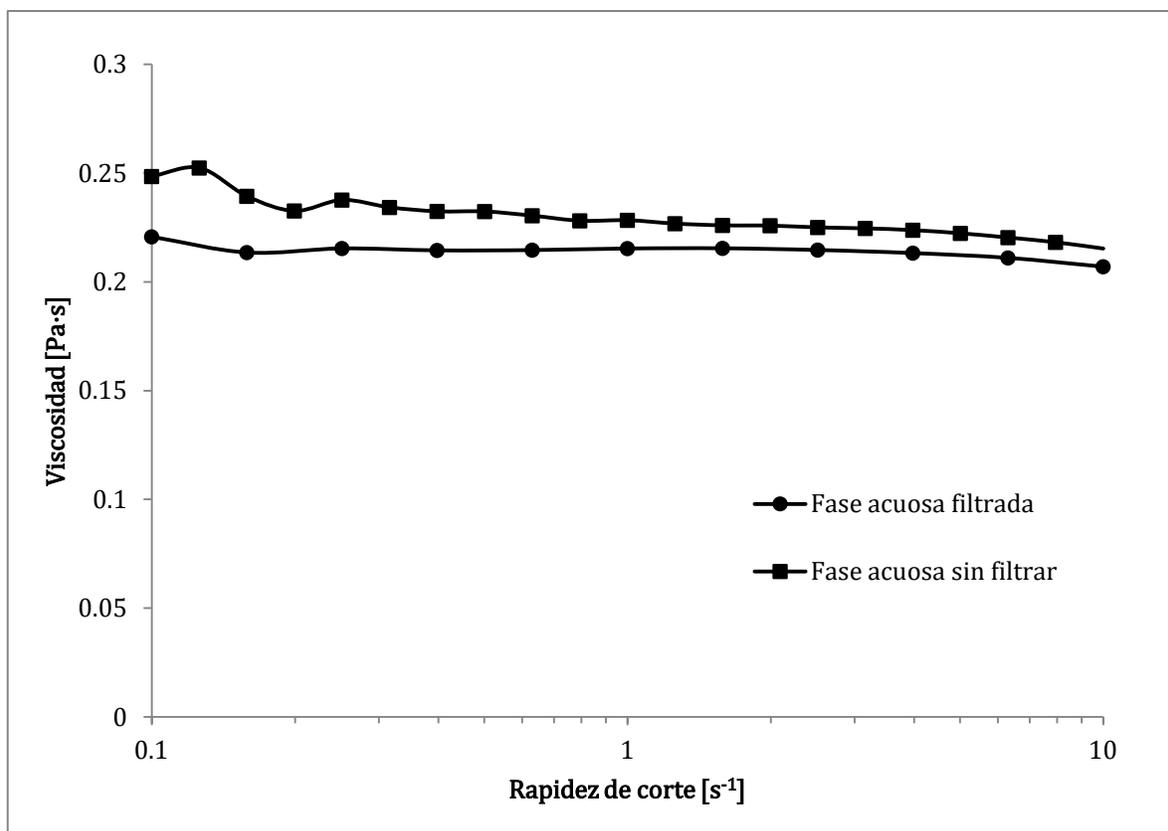


Figura 2.1 Viscosidad en flujo estacionario del fluido acuoso que se utilizó como fase continua en el experimento, antes y después de ser filtrado. La caracterización del fluido se realizó en un reómetro ARES de deformación controlada, en la geometría de Couette a 303.15 K.

La solución acuosa se mezcló por alrededor de 7 días —a temperatura ambiente— para formar un líquido homogéneo de viscosidad y densidad controladas. Debido a requerimientos para la captura de imágenes nítidas en el arreglo experimental, el fluido se filtró, obteniéndose un fluido de buena transparencia. Después de muchas pruebas, se encontró que los filtros más apropiados para hacer esto son los filtros MN619eh. Estos filtros tienen capacidad de retener partículas para tamaños mayores a 2-4 micrómetros. La Figura 2.1 muestra que el comportamiento

del fluido acuoso no cambia significativamente después de ser filtrado. La viscosidad de la fase acuosa es esencialmente newtoniana, tanto antes como después de filtrada. La matriz acuosa contiene PEO de alto peso molecular ($M_w \sim 1 \times 10^6$ g/mol), que con pequeñas variaciones en su fracción permite controlar la viscosidad de esta fase.

El cambio en la viscosidad del fluido acuoso observada se debe posiblemente a la degradación del alto peso molecular del óxido de polietileno, por (a) las altas razones de corte que éste encuentra en los poros del filtro o porque (b) el filtro retiene una cantidad pequeña de polímero durante el filtrado. En ambos casos, menos polímero o un polímero con un peso molecular promedio menor, tiene como resultado un líquido acuoso de menor viscosidad. Sin embargo, el cambio observado no es significativo —éste es menor al 10% de la viscosidad del fluido virgen. Lo relevante del líquido acuoso para el experimento es una viscosidad constante, esencialmente de un líquido newtoniano, sin mostrar una dependencia significativa con la rapidez de corte en el intervalo de interés.

En cambio, las gotas son de un fluido base aceite. El fluido base aceite es una mezcla de hidrocarburos lineales alcanos (de 17 y 20 carbonos) a la cual se le añadió un polímero de alto peso molecular —poli-butadieno (PBD, con un peso molecular de 420,000 g/mol), con el único propósito de aumentar su viscosidad, manteniendo un buen control en cuanto a la viscosidad observada— y un compuesto clorado de alta densidad (TCB) que me permite ajustar la densidad del fluido base aceite y así igualarla con la densidad de la fase acuosa. Para este aceite, el mezclado se realizó con un agitador magnético por un periodo de dos semanas, a una temperatura de 303.15 K. A esta temperatura se asegura que todos los componentes de la mezcla, en

especial los hidrocarburos, se encuentren en forma líquida y completamente miscibles entre sí. Las propiedades de cada uno de los componentes de la fase acuosa y la fase aceite, se muestran en las Tablas 2.1 y 2.2.

FASE ACUOSA						
Componente	Fórmula química	Numero de referencia SIGMA ALDRICH	Peso Molecular promedio [g/mol]	Densidad [g/ml]	% en masa en la mezcla	Fracción molar en la mezcla
Agua al 2% de PEO				1.0017	72.9730	0.9
Agua des-ionizada	H ₂ O	-	18	0.9959	71.5421	
PEO	(CH ₂ CH ₂ O) _n	372781	1 000 000	-	1.4308	
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	190764	60	0.7854	27.0270	0.1

Tabla 2.1 Composición de la fase acuosa (fluido matriz). La fase acuosa está compuesta por una mezcla de agua desionizada al 2% de PEO (Oxido de Polietileno), y 2-Propanol. Las densidades que se muestran en esta tabla, se midieron en una temperatura de 298.15 K.

FASE ACEITE						
Componente	Fórmula química	Numero de referencia SIGMA ALDRICH	Peso Molecular promedio [g/mol]	Densidad [g/ml]	% en masa en la mezcla	Fracción molar en la mezcla
Mezcla de Hidrocarburos al 5.5 % de PBD				0.7752	57.6707	0.5
Eicosano	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	219274	282.56	0.7886	9.9666	
Heptadecano	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃	128503	240.48	0.7780	44.5322	
Polibutadieno (PBD)	C ₄ H ₆	181382	420,000	0.9	3.1719	
Triclorobenceno al 7% de PBD				1.3939	42.3293	0.5
Triclorobenceno	C ₆ H ₃ Cl ₃	132047	181.45	1.4478	39.3663	
Polibutadieno (PBD)	C ₄ H ₆	181382	420,000	0.9	2.9631	

Tabla 2.2 Composición de la fase aceite (fluido de las gotas). La fase aceite está compuesta por una mezcla de hidrocarburos (eicosano y heptadecano) al 5.5 % de PBD (polibutadieno), y una mezcla de triclorobenceno al 7% de polibutadieno. Las densidades de los componentes que se muestran en esta tabla, se midieron en una temperatura de 298.15 K.

Para ambos líquidos, los sistemas agua-alcohol o alcanos-TCB son buenos solventes para sus respectivos polímeros, y por tanto se observan fases continuas, sin que ocurra una separación de fases durante el experimento o durante la preparación de las muestras. Además, tanto las viscosidades como las densidades de cada fluido son ajustables. Esto es importante puesto que el experimento requiere que la densidad del fluido de la gota y la densidad del fluido de la matriz sean similares, teniendo la gota tiempos de residencia en el campo de observación del sistema óptico de la captura de imágenes de un par de minutos. Para que la gota no flote o se hunda durante los experimentos, se ajustó la densidad de ambos fluidos a 0.954 g/ml a 303.15 K. Las sustancias químicas que se adicionaron a cada fase sirven para lograr que la gota y la matriz tengan densidades con una incertidumbre menor a ± 0.001 g/ml, a la temperatura de trabajo.

Las densidades de la gota y la matriz, se muestran en la Fig. 2.2. Como se puede observar, la gota y el fluido matriz tienen densidades muy cercanas en todo el intervalo de temperaturas mostrado. La diferencia de densidades entre los líquidos es esencialmente constante para un amplio intervalo de temperaturas. Sin embargo, cabe recordar que en este intervalo, las viscosidades cambian así como la tensión superficial.

Dado que las gotas tienen un diámetro menor a 1mm, la fuerza de flotación presente es suficiente para imponer un arrastre que hace que la gota tienda a subir lentamente hacia la superficie de la celda de flujo. Sin embargo, el tiempo en el que la gota permanece enfocada —en la región de difracción de Rayleigh del sistema

óptico— es suficientemente largo para permitir la realización de varios experimentos consecutivamente. El sistema óptico seleccionado tiene una magnificación esencialmente constante para toda la región de Rayleigh y el campo visual.

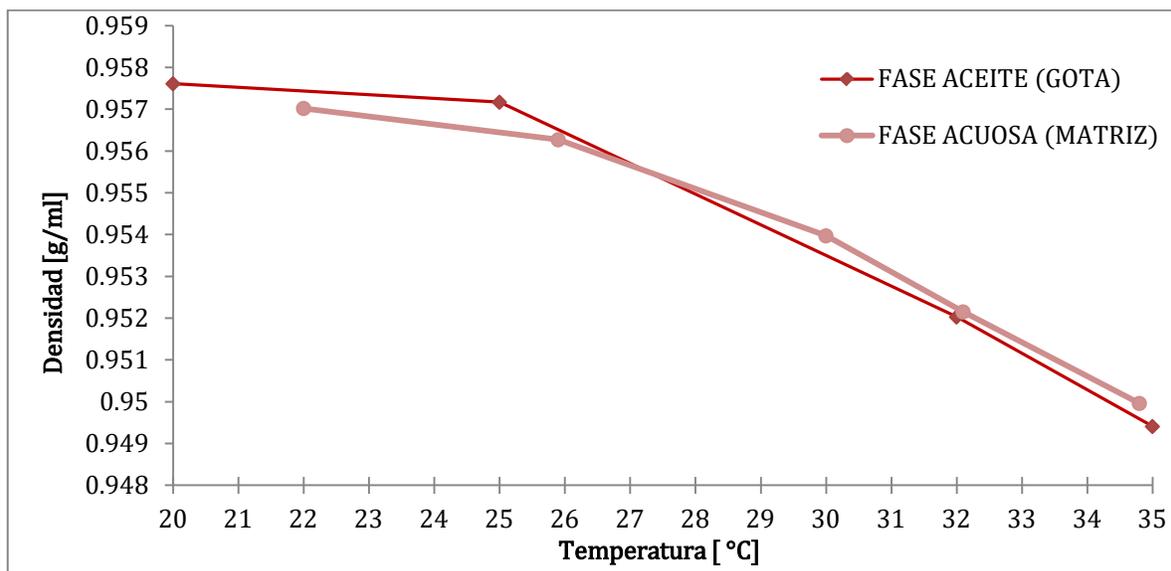


Figura 2.2 Densidades del fluido matriz (fase acuosa) y de la gota (fase aceite) a diferentes temperaturas. Las mediciones se realizaron con un picnómetro LAB GLASS #68 de 10ml y una balanza analítica con resolución de $\pm 0.1 \mu\text{g}$.

2.1.2 Caracterización reológica de los fluidos

Para el fluido de la gota y el fluido de la fase continua que se estudian en este trabajo se midieron sus propiedades reológicas, utilizando un reómetro de deformación controlada ARES (Advanced Rheometric Expansion System). Los fluidos se estudiaron en la geometría de Couette a una temperatura de 303.15 K, que es la temperatura en la que se realizaron los experimentos en el molino de dos rodillos. En todas las pruebas se procuró mantener condiciones isotérmicas, con una variación máxima de temperatura de tan solo $\pm 0.01\text{K}$. La caracterización se realizó aplicando un flujo cortante estacionario, así como un flujo cortante oscilatorio. El intervalo de

tiempos característicos cubre tiempos de retracción de la gota desde 0.1 a 10 s^{-1} .

Para la caracterización en flujo estacionario, se realizaron pruebas de barrido de deformación cortante con cada uno de los fluidos. Se realizaron mediciones en el intervalo de rapidez de deformación de 0.1 - 10 s^{-1} , con cinco medidas por década. Se comprobó que los líquidos alcanzan el estado estacionario en los primeros cinco segundos de aplicar el flujo. Por este motivo, se aplicó un retardo de 10s antes de realizar la lectura de datos; las mediciones del torque reportadas son el valor promedio durante un intervalo de cinco segundos posterior al retardo.

La viscosidad en flujo estacionario de la gota (fluido base aceite) y de la matriz (fluido acuoso), se muestran en la Figura 2.3. Como se puede observar, la viscosidad de ambos fluidos es constante en el intervalo de 0.1 - 10 s^{-1} . La viscosidad de la gota es de $1.48 \text{ [Pa}\cdot\text{s]}$, mientras que la viscosidad de la matriz es de $0.22 \text{ [Pa}\cdot\text{s]}$. El fluido acuoso tiene cerca de 200 veces la viscosidad del agua pura, lo que para propósitos experimentales es poco viscoso. Los tiempos de relajación serán cortos y las deformaciones posibles de lograr en las gotas no serán muy grandes. Sin embargo, nuestro interés es estudiar fluidos del continuo que sean comparables al agua.

Es importante también decir que estos fluidos no tienen un comportamiento puramente newtoniano, porque por la presencia de polímeros es posible que posean propiedades visco-elásticas. Para caracterizar tal viscoelasticidad se realizaron pruebas en flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud. En estas pruebas se aplicó una deformación sinusoidal de amplitud pico constante, fija de 10% , para asegurar realizar las mediciones en el régimen lineal. El intervalo de frecuencia cubrió 0.1 -

100s^{-1} y se midieron las propiedades de los fluidos en 5 puntos por década.

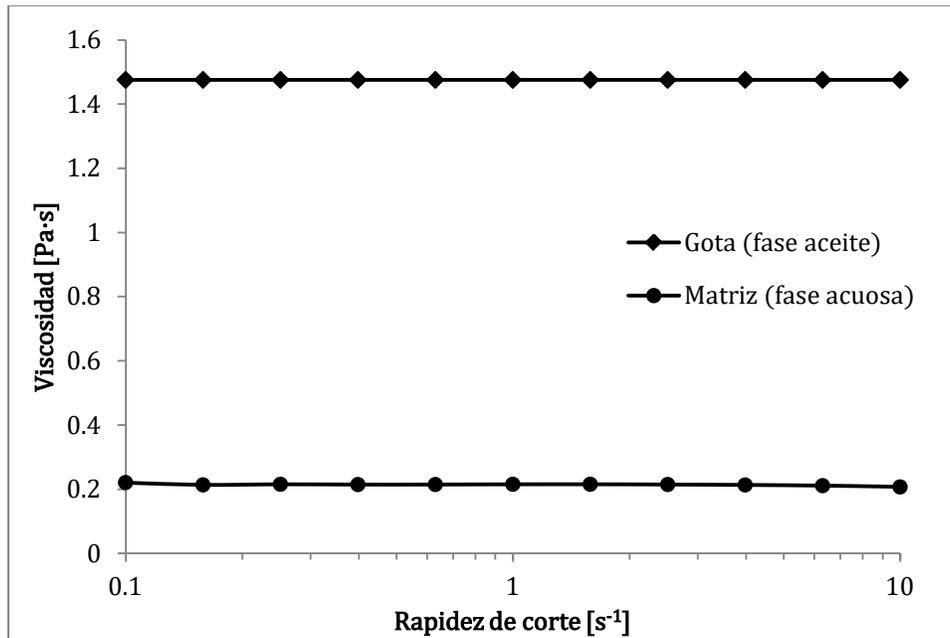


Figura 2.3 Viscosidad observada en flujo cortante estacionario de los fluidos utilizados en los experimentos. La caracterización de los fluidos se realizó en un reómetro ARES de deformación controlada, en la geometría de Couette y en una temperatura de 303.15 K.

Algunos componentes de los fluidos caracterizados reológicamente tienden a evaporarse fácilmente. Para evitar la pérdida por evaporación en las muestras, se creó una atmósfera saturada durante las mediciones reométricas. Esto se logró colocando cantidades del mismo fluido alrededor de la geometría de flujo, a la misma temperatura y aislándola con una trampa. Con este procedimiento se lograron mediciones con buena precisión y repetitividad.

En la Figura 2.4, podemos ver que ambos fluidos muestran módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''), que indican elasticidad en dichos fluidos. Aunque el comportamiento es predominantemente viscoso ($G'' > G'$), aun la poca elasticidad de ambos fluidos puede jugar un papel relevante en el proceso de relajación de las gotas; amplío mis comentarios al respecto más adelante.

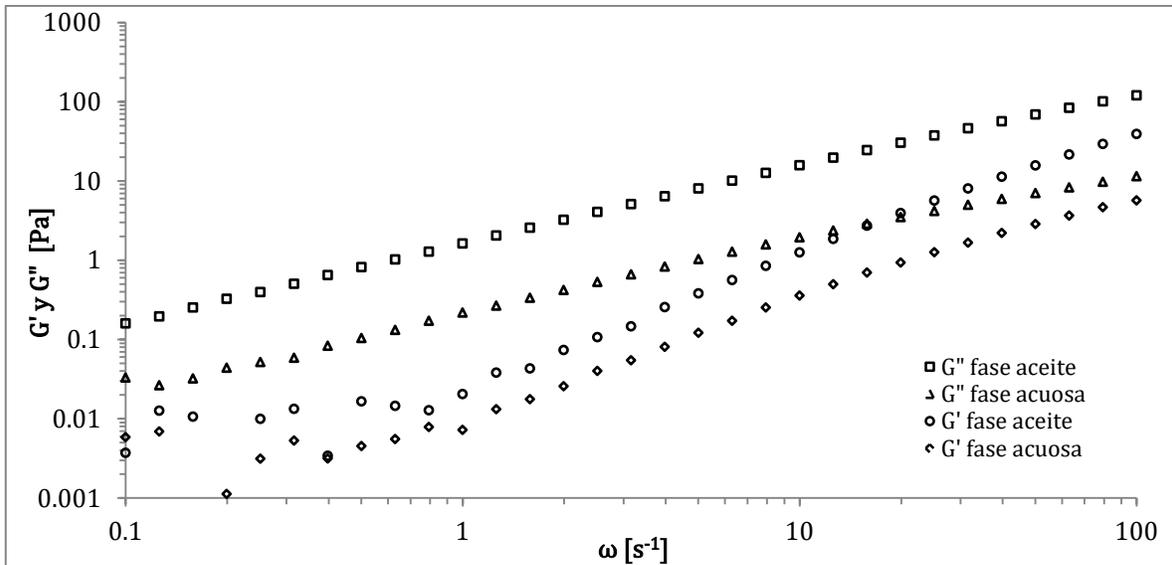


Figura 2.4 Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''), de la gota (fase aceite) y de la matriz (fase acuosa) con que se realizaron los experimentos. Las mediciones se realizaron bajo condiciones de flujo cortante oscilatorio en la geometría de Couette, a 10 % de deformación y una temperatura de 303.15 K. Ambas fases tienen módulos de almacenamiento y pérdida.

Otra característica que indica que los fluidos poseen propiedades distintas de los fluidos newtonianos, es la presencia de esfuerzos normales. En la Figura 2.5 se muestra la primera diferencia de esfuerzos normales (N_1) para cada uno de los fluidos. Como se puede notar, los esfuerzos normales de la matriz (fase acuosa) son más grandes que los esfuerzos normales de la gota (fase aceite). Nótese también que los esfuerzos normales son muy pequeños. Si bien son medibles estos esfuerzos, es de esperarse que generen gotas que no son elipsoides de revolución, sino formas con tres ejes principales de valores distintos.

La presencia de elasticidad de los fluidos, es una de las dificultades que se encontró para medir la tensión interfacial por el método DDR. Al poseer ambos fluidos propiedades viscoelásticas, las gotas se relajan de una manera notablemente más compleja. Esta dificultad pudiese estar presente para una amplia diversidad de

fluidos, y de particular relevancia para el Laboratorio son las emulsiones de hidrocarburos con presencia de componentes de alto peso molecular.

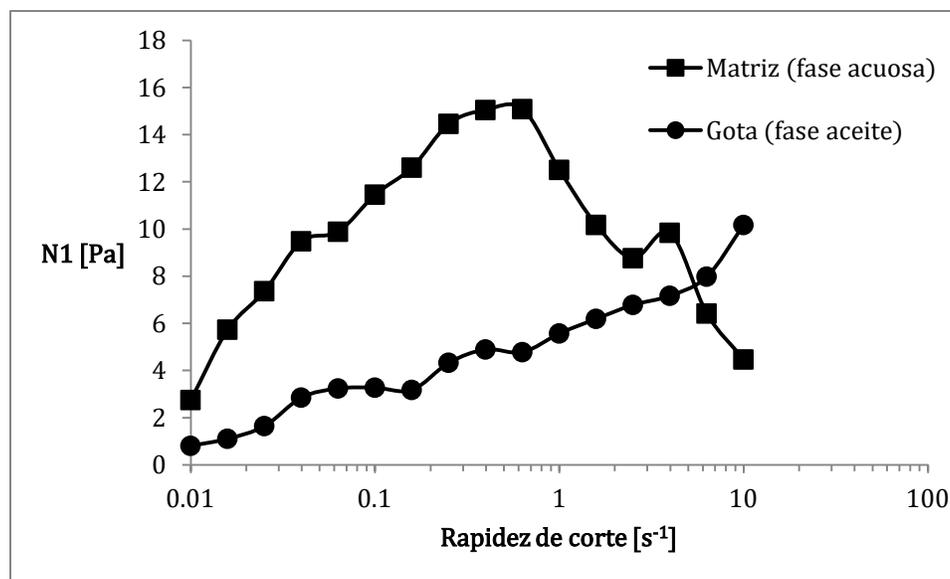


Figura 2.5 Primera diferencia de esfuerzos normales ($N1$) de los fluidos con que se realizaron los experimentos en el Molino de dos Rodillos. Las mediciones se realizaron bajo condiciones de flujo cortante estacionario, en la geometría de placas paralelas a una temperatura de 303.15 K. Como se puede observar, los esfuerzos normales son más grandes en la fase acuosa, comparados con los esfuerzos de la fase aceite.

2.2 El molino de dos rodillos

2.2.1 Características generales del equipo experimental

La Figura 2.6 muestra el equipo experimental en el que se realizaron los experimentos de deformación y relajación de gotas de aceite inmersas en un fluido acuoso. El equipo experimental consiste principalmente de una celda de flujo, un sistema óptico, dos motores que generan los desplazamientos de los cilindros que a su vez inducen el flujo y un sistema de control computarizado, que procesa los datos para la visualización y control de la gota.

La Figura 2.7 muestra los componentes principales de la celda de flujo. Como se puede observar, los componentes principales de la celda son un contenedor que soporta los rodillos, un sistema de control de temperatura, tres ventanas para visualizar el flujo y una tapa de acero inoxidable. El contenedor principal de la celda de flujo está hecho de acero inoxidable y su superficie interior tiene una cubierta de aluminio negro anodizado para minimizar las reflexiones ópticas internas. Además, el contorno interior del contenedor tiene la forma de una línea de flujo (obtenida de la solución analítica), esto con el objetivo de minimizar los efectos de frontera sobre el campo de flujo. El sistema de control de temperatura, diseñado para mantener estable la temperatura de los fluidos, se encuentra alrededor de las paredes verticales de la celda. Este sistema de control de temperatura está formado por canales que se conectan a un baño térmico LAUDA RM6. La celda tiene tres ventanas, dos en paredes laterales y una en el fondo. Para los experimentos se utiliza la vista que se obtiene de la ventana inferior de la celda. En la parte superior, la celda de flujo tiene una tapa de acero inoxidable. En esta tapa se encuentran los soportes de los cilindros, los cuales contienen un mecanismo que conecta los cilindros con los motores. Adicionalmente la tapa de acero tiene una ventana de acrílico desmontable. La ventana de acrílico facilita la iluminación por la parte de arriba y evita la evaporación de los líquidos que se encuentren dentro de la celda.

Los cilindros están hechos de dos piezas: un eje interno de acero inoxidable (el cual se conecta a los motores por medio de un mecanismo) y un rodillo exterior de mayor diámetro hecho de aluminio. Este diseño reduce la inercia rotacional de los cilindros, mientras se mantiene la rigidez requerida. La parte superior e inferior de

los cilindros tienen formas cónicas, con un ángulo que garantiza que la rapidez de corte dentro de la celda, inclusive por arriba y por debajo de los cilindros, sea más pequeña que el observado en la región central del campo de flujo, donde se estudia la dinámica de la gota.

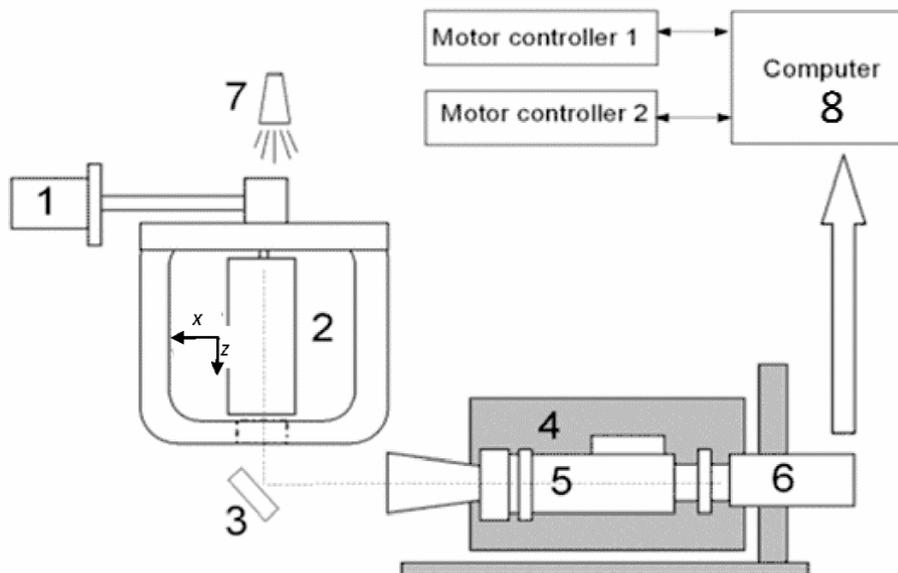


Figura 2.6 El experimento del molino de dos rodillos. En la figura se observan los componentes principales del experimento: (1) cada cilindro se controla independientemente por un servomotor, (2) la celda de flujo, (3) espejo, (4) montaje para el sistema óptico, (5) zoom motorizado y lente de enfoque, (6) cámara, (7) fuente de luz, y (8) computadora que procesa la imágenes en tiempo real y fija las velocidades de los motores (Rosas 2013).

Hay un espacio de un milímetro entre la porción cónica de los cilindros y la parte superior e inferior de la celda de flujo. Esos espacios pueden llenarse con aire (arriba) o un fluido pesado (abajo) de baja viscosidad —e. g., mercurio— para minimizar el componente del gradiente de velocidad normal al campo de flujo extensional. Además, se cuenta con pares de cilindros de varios tamaños de diámetro para generar campos de flujo con diferentes parámetros de flujo.

La celda de flujo está montada sobre una base rígida, donde también están sujetos los motores que mueven los cilindros. La celda está montada en una base rígida para asegurar la más alta rigidez al desplazamiento con respecto a la base del sistema de imagen. A su vez, la base rígida se encuentra sobre una mesa neumáticamente levitada de Newport Research.

El sistema óptico está formado por un zoom telecéntrico motorizado Navitar (con una magnificación máxima de 12X), un adaptador óptico Navitar 1-61390 (con una magnificación de 2X), y una cámara Sony IEEE 1394 CCD (modelo XCD-X700), esta última configurada con una rapidez de captura de imágenes de 15 imágenes por segundo. La lente telecéntrica provee magnificación constante a través de la profundidad del campo de visión y el campo de imagen. Esta lente garantiza que las dimensiones de objetivo varíen en menos de 1% de su tamaño independientemente de su posición en el eje óptico o de su localización en el campo visual; así la determinación de tamaño de las gotas es confiable para las condiciones del experimento. El sistema óptico motorizado permite variar la magnificación del campo visual desde alrededor de 1.2 mm hasta 5.1 mm longitudinalmente (de 0.32X a 3.88X con el adaptador 2X), para visualizar la dinámica de la gota con la resolución óptima.

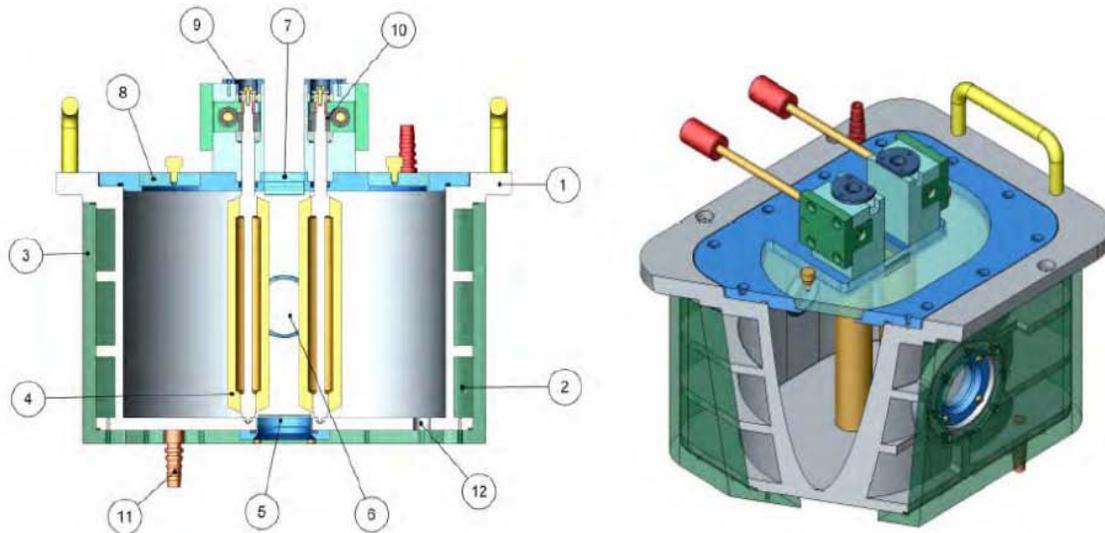


Figura 2.7 Componentes principales de la celda de flujo (Reyes 2005): (1) cuerpo principal de la celda de flujo, (2) canales del sistema de control de temperatura, (3) cubierta exterior de la celda, (4) los cilindros, (5) ventana en el fondo de la celda, (6) ventanas laterales, (7) ventana superior de acrílico desmontable, (8) tapa de acero inoxidable, (9) soporte de los cilindros, (10) mecanismo piñón-tornillo sin fin que conecta los cilindros con los motores, (11) conector al baño térmico LAUDA RM6 y (12) orificio de drenaje de la celda.

El campo visual está cubierto con 1024×768 píxeles en el plano $x-y$ del campo de flujo, y es accesible a través de la ventana de vidrio en el fondo de la celda usando un espejo a 45° (con una cubierta reflejante en la primera superficie) localizado por debajo de la celda de flujo. La resolución del ensamble óptico completo (medido como la parte real de modulación de la función de transferencia) es de alrededor de 8 micrómetros o de 64 pares de líneas por mm. La resolución se determinó con una tarjeta 1951 USAF de Edmund Optics. El ajuste de la distancia de trabajo requerida para cambios en la magnificación, se hace trasladando el sistema óptico a lo largo del eje óptico. La distancia de trabajo para una amplitud de la imagen típica es de 188mm e incrementa ligeramente cuando se reduce la magnificación; i. e., la imagen se genera en infinito. El sistema óptico está montado en una base fija sobre una mesa levitada. La base del sistema óptico permite movimientos precisos en los tres ejes por medio de bases

deslizables de precisión y tornillos micrométricos que se operan manualmente. La ventana de la parte inferior de la celda, se tiene un nivel por dentro de la celda cerca de 1 mm por arriba del fondo, para tener una vista clara de los campos de flujo.

El sistema de adquisición de datos consiste de una computadora HP XW4300 con una tarjeta PCI SERCOS para el control de los motores y una interfaz Firewire para la captura de imágenes. La interfaz SERCOS comunica, vía fibra óptica, las instrucciones a los controladores de los motores y permite operar el movimiento de cada motor independiente y simultáneamente. Cada cilindro es manejado por un servomotor acoplado con un mecanismo de precisión piñón-tornillo sin fin. Los dos motores Kollmorgen AKM-11B que mueven los rodillos, tienen una potencia de 125 W, tienen muy poca inercia, y son manejados por Controladores SERCOS Servostar 300. La estabilidad para establecer una rapidez de corte dada es mejor que 0.2% y depende principalmente de la precisión del sistema de los motores para generar la velocidad de rotación correspondiente. El control de los motores desde la computadora se hace por medio de un programa desarrollado para el experimento.

2.2.2 Tipos de flujos generados en el molino de dos rodillos

Los tipos de flujo que se pueden generar en el molino de dos rodillos, pertenecen a la familia de los flujos fuertes con vorticidad. Esta familia de flujos son diferentes tanto a los flujos viscométricos, como a los flujos puramente extensionales, que comúnmente son usados para estudiar sistemas fluidos como las emulsiones. Por un lado, los flujos viscométricos se consideran como flujos débiles ya que, al tener la misma cantidad de deformación que vorticidad, producen deformaciones moderadas en objetos

embebidos dentro del flujo. Mientras que los flujos puramente extensionales son considerados como flujos fuertes, porque pueden producir grandes deformaciones y entonces modifican de forma significativa la microestructura del fluido. La ventaja que tiene el experimento del molino de dos rodillos, es que se pueden alcanzar desde flujos cercanos al cortante simple, hasta flujos más elongacionales; ya que se puede variar la cantidad de vorticidad del flujo.

El intervalo de valores del parámetro de tipo de flujo que se pueden alcanzar en el molino de dos rodillos, es de $0.03 \leq \alpha \leq 0.3$. El parámetro de tipo de flujo (α), es un parámetro que caracteriza la cantidad de vorticidad y deformación que hay en un flujo. El intervalo de valores del parámetro de flujo que se pueden alcanzar en el molino de dos rodillos, no es cubierto por otros experimentos, como por ejemplo el molino de cuatro rodillos o el experimento de bandas paralelas. Por tanto, podemos estudiar las propiedades de una gota inmersa en otro fluido bajo condiciones que no se podrían alcanzar con ningún otro experimento.

El valor del parámetro de flujo en el molino de dos rodillos, se puede modificar al cambiar el tamaño de los rodillos. Ello puede explicarse recordando la geometría del molino de dos rodillos. Una representación esquemática de la geometría del molino de dos rodillos, se muestra en la Figura 2.8. En esta Figura se observan los dos cilindros de radio R con ejes co-lineales separados por una distancia " d_e ". Los cilindros giran en la misma dirección y están inmersos en una matriz de fluido. El recuadro es una amplificación del *gap* o distancia de separación entre las superficies de los cilindros. En el *gap* es donde se realizan los experimentos.

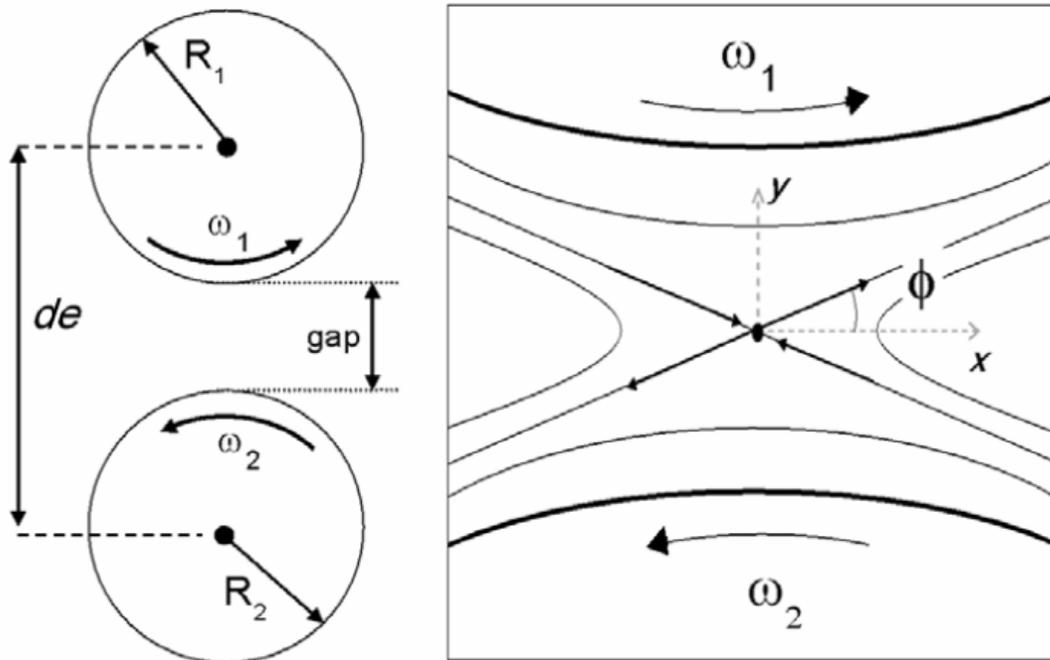


Figura 2.8 Representación esquemática de la geometría del molino de dos rodillos (Rosas 2013). En esta Figura se pueden observar los cilindros del mismo diámetro, con ejes colineales separados por una distancia “ de ”, y el gap de separación entre las superficies de los cilindros. El recuadro es una ampliación del gap, donde se observan las líneas de flujo que se generan al girar los rodillos en la misma dirección. Además, también se muestra el punto de estancamiento y el ángulo ϕ , la mitad del ángulo formado entre los ejes de entrada y salida.

En esta Figura también se muestran las líneas de flujo que se generan al girar los rodillos. En el centro de la imagen se observa el punto de estancamiento. El punto de estancamiento está localizado sobre la línea recta que une los ejes de los cilindros, donde se cruzan el eje de entrada y el eje de salida. Además, también se muestra el ángulo ϕ (la mitad del ángulo formado entre los ejes de entrada y salida), el cual sirve para determinar experimentalmente el valor del parámetro de flujo.

Los campos de flujos generados por los rodillos co-rotatorios tienen condiciones cinemáticas bien definidas y están caracterizados por el valor del parámetro de flujo α . Para cilindros con el mismo radio y que giran con la misma velocidad angular, el parámetro de flujo experimental se puede calcular por medio de

la ecuación:

$$\alpha = \tan (2\phi) , \quad (2.1)$$

donde ϕ es la mitad del ángulo formado entre los ejes de entrada y salida (Ver Figura 2.8). Este ángulo es función de la geometría del molino de dos rodillos, y es independiente de la velocidad angular de los cilindros (Reyes y Geffroy 2000a, 2000b; Reyes 2005).

Dado que la distancia “ d ” que separa los ejes de los cilindros es fija (52 mm), se requieren cilindros de distintos diámetros para generar flujos con diferentes parámetros de flujo; esto es, se logra un cambio en el flujo cambiando los diámetros de los cilindros y se obtiene un valor diferente del parámetro de flujo α . En el molino de dos rodillos, la magnitud de la razón de la deformación y de la vorticidad, se modifican fácilmente al cambiar el diámetro de los cilindros como se observa en la Fig. 2.9.

Como consecuencia de cambiar el valor de α , podemos obtener diferentes tipos de flujos. La Figura 2.9 muestra las líneas de flujo para cilindros corrotatorios simétricos al variar la relación entre el radio de los cilindros y la distancia de separación entre sus ejes d . Asimismo, pueden utilizarse cilindros de diferentes diámetros, generando deformaciones en gotas, fuertemente elongadas, que en principio pueden ser curvas, y que pueden resultar de interés en un futuro para caracterizar propiedades superficiales de interfaces.

Algunas características de los campos de flujo generados en el experimento del molino de dos rodillos, son las siguientes:

- a) El valor del parámetro de flujo α está determinado solo por las características geométricas, es decir, el radio de los cilindros y la separación entre los ejes.
- b) Aunque los flujos generados en el molino de dos rodillos pertenecen a la familia de los flujos fuertes, se puede aproximar el comportamiento de un flujo cortante simple tan cercanamente como sea necesario, al incrementar la vorticidad; reduciendo la separación entre los cilindros.
- c) Existe una solución analítica para el flujo de Stokes del molino de dos rodillos (Reyes y Geffroy 2000, 2005), que toma en cuenta la presencia de las fronteras de los cilindros, a diferencia de otros flujos fuertes usados para estudiar los efectos a largo plazo en objetos embebidos, como en el molino de cuatro rodillos.

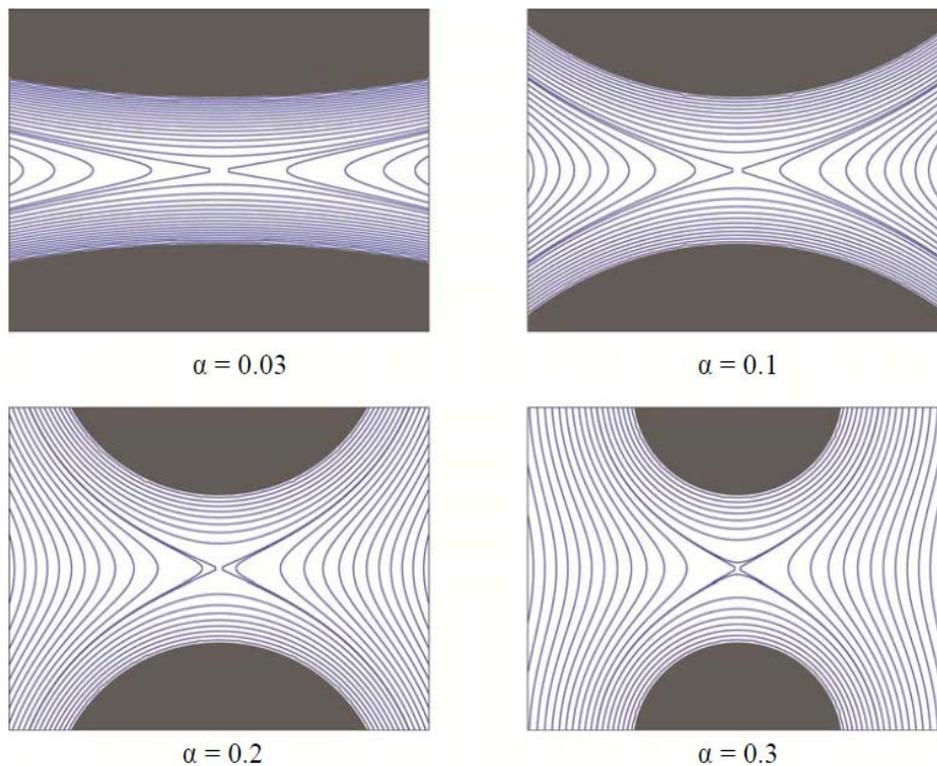


Figura 2.9 Diferentes tipos de flujos que se pueden generar en el molino de dos rodillos al variar el diámetro de los cilindros. Estas figuras se obtuvieron de la solución analítica (Reyes 2005).

2.3 Experimentos de deformación y relajación de una gota en un molino de dos rodillos, para determinar la tensión interfacial entre los fluidos que componen una emulsión

Se utilizó el método de la retracción de la gota deformada (DDR) para determinar la tensión interfacial entre las fases que componen una emulsión. Los experimentos consisten en deformar una gota por medio de un flujo generado en un molino de dos rodillos, y posteriormente observar la relajación de la gota después de parar el flujo.

El primer paso para la realización de un experimento, es colocar una gota de la fase aceite dentro de la celda de flujo que se encuentra llena con la fase acuosa. Esto se hace con la ayuda de un dispositivo hecho con un capilar de diámetro pequeño y una jeringa. Primero, la gota (fase aceite) junto con fluido de la fase continua (fase acuosa), se introducen dentro del capilar. Después, la gota junto con el fluido acuoso son inyectados en el espacio que hay entre las superficies de los cilindros.

El experimento requiere que la gota se coloque en la cercanía del punto de estancamiento y en un plano de enfoque de la cámara. El punto de estancamiento del campo de flujo se encuentra en el centro de la imagen. Previamente, por medio de un proceso de calibración se hace coincidir el punto de estancamiento con el centro de la imagen.

Una vez colocada la gota en el punto de estancamiento (centro de la imagen), se hacen girar los rodillos del experimento y se genera el flujo. El flujo se mantiene por algunos segundos, hasta lograr una pequeña deformación en la gota. Después se detiene el flujo y se graba la relajación de la gota. La gota se puede mantener dentro

del campo visual por algunos minutos más, por tanto es posible realizar varios experimentos con una misma gota.

Durante los experimentos, el sistema de adquisición de imágenes captura y guarda en un archivo las imágenes de la deformación y relajación de la gota. La rapidez de captura de imágenes es de 15 cuadros por segundo. El archivo almacenado se procesa posteriormente en un programa de análisis de imagen. Este programa detecta el contorno de la gota y ajusta el contorno de la gota deformada a una elipse. El programa analiza cada imagen, y calcula el valor de los semiejes de la elipse. Con los semiejes de la elipse equivalente, se calcula el parámetro de deformación de Taylor; por medio del cual es posible conocer cuantitativamente la relajación de forma de la gota que fue deformada en el molino de dos rodillos. Luego del procesamiento se genera un archivo de texto con los parámetros que caracterizan la deformación y relajación de la gota, con los cuales se puede calcular la tensión interfacial.

Los parámetros experimentales que se requirieron para calcular la tensión interfacial por el método DDR son principalmente: el parámetro de deformación de Taylor (D_T) durante la relajación, el tiempo, el radio de la gota y las viscosidades de los fluidos. Con estos parámetros se realizó el cálculo de la tensión interfacial por el método DDR, con las ecuaciones que se presentan en la sección 1.3. En el siguiente Capítulo se reportan los resultados que se obtuvieron de los experimentos.

Capítulo 3

Resultados

"In physical sciences a first step essential in learning any subject, is to find principles of numerical reckoning, and methods for practicably measuring, some quality connected with. When you can measure what you are talking about, and express it in numbers, you know something about it..."

Lord Kelvin (1883)

En esta tesis se estudia la aplicación del método de retracción de una gota deformada (DDR) para el cálculo de la tensión interfacial en un sistema bifásico. Ahora se presentan los resultados obtenidos cuando se utiliza el molino de dos rodillos como dispositivo experimental para deformar una gota (la cual representa la fase dispersa de la emulsión), y observar su retracción dentro de una matriz de fluido acuoso (fase continua de la emulsión). Además, se muestran y discuten algunas de las posibles limitaciones del método cuando se aplica a fluidos con un comportamiento cuasi-Newtoniano.

3.1 Determinación de la tensión interfacial del sistema aceite-agua por medio del método DDR

El sistema estudiado en este trabajo, está formado por dos fluidos inmiscibles *no-Newtonianos*: uno base aceite (la gota suspendida) y otro base agua (el medio continuo). Aunque la diferencia de densidades entre ambos fluidos es muy pequeña, es suficiente

para que exista una fuerza de flotación que provoca el desplazamiento vertical de la gota y en consecuencia el eventual desenfoque de la misma. Con el fin de minimizar los efectos de flotación, los experimentos se realizaron a una temperatura controlada de 303.15 K, que es la temperatura en la cual la diferencia entre las densidades de los fluidos es mínima. Así se logró que el movimiento vertical de la gota fuese lo suficientemente lento como para permitir que el sistema óptico (cuya profundidad de campo es muy pequeña debido a la magnificación) mantuviese enfocada la gota un lapso de tiempo suficiente para grabar el proceso de deformación y relajamiento. Por este motivo, también fue posible realizar varios experimentos con una misma gota enfocada.

Los fluidos a estudiar se caracterizan por una razón de viscosidades grande. Estos fluidos son modelos para fluidos típicos de la explotación y transporte de petróleo, y por tanto es deseable que la razón de viscosidades sea alta como es el caso de la mayoría de los crudos mexicanos de las diferentes regiones productoras del País. Este trabajo atiende a esta dificultad intrínseca para la determinación de la tensión superficial en fluidos viscosos.

Para lograr una deformación significativa de la gota a altas viscosidades, el flujo externo debe generar un campo de esfuerzos suficiente. Ello requiere aplicar una razón de corte muy alta o un flujo con un carácter esencialmente elongacional (con poca vorticidad). Esto es, aplicando flujos cortantes simples, tales condiciones son difíciles de lograr, pues la aplicación de razones de corte altas implica efectos de fronteras cercanas no despreciables.

Además, para los casos de gotas viscosas en flujos débiles, los modelos teóricos y experimentales de deformación tampoco se caracterizan por las mismas condiciones cinemáticas, y la predicción de las propiedades materiales de los fluidos se dificulta. Por ello, se decidió utilizar los rodillos que generan el flujo con mayor componente elongacional para deformar las gotas. La geometría que genera este tipo de flujo, corresponde a los cilindros con diámetro de 41.035 mm, los cuales generan un flujo con un parámetro de tipo de flujo de $\alpha = 0.13$, que corresponde a un 25% menos vorticidad que un flujo cortante simple. Con esta geometría se logró obtener la deformación necesaria para la gota, y con los efectos de frontera esencialmente despreciables.

Sin embargo, aunque se utilizó la geometría que genera el flujo con mayor componente elongacional, las deformaciones obtenidas en las gotas son muy pequeñas. Esto ocurre principalmente porque las gotas tienen una viscosidad mucho mayor que el fluido acuoso continuo. La relación de viscosidades, la cual mide la razón de la viscosidad de la gota respecto a la viscosidad del fluido matriz, es de $\lambda \approx 6.81$. Por esta razón, es difícil deformar las gotas. El valor del parámetro de deformación de Taylor calculado para la máxima deformación de la gota (D_{T0}) en los distintos experimentos, se encuentra dentro de $0.0107 \leq D_{T0} \leq 0.1138$ y por tanto pueden considerarse como válidas (o aplicables) las teorías de pequeñas deformaciones.

Las gotas de los distintos experimentos se deformaron con diferentes valores de rapidez de corte. El intervalo de valores de rapidez de corte que se utilizó es de $1 \leq \dot{\gamma} \leq 5$ [s^{-1}]. En algunos casos, se realizaron varios experimentos con una misma gota, deformándola con un flujo con una rapidez de corte diferente cada vez. En otros

casos, se utilizó una gota distinta y se experimentó nuevamente con diferentes valores de rapidez de corte.

El diámetro de las gotas que se estudiaron en los experimentos, se encuentra en el intervalo de $565 \leq d \leq 876$ micrómetros. La relación entre el diámetro de la gota y la separación entre los cilindros (d/g), se encuentra en el intervalo de $0.05 \leq d/g \leq 0.08$. Estos valores aseguran que los efectos de confinamiento durante los procesos de deformación y relajamiento pueden considerarse como despreciables (Cardinaels, R., y P. Moldenaers 2010).

Como se mencionó en el Capítulo anterior, una vez que se alcanza la deformación requerida de la gota, se suspende el flujo y se observa el proceso de retracción de la gota hacia la forma esférica. Este proceso fue grabado a una velocidad de 15 cuadros por segundo. Para cada imagen grabada, se detecta el contorno de la gota y se calculan los semiejes de la elipse que mejor se ajusta a este contorno. Con estos valores se calcula el parámetro de deformación de Taylor (D_T), dado por:

$$D_T = \frac{r_{max} - r_{min}}{r_{max} + r_{min}}, \quad (3.1)$$

donde, r_{max} corresponde al semieje mayor de la elipse y r_{min} corresponde al semieje menor. Con esta ecuación es posible obtener el valor de la deformación de la gota para cada instante de tiempo de su evolución, desde una deformación inicial máxima D_{T0} , hasta el estado de equilibrio en donde $D_T = 0$. Es decir, la deformación es una función del tiempo $D_T = D_T(t)$.

Los datos experimentales del parámetro de deformación de Taylor en función del tiempo, se ajustaron a las ecuaciones del método, resultado de una descripción de

la forma para deformaciones asintóticas. Para lograr que todos los gráficos comiencen en uno, se normalizó el parámetro de deformación instantánea $D_T(t)$ con su valor máximo en $t = 0$ (o sea D_{T0}). Con lo cual se obtiene:

$$D_T(t)_{norm} = D_T(t) / D_{T0}. \quad (3.2)$$

Posteriormente, para calcular la tensión interfacial con el método DDR (Luciani 1997), se ajustan los datos experimentales normalizados a la Ec. 1.1. Con los datos normalizados, se obtienen curvas que comienzan en uno y tienden a cero. Combinando las Ecs. 1.1 y 3.2, se tiene que:

$$D_T(t)_{norm} = \exp \left\{ - \frac{40(\lambda+1)}{(2\lambda+3)(19\lambda+16)} \frac{\sigma}{\eta_m R_0} t \right\} = \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_d} \right\}. \quad (3.3)$$

Los datos de la curva de retracción (en donde se grafica $D_T(t)_{norm}$ en función del tiempo), se linealizan al aplicarles el logaritmo natural. De modo que, aplicando logaritmo natural a ambos lados de la Ec. 3.3, la ecuación anterior queda como:

$$\ln(D_T(t) / D_{T0}) = - \frac{40(\lambda+1)}{(2\lambda+3)(19\lambda+16)} \frac{\sigma}{\eta_m R_0} t = -Kt, \quad (3.4)$$

donde,

σ : tensión interfacial,

K : pendiente de la curva de retracción,

η_m : viscosidad del fluido matriz (fluido acuoso),

R_0 : radio de la gota sin deformar, y

λ : razón de viscosidades.

Ahora, después de aplicar la linearización logarítmica, las curvas de retracción parten de cero y tienden a menos infinito. Para evitar este problema, se consideró que

la gota terminó de relajarse al llegar a un valor de D_T mínimo. El valor de D_T mínimo, está determinado por la incertidumbre asociada al cálculo del diámetro de la gota sin deformar.

A partir de la Ecuación 3.4 es posible calcular la tensión interfacial entre los fluidos, haciendo un ajuste lineal de los datos experimentales y calculando la pendiente de la curva obtenida. En cada caso, la tensión interfacial estará dada por:

$$\sigma = -K\eta_m R_0 \left[\frac{(2\lambda + 3)(19\lambda + 16)}{40(\lambda + 1)} \right] . \quad (3.5)$$

Por medio de esta ecuación, se determinó la tensión interfacial entre la fase aceite y la fase acuosa, con los datos que se obtuvieron experimentalmente en el molino de dos rodillos.

3.2 Relajamiento de una gota de aceite inmersa en una matriz de fluido acuoso

Como muestran las ecuaciones previas, el proceso de retracción es modelado mediante una expresión lineal, donde la pendiente depende entre otras cosas de la tensión interfacial. En los experimentos realizados con fluidos newtonianos, la curva que se obtiene al estudiar el proceso de retracción, es un decaimiento exponencial que mediante la aplicación de logaritmos se convierte en una línea recta con pendiente negativa. Sin embargo, en los experimentos de retracción realizados con el sistema de fluidos mencionados en esta tesis, se encontró que las curvas no presentan un comportamiento lineal aun después de tratar de linearizarlas mediante la aplicación de logaritmos.

Las gráficas de relajamiento muestran por lo menos dos tipos de curvas de retracción, de las cuales ninguna es lineal. Aun para una misma gota, las curvas de retracción no son totalmente idénticas. Esto puede deberse a varios factores. Una causa podrían ser los errores inherentes al experimento (como el análisis de imagen, la iluminación de la gota, las pequeñas variaciones en la temperatura, etc.). También podría deberse a que la composición de los fluidos esté cambiando después de cada experimento (por los componentes volátiles en ellos), o como resultado de que los fluidos tienen un comportamiento no-newtoniano.

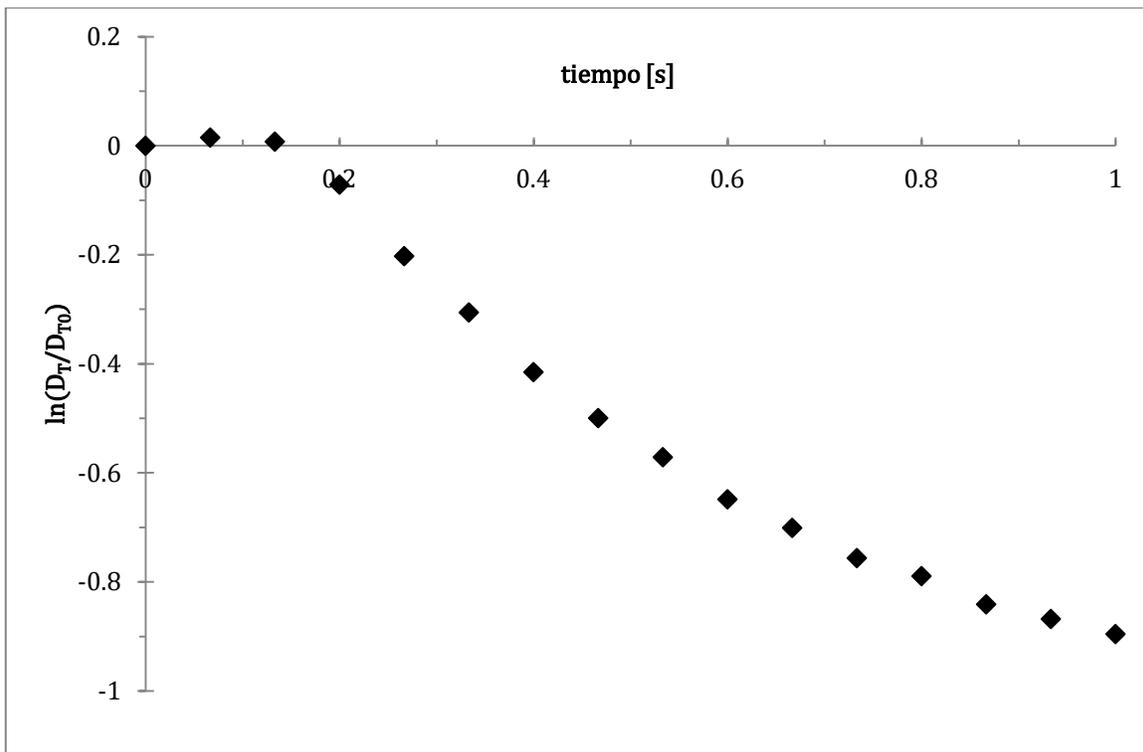


Figura 3.1 Curva de retracción de una gota de aceite relajándose en una matriz de fluido acuoso, después de ser deformada. El radio de la gota en reposo es de 438 micrómetros. La gota se deformó con un flujo con $\alpha = 0.13$ y un valor de rapidez de corte de 1s^{-1} . El parámetro de deformación en el momento de detener (parar) el flujo es de $D_{T0} = 0.0262$.

Uno de los tipos de “curva de retracción”, se muestra en la Figura 3.1. En esta Figura se pueden identificar tres secciones. En la primera parte se observa un

“hombro”. Después continúa con un relajamiento rápido (una sección lineal), seguido por un relajamiento lento (una “cola”). El tiempo característico de relajación asociado a la parte media lineal de la curva, es menor que el tiempo característico de la última parte de la relajación. Esto es, es factible describir el proceso de relajación más complejo, suponiendo un proceso de relajación, con al menos dos tiempos de relajación distintos (que pueden ser varios). Se hace notar que valores de $D_{70} \cong 0.08$ implican razones entre los ejes principales de menos de 4% para una gota de menos de un milímetro de diámetro.

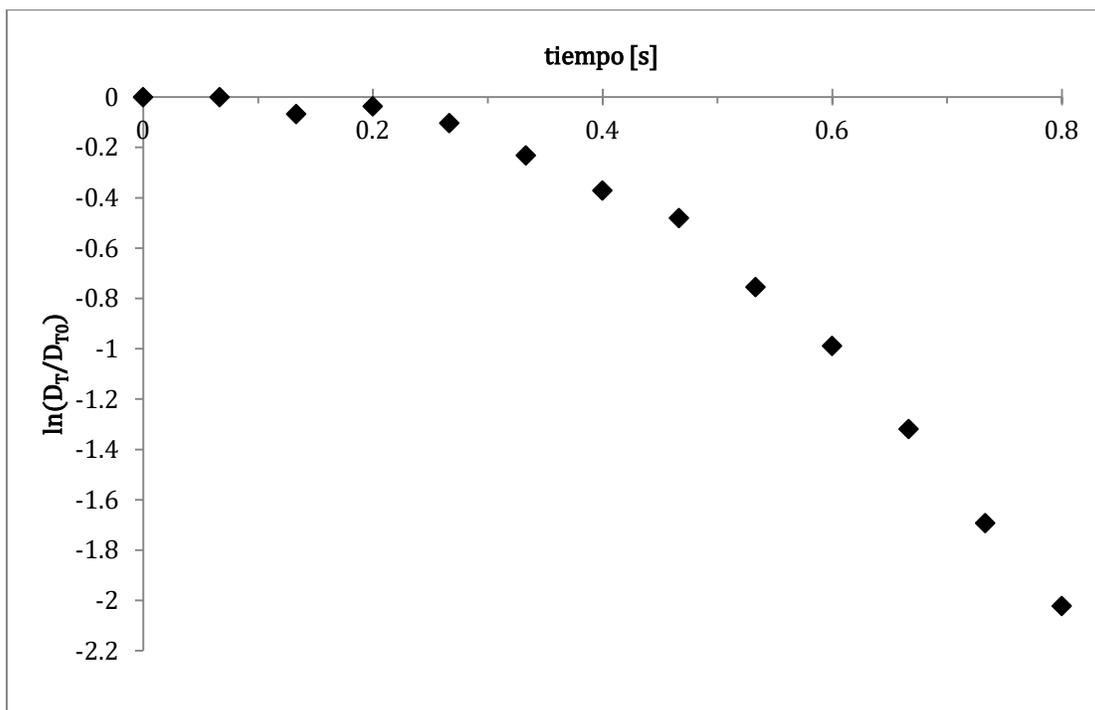


Figura 3.2 Curva de retracción de una gota de aceite relajándose en una matriz de fluido acuoso, después de ser deformada. El radio de la gota sin deformar es de 340 micrómetros. La gota fue deformada con un flujo con $\alpha = 0.13$ y un valor de rapidez de corte de 3.26 s^{-1} . El parámetro de deformación en el momento de parar el flujo es de $D_{70} = 0.0755$.

La Figura 3.2 muestra un segundo tipo de retracción obtenida para una gota distinta. En esta curva ya no se observa la retracción lenta (visible en tiempos largos).

En este tipo de retracción, solo se observa el “hombro” y la retracción rápida (parte lineal). Además, la segunda parte de la retracción es más lenta, comparada con la curva del gráfico anterior, que pudiese justificar una retracción con el tercer mecanismo con tiempos característicos cercanos a los del segundo mecanismo.

Como se puede notar en los gráficos anteriores (Figs. 3.1 y 3.2), el tipo de curva que se obtiene no es lineal, como se esperaría para poder usar el método DDR. Por el contrario, las curvas de retracción presentan múltiples mecanismos de retracción con tiempos que pueden observarse de las pendientes diferentes, que dificultan la aplicabilidad de ajustarlas con líneas rectas. Para estos procesos, el inverso de cada una de estas pendientes, corresponden a tiempos característicos del sistema. Ya sea el tiempo característico relacionado con la tensión interfacial o algún otro tiempo de relajación de los fluidos.

Si tuviésemos sólo una pendiente, podríamos relacionar directamente el inverso de la pendiente con el tiempo característico asociado a la tensión interfacial del sistema. Sin embargo, para este sistema, es obvio que no puede descartarse la posibilidad de que varios mecanismos de relajación actúan simultáneamente. Al menos para las características de los fluidos, la relajación de forma de la gota podría verse influenciada por (a) la tensión interfacial, y (b) al mismo tiempo estaría ocurriendo el relajamiento de los polímeros presentes en la gota (aceite) y en la fase continua (fluido acuoso). Un tercer mecanismo que no puede descartarse, *a priori*, es la posibilidad de que la existencia de polímeros induce una distribución de ellos en la interfaz que depende directamente de la historia de esfuerzos aplicados sobre ella.

Esto último implicaría una distribución superficial de los valores de la tensión superficial que es difícil de comprender por el momento.

Al parecer, la elasticidad podría ser la principal fuente de otros mecanismos de relajación en los fluidos que se manifiesta en los experimentos con gotas. Los tiempos característicos de relajamiento de las fases que componen el sistema de estudio, son del mismo orden o mayores que el tiempo característico asociado a la tensión interfacial. Esto es claramente una dificultad al intentar usar el método DDR para calcular la tensión interfacial. Aquí debemos recordar que el modelo teórico presupone fluidos de Stokes (bajo número de Reynolds y viscosidad constante).

Para superar esta dificultad experimental, podemos suponer que el tiempo característico asociado a la tensión interfacial se obtiene de la parte recta media de la curva de relajamiento de la gota. Haciendo esta suposición, los valores calculados de tensión interfacial usando el método DDR se muestran en las Figuras 3.3-3.5. En esas Figuras se reportan los resultados obtenidos para diferentes gotas, así como los resultados de varios experimentos hechos utilizando la misma gota.

En la Figura 3.3 se reportan los valores calculados de tensión interfacial con las ecuaciones del método DDR. Las gotas tienen radios similares. Las diferencias en los radios para una misma gota, se deben a errores en la iluminación, el enfoque del sistema óptico y el procesamiento de las imágenes. Pero estas diferencias en los radios no son significativas. La Fig. 3.4 muestra los mismos resultados que el gráfico anterior, pero ahora comparados con la rapidez de corte con que se deformaron las gotas. Para una misma gota se aplicaron diferentes valores de rapidez de corte.

Primero se realizó un experimento completo de deformación-retracción con una gota con un valor de rapidez de corte fijo. Después se dejaba relajar la gota por algún tiempo y se realizaba nuevamente otro experimento completo con un valor distinto de rapidez de corte. Se encontró que el proceso de deformación no influye en el proceso de relajación de las gotas. El valor de la tensión interfacial no depende de la rapidez de corte con que se deformen las gotas.

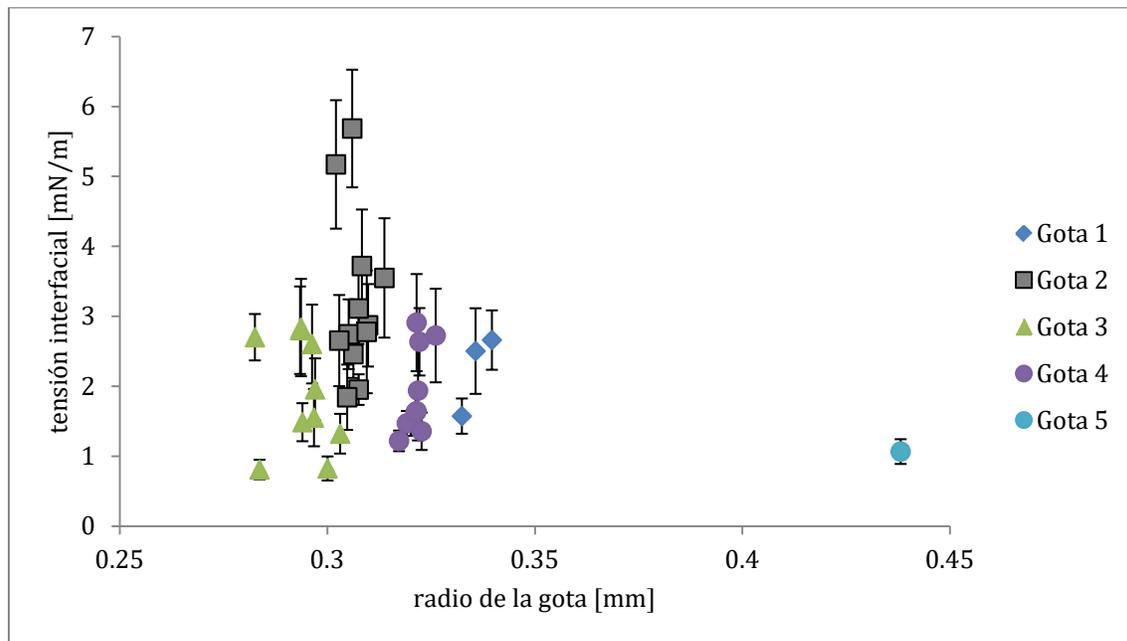


Figura 3.3 Valor de la tensión interfacial obtenida por el método DDR. Para el cálculo de la tensión interfacial se usó el tiempo característico asociado a la parte media de las curvas de retracción. Los marcadores del mismo tipo y color, representan los experimentos hechos para una misma gota.

Por último, en la Figura 3.5 se muestra que el parámetro de deformación de Taylor inicial (D_{70}), no influye en el valor obtenido de tensión interfacial. La mayor parte de las gotas aquí reportadas tienen un D_{70} pequeño, debido a la alta razón de viscosidad. Pero no existe una tendencia que muestre la dependencia del valor de tensión interfacial con la deformación inicial de las gotas.

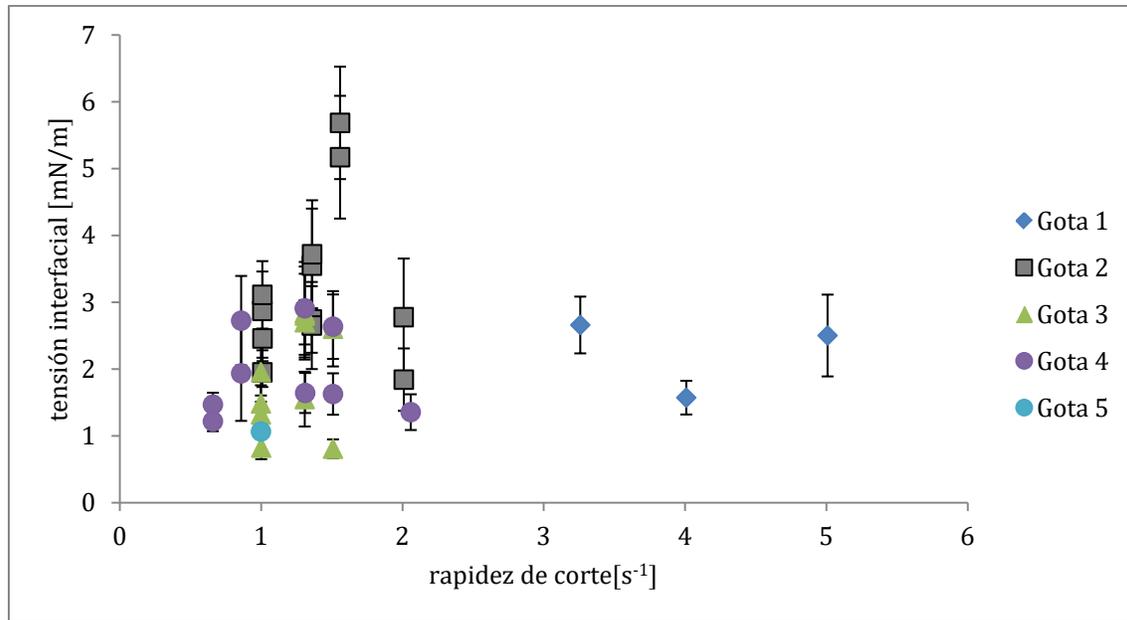


Figura 3.4 Valor de la tensión interfacial del sistema bifásico para diferentes valores de la rapidez de corte que se usó para deforma las gotas. Para calcular la tensión interfacial se utilizaron las ecuaciones del método DDR. Los marcadores del mismo tipo y color, representan los resultados obtenidos para varios experimentos hechos con una misma gota.

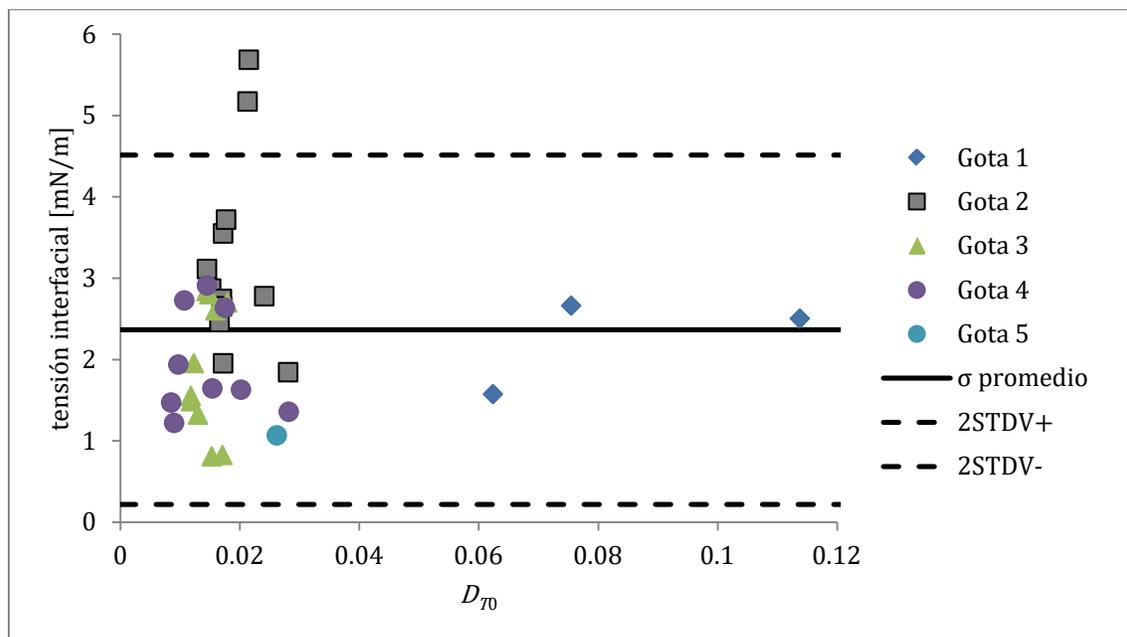


Figura 3.5 En esta Figura se muestra el valor de la tensión interfacial obtenido por el método DDR, contra el valor inicial del parámetro de deformación de Taylor (D_{70}) de la gota deformada. Como se observa, el valor de la tensión interfacial no depende de la deformación inicial de la gota D_{70} . En esta Figura, además se muestra el valor promedio de la tensión interfacial y los datos que caen dentro de dos desviaciones estándar. Los marcadores del mismo tipo y color, representan los resultados de varios experimentos hechos con una misma gota.

Como se puede observar en los gráficos anteriores, existe una dispersión en los resultados. Los resultados de los experimentos no parecen ser repetitivos. Aún para una misma gota, no se obtiene el mismo valor de tensión interfacial en todos los experimentos. En los experimentos hechos con una misma gota, el primer valor que se obtiene de tensión interfacial es menor que en los siguientes experimentos. Pero esto no siempre ocurre.

Para mejorar la exactitud de los cálculos, se realizaron varios experimentos y se promediaron los resultados. El valor promedio de tensión interfacial de todos los experimentos con que se cuenta es de $\sigma_{prom} = 2.37$ mN/m, con una desviación estándar de 1.07 mN/m. El valor promedio, junto con los valores de tensión interfacial que caen dentro de dos desviaciones estándar, se muestran en la Figura 3.5.

3.3 Incertidumbres y errores asociados a las mediciones

En las Figs. 3.3-3.5 de la sección anterior, también se muestra la incertidumbre asociada a cada experimento. La incertidumbre asociada a cada experimento está representada por medio de barras de error. Las incertidumbres de los experimentos están relacionadas con los datos experimentales. Por ejemplo: las mediciones del tamaño de los semiejes de la elipse con que se ajusta la gota deformada, la medición en el reómetro de las viscosidades de los fluidos y la capacidad del sistema óptico.

El mayor porcentaje de incertidumbre puede atribuirse a la medición del tamaño de la gota y a las viscosidades. Esto se debe a que son valores obtenidos experimentalmente. Mientras que la resolución del sistema óptico contribuye en menor medida, ya que ésta es menor a 8 micrómetros.

Como es posible notar en los gráficos, los experimentos en los que el valor de tensión interfacial es más pequeño, tienen barras de error más pequeñas. Mientras que los valores de tensión interfacial más grandes, tienen incertidumbres mayores. El valor de la incertidumbre varía entre 0.15-0.92 [mN/m], que implica una energía libre superficial extremadamente pequeña para líquidos puros, que pudiese ser resultado del alto peso molecular de los líquidos utilizados. A pesar de la aparente carencia de repetitividad de las medidas, este resultado es aún así valioso, pues atiende a un intervalo de viscosidades que difícilmente puede caracterizarse con las técnicas convencionales. Así mismo, la tensión interfacial es extremadamente pequeña entre los dos líquidos.

Aquí habría que recordar que los líquidos son los mismos para todos los experimentos, y que las diferencias de valor de la tensión superficial pueden resultar de, por ejemplo, variaciones en la temperatura de la gota, condiciones experimentales, de tipo óptico, de procesamiento de imágenes, entre otras posibilidades. En el experimento, la temperatura se controla en la periferia, que puede diferir de la que se tiene en el entorno de la gota, ello como resultado de la disipación viscosa que ocurre en la región central de la celda, y que una vez que la gota empieza a retraerse, pues no hay convección que disipe el calor producido.

Otra posible fuente de error en el cálculo de la tensión interfacial por este método, se debe al procesamiento de las imágenes (Ramírez y Cisneros 2009, Rosas 2013). El contorno de la gota se encuentra aplicando el algoritmo de Canny para la detección de bordes. Antes de aplicar este algoritmo, se ajusta un umbral de nivel de grises en el programa de procesamiento. Esto con el fin de reducir el ruido y obtener

una buena definición del contorno de la gota. De acuerdo con el nivel de grises que se programe, el tamaño de la gota puede variar, que podría alterar ligeramente el cálculo de la tensión superficial (recuérdese que D_T es un cociente de longitudes y por tanto la contribución de este error es de segundo orden). Y como consecuencia, también cambia el valor de la tensión interfacial que se obtiene con las ecuaciones del método.

Capítulo 4

Análisis de resultados

"The answer is no, but it usually turns out that in applications you can get away with it... for a while".
Donald Cohen

Para el sistema aceite-agua que se estudia en este trabajo, la mayoría de las técnicas con las que se cuenta para medir tensión interfacial requieren que haya una diferencia de densidades entre los líquidos, que se tengan las mismas viscosidades y que los líquidos sean newtonianos. En particular, con las técnicas del anillo de DuNouy y placa de Wihelmy resultan inadecuadas y se obtuvieron resultados erróneos. Esto se debe a que las técnicas clásicas requieren que exista una diferencia de densidades entre los líquidos (Drelich 2002).

El método DDR es una buena alternativa para medir tensión interfacial en el molino de dos rodillos, siempre y cuando los fluidos tengan un comportamiento apropiado. Esto es, el método DDR tiene limitaciones para medir la tensión interfacial entre fluidos que presentan viscoelasticidad, ya que sus ecuaciones consideran fluidos newtonianos, y deformación de primer orden en la esfericidad de la gota. Cuando los fluidos presentan elasticidad, como es el caso presentado en este trabajo, la retracción de la gota puede mostrar un comportamiento complejo. A diferencia del caso newtoniano, la retracción de la gota es claramente *no-lineal*.

En este capítulo se presenta un análisis de los resultados del cálculo de la tensión interfacial a partir de la recuperación de forma de una gota deformada. Se muestra la posible influencia del comportamiento reológico de los fluidos en la retracción de la gota. Se determina la mejor forma de obtener la tensión superficial, y se discuten algunas consideraciones sobre aspectos experimentales que pudiesen estar influyendo en los resultados.

4.1 Sobre las propiedades reológicas de los fluidos

El fluido de la gota (aceite: de 1.48 [Pa·s]) y el fluido de la matriz del experimento (fluido acuoso: 0.22 [Pa·s]), tienen viscosidad constante en el intervalo de rapidez de corte que se usó para realizar los experimentos. Para valores más grandes de la rapidez de corte ($> 10 \text{ s}^{-1}$), los fluidos presentan adelgazamiento al corte.

Aunque las viscosidades de la gota y la matriz son constantes en el intervalo de rapidez de corte utilizado, ambos fluidos poseen propiedades viscoelásticas. Como se explicó en el Capítulo 3, estas propiedades se deben a principalmente a los polímeros presentes en cada una de la mezclas. Son estos polímeros los que proveen las características elásticas de los fluidos, aun en deformaciones pequeñas, con tiempos característicos del orden de la dinámica observada en la gota.

Una de esas características elásticas se observa en la Figura 2.4 del Capítulo 2. Donde se muestran los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''). Como se puede observar, ambas fases manifiestan elasticidad para las mismas razones de corte. Sin embargo, esta elasticidad es pequeña (menor al 10%, respecto del esfuerzo al corte). Las propiedades viscosas predominan sobre las elásticas ($G'' > G'$), en el

intervalo de rapidez de corte en el que se realizaron los experimentos. Aun así, al combinarse con otros factores, las propiedades elásticas intervienen de forma significativa en la relajación de la gota (Guido 2003).

Otra característica que muestra que los fluidos no son newtonianos, es la presencia de esfuerzos normales. La primera diferencia de esfuerzos normales ($N1$) de la gota y la matriz, se pueden ver en la Figura 2.5 del Capítulo 2. Con esos esfuerzos normales, se calcularon los tiempos de relajamiento característicos de las fases. En la Figura 4.1 se graficó el tiempo de relajamiento característico de los fluidos, cubriendo el intervalo de valores de la rapidez de corte que se usaron para deformar las gotas. Como se puede ver, la fase acuosa de la matriz tiene tiempos de relajamiento más largos que el fluido de la gota. Al incrementar la rapidez de corte, los tiempos de relajamiento de las fases tienen valores pequeños y similares. Los tiempos característicos de las fases, sirven para justificar la forma en que se calculó la tensión interfacial con el método DDR en este trabajo.

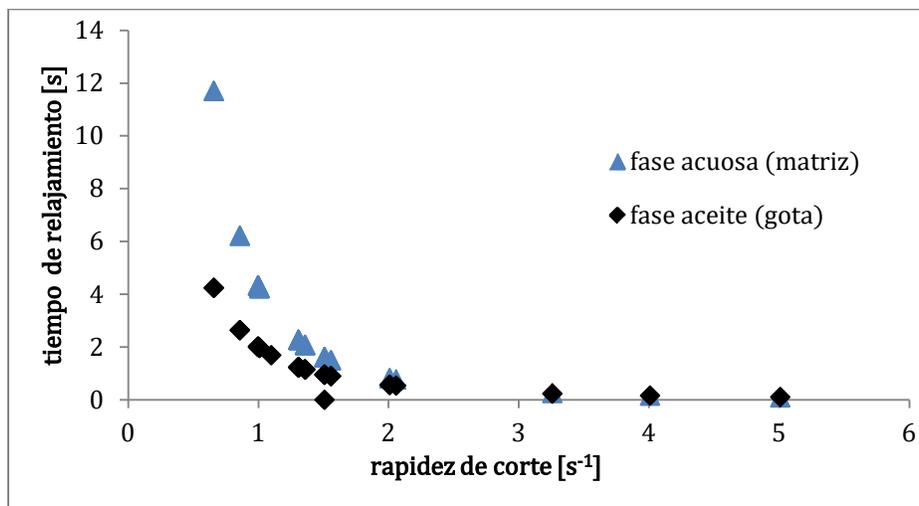


Figura 4.1 Tiempos característicos de relajamiento de las fases que componen el sistema de estudio. La matriz tiene tiempos de relajamiento más grandes que el fluido del que están hechas las gotas.

4.2 Influencia de la viscoelasticidad en la retracción de una gota de aceite inmersa en un fluido acuoso

La curva de retracción de la gota de aceite inmersa en el fluido acuoso, no es lineal (Ver Figuras 3.1 y 3.2). De acuerdo con la literatura, la curva de retracción tiene un comportamiento similar a la que se obtiene cuando uno o ambos fluidos son viscoelásticos. Estudios teóricos (Maffetone 2004, Yu 2004) y experimentales (Mighri 1997, Tretheway 2001; Lerdwijitjarud 2003, Sibillo 2006, Mukherjee 2010, Cardinaels 2010), demuestran que la viscoelasticidad de los fluidos afecta el proceso de retracción de la gota. Por esta razón, distinguir la contribución debida a la tensión interfacial de otras posibles contribuciones en la retracción de la gota es tema vigente de estudio.

En esta tesis, se observó que la viscoelasticidad de las fases, puede contribuir con tiempos característicos de magnitud similar a la tensión superficial en el proceso de retracción de la gota. Y si bien no se conocen la magnitud de los esfuerzos asociados a los diferentes mecanismos, la retracción de la gota se verá influenciada por la relajación de las cadenas moleculares de los polímeros presentes en la gota y la matriz (Tretheway 2001). Cuál es el mecanismo con el que dichos esfuerzos se aplican es igualmente difícil de determinar, porque existen no linealidades en las ecuaciones constitutivas de los líquidos y se tiene una forma de la gota que igualmente depende de la historia de deformación.

Nótese que los tiempos característicos de relajamiento de las fases son del mismo orden o mayores que el tiempo de retracción de la gota de aceite; ver la Fig. 4.2. Cuando los tiempos de relajación elástica en los fluidos y retracción de forma

son del mismo orden de magnitud, no existe una clara separación de los mecanismos de relajación de esfuerzos y relajación de forma (Luciani 1997; Guido 1999). Esto dificulta las cosas, ya que la información con la que se cuenta sobre el comportamiento de fluidos viscoelásticos es poca, y en ocasiones resulta contradictoria. Además, hay que señalar que los polímeros pueden presentar una distribución de tiempos característicos. Este hecho dificulta aún más las cosas (Yamane 1998). Esto es un verdadero inconveniente, para la determinación de la tensión interfacial por el método DDR.

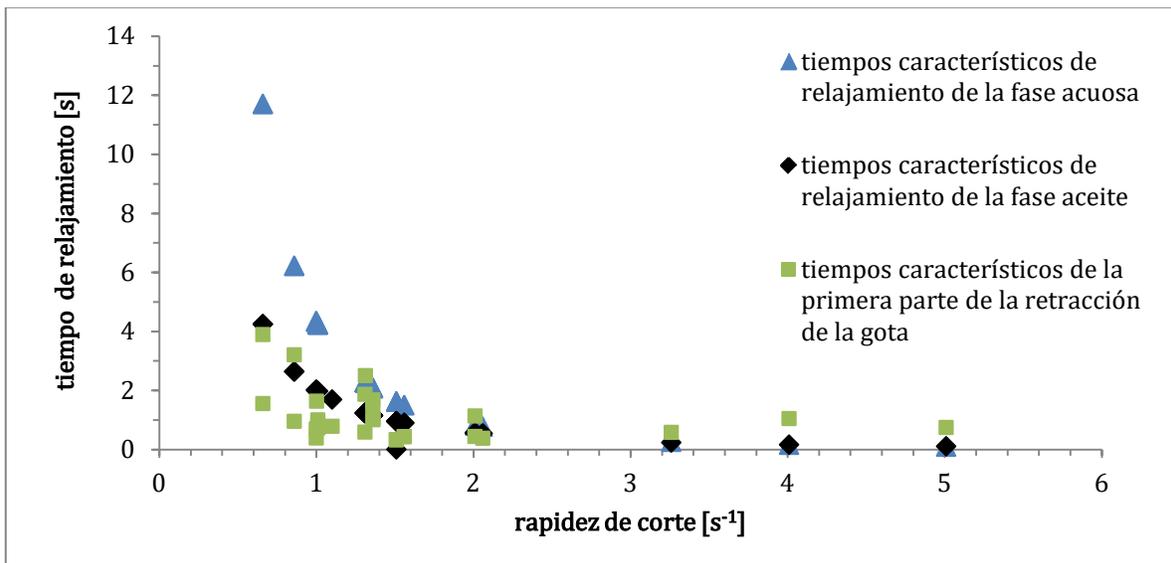


Figura 4.2 Tiempos característicos asociados al “hombro” de la curva de retracción, comparados con los tiempos característicos de relajamiento de las fases. Como se puede observar, los tiempos característicos de esta parte de la curva de retracción son cercanos al tiempo de relajamiento del aceite de las gotas. Esto indica que la primera parte de la retracción de la gota, podría deberse al relajamiento del fluido del que están hechas las gotas.

Cuando los fluidos son newtonianos, el proceso de relajación puede ser descrito por un tiempo de relajación simple (Luciani 1997, Guido 1999, Mo 2000). Es la difusión de la vorticidad la que determina el tiempo característico de fluido. En estos casos las escalas de tiempos de los fluidos son mucho más rápidas que la

relajación de la interfaz. Así, la curva de relajamiento es una línea recta. Pero cuando los fluidos tienen elasticidad, con escalas de tiempo comparables, las cosas pueden cambiar. En nuestro caso, las curvas de relajación de las gotas de aceite presentan múltiples pendientes (Ver Figuras 3.1 y 3.2).

Las curvas de retracción de nuestros experimentos se pueden dividir en tres porciones. En la primera parte se observa el “hombro”, después continúa una parte lineal de relajación rápida y por último (en algunos casos) se observa una “cola” de relajación lenta. Cada una de estas secciones se ajustó por medio de líneas rectas. Además, se obtuvo el tiempo característico asociado a cada parte de la retracción, con el inverso de la pendiente de las líneas de ajuste. Los primeros puntos de la retracción en que no ocurre ningún cambio en el tamaño de la gota, no se consideraron en este análisis. Esto es porque esos datos podrían deberse a efectos inerciales de los motores que se utilizan para generar el flujo en el molino de dos rodillos.

En las Figuras 4.2-4.4 se comparan los tiempos característicos asociados a cada parte de la curva de retracción con el tiempo característico de relajamiento de los fluidos. De las gráficas se puede inferir que la primera parte de la retracción de la gota podría estar relacionada con el tiempo característico de relajamiento del fluido de la gota. Mientras que la parte media lineal puede estar relacionada con la relajación de forma de la gota por tensión interfacial. Por último, la “cola” presenta los tiempos característicos más grandes, por lo que podría estar relacionada con la relajación del fluido de la matriz de los experimentos.

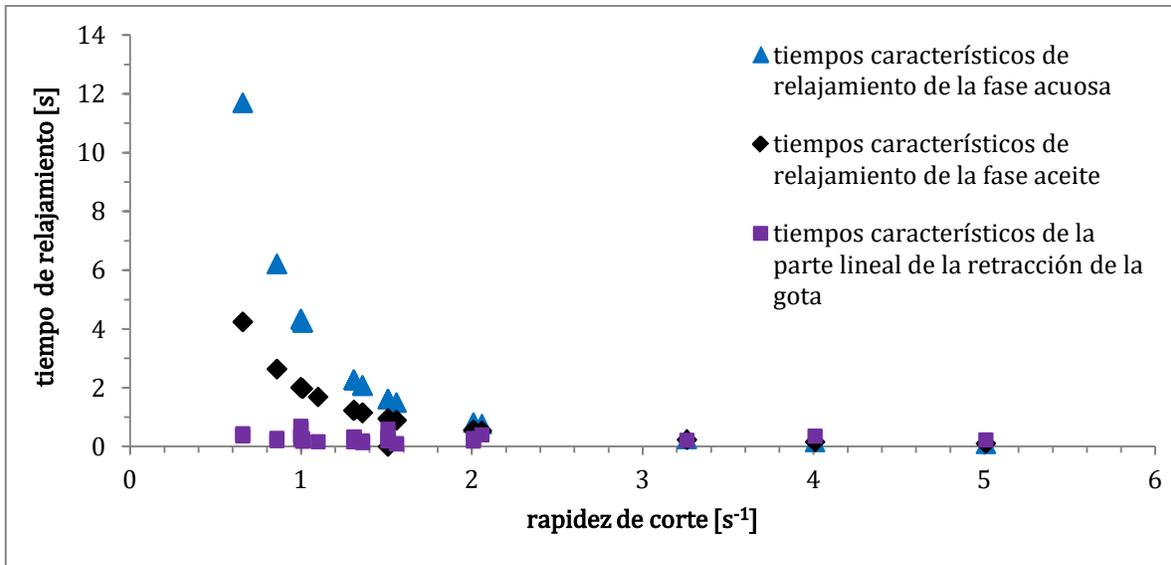


Figura 4.3 Tiempos característicos asociados a la parte media lineal de la curva de retracción, comparados con los tiempos característicos de relajamiento de las fases. El tiempo característico asociado a esta parte de la retracción, es independiente de la rapidez de corte y tiene un valor muy parecido en todos los experimentos. De ahí que se pueda deducir que esta parte de la retracción es la que está relacionada con la relajación de forma de la gota por tensión interfacial.

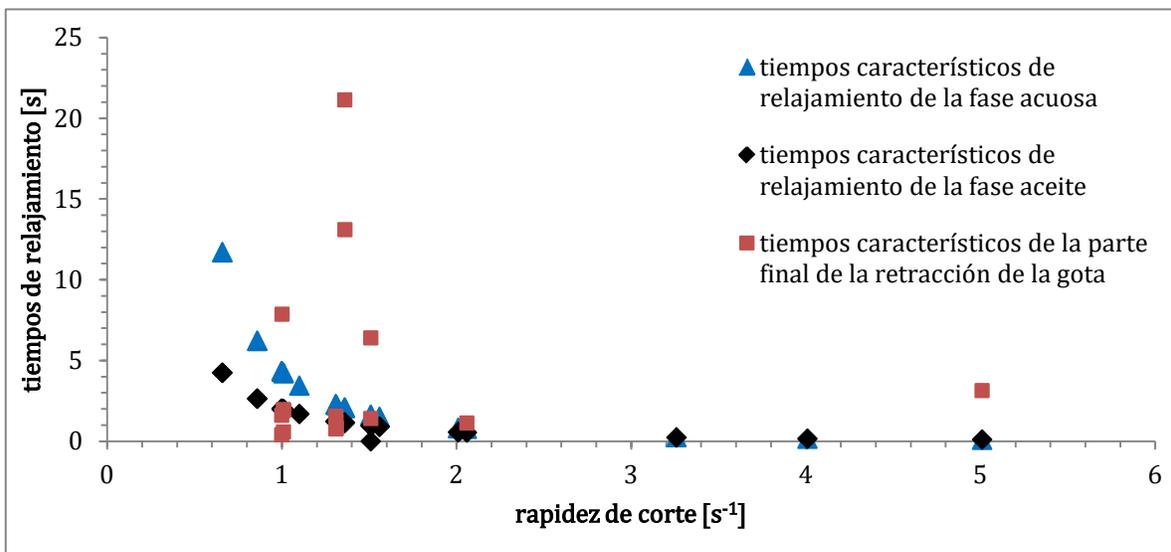


Figura 4.4 Tiempos característicos asociados a la “cola” de la curva de retracción, comparados con los tiempos característicos de relajamiento de las fases. Esta parte de la retracción es la más lenta. Los tiempos característicos asociados a la “cola” son grandes, por lo que podrían estar relacionados con la relajación del fluido matriz o a varios efectos combinados.

Para el cálculo de la tensión interfacial se utilizó la sección media lineal de las curvas de retracción (Son 2002; Velankar 2004; Yue 2005). Como se puede ver en la Figura 4.3, esta parte de la retracción de la gota tiene un tiempo característico similar en todos los experimentos. No obstante, al calcular la tensión interfacial con las ecuaciones del método DDR, no se obtiene un mismo valor de ésta en todos los experimentos (Ver Figuras 3.3-3.5). Esto podría deberse, entre otras cosas, al tamaño de las gotas.

El tamaño de las gotas puede influir en la elasticidad de las gotas (Luciani 1997; Guido y Villone 1999; Mo 2000; Sibillo 2006), y por consecuencia en la retracción de la gota. Las gotas más pequeñas tienen mayor elasticidad superficial. Los efectos elásticos de los fluidos se pueden reducir cuando se usan gotas más pequeñas. En los experimentos reportados en este trabajo, se utilizaron gotas con diámetros de entre $565 \leq d \leq 876$. Aunque suponemos que la parte recta de las curvas de retracción ocurre por tensión interfacial, es posible que los mecanismos de relajación de la gota no estén totalmente separados. Probablemente en esta parte además de formas iniciales de gotas que no son cuasi-prolatas, también influya la elasticidad de los fluidos de la gota o la matriz. De ahí que se hayan obtenido resultados dispersos, entre otras razones.

Los efectos de la elasticidad de los fluidos en la relajación de la gota, se han comprobado numéricamente y experimentalmente (Lerdwijitjarud 2003; Yue 2005; Sibillo 2006; Verhulst 2007, 2009; Cardinaels y Moldenaers 2010). Y sin embargo, éstos no son los únicos procesos que pueden afectar la determinación de la tensión interfacial. También se sabe que las gotas no son prolatos de revolución. En esos

casos la existencia de tres ejes principales para definir el elipsoide igualmente introduce un proceso de relajación más complejo. Igualmente sabemos que las formas distan de ser elipsoides simples, pues la descripción de la curvatura requiere de una descripción en términos de armónicos esféricos de orden superior. A futuro, el uso del molino de dos rodillos permite suponer que diversas asimetrías en las formas podrán estudiarse.

En la siguiente sección se describe con más detalle las consideraciones que se deben tomar en cuenta al usar el método DDR.

4.3 Consideraciones sobre el uso del método DDR para el cálculo de la tensión interfacial del sistema aceite-agua, utilizando el molino de dos rodillos

Los resultados de los experimentos hechos en el molino de dos rodillos, muestran que el método DDR quizá no es el más apropiado para determinar la tensión interfacial del sistema aceite-agua. Los resultados que se obtuvieron muestran poca repetitividad y una amplia dispersión. Esto puede deberse tanto a los requerimientos experimentales del molino de dos rodillos, como al comportamiento complejo de los fluidos de la gota y la matriz. Y sin embargo, no existe una alternativa mejor para este propósito, y sí se tiene una idea de los límites de la técnica en términos de la reproducibilidad así como la sensibilidad que tiene para determinar las energías superficiales típicas de sistemas aceite-agua.

Además, el método DDR requiere que la matriz del experimento sea transparente y que el contraste entre las dos fases sea alto, para obtener mediciones exactas. Sin embargo, esto también es algo difícil de lograr con los fluidos con los que

se realizaron los experimentos. A pesar de que se filtró la fase acuosa, no se logró una buena definición del contorno de la gota. El fluido acuoso se volvía turbio después de algún tiempo y su filtración requería largos periodos de tiempo. Todas estas complejidades contribuyen al error en los experimentos.

Otro factor que puede estar influyendo en los errores en las mediciones, es la temperatura. Al parecer, hay gradientes de temperatura dentro de la celda de flujo debidos a la disipación viscosa por la rotación de los rodillos. En particular, la generación de calor será más notable en la región central entre los rodillos, que es ahí donde se localiza el punto de estancamiento y es ahí donde se estudia la relajación de la gota. Esta localización térmica es difícil de evaluar, y más de controlar, pues la celda de flujo se enfría en la periferia. Todos los experimentos se realizaron a $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Se hizo un intento por generar la mínima disipación, pero no se puede asegurar que esta temperatura se mantuvo constante durante todos los experimentos.

Por otra parte, las ecuaciones del método DDR no son adecuadas para el cálculo de la tensión interfacial cuando los fluidos son viscoelásticos. Luciani (Luciani 1997) propone que las ecuaciones del método DDR se pueden usar para fluidos viscoelásticos bajo ciertas condiciones. Estas condiciones implican que los fluidos tengan un comportamiento newtoniano durante los experimentos y que sus componentes terminen de relajarse antes de la retracción de la gota. Pero en mi caso, los tiempos característicos de relajación de las fases son del mismo orden que el tiempo de retracción de la gota. Por lo tanto, no es posible asegurar que la relajación de la gota ocurra sólo por tensión interfacial. Entonces, no es del todo apropiado usar las ecuaciones del método DDR para calcular la tensión interfacial del sistema, aun para

pequeñas deformaciones. Se ha comprobado que para pequeñas deformaciones, la relajación puede estar dominada por el tiempo de relajamiento de las cadenas poliméricas en lugar del asociado con la tensión interfacial (Tretheway 2001).

La forma y longitud de la gota después de la deformación, también juegan un papel importante durante la relajación de la gota (Stone 1986, Tretheway 2001, Cardinaels 2010). El proceso de relajación depende fuertemente de la forma inicial de la gota. La dinámica del flujo por tensión interfacial está caracterizada por la razón de viscosidades y la forma inicial de la gota al momento de parar el flujo. En el caso newtoniano, la forma de la gota puede ser aproximada con un elipsoide, para pequeñas deformaciones. Existen varios modelos de gota elipsoidal como el de Maffettone y Minale 1998, y el de Yu y Bousmina 2003. Sin embargo, para otros casos se debe considerar la viscoelasticidad de los componentes (Guido y Greco 2004; Van Puyvelde y Moldenaers 2005).

Las deformaciones de las gotas son pequeñas. El parámetro de deformación que se obtuvo al inicio de la retracción de las gotas varía entre $0.0107 \leq D_{T0} \leq 0.1138$. Este es un factor que quizá también esté influyendo en los resultados. Liu (Liu 2005) reporta que un valor óptimo del parámetro de deformación inicial es de $D_{T0} = 0.15$, para obtener linealidad en los datos de la retracción. Pero en este caso no se pudieron alcanzar deformaciones más grandes, porque el fluido de la matriz era poco viscoso comparado con la gota.

Aun con todas estas complejidades mencionadas, el valor de tensión interfacial obtenido por este método, es una primera aproximación. Debido a que los métodos

tradicionales requieren una diferencia de densidades entre los líquidos, tampoco es posible usarlos para calcular la tensión interfacial en este caso. Los métodos tradicionales que usan microbalance (anillo de Du Noüy y placa de Wilhelmy) arrojaron resultados sin sentido. El método DDR es adecuado cuando la diferencia de densidades entre los líquidos es muy pequeña o inexistente, ya que depende solo de las propiedades dinámicas de los fluidos. Sin embargo, tiene limitaciones cuando los fluidos son viscoelásticos. Muy útil sería modificar las ecuaciones del método DDR considerando la viscoelasticidad de los fluidos.

Conclusiones

"In five minutes you will say that it is all so absurdly simple"

—Sherlock Holmes, The Adventure of the Dancing Men

Sir Arthur Conan Doyle

En este trabajo se estudió la relajación de gotas micrométricas. Ello, con el objetivo de determinar la tensión interfacial entre dos fluidos que son los componentes de una emulsión.

Para ello se utilizó el método de retracción de la gota deformada (DDR). Los fluidos que componen el sistema de estudio es un fluido base aceite y un fluido base agua. El fluido base aceite corresponde a la fase dispersa del sistema. Mientras que el fluido base agua es la fase continua del experimento. Estos fluidos fueron preparados y posteriormente caracterizados en un reómetro ARES de deformación controlada, considerando que los efectos viscoelásticos podrían ser un factor determinante en la evaluación de las propiedades superficiales entre los líquidos.

La caracterización reológica de los fluidos, se realizó en flujo cortante estacionario y flujo cortante oscilatorio. Se encontró que ambos fluidos tienen viscosidad constante en el intervalo de $0.1-10 \text{ s}^{-1}$ pero también tienen propiedades viscoelásticas. Ambas fases presentan primera diferencia de esfuerzos normales (N1),

módulo de almacenamiento (G') y pérdida (G''), cuyos tiempos de relajamiento son comparables a el tiempo de retracción de la gota a su conformación esférica.

La tensión interfacial entre los fluidos se calculó utilizando el proceso de retracción de una gota deformada. Para inducir las gotas de forma prolata se utilizó el molino de dos rodillos para que los esfuerzos de flujo causaran una pequeña deformación, suficiente para observarla evolucionar hacia la forma esférica, y sin embargo, pequeña para que la forma no fuese notablemente diferente a un elipsoide de revolución.

A diferencia de otros experimentos reportados en la literatura, la deformación de la gota se obtuvo con un flujo fuerte con vorticidad; i. e., la razón de deformación es mayor a la tasa de vorticidad. El flujo que se utilizó para deformar las gotas es un flujo con un parámetro de flujo de $\alpha = 0.13$, que corresponde con un 25% de mayor rapidez de deformación. Con este tipo de flujo se lograron pequeñas deformaciones en las gotas, aún cuando la viscosidad del medio continuo es significativamente menor que la de la gota.

Para caracterizar la relajación de la gota se utilizó el parámetro de deformación de Taylor (D_T). Al ser este un parámetro bidimensional, la forma de la gota deformada se ajustó a una elipse, suponiendo que el tercer eje es igual al segundo. Posteriormente se observó como cambiaba D_T de la gota con el tiempo, durante la retracción.

Los datos de la relajación de la gota se reportaron en el Capítulo 3. La forma de la retracción de la gota no muestra una función exponencial con un solo coeficiente;

fue *No-lineal* como se esperaba. Por lo tanto, existieron dificultades para poder usar el método DDR, y tal debe ser el caso para múltiples sistemas de petróleos o crudos con agua. De hecho, las curvas de la retracción de la gota, presentaron múltiples pendientes.

Por ello, las curvas de retracción de la gota se dividieron en tres secciones. Se observó que en los primeros segundos después de interrumpir el flujo, la forma de la gota no cambia significativamente. En esta primera parte se observa un hombro. Después ocurre un proceso lineal de retracción rápida. Por último, en algunos experimentos se observó una parte de retracción muy lenta.

Con base en la información reológica de los fluidos utilizados, es posible discriminar tentativamente los tiempos característicos involucrados y determinar el papel dominante de los efectos elásticos para cada sección de la curva maestra. Debido a esta dificultad, se utilizó la parte media lineal de la retracción para calcular la tensión interfacial. Se comprobó que el tiempo característico asociado a esta parte de la retracción de la gota, es el que puede estar más relacionado con la tensión interfacial. Esto se comprobó al comparar los tiempos característicos asociados al proceso de retracción, con los tiempos característicos de relajación de las fases.

Los tiempos característicos de relajamiento de las fases, son más lentos que el tiempo de retracción de la gota por tensión interfacial. Esto puede ser resultado de la relajación de los polímeros de alta peso molecular presentes en cada una de las fases. Las propiedades viscoelásticas de las fases, debido a la presencia de los polímeros, deben influir en el proceso de retracción de la gota. Las propiedades de las fases

hacen que la retracción sea más lenta, comparada con el caso en el que los fluidos tienen tiempos de relajamiento pequeños.

Mientras que el tiempo característico que se usó para calcular la tensión interfacial, tiene valores muy parecidos en todos los experimentos. Se observó que este tiempo es independiente del proceso de deformación. Además tiene un valor constante en gotas con diámetros similares. Por tanto, es más probable que la parte lineal de la retracción se deba a la relajación de forma de la gota por tensión interfacial. Aunque es difícil separar por completo todos los mecanismos de relajación que ocurren en la gota.

El valor de la tensión interfacial que se obtuvo con el método DDR, es muy pequeño y varía en todos los experimentos. Suponiendo que ello es reflejo de las limitaciones experimentales, y dada la facilidad de realizar varios experimentos bajo condiciones similares, todos los resultados se promediaron. El valor promedio de la tensión interfacial calculada por este método es de $\sigma_{prom} = 2.37$ mN/m, con una desviación estándar de 1.07 mN/m. Esta dispersión en los resultados puede deberse tanto a errores experimentales, como a las complejas propiedades de los fluidos.

De todo lo anteriormente expuesto, se puede concluir que el método DDR tiene limitaciones cuando los fluidos tienen propiedades elásticas, y por tanto para una variedad de fluidos de interés para las aplicaciones industriales. Las ecuaciones de este método no consideran la viscoelasticidad de los componentes. En el caso estudiado en este trabajo, los tiempos de relajamiento de las fases son largos. Por

tanto influyen en la retracción de la gota y no es posible distinguir con claridad que parte de la relajación de la gota se debe solo a la tensión interfacial.

Aún con todas estas dificultades, los resultados presentados en este trabajo son una primera aproximación para conocer el valor de la tensión interfacial entre los fluidos. Las otras técnicas tampoco resultan adecuadas. La mayoría de las técnicas requieren que exista una diferencia de densidades entre los líquidos; o son complicadas de realizar experimentalmente. El método DDR supera estas dificultades. Sin embargo, se debe tener cuidado cuando los fluidos tienen propiedades viscoelásticas. Hace falta agregar la contribución elástica a las ecuaciones del método, para poder usar esta técnica con fluidos no newtonianos.

Referencias

- [1] Adamson, A. W. (1997). Physical chemistry of surfaces. John Wiley & Sons, New York.
- [2] Álvarez Valenzuela, M., J. A. Díaz García, J. L. Pérez Díaz. (2010). Análisis de la sensibilidad a las vibraciones del método de medición de tensión superficial mediante gota suspendida. *Revista Mexicana de Física*, **56**: 334-338.
- [3] Bentley B. J., y L. G. Leal. (1986). An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows. *J. Fluid Mech.*, **167**: 241-283.
- [4] Cardinaels, R., y P. Moldenaers. (2010). Droplet relaxation in blends with one viscoelastic component: Bulk and confined conditions. *Rheol. Acta*, **49(9)**:941-951.
- [5] Carriere, Craig J., Arie Cohen, Charles B. Arends. (1989). Estimation of interfacial tension using shape evolution of short fibers. *Journal of Rheology*, **33**:681.
- [6] Carriere, Craig J., Arie Cohen. (1991). Evaluation of interfacial tension between high molecular weight polycarbonate and PMMA resins with the imbedded fiber retraction technique. *J. Rheol.*, **35(2)**:205-212.
- [7] Chaffey, C. E., H. Brenner. (1967). A second order theory for shear deformation of drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, **24**:258-269.
- [8] Cox, R. G. (1969). The formation of a drop in a general time-dependent fluid flow. *J. Fluid Mech.*, **37**:601.
- [9] Drelich, J., Ch. Fang, C. L. White. (2002). Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*.
- [10] Elemans, P. H. M., J. M. H. Janssen, H. E. H. Meijer. (1990). The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method. *Journal of Rheology*, **34**: 1311.
- [11] Elmendorp, J. J. (1986). A study on polymer blending microrheology. PhD, Delft University of Technology, The Netherlands.

- [12] Escalante, C. A. V. (2015). Dinámica de gotas en flujos fuertes con efectos de frontera. Tesis doctoral, UNAM, México.
- [13] Escalante, C. A. V., M. A. H. Reyes, Israel Y. Rosas, E. Geffroy (2015). Drop deformation in two-rolls mills considering wall effects. *Journal of Physics: Conference Series*, **582** 012014 doi: 10.1088/1742-6596/582/1/012014.
- [14] Geffroy E. y L. G. Leal. (1992). Flow Birefringence of a concentrated polystyrene solution in a Two Roll-Mill 1. Steady Flow and Start-up of Steady Flow. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **30(12)**:1329.
- [15] Graebing, D., R. Muller. (1991). Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements. *Colloids and Surfaces*, **55**: 89-103.
- [16] Gramespacher, H., J. Meissner. (1992). Interfacial tension between polymer melts measured by oscillations of their blends. *J. Rheol.*, **36(6)**: 1127-1141.
- [17] Guido, S., M. Villone. (1999). Measurement of interfacial tension by drop retraction analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, **209**: 247-250.
- [18] Guido, S., M. Simeone, F. Greco. (2003). Deformation of a Newtonian drop in a viscoelastic matrix under steady shear flow. Experimental validation of slow flow theory. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **114**:65-82.
- [19] Guido, S., F. Greco. (2004). Dynamics of a liquid drop in a flowing immiscible liquid. *Rheology Reviews*, 99-142.
- [20] Guillermo, P., N. R. Demarquette. (2005). New procedure to increase the accuracy of interfacial tension measurements obtained by breaking thread method. *Polymer*, **44**:3045.
- [21] Larson, R. G. (1999). *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, USA.
- [22] Leal, L. G. (2007). *Advanced Transport Phenomena: Fluid Mechanics and Convective Transport Processes*. Cambridge University Press, New York.
- [23] Lerdwijitjarud, Wanchai, Ronald G. Larson, Anuvat Sirivat, Michael J. Solomon. (2003). Influence of weak elasticity of dispersed phase on droplet behavior in sheared polybutadiene/poly(dimethylsiloxane) blends. *J. Rheol.*, **47(1)**:37-58.
- [24] Liu, Y., B. Kong, X. Yang. (2005). Studies on some factors influencing the interfacial tension measurement of polymers. *Polymer*, **46**: 2811-2816.

- [25] Luciani, A., M. F. Champagne, L. A. Utracki. (1997). Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **35**:1393-1403.
- [26] Macosko, C. W. (1994). Rheology: principles, measurements and applications. Wiley-VCH, USA.
- [27] Maffettone, P. L., M. Minale. (1998). Equation of change for ellipsoidal drops in viscous flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **78**:227-241.
- [28] Maffettone, Pier Luca, Francesco Greco. (2004). Ellipsoidal drop model for single drop dynamics with non-Newtonian fluids. *J. Rheol.*, **48(1)**:83-100.
- [29] Megías-Alguacil, D., P. Fischer, E. J. Windhab. (2004). Experimental determination of interfacial tension by different dynamical methods under simple shear flow conditions with a novel computer-controlled parallel band apparatus. *Journal of Colloid and Interface Science*, **274**: 631-636.
- [30] Megías-Alguacil, D., K. Feigl, M. Dressler, P. Fischer, E. J. Windhab. (2005). Droplet deformation under simple shear investigated by experiment, numerical simulation and modeling. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **126**:153-161.
- [31] Megías-Alguacil, D., P. Fischer, E. J. Windhab. (2006). Determination of the interfacial tension of low density difference liquid-liquid system containing surfactants by droplet deformation methods. *Chemical Engineering Science*, **61**: 1386-1394.
- [32] Mighri, F., A. Ajji, P. J. Carreu. (1997). Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow. *J. Rheol.*, **41(5)**:1183-1201.
- [33] Mo, H., C. Zhou, W. Yu. (2000). A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoidal drops. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **91**:221.
- [34] Mukherjee, Swarnajay, Kausik Sarkar. (2010). Effect of viscoelasticity on the retraction of a sheared drop. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **165**:340-349
- [35] Palierne, J. F. (1990). Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheol. Acta*, **29**: 204-214.
- [36] Rallison, J. M. (1984). The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **16**:45-66.
- [37] Ramírez Rodríguez Jaime, Cisneros Coronado Roman (2009). Imágenes y dimensiones de gotas en flujos de un molino de dos rodillos. Tesis de ingeniero en telecomunicaciones, UNAM, México.

- [38] Reyes, M. A. H. y E. Geffroy. (2000a). A co-rotating two-roll mill for studies of two-dimensional elongational flows with vorticity. *Phys. Fluids*, **12**(10):2372.
- [39] Reyes, M. A. H. y E. Geffroy. (2000b). Study of low Reynolds number hydrodynamics generated by symmetric co-rotating two-roll mills. *Revista Mexicana de Física*, **46**(2):135.
- [40] Reyes, M. A. H. (2005). Hydrodynamics of deformable objects in creeping flows. Tesis doctoral, UNAM, México.
- [41] Rosas, Israel Y. (2013). Experimental study of a drop immersed in an elongational flow with vorticity. Tesis doctoral, UNAM, México.
- [42] Rosas, Israel Y., Marco A. H. Reyes, A. A. Minzoni, E. Geffroy (2015). Computer-controlled Two-roll Mill flow cell for the experimental study of particle and drop dynamics. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **60**: 54-65.
- [43] Rust, A. C., M. Manga. (2002). Bubble Shapes and Orientations in Low Re Simple Shear Flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**: 476-480.
- [44] San Juan, Alfredo S. (por presentar en 2016). Hidrodinámica de objetos embebidos en flujos fuertes. Tesis doctoral, UNAM, México.
- [45] Schramm, L. L. (2005). Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
- [46] Showalter, W. R. (1978). Mechanics of Non-Newtonian Fluids. Pergamon: Oxford, 1978.
- [47] Sibillo, Vincenzo, Marino Simeone, Stefano Guido, Francesco Greco, Pier Luca Maffetone. (2006). Start-up and retraction dynamics of a Newtonian drop in a viscoelastic matrix under simple shear flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **134**: 27-32.
- [48] Son, Y., J. T. Yoon. (2001). Measurement of interfacial tension by deformed drop retraction method. *Polymer*, **42**:7209.
- [49] Son, Y., K. B. Migler. (2002). Interfacial tension measurement between immiscible polymers: improved deformed drop retraction method. *Polymer*, **43**: 3001.
- [50] Stone, H. A., B. J. Bentley and L. G. Leal. (1986). An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops. *J. Fluid Mech.*, **173**: 131-158.
- [51] Taylor, G. I. (1934). The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. R. Soc. London A*, **146**:501-523.

- [52] Tretheway, Dereck C., L. Gary Leal. (2001). Deformation and relaxation of Newtonian drops in planar extensional flows of a Boger fluid. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **99**: 81-108.
- [53] Tucker, C. L., P. Moldenaers (2002). Microstructural evolution in polymer blends. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **34**:177-210.
- [54] Van Puyvelde, P., Paula Moldenaers. (2005). Rheology and morphology development in immiscible polymer blends. *Rheology Reviews*, pp 101-145.
- [55] Velankar, Sachin, Hua Zhou, Hyun Kyoung Jeon, and Christopher W. Macosko. (2004). CFD evaluation of drop retraction methods for the measurement of interfacial tension of surfactant-laden drops. *Journal of Colloid and Interface Science*, **272**:172-185.
- [56] Verhulst, Kristof, Paula Moldenaers, Mario Minale. (2007). Drop shape dynamics of a Newtonian drop in a non-Newtonian matrix during transient and steady shear flow. *J. Rheol.*, **51(2)**:261-273.
- [57] Verhulst, Kristof, Ruth Cardinaels, Paula Moldenaers, Yuriko Renardy, Shahriar Afkhami. (2009). Influence of viscoelasticity on drop deformation and orientation in shear flow Part 1. Stationary States. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **156**:29-43.
- [58] Wu, S. (1982). *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, New York.
- [59] Yamane, Hideki, Masaaki Takahashi, Rika Hayashi, Kenzo Okamoto, Hisahiko Kashihara, Toshiro Masuda. (1998). Observation of deformation and recovery of poly(isobutylene) droplet in a poly(isobutylene)/poly(dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain. *Journal of Rheology*. **42**:567-580.
- [60] Xing, Peixiang, M. Bousmina, D. Rodrigue. (2000). Critical Experimental Comparison between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6. *Macromolecules*, **33(21)**: 8020-8034.
- [61] Yu, Wei, Mosto Bousmina, Chixing Zhou, Charles L. Tucker III. (2004). Theory for drop deformation in viscoelastic systems. *J. Rheol.*, **48(2)**:417-438.
- [62] Yue, Pengtao, James J. Feng, Chun Liu, Jie Shen. (2005). Diffuse-interface simulations of drop coalescence and retraction in viscoelastic fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **129**:163-176.