



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería

Emulsificación de un líquido viscoso en agua

Tesis

que para obtener el grado de

Ingeniero Mecánico

presenta

J. Federico Hernández Sánchez

Director de tesis: Dr. Roberto Zenit Camacho

México D.F., Noviembre de 2007



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. Francisco Javier Solorio Ordaz
VOCAL	Dr. Roberto Zenit Camacho
SECRETARIO	Dr. Federico Méndez Lavielle
1ER SUPLENTE	Dr. Eduardo Ramos Mora
2DO SUPLENTE	M.C. Carlos Palacios

Lugares donde se realizó esta tesis:

Los experimentos para este trabajo se realizaron en el Laboratorio de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

DIRECTOR DE TESIS

Dr. J. Roberto Zenit Camacho

SUSTENTANTE

José Federico Hernández Sánchez

Cuando seáis capaces de hacer de dos cosas una,
y de configurar lo interior con lo exterior,...
entonces podréis entrar en el Reino.

Evangelio apócrifo de santo Tomás

Agradecimientos

En el incesante ir de la vida, conocemos a muchas personas que dejan huella en nuestra historia. Sin importar si su contribución fue para bien o para mal, estoy profundamente agradecido con todos, ya que su presencia ha permitido que mí aprendizaje sea continuo. A quienes más agradezco son mis padres, por obsequiarme la vida, y brindarme su amor y apoyo a lo largo de todo el camino.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por concederme la mejor instrucción desde la niñez hasta el día de hoy.

A la Facultad de Ingeniería, mi *alma mater*.

A Roberto Zenit, tu guía ha sido indispensable, pero mejor aún fue tu amistad.

La familia siempre juega un papel importante en la formación de cualquier ser humano, en este caso, todos y cada uno me han aportado algo positivo.

A mi tío Enrique, por ser prueba fiel de que *la mecánica* no solo son coches, y por la lap en la que escribí todo este trabajo. A mi tío Pablo, de tu franqueza hay mucho que aprender. A mi tío Jesus, por mantener vivo tu niño interior, y así demostrar que la niñez es un estado mental y emocional. A mi tío Ernesto, tus ideas siempre apuntan al éxito, mismo que siempre compartes con los tuyos. A mi primo Edgar, por las aventuras que tuvimos en la bici, siempre las recordaré. A mi primo chucho, por tu nobleza y desinterés con aquellos que amas.

Como parte de mi familia incluyo a la Mtra. María Luisa, al Sr. Enrique, y a Cuau, por abrirme con confianza la puerta de su hogar.

Una carrera universitaria es producto de un gran esfuerzo personal, pero sin buenas guías y apoyos, ese esfuerzo se multiplicaría en vano. Por ello agradezco a mis buenos maestros, y amigos.

A Chucho Patiño, por compartirme tu filosofía de vida. A Robert, Guau, Juanito, Geo, José Luis, Rojo, Jugo, Angy Panda, Luis Méndez, René, Aide, Yury, Anel, Misael e Ían, por hacerme participé de sus mejores y peores momentos; siempre recordaré con cariño las charlas, las horas de estudio y las parrandas. A los chavos



del laboratorio, Charly, Juan Carlos, Enrique, Arturo, Oscar, Panchito, Nestor, Felipe, Blancas, Jhonas, Esperanza, piloto y Bernas, siempre tendrán mi admiración. A los chicos del basket, Ivan, Marisol, Luis, Hugo, Carlotes, Killer, Misa y Beto, por los golpes, las risas y las chelas que compartimos.

A René, el elegido, por hacerme ver que entre amigos es posible hablar el mismo idioma.

Al sebas, por recordarme que la luz siempre esta en movimiento.

Al marimar, por toda una vida de sarcasmo y humor negro, pero lo verdaderamente importante, de amistad.

A Itze, por enseñarme lo que es un hogar.

A Miguel, mi mejor amigo; te nos adelantaste, pero son solo unos pasos.

A los que mi decadente memoria seguramente olvida, por aquellos sutiles, pero importantes detalles que en este momento no recuerdo.

A todos ustedes, que fueron pieza fundamental en las etapas de mi historia, y me acompañan en el fin de este ciclo, Gracias.

Índice general

. Resumen	1
. Motivación	1
1. Introducción	4
1.1. Definiciones y nomenclatura	6
1.2. Ejemplos de emulsiones	7
1.3. Actividad superficial e interfacial	7
1.4. Medición de la tensión superficial e interfacial	10
1.4.1. Principio de elevación capilar	11
1.4.2. Principio del peso de la gota	12
1.4.3. Principio del anillo de DuNouy	13
1.5. Métodos de emulsificación	14
1.5.1. Métodos de condensación	14
1.5.2. Métodos de dispersión	14
1.5.3. Molinos para dispersiones de alta viscosidad	22
1.6. Microemulsiones, nanoemulsiones y emulsiones múltiples	24
1.7. El uso de surfactantes	25
1.7.1. Micelización y solubilización	27
1.8. Esfuerzos de Reynolds, e intensidad de turbulencia	28
1.9. Concepto de estabilidad en un fluido	30
1.9.1. Derivación de la ecuación de Orr-Sommerfeld	32
1.9.2. Inestabilidad de un chorro libre o de Rayleigh	33
1.9.3. Inestabilidad de Kelvin-Helmholtz	35
1.10. Parámetros importantes y análisis dimensional	39
1.10.1. Propiedades físicas	40
1.10.2. Geometría y escalamiento del experimento	42
2. Diseño del experimento	47
2.1. Arreglo experimental	47
2.2. Visualización	48
2.2.1. Cámara de video	48
2.2.2. Cámara de video de alta velocidad	49

2.2.3. Cámara fotográfica de alta resolución	49
2.3. Velocimetría por imágenes de partículas (PIV)	50
3. Resultados	52
3.1. Descripción del proceso de emulsificación	52
3.1.1. Forma de la interfaz	54
3.1.2. Cambios en la forma axisimétrica	55
3.1.3. Formación y ruptura de hilos	56
3.2. Caracterización del flujo en una sola fase	56
3.2.1. Condiciones de medición del campo de velocidades en una fase	58
3.2.2. Números adimensionales medios	59
3.2.3. Velocidades medias en los planos horizontales	59
3.2.4. Intensidad de la turbulencia en planos horizontales	61
3.2.5. Velocidades medias en los planos verticales	61
3.2.6. Intensidad de la turbulencia en los planos verticales	63
3.2.7. Campo tridimensional de velocidades medias	64
3.3. Formación de gotas	64
3.3.1. Análisis de turbulencia	64
3.3.2. Condiciones para la formación de la emulsión	69
4. Conclusiones y trabajo futuro	78
4.1. Sobre el mecanismo de formación de gotas (O/W)	78
4.2. Sobre los campos de velocidades	79
4.3. Sobre la formación de la emulsión	80
4.4. Sobre el caso inverso (W/O)	81

Resumen

Este trabajo busca ser base para el estudio del proceso de formación de gotas en emulsiones, cuando existe una gran diferencia de viscosidades entre los líquidos. Empleando análisis dimensional, se obtuvieron los parámetros adimensionales pertinentes. Usando distintas técnicas de visualización, una geometría simple y un agitador ordinario, se documentaron varias etapas del proceso, para el caso de una emulsión O/W. Las técnicas usadas fueron, fotografía de alta resolución, video ordinario y video de alta velocidad. Asimismo, se midió la intensidad de turbulencia, se comparó con la velocidad media respectiva, y en una primera aproximación, se compararon los efectos capilares con los de la turbulencia.

Motivación

Todos los días millones de barriles de petróleo son extraídos de pozos en todo el mundo. El aceite crudo es refinado para extraer los componentes más ligeros. Los componentes más valiosos son extraídos a través de varios procesos de destilación. El material residual de este proceso es un líquido extremadamente viscoso que tiene un bajo contenido calórico, lo que lo deja prácticamente sin valor económico

La utilización de estos residuos es importante, ya que de no usarse son contaminantes. Dichos residuos son usados hasta cierto límite en la producción de pavimento, pero en general su uso es limitado. Una solución atractiva a este problema es quemarlos en plantas termoeléctricas para producir electricidad. De esta forma es posible extraer su valor calórico remanente y al mismo tiempo eliminar este contaminante. Sin embargo, debido a la elevada viscosidad del líquido es casi imposible procesarlo de manera directa ya que, de hecho, es prácticamente sólido a temperatura ambiente.

Una forma de facilitar el manejo de estos residuos es agregar pequeñas cantidades de componentes menos viscosos que, al ser mezclados con el residuo, disminuyen la viscosidad del compuesto. El resultado de este proceso de mezclado es un producto llamado combustóleo. Generalmente la proporción de los componentes de la mezcla es de un 85 % de residuos pesados y un 15 % de combustibles más ligeros, como el diesel y el keroseno. El combustóleo es un fluido más manejable, cuyo precio es esencialmente el del componente ligero. Esta opción es actualmente aceptada y usada.

Además de producir combustóleo se puede usar otra opción. En lugar de mezclar los residuos con otros componentes ligeros miscibles, estos se pueden emulsificar en agua, el residuo pesado sería sometido a una fuerte mezcla, en adición de pequeñas cantidades de agua. El resultado es una mezcla de gotas de residuo dispersas en agua. La manejabilidad de esta mezcla es mucho mejor que la del residuo solo, e incluso



mejor que la del combustóleo. Por ejemplo la viscosidad efectiva de una emulsión con 60 % en fracción volumétrica de residuo es aproximadamente 20 veces menor que la del residuo puro, y 5 veces menor que la del combustóleo. La comercialización de este producto es muy atractiva en el aspecto económico y muchos países ya han empezado a considerar esta opción. Muchos métodos y procesos para producir estas emulsiones ya han sido patentados. Sin embargo los detalles del mecanismo básico de formación de gotas, una parte esencial de la producción de emulsiones, no han sido ampliamente entendidos.

Una de las complicaciones del proceso de emulsificación es que su resultado es por definición un sistema termodinámicamente inestable. De manera que las propiedades de la mezcla no dependen únicamente de las condiciones termodinámicas, como son la composición, temperatura, presión, etc. sino que también de los métodos de preparación y el orden de adición de los componentes.[3] La única opción de mantener la mezcla con las propiedades deseadas es llevarla a un estado metaestable. Para ello es necesario controlar el tamaño de gota y la tensión interfacial.[6] La tensión interfacial es controlada con la ayuda de surfactantes, pero su efecto no está enteramente entendido.[3]

Otra complicación que tiene este proceso es que hasta el día de hoy es escasa la literatura que habla del mecanismo por el cual, durante una fuerte agitación, la interfaz entre dos líquidos inmiscibles se rompe, formando gotas de un líquido en una matriz de otro. Es por ello que pocas veces es posible tener un control del tamaño de gota en condiciones fuera del laboratorio.

En la literatura se argumenta cuáles son las condiciones bajo las cuales una cierta área superficial se forma durante este proceso.[6, 3] Pero dichas teorías no establecen un límite bajo el cual no habrá rompimiento de la fase, lo que significa que no se comprenden las condiciones específicas mediante las cuales dichas gotas se forman.

Es debido a todos estos factores desconocidos en este proceso que es de interés tratar de obtener una respuesta a algunas de estas interrogantes.

Objetivos

- Describir cualitativamente el mecanismo mediante el cual, dos líquidos inmiscibles se emulsifican, si la razón de viscosidades entre ambos es muy alta. El volumen de la emulsión se distribuye en 70 % agua y 30 % de aceite de silicón, que es 30,000 veces más viscoso que el agua.
- Medir la intensidad de turbulencia en la fase poco viscosa, y usar dichas mediciones para describir el fenómeno.
- Obtener y describir los parámetros adimensionales que rigen este proceso. Y determinar cuales tienen relación directa con el rompimiento en gotas.

Capítulo 1

Introducción

Hacer emulsiones es toda una *ciencia*, y por ello los matices del proceso abarcan tratados completos. A modo de introducción, las siguientes líneas dan un ejemplo sencillo de los fenómenos y equipos involucrados en el proceso. Más adelante se abundará en cada paso.

Una de las formas más comunes de hacer emulsiones, es aplicar *fuerza bruta* a un sistema de dos fases líquidas e inmiscibles (agua y aceite). Para ello se han fabricado distintos equipos, muchos de los cuales están diseñados para suministrar enormes esfuerzos cortantes a la mezcla. Así se logra que una de las *fases* se rompa en la otra, formando la emulsión.

Las emulsiones así formadas, son el resultado de la competencia entre dos procesos; el rompimiento de la interfaz entre ambos líquidos (disrupción), y la recombinación de las gotas (coalescencia). Una vez que la agitación termina, la coalescencia entre las fases es el proceso natural, debido a la poca estabilidad de la emulsión [6].

Para comprender un poco acerca de lo que significa estabilidad en nuestro caso, es necesario hacer referencia a un fenómeno de las superficies libres de los fluidos, conocido como *tensión superficial* o *capilaridad*. Esta cualidad de la superficie de los fluidos, es responsable de algunos fenómenos bien conocidos, como el caminar de algunos insectos sobre la superficie del agua.



La *capilaridad* o *tensión superficial*, vista en términos termodinámicos, define a la superficie libre, como una zona donde la energía es comparativamente mayor que en el resto del líquido. De manera que, sí el área de esta superficie aumenta, la energía de todo el sistema también aumentará. Éste fenómeno ocurre de forma similar en la interfaz de dos líquidos *inmiscibles*, solo que en este caso, recibe el nombre de *tensión interfacial*.

Cuando dos fluidos completamente inmiscibles se someten a una fuerte agitación, uno de ellos se *rompe* en el otro, formando gotas. Con cada gota que se forma, el área interfacial aumenta, y en consecuencia también la energía acumulada. Esta situación se contrapone a la tendencia natural de todos los sistemas, que es el estado de *mínima energía*, o estado estable. De manera que una emulsión es por definición inestable.

En el caso de las emulsiones, el estado estable de dos líquidos inmiscibles en contacto, es aquel en el que ambos están separados por solo una superficie plana. De esta forma, el sistema posee un área mínima de contacto en la interfaz, manteniendo así la energía almacenada al mínimo. De manera que, después de la agitación, la tendencia natural de la emulsión es a separarse de nuevo.

Una forma de evitar este problema es mediante la adición de *surfactantes*. Estos son compuestos *tensoactivos*, cuya composición molecular consta de un extremo *hidrofóbico* y otro *hidrofílico*. El efecto físico que tienen los surfactantes, es el de disminuir la tensión interfacial entre ambos líquidos. Así se logra que, en primer lugar, la mezcla necesite menos energía para emulsificarse, y en segundo lugar, que la estabilidad de la emulsión sea mayor.

Con esta pequeña descripción se pretende por un lado introducir a la terminología de las emulsiones, y por otro dar una idea de lo complejo del proceso.

Hasta ahora el estudio de las emulsiones se ha hecho a través de diferentes ramas de la ciencia. La química ha estudiado, por ejemplo, las interacciones a nivel molecular entre las fases[7, 4]. La termodinámica estudia los cambios de energía de un estado a otro debido a las interacciones que ocurren durante el proceso[2, 11]. Desde este plano, existen muchos ejemplos de investigación al respecto, pero aún es muy escasa la investigación desde un punto de vista dinámico. Incluso, la tecnología de las emulsiones está principalmente basada en reglas empíricas[10]. En este problema es importante la visión que puede dar, el estudio de la dinámica de los fluidos.



1.1. Definiciones y nomenclatura

La emulsión es un sistema heterogéneo, que está formado por lo menos de un líquido inmiscible íntimamente disperso en otro en forma de gotas, cuyos diámetros en general exceden de $0.1 \mu\text{m}$. Tal sistema posee una estabilidad mínima, que puede ser acentuada por aditivos tales como, productos tensoactivos sólidos finamente divididos, comúnmente llamados surfactantes [3].

Como ya se ha mencionado una emulsión se forma de al menos dos líquidos inmiscibles, a los cuales se les refiere comúnmente como *fases*. A las fases se les diferencia llamándoles *agua* y *aceite*, como a sus representantes más característicos. Y cualquiera de estas fases puede formar gotas en la otra. En la literatura del tema se refiere a cada fase con distintos nombres, dependiendo de cual de ellas se rompa. Figura 1.1.

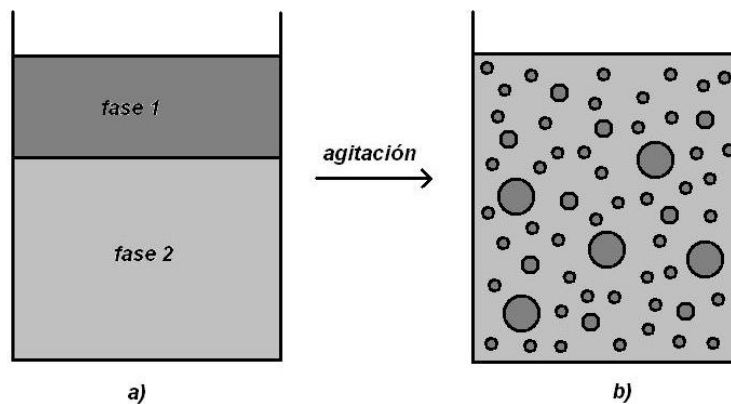


Figura 1.1: Inicio y fin del proceso de emulsificación. a) Líquidos antes de la agitación. b) Fases formadas.

Los nombres más comunes para diferenciar las fases mostradas en la figura 1.1, son para la fase continua: matriz, medio o fase externa, y para la fase dispersa: gotas, fase discontinua o interna.



Desde otro ángulo, las emulsiones pueden ser de dos tipos: gotas de agua dispersas en aceite, y gotas de aceite dispersas en agua. En la nomenclatura de las emulsiones, cada fase se representa con la primera letra de su nombre. Como norma se usa el idioma inglés, ya que en español la letra inicial de ambos nombres es la misma. La primera letra indica cual es la fase dispersa y la segunda apunta a la fase continua. Ambas letras que, representan ambas fases, son separadas por una diagonal. Así cuando se hace una emulsión en la que el agua es la fase dispersa, y el aceite la fase continua, a la emulsión se le refiere como (W/O). De otra forma, si el agua es la fase continua, y el aceite la dispersa, se usará (O/W). Este resultado dependerá en gran medida del surfactante empleado, y en caso de su ausencia, de la proporción de los líquidos[6, 3, 10].

1.2. Ejemplos de emulsiones

Las emulsiones han sido objeto de estudio desde hace mucho tiempo, esto es en gran medida, debido a lo común de su naturaleza. Las emulsiones se encuentran en muchas de las actividades humanas, entre ellas destacan las mostradas en la tabla 1.1:

1.3. Actividad superficial e interfacial

El proceso de emulsificación esta acompañado de un gran incremento en la superficie interfacial, por ejemplo, la emulsificación de solo 10cm^3 de aceite para formar gotas de un radio de $0,1\mu\text{m}$, crea un área interfacial total de 300 m^2 . Este aumento del área es del orden del millon de veces, por ello, las propiedades de la superficie libre son de gran importancia[3].

Como es bien conocido, entre las moléculas existen distintas fuerzas de atracción, algunas de mayor intensidad que otras. Entre las de menor importancia están las de van der Waals, estas fuerzas son las responsables de que la superficie de cualquier líquido este *tensa*. Como ejemplo de ello se puede observar como algunos insectos caminan sobre la superficie del agua, como la araña de agua, o la lagartija basilisco (mejor conocida como lagartija jesucristo), ambas vistas en la figura 1.2. Otro ejemplo puede ser el de una gota de agua, que tensa su superficie tratando de mantener su



Tabla 1.1: Ejemplos de emulsiones en la vida diaria[3, 10]

Industria	Producto
<i>Cosméticos</i>	Cremas para el cutis Lociones de manos Vehículo farmacéuticas
<i>Barnices</i>	Base de aceite Barnices de suelos
<i>Pinturas de emulsión</i>	Pinturas de aceite Pinturas de agua
<i>Pulverizados agrícolas</i>	Insecticidas para plantas Insecticidas para animales
<i>Emulsiones de alimentos</i>	Mayonesa Aderezos para ensalada Mostaza Leche Helados Mantequilla
<i>Emulsiones médicas</i>	Alimentos terapéuticos Medicación de efecto retardado
<i>Emulsiones de asfalto</i>	Recubrimientos de carreteras
<i>Otras aplicaciones</i>	Tratamiento de cueros Industria textil Dispersiones de metales Fluidos de perforación



forma esférica. La esfera tiene la menor superficie para un volumen dado. Ambos fenómenos se deben a la existencia de, lo que antiguamente se conocía como *piel contráctil*. Hoy día recibe un nombre más apropiado, *tensión superficial*[3, 10].



Figura 1.2: A la izquierda la araña de agua, tomado de www.math.mit.edu/~dhu/Striderweb/front.jpg. A la derecha la lagartija basilisco, tomado de www.ohs.osceola.k12.fl.us/teachers/animals/rjclizard/. Ambos usan los efectos superficiales para caminar sobre el agua.

La tensión superficial es un fenómeno que ocurre en la superficie de los fluidos. A nivel molecular, en todo el volumen del fluido, las fuerzas de atracción de van der Waals se equilibran continuamente. Ya que cada molécula, está completamente rodeada de otras, y por ello la resultante de las fuerzas de atracción es cero. Mientras que en la superficie, las moléculas no pueden ejercer fuerza de atracción sobre las de la capa superior, porque no las hay. Entonces las moléculas de la capa inferior atraen con mayor fuerza a las de la superficie. Y así, en conjunto, forman una fuerza hacia el interior del fluido. Esta fuerza es la responsable de que la superficie de todos los líquidos se tense, dando paso a este fenómeno, observado en la figura 1.3.

Tensión superficial es el nombre usado cuando se habla de un solo líquido, pero cuando ocurre entre 2 líquidos inmiscibles en contacto, el fenómeno recibe el nombre de *tensión interfacial*. En este caso las fuerzas de atracción que actúan sobre una molécula, serán algo diferentes a aquellas en las que solo hay superficie libre, ya que aquí habrá interacción de van der Waals con las moléculas de la superficie del segundo líquido. Aunque esta atracción es de un orden de magnitud diferente, también existirá un desequilibrio de fuerzas, con todos los efectos físicos consiguientes. Por ello, la tensión interfacial entre dos líquidos, debe estar en un punto intermedio entre los valores de tensión superficial de ambos.

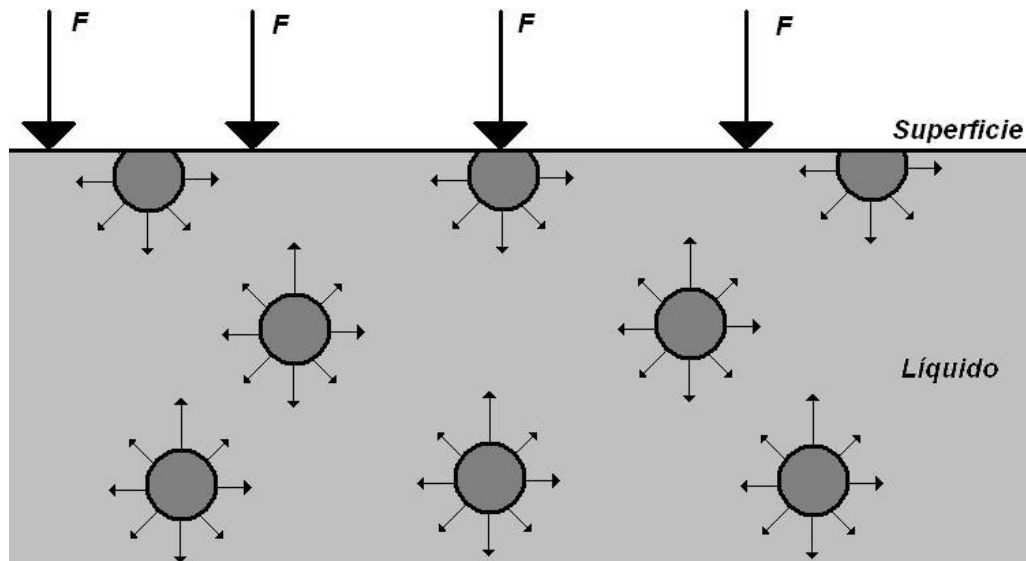


Figura 1.3: Tensión superficial. La suma de los campos de atracción en la superficie tiene una resultante hacia el interior del líquido, fenómeno que no se repite en el resto del volumen

1.4. Medición de la tensión superficial e interfacial

Se sabe que, para crear una nueva superficie en un líquido, es necesario adicionar trabajo. Lo que puede expresarse de esta manera:

$$W = \sigma \Delta A$$

-donde W , es el trabajo necesario para incrementar un área ΔA en la superficie, y σ es una constante de proporcionalidad, cuyas unidades en el sistema internacional son Joule sobre metro cuadrado o Newton por metro.

$$[\sigma] = \left[\frac{J}{m^2} \right] = \left[\frac{N}{m} \right]$$

Se dice que el trabajo W se hace en contra de la tensión *superficial del líquido*. Esta frase da una designación correcta para la constante de proporcionalidad σ . La unidad de la tensión superficial es fuerza por unidad de longitud. Así, si una gota



de líquido yace sobre una superficie sólida, la dirección de la fuerza de la tensión superficial es tangencial a la superficie del líquido, y se ejerce sobre cada unidad de longitud de la línea definida por el perímetro de contacto del líquido con el sólido.

Existen muchos métodos experimentales para medir la tensión interfacial, todos ellos están basados en la ecuación de Laplace.

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

-donde Δp es la diferencia de presiones a través de la interfaz curva, σ es la tensión interfacial, y R_1 y R_2 son los radios de curvatura. En todos los métodos experimentales, la diferencia de presión y el radio de curvatura están involucrados de formas distintas. Las bases de algunos de estos métodos se discuten a continuación:

1.4.1. Principio de elevación capilar

El menisco curvo que forma un líquido en un tubo de vidrio estrecho, es creado por el ángulo de contacto entre el líquido y el vidrio: sí el líquido se extiende sobre el vidrio, el menisco tiene la forma de un hemisferio; sí el líquido no moja el vidrio, como por ejemplo el mercurio, la superficie del líquido toma la forma convexa de una gota sesil. Solo si el ángulo de contacto fuese exactamente de 90° la superficie del líquido sería perfectamente plana y coincidente con la sección transversal del tubo.

Cuando el tubo es lo suficientemente amplio, el menisco a lo largo de la periferia del tubo es demasiado pequeño, dejando un punto plano al centro. En este punto no existe ninguna diferencia de presión. Sin embargo, en un tubo más angosto, la diferencia de presión ocasiona que el líquido fluya hacia arriba o hacia abajo del tubo, dependiendo de lo cóncavo o convexo de la curvatura. Este flujo de líquido continua hasta que la presión hidrostática, ρgh balancea la diferencia de presiones de Laplace, Δp .



Sí el líquido de densidad ρ , tensión superficial σ forma un ángulo de contacto θ con la pared de un tubo de vidrio uniforme de radio r , entonces:

$$\Delta p = \rho g h = 2\sigma \frac{\cos \theta}{r}$$

Esta ecuación es exacta cuando el menisco es esférico, y su peso es muy pequeño comparado con el peso de la columna, lo que es cierto para tubos pequeños. Cuando el ángulo es cero, la ecuación anterior se convierte:

$$\sigma = \frac{\rho g r h}{2}$$

La tensión superficial puede ser calculada de la altura medida, h . El método no es recomendado para ángulos finitos de contacto, ya que disminuyen el levantamiento capilar y la precisión del método. Harkins y Brown han señalado que este método tiene serias limitaciones[8]. Tubos capilares cilíndricos deben de ser usados, las lecturas más exactas requieren del uso de catetómetro, y los resultados obtenidos con soluciones básicas pueden ser 20% más bajas o más. Los líquidos viscosos y las soluciones de ciertos compuestos orgánicos, también dan resultados incorrectos; Por otro lado, excelentes resultados son obtenidos con agua, benceno, y líquidos similares[10].

1.4.2. Principio del peso de la gota

Un chorro de líquido cae lentamente de la punta de un tubo de vidrio. Al caer el chorro se rompe en gotas por acción de la tensión superficial. Una relación general es:

$$V\rho g = mg = 2\pi r\sigma F$$

-donde V , es el volumen de la gota, m su masa, ρ es la densidad del líquido, r es el radio de la punta, y F es un factor de corrección. Los valores del factor de corrección y mejoras del método son dados por Harkins y Brown[8] también.



El peso de la gota, mg , se encuentra al pesar un número conocido de gotas o al contar el número de gotas cuando un volumen medido de líquido pasa a través de la punta del tubo. Una jeringa volumétrica controlada por un motor sumergible, es conveniente para obtener un volumen apropiado de líquido. La naturaleza del método excluye el estudio de superficies envejecidas, misma que es una característica importante de muchas soluciones, o de líquidos muy viscosos.

1.4.3. Principio del anillo de DuNouy

La adhesión de un líquido a un anillo de metal es mayor que la cohesión del líquido, si no hay un ángulo finito de contacto; consecuentemente, cuando un anillo es separado de la superficie de tal líquido, la fuerza que se vence es la de la cohesión (2σ) más que la de adhesión. Esta es la base del método del anillo usado para medir tensiones superficiales. Para este caso la tensión superficial está dada por

$$\sigma = \frac{mg}{4\pi r} F$$

-donde mg es la máxima fuerza ascendente aplicada al anillo de radio r y F es el factor de corrección dado por Harkins y Jordan[9] y Padday[12]. El factor de corrección toma en cuenta un pequeño volumen de líquido, que permanece en el anillo después de que este se ha despegado, y la discrepancia entre el radio r y el actual radio del menisco en el plano de ruptura. El método no se ajusta para soluciones que logran un equilibrio lento en su tensión superficial, o para líquidos muy viscosos. Esta técnica es muy común, pero es más complicada y menos exacta que la placa de Wilhelmy[10].

Entre otros varios métodos para determinar la tensión interfacial o superficial de los líquidos se pueden mencionar[3, 10]:

- Método de la placa de Wilhelmy
- Método de la gota pendiente (o sesil)
- Método de la presión máxima de la burbuja



1.5. Métodos de emulsificación

Como es de esperarse, existe un gran número de formas con las que se puede formar una emulsión. Pero todos deben de considerarse uno de los procesos siguientes: El primero es provocar la nucleación de pequeñas gotas hasta que estas tengan el tamaño deseado, que es la idea básica de los métodos de condensación. El segundo es provocar el rompimiento de la interfaz, primero en gotas grandes y eventualmente en gotas más pequeñas, tal es el caso de los métodos de dispersión. Ambos métodos se describen a continuación.

1.5.1. Métodos de condensación

Existen varias suspensiones coloidales de sólidos insolubles. Dichos sólidos tienen el propósito de servir de núcleos que fomentan el crecimiento de gotas a su alrededor. Este procedimiento se usa para formar emulsiones con tamaño de gota pequeño. Las suspensiones de gotas muy pequeñas se fabrican mejor al hacer crecer estos núcleos, que en lugar de romper la interfaz en gotas más pequeñas. Un método análogo para hacer emulsiones de gotas pequeñas, es solubilizar la fase interna en micelas. La fase interna puede ser agregada como vapor, está nucleada de forma heterogénea en el polvo o en las micelas, como líquido. Para obtener gotas pequeñas es necesaria una gran concentración de micelas[10].

Sí el vapor de cualquier líquido es sobresaturado, al inyectarse en una suspensión de sólidos insolubles, tiende a depositarse en los núcleos de dicho sistema. Estos núcleos pueden ser pequeñas partículas de polvo o humo, o pueden ser iones u otras "semillas" que son introducidas de forma artificial. Aún en ausencia de materia externa, estos núcleos tienden a formarse (a relativamente alta sobresaturación), por la agregación de moléculas en gotas de alrededor de 10^{-6} cm de diámetro. El exceso de material en el vapor sobresaturado se deposita en los núcleos que, como resultado, crecen en tamaño. Este procedimiento de condensación es el método estándar para formar aerosoles[6].

1.5.2. Métodos de dispersión



El método común de preparar emulsiones es aplicar "fuerza bruta" para romper la interfaz en finos hilos y glóbulos. Existen muchas variables de este método, las cuales pueden clasificarse en 3 categorías, que son: *agitadores*, *homogeneizadores* y *molinos coloidales*. Los equipos coloidales comerciales disponibles cubren un amplio rango de capacidades, desde pequeños modelos de laboratorio, hasta grandes unidades comerciales[6]. A continuación se discuten estas categorías.

Método de agitación intermitente

La forma más simple de ejemplificar la formación de emulsiones, es introducir dos líquidos en un tubo de ensayo y agitar vigorosamente. Además, se ha demostrado que la agitación intermitente, es decir con periodos de descanso, es mucho más efectiva que la agitación ininterrumpida[6]. El método de agitación intermitente no es práctico para producir emulsiones a gran escala, pero es interesante para un análisis teórico. Durante la agitación, la interfaz plana entre los líquidos se *arruga* y deforma después de cada sacudida. Estas arrugas crecen en tamaño y toman forma de *dedos* de un líquido en otro. Después se desintegran formando pequeñas gotas. Estos procesos toman un tiempo cercano a 5 segundos, según la magnitud de los parámetros de agitación dados por Gopal (1963)[5]. Sí se permiten periodos mayores de descanso entre una agitación y otra, el proceso puede ser exitoso. Si el periodo de descanso es más pequeño, la formación de gotas es incompleta. Este hecho provee de una posible explicación de la eficiencia de la agitación intermitente. Figura 1.4.

Para estabilizar las emulsiones con este tipo de proceso, se ha sugerido que se requieren pequeños periodos de tiempo, para que los materiales tenso-activos (como surfactantes) sean absorbidos en las superficies de las nuevas gotas, y así se estabilicen completamente. Sí el sistema es agitado nuevamente antes de que las gotas sean estabilizadas, las colisiones mutuas darán como resultado la coalescencia. Disminuyendo la cantidad de emulsión formada.

Las gotas más pequeñas son resultado de una agitación muy vigorosa. Para ser más específico, la agitación debe ser a pequeña escala, de tal forma que las gotas más grandes, formadas inicialmente, se rompan en gotas cada vez más pequeñas. Esto pasará sí las partículas adyacentes del líquido se mueven con diferentes velocidades, lo que significa que hay enormes gradientes de velocidad. Los mezcladores, homogeneizadores y molinos coloidales están diseñados para lograr esta condición.

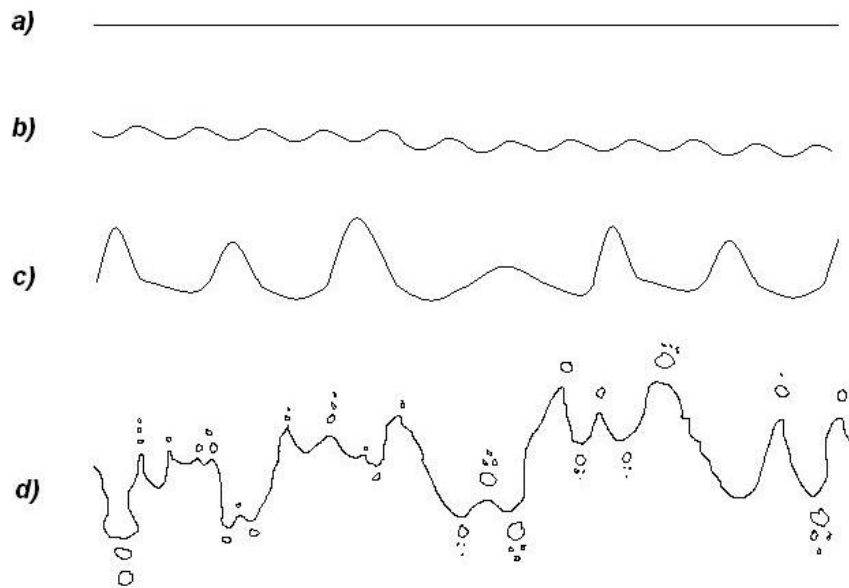


Figura 1.4: Pasos del rompimiento de la interfaz de un fluido por agitacion intermitente. a) La interfaz plana inicial ántes de agitar. b) Pequeña perturbación inicial de la interfaz. c) Sí la aceleración desequilibrante continua, las crestas se adelgazan. d) Finalmente las columnas de líquido se desintegran formando gotas.

Mezcladores

El mezclado de líquidos es una operación bien establecida en ingeniería química. Equipos de distintos rangos y capacidades están disponibles, desde menos de un litro, hasta varios metros cúbicos. La configuración básica de un mezclador simple, es un conjunto de alabes sujetos al eje de un motor, en un recipiente cilíndrico. Dicho eje gira a altas revoluciones. Cuando el eje comienza a girar, los líquidos se ponen en movimiento girando en el mismo sentido del eje y la superficie libre de ambos líquidos toma una forma parabólica. Comúnmente este giro da como resultado la estratificación en lugar del mezclado, especialmente en tanques muy grandes. Durante el proceso, los líquidos giran en patrones circulares y horizontales, siguiendo el sentido de giro del agitador. Además, existen pequeños movimientos circulares verticales alrededor de los alabes del agitador. Con la adición de este trabajo mecánico, y después de cierto tiempo, las fases se rompen y las gotas se forman. El mezclado es mejor cuando hay flujos verticales y laterales, estos distribuyen los materiales rápidamente a todas las partes del tanque.



A estos recipientes cilíndricos se les suele agregar baffles verticales cerca de las paredes (Figura 1.5 a). Estos *desvían* el flujo ascendente, evitando que el líquido se salga del recipiente, generando incrementos en los gradientes de velocidad, y ayudando a que el flujo se vuelva turbulento. Cabe agregar que en ocasiones en lugar de espas, como agitadores, se usan turbinas que giran a velocidades más altas. En estas, las fuerzas centrífugas arrojan al líquido a todas las partes del tanque y la mezcla se forma más eficientemente. (Figura 1.5)

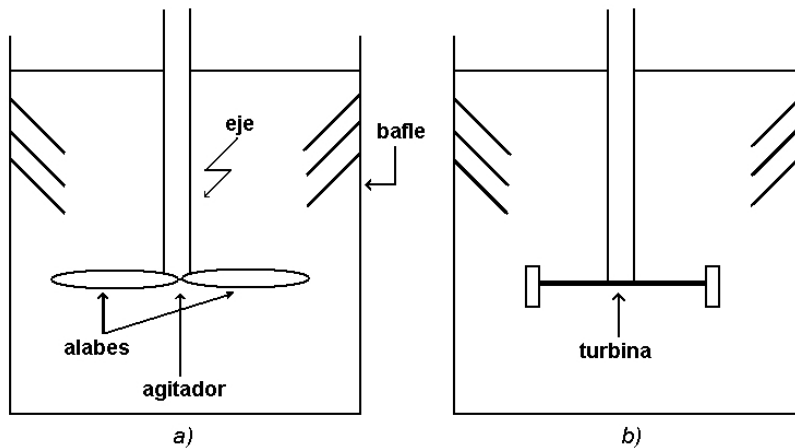


Figura 1.5: Dos tipos de aspas para emulsificación. a) Arreglo con baffles y agitador. b) Arreglo con turbina.

Existen variantes del diseño básico para generar mayores esfuerzos de corte, que puedan producir emulsiones de diámetro más pequeño. Algunas de estas pueden usar más de una turbina en el eje, y colocadas en diferentes posiciones, o usar diferentes geometrías, ángulos de ataque o número de espas. También se pueden colocar las turbinas en forma excéntrica, o incluso en los lados.

Como resultado de la disipación de energía por fricción viscosa, siempre hay un pequeño aumento de la temperatura en los mezcladores. Esto es tolerable en valores pequeños. En el caso de incrementos de temperatura en unidades más grandes, usualmente se tiene algún sistema de enfriamiento. En la figura 1.6, se muestran ejemplos de distintas geometrías de agitadores.

Dentro de esta clasificación se pueden agregar los mezcladores tipo rotor-estator. A diferencia de los molinos coloidales, éstos no se usan en procesos continuos, lo que significa que se colocan en recipientes al igual que los mezcladores. Figura 1.7.



Figura 1.6: Ejemplos de distintas geometrías de mezcladores

Molinos coloidales

En un molino coloidal, la emulsificación de los líquidos se lleva a cabo bajo enormes esfuerzos de corte. Estos son generados al hacer pasar a los fluidos a través de pequeños huecos entre un rotor a alta velocidad y un estator en la superficie. Un ejemplo de ellos se muestra en la figura 1.8.

Los líquidos entran a través de tubos colocados en la parte superior en la estructura del estator. Ambos fluyen a través de los huecos entre el estator y el rotor y finalmente salen. El rotor está dinámicamente balanceado y puede girar a velocidades desde 1,000 hasta 20,000 *rpm*. El espacio entre el rotor y la superficie del estator, puede ser tan pequeño como 0,001 de pulgada. Con velocidades tan altas y huecos tan pequeños, se generan enormes flujos de corte, y las interfases del líquido se arrancan. Las fuerzas centrífugas también juegan un papel importante, ya que los líquidos pueden fluir bajo la acción de la gravedad o pequeñas sobre-presiones. Un ejemplo de estos se presenta en la figura 1.9.

Los molinos coloidales pueden ser modificados para ajustarse a diferentes condiciones. El molino puede ser vertical u horizontal. El rotor y la superficie del estator



Figura 1.7: Rotor estator en pasos. Notese la diferencia con el molino coloidal de la figura 1.9, ya que no esta diseñado para trabajo continuo. Tomado de www.mixers.com/

puede ser liza o rugosa, teniendo muescas o dientesillos. Estas rugosidades pueden estar ubicadas en forma radial, espiral o concéntrica. Se cree que la rugosidad genera mayor turbulencia y por ello un mejor mezclado. Usualmente hay instalaciones para re-mezclar las emulsiones y así obtener dispersiones más finas. Materiales más ligeros y resistentes, como acero inoxidable y dura-aluminio, se usan para construir molinos, a pesar de que la naturaleza de los líquidos y las condiciones económicas suelen dictar la elección del material. Ajustes de la velocidad rotacional y el espacio entre rotor-estator, se utilizan para adaptarse a la viscosidad y a otras características del líquido. Un gran número de modelos comerciales están disponibles con capacidades del rango de 10 a 20000 *lt/hr*.

Es importante mencionar que, debido a los grandes esfuerzos de corte generados en los molinos coloidales, el aumento en la temperatura es grande. Alguna forma de enfriamiento es usada en las unidades más grandes. Los materiales a mezclar pueden ser líquidos o pastas, con una fuerza de alimentación en este segundo caso.

Homogeneizadores

El homogeneizador es un equipo que usa altas presiones para obligar a la mezcla a pasar a través de un pequeño orificio, y de esta manera forma dispersiones de partículas muy pequeñas. El homogeneizador es la mejor opción, cuando se necesita que los tamaños de partícula sean de 1 μm o menores. Una aplicación importante es la reducción de grandes glóbulos en la leche, producto que es mejor conocido como leche homogeneizada.

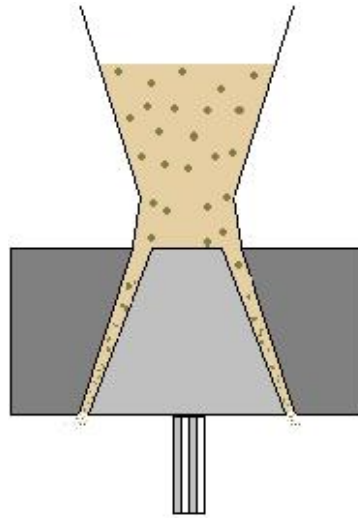


Figura 1.8: Esquema de funcionamiento de un molino coloidal. Tomado de <http://www.galenotech.org/>

En un homogeneizador típico, los líquidos se hacen pasar por orificios a presiones de alrededor de 5000 *psi*, usando bombas de varias capacidades. El orificio puede ser tan pequeño como 10^{-4} cm^2 de área. Los muchos modelos de homogeneizadores difieren por la construcción de los orificios, ya sean de apertura fija o ajustable. La alta presión empuja al líquido a través del espacio anular entre el orificio y un mango de menor diámetro. Con ayuda de un arreglo de cabeza de tornillo, el área del agujero se puede reducir al empujar el mango hacia adentro. Tanto el mango, como el bloque del hoyo, están hechos de materiales resistentes como acero inoxidable revenido, para poder resistir la erosión por la alta velocidad del flujo. Las grandes fuerzas cortantes en el espacio anular y la inestabilidad del chorro rompen los líquidos en pequeñas gotas. Existen muchos diseños que son variaciones del método básico. La figura 1.10 es un esquema de un homogeneizador de alta presión.

Los homogeneizadores están disponibles en un amplio rango de capacidades y diseños. La mayoría de los equipos están provistos de medios para reciclar la dispersión. Algunos modelos tienen dos pasos de homogeneización con dos boquillas una tras otra. Estos pasos ayudan a romper grandes glóbulos que pueden formarse en la primera etapa.

Los homogeneizadores pueden aceptar tanto pastas como líquidos para producir dispersiones. Debido a la alta presión de alimentación, la viscosidad de la dispersión tiene un efecto insignificante en el paso de la máquina. La elevación de la temperatura es moderada y por ello muchos modelos están provistos con arreglos de enfriamiento.



Figura 1.9: Ejemplo de rotor y estator de un molino coloidal. Tomado de www.bemate.com/.

Tabla 1.2: Parámetros comparativos de los distintos métodos de emulsificación[6].

Método	Velocidad de giro o presión	Diámetro de partícula
Mezclador	1000 – 3000 <i>rpm</i>	alrededor de $5\mu m$
Molino coloidal	1000 – 20000 <i>rpm</i>	alrededor de $2\mu m$
Homogeneizador	5000 <i>psi</i>	alrededor de $1\mu m$ o menor

Si los líquidos son *premezclados*, solo un paso por el homogeneizador dará como resultado una emulsión muy fina (partículas de alrededor de $1\mu m$). En otros casos 2 o más pasos pueden ser necesarios para obtener tales dispersiones. Para producir emulsiones altamente dispersas, el homogeneizador es probablemente la opción más económica.

Una forma práctica de separar estos 3 tipos de equipos es por las velocidades de giro promedio de cada uno y por los rangos de los diámetros de partícula que se pueden obtener; como se muestra a continuación.

La tabla 1.2 muestra de forma resumida algunos de los parámetros de operación de la técnicas de emulsificación con varios diseños.

Además de los procesos mencionados existen otros, como la *dispersión ultrasónica*, la *dispersión electrostática* y *molinos de impacto*. También existen molinos para dispersiones muy viscosas, y a continuación se mencionan.

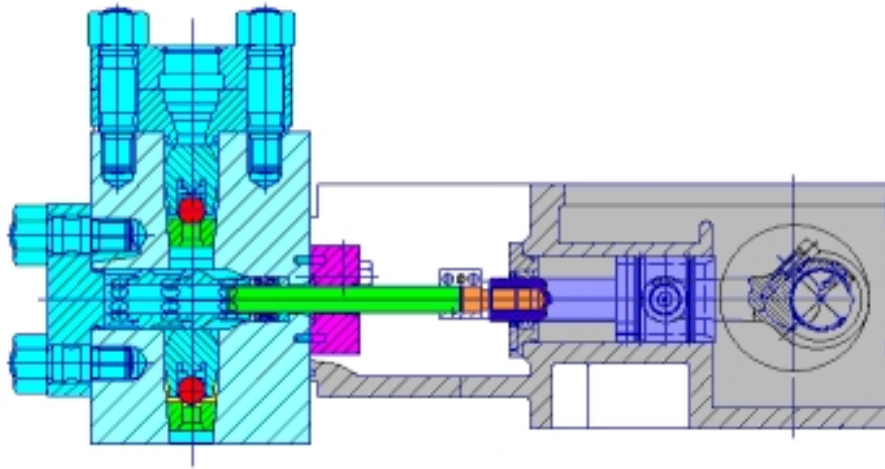


Figura 1.10: Esquema de un homogeneizador de alta presión. Tomado de www.niro-soavi.com/.

1.5.3. Molinos para dispersiones de alta viscosidad

Los equipos mencionados anteriormente están limitados a la posibilidad de que las sustancias puedan ser bombeadas. Cuando esto no es posible la opción es usar un mezclador para *trabajo pesado*, como puede ser un molino de 3 rodillos, un mezclador de doble hoja o Banbury, un mezclador de tornillo, o una mezcladora de masa. Cuando la viscosidad es elevada, las fuerzas inerciales se disipan rápidamente, de manera que no se puede reducir drásticamente el tamaño con el uso de estos equipos. Esto significa que la calidad de la dispersión está limitada, aunque una buena mezcla es posible. Los mezcladores de trabajo pesado, no producen dispersiones mejores que las de los mezcladores de alta velocidad para mezclas poco viscosas, solo mezclan líquidos con diferentes características.

Los mezcladores de trabajo pesado están provistos de calentadores que sirven para reducir la viscosidad al rango óptimo, y así proporcionar un mezclado efectivo. Una vez que se ha determinado que la única opción es el uso de un mezclador de trabajo pesado, es preferible que este se emplee a la mayor carga de pigmento posible, aun si esto aumenta la viscosidad. Esto debido a que la efectividad del desgaste partícula-partícula se incrementa abruptamente con la concentración de pigmento. Ingredientes adicionales se agregan al molino en una etapa posterior del procedimiento.



Molinos de rodillos

Al molino de *tres rodillos* lo forma un arreglo de rodillos llamados: alimentación, centro y rampa. Estos rodillos rotan en diferentes direcciones a diferentes velocidades, con un pequeño espacio entre los rodillos. Los molinos de rodillos calientes son estándar para la producción en fotograbado y tintas flexográficas. Los molinos de cuatro y cinco rodillos son estándar para preparar tintas de impresiones litográficas. Es común hacer pasar la dispersión más resistente a través de la unidad varias veces, aumentando progresivamente la presión hasta que se alcanza el grado de dispersión adecuado.

Discos laterales se agregan para forzar a la dispersión hacia el centro de la abertura. Los aglomerados se rompen conforme pasan a través de las mordeduras. La carga de alta viscosidad es importante para este tipo de molino; por consiguiente el contenido de sólidos se mantiene tan alto como es posible. La enorme fuerza requerida para hacer girar el molino de composición muy viscosa en las mordeduras, demanda un equipo inusualmente robusto. Los rodillos y los soportes deben ser maquinados con precisión, para mantener las aberturas adecuadas en todo el espesor de los rodillos. Ya que la viscosidad cambia mucho con la temperatura, la temperatura de los rodillos debe mantenerse uniforme.

La ventaja de los molinos de rodillos es que manejan materiales viscosos tales como tintas de impresión. Una de las desventajas es que la velocidad del proceso es lenta, y además los molinos son abiertos, y por ello no pueden ser usados con solventes volátiles.

Mezcladores de trabajo pesado

Los mezcladores de trabajo pesado incluyen los molinos Banbury y extrusora de tornillo. Los mezcladores Banbury se usan para mezclar carbón y otros materiales de relleno en goma o plásticos. Este funciona a bajas velocidades con una carga de una base de emulsión muy viscosa. En el mezclador Banbury dos brazos amasadores encajonados en una cámara de mezclado, giran en direcciones opuestas a la misma velocidad. Tienen una forma tal que, la mezcla plástica es presionada contra las paredes de la cámara, formando una cuña durante la operación de amasado. La cuña se forma y se corta continuamente, mientras el movimiento de los rotores asegura un buen mezclado de la cantidad en la cámara.



Se debe tener gran cuidado de que no haya puntos muertos en el molino, especialmente cerca de la pared y en las esquinas. En estos procesos el mezclado es muy ligero y no regresa al material y no regresa al material dentro de la región de molienda, Además, las hojas del mezclador están diseñadas para pasar cerca de las paredes.

Una extrusora de tornillo es el equipo primario para hacer termoplásticos aleados, reforzados, o pigmentados. Las extrusoras de tornillos gemelos usan modos intercambiables co-giratorios o de giro en sentido contrario. La rotación de los tornillos mueve la dispersión a través del barril cilíndrico, mientras corta el material entre las hojas. Esta característica permite que el proceso sea continuo, al contrario de los mezcladores Banbury[10].

1.6. Microemulsiones, nanoemulsiones y emulsiones múltiples

Dentro de las dispersiones entre líquidos, existen distintas clasificaciones que van mas allá de la definición de emulsión. Tal es el caso de las microemulsiones y nanoemulsiones. Generalmente en una emulsión el tamaño promedio de las gotas, esta en el rango de micrómetros. En este rango de tamaños, las gotas se sedimentan por gravedad, lo que los hace sistemas en desequilibrio. Por otro lado las microemulsiones son estructuras en equilibrio distintas de las emulsiones. Se forman espontáneamente, sus propiedades son independientes del orden de adición de los componentes, y muestran una variedad estructural más amplia que las emulsiones. A pesar de que las microemulsiones tienen muchas ventajas sobre las emulsiones, desde el punto de vista de la formulación, requieren una gran concentración de surfactantes. Por esta razón es que su uso no se ha llevado a la práctica[1].

Recientemente se ha puesto atención a emulsiones con un tamaño de gota menor al rango micrométrico, esto es, con tamaños menores a los de las emulsiones y a las microemulsiones. Estas emulsiones han sido llamadas *miniemulsiones*, *nanoemulsiones*, *emulsiones finamente dispersas*, y otros nombres. Debido al pequeño tamaño de gota que poseen (típicamente entre 20 y 500 nm), las nanoemulsiones pueden parecer transparentes y estables contra la sedimentación y la formación de nata. Tal vez tengan la apariencia de microemulsiones, pero no requieren la concentración de surfactante de estas[1].



Además de este tipo de emulsiones existen otras, denominadas emulsiones múltiples. En estas se forma primero una emulsión fina y luego esta se vuelve a romper en otra, de manera que cada gota contiene otras pequeñas gotas de líquido. Las primeras emulsiones dobles fueron descritas en 1925 y fueron clasificadas como *water-in-oil-in-water* (W/O/W) y *oil-in-water-in-oil* (O/W/O). Esta última ha sido atractiva para el campo de la medicina, la comida, y los cosméticos[13]. Este tipo de emulsiones puede tener un amplio campo de aplicación en el futuro, pero el proceso no es controlable aún.

1.7. El uso de surfactantes

Hasta ahora solo se han explicado dos de las partes que forman a una emulsión, pero es importante reconocer que las emulsiones así formadas no son comerciales, debido a su poca estabilidad. Por ejemplo, si una emulsión va a servir de medio de transporte para algún medicamento, es necesario que esta no se desemulsionare durante el almacenamiento. Normalmente las emulsiones se *rompen* en periodos de tiempo muy cortos. Para que una emulsión tenga uso práctico, en todos los casos es necesario que sea *estable*. Lo que significa que además de haber sido formada con el tamaño de gota indicado, deberá de conservarse así. Debido a la actividad de la interfaz, todas las emulsiones tienden a romperse, y por ello es necesario usar un tercer elemento llamado *surfactante*, el cual atenúa esa actividad. En las emulsiones comerciales este tercer elemento es igual de importante que los dos líquidos inmiscibles y puede cambiar radicalmente el resultado del proceso de emulsificación. En muchos casos el cambio de comportamiento puede ser tan dramático que, incluso puede llegar a cambiar el tipo de emulsión que se forma, ya sea de O/W a W/O o viceversa.

Las propiedades capilares de los líquidos puros se pueden modificar al disolver dichos elementos. El valor de estos compuestos radica en su habilidad de reducir la tensión en la interfaz de los líquidos, sin requerir de concentraciones tan grandes que la diferencia entre solvente y soluto se pierdan. Por ejemplo, la tensión interfacial entre el agua y un hidrocarburo, puede ser reducida hasta en 50 mN/m a concentraciones menores de 0.1% del surfactante. En soluciones no polares los efectos son mucho más pequeños. La calidad de soluto se mide al comparar lo que es requerido del compuesto para obtener el efecto deseado. Los mejores resultados se obtienen de un soluto que combina en su estructura molecular un elemento que tiene una alta afinidad con el solvente y otro que tiene una afinidad mínima. La combinación de estos elementos diversos produce una molécula que, baja su energía potencial al mínimo en la frontera



de la fase. Para entender mejor la terminología usada en en estos compuestos se dan a continuación algunos términos técnicos que comúnmente se usan.

- Amfipático – combinación de 2 tipos (aceite y agua)
- Amfifílico – afinidad con ambos (aceite y agua)
- Hidrófilos – afinidad con el agua
- Hidrófobo – sin afinidad con el agua
- Lipofílico – afinidad con el aceite
- liofílico – afinidad con el solvente
- liofóbico – sin afinidad con el solvente

Es importante mencionar que el termino surfactante, es una combinación de las sílabas de la frase en inglés *surface-active agent*.

La molécula de un surfactante soluble puede no ser una combinación de elementos lipofílico e hidrófilos, ya que se ha encontrado moderada actividad superficial en las soluciones cerca de la separación de las fases. Sin embargo, los surfactantes más poderosos son usados como detergentes, o agentes emulsionantes y tienen una estructura molecular de elementos hidrófilos y lipofílicos. Estos elementos están presentes en diferentes proporciones; el balance entre ellos determina si el agente es soluble en agua o en aceite, y distintos grados entre uno y otro son útiles en diferentes aplicaciones. Cada molécula ocupa un lugar en la escala de balance hidrófila - lipofílica (HLB por sus siglas en inglés). Los surfactantes industriales no son materiales puros de un peso molecular definido. Cada compuesto usado posee pequeñas diferencias en sus propiedades, incluido el HLB. Además el HLB está basado en el desempeño más que en la estructura molecular del surfactante[10].

Los materiales usados como surfactantes pueden ser clasificados en una escala que va desde un extremo lipofílico a otro hidrófilo. Comenzando desde el extremo lipofílico se tienen por ejemplo, largas cadenas de hidrocarburos. Materiales que muestran distintos grados de hidrofília, pueden ser obtenidos, al agregar enlaces hidrógeno como grupos de sustitución, tales como hidroxil, o amino, o carboxilato. El mejor carácter hidrófilo aparece cuando uno de estos grupos sustitutos es ionizado. El uso de estos grupos sustitutos distintos afecta la solubilidad ya sea en agua o en aceite. Los grupos



lipofílico tendrán dificultad para mezclarse en agua, al igual que los hidrófilos no se mezclaran bien en aceite. En el caso de los compuestos hidrófilos, los grupos de enlaces hidrógeno permiten que el compuesto se disperse espontáneamente en la superficie del agua. Esta dispersión continuará hasta que se formen capas mono-moleculares del compuesto sobre toda la superficie del líquido, y por ello es importante agregar la cantidad exacta del compuesto. Esta capa monomolecular (abreviada como monocapa), también se le llama película insoluble.

Si se permite que un compuesto con enlaces hidrógeno sea ionizado, entonces se obtendrá un compuesto mucho más soluble en agua, pero que aún sean positivamente absorbidos en superficies agua/aire, o la interfaz agua/aceite. Gracias a la buena adsorción que poseen estos materiales, es que pueden ser usados como solutos que reducen la tensión superficial. La relación entre adsorción y disminución de la tensión superficial, es una consecuencia termodinámica explicada cuantitativamente por el J. Willard Gibbs (el teorema de adsorción de Gibbs). La región de la superficie que contiene el exceso de surfactante adsorbido, se le llama comúnmente *película soluble* para distinguirla de la *monocapa insoluble* ya mencionada. La película soluble es usualmente más ancha que una sola capa de moléculas[10].

1.7.1. Micelización y solubilización

El mismo mecanismo que causa la adsorción de moléculas anfipáticas, también lleva a la asociación espontánea de esas mismas moléculas. Las moléculas de agua en las cercanías de las cadenas de hidrocarburos tienen una mayor energía potencial, lo que significa que cualquier mecanismo que separe los hidrocarburos del agua de los alrededores, reduce la energía libre, de ahí que ocurra espontáneamente. La adsorción de los hidrocarburos en las superficies y en las interfaces es uno de esos mecanismos; otro de ellos, es la asociación espontánea de cadenas de hidrocarburos de moléculas anfipáticas a agregados coloidales. El doble equilibrio de adsorción y asociación se muestran en la figura 1.11.

La adsorción en la superficie de la solución ocurre a concentraciones más bajas que cualquier asociación significativa. Las moléculas asociadas forman unidades conocidas como *micelas*, y al mecanismo de asociación se le refiere como uniones hidrófobas. Este término es útil cuando se trata de entender el fenómeno, ya que se da por el comportamiento entrópico de las capas contiguas de agua, de forma más significativa que por la unión entre hidrocarburos.

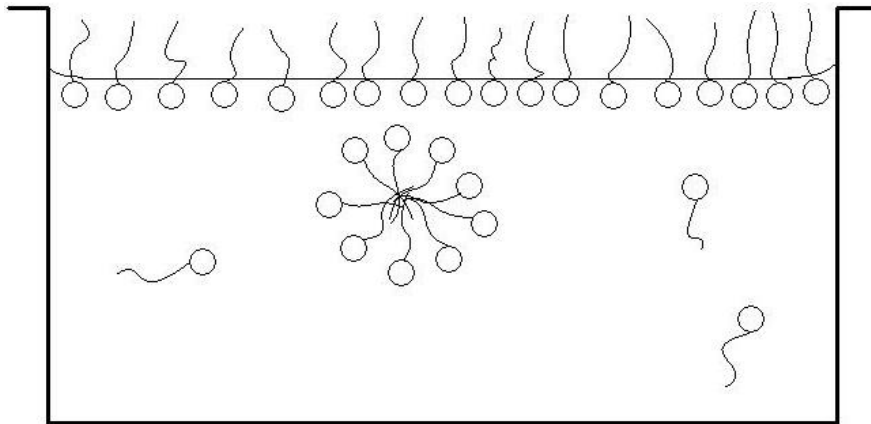


Figura 1.11: El equilibrio dinámico entre adsorción y micelación

La evidencia experimental que hay de la presencia de micelas en soluciones acuosas de solutos amfipáticos, se ha obtenido de la medición de propiedades físicas que dependen del número de partículas presentes de dichas soluciones; propiedades como la presión osmótica, la disminución de la presión de vaporización, la elevación del punto de ebullición, o la caída en el punto de congelación. Cada una de estas propiedades, depende de la concentración de las unidades osmóticas de la solución. Estas unidades pueden ser: iones, moléculas, macromoléculas o micelas. Como iones disueltos o moléculas de soluto amfipático asociadas en la solución, la concentración de unidades osmóticas pierde su proporcionalidad con el total de soluto. Sabiendo esto, se puede definir un coeficiente de presión osmótica, con el cual se puede medir la concentración del soluto.

1.8. Esfuerzos de Reynolds, e intensidad de turbulencia

Sin importar su naturaleza, un flujo puede definirse por un campo de velocidades (\vec{v}). Sí el flujo es turbulento, su naturaleza será aleatoria. De tal suerte que, es posible separar este campo de velocidades así:

$$\vec{v} = \overline{\vec{v}} + v^*$$



-donde \bar{v} es la velocidad media y v^* es la velocidad fluctuante. A esta separación se le conoce como descomposición de Reynolds y es útil en el estudio de la turbulencia. Si esta cantidad se introduce en las ecuaciones de Navier-Stokes, y estas se promedian en el tiempo y desarrollan, entonces se obtienen otros términos conocidos como esfuerzos de Reynolds. Si el campo de velocidades es tridimensional, los esfuerzos de Reynolds se pueden escribir como:

$$\overline{(u^*)^2}, \overline{(v^*)^2}, \overline{(w^*)^2}, \overline{u^*v^*}, \overline{u^*v^*} \text{ y } \overline{v^*w^*}$$

La velocidad fluctuante media es una cantidad de naturaleza aleatoria, de manera que, para estudiarla se necesitan algunas herramientas estadísticas. Al igual que la velocidad media, los esfuerzos de Reynolds, son otro promedio temporal del producto de las velocidades fluctuantes. Experimentalmente se obtienen como el la varianza y la covarianza de la velocidad media, de manera que sus unidades serán m^2/s^2 .

Para poder comparar los esfuerzos de Reynolds con la velocidad media, es necesario que estos tengan las mismas unidades. Para ello se usa la raíz cuadrada de los esfuerzos, o sea la desviación estándar de la velocidad media. Este valor se llama intensidad de turbulencia. Las variables que se usaran para describir las fluctuaciones de velocidad en el espacio son $\overline{u'}$, $\overline{v'}$, $\overline{w'}$, y las raíces de la covarianza, $\sqrt{\overline{u'v'}}$, $\sqrt{\overline{u'w'}}$ y $\sqrt{\overline{v'w'}}$.

La descomposición de Reynolds, y el promedio temporal también son útiles para definir dos números de Reynolds. El primero es un Reynolds asociado a velocidades medias, y el otro es un número de Reynolds asociado a la intensidad de turbulencia (Re_t).

$$Re = \frac{\rho d \bar{v}}{\mu} \quad \text{y} \quad Re_t = \frac{\rho d \bar{v}^*}{\mu}$$

Y a su vez, el número de Weber se podría separar en uno medio y otro turbulento.

$$We = \frac{\rho d \bar{v}^2}{\sigma} \quad \text{y} \quad We_t = \frac{\rho d \bar{v}^{*2}}{\sigma}$$

Otra forma de presentar los valores de intensidad de turbulencia en forma adimensional, es:

$$V^* = \frac{\sqrt{\overline{u'w'}}}{U_{tip}}$$



-donde $\sqrt{u'w'}$ es la raíz de la covarianza en el plano vertical, U_{tip} es la velocidad en la punta del agitador, y V^* es la intensidad de turbulencia adimensional.

Todos estos conceptos son importantes para la discusión de resultados, y además permiten entender la siguiente sección.

1.9. Concepto de estabilidad en un fluido

Anteriormente se ha mencionado, que a causa de las propiedades físicas de las superficies de los fluidos, estas tienden a romperse en presencia de esfuerzos cortantes. En este caso, los esfuerzos cortantes son la forma de energía empleada para incrementar la superficie. Esta predisposición hacia un comportamiento poco estable en dichas fronteras, ha sido ampliamente estudiada en forma teórica. La metodología con la que se estudian estos fenómenos es el análisis de estabilidad.

Existen distintos fenómenos naturales que permiten este tipo de análisis, como la ruptura de un chorro libre descendente, como el que se ve cuando se abre la llave del agua, o un fluido que esta limitado entre 2 fronteras a diferente temperatura. Estos ejemplos de sistemas inestables se han estudiado en forma independiente por distintos autores, y por ello es importante revisar el concepto de estabilidad desde esta perspectiva.

Un sistema inestable, es aquel en el que las pequeñas perturbaciones se amplifican en vez de atenuarse[17]. Para ilustrar este punto se puede usar la figura 1.12

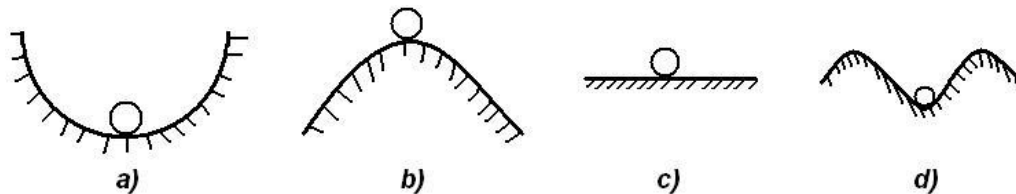


Figura 1.12: Estabilidad relativa de una esfera detenida: a) estable; b) inestable; c) estabilidad neutra; d) estable para pequeñas perturbaciones, pero inestable con grandes perturbaciones.



En la figura 1.12 a), se muestra una esfera que esta en una situación incondicionalmente estable. Por ello regresará siempre a su posición original, sin importar si la perturbación es pequeña o muy grande. En 1.12 b) se muestra a la misma esfera en una situación muy inestable, ya que cualquier pequeña perturbación logrará que la esfera no regrese a su posición original. Esta forma de inestabilidad muestra una relación directa con la energía potencial almacenada, ya que la posición de la esfera es la de máxima energía relativa. La figura 1.12 c) es ejemplo de estabilidad neutra, ya que la esfera se encontrará en la posición (vertical) de origen sin importar que tanto se desplace. Finalmente la figura 1.12 d) muestra un caso un poco más complejo. En este último, la esfera será estable para pequeños desplazamientos e inestable para desplazamientos más grandes. En este caso la esfera se alejara de la zona de estabilidad después de pasar el borde[15]. Este tipo de estabilidad es comúnmente llamada estado metaestable.

El comportamiento de muchos de los problemas físicos puede determinarse sí se suman pequeñas perturbaciones. A continuación se detallan los puntos generales de esta técnica.

1. Se busca examinar la estabilidad de una solución al problema físico, Q_0 , el cual puede ser una función escalar o vectorial.
2. Se suma una perturbación variable Q' y se sustituye $(Q_0 + Q')$ en las ecuaciones que gobiernan el problema.
3. De la(s) ecuación(es) resultantes del paso anterior, se restan los términos básicos que Q_0 satisface idénticamente. Lo restante se llama *la ecuación de perturbación*.
4. Se linealiza la ecuación de perturbación al asumir pequeñas perturbaciones, esto es, $Q' \ll Q_0$; Y así despreciar términos como Q'^2 , Q'^3 , etc.
5. Sí la ecuación de perturbación linealizada es complicada y multidimensional, puede ser simplificada al asumir la forma de las perturbaciones. Por ejemplo asumir una onda que se desplace o una perturbación en una sola dirección.
6. La ecuación de perturbación linealizada debe ser homogénea y tener condiciones de frontera homogéneas. De manera que puede ser resuelta solo para ciertos valores específicos de los parámetros de la ecuación. En otras palabras, es un problema de valores característicos o *eigenvalores*.
7. Los valores característicos encontrados en el paso 6, se examinan para determinar el tipo de solución. Sí esta crece es inestable, sí decae es estable, y sí permanece constante es neutralmente estable. Típicamente el análisis termina cuando, de manera gráfica, se muestran secciones estables separadas de secciones inestables por *curvas neutras*



Esta metodología se ha usado para analizar distintas situaciones en fluidos, como son la estabilidad de un chorro libre, o la estabilidad de una interfaz, cuando los 2 líquidos en contacto se mueven a diferentes velocidades[15]. La siguiente sección muestra algunos ejemplos de análisis de estabilidad.

1.9.1. Derivación de la ecuación de Orr-Sommerfeld

Una de las complicaciones más comunes e importantes que existe en el estudio de la dinámica de fluidos, es la pérdida del régimen laminar. En un flujo laminar, las partículas de fluido se mueven a través de *capas* o laminas, y siempre mantienen ese orden. Pero a partir de cierto número de Reynolds finito, cualquier pequeña perturbación dentro del flujo se amplifica, haciendo que el este se vuelva inestable. Usando las ecuaciones de Navier-Stokes, la pérdida del régimen laminar, se puede demostrar de la siguiente manera.

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{v} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{v} &= \frac{1}{\rho} \nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v}\end{aligned}$$

Se supone un campo de velocidades en 2 dimensiones, que sea solución de Navier-Stokes (U, V) . La solución se modifica sumándole una pequeña perturbación (u', v') , lo que la convierte en:

$$\vec{v} + \vec{v}' = (U + u', V + v')$$

Esta solución se sustituye las ecuaciones de Navier-Stokes, se desarrolla y se cancelan los términos conocidos de la solución exacta, quedando únicamente la ecuación de perturbación. También es necesario despreciar los términos de potencias mayores a uno de u' , y v' . La ecuación de continuidad se usa para despejar a v' en términos de u' , y se sustituye en la ecuación de perturbación. Finalmente se supone que la solución es de la forma de una onda que viaja en una sola dirección, y cuya amplitud varía con y (la posición vertical).

$$v' = v(y) \cdot \exp(i(\alpha x - \omega t))$$



-donde $i = (-1)^{1/2}$. El resultado de hacer todo esto es una ecuación diferencial lineal ordinaria de cuarto orden para $v(y)$. La cual depende del perfil de velocidad $U(y)$ y su curvatura $U''(y)$.

$$(U - \frac{\omega}{\alpha})(v'' - \alpha^2 v) - U''v + i\frac{\omega}{\alpha}(v'''' - 2\alpha^2 v'' + \alpha^4 v) = 0$$

-donde los primos denotan a la derivada con respecto a y . El flujo base $U(y)$ se asume que es incompresible y laminar. Esta ecuación fue encontrada por Orr en 1907 e independientemente por Sommerfeld en 1908. Las condiciones de frontera son que las perturbaciones $v(y)$ deberían desaparecer en la pared y en la corriente para el caso de capa límite.

$$v(0) = v'(0) = 0 \quad v(\infty) = v'(\infty) = 0$$

Es importante notar que esta es la condición original bajo la que la ecuación fue resuelta por primera vez, pero ha sido resuelta con distintas condiciones para distintos problemas[15]. La ecuación de Orr-Sommerfeld es un problema de *valores característicos* para el número de onda α y la frecuencia ω de la perturbación. La curva neutral entre la estabilidad y la inestabilidad viene de ligar todos los puntos para los cuales la parte imaginaria de ω desaparece.

En la figura 1.13 se muestran 2 ejemplos de estas curvas. A las curvas neutrales se le conoce como curvas de *pulgar*, debido a su forma peculiar. Las ondas viajeras que pasan dentro del *pulgar* son inestables. Además, existe un número de Reynolds crítico o mínimo, y por debajo de este valor el flujo es estable.

1.9.2. Inestabilidad de un chorro libre o de Rayleigh

Se puede tener otro ejemplo de inestabilidad usando el análisis de perturbación. Sí se piensa en dos líquidos inmiscibles, uno en forma de cilindro largo que yace en el otro. Ambos están separados por una superficie a la que se le puede alterar con una perturbación pequeña. Este es el caso de la inestabilidad de Rayleigh-Plateau, este fenómeno es el responsable de la ruptura de chorros de diámetro pequeño (como los de la llave del agua). Figura 1.14

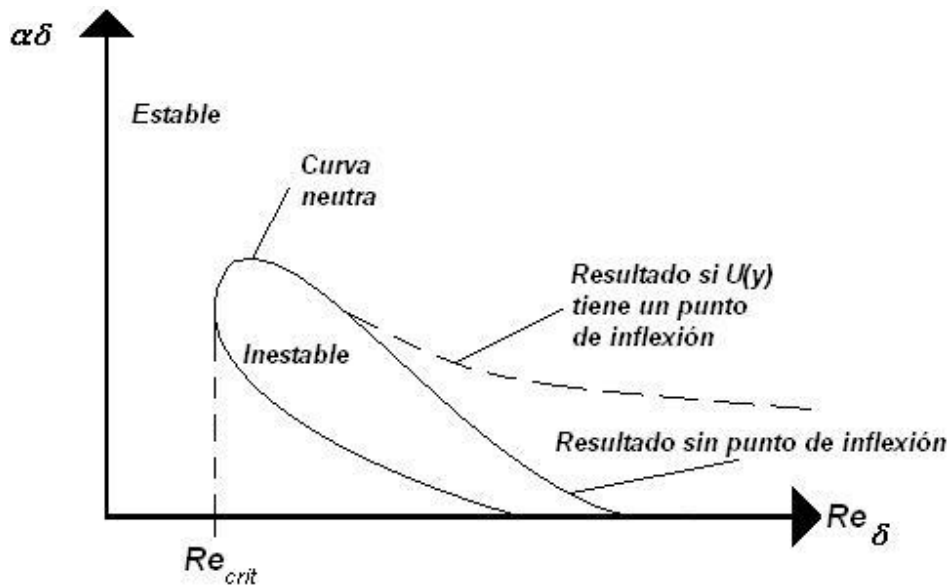


Figura 1.13: Típica curva de *pulgar*. Es un ejemplo de solución para la estabilidad de la ecuación de Orr-Sommerfeld para las condiciones de frontera de la capa límite.

Se puede hacer el mismo tipo de análisis que en el caso anterior, pero no es el objetivo referirse a demostraciones matemáticas. Se puede evitar la demostración al analizarse la física del problema. A continuación, en la figura 1.15, se presenta un ejemplo de el efecto de una pequeña perturbación en un chorro libre.

Físicamente lo que hace la pequeña perturbación es adelgazar algunas zonas del chorro, lo que da lugar a diferencias de presión, como se muestra en la figura 1.16

La presión dentro del chorro está gobernada por la relación de Laplace:

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

-donde se supone que la presión del exterior es cero, ΔP es la diferencia de presión, γ es la tensión interfacial, R es el radio de la columna de agua. Con ayuda de la ecuación se puede observar que la presión es inversamente proporcional al radio, de manera que, a menor radio, mayor presión dentro del chorro; Así que cualquier perturbación en la superficie del chorro cambia el radio de forma localizada, lo que da lugar a la aparición de un gradiente de presiones, que induce la migración del líquido



Figura 1.14: Desarrollo de la inestabilidad capilar de un hilo de agua que cae bajo la influencia de la gravedad. El diámetro inicial es de aproximadamente 3 mm . Tomado de <http://web.mit.edu/1.63/www/Lec-notes/Surfacetension/Lecture5.pdf>

a lugares de menor presión. La migración adelgaza las zonas de menor radio y así el chorro se rompe.

De manera que sin necesidad de establecer las ecuaciones es posible saber que estos sistemas son inestables[17]. Es también posible pensar, que los valores de tensión superficial, afectaran este comportamiento, ya que sí la tensión disminuye, el comportamiento se atenuará. También cambiará este comportamiento si alguno de ambos fluidos esta en movimiento, que es el siguiente caso.

Este tipo de inestabilidad es relevante, ya que durante el proceso de emulsificación existen filamentos del líquido viscoso que se rompen bajo ese efecto.

1.9.3. Inestabilidad de Kelvin-Helmholtz

Este tipo de inestabilidad se forma, cuando 2 líquidos inmiscibles en contacto, se mueven a velocidades tangenciales diferentes. Si esto ocurre, la interfaz se vuelve

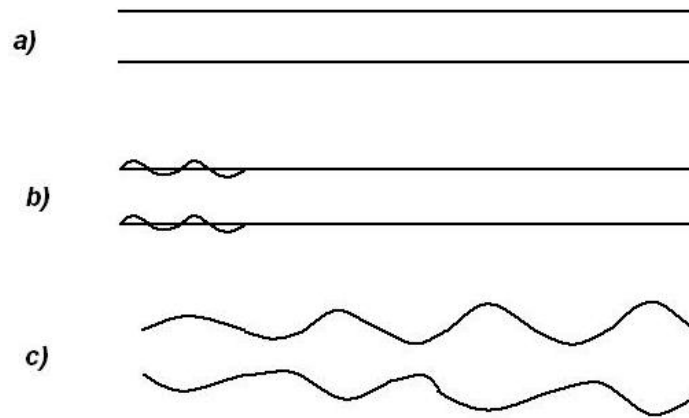


Figura 1.15: Las fases de la ruptura de un chorro libre. a) Un chorro libre se encuentra estático dentro de otro líquido. b) Una pequeña perturbación afecta a la superficie. c) La perturbación crece y comienza a adelgazar el espesor del chorro en algunas zonas.

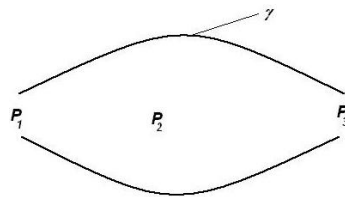


Figura 1.16: Esquema de las diferencias locales de presión en un chorro después de una perturbación.

inestable y se rompe. Supongamos el ejemplo mostrado en la figura 1.17.

En la figura 1.17 se muestra un esquema del problema. En él, solo existen las componentes horizontales de las velocidades. Inicialmente la viscosidad de ambos líquidos se considera cero ($\mu_1 = \mu_2 = 0$). Puede existir una discontinuidad en la velocidad tangencial en $y = 0$, pero la presión es la misma en la interfaz ($P_1 = P_2$). La forma de la interfaz es:

$$y = \epsilon h(x, t)$$

Además se puede considerar que el flujo es irrotacional por lo que:

$$\vec{v} = \nabla\phi$$

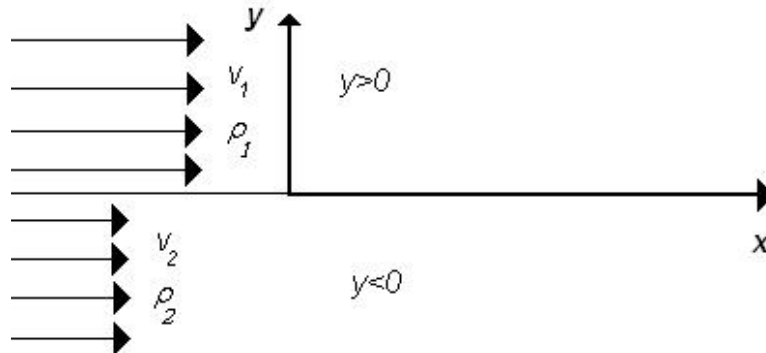


Figura 1.17: Condiciones para la inestabilidad de Kelvin-Helmholtz. Diferencias de velocidad entre dos fluidos inmiscibles en contacto.

$$\nabla^2 \phi = 0$$

Se pueden usar dos funciones potenciales que representen el flujo en ambos líquidos, estas son, para $y > 0$

$$\phi = v_1 x + \epsilon_1$$

Para $y \rightarrow \infty$, $\phi \rightarrow v_1 x$ y $\epsilon_1 \rightarrow 0$. Y en $y < 0$

$$\phi = v_2 x + \epsilon_2$$

Y la condición de frontera es $y \rightarrow -\infty$, $\phi \rightarrow 0$.

Entonces se pueden obtener funciones potenciales que definan al flujo para los dos líquidos. Además es necesario tomar en cuenta una suposición llamada *condición cinemática de la interfaz*, la cual obliga a las partículas de la interfaz a mantenerse ahí. Sabiendo esto, se toma la condición de la interfaz se iguala a cero y se deriva usando la derivada material.

$$\frac{D}{Dt}(y - \epsilon h(x, t))$$



De la última ecuación se deduce la ecuación diferencial de la condición cinemática.

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \epsilon \frac{\partial h}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial h}{\partial x}$$

En esta ecuación diferencial, se pueden sustituir las funciones potenciales en los dos casos mostrados anteriormente. Dado que se considero que el flujo es potencial, e irrotacional se usa la ecuación de Bernuolli en esta forma.

$$P + \rho \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 + gy \right) = const$$

Usando esta ecuación e igualando las constantes en la interfaz, se puede obtener una ecuación diferencial, que es condición para que los dos flujos coincidan. En este paso se usa a la presión en la interfaz para simplificar.

$$\left(\frac{\partial \phi_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial y} \right)^2 = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial y} \right)^2$$

Para el análisis de estabilidad de la ecuación diferencial, se busca saber si la solución de la ecuación perturbada crece o no. Para ello se supone que las soluciones son del tipo:

$$h = h_0 \exp(ikx + st) \phi_1 = \Phi_1(y) \exp(ikx + st) \phi_2 = \Phi_2(y) \exp(ikx + st)$$

Estas soluciones se pueden sustituir en la ecuación de flujo potencial ($\nabla \phi = 0$) y se sigue con los pasos del análisis de pequeña perturbación. De manera que se obtiene:

$$-ik \frac{\rho_1 v_1 + \rho_2 v_2}{\rho_1 \rho_2} \pm \left[\frac{k^2 \rho_1 \rho_2 (v_1 - v_2)^2}{(\rho_1 + \rho_2)^2} + ky \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \rho_2} \right]^{1/2}$$

Recordando que para que la ecuación sea estable, la parte real de s tiene que ser negativa.

$$Si \ k \rho_1 \rho_2 (v_1 - v_2)^2 > -g(\rho_1^2 - \rho_2^2)$$



Figura 1.18: Ejemplo de la inestabilidad Kelvin-Helmholtz en una nube y el aire. Tomado de <http://www.enseeiht.fr/hmf/travaux/CD0001/travaux/optmfn/gpfmho/00-01/grp5/>

Esta condición se debe cumplir para que el flujo sea estable. Es importante hacer notar que, este análisis se hizo sin tomar en cuenta la viscosidad de ambos líquidos, y por ello en el fenómeno real existe una componente más en el sistema. La viscosidad es un componente que daría estabilidad al sistema, pero una gran diferencia de viscosidades favorecería la diferencia de velocidades.

Este tipo de inestabilidad es importante ya que en nuestro caso la diferencia entre las velocidades de los líquidos en contacto puede ser importante. En la figura 1.18 se muestra un ejemplo de este tipo de inestabilidad.

1.10. Parámetros importantes y análisis dimensional

Es necesario determinar los números adimensionales representativos de este problema, y para ello es necesario conocer las propiedades de los líquidos, y la geometría del arreglo. Los líquidos involucrados en este problema son agua, y aceite de silicón, y sus propiedades se muestran a continuación.



Tabla 1.3: Propiedades del agua a temperatura ambiente

Densidad:	$\rho_W = 1000 \text{ kg/m}^3$
Viscosidad:	$\mu_W = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Tensión superficial:	$\sigma_{WA} = 72.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$

Tabla 1.4: Propiedades del aceite de silicon usado a temperatura ambiente

Densidad:	$\rho_O = 976 \text{ kg/m}^3$
Viscosidad:	$\mu_O = 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$
Tensión superficial:	$\sigma_{OA} = 21.5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$

1.10.1. Propiedades físicas

Las propiedades estándar del agua son conocidas y se muestran en la tabla 1.3.

El segundo líquido involucrado es el aceite de silicón. Se sabe que posee una viscosidad aproximada de 30,000 veces la del agua. El aceite usado fue polidimetisiloxano de la marca GELEST, clasificación DMS-T43, y sus propiedades se muestran en la tabla 1.4y las figuras 1.19 y 1.20.

Como lo muestra la figura 1.19, la viscosidad del aceite se mantiene constante, en un rango amplio de rapidez de deformación. Sin embargo, este líquido presenta elasticidad a altas velocidades de deformación, como se muestra en la figura 1.20. Este dato es importante pues indica que, para que el comportamiento pueda ser representado de forma simple, se deberá mantener la velocidad de deformación por debajo del rango donde los esfuerzos normales aparecen.

Por último es necesario definir las propiedades en la interfaz. Entre ambos líquidos existe una tensión interfacial, la cual es responsable de la energía almacenada en el sistema. Con ayuda del método del anillo de DuNouy, se obtuvo que la tensión interfacial entre ambos líquidos es:

$$\sigma_{WO} = 32 \times 10^{-3} \text{ N/m}$$

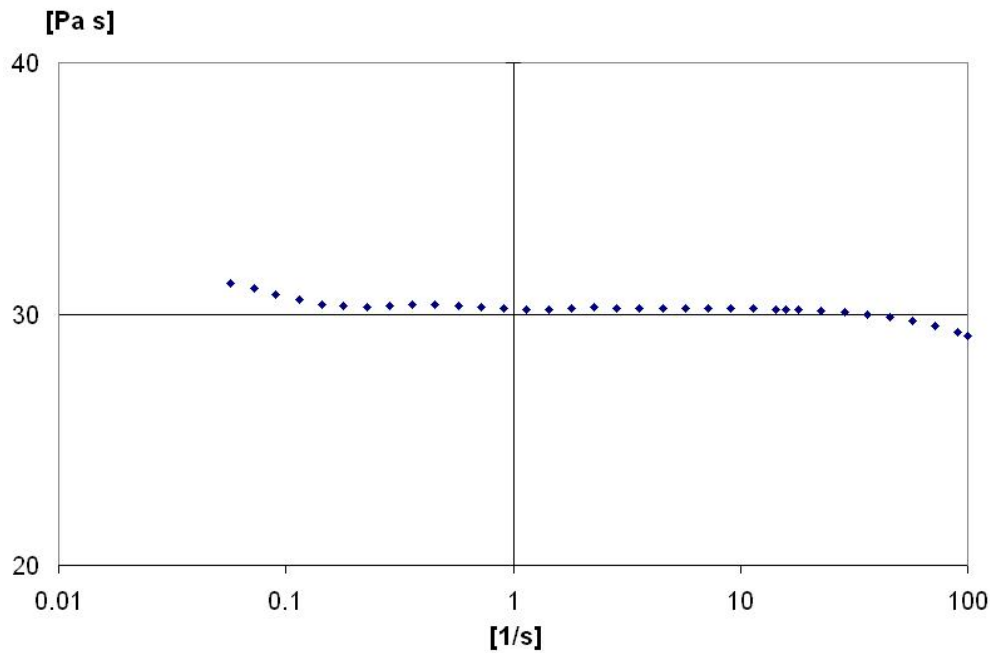


Figura 1.19: Viscosidad como función de la rapidez de deformación. La viscosidad se mantiene constante en $30 Pa \cdot s$

Con los valores de las tensiones superficiales del agua y el aceite se puede hacer una estimación del valor de la tensión interfacial[3]. Suponiendo que el aceite es totalmente hidrofóbico se tiene que la tensión interfacial es:

$$\sigma_{WO} = \sigma_{WA} - \sigma_{OA}$$

-donde σ_{WO} es la tensión interfacial entre el agua y el aceite, σ_{WA} es la tensión superficial del agua y σ_{OA} es la tensión superficial del aceite. Por esto.

$$\sigma_{WO} = 51.3 \times 10^{-3} N/m$$

El resultado experimental no coincide exactamente con el resultado teórico, pero nos da una aproximación del orden de magnitud de esta propiedad. La diferencia entre los dos valores puede ser resultado de la naturaleza no totalmente hidrofóbica del aceite. También la medición de la tensión interfacial con en anillo de DuNouy, pudo haber sido afectada por la alta viscosidad del líquido

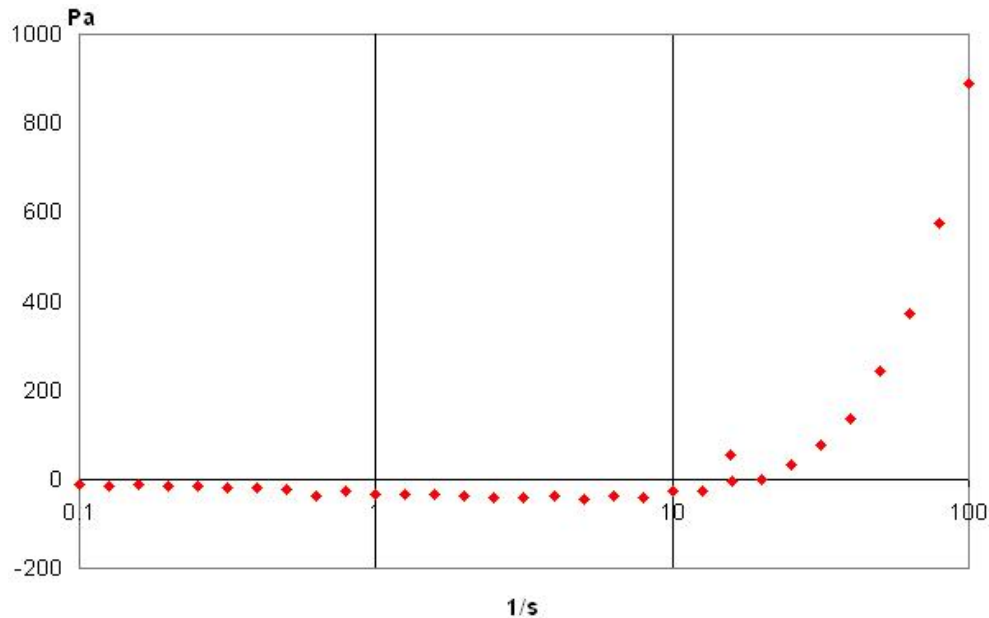


Figura 1.20: Esfuerzo normal como función de la rapidez de deformación. La elasticidad del aceite se refleja en un cambio de esfuerzos normales en el reómetro.

1.10.2. Geometría y escalamiento del experimento

Para el escalamiento del experimento se debe pensar en un arreglo simple, como alguno de los mostrados anteriormente. Usando la figura 1.21 se pueden identificar los parámetros geométricos y físicos involucrados en el problema.

En este trabajo se adoptó el método de agitación simple para analizar el inicio del proceso de emulsificación. Para esto se utilizó un agitador de propela sumergido en un contenedor, como lo muestra el esquema de la figura 1.21.

Los parámetros del experimento son:

- μ_1, μ_2 : viscosidades de los líquidos.
- ρ_1, ρ_2 : densidades de los líquidos.

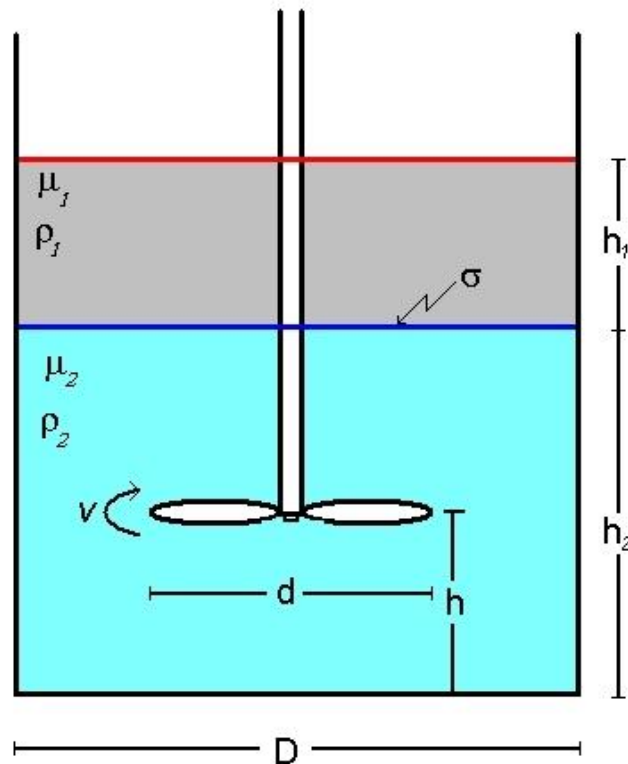


Figura 1.21: Esquema del arreglo experimental.

- σ : tensión interfacial.
- v : velocidad máxima en la punta de la propela.
- D, d, h_1, h_2, h : longitudes características de la geometría.

Del análisis anterior se tienen 11 variables. Para encontrar los números adimensionales respectivos de este problema usaremos el teorema II.

Teorema II

Si un proceso físico satisface este principio de homogeneidad dimensional y relaciona n variables dimensionales, se puede describir mediante una relación entre solo k variables adimensionales. La reducción $j = n - k$ es igual al máximo número de variables que no pueden formar un grupo adimensional entre ellas y es siempre menor o igual que el número de dimensiones que describen estas variables[15].



Para encontrar la reducción j , se seleccionan k variables, que no puedan formar un parámetro adimensional entre ellas. Cada parámetro adimensional deseado, estará formado por el producto de potencias de estas k variables con una variable adicional a la que se le asigna un exponente conveniente no nulo. Todos los grupos adimensionales así formados, son independientes[15].

Si se considera que el sistema dimensional en el que se va a trabajar es masa–tiempo–longitud, se tendrá que $k = 3$. Del problema se tienen 11 variables independientes, por lo que se tienen que formar 8 números adimensionales independientes. Estos son:

- $\pi_1 = \frac{\rho_1 v d}{\mu_1}$
- $\pi_2 = \frac{\rho_1 v^2 d}{\sigma}$
- $\pi_3 = \frac{\mu_1}{\mu_2}$
- $\pi_4 = \frac{\rho_1}{\rho_2}$
- $\pi_5 = \frac{d}{D}$
- $\pi_6 = \frac{d}{h}$
- $\pi_7 = \frac{d}{h_1}$
- $\pi_8 = \frac{d}{h_2}$

Los primeros 2 números obtenidos son, respectivamente, el Reynolds (Re) y el Weber (We).

$$Re = \frac{\rho_1 v d}{\mu_1} \quad y \quad We = \frac{\rho_1 v^2 d}{\sigma}$$

También se tienen dos relaciones de propiedades físicas. Los otros números son relaciones geométricas.



Otro número importante que se obtiene como combinación de los dos números anteriores es el número de capilaridad (Ca).

$$Ca = \frac{\mu v}{\sigma}$$

El número de Reynolds relaciona las fuerzas viscosas y de inercia. El número de Weber es la relación entre fuerzas de inercia y tensión superficial. Además se tienen otras dos relaciones importantes, estas son, el cociente de densidades y el de viscosidades. Para este caso la relación de viscosidades es muy importante, porque uno de los líquidos es 30,000 veces más viscoso que el otro. Esto significa que el número de Reynolds asociado a una fase podría ser grande, mientras que en la otra fase sería laminar. Cabe mencionar que estos cocientes no cambian bajo diferentes condiciones de operación del experimento. Por lo tanto se podrían considerar como parámetros fijos.

Se tienen además varias relaciones geométricas, como por ejemplo π_5 .

$$\pi_5 = \frac{d}{D}$$

que es importante si se tiene en cuenta la velocidad de deformación media $\dot{\gamma}$, que se puede calcular como $\dot{\gamma} = \frac{2v}{D-d}$

La velocidad de deformación, está íntimamente relacionada con el esfuerzo cortante ejercido en el fluido, y este a su vez, está relacionado con el tamaño de gota. De manera que entre más cercanos estén los valores de d y de D , más fina será la emulsión. Físicamente esto significa que, para generar emulsiones con gotas más pequeñas, el agitador deberá tener un tamaño lo más cercano posible al del diámetro interior del recipiente. Por tanto, uno buscaría que este número adimensional tuviera valores cercanos a la unidad.

Otro parámetro geométrico significativo es:

$$\frac{\pi_7}{\pi_8} = \frac{h_2}{h_1}$$



A esta relación se le puede sumar h_2/h_2 en ambos lados de la ecuación y después manipularse algebraicamente para convertirse en:

$$\pi_x = \frac{h_2}{h_2+h_1}$$

que es la fracción volumétrica del fluido viscoso con respecto al volumen total. Este es el parámetro que se usa en la práctica.

Las otras relaciones geométricas representan la razón de forma del recipiente y la profundidad del agitador. Se podría considerar que estos parámetros no tienen mucha importancia en el proceso de emulsificación.

Es importante señalar, que algunos de los números adimensionales, son medida directa de las inestabilidades que afectan al fenómeno. Así, el Reynolds será una medida de la turbulencia. Las razones de viscosidad y densidad, son medida de la posible diferencia entre las velocidades tangenciales de ambos líquidos (Kelvin-Helmholtz). También los números de capilaridad y Weber, medirán la inestabilidad de Rayleigh.

Capítulo 2

Diseño del experimento

El objetivo de este trabajo es visualizar distintas etapas en el proceso de emulsificación, así como medir los niveles de turbulencia en un arreglo experimental dado. Para esto se diseñó un experimento capaz de producir una emulsión, facilitando también la visualización del proceso y la medición de velocidad en una sola fase.

2.1. Arreglo experimental

Para poder visualizar el proceso se usaron recipientes de acrílico transparente. Todos los contenedores para preparar emulsiones son cilíndricos, y esto trae problemas al obtener fotografías frontales. La refracción de la luz no es homogénea y por lo tanto las imágenes se distorsionan. Para corregir este problema se usó una caja prismática alrededor del cilindro. Esta caja se llenó del mismo líquido del mismo índice de refracción que el del acrílico. El diseño experimental se muestra a continuación en la figura 2.1.

Debido a la gran cantidad de parámetros geométricos del experimento fue necesario considerar una geometría única. Ésta se muestra en la figura 2.2.

Como se mencionó en el primer capítulo se pueden elegir diferentes tipos de propelas. Para el experimento se eligió una propela simple, de cuatro aspas cuadradas que miden 1.9×2.2 cm, con un ángulo de ataque de 33° aproximadamente. El diámetro de la propela es de 6.1 cm. La figura 2.3 muestra una fotografía de la propela.



Figura 2.1: Fotografía del recipiente diseñado para la visualización.

Para la impulsión de la mezcla, se usó un agitador acoplado a un motor de corriente directa, que gira a una velocidad máxima de 1800 rpm.

2.2. Visualización

Una vez armado el arreglo de emulsificación, se procedió a visualizar el fenómeno. Para ello se usaron los siguientes equipos y programas de computo.

2.2.1. Cámara de video

Los videos fueron tomados con una cámara digital *DCR - TRV27* de 690 kilopixeles marca Sony. Los videos fueron digitalizados y editados con *Microsoft Movie Maker*.

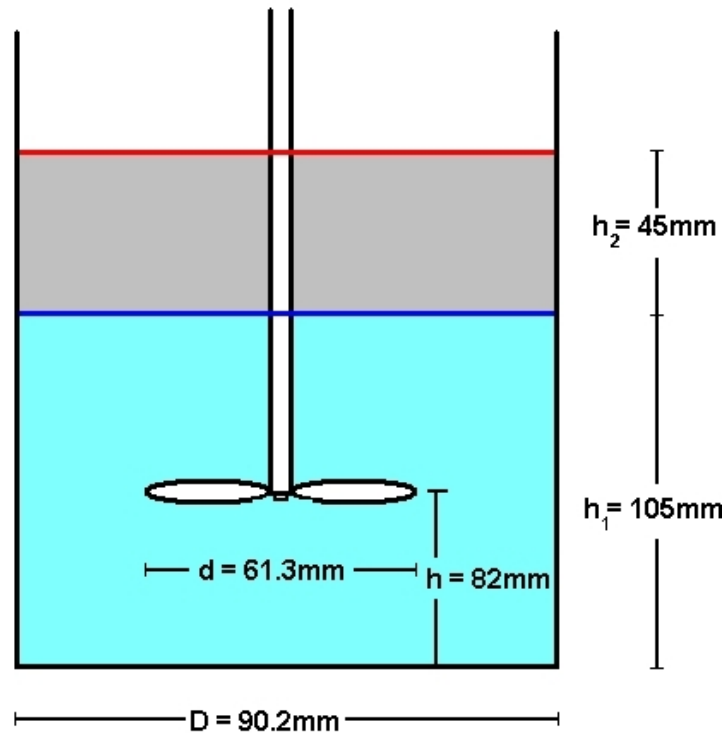


Figura 2.2: Geometría del arreglo experimental.

2.2.2. Cámara de video de alta velocidad

Muchos de los eventos involucrados en el proceso ocurren en escalas de tiempo muy cortos, por lo que no es posible grabarlos con una cámara normal. Para poder visualizar este tipo de flujos se usó una cámara de alta velocidad, la cual, es capaz de tomar una mucho mayor cantidad de cuadros por segundo. La cámara usada fue *PCI-8000* marca *Motion Scope*. Esta es capaz de grabar hasta 8000 cuadros por segundo, a una resolución de 480×420 píxeles. Las imágenes son blanco y negro. Para esta investigación, la mayoría de los videos de visualización se obtuvieron a una velocidad de 1000 cuadros por segundo.

2.2.3. Cámara fotográfica de alta resolución



Figura 2.3: Propela usada en los experimentos.

Para obtener imágenes fijas y claras de los fenómenos se utilizó también una cámara digital de alta resolución. El modelo de la cámara es *FinePix S1-Pro* marca *Fujifilm* de 6.13 megapíxeles. Para las fotografías del proceso se mantuvo abierto el obturador durante un milisegundo.

2.3. Velocimetría por imágenes de partículas (PIV)

Particle image velocimetry por sus siglas en inglés, es un equipo de velocimetría laser. Con el experimento en proceso, una hoja laser lo atraviesa. El flujo está previamente *contaminado* con partículas de vidrio recubiertas con plata de $10 \mu\text{m}$. Las partículas reflejan la luz, al mismo tiempo que se toma una fotografía, y un instante después de la primera fotografía, otra es tomada. Ambas fotografías son mapas de puntos, que después de ser guardadas, son analizadas por un programa llamado *Flow manager*. Este paquete usa la correlación cruzada de regiones de cada foto, obteniendo el desplazamiento de cada región en cada par de fotos. Con este desplazamiento, y teniendo el tiempo entre fotos, se obtiene el campo de velocidades instantáneo del flujo. La figura 2.4 ilustra el proceso.

Los parámetros usados para medir el campo de velocidades con el PIV fueron:

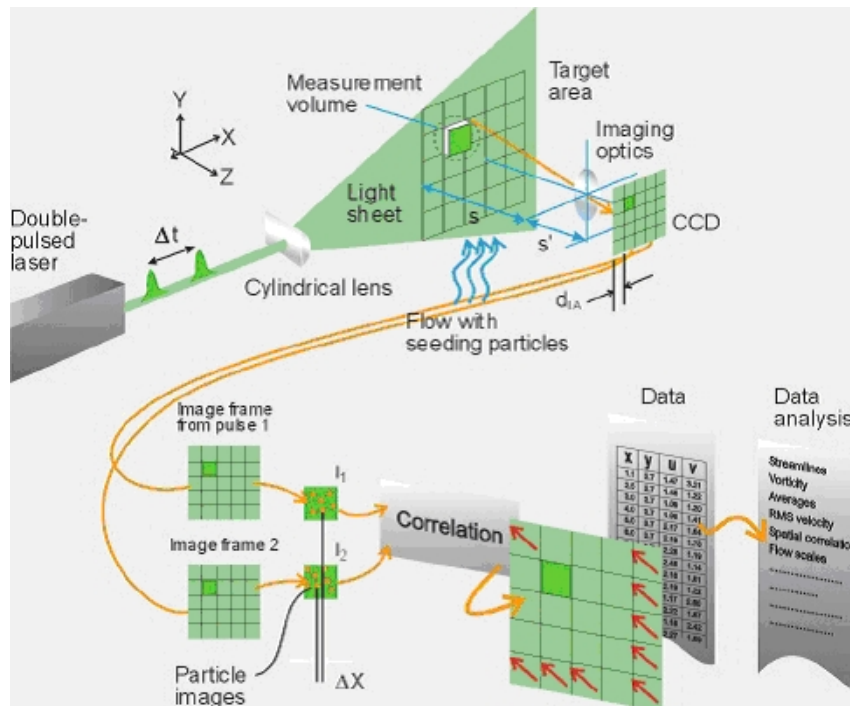


Figura 2.4: Proceso de adquisición de datos del PIV. Tomado de Dantec Dynamics.

- Tiempo entre fotos $100 \mu s$.
- Resolución de la cámara 1008×1016 pixeles.

El sistema PIV almacena una secuencia de pares de fotos. Esta cadena de pares de fotografías se puede usar para obtener un campo de velocidades promedio, siempre y cuando el flujo se encuentre en estado estacionario. Con esta herramienta se puede obtener, además, la varianza, covarianza, y desviación estándar de la velocidad media. Para obtener los estadísticos a diferentes velocidades se usaron los siguientes parámetros.

- Tiempo entre pares de fotos $0.5 s$.
- Pares de fotos para cada estadístico 50.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Descripción del proceso de emulsificación

Como primer paso de la serie de experimentos se tomaron fotografías y video de la evolución del proceso inicial. Además, se tomó video de alta velocidad en distintas zonas que se consideraron relevantes. Por ultimo se utilizó el PIV para determinar la intensidad de la turbulencia y la estructura general del flujo.

El experimento se llevó a cabo usando una mezcla de 30 % aceite y 70 % agua, esperando que se formara una emulsión O/W. Debido a que ambos líquidos son transparentes se usó un colorante rojo¹ en el silicón, para facilitar la visualización.

A continuación, en la figura 3.1, se muestra una serie de fotografías de la formación de la emulsión. El agitador gira a 290 rpm, lo que equivale a una velocidad de 0.93 m/s en la punta de la propela.

La figura 3.1 muestra las etapas del proceso inicial. Las fotografías se tomaron cada 4 segundos aproximadamente, con excepción de la última que se tomó después de un tiempo largo. A continuación una breve explicación de cada paso: 3.1a) Estas son las condiciones iniciales del experimento. Se observa una superficie plana que separa ambas fases. El aceite de silicón es de color rojo. 3.1b) Poco después que comienza el movimiento de la propela el líquido viscoso baja, tomando forma de *copa*. 3.1c) El líquido viscoso se sigue acumulando por encima de la propela, abultándose. 3.1d)

¹El colorante usado fue Sudan Red de la marca BASF

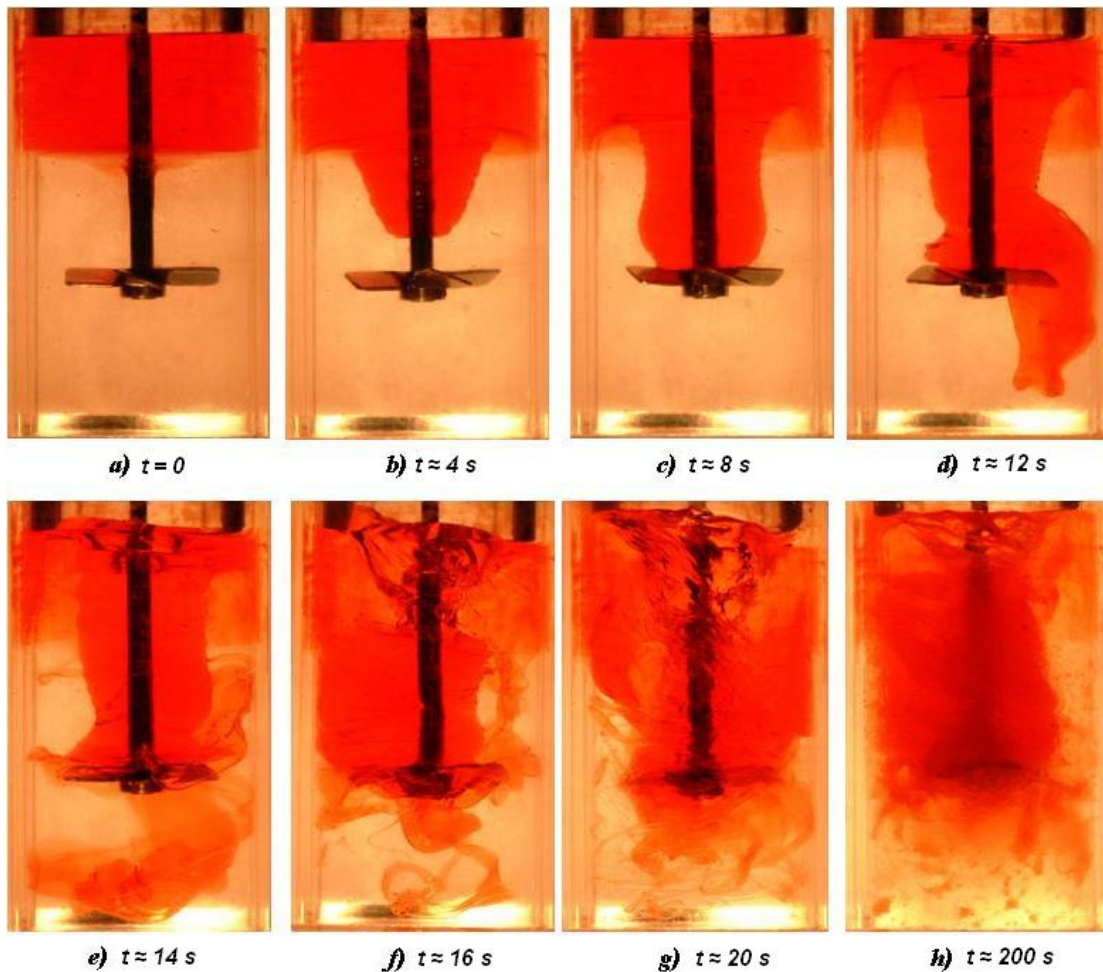


Figura 3.1: Etapas del inicio del proceso.

La interfaz con forma de copa abultada se rompe, formando el primer gran *filamento* de fluido. El movimiento del agua arrastra al hilo por debajo del agitador. 3.1e) Se observa la formación de otros hilos que al pasar por las aspas se rompen. Este es el mecanismo inicial de formación de gotas. 3.1f) Conforme el proceso avanza los hilos se vuelven más delgados. 3.1g) Aquí se observa una gran cantidad de hilos. Cuando los hilos se vuelven lo suficientemente finos se fragmentan, formando gotas. 3.1h) Después de una continua competencia entre ruptura y coalescencia se puede observar gotas de varios tamaños y la emulsión ya formada.

Con ayuda de la visualización se pueden identificar tres etapas del proceso.



3.1.1. Forma de la interfaz

En la serie de fotografías que se muestra en la figura 3.2, se puede apreciar la formación de una estructura axisimétrica en la interfaz. Esta estructura toma distintos tamaños que dependen de la velocidad angular del proceso. A velocidades muy bajas la copa no se forma.

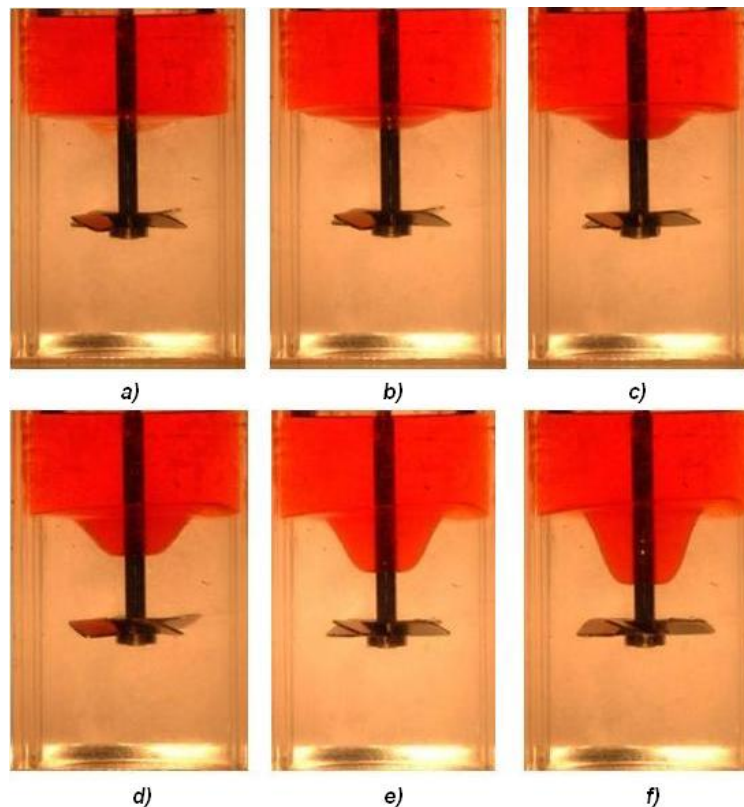


Figura 3.2: Forma axisimétrica de la interfaz a distintas velocidades. Las fotografías se presentan en orden de menor a mayor velocidad. a) de cero a 135rpm, b) 140rpm, c) 145rpm, d) 150, e) 155rpm, f) 160rpm.

El inicio del proceso de formación de la emulsión depende del tamaño que tenga esta estructura. Si no se acumula suficiente líquido viscoso por encima del agitador, éste no bajará y los hilos no se formarán. Es por ello que es importante conocer los parámetros de forma y números adimensionales respectivos que permiten el inicio del



rompimiento. Este comportamiento se observó para velocidades rotacionales mayores a 170 rpm ($17,5 \text{ s}^{-1}$), o sea un numero de Reynolds aproximado de 16,000 en agua.

El rompimiento de la interfaz se da porque al acumularse el líquido en la base de la propela se propicia el contacto de éste con las aspas.

3.1.2. Cambios en la forma axisimétrica

No solamente debido al contacto de las aspas se pierde la forma axisimétrica de la interfaz. También se observó la pérdida de la forma axisimétrica a una velocidad angular no lo suficientemente grande como para lograr que el líquido acumulado bajara por debajo de las aspas. Este caso se muestra a continuación en la figura 3.3.

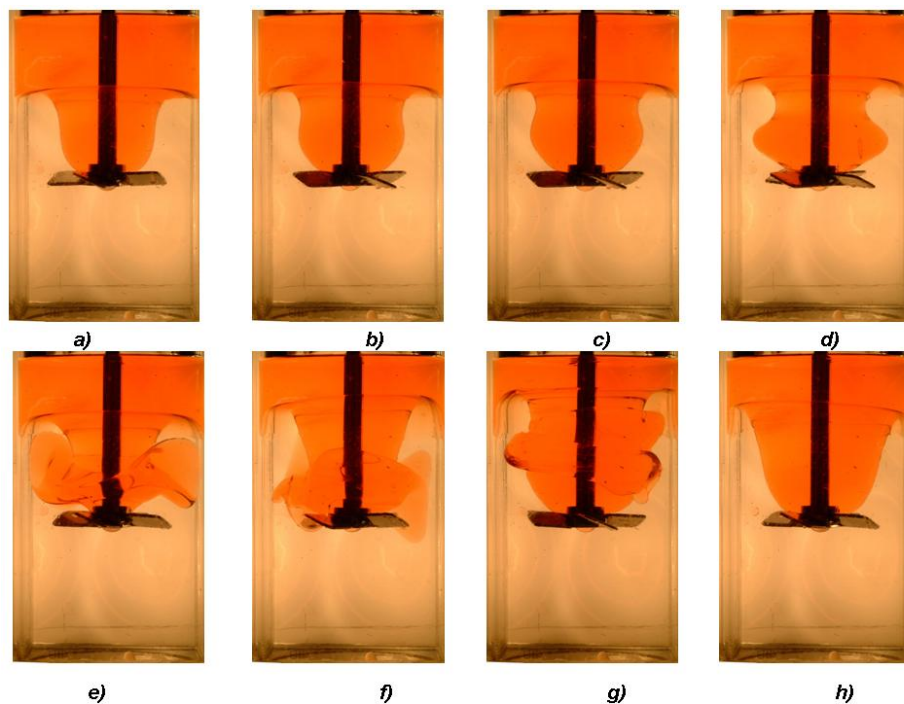


Figura 3.3: En esta serie de fotografías se muestra como puede darse el caso de que la interfaz se rompa, y si no hace contacto con el agitador, regresa a su forma de copa axisimétrica.



En este caso la velocidad de giro del agitador es de 200 *rpm*, o sea un número de Reynolds mayor a 40,000, y un Weber cercano a 850. Las fotografías están tomadas cada 1.5 segundos aproximadamente.

En esta serie de fotografías se puede ver que existe un desbalance en el volumen de silicón por encima de la propela, lo que provoca el rompimiento de la forma axi-simétrica. Sin embargo, la velocidad angular de la propela no es capaz de provocar una diferencia de presiones lo suficientemente grande, como para arrastrar al líquido a la zona de ruptura. Bajo estas circunstancias el volumen se une nuevamente al eje, y la interfaz no se vuelve a romper.

3.1.3. Formación y ruptura de hilos

Con la serie de fotografías mostradas en la figura 3.1, se puede observar que cualitativamente el mecanismo emulsificación esta directamente relacionado con la formación de los hilos y su estabilidad. Una vez que la interfaz se ha roto y los hilos están formados, estos pueden romperse, o unirse de nuevo con el resto del líquido. Ambas posibilidades están regidas por la estabilidad que dicho hilo pueda tener. Si los hilos son inestables se romperán, ya sea en hilos más pequeños, o en gotas. El tamaño de las gotas es también función de la estabilidad.

La estabilidad del hilo está directamente relacionada con el ambiente en el que este se encuentra. En un ambiente muy turbulento la probabilidad de que el hilo se rompa será alta. Y también, la relación entre el diámetro del hilo y la tensión interfacial, será decisiva. Por ello es necesario conocer los valores de los parámetros adimensionales relevantes.

3.2. Caracterización del flujo en una sola fase

Después de que se ha visualizado el mecanismo por el cual la emulsión se forma, es necesario identificar las condiciones bajo las cuales ocurre. Para ello se calcularon los valores de los parámetros adimensionales, definidos en el capítulo 1, para la primera serie de fotografías presentada. Figura 3.1.



Estos primeros números son en realidad, parámetros fijos del experimento.

- $\frac{\mu_2}{\mu_1} = 30000$
- $\frac{\rho_2}{\rho_1} = 0.976$
- $\frac{d}{D} \approx 0.68$
- $\frac{d}{h} \approx 0.75$
- $\frac{d}{h_1} \approx 0.58$
- $\frac{d}{h_2} \approx 1.36$

Los números restantes son dependientes de la velocidad, de manera que varían. Para esta caracterización se trabajó en el siguiente rango.

- $57000 \leq Re \leq 135000$
- $1700 \leq We \leq 9300$
- $30 \times 10^{-3} \leq Ca \leq 70 \times 10^{-3}$

Debido a su relación con la turbulencia, los números de Weber y Reynolds fueron obtenidos con base en las propiedades del agua. Los rangos usados marcan la aparición de dichos hilos.

El aspecto que consideramos más importante para conocer la estabilidad del hilo, es el nivel de turbulencia en la fase que lo rodea. Se podría pensar que si el hilo, de gran viscosidad, se encuentra en un flujo laminar no se romperá. Sin embargo, si el ambiente es turbulento esta tendencia será opuesta. Es necesario tomar en cuenta el efecto que puede tener la inestabilidad capilar, aunque los hilos de diámetro muy pequeño no se formarán, a menos que el entorno los lleve a este estado.

Para el experimento mostrado en la figura 3.1, es importante conocer el nivel de turbulencia, ya que es aquí donde los hilos empiezan a formarse. En ambientes muy turbulentos la velocidad media puede ser excedida por la contribución de la turbulencia.



Para obtener una cuantificación directa del nivel de turbulencia se obtuvo el campo de velocidades en una sola fase (fase acuosa), utilizando la técnica PIV.

3.2.1. Condiciones de medición del campo de velocidades en una fase

La técnica usada para obtener los campos vectoriales fue PIV en dos dimensiones (2D). Con esta técnica, se muestro por 25 segundos a la fase turbulenta, en estado estacionario. En este tiempo se obtuvieron 50 pares de imágenes de puntos, dos pares cada segundo. El muestreo se hizo en distintos planos horizontales y verticales. Se escogieron seis planos horizontales, todos por debajo del agitador. Y cinco planos verticales, partiendo del centro del recipiente, a una de las orillas. Todos los planos están separados entre sí un centímetro. Ambos planos se muestran esquemáticamente en la figura 3.4. Las mediciones se llevaron a cabo en agua.

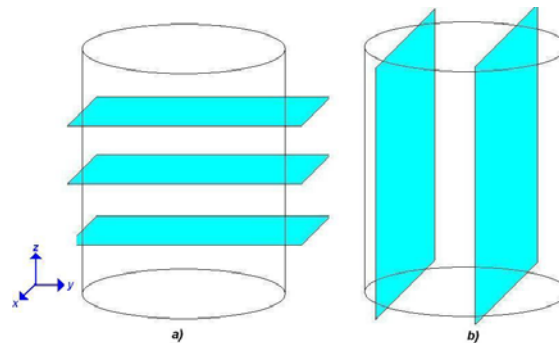


Figura 3.4: Planos de medición en el recipiente. a) Planos horizontales, b) Planos verticales.

En cada plano se midió el campo de velocidades bidimensional a 4 velocidades de rotación. Estas velocidades fueron: 78rpm, 256rpm, 539rpm y 688rpm.

Las mediciones obtenidas fueron analizadas con Mat-Lab 7.0. Del análisis se obtuvieron mapas vectoriales de velocidad media, mapas de la intensidad de la velocidad media y mapas de la intensidad de la velocidad fluctuante media, todos para los planos horizontales y verticales. Además, con todas las mediciones de velocidades medias en dos dimensiones, se realizó una interpolación para obtener un campo de velocidades



Tabla 3.1: Velocidad de giro en revoluciones por minuto, radianes por segundo, metros por segundo, rapidez de deformación y número de Reynolds.

rpm	ω (1/s)	v (m/s)	$\dot{\gamma}$ (1/s)	Re
78	8.168	0.25	18.54	15346
256	26.81	0.82	60.87	50368
539	56.44	1.73	128.15	106049
688	72.05	2.21	163.57	135365

tridimensional promedio. En la siguiente parte solo se muestran algunos ejemplos de los mapas obtenidos a 539rpm.

3.2.2. Números adimensionales medios

Usando los datos de la razón de giro en revoluciones por minuto, el diámetro de la propela, la viscosidad y densidad del agua se puede calcular la velocidad angular en radianes por segundo, la velocidad en la punta de la propela, el número de Reynolds en la fase turbulenta y la rapidez de deformación. Estos valores se muestran en la tabla 3.1.

Los valores de la tabla 3.1 son representativos para las velocidades a las que se realizó el experimento, usando solo agua.

3.2.3. Velocidades medias en los planos horizontales

La figura 3.5 es un ejemplo del campo escalar de velocidades media, medido a un Reynolds de 106000. El campo vectorial se encuentra girando en dirección circular, de manera que solo se presenta un mapa escalar de la velocidad media.

Los colores de la figura 3.5, muestran la magnitud de los vectores de velocidad, indicando la intensidad del flujo. En todas las imágenes se pueden apreciar cuatro zonas donde la magnitud de la velocidad es mayor. Éstas pudieran tener relación con el número de aspas del gitador, ya que en este caso son cuatro. También se puede

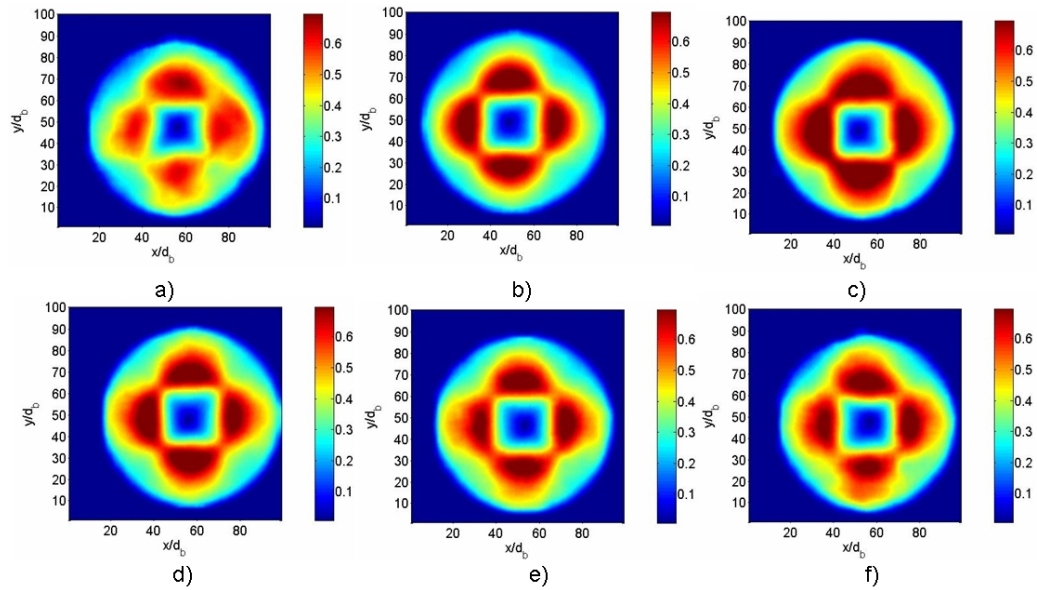


Figura 3.5: Velocidad media en distintos cortes horizontales con $Re = 106000$ y $\dot{\gamma} = 128$ (1/s) aproximadamente, a diferentes alturas. a) A 1 cm de la base, b) a 2 cm de la base, c) a 3 cm de la base, d) a 4 cm de la base, e) a 5 cm de la base, f) a 6 cm de la base.

observar que la zona de intensidad va perdiendo simetría conforme la medición se acerca al agitador.

También hay que señalar que estas estructuras no se forman a todas las velocidades. A bajas velocidades la magnitud de la velocidad es prácticamente uniforme en todo el plano; a mayor velocidad solo una zona de baja intensidad se forma en las zonas más profundas del recipiente. A velocidades mayores esta zona se transforma en estas cuatro zonas mostradas. Conforme el plano horizontal de medición se acerca a la propela, las zonas se tardan más en formar.

La figura 3.6 muestra como a una misma velocidad pequeña la intensidad del campo de velocidades no es uniforme en la parte baja del recipiente y cerca de la propela sí.

A la velocidad mayor, la estructura de 4 *hojas*, ya mostrada, crece en magnitud, pero mantiene su simetría.

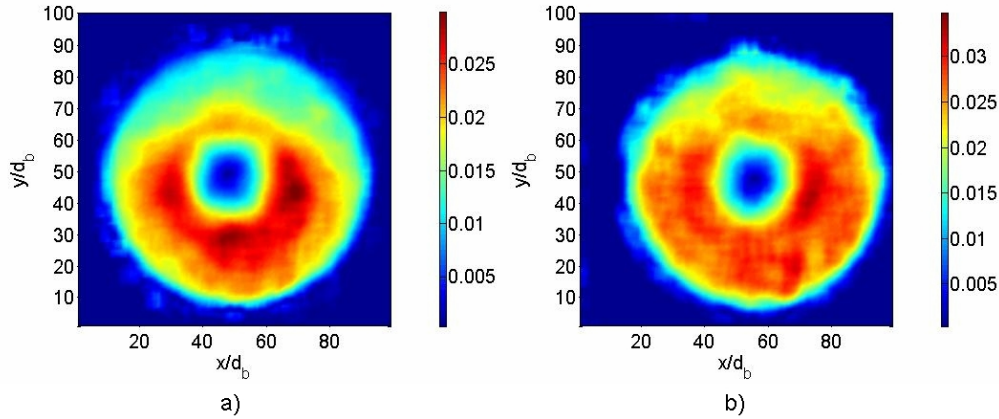


Figura 3.6: Campo escalar de velocidades medias a 19 (1/s). a) a 1 cm del fondo del recipiente. b) a 5 cm del fondo del recipiente.

3.2.4. Intensidad de la turbulencia en planos horizontales

La intensidad de la turbulencia se obtuvo como la desviación estándar de la velocidad. Las escalas de las figuras se presentan en unidades de velocidad del sistema internacional (m/s). En la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos de los campos escalares de turbulencia en diferentes planos horizontales.

En la serie de imágenes de la figura 3.7 se puede observar la intensidad de la turbulencia. Los colores cálidos representan una intensidad mayor que la de los colores fríos. Cada gráfica tiene incluida una escala. Se puede observar que por debajo de la flecha del agitador la intensidad de la turbulencia es mínima, como lo muestra la región circular del centro. Además, se puede observar que se forman cuatro zonas más donde la turbulencia es baja. Estas zonas se desvanecen progresivamente al acercarse al agitador. Al igual que en el caso de los vectores de velocidad, se observa como las zonas de intensidad pierden simetría cerca del agitador. A velocidades mayores, estas estructuras se mantienen más ordenadas, como es el caso de $163(s^{-1})$ mostrado en la figura 3.8

3.2.5. Velocidades medias en los planos verticales

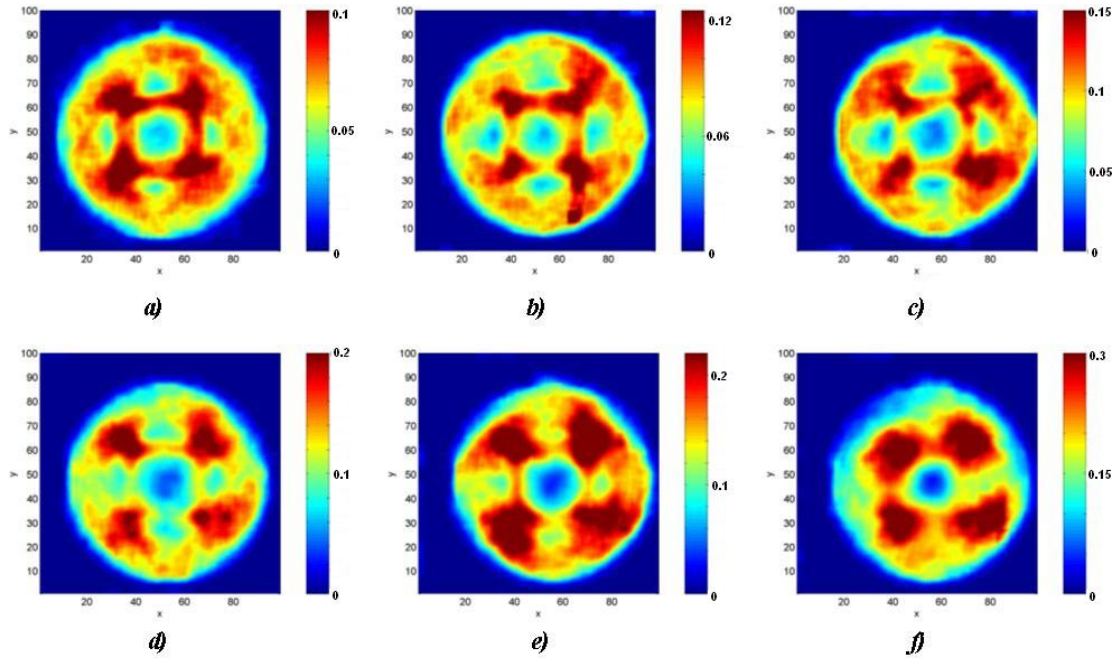


Figura 3.7: Mapa escalar de intensidad de turbulencia generado en diferentes planos horizontales a un $Re = 106000$ y $\dot{\gamma} = 128$ (1/s). a) A 1cm de la base, b) a 2cm de la base, c) a 3cm de la base, d) a 4cm de la base, e) a 5cm de la base, y f) a 6cm de la base.

En esta sección se muestran algunos cortes verticales, que complementan las mediciones mostradas en la sección anterior. Cada imagen muestra los vectores de velocidad, y su magnitud en colores para un plano distinto. Los planos verticales en los que se midió se ilustran en la figura 3.9.

En la serie de imágenes de la figura 3.10, se muestra el campo vectorial de velocidades medias, en planos verticales. La primera imagen (3.10a) muestra el centro del recipiente, en un plano que atraviesa a la propela. Las imágenes restantes muestran planos que se acercan hacia una de las paredes, como muestra la figura 3.9

En estas imágenes se puede observar que los vectores siguen la dirección de giro del agitador. Cerca del centro del recipiente el movimiento es poco intenso y aumenta en las orillas. Es importante señalar que a bajas velocidades se pueden observar zonas de recirculación como en la figura 3.11.

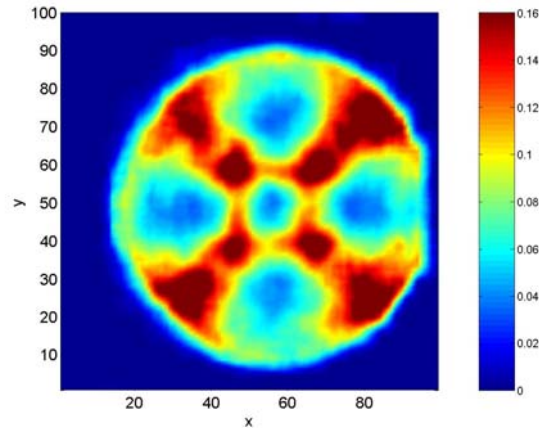


Figura 3.8: Intensidad de turbulencia en el plano horizontal, a 2 centímetros del fondo del recipiente, a 163 (1/s).

Estas zonas de recirculación se hacen menos significativas conforme la velocidad aumenta, no desaparecen, si no que su magnitud se hace pequeña, en comparación con la velocidad del flujo. También hay que señalar que en la figura 3.12 se observa como el flujo se dirige hacia abajo en uno de los extremos del agitador y en el otro extremo, sube. Esto es provocado por la forma de las aspas del agitador. Véase la figura 2.3.

Claramente, en este arreglo el flujo no es axi-simétrico. Cuando el aspa del agitador se va acercando al líquido, ésta lo empuja, provocando movimiento hacia abajo; cuando se aleja impone un movimiento del líquido hacia arriba. Estos dos efectos juntos provocan que las líneas de corriente vayan de la punta frontal del aspa hacia su parte trasera. Lo cual es un hecho interesante, y muestra que ésta es la zona de mayor agitación.

3.2.6. Intensidad de la turbulencia en los planos verticales

Las imágenes de la figura 3.13, muestran algunos de los mapas escalares de la intensidad de turbulencia, en diferentes planos verticales. Estas imágenes comprueban que las zonas cercanas al agitador son las más turbulentas.

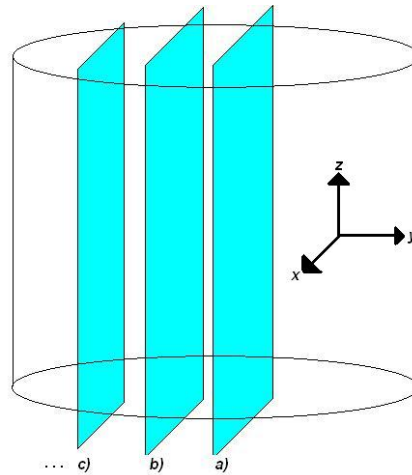


Figura 3.9: Distintos planos de medición en la vertical. a) Plano en el centro, b) plano a un centímetro del centro, c) plano a dos centímetros del centro.

3.2.7. Campo tridimensional de velocidades medias

Usando los resultados obtenidos de los campos de velocidades, es posible construir una base de datos tridimensional para cada velocidad. Esto se hizo usando un módulo de *Mat-Lab* llamado *Volume Visualization*. Los vectores de velocidad se hicieron usando el comando *coneplot*. También se muestra en los planos una interpolación de la velocidad media. A continuación se muestra un ejemplo en la 3.14.

3.3. Formación de gotas

Ya se ha hablado cualitativamente del mecanismo de formación de gotas. Ahora es importante conocer las condiciones cuantitativas que determinan el inicio del proceso. La determinación de las condiciones se obtuvo en un flujo monofásico (agua).

3.3.1. Análisis de turbulencia

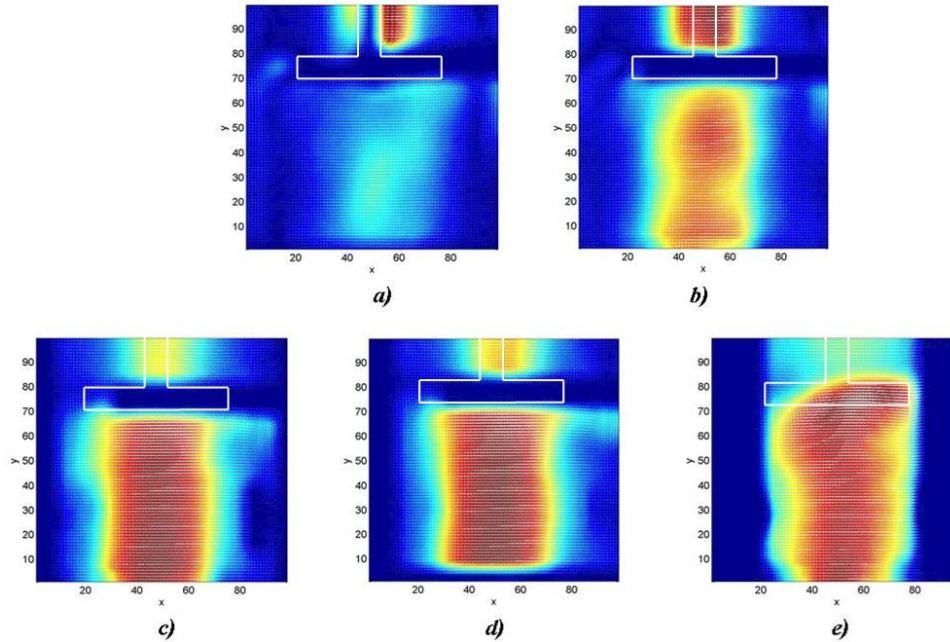


Figura 3.10: Campo vectorial de velocidades en diferentes planos verticales a un $Re = 106000$ y $\dot{\gamma} = 128$ aproximadamente. a) En el centro, b) a 1 cm al frente, c) a 2 cm al frente, d) a 3 cm al frente y e) a 4 cm al frente. Las zonas con líneas blancas muestran la posición aproximada de las aspas.

Para el análisis de la turbulencia se usaron los conceptos vistos en los esfuerzos de Reynolds, o sea, varianza, covarianza, e intensidad de la turbulencia. Para el caso experimental se considero al flujo en 2 dimensiones, ignorándose la tercera componente. Los valores promedio de intensidad de turbulencia en la dirección x y y se muestran en la tabla 3.2 y 3.3. Los valores de la raíz de la covarianza, para el plano horizontal, se muestran en la tabla 3.4.

Una de las primeras cosas que se nota es que los valores de la raíz de la covarianza, son mayores en todos los casos. Un resultado como este ocurre en la capa límite turbulenta, donde los esfuerzos cortantes turbulentos mayores a los normales. A continuación se presentan los valores de la velocidad fluctuante media, en la componente vertical ($\overline{w'}$) en la tabla 3.5, y la raíz de la covarianza ($\overline{u'w'}$) en la tabla 3.6.

Se puede observar que los valores de la raíz de la covarianza, son mayores a los de la desviación estándar, igual que en el plano horizontal. Otro dato importante, es

Tabla 3.2: Valores máximos de la intensidad de turbulencia $\overline{u'}$

U_{tip} (m/s)	1cm (m/s)	2cm (m/s)	3cm (m/s)	4cm (m/s)	5cm (m/s)	6cm (m/s)
0.25	0.0027	0.0030	0.0038	0.0040	0.0042	0.0038
0.82	0.0060	0.0067	0.0079	0.0094	0.0093	0.0094
1.73	0.0203	0.0233	0.0275	0.0330	0.0415	0.0521
2.21	0.0267	0.0279	0.0344	0.0416	0.0267	0.0911

Tabla 3.3: Valores máximos de la intensidad de turbulencia $\overline{v'}$

U_{tip} (m/s)	1cm (m/s)	2cm (m/s)	3cm (m/s)	4cm (m/s)	5cm (m/s)	6cm (m/s)
0.25	0.0024	0.0028	0.0035	0.0039	0.0042	0.0037
0.82	0.0057	0.0064	0.0075	0.0095	0.0101	0.0102
1.73	0.0193	0.0230	0.0270	0.0324	0.0418	0.0494
2.21	0.0257	0.0273	0.0343	0.0402	0.0257	0.0706

Tabla 3.4: Valores máximos de la raíz de la covarianza $\sqrt{\overline{u'v'}}$, en el plano horizontal

U_{tip} (m/s)	1cm (m/s)	2cm (m/s)	3cm (m/s)	4cm (m/s)	5cm (m/s)	6cm (m/s)
0.25	0.0030	0.0034	0.0043	0.0050	0.0052	0.0047
0.82	0.0071	0.0082	0.0096	0.0124	0.0128	0.0128
1.73	0.0256	0.0291	0.0342	0.0433	0.0557	0.0676
2.21	0.0346	0.0374	0.0479	0.0574	0.0346	0.1509

Tabla 3.5: Valores de la intensidad de turbulencia en la componente vertical, $\overline{w'}$

U_{tip} (m/s)	centro (m/s)	1cm (m/s)	2cm (m/s)	3cm (m/s)	4cm (m/s)
0.25	0.0031	0.0025	0.0032	0.0026	0.0047
0.82	0.0098	0.0110	0.0104	0.0089	0.0109
1.73	0.0246	0.0232	0.0226	0.0227	0.0244
2.21	0.0320	0.0380	0.0290	0.0293	0.0327

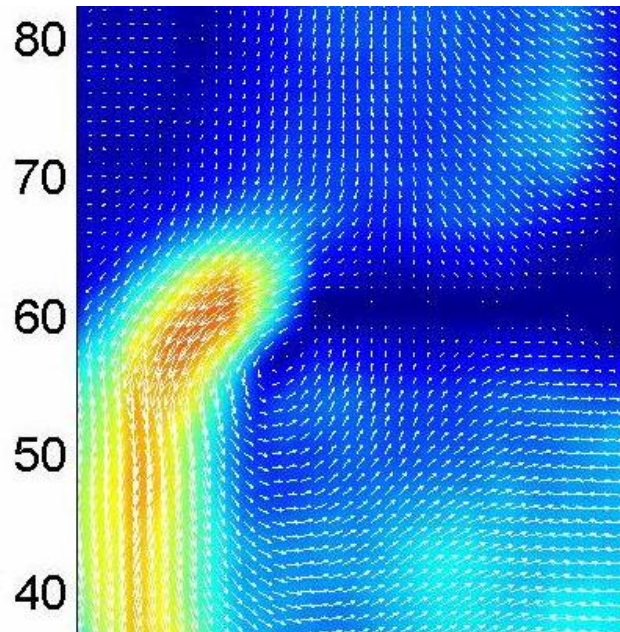


Figura 3.11: Zona de recirculación a 19 (1/s) en plano vertical del centro del recipiente.

Tabla 3.6: Valores de la raíz covarianza en la componente vertical, $\sqrt{u'w'}$

U_{tip} (m/s)	centro (m/s)	1cm (m/s)	2cm (m/s)	3cm (m/s)	4cm (m/s)
0.25	0.0035	0.0027	0.0049	0.0031	0.0055
0.82	0.0122	0.0137	0.0156	0.0130	0.0166
1.73	0.0342	0.0391	0.0401	0.0414	0.0431
2.21	0.0470	0.0590	0.0505	0.0503	0.0491

que los valores de la covarianza vertical son mayores a los de la covarianza horizontal. Como ya se había visto antes el mayor nivel de turbulencia se encontraba cerca de las aspas, de manera que, el diseño del agitador es responsable de la turbulencia en esta zona. Las velocidades más altas se encuentran en la componente horizontal como lo muestran las tablas 3.7 y 3.8, a pesar de que los valores de la covarianza en la dirección vertical son mayores.

Como se puede observar en las tablas 3.7 y 3.8, todas las medidas de velocidad media en el plano horizontal son superiores a los valores de velocidad vertical. A pesar de esto, los valores de intensidad de turbulencia son mayores en la componente vertical.

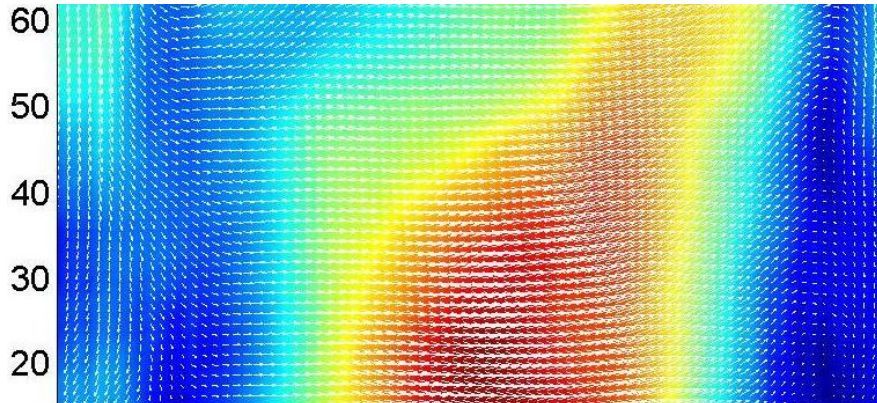


Figura 3.12: Del lado izquierdo de la imagen el aspa del agitador se acerca al observador, y del lado derecho se aleja. Esto cambia los vectores de velocidad de un lado a otro.

Tabla 3.7: Velocidad media sobre el plano horizontal, $\sqrt{u^2 + v^2}$.

U_{tip} (m/s)	1cm (m/s)	2cm (m/s)	3cm (m/s)	4cm (m/s)	5cm (m/s)	6cm (m/s)
0.25	0.0099	0.0119	0.0115	0.0113	0.0119	0.0083
0.82	0.0498	0.0554	0.0517	0.0548	0.0455	0.0425
1.73	0.2240	0.2564	0.2328	0.2231	0.2233	0.2036
2.21	0.3890	0.3374	0.3758	0.3649	0.3464	0.3413

Para los siguientes cálculos se usarán los valores de la covarianza en la dirección vertical, debido a que son los más grandes y por lo tanto los más representativos del fenómeno. Para expresar estos valores de velocidad en forma adimensional se considerará:

$$V^* = \frac{\sqrt{u'w'}}{U_{tip}}$$

-donde $\sqrt{u'w'}$ es la raíz de la covarianza en el plano vertical, U_{tip} es la velocidad en la punta del agitador, y V^* es la intensidad fluctuante media adimensional. En la tabla 3.9 se muestran los valores obtenidos.

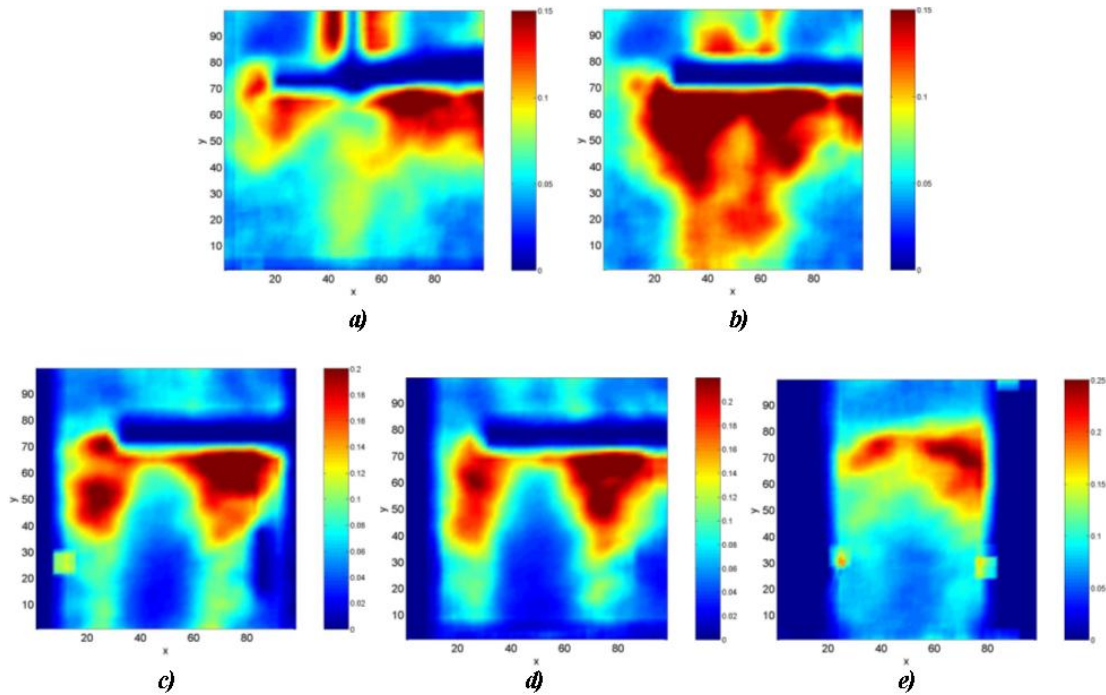


Figura 3.13: Campo escalar turbulento generado en diferentes planos verticales a un Reynolds de 106000 y $\dot{\gamma}$ de 128 aproximadamente. En el centro, b) a 1 cm al frente, c) a 2 cm al frente, d) a 3 cm al frente e) a 4 cm al frente.

La gráfica 3.15 muestra la información de las tabla 3.9. La velocidad tangencial del agitador se sustituyo por el número de Reynolds.

Con estas mediciones se pueden obtener los números de Reynolds y Weber turbulentos ² para diferentes valores de velocidad, que se muestran en la tabla 3.10 Esto se puede hacer tomando un promedio de la intensidad de la turbulencia entre todos los planos medidos.

Estos valores se ilustran mejor en las gráficas 3.16 y 3.17:

3.3.2. Condiciones para la formación de la emulsión

²definidos en el capítulo 1

Tabla 3.8: Velocidad media sobre la dirección vertical, \bar{w}

U_{tip} (m/s)	centro (m/s)	1cm (m/s)	2cm (m/s)	3cm (m/s)	4cm (m/s)
0.25	0.0029	0.0030	0.0032	0.0029	0.0034
0.82	0.0118	0.0146	0.0118	0.0101	0.0099
1.73	0.0254	0.0259	0.0260	0.0260	0.0201
2.21	0.0311	0.0383	0.0257	0.0293	0.0214

Tabla 3.9: Raíz de la covarianza en forma adimensional en el plano vertical

U_{tip} (m/s)	0cm V^*	1cm V^*	2cm V^*	3cm V^*	4cm V^*
0.25	0.0140	0.0108	0.0196	0.0124	0.0220
0.82	0.0149	0.0167	0.0190	0.0158	0.0202
1.73	0.0197	0.0226	0.0232	0.0239	0.0249
2.21	0.0213	0.0267	0.0229	0.0228	0.0222

Tabla 3.10: Número de Reynolds turbulento en función del número de Reynolds

Re	\bar{V}^*	Re_t	We_t
15346	0.0158	242	0.03
50368	0.0173	870	0.39
106049	0.0228	2418	2.98
135365	0.0232	3143	5.04

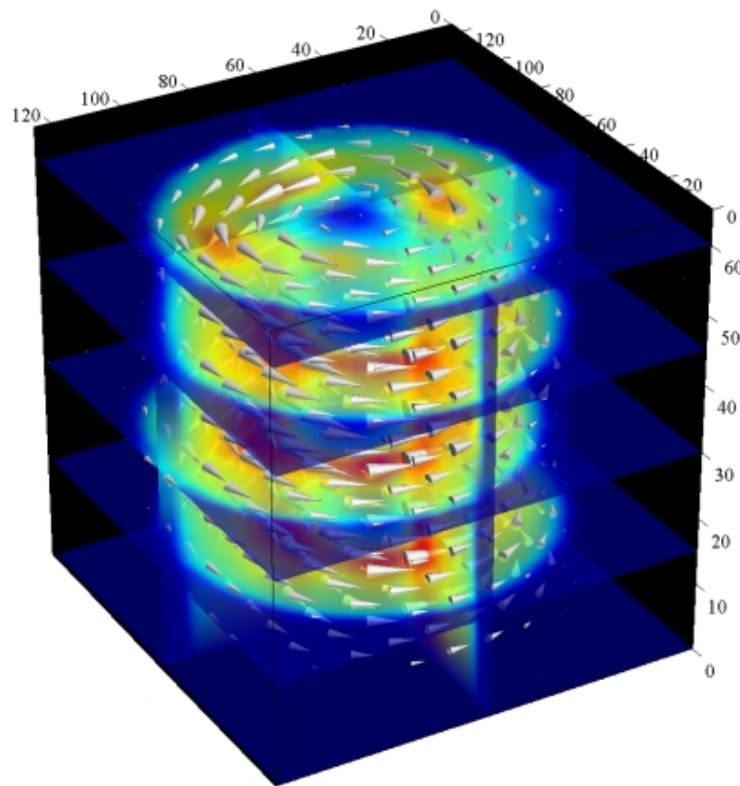


Figura 3.14: Campo vectorial tridimensional extrapolado, obtenido a un Reynolds de 15300 y $\dot{\gamma}$ de 19 aproximadamente. El flujo descrito se encuentra debajo del agitador.

Ya se ha hablado de la importancia de la turbulencia en el proceso y también se han dado valores representativos de la velocidad y números de Reynolds turbulentos respectivos en comparativa con los valores medios. En esta sección se mostrarán los valores de los números adimensionales para los cuales se observa la formación de la emulsión.

Se realizó una serie adicional de experimentos en los que se varió la velocidad del sistema, y se observaron cuidadosamente los fenómenos que se daban antes del proceso de emulsificación. Además, se identificó la velocidad en la que los filamentos viscosos comenzaban a romperse. Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 3.18.

Los valores de la gráfica fueron obtenidos de varios experimentos en los que se observó dicho comportamiento.

Otro aspecto importante del inicio del proceso de emulsificación es la ruptura

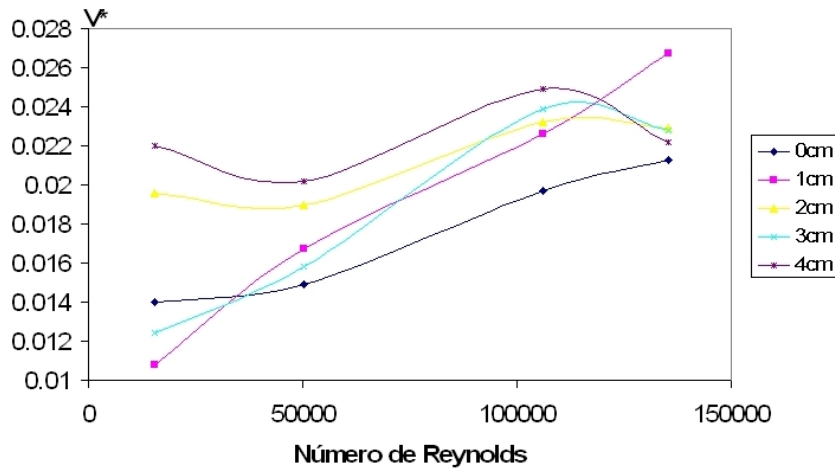


Figura 3.15: Raíz de la covarianza en forma adimensional en el plano vertical, como función del número de Reynolds.

de los filamentos viscosos después de su formación. Los hilos se forman bajo ciertas condiciones, y si sus diámetros son lo suficientemente pequeños, y el ambiente lo suficientemente turbulento, se romperán formando hilos más delgados o gotas. De otra manera, coalescerán de nuevo con el resto del fluido viscoso (figura 3.19). El rango de valores en los que los hilos se rompen se muestra en la gráfica de la figura 3.18:

Pueden considerarse dos razones por las que los hilos se rompen. La primera, es la turbulencia. Y la segunda es la inestabilidad capilar. Con ayuda de las mediciones se puede obtener un tiempo característico que esté relacionado, ya sea con la turbulencia o con la capilaridad de este experimento. El tiempo mas corto indicará cual es el efecto que iniciará primero y que por tanto domina. De esta manera se puede obtener una proporción que indique cual es la causa de la ruptura. Un tiempo característico capilar t_c puede definirse como:

$$t_c = \sqrt{\frac{\rho d^3}{\sigma}}$$

-donde d es el diámetro del hilo, σ es la tensión interfacial, ρ es la densidad. El tiempo característico relacionado con la turbulencia del flujo puede definirse como:

$$t_t = \frac{d}{v'}$$

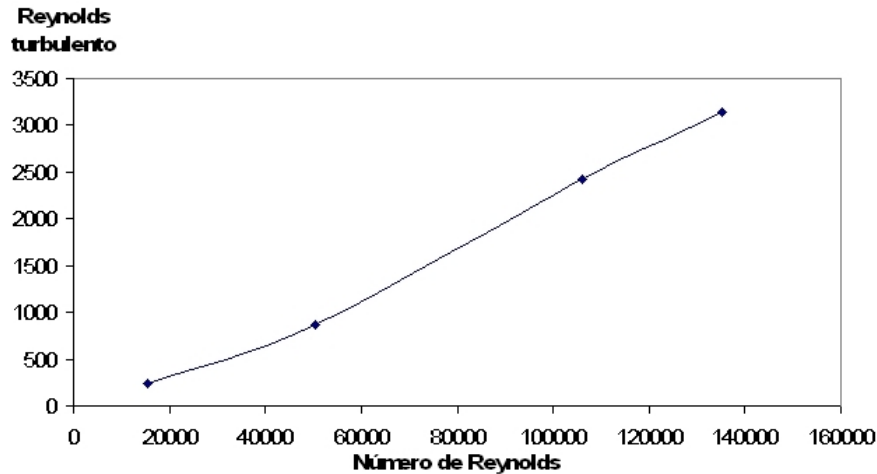


Figura 3.16: Número de Reynolds turbulento en función del número de Reynolds.

-donde $\overline{v'}$ es la velocidad fluctuante media y d el diámetro del hilo. En este caso la raíz de la covarianza se usará como la velocidad fluctuante media.

Para evaluar estos dos tiempos característicos se realizó una nueva serie de experimentos en los cuales se pudiera observar un solo hilo y así medir su diámetro en el momento de la ruptura.

Se lograron obtener mediciones para cuatro filamentos, con diámetros entre 1 y 1,3 mm. Estos valores se obtuvieron a través del análisis digital de estas imágenes. En la figura 3.20 se muestra un ejemplo.

Con los valores de los diámetros, las velocidades fluctuantes medias medidas y las propiedades del aceite de silicón, así como con las propiedades de la interfaz, se estimaron los tiempos característicos para cinco distintas cotas del recipiente. A continuación se presentan algunos resultados en la tabla 3.11.

Se puede hacer una observación comparando con los resultados a 6cm de la base, o sea en la región más cercana al agitador, y a un Reynolds de 135 000. Estos resultados se muestran en la tabla 3.12.

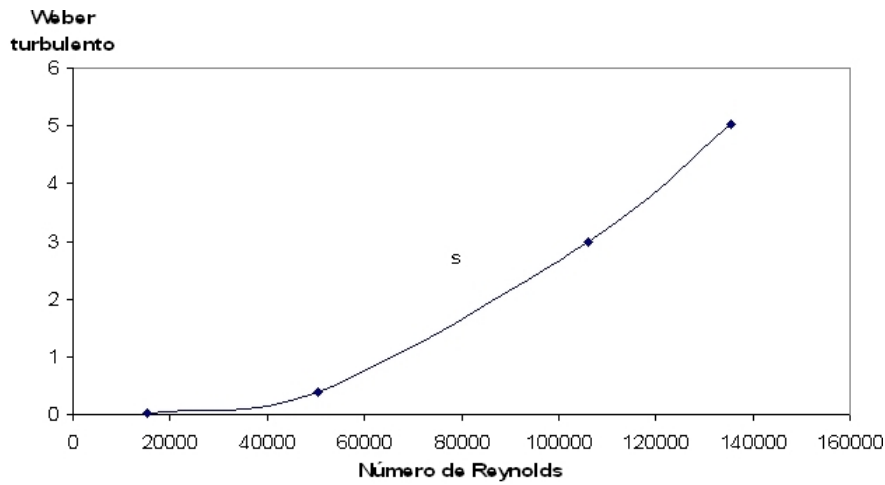


Figura 3.17: Número de Weber turbulento en función del número de Reynolds.

Tabla 3.11: Tiempos característicos calculados a 1 cm de la base del recipiente, con la raíz de la covarianza. Estos valores se obtuvieron para un Reynolds de 106 000

Hilo	Diámetro [mm]	Tiempo capilar (t_c) [s]	Tiempo turbulento (t_t) [s]	t_c/t_t
1	1.3	0.008	0.053	0.15
2	1.23	0.007	0.050	0.15
3	1.16	0.007	0.047	0.15
4	1.01	0.006	0.041	0.14

Las relaciones de tiempos en el caso de tabla 3.12 son cercanas a 1, de manera que cerca del agitador, y a altas velocidades la ruptura de filamentos se deberá a una combinación de efectos. Es posible suponer que a velocidades mayores los tiempos turbulentos serán menores a los tiempos capilares. Los valores calculados para 2, 3, 4, y 5 centímetros por arriba de la base son muy parecidos, en ambas direcciones, por lo que solo se presentan estas tablas. También se observa que los tiempos capilares son siempre menores que los tiempos turbulentos. La relación de tiempos puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{t_t}{t_c} = \frac{d}{\sqrt{u'v'}} \cdot \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\rho d^3}}$$

Sí esta ecuación se desarrolla se puede llegar a que:

$$\frac{t_t}{t_c} = \frac{1}{\sqrt{We_t}}$$

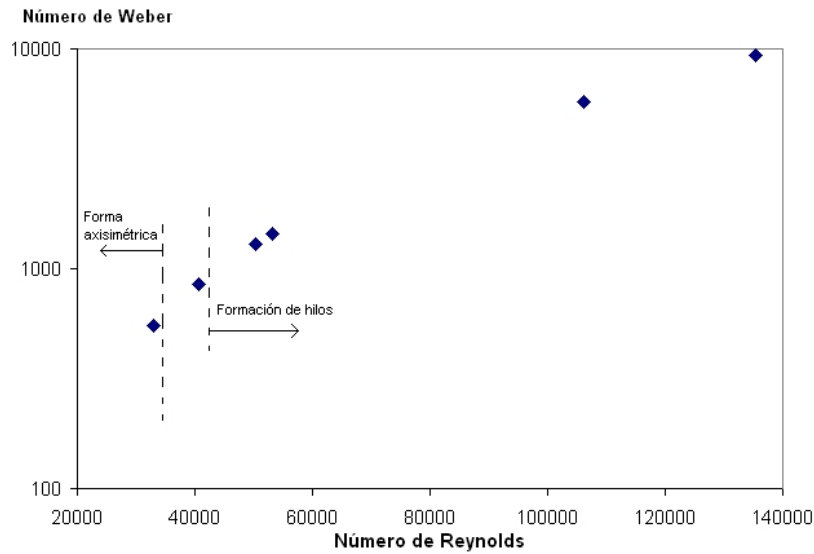


Figura 3.18: Número de Weber en función del número de Reynolds. La gráfica muestra el rango de valores en los que la interfaz toma forma de copa, y el rango en el que la emulsión se forma.

Que escrito de otra forma es:

$$We_t = \left(\frac{t_c}{t_t}\right)^2$$

En otras palabras, esta relación de tiempos característicos es una función de Weber turbulento. De manera que puede ser útil en la presentación de resultados. La figura 3.21 representa esta relación de tiempos en función del número de Reynolds.

Tabla 3.12: Tiempos característicos calculados a 6 cm de la base del recipiente, con la raíz de la covarianza. Estos valores se obtuvieron para un Reynolds de 135 000

Hilo	Diámetro [mm]	Tiempo capilar (t_c) [s]	Tiempo turbulento (t_t) [s]	t_c/t_t
1	1.3	0.008	0.009	0.95
2	1.23	0.007	0.008	0.92
3	1.16	0.007	0.008	0.90
4	1.01	0.006	0.007	0.84

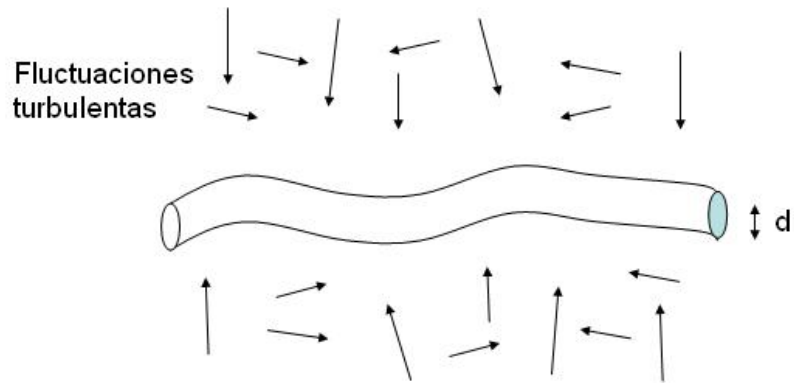


Figura 3.19: Fluctuaciones de velocidad alrededor de un hilo de fluido viscoso, de diámetro d .



Figura 3.20: Fotografía de un hilo.

Se puede concluir entonces que a velocidades altas existe una región en la zona superior del recipiente en la que los efectos turbulentos se manifiestan primero. Por esto, a altas velocidades la disrupción de la interfaz en esa zona, durante el inicio del proceso se llevará a cabo por los efectos turbulentos. Pero en este caso los tiempos capilares son menores a los turbulentos en todos los casos, de manera que la ruptura de filamentos se dará por efecto capilar. A 688 rpm, y en la parte superior del recipiente la ruptura de filamentos se dará como una combinación de efectos capilares y turbulentos. En esta zona es importante tomar en cuenta el efecto mecánico que el agitador ejerce sobre los hilos viscosos.

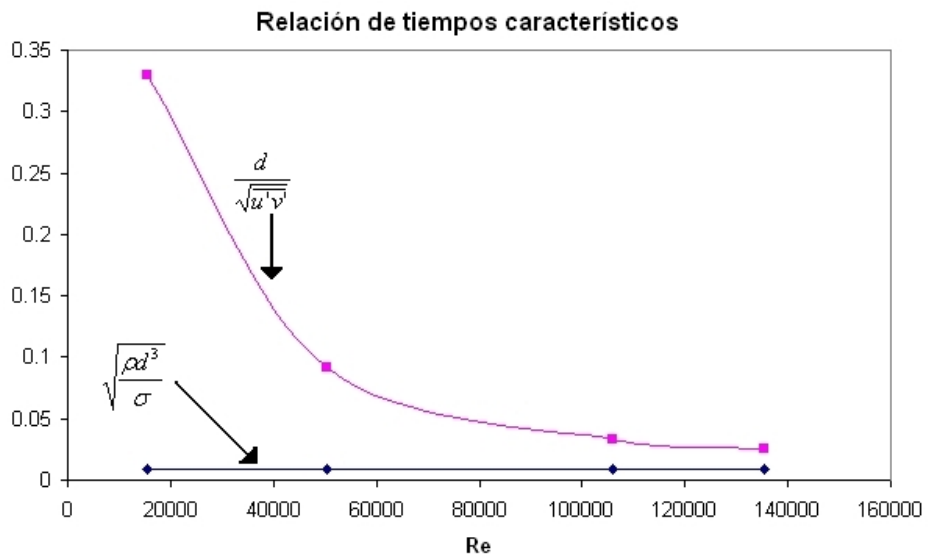


Figura 3.21: Relación de tiempos característicos, en función del Número de Reynolds.

Capítulo 4

Conclusiones y trabajo futuro

Se realizaron experimentos enfocados a observar distintos aspectos del proceso. Se visualizó la formación de la copa axisimétrica y se documentó en una serie fotográfica. También se visualizó la pérdida y ruptura de dicha forma axisimétrica. En cuanto a la formación de hilos, se tomó video de alta velocidad y fotografía de alta definición y finalmente se mostró la formación de gotas. Otra serie de experimentos se realizó en una sola fase, y usando la técnica PIV se midieron los campos de velocidad media, y la intensidad de turbulencia. Además se hizo otro experimento en el que se visualizó la formación de un solo filamento, y se comparó con la intensidad de turbulencia en esa condición, para reconocer los parámetros que dan origen a la formación de la emulsión.

4.1. Sobre el mecanismo de formación de gotas (O/W)

Se diseñó un experimento en el que se simula el tipo de flujo turbulento que existe en un proceso comercial. El análisis dimensional del problema fue muy importante para definir las variables involucradas en el proceso. Los experimentos arrojaron aspectos del proceso que pueden ser útiles en la caracterización del fenómeno. Se logró obtener información visual sobre los procesos que aparecen al inicio de la emulsificación.

- Sin importar la posición del agitador (vertical u horizontal), la interfaz entre los dos líquidos se curva, y toma una forma axisimétrica. Esta forma se debe a la diferencia de presiones provocada por el agitador.



- Se encontró que para que se forme la emulsión la diferencia de presiones entre las partes inferior y superior del agitador tiene que ser lo suficientemente grande para que, una vez que la interfaz se rompa, el líquido viscoso baje a la zona inferior del recipiente.
- Como resultado de la ruptura de la interfaz y su hundimiento hacia la parte inferior del recipiente se forman filamentos del líquido viscoso. Estos son alargados y delgados, por lo que se les llamo hilos. Este tipo de filamentos han sido observadas por otros autores [14].
- Las gotas son el resultado de la continua fragmentación de los hilos. La fragmentación es el resultado de los distintos efectos que dominan dentro del recipiente.

Los datos obtenidos no fueron suficientes como para determinar con certeza si los hilos que forman la emulsión se rompen por inestabilidad capilar o turbulencia. En la parte inferior del recipiente el tiempo característico turbulento es un orden de magnitud menos que el capilar; sin embargo, cerca de las espas estos tiempos son similares. Se podría considerar otro experimento en el que se aisle un solo hilo y se le someta a esfuerzos turbulentos e inestabilidad capilar por separado. Este experimento ayudaría a clarificar cual es la condición más importante que provoca la ruptura de los hilos en gotas.

4.2. Sobre los campos de velocidades

Se obtuvieron los campos de velocidades en agua, los cuales son el resultado de una geometría similar a la comercial. En los campos de velocidades medias se encontraron estructuras en forma de *hojas de árbol*, en las que la intensidad de la velocidad era mayor. Estas mismas zonas perdieron su forma axisimétrica conforme la velocidad aumento, al igual que con la cercanía del plano horizontal a ala propela. Además, se observó que la intensidad de los vectores de velocidad se hace más uniforme conforme el plano de medición se acerca a la propela.

De igual forma, al analizar los campos de velocidad media fluctuante, se observaron otras estructuras. Se encontró que el par de estructuras opuestas por el centro del agitador se deben ya sea a la componente x o y de la velocidad en el plano horizontal.



Dicho de otra forma, cada par de estructuras simétricas se debe a una componente de velocidad media fluctuante distinta.

En los planos verticales, se observaron las zonas de recirculación que han sido reportadas en la literatura [16]. Con esto se infiere que el movimiento del fluido genera una zona de baja presión debajo del agitador.

Se observó que los niveles de turbulencia son mayores cerca de las aspas que en la parte inferior del recipiente, como podría esperarse. Sería útil medir el flujo usando PIV 3D. Además es importante determinar, si el número de aspas es el responsable de las 4 estructuras en forma de *hoja*, observadas en el campo vectorial horizontal. Para ello se propone una serie de experimentos en los que se usen distintos agitadores, del mismo diámetro.

4.3. Sobre la formación de la emulsion

Todos estos experimentos fueron realizados para ayudar a clarificar sobre el mecanismo de ruptura de la interfaz liquido-liquido en una emulsión. Cabe destacar que para la producción de una emulsión *real* se debe también considerar el uso de surfactantes. Es posible que el efecto de estos modifique el comportamiento del sistema en forma importante.

Apéndice I

4.4. Sobre el caso inverso (W/O)

En esta tesis se investigó un solo a un caso, que es el de una emulsión O/W. Es necesario hacer otra serie de experimentos para identificar el mecanismo de formación de una emulsión W/O. Algunos experimentos preliminares se realizaron, como el que se muestra en la figura 4.1.

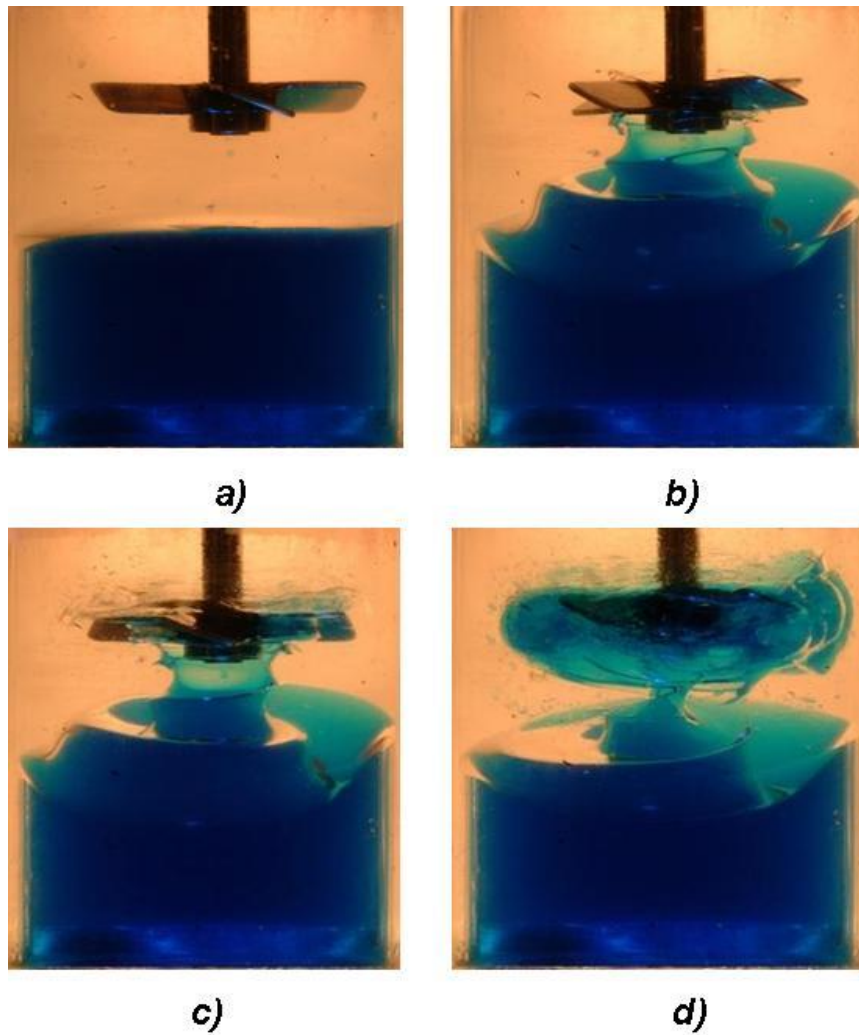


Figura 4.1: Serie de fotografías de una emulsión W/O. Las fotografías se tomaron cada 2 segundos aproximadamente.

Bibliografía

- [1] C. G. A. Forgiarini, J. Esquena and C. Solans. *Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature*. Langmuir, 2001.
- [2] S. Baldi and M. Yianneskis. On the quantification of energy dissipation in the impeller stream of a stirred vessel from fluctuating velocity gradient measurements. *Chemical Engineering Science*, 59:2659–2671, 2004.
- [3] P. Becher. *Emulsions, theory and practice*. Litten Educational Publishing Inc., New York, second edition, 1972.
- [4] J. T. Davies and E. K. Rideal. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York, 1961.
- [5] E. S. R. Gopal. *Rheology of Emulsions*. Pergamon Press, Oxford, 1963.
- [6] E. S. R. Gopal. *Emulsion Science*. Academic Press, London, 1969.
- [7] W. D. Harkins. *The physical chemistry of surface films*. Peinhold publishing corp, New York, 1952.
- [8] W. D. Harkins and F. E. Brown. *The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water an benzene by the capillary-height method*. J. Am. Chem. Soc., 1919.
- [9] W. D. Harkins and H. F. Jordan. *A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring*. J. Am. Chem. Soc., 1930.
- [10] I. D. Morrison and S. Ross. *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams*. Wiley-Interscience, New York, 2002.
- [11] Y. Okamoto, M. Nishikawa, and K. Hashimoto. Energy dissipation rate distribution in stirred vessels and its effects on liquid-liquid dispersions and solid-liquid mass transfer. *International Chemical Engineering*, 21:88–94, 1981.
- [12] J. F. Padday. *Surface tension: part 1. Theory of surface tension, Part 2. The measurement of surface tension*. Surface Colloid Science, 1969.



- [13] T. T. Shingo Okushima, Takasi Nisisako and T. Higuchi. *Controlled production of monodispersed Double emulsions by two-step double breakup in microfluidic devices*. *Langmuir*, 2004.
- [14] C. L. W. Alexander, S. Rolland and A. Shen. Vortical interfaces between immiscible fluids. *Physics of Fluids*, 16(9):12, 2004.
- [15] F. M. White. *Viscous Fluid Flow*. Second edition.
- [16] J. M. Zalc, M. M. Alvarez, and F. J. Muzzio. Extensive validation of computed laminar flow in a stirred tank with three rushton turbines. *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, 47(10):2144–2154, 2001.
- [17] J. R. Zenit. *Apuntes de temas selectos de termoenergía*, 2005.