



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN QUÍMICA

FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

TENSIÓN INTERFACIAL Y MOJABILIDAD DE SISTEMAS SÓLIDO/SALMUERA/n-DODECANO: ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA Y DE LA CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

PRESENTA EL QFB

ENRIQUE SERRANO SALDAÑA

ASESOR: DR ARMANDO DOMINGUEZ ORTIZ

MEXICO D.F.

MAYO DEL 2002

DEDICATORIAS

*Con mi mayor y especial agradecimiento a mi esposa **Claudia**, por su paciencia, dedicación, entusiasmo, entrega, amor y cariño que puso para que este trabajo llegara hasta su fin. También es un triunfo tuyo. Gracias amor.*

*Con infinito cariño y amor, a mi hija **Aimêe**, la profundidad de sus ojos y su tierna mirada me enseñaron el camino y me dieron el aliento y las fuerzas necesarias para concluir con esta etapa de mi formación. Por el tiempo que le pertenecía y que pacientemente me dio para concluir esta tesis.*

A mi futuro hijo (a) que viene a mi encuentro y a quien deseo conocer.

*A mis padres **Juan Serrano** y **María Saldaña**, por sus sabios consejos y sus constantes alientos.*

A mis hermanos Miguel, Carmen, Juana, Manuel, Leticia, Roberto, Isabel y Gabriela, por el simple hecho de ser.

A mis suegros Juan Espinosa y Elena Martínez por el apoyo, las atenciones y cuidados brindados en la dura etapa en que se inició este trabajo.

*A la memoria del M. en C. **Alejandro Ruiz C.** y del Sr. **Fernando Serrano Saldaña**.*

A todas aquellas personas que de buena voluntad contribuyeron a mi formación y al desarrollo de este trabajo.

*A la **UAM Iztapalapa**, por abrirme sus puertas y permitirme descubrir una nueva luz en la senda del conocimiento.*

*A los que
adentro y fuera
viven y se desviven
mueren y se desmueren*

Mario Benedetti

*Para vosotros que sois inocentes o estáis dormidos,
canto para despertaros.*

*Para vosotros que os levantáis antes del amanecer
para trabajar en los campos y en las fábricas,
canto con humildad.*

*Para vosotros que os negáis a disparar el arma bajo
órdenes,
canto con los ojos y el corazón rebosantes.*

*Para vosotros que emitís aquellas órdenes, lloro. El
día que aprendáis a no dar esas órdenes terribles,
os cantaré.*

*Para vosotros que os fuisteis a las montañas y nunca
volvisteis,
canto y lloro.*

*Mientras sigan jugando niños en las calles, cantaré y
lloraré y reiré.*

Juan Baez

INDICE

RESUMEN	i
GLOSARIO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	ii
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	iv
INTRODUCCIÓN	ix
CAPITULO 1. MOJABILIDAD DE MEDIOS POROSOS (Definiciones y fundamentos teóricos)	1
1.1 Definición de mojabilidad	1
1.2 Importancia de la mojabilidad en la industria petrolera	2
1.3 Métodos de evaluación de la mojabilidad	3
1.3.1 Índice de mojabilidad Amott-Harvey	4
1.3.2 Índice de mojabilidad USBM	5
1.4 Factores que alteran la mojabilidad	5
1.4.1 Comportamiento de la mojabilidad en sistemas roca/aceite/salmuera	7
1.5 Mojabilidad de un sistema ideal	10
1.5.1 Tensiones interfaciales	13
(A). Tensión interfacial, energía libre interfacial y estrés interfacial	13
1.5.1.1 Termodinámica de la región interfacial	15
1.5.1.2 Trabajo de cohesión y adhesión	16
1.5.1.3 Correlación entre tensión interfacial y miscibilidad entre las fases	18
1.5.1.4 Interpretación termodinámica de datos de tensión interfacial en sistema líquido/líquido	19
(A). Análisis de γ_i en términos de la ecuación de adsorción de Gibbs	20
(B). Modelos que involucran la doble capa eléctrica y el potencial interfacial en la isoterma de adsorción de Gibbs	22
1.5.2 Angulo de Contacto sólido/líquido/líquido	23
1.5.2.1 Adsorción a partir de la solución	24
1.5.2.2 Comportamiento de θ en sistemas ideales	25
1.6 Técnicas de evaluación de γ_i y θ	26
1.6.1 Técnicas de evaluación de γ_i	26
1.6.1.1 Método del análisis del contorno de la gota (DSA) en la determinación de la tensión interfacial	28
1.6.2 Técnicas de evaluación de θ	32

CAPITULO 2. SECCION EXPERIMENTAL	34
2.1 Materiales	34
2.1.1 Reactivos	34
2.2 Métodos	38
2.2.1 Equipo	38
2.2.1.1 Procedimientos	42
 CAPITULO 3. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	 51
3.0 Resultados de la caracterización del tensiómetro Kruss K12	51
3.1 Resultados de tensión superficial γ_s del DSS en solución acuosa	56
3.1.1 Comportamiento de la tensión superficial γ_s del DSS en solución acuosa	56
3.1.2 Efecto de la adición de sal en la tensión superficial γ_s salmuera+DSS/aire	59
3.2 Resultados de tensión interfacial γ_i agua/n-C ₁₂	64
3.2.1 Efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la tensión interfacial γ_i salmuera/n-C ₁₂	64
3.2.2 Efecto de la adsorción del surfactante DSS en la γ_i agua+DSS/n-C ₁₂	71
3.2.3 Efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la γ_i del sistema salmuera+DSS/n-C ₁₂	76
3.3 Resultados del Angulo de Contacto de Avance θ_a en vidrio	86
(a) Sistema vidrio/agua/aire	86
(b) Sistema vidrio/agua/n-C ₁₂	88
3.3.1 Efecto de fuerza iónica de la fase acuosa en el ángulo de contacto θ_a del sistema vidrio/salmuera/n-C ₁₂	90
3.3.2 Efecto de la adsorción del DSS en θ_a del sistema vidrio/agua+DSS/n-C ₁₂	94
3.3.3 Efecto del NaCl y el DSS en θ_a del sistema vidrio/salmuera+DSS/n-C ₁₂	97
3.4 Resultados del ángulo de contacto de avance θ_a en acrílico	101
(a) Sistema acrílico/agua/n-C ₁₂	102
3.4.1 Efecto de fuerza iónica de la fase acuosa en el ángulo de contacto θ_a del sistema acrílico/salmuera/n-C ₁₂	105
3.4.2 Efecto de la adsorción del DSS en θ_a del sistema acrílico/agua+DSS/n-C ₁₂	108
3.4.3 Efecto del NaCl y el DSS en θ_a del sistema acrílico/salmuera+DSS/n-C ₁₂	113
 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	 120
 AGRADECIMIENTOS	 126
 REFERENCIAS	 127

RESUMEN

El efecto de la fuerza iónica y de la concentración de surfactante sobre la tensión interfacial y la mojabilidad – ángulo de contacto - de sistemas sólido/salmuera + dodecil sulfato de sodio/dodecano, es experimentalmente cuantificado. En las mediciones, la fuerza iónica de la fase acuosa fue esencialmente controlada mediante el contenido de NaCl, y como agente surfactante se utilizó dodecil sulfato de sodio. Para las mediciones de ángulo de contacto se emplearon dos superficies sólidas planas, una de baja energía (vidrio) y otra de alta energía (acrílico), las mediciones se hicieron mediante el método del análisis del contorno de la gota a 25°C y presión atmosférica. Los resultados de las medidas efectuadas, indican que un aumento de la fuerza iónica de la fase acuosa implica inicialmente una mayor miscibilidad entre las dos fases fluidas - salmuera y dodecano, así como una disminución en el valor del ángulo de contacto, lo que implica que la superficie sólida de baja energía tiende a conservar su mojabilidad original; mientras que en la superficie sólida de alta energía, la liofilidad se define hacia el agua. Los resultados de este trabajo, además de su interés propio ya que varias de las mediciones realizadas son inéditas, muestran a partir de conceptos fisicoquímicos, que el envejecimiento – cambio en la mojabilidad – usualmente observado en las mediciones de la mojabilidad de rocas porosas provenientes de yacimientos petrolíferos, puede bien tener por causa la adsorción de agentes surfactantes – originalmente contenidos en el aceite - sobre la pared mineral, aún en los casos en que prevalezca una película residual de salmuera entre el aceite y la pared de la roca. La base de datos creada en este trabajo, servirá para la concepción y validación de modelos numéricos, que nos permitirán estudiar virtualmente el comportamiento del sistema sólido/salmuera/aceite, bajo diversas condiciones, algunas fuera del alcance práctico del estudio experimental. Se espera que del conjunto de actividades señaladas, se desarrollen herramientas y criterios para, de manera racional, interpretar y proponer mejoras a las mediciones de la mojabilidad de sistemas roca/salmuera/aceite, comúnmente necesarias para la industria petrolera y cuyos valores presentan una enorme dispersión.

GLOSARIO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo	Significado
a	actividad
A	Area
A ^s	Area superficial
Å	Angstrom (10 Å = 1nm)
Ao	Área bajo la curva del desplazamiento de agua por aceite
Aw	Área bajo la curva del desplazamiento de aceite por agua
cmc	concentración miscelar crítica
CCP	Cloruro de cetil piridina
CTAB	Bromuro de cetil trimetil amonio
d.c.e.	Doble capa eléctrica
DVLO	Teoría de estabilidad de coloides liófilos.
DSS	Dodecil sulfato de sodio
f	Energía libre interfacial específica
f _{NaCl}	Coeficiente de actividad iónica de la sal (NaCl)
G	Energía libre de Gibbs
I _m	Fuerza iónica molar
I _{AH}	Índice de mojabilidad de Amott-Harvey
I _{USBM}	Índice de mojabilidad de la USBM
k	Constante de Boltzman (1.381x10 ⁻²³ J K ⁻¹)
L	Constante de Avogadro (6.023e23 mol ⁻¹)
Ln	Logaritmo natural
m _D	Concentración del surfactante
m _S	Concentración de la sal
n	Número de moles
n-C ₁₂	n-dodecano
P	Presión
Pc	Presión capilar
R	Constante universal de los gases (8.314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
r	Radio de curvatura

$S_{ac(ag)}$	Solubilidad molar del aceite en el agua
$S_{ag(ac)}$	Solubilidad molar del agua en el aceite
S	Entropía del sistema
S_{oil}	Saturación de aceite
S_{ot}	Saturación total de aceite
S_{wi}	Saturación de agua irreductible
S_w	Saturación total de agua
S^s	Entropía superficial
T	Temperatura absoluta (K)
TIF	Tensión interfacial
TSF	Tensión superficial
U	Energía libre
V	Volumen
V^s	Volumen superficial
$W_{o/w}$	Trabajo de adhesión
W_{ac}	Trabajo de cohesión

Letras griegas

γ_s	Tensión superficial
γ_i	Tensión interfacial
Γ	Exceso superficial
ϵ_{xx}	Estiramiento reversible
ϵ	Constante dieléctrica del agua (80.37 a 20°C)
θ	Angulo de contacto
θ_a	Angulo de contacto de avance
θ_r	Angulo de contacto de retroceso
θ_{hist}	Histéresis del ángulo de contacto
μ	Potencial químico
μ^s	Potencial químico superficial
μ	Viscosidad relativa
η	Indice de refracción
σ_{xx}	Componente de la fuerza interfacial en la dirección xx
σ	Densidad de carga superficial
ρ	Densidad relativa
Δp	Diferencial de presión

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura	Leyenda	Página
1	Histéresis en la medición de la mojabilidad por los métodos globales.	ix
2	Ruptura de la película residual de agua.	x
3	Mecanismo del cambio en la mojabilidad.	xi
4	Esquema general del trabajo desarrollado.	xiii
5	Principales factores que afectan la mojabilidad.	6
6	Definición de ángulo de contacto en un sistema ideal sólido/líquido/líquido.	11
7	Balance de las tensiones interfaciales en la línea de contacto.	12
8	Interpretación física del trabajo de cohesión y adhesión.	17
9	Correlación entre la tensión interfacial y parámetros de solubilización entre las fases líquidas.	19
10	Geometría de una gota colgante.	29
11	Métodos de evaluación del ángulo de contacto.	32
12	Resultados experimentales. Tensión superficial del DSS en solución acuosa.	35
13	Resultados experimentales. Evolución temporal de la tensión interfacial agua/n-C ₁₂ .	36
14	Tensiómetro automático Kruss K12.	39
15	Goniómetro Kruss G10 DSA.	41
16	Diagrama de flujo de la metodología para la determinación de la tensión interfacial agua/aceite.	44
17	Diagrama de flujo de las pruebas realizadas en la determinación del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en sistemas agua/n-C ₁₂ .	45
18	Diagrama de flujo de la metodología para la determinación del ángulo de contacto dinámico en sistemas sólido/líquido/líquido.	49
19	Diagrama de flujo del estudio sobre los efectos en el ángulo de contacto dinámico.	50
20	Resultados experimentales de tensión superficial de diversos líquidos a 20°C.	52
21	Comportamiento de la TSF del tensoactivo CCP en solución acuosa a 20°C.	52
22	Determinación de la cmc experimental del CCP mediante el anillo de du Nouy.	53
23	Tensión superficial del surfactante bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) en solución acuosa.	53
24	Determinación de la cmc del CTAB en solución acuosa por el método de du Nouy a 20°C.	54
25	Medición de la TIF agua/ciclohexano a 20°C por el método del anillo de du Nouy.	55
26	Resultados experimentales del comportamiento de la tensión superficial del DSS en solución acuosa.	58

27	Tensión interfacial vs logaritmo natural de la concentración del agente surfactante.	59
28	Resultados experimentales de tensión superficial del DSS en función de diferentes concentraciones de NaCl en mol/l.	60
29	Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la TSF a diferentes concentraciones de DSS.	61
30	Resultados experimentales de tensión surfactante del DSS vs logaritmo natural de la surfactante del surfactante en función de la fuerza iónica.	62
31	Ajuste lineal de los resultados experimentales de tensión superficial salmuera+DSS/aire.	63
32	Imagen típica de una gota de Dodecano sumergida en solución acuosa de NaCl en la determinación de la TIF agua/n-C ₁₂ a 25°C por el método DSA.	65
33	Resultados experimentales de la evolución temporal de la TIF del sistema salmuera/n-C ₁₂ a diferentes valores I _m .	66
34	Resultados experimentales de la comparación de la tensión interfacial entre las posiciones de las fases a una misma concentración de la salmuera a 25 °C con el método DSA.	67
35	Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la γ_i salmuera/n-C ₁₂ , a los 10 minutos de inicio.	68
36	Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la tensión interfacial salmuera/n-C ₁₂ en el equilibrio.	70
37	Imagen típica de la gota de n-C ₁₂ inmersa en la solución acuosa de DSS a 25°C.	71
38	Resultados experimentales del comportamiento de la γ_i del sistema agua+DSS/n-C ₁₂ en función de la concentración del agente surfactante.	73
39	Resultados experimentales de la comparación de valores de γ_i del DSS en solución acuosa en diferentes interfases a 25°C mediante el método DSA.	73
40	Resultados experimentales de tensión interfacial agua+DSS/n-C ₁₂ evaluada con el método DSA a 25°C.	75
41	Imagen típica de una gota de salmuera+DSS suspendida en el n-C ₁₂ a 25°C.	77
42	Resultados experimentales del comportamiento de la tensión interfacial del sistema agua+DSS/n-C ₁₂ en función de la concentración de NaCl en la salmuera.	78
43	Resultados experimentales del comportamiento de la tensión interfacial del sistema salmuera+DSS/n-C ₁₂ a diferentes concentraciones del agente surfactante.	79
44	Resultados experimentales de tensión interfacial salmuera+DSS/n-C ₁₂ contra el logaritmo natural de la concentración del DSS.	80
45	Resultados experimentales de tensión interfacial salmuera+DSS/n-C ₁₂ contra el logaritmo natural de la concentración de la salmuera, a 25°C.	81
46	Ajuste lineal de los resultados experimentales de tensión interfacial del sistema salmuera+DSS/n-C ₁₂ .	82
47	Ajuste lineal de los resultados experimentales de tensión interfacial del sistema salmuera+DSS/n-C ₁₂ .	82
48	Resumen de resultados experimentales del estudio de la tensión interfacial agua/n-C ₁₂ por el método DSA a 25°C.	85
	.	

49	Resultados experimentales de la medición del ángulo de contacto de avance θ_a , a bajas velocidades (e.g 0.4 ml/min) en el sistema vidrio/agua/aire.	87
50	Resultados experimentales del comportamiento de θ_a del sistema vidrio/agua/n-C ₁₂ , evaluado a 25°C.	89
51	Imagen de una gota de agua bidestilada en la superficie de vidrio con la aguja inmersa en la gota.	89
52	Resultados experimentales de la evolución dinámica del ángulo de contacto de avance y retroceso en función de la concentración de la salmuera.	91
53	Resultados Experimentales del comportamiento de θ_a del sistema vidrio/agua+NaCl/n-C ₁₂ en función del tiempo a diferentes concentración salmuera.	92
54	Resultados experimentales del ángulo de contacto de avance del sistema vidrio/agua+NaCl/n-C ₁₂ en función de la concentración de la salmuera.	93
55	Resultados experimentales de θ_a promedio del sistema vidrio/agua+DSS/n-C ₁₂ en función de la concentración del DSS en la fase acuosa.	95
56	Resultados experimentales del efecto del incremento de la concentración del surfactante DSS, en la fase acuosa del sistema vidrio/agua+DSS/n-C ₁₂ en θ_a promedio a 25°C evaluado con el método DSA.	96
57	Resultados experimentales de la evolución temporal del ángulo de contacto de avance del sistema vidrio/agua+NaCl+DSS/n-C ₁₂ a 25°C evaluado con el método DSA.	98
58	Resultados experimentales del efecto de la composición química - incremento global de la fuerza iónica - de la fase acuosa en el ángulo de contacto de avance.	99
59	Comparación de los resultados experimentales de los efectos de la composición de la fase acuosa de sistema vidrio/agua/n-C ₁₂ en el valor de θ_a promedio a 25°C.	100
60	Imagen de una gota de agua sobre la superficie de acrílico obtenida con el equipo G10 DSA a 140 s de inicio de la medición a 25°C.	102
61	Resultados experimentales de la evolución temporal del ángulo de contacto de avance del sistema acrílico/agua/n-C ₁₂ a 25°C.	103
62	Resultados experimentales. Subconjunto de valores presentados en la figura 61 en el dominio de tiempo t_2 .	104
63	Imagen típica de una gota de salmuera en la superficie de una placa de acrílico de 4.1 mm de espesor.	105
64	Resultados experimentales del comportamiento dinámico del ángulo de contacto de avance θ_a , en función de la salinidad de la fase acuosa del sistema acrílico/salmuera/n-C ₁₂ .	106
65	Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en el ángulo de contacto de avance θ_a del sistema acrílico/salmuera/n-C ₁₂ a 25°C.	107
66	Imágenes típicas de una gota de la fase acuosa en la superficie del acrílico a diferentes concentraciones.	109

67	Resultados experimentales de comportamiento del ángulo de contacto de avance θ_a promedio del sistema acrílico/agua+DSS/n-C ₁₂ en función de la concentración del agente surfactante en la fase acuosa a 25°C en tiempo real.	110
68	Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance θ_a promedio del sistema acrílico/agua+DSS/n-C ₁₂ en función de la concentración del agente surfactante en la fase acuosa a 25°C.	111
69	Resultados experimentales del efecto de la presencia del agente surfactante DSS en el ángulo de contacto de avance θ_a promedio del sistema acrílico/agua+DSS/n-C ₁₂ a 25 °C.	112
70	Imagen típica de una gota de la fase acuosa en la superficie de acrílico rodeada de n-C ₁₂ a 25°C obtenida con el equipo G10-DSA.	114
71	Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance θ_a promedio, del sistema acrílico/agua+NaCl+DSS/n-C ₁₂ en función de la composición química de la fase acuosa, través de la cual se midió a 25°C por el método DSA.	115
72	Resultados experimentales del efecto de la composición química de la fase acuosa del sistema acrílico/agua+NaCl+DSS/n-C ₁₂ .	116
73	Resultados experimentales del efecto de la composición química da la fase acuosa del sistema acrílico/agua/n-C ₁₂ evaluados con el método DSA a 25°C.	117
74	Comparación de resultados experimentales de los efectos de la fuerza iónica y de la adsorción del agente surfactante DSS en la mojabilidad de superficies sólidas de baja energía (vidrio) y de alta energía (acrílico), evaluados con el método DSA a 25°C.	118

Tabla	Leyenda	Página
1	Relación entre el valor del I_{AH} y la mojabilidad de la roca porosa.	4
2	Cronología del estado del arte en la alteración de la mojabilidad por adsorción de material asfáltico en la superficie mineral.	7
3	Principales métodos de evaluación de la tensión interfacial.	27
4	Resumen de concentraciones empleadas en las determinaciones.	46
5	Resultados experimentales de tensión superficial del DSS en solución acuosa evaluada por el método DSA a 20°C.	57
6	Resultados experimentales de TSF del sistema DSS _{ac} /aire, en función de la cantidad de sal adicionada.	60
7	Resultados experimentales. Valores de cmc, Γ , y A obtenidos a partir de los datos de la figura 31 a 20°C.	63
8	Resultados experimentales de la evaluación de la γ_i del sistema agua+DSS/n-C ₁₂ en función de la concentración del agente surfactante disuelto en agua.	72

9	Valores experimentales de la tensión interfacial del sistema agua+DSS+NaCl /n-C ₁₂ , evaluados con el método de la gota colgante a 25°C.	78
10	Resultados de Exceso superficial de DSS, cmc y área ocupada por molécula de surfactante A, en función de la concentración de la salmuera del sistema agua+DSS/n-C ₁₂ .	83
11	Resultados de exceso superficial total y área ocupada por molécula del sistema salmuera+DSS/n-C ₁₂ en función de la concentración de DSS a 25°C.	83
12	Resultados experimentales del ángulo de contacto de avance θ_a , del sistema vidrio/salmuera/n-C ₁₂ en función de la fuerza iónica de la fase acuosa I_m , a 25 °C.	91
13	Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance del sistema vidrio/agua+DSS/n-C ₁₂ - a 25° C.	94
14	Resultados experimentales. Composición química de la fase acuosa del sistema vidrio/agua+NaCl+DSS/n-C ₁₂ y resultados de θ_a para cada caso.	98
15	Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance θ_a , en función de la fuerza iónica de la fase acuosa del sistema acrílico/salmuera/n-C ₁₂ a 25°C.	106
16	Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance en función de la concentración del agente surfactante en la fase acuosa del sistema acrílico/agua+DSS/n-C ₁₂ .	109
17	Resultados experimentales. Composición, fuerza iónica molar I_m de la fase acuosa y θ_a del sistema acrílico/agua+NaCl+DSS/n-C ₁₂ .	113
18	Estimación de la diferencia de las tensiones $\gamma_{acrílico/agua} - \gamma_{acrílico/n-C_{12}}$ a partir de la ecuación de Young.	119

INTRODUCCIÓN

La *mojabilidad* – *i.e.* la tendencia de un fluido para adherirse a una pared sólida en presencia de otro fluido, siendo las distintas fases del sistema inmiscibles entre sí - es muy importante en ingeniería petrolera, ya que controla substancialmente la distribución de los fluidos al interior del yacimiento.^[1]

Los métodos usuales de caracterización de la mojabilidad de un yacimiento presentan una considerable incertidumbre, principalmente debido a las diversas condiciones en las que se puede presentar una muestra de yacimiento para su análisis (*i.e.* muestras en estado nativo o de mojabilidad “restaurada” mediante un proceso de envejecimiento, este término se utiliza para describir el proceso en el cual una muestra seca y limpia se satura con salmuera, se desplaza la salmuera con el aceite de interés y se deja en reposo por un determinado tiempo a presión y temperatura constantes^[1]) y a la diversidad de fases fluidas (salmuera, aceite) que son empleadas durante el proceso de caracterización.^[2]

La mojabilidad de rocas porosas no puede ser adecuadamente caracterizada mediante el concepto local del *ángulo de contacto* θ ^[1] debido esencialmente a la naturaleza químicamente heterogénea y a la rugosidad espacialmente variable de las paredes de los poros; además la opacidad de los minerales no permite la medición directa del ángulo de contacto al interior del espacio poroso. Es por lo anterior que los métodos de evaluación usualmente empleados en la industria petrolera, United States Bureau of Mines (USBM) y Amott-Harvey (AH), son de carácter global. Estos parten de sistemas netamente hidrófilos, y se basan en procesos cíclicos de imbibición y drenaje, a partir de los cuales se obtienen valores adimensionales que caracterizan la mojabilidad de la roca.^[1,2] No obstante, los valores de estos índices frecuentemente presentan una significativa dependencia del envejecimiento de la muestra.^[13] (*c.f.* figura 1) Es generalmente aceptado que esta histéresis tiene su origen en la adsorción, sobre las paredes del mineral, de compuestos asfálticos y materiales polares de alta masa molecular originalmente contenidos en el aceite.^[7-20] Sin embargo, el procedimiento usual de limpieza y preparación de las muestras

de yacimiento, ocasiona que al inicio del proceso de medición la roca sea marcadamente hidrófila. Entonces, al ocurrir el drenaje primario, siempre queda sobre la pared mineral una película de agua residual que impide la creación de la interfase roca/aceite,^[8] (c.f. figura 2a) y de paso la adsorción de especies orgánicas sobre la superficie sólida. Luego el cambio en la mojabilidad, es tradicionalmente explicado mediante la ruptura mecánica de esta película residual, la consiguiente creación de la interfase roca/aceite y la posterior adsorción de especies orgánicas tensoactivas originalmente contenidas en el aceite (c.f. figura 2b). No obstante, con la idea de inestabilidad mecánica de la película no se explican todos los posibles escenarios, ya que se ha observado que aún bajo condiciones que garantizan la estabilidad mecánica de la película residual, se pueden observar cambios en la hidrofilidad de la pared sólida.^[10]

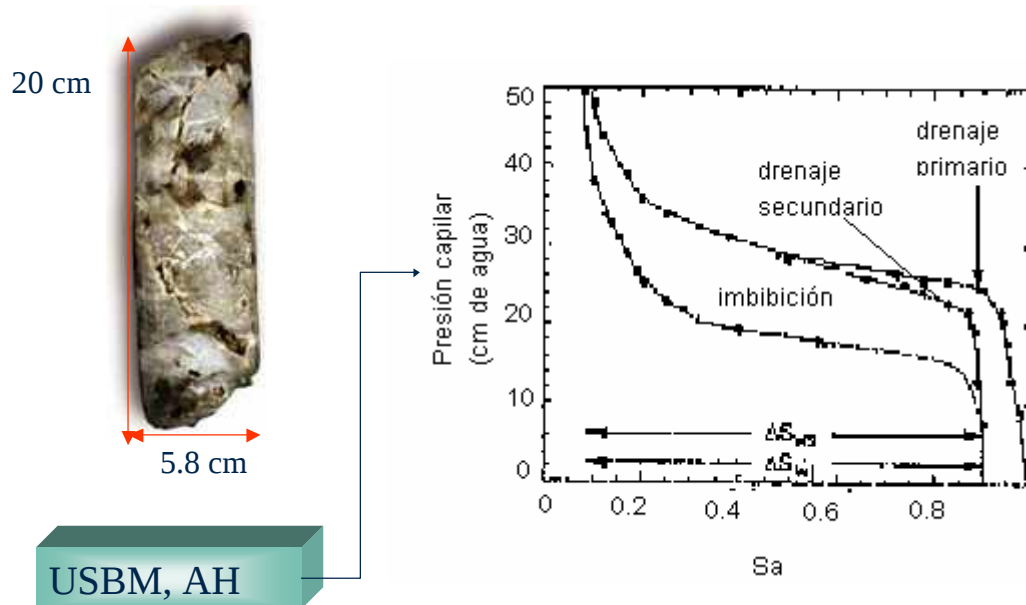


Figura 1. En la parte izquierda de la figura, se presenta una muestra de roca porosa proveniente de un yacimiento de petróleo -. Del lado derecho, se observa el comportamiento típico de las curvas de presión capilar P_c , vs saturación de agua S_a , en mediciones de mojabilidad por los métodos de USBM y AH. La diferencia entre la curva de drenaje primario y drenaje secundario *i.e.* la histéresis, depende significativamente del sistema salmuera/aceite utilizado.

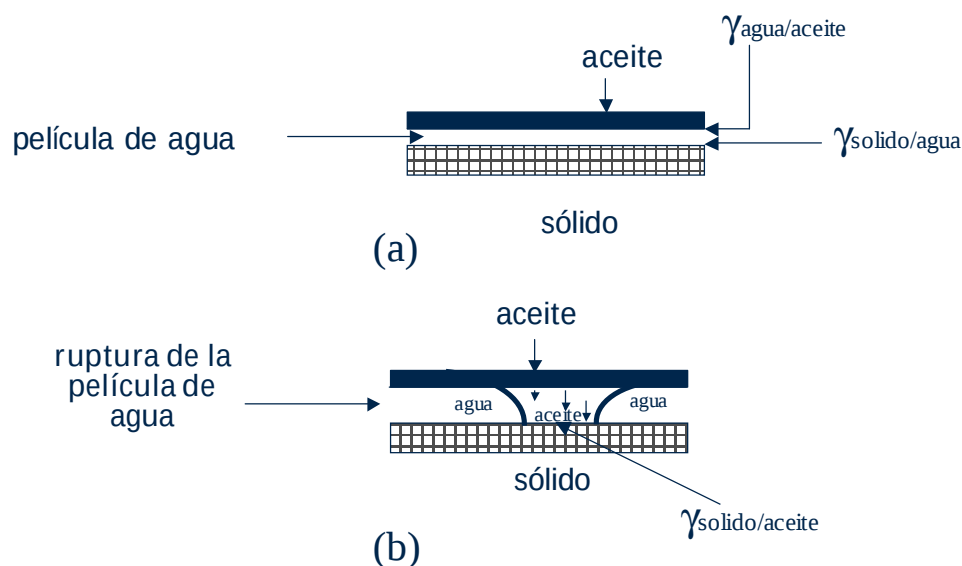


Figura 2. Esquema del modelo mecánico para explicar el cambio de mojabilidad de sistemas sólido/agua/aceite. (a) La interfase sólido/agua impide el contacto del aceite con el sólido. (b) La ruptura de la película residual de agua, propicia la creación de la interfase sólido/aceite con el subsiguiente cambio en la mojabilidad por adsorción de especies tensoactivas originalmente contenidas en el aceite.

En tal escenario, este comportamiento podría explicarse mediante un proceso de difusión de las especies tensoactivas originalmente contenidas en la fase orgánica a través de la película residual acuosa, seguido por la adsorción de estas especies tensoactivas sobre la pared sólida a través de la interfase sólido/agua. Luego, desde un punto de vista fisicoquímico, el proceso descrito puede dividirse en dos eventos: (i) la fase orgánica se torna parcialmente soluble en la fase acuosa; y (ii) la adsorción sobre la superficie sólida de especies orgánicas tensoactivas provenientes de la solución acuosa. En la figura 3 se esboza tal mecanismo.

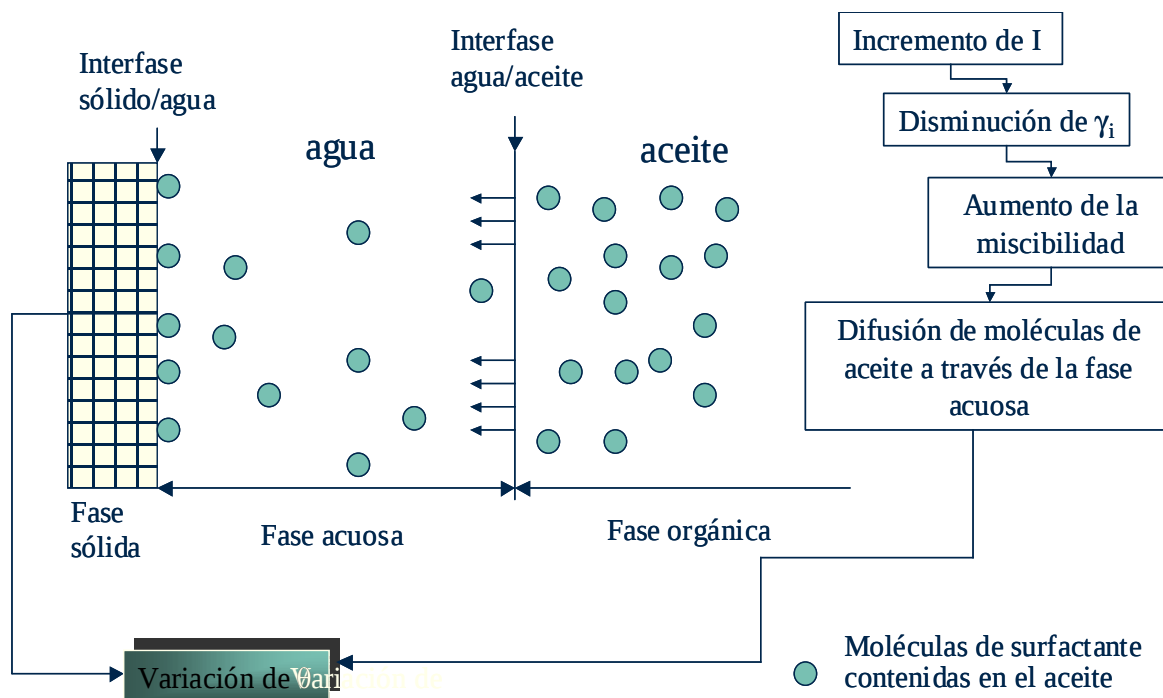


Figura 3. Esquema del mecanismo propuesto para el cambio en la mojabilidad de un sistema sólido/agua/aceite bajo condiciones de estabilidad mecánica de la película residual. Un incremento en la fuerza iónica de la fase acuosa usualmente disminuye el valor de la tensión interfacial γ_i , agua/aceite, luego la miscibilidad de las fases fluidas aumenta y puede ocurrir que especies tensoactivas originalmente contenidas en el aceite, se transporten por difusión a través de la fase acuosa para finalmente adsorberse sobre la pared del sólido. La superficie sólida experimenta entonces un cambio en su hidrofiliidad – *i.e.* en el ángulo de contacto θ - en función de la cantidad de especies adsorbidas.

Diversos estudios han sido desarrollados para explicar y prever la evolución de la mojabilidad de rocas porosas bajo diversos escenarios.^[7-19] A partir de ellos se sabe que las variables más influyentes son el pH y la fuerza iónica de la fase acuosa, así como la composición del crudo – particularmente la presencia de agentes tensoactivos - y la naturaleza del mineral. Sin embargo, en su mayoría, los reactivos utilizados - crudo muerto (*i.e.* aceite en equilibrio termodinámico bajo condiciones troposféricas), salmuera y rocas de yacimiento – han producido sistemas demasiado complejos de discernir y cuantificar con una certidumbre razonable los mecanismos que operan sobre la evolución de la mojabilidad.

En tal contexto, el objetivo general de esta tesis fue el de establecer una base de datos útil, desde un punto de vista fisicoquímico, para estudiar los efectos de la fuerza iónica y de la concentración de surfactante sobre la mojabilidad de sistemas sólido/agua/aceite. El análisis e interpretación de esta base de datos, deberá permitirnos en un futuro, concebir y validar modelos de naturaleza fisicoquímica para interpretar y anticipar el comportamiento de la mojabilidad de sistemas sólido/agua/aceite y desarrollar criterios que permitan proponer mejoras al protocolo de caracterización de la mojabilidad de rocas porosas.

En esta tesis se optó por trabajar con modelos experimentales sencillos y manejables - vidrio/salmuera+DSS/n-C₁₂ y acrílico/salmuera+DSS/n-C₁₂, los términos DSS y n-C₁₂ se refieren al surfactante dodecil Sulfato de Sodio y al alcano lineal n-dodecano respectivamente - pero que guardan similitudes con los sistemas roca/salmuera/aceite, como son una aparente inmiscibilidad entre las dos fases fluidas, y diferente afinidad por la pared sólida y químicamente inerte. El estudio es básicamente experimental y se articula en dos partes:

1. Los efectos de la fuerza iónica y de la concentración de surfactante en la fase acuosa sobre la tensión interfacial del sistema agua/n-C₁₂. Aquí se aprovecha la correlación experimental observada entre la tensión interfacial, y la miscibilidad de dos fases fluidas.^[14,30]
2. Los efectos de la adsorción del dodecil sulfato de sodio DSS (bien conocido por su actividad superficial) en solución acuosa, sobre la mojabilidad de superficies de vidrio (superficie de baja energía) y de acrílico (superficie de alta energía) mediante la medición del ángulo de contacto de avance de avance, θ_a .

En Figura 4 se resumen las principales ideas involucradas en el trabajo desarrollado.

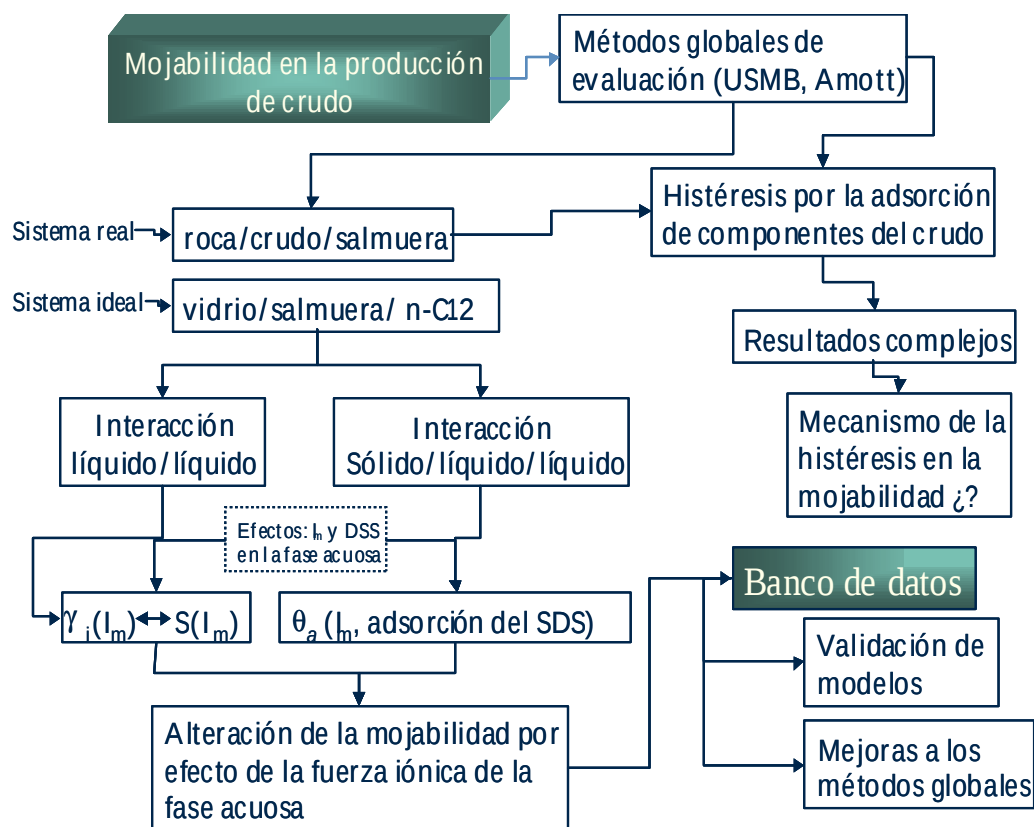


Figura 4. Esquema general del trabajo desarrollado. En sistemas roca/agua/aceite, los métodos globales de medición de la mojabilidad presentan histéresis debido a la adsorción de ciertos componentes del crudo. Los resultados de estas mediciones son muy complejos para ser interpretados desde un punto de vista fisicoquímico. En esta tesis, se trabajó con sistemas mucho más simples y manejables, pero que guardan similitud con los sistemas reales, *i.e.* una superficie sólida, sin reactividad química, y dos líquidos inmiscibles con diferentes afinidad por el sólido. Los resultados obtenidos muestran la viabilidad del mecanismo propuesto para la alteración de la hidrofiliidad de una superficie sólida en presencia de una película acuosa, residual, mecánicamente estable y que separa al aceite del sólido.

En lo referente a la presentación del manuscrito, con el fin de recordar los elementos esenciales para el seguimiento de este trabajo, en el capítulo 1 (fundamentos teóricos y definiciones) se introducen los conceptos sobre mojabilidad, tensión superficial, ángulo de contacto, trabajo de cohesión y adhesión, así como los fundamentos de las técnicas utilizadas en la medición de estos valores termodinámicos. También se presenta el resultado de nuestro estudio bibliográfico sobre la alteración de la mojabilidad en sistemas que involucran una fase sólida y dos fases líquidas inmiscibles entre sí. En el capítulo 2 (parte experimental) se da el detalle de los materiales empleados y los procedimientos que se aplicaron para inferir su grado de pureza, los procedimientos aplicados en la determinación de la tensión interfacial γ_i y del ángulo de contacto de avance θ_a , algunas características de los equipos utilizados, y los problemas técnicos que se fueron dando durante las mediciones. En el capítulo 3 (análisis y discusión de resultados) se analizan y discuten los resultados obtenidos sobre los estudios en tensión interfacial en sistemas agua/n-C₁₂ y sobre los estudios en el ángulo de contacto de avance de sistemas sólido/agua/n-C₁₂. Posteriormente, se presentan las conclusiones a las que se llegó en cada parte del estudio y del trabajo global desarrollado. También se describen las expectativas de las posibles líneas de investigación a las que se puede acceder con la información obtenida.

CAPITULO 1

MOJABILIDAD DE MEDIOS POROSOS

**(DEFINICIONES Y
FUNDAMENTOS TEÓRICOS)**

CAPITULO 1

MOJABILIDAD DE MEDIOS POROSOS (Definiciones y fundamentos teóricos)

En este capítulo se presentan de manera sucinta las definiciones y los elementos teóricos necesarios para la presentación y el seguimiento del trabajo realizado. Se consideró necesario hacerlo así, ya que se trata de una línea de investigación nueva en el área de Fisicoquímica de Superficies y es conveniente agrupar los elementos esenciales en un único documento que servirá para integrar rápidamente a futuros estudiantes a este tema de estudio.

1.1 DEFINICIÓN DE MOJABILIDAD

La *mojabilidad* de un sistema sólido/líquido/líquido se puede definir como la tendencia de un fluido a adherirse a la superficie de un sólido en presencia de otro fluido, siendo las distintas fases del sistema inmiscibles una en la otra.^[1,2] En un sistema roca/salmuera/aceite la mojabilidad es una medida de la preferencia que la roca tiene hacia el agua o hacia el aceite. Cuando la roca es más afín al agua que al aceite, se observa una tendencia natural de que el agua entre en contacto con la superficie de la roca y ocupe el espacio poroso de la misma, principalmente los poros pequeños en donde el potencial adsorptivo del sólido es más intenso.^[3] Análogamente, cuando la roca es más afín al aceite que al agua, la tendencia natural es que sea el aceite el que entre en contacto con la roca. También existen casos en los que no hay una preferencia definida del sólido por alguno de los fluidos, bajo este comportamiento se dice que la mojabilidad es intermedia.

Obsérvese que en los casos arriba mencionados, sólo nos hemos referido a sistemas caracterizados por un comportamiento espacialmente homogéneo. También se han observado sistemas con mojabilidad espacialmente heterogénea. En efecto, las causas principales de esta conducta son la topología del espacio poroso y la composición química de las superficies sólidas. Se han identificado dos clases de mojabilidad espacialmente heterogénea: la *mojabilidad fraccional* y *mojabilidad mixta*. En la mojabilidad fraccional, la naturaleza química del mineral provoca que ciertos componentes del crudo se adsorban sólo en partes específicas de la pared, fraccionando así a la superficie mineral en zonas afines al aceite, y zonas que mantienen su hidrofilidad. En lo que respecta a la mojabilidad mixta, en el proceso de evaluación por métodos globales, durante el drenaje primario, el aceite invade los poros más grandes (debido a que la presión capilar necesaria para invadir los poros pequeños es mayor que aquella necesaria para invadir los poros grandes),^[3] entonces la pared de los poros invadidos con el crudo puede envejecer - *i.e.* gradualmente se van adsorbiendo sobre la pared sólida especies tensoactivas contenidas en el aceite tales como los compuestos asfálticos - y cambiar su mojabilidad, de esta manera la superficie sólida se particiona en zonas hidrófobas continuas y en zonas que mantienen hidrofilidad.

1.2 IMPORTANCIA DE LA MOJABILIDAD EN LA INDUSTRIA PETROLERA

En los yacimientos de aceite, la mojabilidad es una de las principales variables que afecta los valores de saturación de agua y de saturación de aceite en el medio poroso que constituye el yacimiento - *i.e.* domina el comportamiento de dos parámetros petrofísicos fundamentales: la presión capilar P_c , y la permeabilidad relativa (K_{rw}/K_{ro}) -. En sistemas donde la roca es hidrófila, el agua moja la superficie mineral de la roca y satura los poros pequeños, en cambio, si la roca es preferentemente oleófila, es el aceite quien moja la superficie mineral y el agua se encuentra saturando los poros grandes.^[1] Luego, es mayor el rendimiento final de la recuperación de hidrocarburos en yacimientos con afinidad

preferentemente hacia el agua – se recupera un 15% adicional en comparación con yacimientos con afinidad al aceite -. También se obtienen rendimientos aceptables – del orden del 40 - 50% del aceite original - cuando se presentan condiciones de mojabilidad mixta. También es pertinente mencionar que la mojabilidad afecta la estructura y distribución del aceite remanente. Este último efecto es de vital importancia para los métodos de recuperación mejorada.^[4]

En el caso de la recuperación de aceite por inyección de agua, se ha demostrado que las fuerzas interfaciales fluido/fluido y la mojabilidad del sistema, dominan mayormente el crecimiento y la subsiguiente movilización de burbujas de gas y consecuentemente la saturación crítica de gas,^[5] lo cual repercute en la despresurización del yacimiento. En el último estado de la inyección de agua, esta despresurización puede extender la vida económica del yacimiento e incrementar la producción de gas y aceite.

1.3 MÉTODOS DE EVALUACIÓN

Existen en la literatura,^[1,6] diversos métodos de evaluación de la mojabilidad de una superficie sólida con respecto a uno o varios fluidos, sin embargo no hay un método directo de medición de la mojabilidad de una roca porosa. En su mayoría, los métodos desarrollados evalúan características específicas - densidad de carga superficial, pH superficial, tiempo de relajación de la superficie, difracción de la luz etc. - de las superficies y difieren en los criterios para asignar un valor de mojabilidad, produciéndose ambigüedad y dificultad para comparar y unificar resultados. En el caso de la industria petrolera, los métodos más empleados son los métodos globales de caracterización: (i) USBM (United States Bureau of Mines), y (ii) el índice de Amott-Harvey. Ambos se basan en procesos cíclicos de imbibición y drenaje con los cuales se obtienen valores adimensionales que permiten caracterizar la mojabilidad de la roca a partir de una escala pre-establecida.^[6] A continuación se describen estos métodos.

1.3.1 INDICE DE MOJABILIDAD AMOTT-HARVEY^[1,6]

El método de Amott-Harvey combina dos imbibiciones y dos desplazamientos forzados. En primera instancia, una muestra saturada con salmuera es sumergida en aceite y el agua es desplazada por imbibición del aceite en el núcleo – en la industria petrolera la palabra núcleo se refiere a una muestra de roca de dimensiones físicas conocidas -. De esta manera se obtiene el valor de la saturación de aceite (S_{oi}). Como segundo paso el núcleo sumergido en aceite es centrifugado hasta que ocurre la percolación de aceite, de esta manera se obtiene la saturación total de aceite (S_{ot}). A continuación, el núcleo saturado con aceite es sumergido en salmuera y se calcula la saturación de agua por imbibición (S_{wi}). Finalmente el núcleo saturado con salmuera es centrifugado en salmuera hasta lograr la percolación de salmuera, de este modo se obtiene la saturación total de salmuera (S_{wt}). Una vez obtenidos los valores de los cuatro procesos de saturación, puede determinarse el I_{AH} de la siguiente manera:

$$I_{AH} = [(S_{wi} / S_{wt}) - (S_{oi}/S_{ot})] \quad (1)$$

La Tabla 1 resume el espectro de mojabilidad de rocas porosas obtenido mediante el uso del índice de Amott-Harvey.

Tabla 1. Relación entre el valor del índice de Amott-Harvey y la mojabilidad de una roca porosa.

Intervalo	Mojabilidad
$0.3 < I_{AH} \leq 1$	Hidrófila
$-0.3 < I_{AH} < 0.3$	Neutral
$-1 \leq I_{AH} < -0.3$	Oleófila

1.3.2 INDICE DE MOJABILIDAD $USBM^{1,6]}$

El método de la USBM compara la cantidad de trabajo que le es necesario (el área bajo la curva de presión capilar) a un fluido para desplazar al otro. De esta manera, si se desarrollan las curvas de presión capilar para los dos desplazamientos – aceite por agua y agua por aceite -, el índice de mojabilidad puede ser calculado como:

$$I_{USBM} = \log [A_o / A_w] \quad (2)$$

Donde A_o y A_w son las áreas bajo las curvas de los desplazamiento de agua por aceite y aceite por agua respectivamente. Si la roca porosa es fuertemente hidrófila, gran parte del agua puede imbibirse en el núcleo y el área bajo la curva capilar para la invasión de agua será pequeña respecto al área bajo la curva para la invasión de aceite. En consecuencia, si $I_{USBM} > 0$, el sólido es preferentemente mojado por agua y si $I_{USBM} < 0$, la roca porosa es preferentemente mojado por aceite. Finalmente, si $I_{USBM} \approx 0$, el sólido tiene mojabilidad intermedia.

Cuando hay mojabilidad mixta las suposiciones que se hacen en uno u otro método son bastante burdas. Ambos métodos son empíricos y sus bases teóricas todavía no han sido rigurosamente establecidas - ese es justamente nuestro objetivo en el largo plazo -.

1.4 FACTORES QUE AFECTAN A LA MOJABILIDAD

La mojabilidad original de los yacimientos minerales es principalmente alterada por la adsorción de compuestos orgánicos. Los agentes surfactantes presentes en el crudo son compuestos polares que contienen O, N, S, y cuentan con terminales hidrófilas e hidrófobas (*i.e.* fenoles, cresoles, cetonas, dibenzofuranos, azarenos, indoles carbazoles derivados del

tiofeno y tioles).^[2] Existe evidencia experimental de que la intensidad de esta adsorción, depende de la composición del aceite, naturaleza del mineral, cambios de presión o de temperatura en sistema, composición química de la salmuera (particularmente la fuerza iónica y el pH), el tratamiento previo al análisis y por operaciones inherentes al proceso. En la Figura 5, se resumen las principales variables que afectan la mojabilidad de medios poroso.

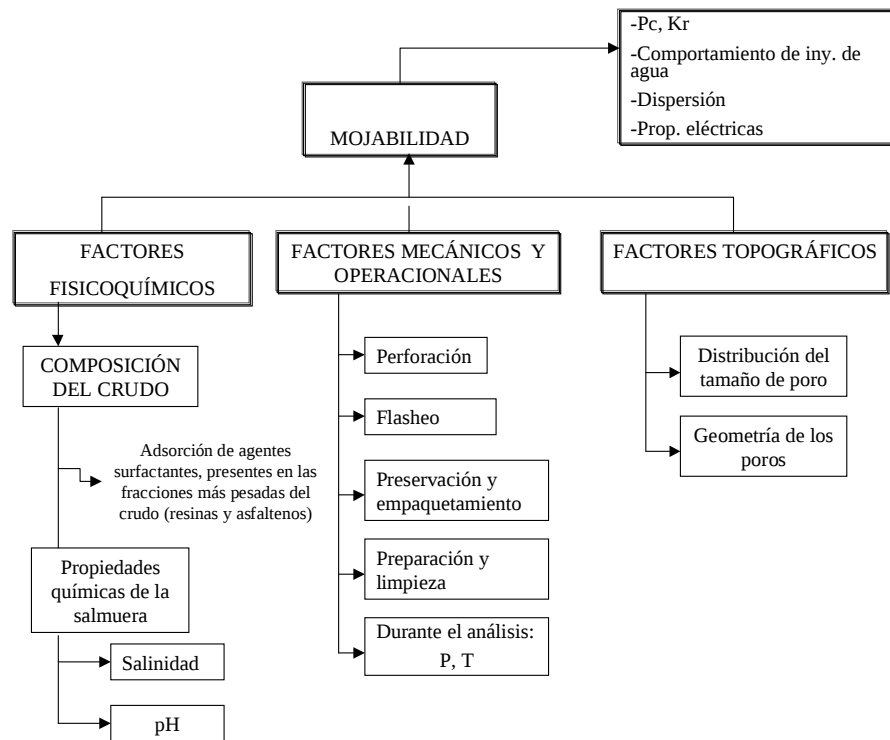


Figura 5. Principales factores que afectan la mojabilidad de medios porosos. Aquellos de tipo mecánicos y operacionales constituyen una importante fuente de incertidumbre en el análisis de muestras, ya que un cambio en las condiciones de muestreo o almacenamiento pueden alterar la preferencia original de la roca hacia los fluidos. Los factores topográficos se manifiestan en la mojabilidad mixta mientras que los factores químicos se presentan en la mojabilidad fraccional.

1.4.1 ALTERACIÓN DE LA MOJABILIDAD DE SISTEMAS ROCA/ACEITE/SALMUERA

Las muestras de roca porosa de los yacimientos de aceite usualmente presentan una marcada hidrofiliidad al inicio del proceso de medición de la mojabilidad, ocasionada por la limpieza de las muestras con disolventes orgánicos de diferentes polaridades que tienen la capacidad de eliminar cualquier traza orgánica en la muestra. Esta erosión implica que es el agua la que esta en contacto directo con la superficie mineral, esto es, la interfase roca/agua impide la creación de la interfase roca/aceite. La experiencia muestra que este estado inicial no es invariante, en efecto las determinaciones de la mojabilidad por los métodos USBM o Amott-Harvey, frecuentemente muestran histéresis en sus determinaciones, que van desde la preferencia hacia el agua, pasando por una preferencia neutra, hasta un cambio total de afinidad. Se ha observado que la preferencia inicial hacia el agua va gradualmente disminuyendo en función de variables como la presión, temperatura, fuerza iónica de la fase acuosa, el pH del agua, etc. A este respecto se han hecho numerosos trabajos para tratar de explicar de manera sistemática este fenómeno. En la tabla 2 se presenta una cronología, resultado de nuestro estudio bibliográfico, de las investigaciones que se han hecho sobre este tópico.

Tabla 2. Cronología del estado del arte en la alteración de la mojabilidad por adsorción de material asfáltico en la superficie mineral.

Aportación	Referencia
Desarrollo de un método de caracterización del crudo y la salmuera a diferentes composiciones (técnica de adhesión). Sugieren que la fuente de alteración de la mojabilidad es la exposición de las superficies minerales al crudo. Mencionan que no hay correlaciones entre la cantidad de componentes asfálticos precipitados y el grado de alteración de la mojabilidad. Encuentran que a bajas salinidad existe un pH característico después del cual no ocurre la adhesión.	[7]

Continuación, tabla 2

El factor crítico en la adsorción de compuestos asfálticos a la superficie mineral es el paso directo de los componentes del aceite a la superficie de la roca sin la presencia de la película residual previamente colapsada por un exceso de presión capilar. La presión crítica a la cual se colapsa la película es: $Pc^* = \pi^{max} - \gamma(\sqrt{2} - 1) / a$.	[8]
La mojabilidad en sistemas roca/aceite/salmuera se ve alterada por el contacto de la roca con el crudo sin que se requiera la precipitación de componentes asfálticos.	[9]
Las alteraciones en la mojabilidad de superficies planas son consistentes con las observadas en medios porosos naturales. A pesar de las diferencias químicas y estructurales entre la superficie plana y las rocas, se impone la habilidad de los componentes del crudo a adherirse a la superficie de ambos medios y cambiar su mojabilidad. En las mediciones de I_{AH} y I_{USBM} hay histéresis por la adsorción de los componentes del aceite, la cual parece ser función del pH y la fuerza iónica de la fase acuosa. Aun bajo condiciones de estabilidad de la película residual de agua, predecidas por DVLO, se da el cambio de la mojabilidad.	[10]
Realizan estudios de restauración de las condiciones de mojabilidad envejeciendo núcleos en aceite, previamente saturados con agua. Encontraron que la alteración de la mojabilidad depende de la composición química del crudo, de la fase acuosa (pH, I), saturación inicial de agua y temperatura.	[4]
En un estudio de interacción entre roca/agua/aceite, por envejecimiento, se dedujo que la velocidad de imbibición es muy sensitiva a la mojabilidad, la cual se ve alterada por el tiempo de contacto entre las fases. A mayor tiempo se reduce la mojabilidad por agua.	[11]
Separación y caracterización de la mojabilidad de compuestos del crudo mediante la evaluación de θ . Las fracciones extraídas con diferentes sistemas de cloroformo y cloroformo/metanol muestran el mismo comportamiento de mojabilidad que el observado en los crudos coloidales.	[12]
La alteración de la mojabilidad por adsorción de componentes del crudo, puede ser evaluada utilizando fluidos puros. La adsorción en superficies planas secas no es dependiente del tiempo. Mientras que en superficies previamente mojadas con agua, la adsorción sí es dependiente del tiempo y de la composición química de la fase acuosa.	[13]
Evaluaron la mojabilidad de una superficie mineral en función del pH y la fuerza iónica de la fase acuosa en un sistema agua/fase orgánica/cuarzo. Determinaron el comportamiento de θ y γ_i para el tricloroetileno y el tetracloruro de carbono en solución acuosa de fuerza iónica y pH variante. Las máximos valores de θ se registraron a $pH \approx 2$ y decrece conforme se incrementa I y el pH. La γ fue invariante con respecto al pH y I (superior a 0.1 M).	[14]

Continuación, tabla 2

Evalúa el desparramamiento del n-octano en una superficie de cuarzo en función de la concentración de sal (NaCl) de la fase acuosa del sistema vidrio/agua/n-octano. El análisis de γ refleja mejores condiciones de desparramamiento en un intervalo de I desde 0.5 2 M, a concentraciones más altas de sal no se observa un efecto significativo.	[15]
Analiza el comportamiento de una fase orgánica con propiedades similares a compuestos asfálticos, en un sistema cuarzo/agua/fase orgánica, mediante la determinación de γ y θ a diferentes condiciones de pH (3 a 12.4) a I constante. También analizaron el efecto de estas condiciones en las relaciones de imbibición/drenaje de los fluidos. La γ_i varía en un orden de 25 mN/m cuando el pH se incrementa arriba de 9. A pH ácido el cuarzo es mojable por la fase orgánica y a pH básico es mojable por agua.	[16]
Analizan el comportamiento de la mojabilidad en tubos capilares de geometría cuadrada en función del envejecimiento en la fase orgánica. La alteración de la mojabilidad se presenta en los tubos expuestos al n-dodecano+aditivos polares en ausencia de la película residual de agua. Los tubos que previamente se expusieron a la salmuera artificial y después al crudo, presentan mojabilidad mixta. El cambio de θ es función del tiempo de contacto con la fase orgánica (envejecimiento). También se observaron alteraciones de la mojabilidad debidas a los cambios de acidez en las muestras.	[17]
En estudios de las interacciones roca/agua/aceite en micromodelos, bajo mediciones de θ, encontraron que la mojabilidad cambia como resultado del contacto directo del crudo con la superficie sólida. El grado de alteración de la mojabilidad es función de la geometría y estructura química de la superficie sólida y de la composición química de la fase acuosa y del envejecimiento de las muestras. El cambio completo de la mojabilidad se da a las 1000 h de contacto (≈ 42 días) y se inicia cuando la película residual se colapsa por efecto de la Pc.	[18]
Proponen un modelo para predecir la mojabilidad de un sistema cuarzo agua/aceite fundamentado en la teoría de estabilidad de coloides DVLO, la cual incorpora fuerzas electrostáticas y de van der Waals. La presión de ruptura entre las interfases cuarzo/agua y agua/fase orgánica se calculo solucionando la ecuación no lineal de Poisson-Boltzmann. El modelo toma en cuenta el comportamiento de la carga de una interfase agua/fase orgánica aislada. Obtienen buenos resultados de mojabilidad del cuarzo para algunas fases orgánicas a pH 5 (mojables por aceite), mientras que para valores altos, el modelo predice mojabilidad por agua. Las transiciones se presentan a pH arriba de 7.	[19]

En núcleos provenientes de yacimientos minerales y en superficies planas de cuarzo, evaluaron el efecto en la mojabilidad, de la contaminación de la superficie sólida por tricloroetileno mediante la evaluación del ángulo de contacto y del IAH. Encontraron que en las superficies contaminadas con el disolvente orgánico, la mojabilidad cambia de agua a aceite según el grado de contaminación de la superficie y del tiempo de contacto.	[20]
---	------

1.5 MOJABILIDAD DE UN SISTEMA IDEAL

Un sistema ideal sólido/líquido/líquido, esta constituido por una superficie sólida, lisa, plana, químicamente inerte (no reacciona con las demás fases), homogénea y no deformable, y dos fases líquidas puras no miscibles entre si. En este caso particular, la mojabilidad se interpreta en términos del ángulo de contacto θ . El ángulo de contacto ha sido muy útil para estudiar los efectos, sobre la liofilidad de diversas superficies, de cambios de presión, temperatura del sistema y los efectos asociados a los cambios en la composición de la fase acuosa. La simplicidad del sistema minimiza las variables a controlar y facilita el desarrollo de modelos numéricos que además de reproducir los resultados experimentales, permiten explorar virtualmente el comportamiento del sistema en escenarios difícilmente abordables por la vía experimental. También, el ángulo de contacto es un reflejo de la energía libre superficial de la fase sólida, pudiéndose distinguir superficies de baja energía (*i.e.* superficies de sólidos con energía libre específica menor a 100 ergs/cm^2) y de alta energía (*i.e.* superficies que son mojables por líquidos de alta tensión superficial).

Cuando una gota de agua entra en contacto con una superficie sólida sumergida en aceite, la interfase agua/aceite intercepta a la superficie sólida (*c.f.* Figura 6) con un ángulo de contacto θ , medido a través de la fase acuosa, entre la superficie sólida y la recta tangente a la interfase agua/aceite en la línea de contacto.

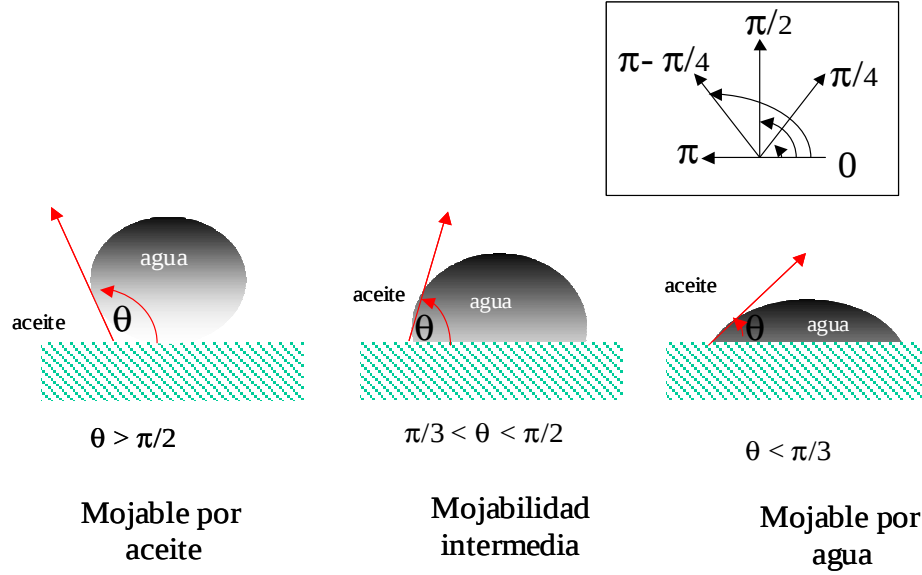


Figura 6. Definición de ángulo de contacto en un sistema ideal sólido/líquido/líquido. Si $\theta < \pi/3$ rad, se dice que la superficie es de afinidad preferencial hacia el agua, mientras que para valores de $\theta > \pi/2$ rad, la superficie es de mojabilidad por aceite. Finalmente para valores $\pi/3 < \theta < \pi/2$ rad, se dice que la superficie presenta una mojabilidad neutral y no tiene preferencia significativa por ningún líquido. ^[21]

Asociada a cada interfase existe una tensión interfacial que se relaciona con el ángulo de contacto a través de la ecuación de Young, en la siguiente manera:

$$\gamma_{ag/ac} \cos \theta = \gamma_{s/ac} - \gamma_{s/ag} \quad (3)$$

donde, $\gamma_{s/ag}$, $\gamma_{s/ac}$, $\gamma_{ag/ac}$ son respectivamente las tensiones asociadas a las interfaces sólido/agua, sólido/aceite y agua/aceite (c.f. Figura 7). Aunque esta ecuación fue originalmente aplicada en la situación en la que una gota de agua es colocada en una superficie sólida rodeada de gas, también puede ser aplicada cuando se coloca una gota de agua en la superficie sólida y se rodea de n-Dodecano (n-C₁₂), siendo la densidad del agua mayor que la del otro fluido.

De esta manera la ecuación de Young para el sistema vidrio/agua/n-C₁₂ es:

$$\gamma_{\text{agua/n-C}_{12}} \cos \theta = \gamma_{\text{vidrio/agua}} - \gamma_{\text{vidrio/n-C}_{12}} \quad (4)$$

Donde $\gamma_{\text{agua/n-C}_{12}}$ es la tensión interfacial agua/C₁₂, θ es el ángulo de contacto en el punto triple (punto en el que convergen las tres fases), $\gamma_{\text{vidrio/agua}}$ es la tensión interfacial sólido/agua y $\gamma_{\text{vidrio/n-C}_{12}}$ es la tensión interfacial sólido aceite (n-C₁₂). Estos términos se ilustran en la figura 7. Solamente dos de los cuatro términos pueden ser medidos directamente: $\gamma_{\text{agua/n-C}_{12}}$ y θ . Por esta razón, la evaluación de estos parámetros se utiliza para estimar las tensiones interfaciales sólido/líquido y discernir el comportamiento de las interacciones sólido/agua/C₁₂ cuando se adiciona un agente surfactante o una sal en la fase acuosa.

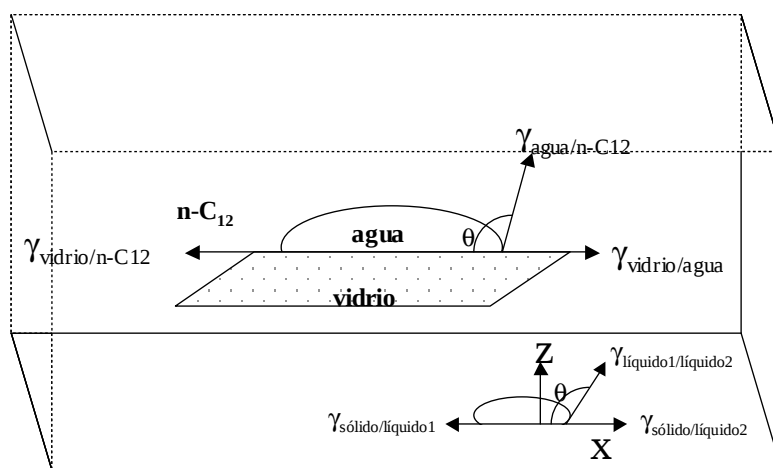


Figura 7. Balance de las tensiones interfaciales en la línea de contacto. La tensión interfacial sólido/aceite tiende a esparcir la gota. La tensión interfacial sólido/agua y el componente horizontal de la tensión agua/aceite actúan en direcciones opuestas. En el equilibrio la fuerza resultante debe ser cero.

1.5.1 TENSIONES INTERFACIALES^[22-29]

La *tensión interfacial* caracteriza la energía libre por unidad de área requerida para la formación de una interfase entre dos fases a presión, temperatura y composición química constantes. Este valor termodinámico, domina la fuerza de adhesión entre dos superficies, estabilidad de emulsiones, movilidad de un líquido a través de un orificio, mojabilidad, miscibilidad, el ángulo de contacto entre dos fases que contactan a una tercera y la dinámica de separación de fases después del mezclado en un proceso de separación.

Cuando dos fases entran en contacto, se encuentran separadas por una película fina denominada interfase o fase superficial, cuyas propiedades son muy diferentes a las de las fases; sin embargo, desde un punto de vista mecánico, el sistema se comporta como si consistiera de dos fases homogéneas separadas por una membrana uniforme de espesor infinitesimal. La tensión interfacial puede considerarse como la suma de dos componentes: la contribución por parte de las fuerzas de dispersión (γ_d) y la contribución de las fuerzas especiales (γ_s): $\gamma = \gamma_s + \gamma_d$.

(A). TENSION INTERFACIAL, ENERGÍA LIBRE INTERFACIAL Y ESTRÉS INTERFACIAL^[25]

Existe una controversia alrededor de la ecuación de Young (ecuación 3), la cual se centra en establecer qué términos son los que se aplican, esto es, si son tensiones interfaciales, energía libre interfacial o estrés interfacial. Parte de este problema reside en la nomenclatura. La palabra “tensión” es usada para ambos: para el estrés interfacial y para la energía libre interfacial específica. La tensión interfacial γ_i y la energía libre interfacial específica f , se relacionan de la siguiente manera:

$$f = \gamma_i + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (5)$$

Donde Γ_i es el exceso superficial por unidad de área del componente i y μ_i es el potencial químico del componente i . Para un sistema de un solo componente la superficie de Gibbs puede dividirse para que $\Gamma = 0$. Para este caso $\gamma = f$. Cuando se da el caso de $\gamma \neq f$ solo γ ,

pueden ser usadas en la ecuación de Young. Termodinámicamente, la tensión interfacial es el trabajo reversible requerido para crear una unidad de interfase, a T , P y μ constantes. Si la fase es líquida, el proceso puede ser de estiramiento de la interfase. La fuerza por unidad de longitud requerida para estirar una interfase líquida es igual a la tensión interfacial, pero esto no aplica en sólidos en donde hay una notable diferencia entre el estrés interfacial σ , y la tensión interfacial.

La tensión interfacial de un sólido es el trabajo reversible requerido para formar a T , P y n_j constantes, una unidad de nueva interfase. El estrés interfacial, mide el exceso de fuerza requerido para estirar un sólido cuando una superficie esta presente. Dado que este exceso es dependiente de la dirección, el estrés interfacial general es un tensor de la forma:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Donde σ_{xx} es el componente de la fuerza interfacial actuando en la dirección x a través de una unidad de longitud normal al eje x , σ_{xy} es el componente de fuerza actuando en la dirección del eje y , a través de una unidad de longitud normal al eje x , etc. Los correspondientes estiramientos reversibles son ϵ_{xx} etc. Se ha demostrado que la relación entre la tensión interfacial y los componentes de estrés es del tipo:

$$\sigma_{xx} = \gamma_i + \frac{d\gamma_i}{d\epsilon_{xx}} \quad (7)$$

Para interfaces líquidas todas las derivadas $d\gamma/d\epsilon_{xx} = 0$, y el estrés interfacial es igual a la tensión interfacial. En suma:

1. Debe de utilizarse la tensión interfacial en la ecuación de Young en todos los casos.
2. En general, γ_i es un escalar, σ es un tensor. En equilibrio γ es positivo, mientras que σ puede ser negativo.
3. Para un solo componente líquido, $\gamma = \sigma = f$.

1.5.1.1 TERMODINÁMICA DE LA REGIÓN INTERFACIAL

Para un sistema constituido por dos fases, existe una región que separa las fases denominada región interfacial. Esta región se encuentra ligada a dos superficies S^*_I y S^*_{II} las cuales son paralelas a la interfase S^* pero están localizadas en el seno de sus fases volumétricas correspondientes. El símbolo $*$ se debe a que sus valores dependen de la localización de la superficie.

La energía libre total F , de un sistema constituido por dos fases y una interfase es:

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^s \quad (8)$$

Donde α y β son las fases y s es la interfase. Las energías libres superficiales de cada fase pueden calcularse asumiendo que permanecen homogéneas en una geometría hipotética de la superficie. Si ocurre un pequeño cambio reversible en el sistema, el cambio en la energía libre dF puede expresarse como:

$$dF = dF^\alpha + dF^\beta + dF^s \quad (9)$$

Para las fases volumétricas homogéneas, los cambios en la energía libre están dados por:

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP^\alpha + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots \quad (10)$$

$$dF^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP^\beta + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots \quad (11)$$

Donde S , T , P , y V son las notaciones convencionales de la entropía, temperatura, presión y volumen respectivamente, n es el número de moles del componente y μ es su potencial químico. Los subíndices 1,2,... se refieren a los componentes. El cambio en la energía libre superficial debe incluir un término para el trabajo requerido para incrementar el área de la interfase por una cantidad infinitesimal dA a T , P , n_i constantes. Este trabajo de expansión interfacial se realiza en contra de una tensión, referida como tensión interfacial γ_i . Este

trabajo reversible es igual a $\gamma_i dA$. Dado que la contribución del volumen es despreciable, la cantidad VdP puede omitirse, entonces:

$$dF^s = -S^s dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (12)$$

Sumando $dF^\alpha + dF^\beta$ y dF^s se obtiene la energía libre total del cambio del sistema:

$$dF = -s dT + V^\alpha dP^\alpha + V^\beta dP^\beta + \gamma dA + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^s dn_i^s \quad (13)$$

Donde $S = S^\alpha + S^\beta + S^s$ es la entropía total del sistema. A temperatura, presión y composición constante:

$$dF = \gamma dA \quad (14)$$

ó

$$\gamma = \left[\frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T,P,n} = F_s \quad (15)$$

1.5.1.2 TRABAJO DE COHESIÓN Y ADHESION^[27]

Dupré en 1869^[27] formuló una relación en la cual definió al trabajo de adhesión $W_{o/w}$ entre un aceite y agua en los siguientes términos:

$$W_{ag/ac} = \gamma_{ac/ai} + \gamma_{ag/ai} - \gamma_{ag/ac} \quad (16)$$

donde los subíndices ac , ai y ag se refieren al aceite, aire y agua respectivamente. Esto puede ilustrarse físicamente de la siguiente manera. Supongamos que el agua y el aceite están juntos en una columna de sección transversal de 1 cm^2 , (c.f. en la Figura 8) con una tensión interfacial agua/aceite definida. Las fases son separadas permitiendo que entre aire a la columna, ahora la energía del sistema interfacial es $\gamma_{ac/ai} + \gamma_{ag/ai}$.

El trabajo requerido para efectuar la separación de los líquidos es el trabajo de adhesión y esta definido por $W_{ac/ag}$ de la ecuación 16.

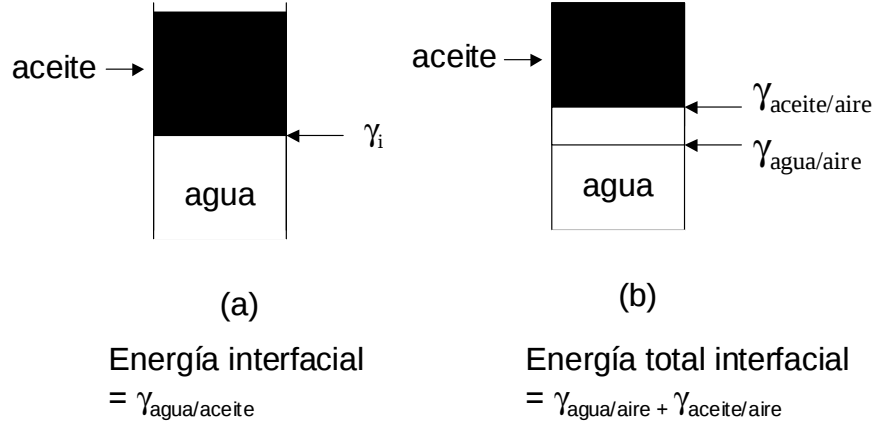


Figura 8. Interpretación física de la ecuación 16 en relación al trabajo de cohesión y adhesión.^[27]

Para un único líquido el mismo razonamiento da:

$$W_{ac} = 2\gamma_{ac/ai} \quad (17)$$

i.e. el trabajo de cohesión de un líquido es dos veces su tensión interfacial con el aire.

Si en un sistema líquido/líquido inmiscible, las moléculas de un líquido atraen fuertemente a las moléculas del otro más de lo que son atraídas por si mismas, entonces las fases tienen un comportamiento miscible dado que la energía libre decrece en el mezclado. Esto también puede verse en términos de cohesión y adhesión si $W_{ac/ag} > W_{ac}$ y si $W_{ac/ag} > W_{ag}$, entonces:

$$W_{ac/ag} \geq \frac{W_{ac}}{2} + \frac{W_{ag}}{2} \quad (18)$$

y por lo tanto, una consecuencia de la miscibilidad completa, es $\gamma_{ag/ac} < 0$. Esto significa que bajo estas condiciones no son estables las fases ya que las moléculas de los dos líquidos tienden a mezclarse completamente. Estas observaciones son válidas solamente

para sistemas bifásicos. La presencia de un tercer componente que se difunde como una película en la interfase entre los dos líquidos inmiscibles, algunas veces puede (momentáneamente) hacer γ_i cero o negativa permitiendo la emulsificación.

1.5.1.3 CORRELACIÓN ENTRE LA TENSIÓN INTERFACIAL Y LA MISCIBILIDAD DE LAS FASES

El comportamiento de las fases en un sistema agua/aceite puede ser caracterizado por medio de la solubilidad entre las fases o por medio de la tensión interfacial. En los casos en los que la determinación de la solubilidad es experimentalmente difícil, resulta más conveniente evaluar la tensión interfacial del sistema, ya que por lo expuesto en la sección anterior, es posible estimar la miscibilidad del sistema con datos de γ_i . Otra ventaja que representa la medición de γ_i es la viabilidad de evaluar el efecto de la composición química de la fase acuosa en el proceso de solubilización.

Las correlaciones existentes entre la solubilidad S , y la γ_i son empíricas. Usando la relación de Donahue-Bartell,^[14] γ_i puede ser expresada en términos de solubilidad de las fases como:

$$\gamma_i = b - c * \ln[S_{ac(ag)} + S_{ag(ac)}] \quad (19)$$

Donde b y c son constantes empíricas, $S_{ac(ag)}$ es la solubilidad molar del aceite en el agua y $S_{ag(ac)}$ es la solubilidad molar del agua en el aceite.

La figura 9, ilustra la relación experimental que se obtiene entre la solubilidad y tensión interfacial de un sistema agua/aceite.

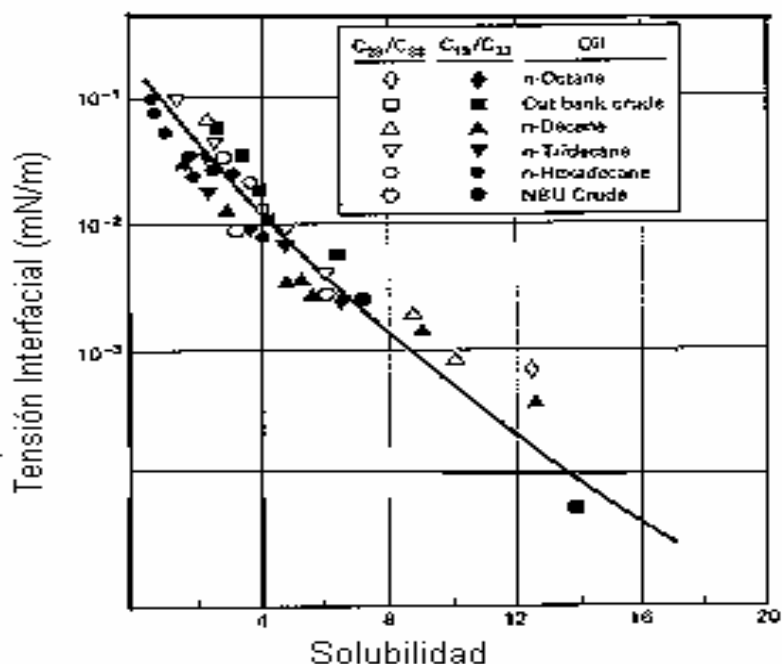


Figura 9. Correlación existente entre los valores experimentales de la tensión interfacial y la solubilización entre las fases líquidas^[30]. Observar que un aumento en las unidades de solubilidad es más sensitivo en la tensión interfacial (del orden de 10^{-2} mN/m) .

1.5.1.4 INTERPRETACIÓN TERMODINÁMICA DE DATOS DE TENSIÓN INTERFACIAL LÍQUIDO/LÍQUIDO

Cuando se aplica cualquiera de las técnicas tensiométricas en la determinación de la tensión interfacial agua/aceite con un surfactante disuelto en la fase acuosa, uno de los principales problemas que se presentan es el establecimiento del equilibrio en el sistema, ya que para algunos surfactantes, este equilibrio se logra a tiempos muy largos (> 500 min). Cuando es necesario considerar la cinética de la adsorción del surfactante, existen procedimientos adecuados y equipos especiales (e.g. presión máxima de burbuja y el método de la gota giratoria)^[31-34]. En nuestro caso en particular no es necesario considerar la dinámica de la adsorción, ya que con los surfactantes usados el equilibrio es alcanzado en 3.2 h. Por esta razón, en esta sección la cinética de adsorción del surfactante es ignorada,

solo se presentan algunos modelos teóricos existentes para el análisis de datos de γ_i en equilibrio.

(A). ANÁLISIS DE DATOS DE γ_i EN TÉRMINOS DE LA ECUACIÓN DE GIBBS

Para analizar el efecto de la adsorción de un agente surfactante y/o de la fuerza iónica de la fase acuosa en un sistema agua/aceite, se procede al análisis termodinámico de la isoterma de adsorción de Gibbs.^[35-36] Para un agente surfactante de tipo aniónico (*i.e.* DSS) en solución acuosa sin adición de sal, la cantidad de adsorción $\Gamma_{(0)}$, esta dada por la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\Gamma_{(0)} = -\frac{1}{2RT} \left[\frac{d\gamma}{d(Lnm_{DSS})} \right]_{P,T} \quad (20)$$

Donde RT es el producto de la constante universal de los gases ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) por la temperatura absoluta en K, m_{DSS} es la concentración del surfactante en mol/l, Γ es el exceso superficial y γ es la tensión interfacial del sistema. Cuando al surfactante en solución acuosa le es adicionada una sal (*i.e.* NaCl), a muy altas concentraciones, la cantidad de adsorción $\Gamma_{(H)}$, esta dada por la siguiente ecuación:

$$\Gamma_{(H)} = -\frac{1}{RT} \left[\frac{d\gamma}{d(Lnm_{DSS})} \right]_{P,T} \quad (21)$$

Sin embargo en nuestro caso, la concentración de sal adicionada es en bajas concentraciones por lo que no es conveniente aplicar la ecuación 21 al sistema de estudio.

La concentración total de ambos electrolitos, m_{tot} , es la suma de las respectivas sumas de aniones y cationes: $m_{tot} = m_{DSS} + m_{NaCl} = m_{Na^+} + m_{DS^-} + m_{Cl^-}$. La cantidad de adsorción total del sistema (DSS+NaCl), Γ_{tot} a concentraciones fijas del DSS, esta dada por la siguiente ecuación:

$$\Gamma_{tot} = -\frac{1}{2RT} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial Lm_{tot}} \right]_{T,P,m_{SDS}} \quad (22)$$

La ecuación 22 implica que si los datos de tensión interfacial son leídos en el intervalo inferior de la cmc a diferentes concentraciones del surfactante en función de la concentración de sal adicionada, y si los valores son graficados contra las concentraciones totales de ambos electrolitos, puede ser estimado el exceso superficial de ambos reactivos. Dado que Γ_{tot} es determinado a diferentes concentraciones fijas del agente surfactante, esto permite evaluar directamente el efecto de la adición de sal en Γ o en γ_i . Por el otro lado, la ecuación 20 es aplicable para la estimación de Γ_{DSS} a una concentración dada de sal y se estima que con las pendientes de las curvas de adsorción ajustadas a una línea recta antes de la cmc, se puede obtener por si mismas el exceso superficial del surfactante. Por otra parte el área ocupada por molécula de surfactante adsorbida se puede calcular a partir de la relación:

$$A = \frac{1}{\Gamma_{SDS} * L} \quad (23)$$

Donde L es la constante de Avogadro. Un cambio drástico en A puede deberse principalmente a la disminución del DSS en el seno de la concentración.

Este modelo es uno de los más usados ya que todas las variables que intervienen en las ecuaciones son mensurables. A pesar de que ofrece datos de excesos superficiales, no predice la distribución de los mismos en la interfase.

Por otra parte, en estudios de la tensión interfacial mínima en sistemas agua+ surfactante/aceite, Aveyard et al.^[37-41] desarrollaron un modelo para la interpretación termodinámica del comportamiento de la tensión interfacial crítica en función de la cantidad sal adicionada al sistema:

$$-\frac{d\gamma_c}{dm_s} = 2.303RT_D \left[\left(\frac{\partial \log f_D}{\partial m_s} \right)_D + \frac{d \log cmc}{dm_s} \right] + \frac{2RT_S}{m_s} \left[1 + \left(\frac{\partial Lnf_{\pm}}{\partial Lnm_s} \right)_D \right] \quad (24)$$

Donde γ_c es la tensión interfacial crítica, (i.e. tensión interfacial del sistema antes de la cmc), Γ_D es el exceso superficial del surfactante, Γ_S exceso superficial de la sal, m_D y m_S , son las concentraciones molares del surfactante y la sal respectivamente y f_D , $f_{\pm}$ son los coeficientes de actividad molar del surfactante y de la sal respectivamente.

(B). MODELOS QUE INVOLUCRAN LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA Y EL POTENCIAL INTERFACIAL EN LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE GIBBS

En la literatura existen modelos de adsorción de surfactantes en sistemas líquido/vapor, ^[42-44] que interpretan y predicen el comportamiento de la tensión, del exceso superficial y de la distribución de los iones en la interfase a través de la teoría de la doble capa eléctrica de Gouy-Chapman. Sin embargo estos modelos asumen muchas hipótesis sobre el comportamiento de la densidad de carga superficial. Para acceder a ellos, es necesario contar con una extensa cantidad de propiedades del sistema (constantes de actividad iónica, potenciales superficiales, potenciales eléctricos etc.) y varias de las propiedades no son medibles.

Por otra parte, los estudios sistemáticos que evalúan experimentalmente las tensiones interfaciales en sistemas líquido/líquido que utilizan estos modelos, ^[45] parten de datos obtenidos a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs y posteriormente realizan estimaciones de la distribución de los iones adsorbidos.

En breve, los modelos analíticos existentes no son capaces de explicar los resultados experimentales de γ_i , resulta pues necesario el desarrollo crítico de modelos numéricos y la exploración virtual del comportamiento bajo estudio.

1.5.2 ANGULO DE CONTACTO SÓLIDO/LÍQUIDO/LÍQUIDO

Experimentalmente, el fenómeno del ángulo de contacto es complicado y multifacético, ya que la ecuación de Young implica un único ángulo de contacto, sin embargo una gota de un líquido en una superficie sólida generalmente no sigue el comportamiento establecido por esta ecuación. En un sistema real en lugar de un único ángulo de contacto, se obtiene un intervalo y la razón de esta discrepancia entre la teoría y la práctica es debida a la naturaleza no ideal de la superficie sólida^[46]. De los estudios realizados en sistemas sólido/líquido/gas, se sabe que el ángulo de contacto de avance θ_a es mayor que el ángulo de contacto de retroceso θ_r . La diferencia entre ambos es lo que se conoce como histéresis del ángulo de contacto o ángulo de contacto de histéresis θ_{hist} y debido a la existencia de esta histéresis la interpretación del ángulo de contacto en términos de la ecuación de Young, es debatible.^[47]

A pesar de que existen diversas investigaciones en θ_{hist} aún no se conocen con exactitud las causas y orígenes, sin embargo, la rugosidad y heterogeneidad de la superficie sólida juegan un papel importante y la concepción del concepto de estados *meta estables de equilibrio* (i.e. en un sistema ideal solamente un ángulo de contacto puede ser determinado en acuerdo a la ecuación de Young; este θ aparente, representa el estado estable de equilibrio donde la energía libre del sistema es un mínimo local. Sin embargo también existen estos estados en superficies heterogéneas y rugosas; de modo que puede ser observado más de un ángulo de contacto mecánicamente estable.) se ha utilizado en algunos casos, para interpretar esta histéresis.^[47] En casos en los cuales se minimiza la heterogeneidad y la rugosidad de la superficie sólida, θ_{hist} se ha interpretado en términos de las propiedades del líquido que naturalmente moja a la superficie sólida. En estos términos los hallazgos indican que θ_{hist} disminuye cuando se incrementa el volumen molecular del líquido empleado.^[48]

En otros estudios se ha demostrado que a bajas velocidades los ángulo de contacto de avance son independientes de las velocidades de avance^[47] (< a 1 mm/min). En otros términos, los ángulos de contacto de avance a bajas velocidades de crecimiento de la gota son idénticos a los ángulos estáticos. Sin embargo existen ventajas de medir el ángulo dinámico (*i.e.* la gota inicial que es colocada en la superficie puede no estar propiamente en avance, debido a la manipulación o evaporación. Por el contrario incrementando el volumen de la gota, se asegura que se esta midiendo el ángulo de avance.

1.5.2.1 ADSORCIÓN A PARTIR DE LA SOLUCIÓN^[25, 50]

La variación del ángulo de contacto, *i.e.* cambio en la hidrofilidad de la superficie sólida, debido a la adsorción de un agente surfactante, puede ser descrita por la ecuación de Young (ecuación 3). Derivando la ecuación 4 con respecto al logaritmo de la concentración del surfactante ($\ln m_{DSS}$):

$$\frac{d(\gamma_{agua/n-C_{12}} \cos \theta)}{d(\ln m_{SDS})} = \frac{d(\gamma_{vidrio/n-C_{12}} - \gamma_{vidrio/agua})}{d(\ln m_{SDS})} \quad (25)$$

Por otro lado, de la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma general:

$$-d\gamma_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (26)$$

Donde $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(f_i C_i)$. Aplicando la ecuación 26 a las tres interfases de la ecuación 25 y asumiendo que $f = 1$:

$$d\gamma_{agua/n-C_{12}} = -RT \Gamma_{agua/n-C_{12}} \ln m_{SDS} \quad (27)$$

$$d\gamma_{vidrio/n-C_{12}} = -RT \Gamma_{vidrio/n-C_{12}} \ln m_{SDS} \quad (28)$$

$$d\gamma_{vidrio/agua} = -RT \Gamma_{vidrio/agua} \ln m_{SDS} \quad (29)$$

Escribiendo la ecuación 25 de la forma:

$$\frac{d\gamma_{agua/n-C_{12}}}{d(Lnm_{DSS})} \cos\theta + \frac{\gamma_{agua/n-C_{12}}}{d(Lnm_{DSS})} \frac{d \cos\theta}{d(Lnm_{DSS})} = \frac{d\gamma_{vidrio/n-C_{12}}}{d(Lnm_{DSS})} - \frac{d\gamma_{vidrio/agua}}{d(Lnm_{DSS})} \quad (30)$$

y sustituyendo las expresiones de las ecuaciones 30 por las ecuaciones 27-29:

$$\Gamma_{vidrio/n-C_{12}} - \Gamma_{vidrio/agua} = \Gamma_{agua/n-C_{12}} \cos\theta - \frac{\gamma_{agua/n-C_{12}} \cos\theta}{RT * d(Lnm_{DSS})} \quad (31)$$

Esta ecuación, derivada para el sistema vidrio/agua/n-C₁₂ y el DSS como agente surfactante, proporciona información de la diferencia de cantidades adsorbidas en la superficie del vidrio (parámetros no medibles experimentalmente) y como consecuencia de las tensiones interfaciales $\gamma_{vidrio/agua}$ y $\gamma_{vidrio/n-C_{12}}$.

1.5.2.2 COMPORTAMIENTO DE θ EN SISTEMAS IDEALES

En la bibliografía se encuentran reportadas mediciones del ángulo de contacto en sistemas vidrio/agua/hidrocarburo en función de la composición química de la fase acuosa. De estos estudios sobresalen los casos en los cuales adicionan un agente surfactante (*i.e.* DSS) a la fase acuosa y modifican gradualmente el pH con el objeto de observar el cambio en el ángulo de contacto en función de ambas variables y correlacionan este cambio con la cantidad del agente surfactante adsorbida. Los resultados experimentales obtenidos muestran la presencia de un valor máximo del ángulo de contacto a pH entre 7 y 8 seguido de un decaimiento a valores mayores de pH. Con respecto a la concentración de DSS, el punto máximo de θ se registra a concentraciones menores a la cmc. Estos ensayos fueron desarrollados para fundamentar la habilidad del agente surfactante para desplazar el hidrocarburo de la superficie sólida.^[49]

Por otra parte, en mediciones del ángulo de contacto en sistemas vidrio/ CCl_4 /agua, incrementando la fuerza iónica molar I_m , (i.e. la concentración de NaClO_4), de la fase acuosa, la tendencia observada es una disminución gradual de θ pasando por un aparente mínimo a $I_m \approx 0.1 \text{ mol/l}$, seguido de un incremento a valores mayores de I_m .^[14]

Por otra parte, referente a las técnicas experimentales de evaluación de θ , se localizó en la bibliografía un método basado en el análisis del contorno de la gota^[46-48] similar con el que se cuenta en el equipo Kruss G10 DSA. En estos trabajos se desarrollaron evaluaciones de ciclos de θ_a y θ_r a bajas velocidades y en los cuales concluyen que cuando θ_a es independiente del incremento del volumen de la gota en un intervalo de tiempo y promediando estos valores de θ_a constantes, es posible obtener θ_a promedio, el cual se puede considerar como el θ en equilibrio.

1.6 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL Y DEL ÁNGULO DE CONTACTO

1.6.1 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE γ ^[24-28]

En principio todos los métodos para medir γ son aplicables a γ_i , en la práctica se prefieren los métodos que son independientes del ángulo de contacto, debido a que en sistemas sólido/líquido/líquido, es difícil sostener la hipótesis de que $\cos \theta = 0$.^[28] Por otra parte, dado que la viscosidad de los líquidos es mayor que la de los gases, son menos adecuados los métodos en los que los dos líquidos están en movimiento durante la medición. En general, la incertidumbre de los datos publicados para γ_i es mayor que para γ .

Antes de aplicar cualquier técnica de evaluación de γ , es necesaria una rigurosa limpieza de todos los materiales a utilizar, así como asegurarse de la pureza de las fases. Existen numerosos métodos para la evaluación de la tensión interfacial, en la tabla 3 se listan algunos de ellos así como las ecuaciones sobre las que se basan.

Tabla 3. Principales métodos para la medición de la tensión interfacial. Una descripción detallada de cada método puede consultarse en las referencias [24-28].

Método	Variables	Ecuación
Evaluación en equilibrio		
Elevación capilar	$\Delta\rho$ = Diferencial de densidad líquido/líquido. r = radio del capilar h = altura del líquido. γ = tensión interfacial	$\Delta\rho(gh) = \frac{2\gamma}{r}$
Presión máxima de burbuja	ΔP = presión máxima r = radio del capilar h = altura del líquido. γ = tensión interfacial	$\Delta P_{\max} = \Delta\rho(gh) = \frac{2\gamma}{r}$
Peso de la gota	W = masa de la gota $\pi = 3.1416$ r = radio de la gota f = factor de corrección γ = tensión interfacial	$W = 2\pi r \gamma f$
Método del anillo de du Nouy	W_{tot} = masa total W_{anillo} = masa del anillo R = radio del anillo γ = tensión interfacial	$W_{\text{total}} = W_{\text{anillo}} + 4\pi R \gamma$
Método del plato de Wilhelmy	W_{tot} = masa total W_{plato} = peso del plato p = perímetro de la placa γ = tensión interfacial	$W_{\text{total}} = W_{\text{plato}} + \gamma p$
Métodos basados en la forma estática de gotas o burbujas		
Gota colgante	$\Delta\rho$ = diferencia de densidades g = constante gravitatoria d_e = diámetro ecuatorial H = cantidad dependiente de la forma de la gota	$\gamma = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{H}$ $H = -\beta \left[\frac{d_e}{b} \right]^2$
Método de la gota o burbuja “sessile drop”	$\Delta\rho$ = diferencia de densidades h = distancia desde el ápice de la gota hasta el plano ecuatorial	$\gamma = \frac{\Delta\rho(gh^2)}{2}$
Interfaces deformadas	$\omega^2 \Delta\rho r$ = fuerza centrífuga en un elemento de volumen r = distancia del eje de revolución	$\gamma = \frac{\omega^2 \Delta\rho r_0^3}{4}$

Continuación: tabla 3

Métodos Dinámicos		
Métodos de flujo	ρ = densidad del líquido v = velocidad de flujo λ = longitud de onda r = suma de diámetros medios b = diferencia de diámetros medios.	$\gamma_a = \frac{4\rho v^2 \left(1 + \frac{37b^2}{24r^2}\right)}{6r\lambda^2 \left(1 + \frac{5\pi^2 r^2}{3\lambda^2}\right)}$
Métodos de ondas capilares	v = velocidad de propagación λ = longitud de onda τ = periodo de la onda ρ = densidad del líquido $\pi = 3.1416$	$\gamma = \frac{\lambda^3 \rho}{2\pi \tau^2} - \frac{g \lambda^2 \rho}{4\pi}$

Los métodos utilizados por el tensiómetro K12 son el de Wilhelmy y el de du Nouy, ambos son ampliamente conocidos y en las referencias mencionadas en la tabla 3 se encuentran ampliamente detallados. Por su parte el equipo G10 (ambos equipos fueron utilizados para efectuar las mediciones relacionadas con este trabajo y se describen en la sección experimental) utiliza el método DSA el cual se basa en el análisis del contorno de la gota. Este es un método relativamente reciente ya que requiere herramientas de la adquisición y el tratamiento de imagen. A continuación se describe sucintamente el principio de este método.

1.6.1.1 MÉTODO DEL ANALISIS DEL CONTORNO DE LA GOTA (DSA) EN LA DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

Si una gota cuelga de la punta de una jeringa, entonces esta gota puede tener un tamaño y un perfil característico de los cuales puede determinarse su tensión interfacial. Un requisito para esto es que la gota este en equilibrio hidrodinámico. De esta manera la fuerza gravitatoria se equilibra con la presión capilar la cual resulta de la curvatura del contorno de la gota en un punto dado.

La presión capilar se obtiene del radio de curvatura a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta p = \gamma_i \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (32)$$

Donde Δp es la diferencia de presiones en el interior y exterior de la gota, r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura de la interfase y γ_i es la tensión interfacial.

Para una gota que tiene simetría rotacional in la dirección z, es necesaria una descripción geométrica analítica del principal radio de curvatura. La tangente en la intercepción del eje z con la punta de la gota forma el eje x. El perfil de la gota esta dado por pares de valores (x, z) en el plano xz tal como se muestra en la figura 10. Entonces, en equilibrio hidrodinámico:

$$\Delta p_{\text{punta}} - \Delta p_p = z \Delta \rho g \quad (33)$$

Donde Δp_{punta} es la diferencia de presión en la punta de la gota, Δp_p es la diferencia de presión en el punto p (x, z), $\Delta \rho$ diferencia de densidad entre la gota y el líquido que lo rodea y g es la constante gravitacional.

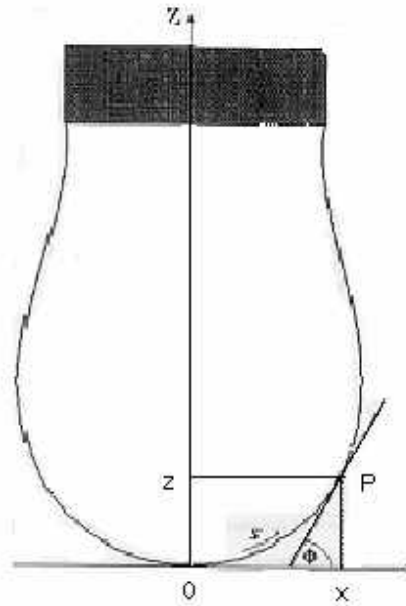


Figura 10. Geometría de una gota colgante.

Con las principales curvaturas k (i.e. recíprocas a los principales radios de curvatura) y con la ecuación (32), se obtiene:

$$\Delta p_{punta} = \gamma (k_{punta,1} + k_{punta,2}) \quad (34)$$

$$\Delta p_p = \gamma (k_{p,1} + k_{p,2}) \quad (35)$$

donde $k_{punta, 1, (2)}$ son las principales curvaturas en la punta, y $k_{p, 1, (2)}$ son las principales curvaturas en el punto p . Las principales curvaturas de la punta son iguales en todas las direcciones debido a la simetría radial de la gota. Las expresiones analíticas para las curvaturas principales de una sección normal al punto p (x, z) son:

$$k_{p,1} = \frac{d\Phi}{ds} = \left[\frac{d^2 z}{dx^2} \right] \left[1 + \left[\frac{dz}{dx} \right]^2 \right]^{-\frac{3}{2}} \quad (36)$$

$$k_{p,2} = \frac{\text{sen}\Phi}{x} = \left[\left(\frac{dz}{dx} \right) \right] \frac{1}{x} \left[1 + \left[\frac{dz}{dx} \right]^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (37)$$

De las ecuaciones 33 y 37 se obtiene:

$$\frac{d\Phi}{ds} = 2k_{punta} - \frac{z\Delta\rho g}{\gamma} - \frac{\text{sen}\Phi}{x} \quad (38)$$

Donde s es la longitud del arco del perfil de la gota, Φ es el ángulo entre la tangente en el punto p (x, z) y el eje x . (de acuerdo a la figura 10). Esta ecuación describe el perfil de una gota en equilibrio hidromecánico. Para resolver esta ecuación es conveniente convertirla a una forma adimensional, por lo que se usan las siguientes definiciones:

$$X = \frac{x}{a}; Z = \frac{z}{a}; S = \frac{s}{a}; B = \frac{1}{ak_{punta}}; \text{ con } a = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$$

En donde B es un parámetro adimensional de la gota colgante y a es una constante capilar. Con estas definiciones la ecuación 38 puede ser expresada como:

$$\frac{d\Phi}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\text{seno}\Phi}{X}; \frac{dX}{dS} = \cos\text{eno}\Phi; \frac{dZ}{dS} = \text{seno}\Phi \quad (39)$$

En la punta aplican las condiciones de frontera $X=Z=S=\Phi=0$, de modo que:

$$\frac{\text{seno}\Phi}{X} = \frac{1}{B} \quad (40)$$

En esta ecuación B es el único parámetro que determina el perfil de la gota y es conocido como el parámetro del contorno de la gota. De este modo γ_i puede ser calculada para una gota con diferencia de densidades conocida si en la medición puede determinarse el tamaño del radio de la gota a través de su perfil. La ecuación 39 con las condiciones de frontera aplicadas en la ecuación 40 son las ecuaciones básicas de la gota colgante. Variando el parámetro B, es posible calcular teóricamente el contorno de la gota por integración numérica. Si este perfil teórico corresponde exactamente el perfil medido, entonces es posible calcular la tensión interfacial; así que el paso crítico en la determinación de γ_i por este método, es la correcta obtención del contorno de la gota.

Existen varios métodos de comparación entre el perfil teórico y el calculado, el equipo Kruss G10, DSA utiliza un método robusto de comparación. Este método utiliza una serie de comparaciones de vectores del perfil de la gota con el cual puede hacer comparaciones individuales de una gota a otra. En este proceso, la función de error observada E, es función del parámetro de contorno B, de la constante capilar a, de la posición de la punta x_0, z_0 y del desplazamiento angular Φ de la gota en el plano de simetría. Esto es: $E = E(B, a, (x_0, z_0), \Phi)$. El desplazamiento angular de la gota del plano de simetría, se refiere a la gota colgando en un cierto ángulo. Para pequeños desplazamientos ($\pm 0.1^\circ$) la corrección no es problemática.

Una optimización adicional introducida en el método DSA reduce el error en la digitalización de la imagen. Esta se refiere a la situación exacta del punto cero (x_0, z_0). Debido a que la relación entre x y z no siempre es exactamente 1:1 el programa toma en cuenta la desviación con el parámetro AR (aspecto del radio) el cual también está contenido en la función de error E.

1.6.2 TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DEL ÁNGULO DE CONTACTO θ [24-28]

Existen numerosos métodos de medición del ángulo de contacto en sistemas sólido/líquido/gas, pero son escasos aquellos que pueden evaluar con reproducibilidad aceptable el ángulo en sistemas sólido/líquido/líquido. En general, la limitación en la exactitud de las mediciones de ángulo de contacto, no reside en la técnica de medición, sino en la reproducibilidad de las superficies en estudio. Los métodos de medición del ángulo de contacto pueden clasificarse en aquellos que requieren el valor de la tensión interfacial sólido/líquido y aquellos que no lo requieren. Algunos de los métodos más comunes en el estudio de sistemas trifásicos se presentan en la figura 11.

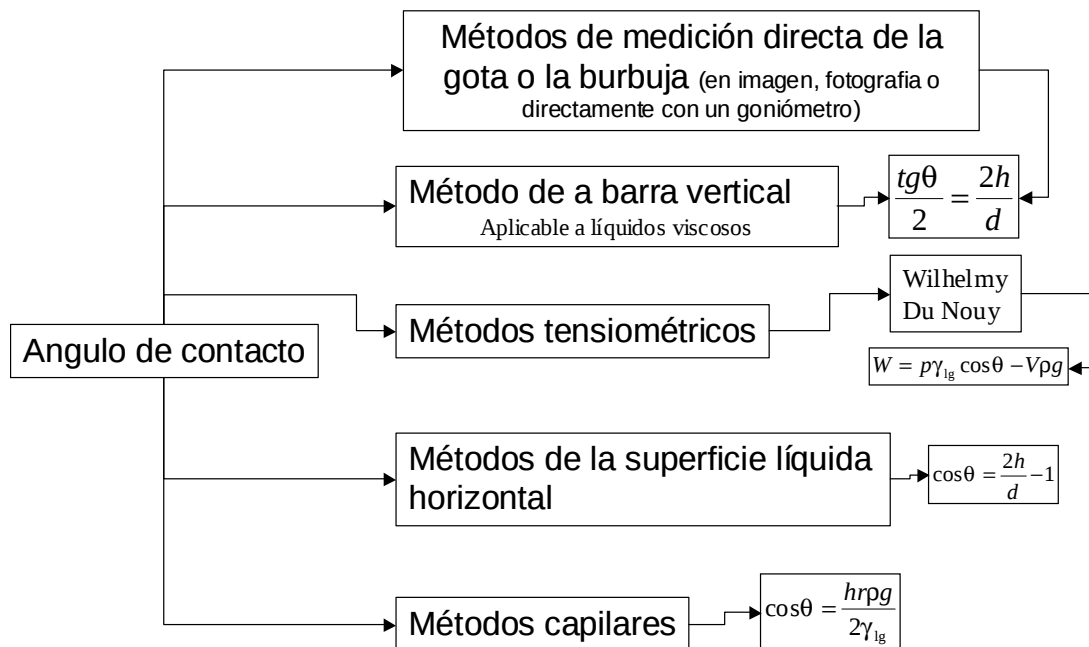


Figura 11. Métodos de medición del ángulo de contacto. Una descripción detallada de estos métodos puede consultarse en las referencias [25-27].

El goniómetro Kruss G10 DSA (equipo disponible en nuestro laboratorio), es aplicable el estudio de sistemas sólido/líquido/líquido, ya que además de contar con cinco métodos de evaluación de θ , el potente sistema de video del equipo lo hace particularmente conveniente para el estudio de θ_a y θ_r a bajas velocidades. A continuación se describen brevemente los métodos que utiliza este equipo.

- (a) *Método de la tangente 1.* El perfil completo de una gota asentada en una superficie sólida es ajustado a una ecuación general de sección cónica. La derivada de la ecuación en la línea base da la pendiente en el punto de contacto y a partir de esta tangente es determinado el ángulo de contacto.
- (b) *Método de la Tangente 2.* El perfil de una gota en la región de la línea base es ajustado a una función rotacional ($y = a + bx + cx^{0.5} + d/Lnx + e/x^2$). De los parámetros de ajuste, primero es determinada la pendiente en el punto de contacto de las tres fases en la línea base y después es utilizada para calcular el ángulo de contacto. Esta función ha sido utilizada en numerosas simulaciones teóricas.
- (c) *Método H/W (alto/ancho).* Este es un método estándar en el cual se asume que el ángulo de contacto de gotas pequeñas no es influenciado por el tamaño absoluto de la gota. A partir del radio máximo de altura y el ancho de la gota se obtiene el ángulo de contacto. Si la aguja es de diámetro conocido, puede determinarse el valor absoluto de la altura, el ancho y el volumen de la gota.
- (d) *Método de ajuste a la ecuación de Young-Laplace.* El contorno de la gota puede ser ajustado matemáticamente a la ecuación de Young-Laplace para superficies curvas. El ángulo de contacto es determinado como la pendiente del contorno en la línea de contacto. Adicionalmente, si se conoce el diámetro de la aguja y la densidad de las fases, puede calcularse con cierta exactitud la tensión interfacial del sistema para ángulos de contacto mayores a 30° .
- (e) *Método de ajuste a un círculo.* Este método es primordialmente preciso cuando ángulos de contacto pequeños ($< 30^\circ$). El perfil de la gota es adaptado matemáticamente a un segmento circular. En este modelo se evalúa todo el contorno de la gota y no únicamente en la línea de contacto.

CAPITULO 2

SECCIÓN EXPERIMENTAL

CAPITULO 2

SECCION EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

2.1.1 REACTIVOS

Agua desionizada. El agua utilizada en este estudio es agua destilada y posteriormente desionizada en un equipo Milli-Q “reagent water system”. Tratada por este medio, el agua tuvo una tensión superficial con el aire de 72.70 ± 0.07 mN/m en buena concordancia con los valores reportados en la literatura.^[51]

Cloruro de Sodio (NaCl). La sal utilizada para crear el gradiente de fuerza iónica fue el NaCl de J. T. Baker de 99.6 % de pureza. Se utilizó sin tratamiento previo de purificación.

Dodecil Sulfato de Sodio (DSS) $[C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+]$. Fue seleccionado por sus propiedades ampliamente conocidas como agente surfactante. Este reactivo es de J. T. Baker y tiene una pureza de 99.9%. Se utilizó sin tratamiento previo, sin embargo en pruebas de pureza por el método tensiométrico^[52] (*i.e.* la TSF de la solución acuosa debe mantenerse constante en el tiempo, una variación significativa da indicios de impureza del reactivo) se obtuvieron resultados favorables por el método del plato de Wilhelmy a 20°C (*c.f.* Figura 12a). En la figura 12b se presenta una curva típica de adsorción del DSS en solución acuosa a 20°C evaluada por el método del análisis del contorno de la gota, DSA.

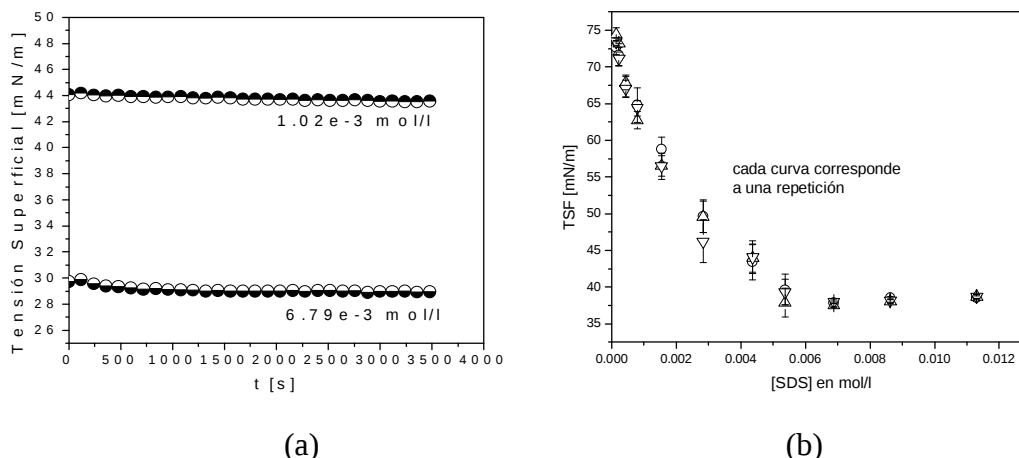


Figura 12. Resultados experimentales. (a) Evolución temporal de la tensión superficial del DSSac a dos diferentes concentraciones, evaluada con el tensiómetro Kruss K12 por el método de Wilhelmy a 20°C. El comportamiento lineal es un indicador de la pureza del reactivo. (b) Curva de adsorción típica del DSS en función de la concentración de la solución acuosa, evaluada con el goniómetro Kruss G10 por el método DSA a 20°C.

n-Dodecano (n-C₁₂). Este hidrocarburo se utilizó como fase orgánica de los sistemas de prueba por su inmiscibilidad con el agua, y porque tiene un momento dipolar de cero, lo cual lo convierte en un reactivo noble y de fácil acceso a las técnicas de simulación numérica. Algunas de sus propiedades fisicoquímicas son las siguientes: densidad $\rho[20^\circ\text{C}]=0.749$ g/l, intervalo de ebullición = 214-216°C, índice de refracción $n_D[20^\circ, \text{D}]=1.421$, viscosidad $\mu[20^\circ\text{C}]=1.35$ cP, tensión superficial $\gamma_s[20^\circ\text{C}]=25.4$ mN/m, tensión interfacial con el agua $\gamma_i[20^\circ\text{C}]=52.8$ mN/m.^[51]

En los inicios de las determinaciones de γ_i , el n-C₁₂ de 95% de pureza, fue de Mallinckrodt Baker y tuvo una γ_s de 26.10 ± 0.05 mN/m a 20°C evaluada con el método del plato de Wilhelmy (MP). De forma similar y con el mismo método, se evaluó su γ_i con el agua, sin embargo el comportamiento dinámico de γ_i , demuestra que este n-C₁₂ contiene impurezas con actividad superficial que se adsorben en la interfase con el agua (c.f. figura 13). Por este motivo se aplicaron algunos procedimientos de limpieza con tamiz molecular y alúmina cromatográfica, pero no se consiguió aumentar su pureza. Este inconveniente se resolvió utilizando una fase orgánica de mayor pureza e.g. n-C₁₂ al 99% de Aldrich Co.

Se evaluó la TIF con el agua con el método DSA y el valor de γ_i independiente del tiempo fue de 53.43 ± 0.38 mN/m a 20°C .

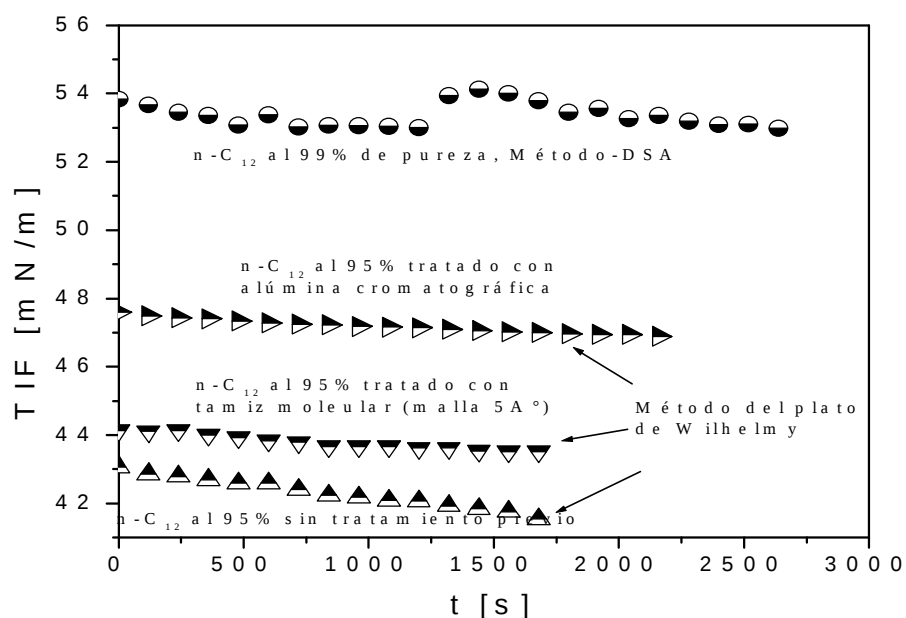


Figura 13. Resultados experimentales. Evolución temporal de la tensión interfacial agua/n-C₁₂. El n-C₁₂ al 95% de pureza contiene agentes surfactantes que se adsorben en la interfase con el agua lo que evidentemente disminuye la γ_i (evaluada con el método de Wilhelmy a 20°C) y los tratamientos aplicados para disminuir estos agentes fueron ineficaces. Por su parte el n-C₁₂ al 99% contiene cantidades mucho menores de sustancias tensoactivas, lo cual se refleja en su comportamiento en función del tiempo. La distorsión que se observa en la curva del n-C₁₂ al 99% se debe a un cambio en la gota (*i.e.* ruptura de la gota inicial y medición con otra gota) en el proceso de evaluación por el método DSA.

Disolventes. En el desarrollo de este trabajo se utilizaron diversos disolventes, algunos para evaluar la respuesta de los equipos *e.g.* n-hexano, tolueno, ciclohexano, cloroformo, tetracloruro de carbono, etanol y n-heptano, y otros para efectuar procesos de limpieza de las celdas porta muestras de los equipos y las placas de vidrio empleadas en la medición de θ_a , como fueron la acetona y el peróxido de hidrógeno.

Vidrio (superficie sólida de baja energía). La superficie sólida seleccionada por sus características estructurales (*i.e.* plana, lisa y químicamente homogénea e inerte) y superficiales (*i.e.* hidrófila) fue el vidrio. Se utilizaron cubreobjetos de vidrio los cuales fueron cortados al momento de su uso en placas semicuadradas de tamaño irregular. Cada placa rectangular original fue sometida a un tratamiento de lavado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 10%) por un lapso de 2 h, posteriormente se enjuagaron con agua bidestilada y finalmente se limpiaron con acetona para borrar huellas digitales. Cabe resaltar que en un inicio estas placas se envejecieron en las soluciones a utilizar por un tiempo de aproximadamente 3 semanas, tiempo en el cual no se tocaron hasta el momento de su uso. Esto con el objeto de evaluar el efecto del envejecimiento, sin embargo en este trabajo solo se enfocará el análisis en el comportamiento de θ_a en función de la composición de la fase acuosa de los sistemas de trabajo.

Acrílico (superficie sólida de alta energía). Se utilizaron placas de acrílico cuadradas de 1.0 ± 0.5 cm y 4.1 mm de espesor. El tratamiento previo de estas placas consistió en un lavado con H_2O_2 de 10.5 volúmenes, diluido con agua destilada a razón de 3:1 en un volumen total de 50 ml por 1 h. Posteriormente se lavaron con acetona para borrar huellas digitales. Debe mencionarse que durante el tiempo de exposición del acrílico en la acetona, no se percibió cambio físico en las placas debido a su grosor. Se secaron a temperatura ambiente y se enjuagaron nuevamente con agua destilada en la cual permanecieron hasta el momento de su uso.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 EQUIPOS

En la determinación de los efectos de la fuerza iónica de la fase acuosa en las variables interfaciales γ_i y θ_a se utilizaron dos equipos el tensiómetro Kruss K12 y el Goniómetro Kruss G10 DSA. También fueron utilizados equipos de rutina en laboratorio tales como una balanza analítica Ohaus, parrillas de agitación y calentamiento y el equipo de tratamiento para obtener agua desionizada Milli Q reagent water. A continuación se describen las características principales del tensiómetro y del goniómetro.

Tensiómetro Kruss K12

Ubicación: Se encuentra en el área de Fisicoquímica de Superficies del departamento de Química de la UAM-Iztapalapa.

Este equipo es automatizado, cuenta con una balanza digital analítica la cual se conecta con un dispositivo para insertar el plato de Wilhelmy o el anillo de du Nouy, el intervalo de masa que soporta la balanza tiene un límite de 110g con una resolución de 0.1 g. La medición de la tensión va de 0 a 500 mN/m con una resolución de ± 0.01 mN/m y el reconocimiento de la superficie de la muestra así como el ajuste de la placa o el anillo en la misma es automático. Los métodos de evaluación de γ_s y γ_i que maneja este equipo son el del plato de Wilhelmy y el anillo de du Nouy. En el caso de la técnica del anillo de du Nouy el software aplica automáticamente el factor de corrección asociado a la diferencia de diámetros del anillo en la superficie líquida. Adicionalmente, cuenta con un baño con termostato para un control de temperatura de -10° a 100°C con una incertidumbre de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. El modulo de procesamiento de datos (microprocesador Z80A) está conectado a una PC con la cual se puede manipular el equipo por medio del software K121. En condiciones normales de operación se requiere de un volumen mínimo de muestra líquida de 50 ml y un máximo de 110 ml. A falta de accesorios adicionales, no es posible analizar muestras sólidas o polvos.

En lo que respecta a la placa de Wilhelmy, ésta es de Platino-Iridio con una superficie de alta rugosidad, tiene una longitud de 19.2 mm y un espesor de 0.2 mm. Por su parte el anillo de du Nouy tiene una circunferencia de 59.97 mm, un radio interno de 9.545 mm y el radio del alambre de platino-iridio es de 0.185 mm. En la figura 14 se presenta una imagen del equipo, en la cual se describe brevemente el método de operación del equipo.

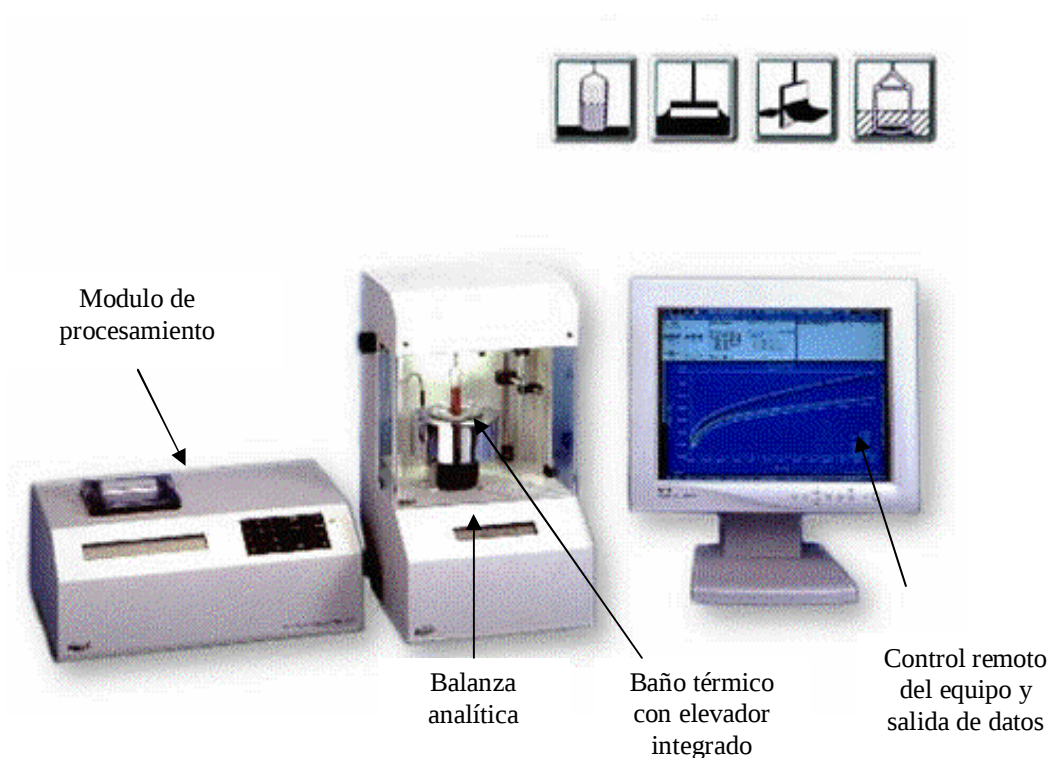


Figura 14. Tensiómetro automático Kruss K12. Para la medición de la γ_s inicialmente se calibra la balanza con un dispositivo interno del equipo y se selecciona el método a utilizar. El vaso porta muestras con el líquido a analizar se introduce en el baño térmico y se ajusta la temperatura del líquido a la temperatura de prueba. Posteriormente se aplica un procedimiento de limpieza de la placa o el anillo y se coloca en el brazo de la balanza. Se eleva el baño térmico con el porta muestras hasta colocar la superficie del líquido muy próxima al plato o al anillo, se suelta el brazo de la balanza y se inicia el proceso. El equipo automáticamente introduce la placa o el anillo en la muestra y lentamente lo saca hasta formar la película de máxima eficiencia entre la placa o el anillo (*i.e.* justo antes de que se rompa la película), en este momento toma la lectura de tensión. Los datos son registrados y graficados en la PC. Para la medición de la γ_i , el procedimiento es similar, solo que adicionalmente se tiene que introducir lentamente el líquido de menor densidad. El equipo reconoce automáticamente la interfase y toma el valor de la tensión en el momento de la formación de la película de máxima eficiencia.

Goniómetro Kruss G10 DSA

Ubicación: Este equipo se encuentra en el laboratorio de preparación de muestras de la gerencia de Ingeniería de Yacimientos (Línea de recuperación Secundaria y Mejorada) del IMP.

Utiliza la técnica de evaluación del análisis del contorno de la gota (Drop Shape Analysis, DSA). Cuenta con un base para muestras la cual tiene movimiento horizontal, vertical hacia arriba y hacia abajo. Tiene un porta jeringas con un dispositivo mecánico de control del volumen de la gota y cuenta con un sistema que le permite moverse horizontal y verticalmente. En la parte trasera de la base porta muestras tiene una lámpara de halógeno de 12 V y en la parte delantera tiene un sistema de video integrado el cual consta de una interfase para una PC, una video cámara de alta resolución y un software que permite el control de contraste, foco e iluminación, el análisis del contorno de la gota, producir gráficas, reportes, y secuencia de imágenes. Este sistema de video esta en ambiente Windows lo que lo hace de fácil acceso para el usuario y con la PC es posible desarrollar evaluaciones automáticas por largos periodos de tiempo. Adicionalmente, en procesos en los que los cambios ocurren en tiempos muy cortos, este sistema tiene la facultad de grabar una secuencia de imágenes y posteriormente hacer el análisis para reportar datos de γ o θ . Cuenta con una cámara ambiental para el control de temperatura (e.g. -10° a 100°C). Por otra parte, para el caso de muestras líquidas cuenta con celdas de cuarzo ópticamente puro y un juego de agujas de diferentes diámetros internos. Con los accesorios básicos, en este equipo es posible determinar tensiones superficiales e interfaciales, ángulo de contacto de sistema sólido/líquido/vapor y sólido/líquido/líquido y la energía superficial. Para la determinación del θ_a , se acopló a este equipo una bomba de inyección continua, e.g. Sage Instruments modelo 351, para controlar el tamaño volumétrico de la gota. Esta bomba se conectó al dispositivo porta jeringas y se le adaptó una aguja de 0.5 mm de diámetro interno. En la figura 15 se presenta una imagen de este equipo y una breve explicación del proceso de determinación de γ y θ .



Figura 15. Goniómetro Kruss G10 DSA. En la imagen principal se muestra el equipo completo incluyendo la bomba de inyección adaptada. En el recuadro superior se presenta al equipo en condiciones de evaluación de θ en sistemas sólido/líquido/líquido. En el recuadro medio se presenta al equipo bajo condiciones de evaluación de γ_i de sistemas líquido/líquido. El recuadro inferior muestra la alineación que debe existir entre el sistema de video, la muestra y el haz de luz de la lámpara. Para la determinación de γ_i inicialmente se coloca la fase menos densa en la celda de cuarzo, esta celda es colocada en la cámara ambiental (previamente ensamblada a la plataforma porta muestras y ajustada a la temperatura de prueba) y se realiza un barrido de la imagen de la celda con el líquido para establecer condiciones óptimas de contraste, foco e iluminación. Posteriormente se coloca la punta de la aguja en la zona de barrido y se forma lentamente una gota de la fase más densa hasta lograr un volumen óptimo (*i.e.* justo antes de soltarse de la aguja). En este instante se toma una imagen de la gota y por ajuste a la ecuación de Young-Laplace para superficies curvas se obtiene el valor de γ_i . Debido a que la determinación de θ es más laboriosa la explicación de la técnica se presenta en la parte de procedimientos.

2.2.2 PROCEDIMIENTOS

En este estudio se aplicaron tres procedimientos experimentales: (a) caracterización del tensiómetro Kruss K12, (b) evaluación de la tensión interfacial agua/n-C₁₂ por el método DSA y (c) evaluación del ángulo de contacto de avance en sistemas sólido/agua/aceite por el método DSA. A continuación se dan los detalles de cada proceso.

(a) Caracterización del tensiómetro Kruss K12.

Debido a que es un equipo de adquisición reciente fue necesario hacer varias pruebas con diferentes disolventes comparando resultados con los reportados en la literatura buscando poner al equipo en condiciones óptimas. Así mismo en esta etapa se trabajó con diferentes agentes surfactantes con el objeto de familiarizarse con las posibles fuentes de error en las mediciones, para establecer una metodología sistemática de análisis y con el fin de seleccionar los reactivos idóneos. La alta pureza, los prohibitivos volúmenes requeridos para este equipo y los problemas laborales que recientemente sufrió la UAM, hicieron que optáramos por una opción más barata, que además de permitir – por requerir de una menor pureza y de menores cantidades de reactivo – medir tensiones interfaciales, también permitió la medida de los datos de mojabilidad presentados en este estudio. Así los resultados obtenidos con el equipo K12, guardaron una naturaleza preliminar, pero sin duda corresponden a una parte significativa del trabajo desarrollado y son presentados en la sección 3.0 del capítulo 3.

(b) Evaluación de la tensión interfacial agua/n-C₁₂ por el método DSA.

Cuando se adiciona un agente surfactante en alguna de las fases de un sistema líquido/líquido inmiscible, éste se adsorbe en la interfase y disminuye la γ_i . En los primeros estados de la adsorción, *i.e.* a tiempos cortos (<5 s), el surfactante es transportado a la interfase mediante un proceso de convección. A largos periodos de tiempo, la convección se vuelve despreciable y el acceso del surfactante a la interfase es por un proceso de difusión. Ello facilita el modelado del fenómeno de transporte del agente tensoactivo a la interfase. Por este motivo se decidió llevar a cabo todas las mediciones a tiempos largos para facilitar un futuro modelado de este proceso, aprovechando que ello puede ser

convenientemente estudiado por el método DSA. Esta técnica es particularmente efectiva en el estudio de interfaces agua/aceite, ya que elimina los problemas de la mojabilidad que se presentan al utilizar otras técnicas.^[45]

La metodología de evaluación de la tensión interfacial y superficial es la siguiente: la fase acuosa (el término fase acuosa se utiliza indistintamente para denominar los casos en los que se utilizó agua desionizada, salmuera y la solución del surfactante) está contenida en una celda de cuarzo ópticamente puro de 25x25x22.5mm. Una gota de n-C₁₂ es formada en la punta de una aguja de acero inoxidable sumergida en la solución. En esta posición de las fases existe un campo de fuerzas particularmente conveniente ya que el total de iones de la fase acuosa interacciona con el n-C₁₂. La aguja esta conectada a una jeringa cuyo pistón es controlado por un tornillo micrométrico el cual facilita la formación de la gota. Debido a la densidad de las fases, en este caso se utilizó una aguja con punta en forma de U para evitar los efectos de la gravedad en la gota de n-C₁₂ ($\rho[20^{\circ}\text{C}] = 0.749 \text{ g/l}$), el cual es de menor densidad que el agua ($\rho[20^{\circ}\text{C}] = 0.9980 \text{ g/l}$). De este modo la posición de la gota no es colgante sino suspendida en la fase acuosa. Una vez formada, la gota es iluminada por un haz de luz paralela al plano, obtenida de la fuente de luz blanca (con la lámpara de halógeno de 12 V) que se ha proyectado a través de un colimador. La imagen es capturada con la cámara del sistema de video del equipo, la cual produce muy bajas distorsiones (este hecho es de particular importancia ya que la tensión es deducida a partir del tamaño y forma de la gota). El diámetro interno de la aguja (*e.g.* 0.615 mm) permite optimizar la resolución ya que llena completamente la imagen del video. La toma de la imagen debe realizarse justo en el momento antes de desprenderse de la punta de la aguja. En este momento se realiza el ajuste de iluminación, foco y contraste de la imagen la cual es grabada en la PC. El software del equipo permite obtener imágenes automáticamente a diferentes intervalos de tiempo (*i.e.* desde $t = 0.04 \text{ s}$ a $t = 990 \text{ h}$). Para analizar la imagen, primero se localizan las fronteras de la gota a través de tres líneas verticales. Las dos primeras líneas delimitan el inicio y el final de la gota. En este momento se realiza la determinación del factor de magnificación. Este factor es determinado a partir del diámetro de la aguja y entre los límites de la gota. Posteriormente, se digitaliza el contorno de la gota

(i.e. extracción del perfil de la gota), colocando la tercera línea exactamente entre la punta de la aguja y el inicio de la gota.

Finalmente, la tensión interfacial es calculada por ajuste del perfil digitalizado de la gota a la ecuación de Laplace con el software DSA. En la figura 16 se presenta un diagrama de flujo que resume esta metodología.

Por su parte, para la determinación de la tensión superficial, el procedimiento es el mismo solo que se utiliza una aguja de punta normal de 0.5 mm de radio interno, la cual es introducida en una cámara ambiental para controlar la temperatura de la gota.

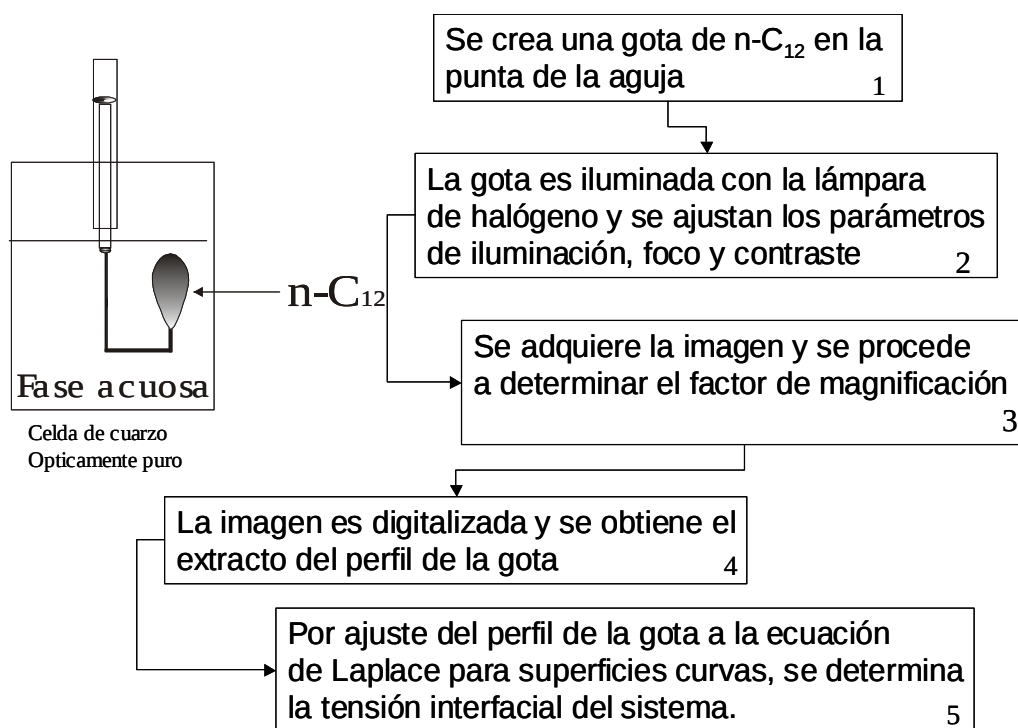


Figura 16. Diagrama de flujo de la metodología para la determinación de la tensión interfacial agua/aceite.

Una vez establecida la metodología de operación del equipo, se procedió a desarrollar el juego de pruebas que en conjunto se utilizaron para establecer las tendencias buscadas en los objetivos y que se describen brevemente en la figura 17. Por otra parte, la temperatura de prueba para la medición de la TSF fue constante a 20°C y la presión fue la atmosférica. No se evaluaron efectos de temperatura.

Se trató de medir a 20°C pero el aire acondicionado no trabajó bien, luego se debió medir a 25°C. En la tabla 4 se resumen las concentraciones de NaCl, DSS y [NaCl, DSS] utilizadas en la determinación de los efectos.

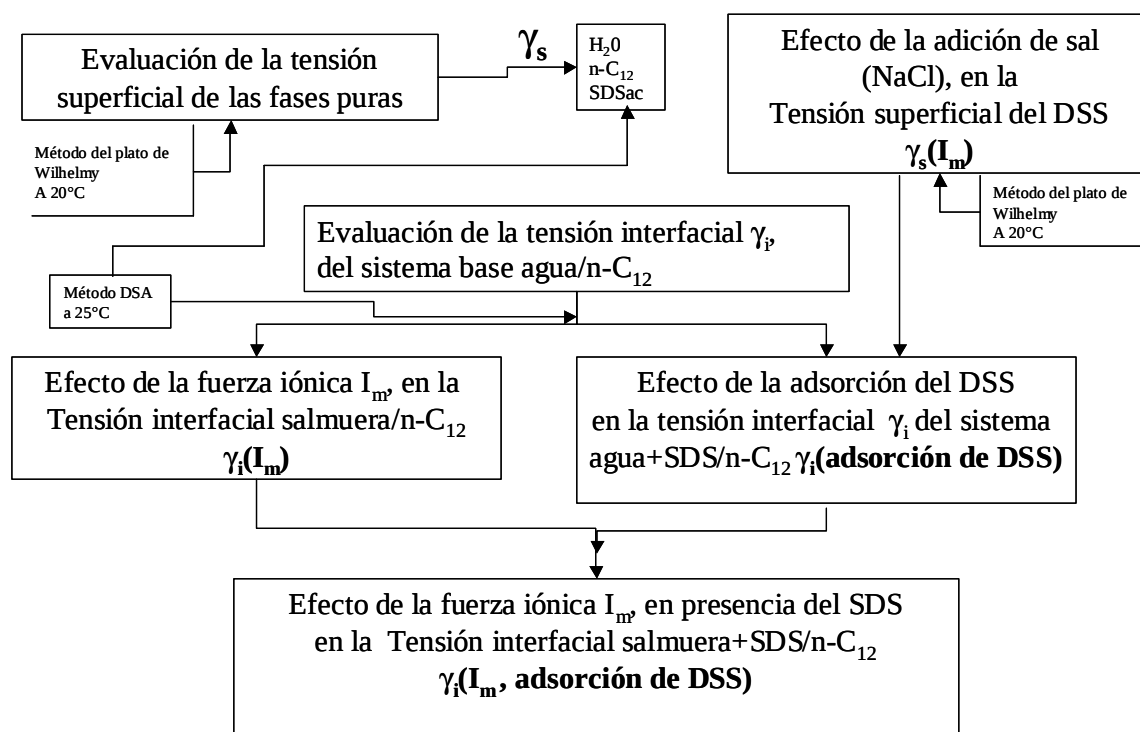


Figura 17. Diagrama de flujo de las pruebas realizadas para la determinación del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en sistemas agua/n-C₁₂. El cambio de temperatura de 20°C a 25°C cuando se pasa de mediciones de TSF a TIF se debe a problemas técnicos tanto en el equipo Kruss G10 DSA como en el aire acondicionada del laboratorio, que obligaron a mantener esta temperatura; este cambio no obedece a ninguna limitación de las propiedades de los reactivos o por alguna consideración teórica en especial. La dirección de las líneas de flujo obedece al orden en que se desarrollaron las pruebas y a la dependencia entre los efectos evaluados.

Tabla 4. Resumen de concentraciones empleadas en la determinación de los efectos explicados en la figura 17.

No.	Concentraciones en mol/l						
	A	B		C	D	E	
	DSS	NaCl	DSS	NaCl	DSS	NaCl	DSS
1	$1.39 \cdot 10^{-4}$	0.01	$1.73 \cdot 10^{-4}$	0.003	$1.39 \cdot 10^{-4}$	0.002	0.026
2	$2.25 \cdot 10^{-4}$	0.06	$4.16 \cdot 10^{-4}$	0.306	$2.25 \cdot 10^{-4}$	0.005	0.061
3	$4.33 \cdot 10^{-4}$	0.11	$8.67 \cdot 10^{-3}$	0.497	$4.33 \cdot 10^{-4}$	0.011	0.216
4	$7.98 \cdot 10^{-3}$	0.22	$1.49 \cdot 10^{-3}$	0.600	$7.98 \cdot 10^{-3}$	0.040	0.418
5	$1.54 \cdot 10^{-3}$	0.33	$2.88 \cdot 10^{-3}$	0.704	$1.54 \cdot 10^{-3}$	0.084	0.741
6	$2.83 \cdot 10^{-3}$		$4.27 \cdot 10^{-3}$	0.802	$2.83 \cdot 10^{-3}$	0.106	1.223
7	$4.37 \cdot 10^{-3}$		$5.68 \cdot 10^{-3}$	0.899	$4.37 \cdot 10^{-3}$	0.302	1.541
8	$5.37 \cdot 10^{-3}$		$6.83 \cdot 10^{-3}$	1.001	$5.37 \cdot 10^{-3}$	0.609	1.965
9	$6.88 \cdot 10^{-3}$		$8.29 \cdot 10^{-3}$	1.583	$6.88 \cdot 10^{-3}$		
10	$8.63 \cdot 10^{-3}$		$1.14 \cdot 10^{-2}$		$8.63 \cdot 10^{-3}$		
11	$1.13 \cdot 10^{-2}$				$1.13 \cdot 10^{-2}$		

A. Evaluación de la TSF del DSS en solución acuosa.

B. Efecto de la adición de sal en la TSF del DSS en solución acuosa.

C. Efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la TIF salmuera/n-C₁₂.

D. Efecto de la adsorción del DSS en la TIF agua/n-C₁₂.

E. Efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en presencia del DSS en la TIF salmuera+DSS/n-C₁₂.

En este conjunto de pruebas, las soluciones se prepararon por disolución directa en el agua desionizada. Es necesario mencionar que en las pruebas B y E, primero se disolvió la sal en un volumen grande de agua, con esta salmuera se preparó cada una de las concentraciones de DSS, de tal modo que cada concentración de salmuera se hizo interaccionar con cada una de las concentraciones del surfactante. Así preparadas, para denominar la composición de estas soluciones se utilizó la notación [NaCl, DSS].

Por otra parte, en el transcurso de la prueba E de la tabla 4, se rompió la celda de cuarzo y fue necesario reemplazarla por una de menor volumen en la cual no se pudo meter la aguja curva, por tal motivo se decidió utilizar una aguja con punta normal y cambiar el orden de las fases (*i.e.* se colocó el n-C₁₂ en la celda). La prueba E fue evaluada con este nuevo arreglo de las fases.

(c) Evaluación del ángulo de contacto de avance en sistemas sólido/agua/n-C₁₂ por el método DSA.

En esta prueba se utilizaron dos fases sólidas: vidrio (baja energía) y acrílico (alta energía). Los ángulos de contacto reportados en este trabajo fueron conducidos dinámicamente (*i.e.* θ_a y θ_r), determinados a través de la fase acuosa, y analizados por el software DSA. Las ventajas de la evaluación de ángulos de contacto dinámicos a bajas velocidades en lugar de ángulos de contacto estáticos se encuentran discutidas en el capítulo 1. Durante los experimentos se mantuvo una temperatura constante de 25°C. La metodología para realizar estas mediciones es la siguiente:

El proceso de evaluación inicia con la inmersión de una placa de vidrio en la celda de cuarzo la cual contiene el n-C₁₂ y que se encuentra colocada en una cámara ambiental de temperatura controlada por el recirculador de agua. Posteriormente se llena la jeringa de 1 ml con la fase acuosa y se purga la línea de conducción hacia la aguja dejando escapar el líquido a una velocidad constante (*e.g.* 0.8 ml/min), hasta que la bomba es capaz de controlar el volumen de la gota. Se repite esta operación a una velocidad de inyección de 0.3 ml/min. Posteriormente se introduce la aguja en la celda hasta una distancia aproximada de 3 mm de la placa de vidrio. Cuidadosamente se coloca una gota de la fase acuosa sobre la superficie del acrílico y sin retirar la aguja de la gota, se realiza el ajuste de la cámara (*i.e.* distancia, foco, contraste etc.). Se toma una imagen de la gota para establecer condiciones iniciales. Posteriormente se revisa que las propiedades de las fases y el método de evaluación de θ sean los requeridos y se ajusta la bomba y el equipo para tomar imágenes cada segundo (por 300 s) y para que se incremente el tamaño de la gota a razón de 0.30 ml/min. Para contar con un tamaño uniforme de la gota, el volumen máximo de ésta se fijó a los 150 s después del inicio y para todas las mediciones, dejando un tiempo de relajación de 10 ± 5 s en el cual se detuvo la inyección de la fase acuosa para dar inicio a la disminución del tamaño de la gota por succión con la misma jeringa a la cual se le adaptaron 2 resortes para facilitar esta operación. Se disminuye el tamaño de la gota hasta llegar al tamaño de partida. De este modo se crea una colección de 300 imágenes por

corrida, las cuales se guardan en la computadora en formato AVI con el cual, posteriormente, es posible ver la secuencia de imágenes en forma de video clip.

Para el análisis de las imágenes, el equipo cuenta con cinco métodos: método de la tangente 1 (ajuste del perfil de la gota a una ecuación general de sección cónica), tangente 2 (el perfil de la gota en la línea base es ajustado a una función rotacional), método del alto y ancho de la gota (por la medición del alto y el ancho de la gota y aplicando una ecuación general), método del círculo (El contorno de la gota se ajusta matemáticamente a un segmento circular) y método de Young-Laplace (el contorno de la gota se ajusta a la ecuación de Young-Laplace), los cuales se pueden aplicar directamente sobre cada una de las imágenes o sobre el video. El detalle técnico de aplicación de cada método se puede consultar en el manual del equipo. Finalmente, después de haber seleccionado el método apropiado, se ajustan los parámetros necesarios en el software (densidad de las fases fluidas, diámetro interno de la aguja etc.) y se aplica a las imágenes grabadas. Los valores de ángulo de contacto así determinados, fueron analizados posteriormente con el software Origin 6.1. con el fin de mejorar la presentación de estos resultados. Este procedimiento se aplicó por triplicado para cada punto de análisis. En la figura 18 se resume este procedimiento en un diagrama de flujo con los pasos principales.

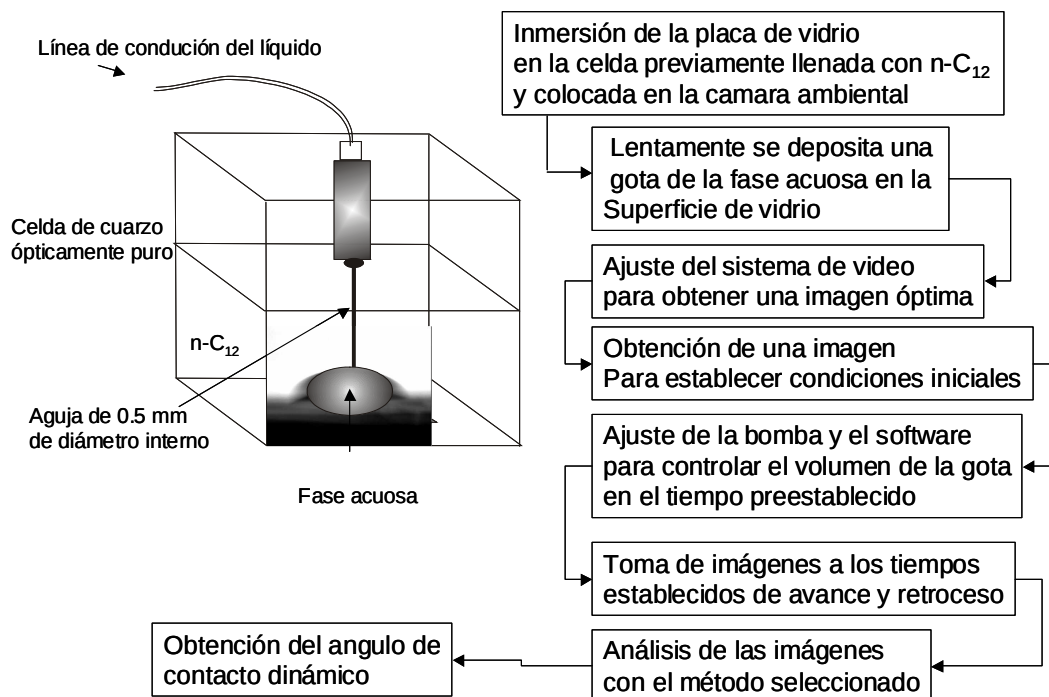


Figura 18. Diagrama de flujo de la metodología para la determinación del ángulo de contacto dinámico en sistemas sólido/líquido/líquido.

Para esta etapa, el paquete de pruebas que se realizaron en los dos tipos de superficie sólida (vidrio y acrílico) se resumen en la figura 19. En las pruebas en vidrio se utilizó la celda de cuarzo referida anteriormente, mientras que en las determinaciones en acrílico, se diseñó una celda de 25x25x30 mm y 4.1 mm de espesor del mismo material, debido a la falta de un contenedor de mayor tamaño y para facilitar la manipulación de las placas de acrílico de prueba.

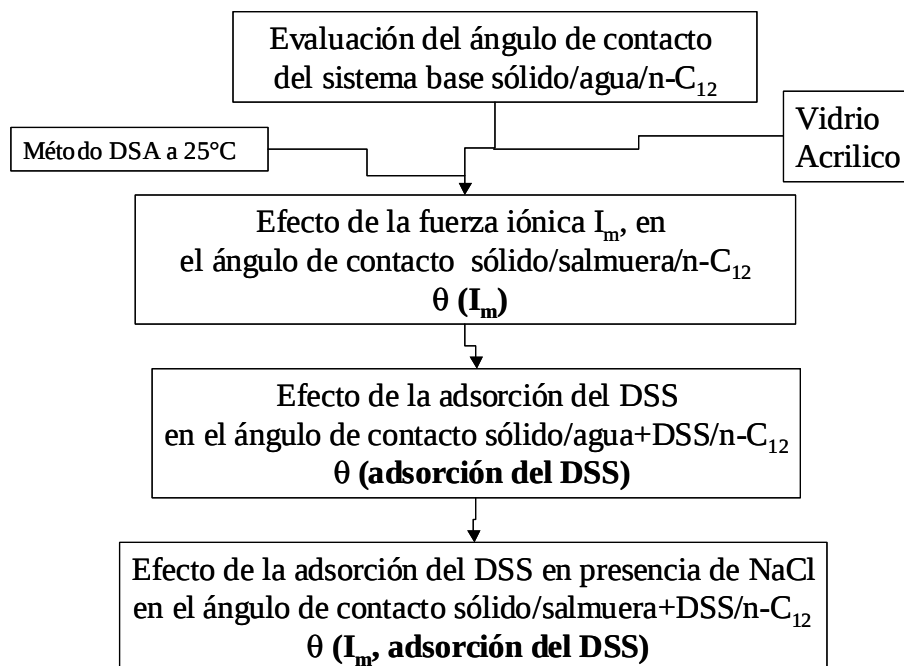


Figura 19. Diagrama de flujo del estudio sobre los efectos en el ángulo de contacto dinámico evaluados en los sistemas vidrio/agua/n-C₁₂ y acrílico/agua/n-C₁₂ a 25°C por el método DSA.

En estas determinaciones las concentraciones de sal utilizadas en la evaluación del efecto de la fuerza iónica fueron 0.001, 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0 mol/l. Para el análisis del efecto de la adsorción, se trabajó con 3 concentraciones inferiores (*i.e.* $3.47 \cdot 10^{-5}$, $3.47 \cdot 10^{-3}$ y $7.63 \cdot 10^{-3}$ mmol/l) y dos superiores (*i.e.* $8.67 \cdot 10^{-3}$ y $1.04 \cdot 10^{-2}$ mol/l) a la cmc (8.29 mmol/l).

Para la evaluación del efecto de ambos (la sal y el surfactante) en el comportamiento del ángulo de contacto, se utilizaron las siguientes composiciones de la fase acuosa (la notación para denominar la composición de la fase acuosa es [NaCl, DSS] en mol/l): $[0.001, 3.47 \cdot 10^{-5}]$, $[0.1, 3.47 \cdot 10^{-3}]$, $[0.5, 7.63 \cdot 10^{-3}]$, $[1.0, 8.67 \cdot 10^{-3}]$ y $[2.0, 1.04 \cdot 10^{-2}]$, en una relación volumétrica 1:1.

La fase orgánica utilizada (también puede describirse como aceite o fase líquida no acuosa), fue el n-dodecano al 99.5 % de Aldrich y al igual que en la determinación de las tensiones, se utilizó sin tratamiento previo.

CAPITULO 3

ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPITULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.0 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL TENSÍÓMETRO KRUSS K12

Debido a que el tensiometro Kruss K12 empleado fue recientemente adquirido por el área de Fisicoquímica de Superficies, se hicieron determinaciones de γ_s de algunos líquidos puros y bien caracterizados: agua, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, acetona y etanol. También se efectuó la determinación de la cmc (mediante la evaluación de la γ_s del agente surfactante en solución acuosa a diferentes concentraciones) de dos distintos surfactantes disponibles en el área de Fisicoquímica de Superficies, estos son: cloruro de cetil piridina –CCP- y bromuro de cetil trimetil amonio –CTAB-. Finalmente, se procedió a la determinación de la γ_i líquido/líquido del sistema agua/ciclohexano. Todo lo anterior con la finalidad de familiarizarse con la operación del tensiómetro K12 y con el protocolo de medida. Todas las medidas se llevaron a cabo a 20°C y bajo presión atmosférica. En las figuras 20 a 25, se presentan los resultados de las mediciones realizadas.

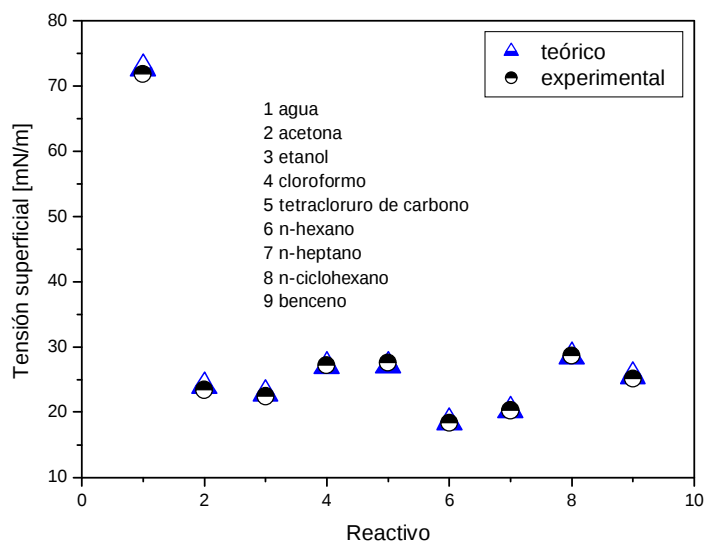


Figura 20. Resultados experimentales de tensión superficial de diversos líquidos a 20°C, medidos mediante los métodos del plato y del anillo con el tensiómetro Kruss K12. En la medición de TSF, este equipo muestra un muy buen comportamiento, los resultados que se obtienen a la temperatura de prueba son muy similares a los reportados en la literatura.^[51]

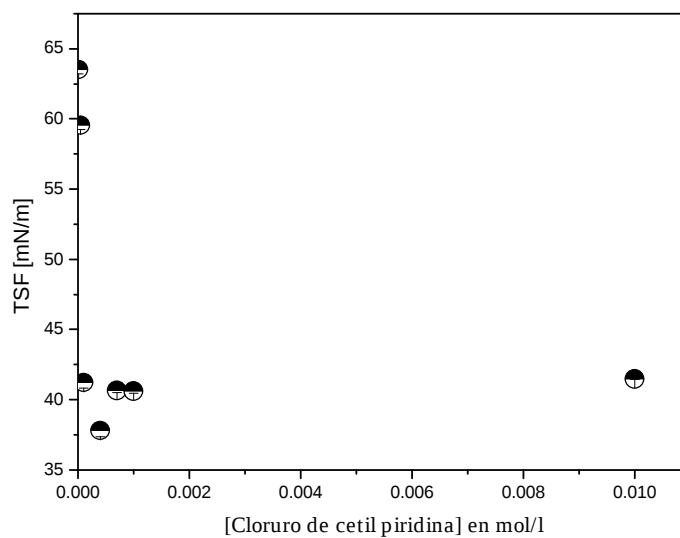


Figura 21. Resultados experimentales. Comportamiento de la TSF del tensoactivo CCP en solución acuosa a 20°C medido con el método del anillo de du Nouy. Destaca la presencia de un punto mínimo característico,^[45] próximo a la cmc. La incertidumbre de estas medidas es tan pequeña que queda contenida en el punto que representa el valor experimental.

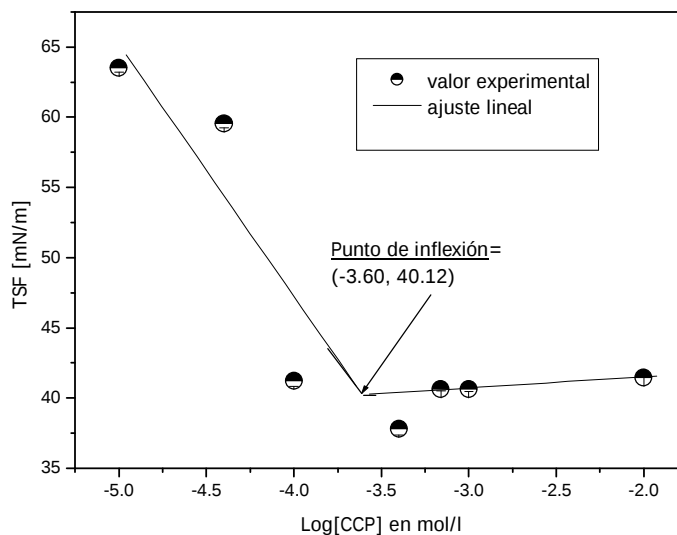


Figura 22. Resultados experimentales. Determinación de la cmc experimental del CCP mediante el anillo de du Nouy. El valor estimado es 0.251 mmol/l a 20°C, la cmc reportada es de 0.9 mmol/l.^[53]

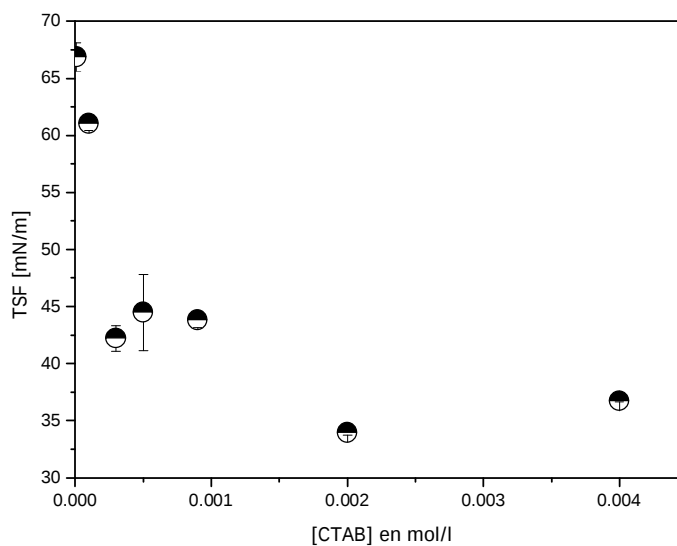


Figura 23. Resultados experimentales. Tensión superficial del surfactante bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) en solución acuosa. Evaluado mediante el método del anillo a 20°C.

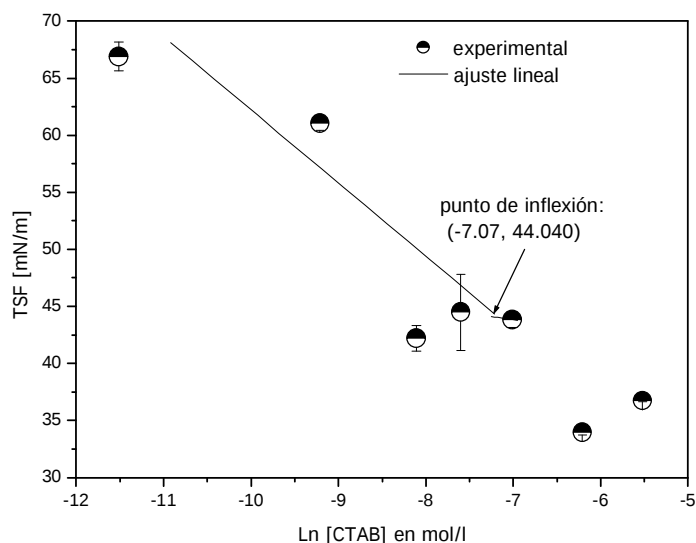


Figura 24. Resultados experimentales. Determinación de la cmc del CTAB en solución acuosa por el método de du Nouy a 20°C. Nótese que los puntos presentan una variaciones que van más allá de la incertidumbre experimental – *i.e.* las barras de error no tocan la línea ajustada. Luego no es sensato ajustar los puntos experimentales a un modelo lineal. Sin embargo, si asumimos como válido este ajuste, la cmc bajo estas condiciones sería de 0.85 mmol/l – *i.e.* en concentraciones de CTAB previas a este punto de inflexión, el descenso de la γ_s es función de la concentración del surfactante, posterior a este punto la γ_s se mantiene constante cuando se incrementa la concentración del tensoactivo. El valor de cmc reportado es 0.92 mmol/l.^[53]

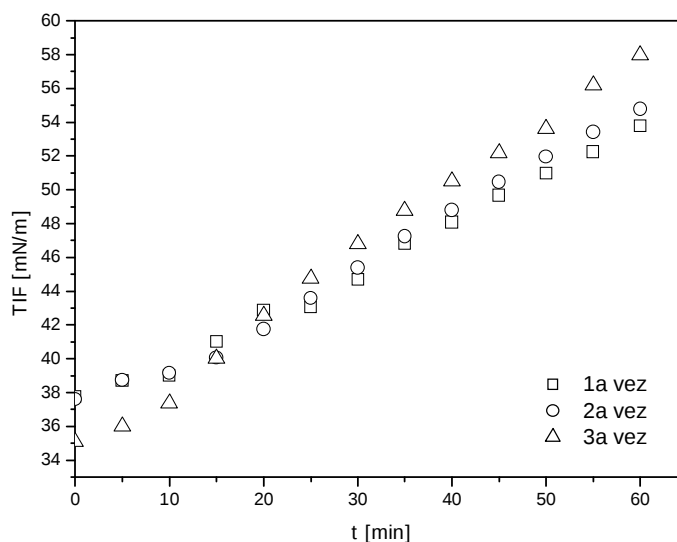


Figura 25. Resultados experimentales. Medición de la TIF agua/ciclohexano a 20°C por el método del anillo de du Nouy. El comportamiento temporal que se obtuvo con este equipo no corresponde con el observado en la bibliografía, ya que en interfaces químicamente puras, la TIF se mantiene casi constante en el tiempo.^[52]

En las figuras de la 20 a la 24 se observa que para la medición de TSF, el tensiometro K12 tiene un buen funcionamiento. Las máximas dificultades que se encontraron con este equipo fueron en la medición de la tensión interfacial líquido/líquido, ver la figura 25 donde la evolución temporal de la tensión interfacial líquido/líquido debe ser constante, las razones son, esencialmente, las siguientes:

- (i) la mojabilidad del sistema anillo o placa / líquido presenta un efecto significativo sobre la medida;
- (ii) es sumamente difícil colocar la segunda fase líquida, de manera a crear una frontera común a las tres fases;
- (iii) el volumen de muestra utilizado es muy grande - ~50 ml -. Ello desanima el uso del tensiómetro K12, ya que resulta caro su uso.

Las medidas son sumamente sensibles al grado de pureza de los reactivos y a la limpieza de los materiales de vidrio. La mayoría de los reactivos utilizados tenían un grado de pureza del orden de 95 a 99%, indudablemente, el porcentaje de impurezas de estos reactivos eran los responsables del comportamiento erróneo que se presentó en algunas de las determinaciones (*c.f.* figuras 22-24), por lo que se recomienda que para estudios de tensión interfacial con el tensiómetro K12, la pureza de los reactivos sea de 99%. El agua desionizada debe guardarse en contenedores de vidrio para evitar la contaminación con surfactantes presentes en contenedores de plástico. En lo que respecta al material de vidrio, deben de aplicarse tratamientos de limpieza (*i.e.* lavado con H_2SO_4 dejándolo en reposo por 24 h, seguido de un secado a 120° por 2 h), para asegurarse de que no queden residuos de materiales tensoactivos. Las experiencias, que se tuvieron en esta etapa de caracterización del equipo y de la metodología experimental contribuyeron a obtener mejores resultados en el trabajo subsecuente - las mediciones de TSF y de TIF -.

3.1 RESULTADOS DE TENSIÓN SUPERFICIAL γ_s DEL DSS EN SOLUCIÓN ACUOSA

3.1.1 COMPORTAMIENTO DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL γ_s DEL DSS EN SOLUCIÓN ACUOSA

En esta prueba se determinó la γ_s a partir de 11 concentraciones de DSS con el método DSA a 20°C . Cada concentración se midió tres veces con una gota nueva en cada repetición. En la tabla 5 se resumen los resultados obtenidos en esta etapa.

Tabla 5. Resultados experimentales de tensión superficial del DSS en solución acuosa evaluada por el método DSA a 20°C. Se midió tres veces cada una de las concentraciones con una gota diferente en cada repetición. Las unidades de la tensión y del error en la medición son mN/m.

[DSS] mol/l	TSF [mN/m]					
	$\gamma_s (1)$	$\delta\gamma_{(1)}$	$\gamma_s (2)$	$\delta\gamma_{(2)}$	$\gamma_s (3)$	$\delta\gamma_{(3)}$
$1.39 \cdot 10^{-4}$	72.64	0.95	74.38	0.94	73.45	0.5
$2.25 \cdot 10^{-4}$	71.63	1.54	73.23	0.59	71.13	0.95
$4.33 \cdot 10^{-4}$	67.37	1.53	67.84	0.91	67.06	1.14
$7.98 \cdot 10^{-4}$	64.8	2.39	62.74	1.2	64.39	1.04
$1.54 \cdot 10^{-3}$	58.74	1.7	56.51	1.41	56.5	1.8
$2.83 \cdot 10^{-3}$	49.67	2.2	49.6	2.15	46.25	2.9
$4.37 \cdot 10^{-3}$	43.4	2.38	43.93	1.89	44.06	2.2
$5.37 \cdot 10^{-3}$	39.63	2.1	37.9	2	39.32	1.75
$6.88 \cdot 10^{-3}$	37.81	0.55	37.54	0.24	37.99	0.13
$8.63 \cdot 10^{-3}$	38.56	0.17	38.05	0.25	38.17	0.21
$1.13 \cdot 10^{-2}$	38.57	0.27	38.69	0.26	38.7	0.24

Las moléculas del DSS del bulto de la solución son transportadas a las superficie de la gota por un proceso de difusión, la parte polar (hidrófila) interacciona con el agua y se orienta dentro de la superficie de la gota, mientras que la parte no polar (hidrófoba) del DSS se acomoda fuera de la superficie del agua y forma agregados denominados miscelas.^[53] La presencia de estas moléculas en la superficie, interrumpe el trabajo de cohesión en la superficie y disminuye la tensión superficial. La proporción de moléculas presentes en la superficie o de miscelas en el bulto de la solución, depende de la concentración del DSS. A bajas concentraciones se favorece el arreglo en la superficie, y se detecta un ligero cambio en la γ_s (c.f. figura 26), conforme se incrementa la concentración del DSS, las moléculas se van aglomerando en forma de miscelas y el efecto en la tensión es más pronunciado antes de la cmc. A concentraciones mayores a la cmc, la superficie de la gota se carga de miscelas y la tensión se mantiene constante.

Bajo estas condiciones experimentales, el exceso superficial Γ es de $2.747 \cdot 10^{-6}$ mol/m², y el área ocupada por molécula de surfactante A , es de $60.43 \text{ \AA}^2$. La concentración miscelar crítica estimada es de 6.74 mmol/l, la cual está por debajo de la cmc reportada (8.2 mmol/l^[51]), ésto puede deberse a la presencia de impurezas en la aguja, en la jeringa, o en el mismo surfactante. El cálculo de los valores de Γ y A , así como la estimación de la cmc se basó en los valores del ajuste lineal de la figura 27.

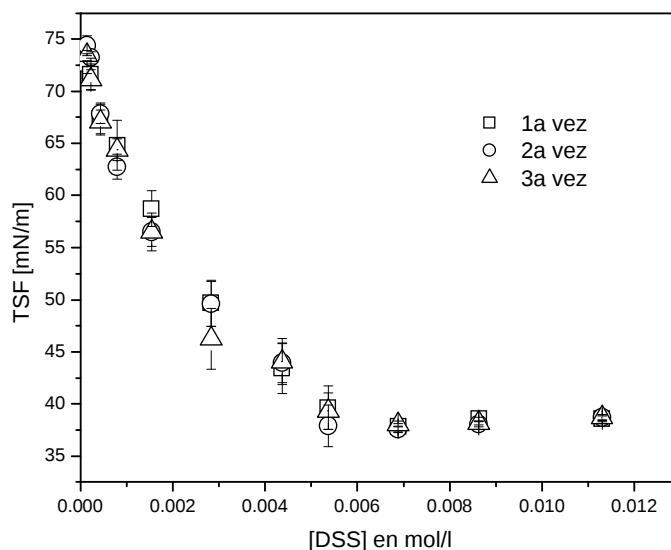


Figura 26. Resultados experimentales del comportamiento de la tensión superficial del DSS en solución acuosa evaluado por triplicado con el método DSA a 20°C. En las cercanías de la cmc la tensión superficial es mínima, posterior a esta concentración la tensión es constante.

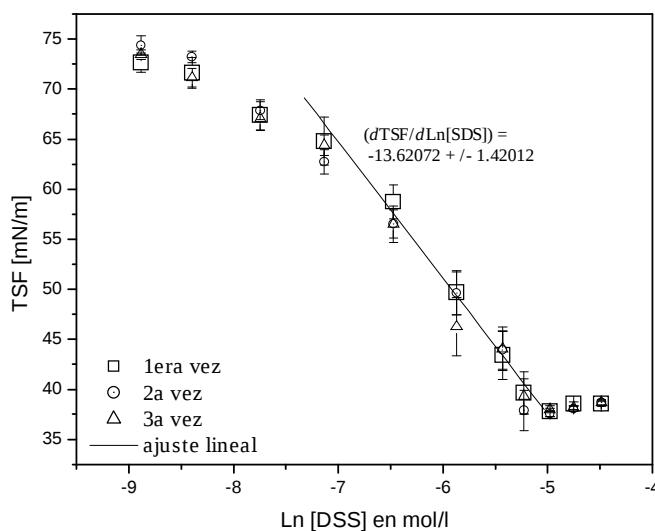


Figura 27. Tensión interfacial vs logaritmo natural de la concentración del agente surfactante. Aplicando el modelo de adsorción de Gibbs, de la pendiente de la línea ajustada – donde dicha pendiente es igual $d\gamma_s/d\ln [SDS]$ - se calculó el exceso superficial y el área ocupada por molécula de surfactante. La estimación de la cmc se hizo en el punto de inflexión de la recta ajustada. Los valores experimentales fueron obtenidos a 20°C mediante el método DSA.

3.1.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE SAL EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL γ_s SALMUERA+DSS/AIRE

En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la fuerza iónica (*i.e.* NaCl), en el comportamiento de la γ_s del DSS en solución acuosa, es decir, la TSF del sistema DSS_{ac}+ NaCl/aire. Estos resultados se obtuvieron a $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. La técnica utilizada fue el plato de Wilhelmy en el tensiómetro Kruss K12. Puede apreciarse como es más intensa la disminución de la TSF de la solución acuosa del agente surfactante cuando se incrementa la concentración de sal adicionada (*c.f.* figura 28).

Tabla 6. Resultados experimentales de TSF del sistema DSS_{ac}/aire, en función de la cantidad de sal adicionada, obtenidos con la técnica de Wilhelmy a $20^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

[DSS]	I = 0.01 mol/l		I = 0.06 mol/l		I = 0.11 mol/l		I = 0.22 mol/l		I = 0.33 mol/l	
mol/l	TSF mN/m	Dst mN/m	TSF mN/m	Dst mN/m	TSF mN/m	Dst mN/m	TSF mN/m	Dst mN/m	TSF mN/m	Dst mN/m
$1.73 \cdot 10^{-4}$	58.43	0.833	51.03	0.189	48.39	0.5233	47.70	0.09	38.14	0.04
$4.16 \cdot 10^{-4}$	48.65	0.568	47.94	0.267	45.41	0.255	40.5	0	33.1	0.051
$8.67 \cdot 10^{-4}$	46.96	0.414	41.75	0.217	39.21	0.2981	34.19	0.175	31.99	0.076
$1.49 \cdot 10^{-3}$	45.81	0.170	35.77	0.100	33.98	0.05	33.29	0	31.85	0.097
$2.88 \cdot 10^{-3}$	37.99	0.060	34.65	0.088	33.84	0.256	33.16	0.115	31.65	0.114
$4.27 \cdot 10^{-3}$	36.03	0.159	34.83	0.040	34.13	0.0942	33.01	0.1	32.06	0.062
$5.65 \cdot 10^{-3}$	36.83	0.047	35.19	0.130	33.57	0.135	32.71	0.045	31.95	0.057
$6.83 \cdot 10^{-3}$	36.67	0.119	35.15	0.055	33.91	0.2076	32.46	0.245	31.33	0.068
$8.29 \cdot 10^{-3}$	37.14	0.065	34.19	0.250	34	0.025	32.56	0.1	31.88	0.076
$1.14 \cdot 10^{-2}$	37.04	0.095	33.73	0.305	34.11	0.175	32.93	0.195	31.77	0.059

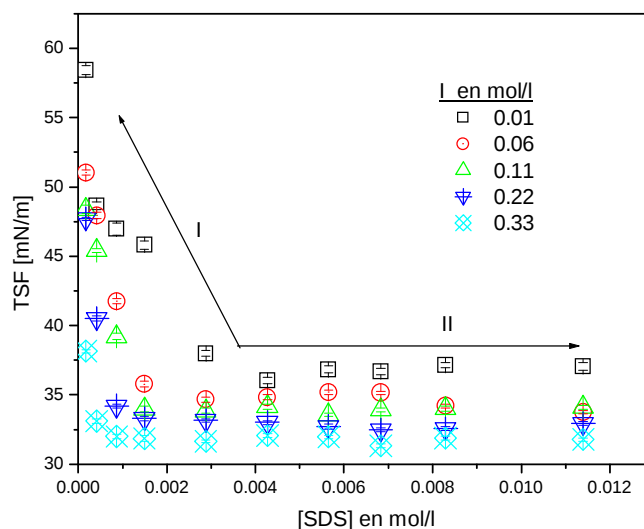


Figura 28. Resultados experimentales de tensión superficial del DSS en función de diferentes concentraciones de NaCl en mol/l, obtenidos con el método del plato de Wilhelmy a 20°C . La cmc del DSS se logra con mayor facilidad cuando se incrementa la fuerza iónica y este comportamiento es gradual a $I < 0.1$ mol/l. Sin embargo, a $I > 0.22$ mol/l este efecto se intensifica y se logra la cmc a concentraciones menores de DSS, observándose una disminución de la región de transición de la zona I (equilibrio meta estable) a la zona II (equilibrio). La línea continua señala los posibles límites de los dominios de las zonas observadas.

El comportamiento observado en la figura 28, puede deberse a que el aumento en la cantidad de iones Na^+ y Cl^- disminuye la repulsión entre las cabezas polares del surfactante, ello declina el trabajo eléctrico requerido para la formación de miscelas y consecuentemente reduce el valor de la cmc. Otra observación importante es que a $I_m > 0.3$ mol/l se sobrepasa el límite de solubilidad del DSS en agua y ya no es posible evaluar la TSF con esta técnica. En la figura 29 se grafican los valores de las tensiones superficiales en función de la fuerza iónica a las diferentes concentraciones trabajadas.

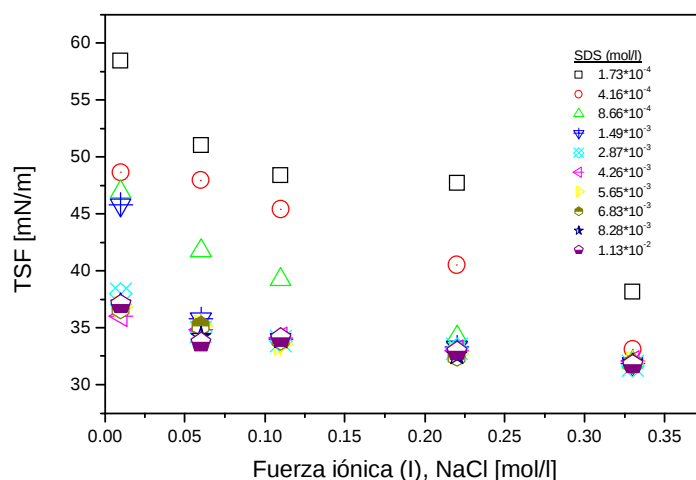


Figura 29. Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la TSF a diferentes concentraciones de DSS. Valores obtenidos con el método del plato de Wilhelmy a 20°C. A concentraciones bajas de DSS el efecto de la fuerza iónica no es muy pronunciado. A concentraciones mayores a $2.87 \cdot 10^{-3}$ mol/l de DSS y a fuerza iónica baja, el comportamiento es muy similar. Al parecer la sal disminuye la cmc del DSS.

Por otra parte, para obtener valores de exceso superficial, es necesario disponer de los datos de la tabla 6 y graficarlos en logaritmo natural de la concentración del DSS contra la TSF en función de la fuerza iónica, para aplicar la isoterma de adsorción de Gibbs, tal como se ilustra en la figura 30. En esta figura, las líneas ajustadas no tienen un

comportamiento ideal (*i.e.* una recta con pendiente negativa en función de la variación de γ con respecto al logaritmo de la concentración de DSS la cual es interceptada por una recta de pendiente cero, el punto de inflexión corresponde a la cmc del surfactante) sin embargo sí se definen claramente las zonas de transición.

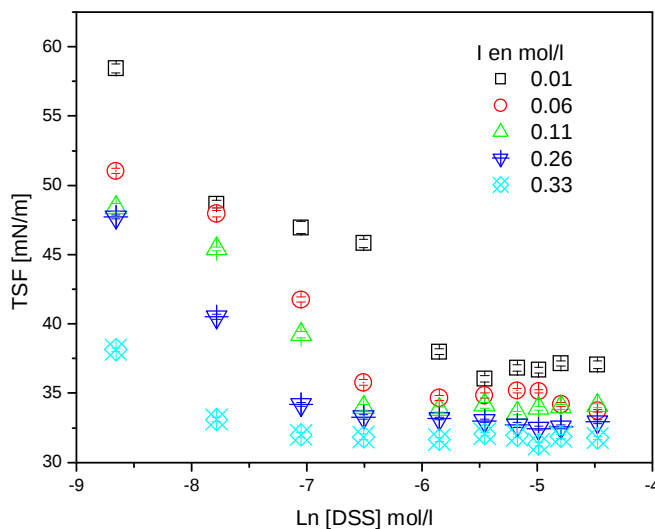


Figura 30. Resultados experimentales de tensión superficial del DSS vs logaritmo natural de la concentración del surfactante en función de la fuerza iónica de la fase acuosa. Valores obtenidos con el método del plato a 20°C. Al meter el logaritmo en el eje x, en teoría, se deben de observar dos rectas, una con pendiente en función de I seguida de otra con pendiente cero, en las cuales el punto de inflexión marca la cmc del agente surfactante.

Con el fin de cuantificar el comportamiento de los datos obtenidos de TSF, se hizo un ajuste lineal de los valores de la figura 30 para aplicar el modelo de adsorción de Gibbs. Los resultados de este ajuste se presentan en la figura 31; a partir de esta figura fue posible obtener los valores de cmc en función de la fuerza iónica de este sistema, los excesos superficiales y las áreas ocupadas por moléculas del surfactante. Estos valores se presentan en la tabla 7.

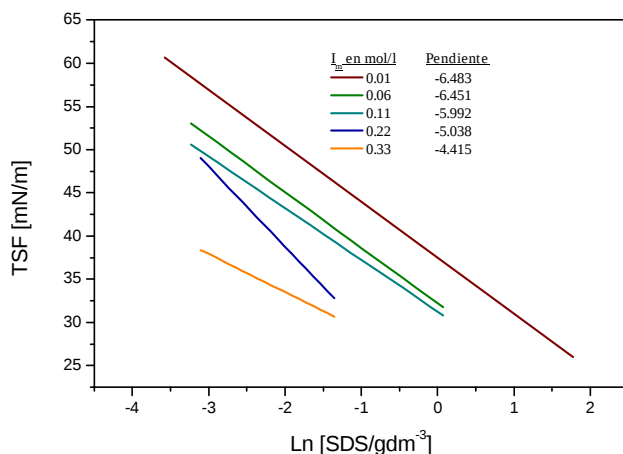


Figura 31. Ajuste lineal de los resultados experimentales de tensión superficial salmuera+DSS/aire contra el logaritmo natural de la concentración del surfactante en función de la fuerza iónica a 20°C, evaluados con el método del plato de Wilhelmy en el tensiómetro K12. Las constantes de regresión para todos los casos fueron del orden de 0.99 ± 0.00130 .

Tabla 7. Resultados experimentales. Valores de cmc, Γ , y A obtenidos a partir de los datos de la figura 31 a 20°C mediante el método del plato de Wilhelmy.

cmc mmol/l	I mol/l	Γ 10^{-6} mol/m^2	A m^2	A $\text{\AA}^2$
7.28	0	1.63947	$1.013 \cdot 10^{-18}$	101.3
4.26	0.01	1.33011	$1.248 \cdot 10^{-18}$	124.8
2.82	0.06	1.32343	$1.255 \cdot 10^{-18}$	125.5
2.20	0.11	1.22937	$1.351 \cdot 10^{-18}$	135.1
1.45	0.22	1.03361	$1.607 \cdot 10^{-18}$	160.7
.773	0.33	0.90588	$1.833 \cdot 10^{-18}$	183.3

El efecto global del aumento de la concentración de sal en la tensión superficial del DSS en solución acuosa es una marcada disminución de su cmc (la máxima diferencia en cmc es del orden de 6.5 mmol/l con respecto al valor a $I=0$ mol/l), lo cual concuerda con los datos reportados en la literatura para un surfactante similar^[26] y para otros tipos de surfactantes en solución acuosa.^[37-44]

3.2 RESULTADOS DE TENSIÓN INTERFACIAL γ_i AGUA/ n -C₁₂

3.2.1 EFECTO DE LA FUERZA IONICA DE LA FASE ACUOSA EN LA TENSIÓN INTERFACIAL γ_i SALMUERA / n -C₁₂

El sistema agua/ n -C₁₂, puede considerarse como una micro emulsión agua/aceite en la cual bajo condiciones normales y en equilibrio termodinámico ambas fases son inmiscibles y existe una barrera energética que impide la miscibilidad.

Para el buen aprovechamiento del equipo y para contar con un registro de la evolución temporal de la γ_i en función de la concentración de sal de la salmuera, se decidió evaluar la γ_i salmuera/ n -C₁₂ de las siguientes concentraciones de NaCl: 0.003, 0.3, 0.5 0.8 y 1 mol/l respectivamente. Estas mediciones se llevaron acabo en un lapso de 3 h tomando lecturas cada 300s a una temperatura constante de 25°C con el método DSA. La posición de las fases obedecen las fuerzas gravitacionales, esto implica que la fase de mayor densidad (salmuera) se encuentra contenida en la celda y a través de la jeringa se crea una gota de la fase menos densa (n -C₁₂). Una imagen típica de una gota de n -C₁₂ suspendida en la salmuera se presenta en la figura 32.

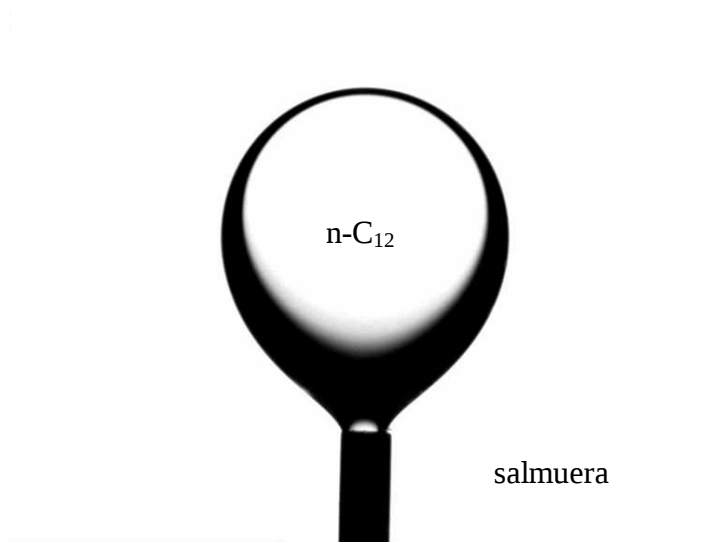


Figura 32. Imagen de una gota de n-dodecano suspendida en solución acuosa de NaCl en la determinación de la TIF agua/n-C₁₂ a 25°C por el método DSA.

En la figura 33 se presenta la evolución temporal de la γ_i del sistema salmuera/n-C₁₂ en función de la concentración de NaCl de la fase acuosa a 25°C. En esta gráfica se observa una tendencia de disminución de la γ_i conforme se incrementa la concentración de la salmuera. Este efecto se hace más notable a tiempos cortos (entre 33 y 60 min). La disminución en γ_i no es totalmente lineal ya que hay puntos en los que la tensión interfacial es mayor a concentraciones mayores de la salmuera, estos saltos tampoco tienen una secuencia monótona.

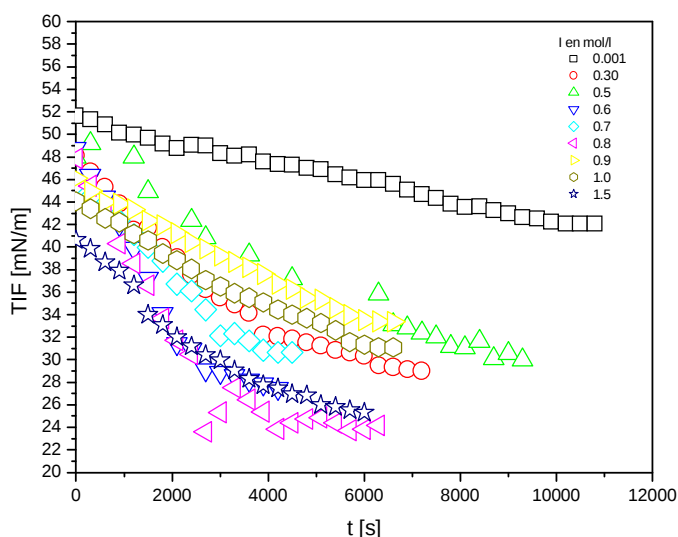


Figura 33. Resultados experimentales de la evolución temporal de la TIF del sistema salmuera/ n - C_{12} a diferentes valores I_m (e.g. 0.001 a 1.5 mol/l) de la fase acuosa obtenido con el método de DSA a 25°C.

En la figura 33 el comportamiento de las curvas a $I = 1.0$ y 1.5 mol/l tuvieron un comportamiento especial (no siguen la tendencia a concentraciones altas, incluso para esta concentración la γ_i es mayor que menores concentraciones de la salmuera). Debe mencionarse que estas curvas se tuvieron que realizar cambiando el orden de las fases. Debido a la ruptura de la celda de cuarzo especial para introducir una aguja curva (ver el detalle del equipo en la sección experimental), se tuvo que recurrir al uso de una aguja con punta normal. Por esta razón, y para evitar los efectos de la gravedad, se colocó el n - C_{12} en la celda de menor volumen y se creó una gota de la salmuera en la punta de la aguja. La diferencia de diámetros internos entre las agujas utilizadas así como la posición de la gota, fueron modificadas en el equipo para tener una respuesta correcta. Las especificaciones técnicas de ambas celdas y de las agujas, no establecen diferencias en su utilización ni en la respuesta del equipo en la posición de las fases, únicamente refieren diferencias en cuestiones de acondicionamiento de la temperatura (i.e. la celda de mayor volumen se utiliza para temperatura ambiente y la de menor volumen se utiliza para temperaturas

controladas); por lo que en teoría, no debería haber más diferencia en las curvas por la posición de las fases más que aquellas debidas a la concentración de la salmuera. Por esta razón se decidió hacer una prueba comparativa de la respuesta del equipo ante el cambio de posición de las fases para diferenciar este comportamiento de aquel observado por el incremento de la concentración de la salmuera. En la figura 34 se presenta el resultado de esta comparación.

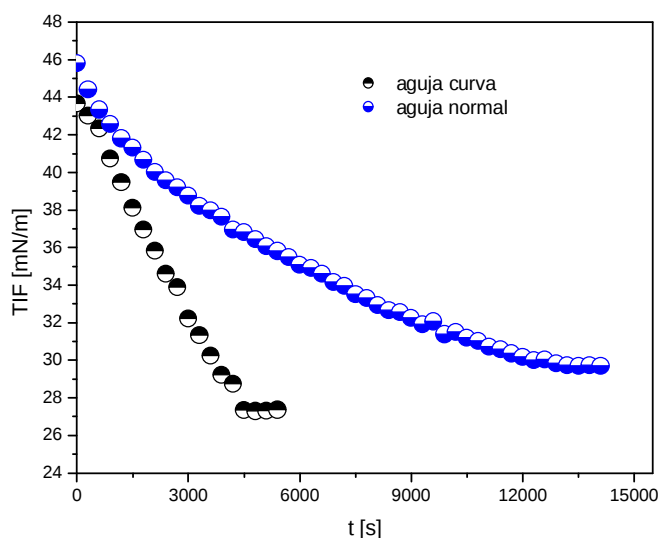


Figura 34. Resultados experimentales de la comparación de la tensión interfacial entre las posiciones de las fases a una misma concentración de la salmuera a 25 °C con el método DSA. La diferencia más notable es que en la posición n-C₁₂/salmuera (aguja curva), el equilibrio se establece a tiempos más cortos y a una tensión interfacial más baja.

Una posible explicación de este resultado es por el efecto del campo de interacciones que se establece en cada caso. Cuando la gota de n-C₁₂ está rodeada de iones Na⁺ y Cl⁻, es mayor la interacción de fuerzas electrostáticas en la interfase y posiblemente se reduce el tiempo en el que el sistema llega al equilibrio (recordando que la evolución temporal hacia el equilibrio es dominada por un proceso de difusión, por lo cual a mayores concentraciones del soluto se reduce el tiempo de relajación del sistema alcanzando más

rápidamente un estado de equilibrio^[45]), mientras que en el caso contrario, la concentración de iones se encuentra en la gota de salmuera y hay un número limitado de ellos que interaccionan en la interfase y consecuentemente se alarga el tiempo de relajación hacia el equilibrio. En estos términos, posiblemente en una escala mayor de tiempo (> 15000 s) se igualaría la tensión interfacial en ambos casos.

Por otra parte, el incremento de la fuerza iónica en la fase acuosa tiene el efecto de disminuir la $\gamma_{\text{agua/n-C}_{12}}$ por lo que puede decirse que el NaCl actúa como agente surfactante (c.f. figuras 35 y 36). En este sistema y en particular, en las figuras 35 y 36, sólo se utiliza el término concentración de NaCl, como denominación de la fuerza iónica de la salmuera, ya que es la única fuente de iones en el sistema y como se trata de un electrolito con estequiometría 1:1 la concentración de la sal equivale a la fuerza iónica de la fase acuosa.

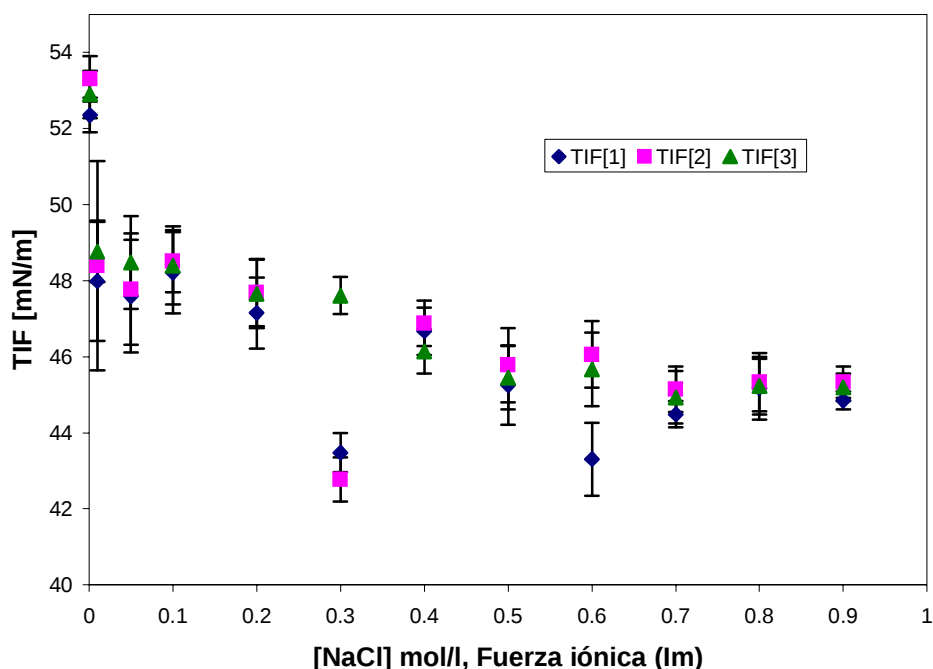


Figura 35. Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la γ_i salmuera/n-C₁₂, a los 10 minutos de inicio de la evaluación a 25°C con el método DSA. Se aprecia con claridad que a una concentración alrededor de 0.3 mol/l de NaCl la TIF pasa por un valor mínimo, y después se integra nuevamente a la tendencia que muestran los demás puntos. Este comportamiento parece repetirse a una concentración de sal de 0.6 mol/l. Cada punto experimental se midió tres veces con diferente gota en cada repetición.

En esta figura se observa un fuerte efecto de la salmuera a bajas concentraciones (*e.g.* $I = 0.01$) en la tensión, ya que hay una diferencia en los valores del orden de 5 mN/m, conforme se incrementa la concentración de la salmuera se presentan varios puntos en forma de ciclos en los que es mínima la tensión hasta que el sistema llega a un estado en el cual ya no hay variación en la tensión. Este estado se presenta a concentraciones de la salmuera mayores a 0.7 mol/l.

El comportamiento de la tensión interfacial en la figura 35 es complejo, sin embargo puede explicarse en términos de la saturación de la interfase y del establecimiento de un estado meta-estable del sistema, esto es, que se llega a ciertos puntos críticos de concentración de la sal en los cuales se observan tensiones interfaciales bajas y en los que se completa la saturación de la monocapa; a concentraciones superiores a estos puntos críticos, aumenta la cantidad de electrolito libre en la fase volumétrica y predomina el efecto de la sal libre (*i.e.* incrementa la tensión superficial del agua) en la γ_i del sistema. El sistema sigue evolucionando hasta llegar a un estado en el cual se mantiene constante la tensión.

Los datos de la figura 35 corresponden a un equilibrio meta-estable del sistema, ya que fueron tomados a los 10 min de inicio de las pruebas. Los valores de tensión del sistema en el equilibrio (*i.e.* tiempo en el cual ya no se observó variación de la tensión interfacial) se presentan en la figura 36. En esta figura, el impacto de la fuerza iónica de la salmuera se manifiesta desde las concentraciones más bajas. El comportamiento de la tensión interfacial es monótonamente decreciente hasta 0.2 mol/l. Luego a concentraciones entre 0.3 y 1 mol/l se observa una sucesión de cinco puntos críticos (un aparente máximo alrededor de 0.5 mol/l, un mínimo alrededor de 0.6 mol/l, un máximo alrededor de 0.7 mol/l, un mínimo dominante alrededor de 0.8 mol/l, y un máximo dominante alrededor de 0.9 mol/l). Después de estos puntos el sistema alcanza su equilibrio a concentraciones mayores a 1 mol/l, a partir de esta concentración aparentemente la tensión interfacial tiende a ser constante en un valor alrededor de 27 mN/m.

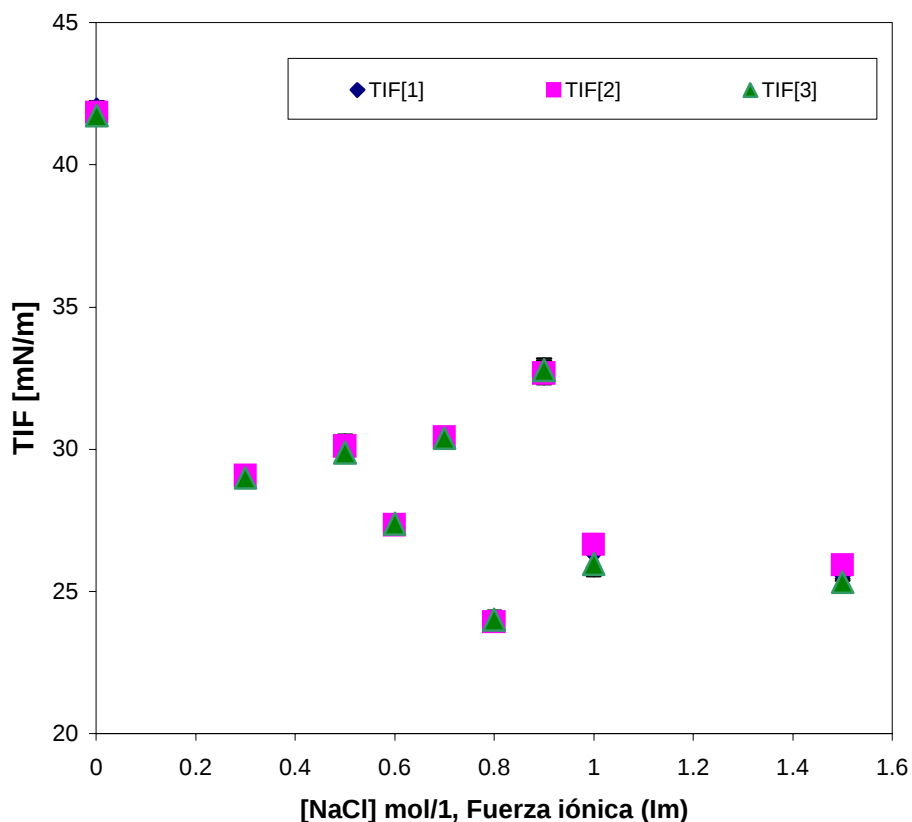


Figura 36. Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la tensión interfacial salmuera/ $n\text{-C}_{12}$ en el equilibrio. Evaluada con el método DSA a 25°C. Destaca la presencia de un mínimo a 0.8 mol/l seguido de un máximo alrededor de 0.9 mol/l. Así mismo en el equilibrio se redujo la variabilidad entre las repeticiones. También es destacable el fuerte impacto a bajas concentración de la salmuera en la tensión interfacial.

El incremento de la fuerza iónica en la fase acuosa incrementa las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de la misma carga así como las atracciones en moléculas de cargas distintas, esta variación en la carga superficial de la interfase contribuye a que las fases tiendan a ser miscibles.

Si se analiza el efecto de la fuerza iónica de la salmuera en términos de un diagrama de fases imaginario, posiblemente en el punto mínimo donde $I = 0.8 \text{ M}$, se observaría una sola fase, que es donde converge la idea de miscibilidad entre las fases. En este punto la diferencia en tensión es del orden de 20 mN/m. Fuera de este punto, las fases son inmiscibles y a $I > 1 \text{ mol/l}$ el comportamiento de las fases ya no varía.

3.2.2 EFECTO DE LA ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE DSS EN LA γ_i AGUA+DSS/ n -C₁₂

La evaluación del efecto de la adsorción del surfactante DSS en la $\gamma_{\text{agua}/n\text{-C}_{12}}$ se realizó a 11 concentraciones de este reactivo disuelto en la fase acuosa. Se trabajó con nueve concentraciones de DSS inferiores (*e.g.* de 0.138 a 6.86 mmol/l) y dos superiores (*e.g.* 8.63mmol/l y 2.49mol/l) a la cmc de este agente tensoactivo. Esta prueba se desarrolló a 25°C con el equipo G10 DSA y la posición de las fases es la sugerida por la utilización de la aguja curva. En la figura 37 se presenta una imagen típica de la gota de aceite inmersa en la solución acuosa de DSS.



Figura 37. Imagen típica de la gota de n -C₁₂ inmersa en la solución acuosa de DSS a 25°C. La toma correcta de la imagen se realiza cuando se forma el máximo menisco entre la punta de la aguja y la gota (justo cuando va a desprenderse).

Los datos obtenidos de estas mediciones se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Resultados experimentales de la evaluación de la γ_i del sistema agua+DSS/n-C₁₂ en función de la concentración del agente surfactante disuelto en el agua. Evaluado con el método DSA a 25°C .

[DSS]/mol ⁻¹	Tensión Interfacial (γ_i) en mN/m							δ_{γ_i} abs	δ_{γ_i} rel
	$\gamma_{i[1]}$	$\delta_{\gamma_{i[1]}}$	$\gamma_{i[2]}$	$\delta_{\gamma_{i[2]}}$	$\gamma_{i[3]}$	$\delta_{\gamma_{i[3]}}$	γ_i media	[mN/m]	%
1.39*10 ⁻⁴	40.81	0.77	40.85	0.60	40.81	0.19	40.82	1.56	3.82
2.25*10 ⁻⁴	35.74	0.44	35.95	0.67	35.55	0.73	35.75	1.84	5.14
4.33*10 ⁻⁴	32.50	0.19	32.65	0.68	32.58	0.19	32.58	1.06	3.25
7.97*10 ⁻⁴	27.38	0.10	27.24	0.25	27.23	0.18	27.28	0.53	1.94
1.54*10 ⁻³	22.69	0.22	22.32	0.25	22.71	0.47	22.57	0.94	4.16
2.82*10 ⁻³	17.08	0.36	16.93	0.21	17.07	0.41	17.03	0.98	5.75
4.36*10 ⁻³	15.69	0.41	15.68	0.24	15.70	0.36	15.69	0.41	2.61
5.37*10 ⁻³	13.65	0.12	13.65	0.23	13.67	0.26	13.66	0.61	4.46
6.88*10 ⁻³	9.91	0.09	9.83	0.24	10.00	0.25	9.91	0.58	5.85
8.63*10 ⁻³	8.39	0.05	8.25	0.05	8.38	0.06	8.33	0.16	1.92
1.12*10 ⁻²	8.74	0.11	8.68	0.06	8.75	0.18	8.72	0.35	4.01

Las concentraciones de DSS a las que se trabajó, permiten definir su isoterma de adsorción en la interfase agua/n-C₁₂, tal como se observa en la figura 38, en la cual se presentan las tres mediciones de cada concentración descritas en la tabla 8. Cabe mencionar que el comportamiento observado de la tensión en este sistema corresponde al reportado en la literatura^[45] y se explica en términos de la cantidad de surfactante que se adsorbe en la interfase, cuando aumenta la concentración de DSS en el seno de la fase acuosa existe mayor difusión del mismo hacia la interfase aumentando la concentración de DSS en esta interfase con el n-C₁₂, lo cual ocasiona que disminuya la γ_i . Comparando las isotermas de adsorción de este surfactante en solución acuosa (*c.f.* figura 39), cuando está con el aire y cuando esta con el n-C₁₂ se observa la misma forma de la isoterma en ambos casos. Evidentemente los valores de la tensión son diferentes a causa del ambiente químico que impera en cada caso, el cual tiene mayor impacto en la interfase con el n-C₁₂.

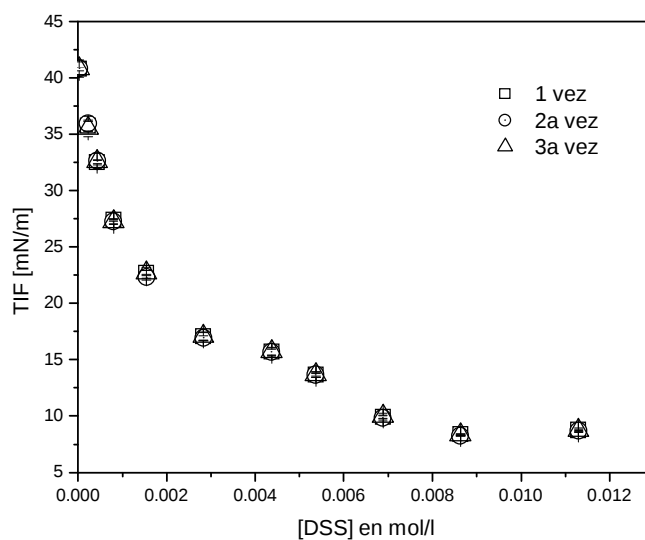


Figura 38. Resultados experimentales del comportamiento de la γ_i del sistema agua+DSS/n-C₁₂ en función de la concentración del agente surfactante, evaluada con el método DSA a 25°C por triplicado. La incertidumbre de estas medidas es tan pequeña que queda contenida en el punto que representa el valor experimental.

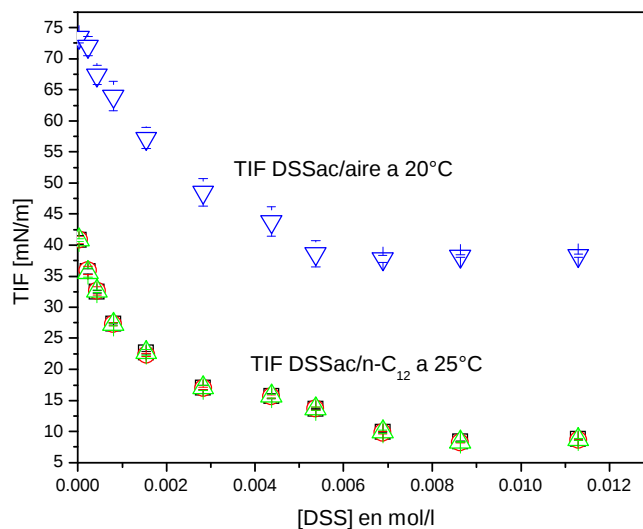


Figura 39. Resultados experimentales de la comparación de valores de γ_i del DSS en solución acuosa en diferentes interfases a 25°C mediante el método DSA. Sin tomar en cuenta la diferencia de temperaturas - la cual por si misma disminuye la tensión -, existe una diferencia - del orden de 30 mN/m - en la γ_i del DSS cuando interacciona con el aire y cuando lo hace con el agua. Sin embargo la isoterma de adsorción conserva la forma .

La adsorción del DSS en la interfase con el $n\text{-C}_{12}$ es controlada por procesos de difusión y convección, a tiempos cortos dominan los procesos de convección, mientras que a tiempos largos dominan los procesos de difusión. Por esta razón cuando se incrementa la concentración de surfactante en la solución acuosa, se incrementa la velocidad de adsorción de las moléculas del tensoactivo en la superficie y la disminución en la γ_i se presenta a tiempos más cortos. Sin embargo esta caída de la γ_i no es ilimitada ya que existe un punto crítico (cmc) en el cual se satura la interfase, ya no hay adsorción y comienzan a disminuir las fuerzas repulsivas entre las cabezas polares del surfactante y ocurre la formación de miscelas. Posterior a esta concentración la γ_i se mantiene constante.

Cabe señalar que uno de los productos de la hidrólisis del DSS (*i.e.* dodecanol) posee una actividad superficial mayor que el propio DSS y se absorbe fuertemente en la superficie de la solución acuosa del surfactante; este fenómeno es el responsable de que invariablemente se observe un mínimo en la TSF γ_s , del DSS en solución acuosa en las cercanías de la cmc. De manera similar, este producto se origina cuando se crea la interfase agua/ $n\text{-C}_{12}$, sin embargo, es altamente soluble en el aceite y no se observa el mínimo característico de este surfactante en la interfase agua/ $n\text{-C}_{12}$.^[45]

En la figura 40 se presenta el logaritmo natural de la concentración de DSS contra la tensión interfacial. En esta misma figura se realiza el ajuste lineal de los valores experimentales con el objeto de obtener valores del exceso superficial, en términos de la ecuación de adsorción de Gibbs.

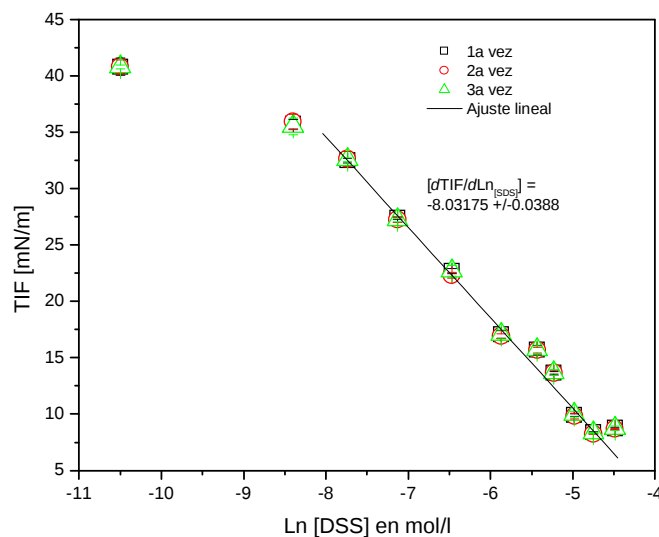


Figura 40. Resultados experimentales de tensión interfacial agua+DSS/*n*-C₁₂ evaluada con el método DSA a 25°C, en función del logaritmo natural de la concentración del surfactante. La línea continua corresponde al ajuste lineal de los datos.

La cmc estimada bajo estas condiciones es de 8.65 mmol/l, (el valor reportado a 20°C es de 8.29 mmol/l^[53]). Por su parte, el exceso superficial calculado es de $1.62 \cdot 10^{-6}$ mol/m² y el área ocupada por molécula de surfactante es de 102.482 Å².

El modelo de análisis de Gibbs para resultados experimentales de γ_i es el primer tratamiento termodinámico que reciben los valores obtenidos. Sin embargo, es posible generar la descripción analítica del comportamiento observado aplicando ecuaciones electrostáticas, la teoría de la doble capa eléctrica de Gouy-Chapman y haciendo consideraciones teóricas sobre los coeficientes de actividad de los solutos de prueba. Este tipo de análisis no se realizará en este estudio.

3.2.3 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA DE LA FASE ACUOSA EN LA γ_i DEL SISTEMA SALMUERA+DSS/ n -C₁₂

Una vez establecidos por separado, los efectos del cloruro de sodio y del DSS en la interfase agua/ n -C₁₂, se decidió evaluar el comportamiento de la tensión interfacial bajo el efecto concomitante de ambos reactivos. El objeto es conservar la similitud de las condiciones en las cuales se realiza la prueba de determinación de la mojabilidad de muestras de yacimiento por los índices globales de Amott-Harvey y USBM, en los cuales se utiliza un aceite muerto (cuya composición incluye agentes surfactantes) y salmuera artificial. De esta manera, analizando las interacciones entre los fluidos puros, se puede crear una visión menos compleja que la que se obtiene en el análisis de los fluidos de yacimiento y se conservan las características del fenómeno bajo estudio.

En esta etapa se hizo la evaluación de la tensión en las mismas condiciones descritas en las secciones anteriores solo que se trabajó con el tipo de interfase aceite/agua a pesar del efecto en la cinética observado previamente en la sección 3.2.1 y ante la imposibilidad de evaluar la tensión de otro modo.

En esta prueba, la fase acuosa se preparó disolviendo la cantidad necesaria de NaCl en agua desionizada hasta la concentración deseada y con esta solución se disolvió el DSS a diferentes concentraciones, de modo que a una concentración de NaCl constante le corresponden 8 concentraciones de DSS inferiores a la cmc, las concentraciones en esta ocasión se presentan en mmol/l. Este procedimiento se repitió para cada una de las concentraciones de sal ensayadas, de tal manera que es posible evaluar el comportamiento de γ_i en diferentes modalidades: a una concentración de sal constante, variando la concentración del surfactante o a una concentración de surfactante constante variando la concentración de sal.

En la figura 41 se presenta una imagen típica de la gota de aceite inmersa en la fase acuosa.



Figura 41. Imagen típica de una gota de salmuera+DSS suspendida en el $n\text{-C}_{12}$ a 25°C . En este caso la interfase es de tipo agua/aceite.

En la tabla 9 se presentan los valores de tensión interfacial de cada una de las mediciones realizadas. Debido a la cantidad de datos obtenidos, solo se presenta el promedio de tres mediciones de cada muestra.

El comportamiento que se observa en la γ_i es cualitativamente similar al observado cuando únicamente está presente la sal en la fase acuosa, sin embargo, la presencia de ambos reactivos genera un efecto de naturaleza más intensa que cuando sólo esta presente la sal o el surfactante adsorbido en la interfase. La sal promueve la adsorción del surfactante en la interfase, ya que al aumentar la concentración de NaCl se logran tensiones interfaciales más bajas – del orden de 3 a 5 mN/m a la máxima concentración de sal -, sin embargo, este comportamiento no es monótono ni homogéneo ya que se presentan saltos en la tensión interfacial tal como se muestra en la figura 42.

Cabe mencionar que en este tipo de sistemas no se puede establecer directamente la fuerza iónica del medio solo en términos de la concentración de NaCl, ya que también el DSS aporta iones Na^+ y SO_3^- . En estos casos la fuerza iónica del sistema se considera como la suma de los iones totales, esto es: $I = m_{\text{DSS}} + m_{\text{NaCl}} = m_{\text{Na}}^+ = m_{\text{DS}}^- + m_{\text{Cl}}^-$, donde m indica la concentración de cada especie.

Tabla 9. Valores experimentales de la tensión interfacial del sistema agua+DSS+NaCl /n-C₁₂, evaluados con el método de la gota colgante a 25°C.

[NaCl]/mol-l DSS mol/l	Tensión interfacial γ_i , y errores absolutos δ , en mN/m															
	[1] 0.002	[2] 0.005	[3] 0.011	[4] 0.04	[5] 0.084	[6] 0.106	[7] 0.302	[8] 0.609								
	[1]	$\delta[1]$	[2]	$\delta[2]$	[3]	$\delta[3]$	[4]	$\delta[4]$	[5]	$\delta[5]$	[6]	$\delta[6]$	[7]	$\delta[7]$	[8]	$\delta[8]$
9.10*10 ⁻⁵	41.35	1.34	41.77	2.01	41.79	1.45	32.35	1.36	26.44	0.73	24.39	0.73	20.45	2.06	19.55	1.55
2.12*10 ⁻⁴	40.4	1.65	38.89	1.04	33.59	1.21	32.05	1.15	23.58	0.74	20.38	0.74	17.57	1.71	23.96	1.3
4.01*10 ⁻⁴	36.98	1.55	36.02	1.2	30.17	0.82	24.43	1.07	20.5	0.8	16.3	0.8	11.85	1.11	17.78	1.74
7.50*10 ⁻⁴	33.34	2.38	31.34	1.01	29.54	1.11	20.6	0.9	12.97	0.55	13.15	0.55	4.82	0.28	8.56	0.99
1.45*10 ⁻³	27.99	2.09	28.95	1.08	26.6	0.98	13.08	0.8	10.76	0.37	7.36	0.37	4.01	0.17	6.85	0.85
2.57*10 ⁻³	20.99	2.01	23.1	1.04	14.8	0.9	6.75	0.64	5.46	0.1	5.34	0.1	3.57	0.13	8.37	1.21
4.24*10 ⁻³	18.21	1.84	15.66	0.87	12.25	0.57	6.23	0.5	5.42	0.12	5.18	0.12	3.27	0.16	2.73	0.75
5.34*10 ⁻³	17.73	1.4	13.01	0.71	8.61	0.74	6.46	0.4	5.46	0.15	5.37	0.15	3	0.09	2.77	1.29
6.81*10 ⁻³	11.49	1.13	12.95	1.56	7.65	0.07	6.17	0.38	5.46	0.18	5.35	0.18	3.04	0.16	3.65	1.89

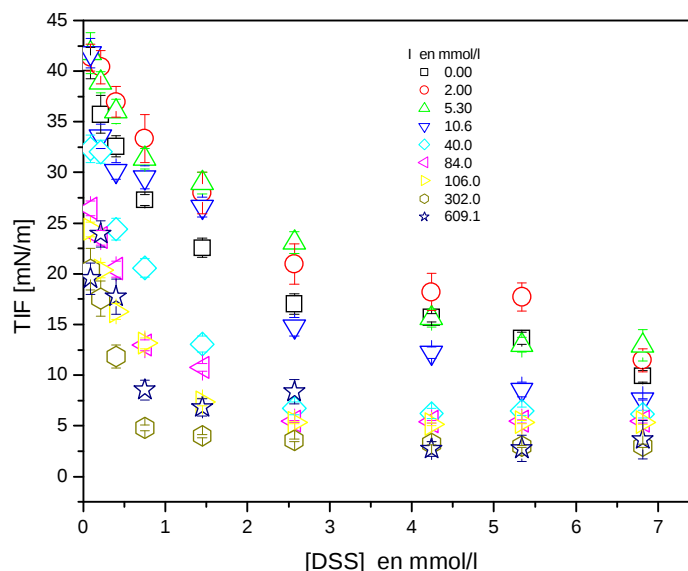


Figura 42. Resultados experimentales del comportamiento de la tensión interfacial del sistema agua+DSS/n-C₁₂ en función de la concentración de NaCl en la salmuera, evaluada con el método DSA a 25°C. El decaimiento en la γ_i del sistema no es monótono ya que se observan saltos en la tensión para algunas concentraciones de la salmuera. Las concentraciones de DSS son inferiores a la cmc. La razón de trabajar con concentraciones inferiores a la cmc es por las concentraciones de solución salina, ya que cuando se trabaja a concentraciones mayores a la cmc del surfactante, se sobrepasan los límites de solubilidad de éste en la sal, y ocurre la formación de cristales de DSS lo cual obstaculiza la medición.

El comportamiento de las isothermas de la figura 42 es similar al que se presentó en el efecto de la concentración de la salmuera en la interfase salmuera/ $n\text{-C}_{12}$ sin la presencia del DSS. A bajas concentraciones de la salmuera - entre 2.0 y 5.3 mmol/l -, la isoterma de adsorción del surfactante se observa a valores de tensión mayores a los que se aprecian a concentraciones más altas de la sal. En el intervalo de 10.6 a 302 mmol/l de la salmuera, la tendencia a disminuir conforme se incrementa la concentración de la sal es monótona, mientras que a concentraciones altas de la solución salina, se invierte el comportamiento de la γ_i . Para contar con otra perspectiva de este comportamiento, en la figura 43 se presentan los valores de γ_i en función de la concentración de la salmuera a diferentes concentraciones de DSS. Para no saturar esta figura, y no perder la visibilidad de las curvas de adsorción, sólo se exhiben cinco concentraciones representativas de DSS.

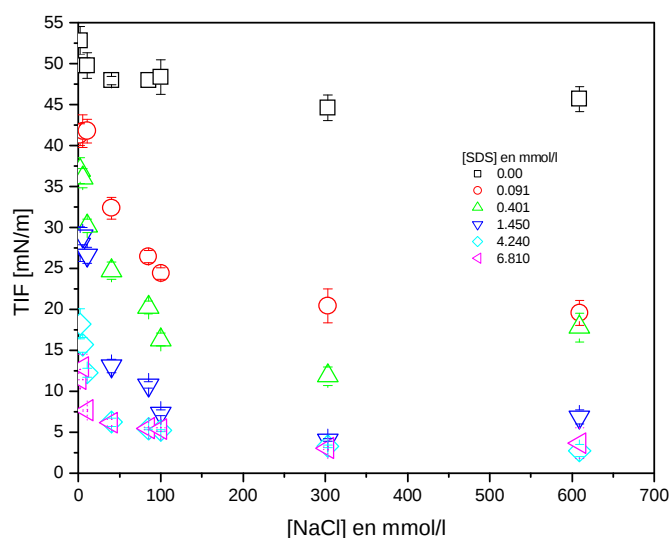


Figura 43. Resultados experimentales del comportamiento de la tensión interfacial del sistema salmuera+DSS/ $n\text{-C}_{12}$ a diferentes concentraciones del agente surfactante. Evaluado con el método DSA a 25°C.

Evidentemente en la figura 43 es más apreciable el efecto de la concentración de la salmuera en la γ_i del sistema, la presencia del DSS enmascara los puntos críticos observados cuando sólo esta presente la sal. La región de transición tiende a desaparecer a bajas concentraciones de la salmuera, y a altas concentraciones de DSS. A partir de 100 mmol/l de sal ya no se aprecia variación en las isothermas de adsorción.

Por otra parte, en las figuras 44 y 45 se presentan los valores de γ_i en función del logaritmo de la concentración del surfactante y en función del logaritmo natural de la concentración total de iones - fuerza iónica del sistema - respectivamente.

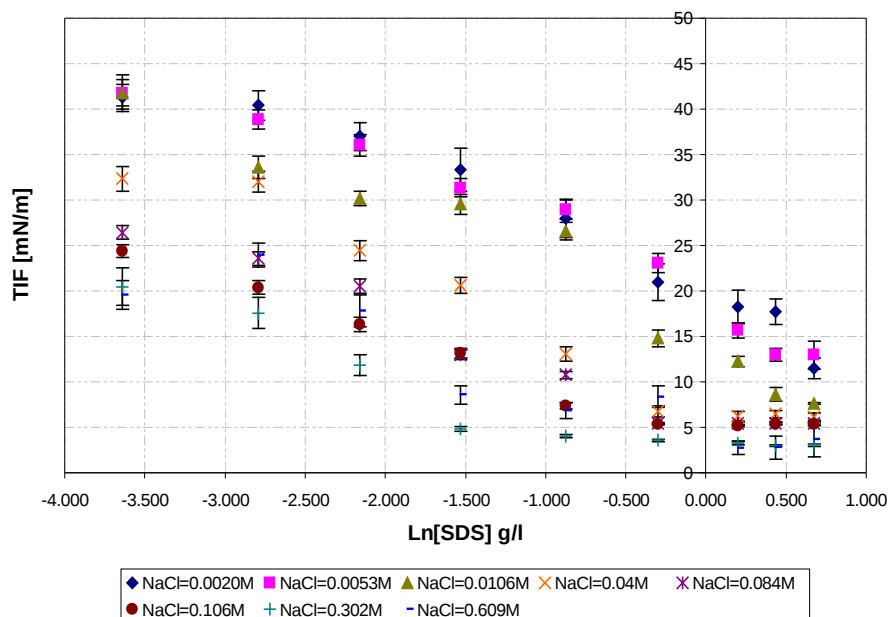


Figura 44. Resultados experimentales de tensión interfacial salmuera+DSS/n-C₁₂ contra el logaritmo natural de la concentración del DSS, a 25°C evaluada con el método DSA. Puede apreciarse claramente las zonas en las que es factible realizar el ajuste lineal de los datos.

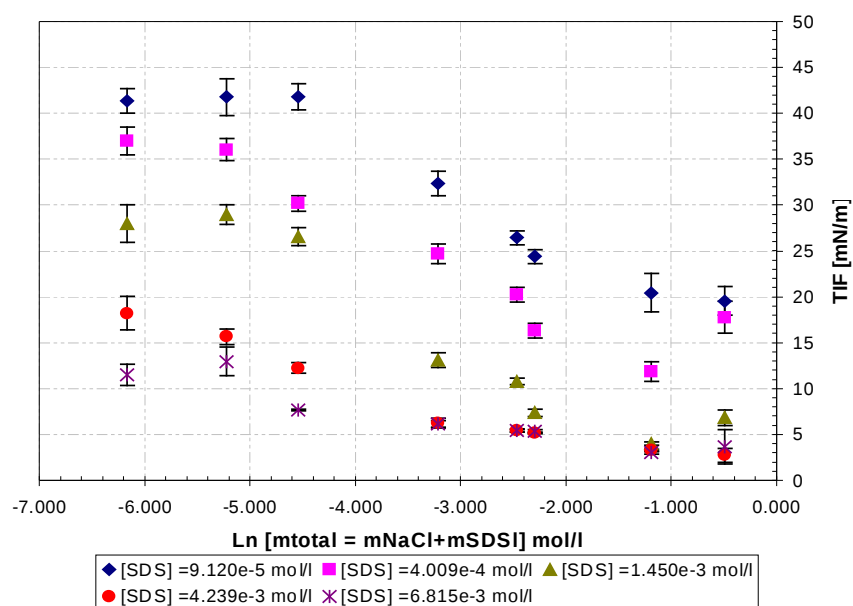


Figura 45. Resultados experimentales de tensión interfacial salmuera+DSS/n-C₁₂ contra el logaritmo natural de la concentración de la salmuera, a 25°C. Los datos de esta figura corresponden a las concentraciones de DSS analizadas en la figura 43.

Continuando con la forma usual en que se ha desarrollado el análisis de los resultados, para la aplicación de las ecuaciones 20 y 22 es necesario realizar el ajuste lineal de los datos de las figuras 44 y 45 el cual se realiza en las figuras 46 y 47.

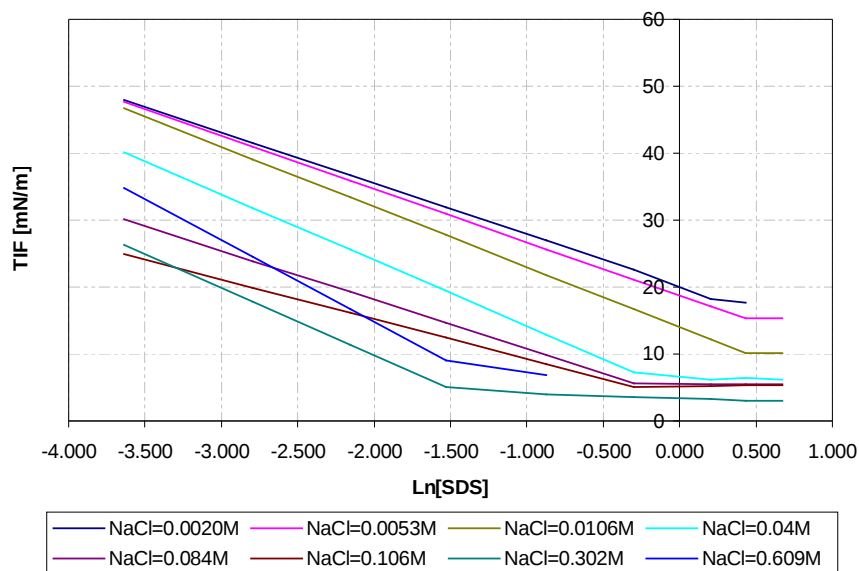


Figura 46. Ajuste lineal de los resultados experimentales de tensión interfacial del sistema salmuera+DSS/n-C₁₂ (figura 44) obtenidos mediante al método DSA a 25°C vs el logaritmo natural de la concentración del agente surfactante.

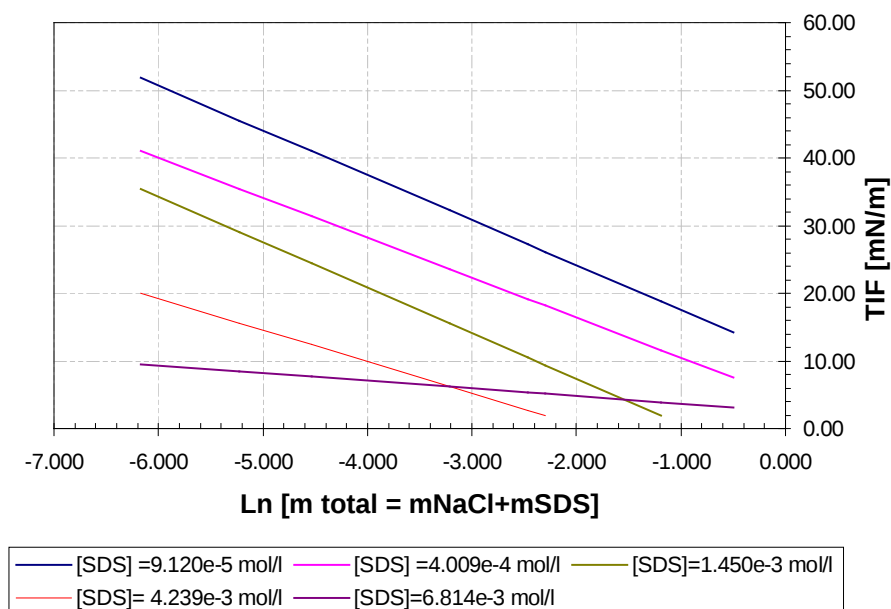


Figura 47. Ajuste lineal de los resultados experimentales de tensión interfacial del sistema salmuera+DSS/n-C₁₂ (figura 45) obtenidos mediante al método DSA a 25°C vs el logaritmo natural de la concentración del agente surfactante.

Del análisis de los datos ajustados en la figura 46 fue posible obtener valores de cmc, Γ y el área ocupada por molécula de surfactante los cuales se presentan en la tabla 10. Por su parte, de la figura 47 fue posible obtener valores de Γ_{TOT} , y A los cuales se presentan en la tabla 11.

Tabla 10. Resultados de Exceso superficial de DSS, cmc y área ocupada por molécula de surfactante A, en función de la concentración de la salmuera del sistema agua+DSS/n-C₁₂ calculados a partir de los valores experimentales de la figura 46 a 25°C.

$\partial\gamma/\partial\ln[\text{DSS}]$	cmc [mmol/l]	[NaCl] mol/l adicionada	Γ_{DSS}	
			10^{-6}mol/m^2	$A[\text{\AA}^2]$
-8.09692	8.961	0	1.635	101.7
-7.7316	4.240	0.002	1.560	106.46
-7.9467	4.240	0.0053	1.603	103.58
-7.6918	2.569	0.0106	1.552	107.01
-8.071	2.556	0.04	1.628	101.98
-4.7553	2.534	0.084	0.959	173.09
-6.0519	2.532	0.106	1.221	136.01
-7.4196	0.750	0.302	1.497	110.94
-12.208	0.751	0.609	2.462	67.42

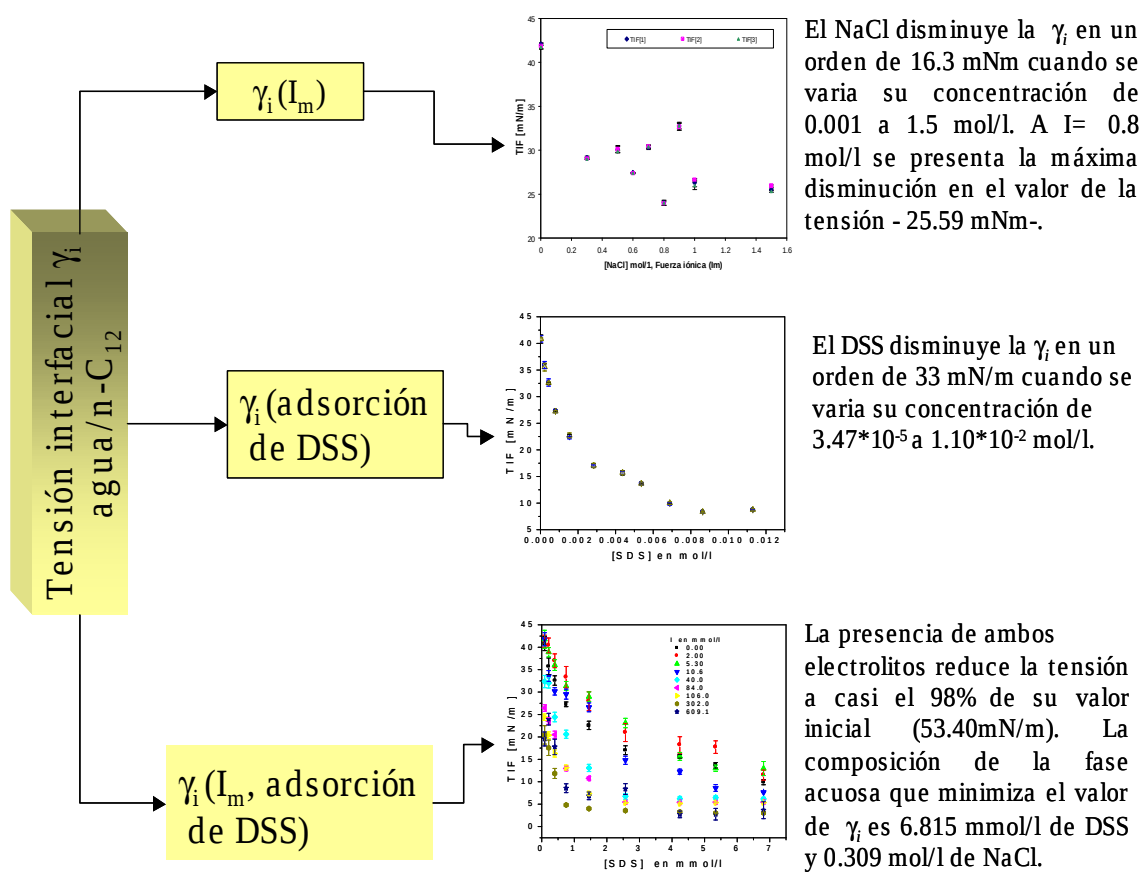
Tabla 11. Resultados de Exceso superficial total y área ocupada por molécula del sistema salmuera+DSS/n-C₁₂ en función de la concentración de DSS a 25°C.

[DSS] mol/l	$\partial\gamma/\partial\ln\Gamma_{TOT}$	$\Gamma_{TOT} [10^{-6}\text{mol/m}^2]$	$A [\text{\AA}^2]$
$9.12 \cdot 10^{-5}$	-6.6249	1.336	124.25
$4.01 \cdot 10^{-4}$	-5.9079	1.192	139.32
$1.45 \cdot 10^{-4}$	-6.7387	1.359	122.15
$4.24 \cdot 10^{-4}$	-4.6804	0.944	175.86
$6.81 \cdot 10^{-3}$	-1.1224	0.226	733.36

Como puede apreciarse en la tabla 10, a bajas concentraciones de sal la reducción de la cmc es de aproximadamente un 50%, mientras que a altas concentraciones de sal, el efecto de reducción es mayor al 80% con respecto a la cmc a cero concentración de sal adicionada.

En lo que respecta al exceso superficial, se presenta un mínimo en una concentración de sal de 0.084 mol/l, al cual le corresponde la máxima área ocupada por molécula de surfactante. En la tabla 11, el decaimiento del exceso superficial total es inversamente proporcional a la concentración del surfactante, mientras que área ocupada por molécula es directamente proporcional a la concentración del agente surfactante.

Recapitulando los resultados experimentales de las secciones 3.1.2 a 3.2.3, en la figura 48 se presentan en conjunto los resultados obtenidos en los estudios de tensión interfacial agua/n-C₁₂.



Efecto de I			Efecto del DSS			Efecto de I+DSS			
[NaCl] mol/l	γ_i mN/m	Dst mN/m	[DSS] mol/l	γ_i mN/m	Dst mN/m	[I, DSS]		γ_i	Dst
						[NaCl] mol/l	[DSS] mol/l	mN/m	mN/m
0.001	41.89	0.65	$1.39 \cdot 10^{-4}$	40.82	1.56	0.002	$9.10 \cdot 10^{-5}$	41.35	1.34
0.3	29.073	0.36	$2.25 \cdot 10^{-4}$	35.75	1.84	0.0053	$2.12 \cdot 10^{-4}$	38.89	1.04
0.5	30.03	0.87	$4.33 \cdot 10^{-4}$	32.58	1.06	0.0106	$4.01 \cdot 10^{-4}$	30.17	0.82
0.6	27.393	0.08	$7.97 \cdot 10^{-4}$	27.28	0.53	0.04	$7.50 \cdot 10^{-4}$	20.6	0.9
0.7	30.373	0.59	$1.54 \cdot 10^{-3}$	22.57	0.94	0.084	$1.45 \cdot 10^{-3}$	10.76	0.37
0.8	23.983	0.77	$2.82 \cdot 10^{-3}$	17.03	0.98	0.106	$2.57 \cdot 10^{-3}$	5.34	0.1
0.9	32.737	1.16	$4.36 \cdot 10^{-3}$	15.69	0.41	0.302	$4.24 \cdot 10^{-3}$	3.27	0.16
1	26.3	0.97	$5.37 \cdot 10^{-3}$	13.66	0.61	0.6091	$5.34 \cdot 10^{-3}$	2.77	1.29
1.5	25.593	0.4	$6.88 \cdot 10^{-3}$	9.91	0.58				
			$8.63 \cdot 10^{-3}$	8.33	0.16				
			$1.12 \cdot 10^{-2}$	8.72	0.35				

Figura 48. Resumen de resultados experimentales del estudio de la tensión interfacial agua/n-C₁₂ por el método DSA a 25°C. En la parte superior se presenta los principales resultados en cada sección del estudio de tensión interfacial, mientras que en la parte inferior, se anexan los valores experimentales en cada caso. Cabe mencionar que los resultados del efecto de la fuerza iónica en γ_i son inéditos.

Las consideraciones fisicoquímicas para interpretar de manera cualitativa los resultados experimentales en los estudios de tensión interfacial agua/ n -C₁₂ se fundamentan en las interacciones electrostáticas entre los grupos polares y no polares que constituyen el sistema y describen la disminución de la tensión interfacial y de la cmc – cuando esta presente el DSS - en términos de la fuerza iónica de la fase acuosa, *i.e.* la adición de sal disminuye la fuerza repulsiva de las cabezas polares del surfactante y disminuye el trabajo eléctrico requerido para la formación de miscelas.^[56] Por otra parte, la descripción cuantitativa del comportamiento de la tensión interfacial se ha hecho para algunos casos - e.g. salmuera+Aerosol OT/heptano^[37-41] - en términos de la ecuación de adsorción de Gibbs, sin embargo no describe la totalidad del fenómeno y los alcances que tiene son limitados. Quizás la simulación numérica - en particular por los ejemplos encontrados en la bibliografía,^[44, 57] la dinámica molecular – podría ser de gran ayuda y representar el seguimiento o el complemento natural de este trabajo.

3.3 RESULTADOS DEL ANGULO DE CONTACTO θ EN VIDRIO

(a) SISTEMA VIDRIO/AGUA/AIRE

En una prueba preliminar para evaluar el funcionamiento del goniómetro y para establecer una metodología sistemática, se determinó el ángulo de contacto de avance θ_a de un sistema vidrio/agua/aire, esta prueba se hizo en un tiempo de 250 s tomando imágenes de la gota de agua cada 2 s, la velocidad de avance fue de 0.4 ml/min En la figura 49 se presentan los resultados de este primer ensayo. Debe mencionarse que el comportamiento de θ_a de este sistema corresponde con el reportado en la literatura,^[46-48] confirmándose que a bajas velocidades de avance θ_a se comporta como el ángulo de contacto en equilibrio.^[47]

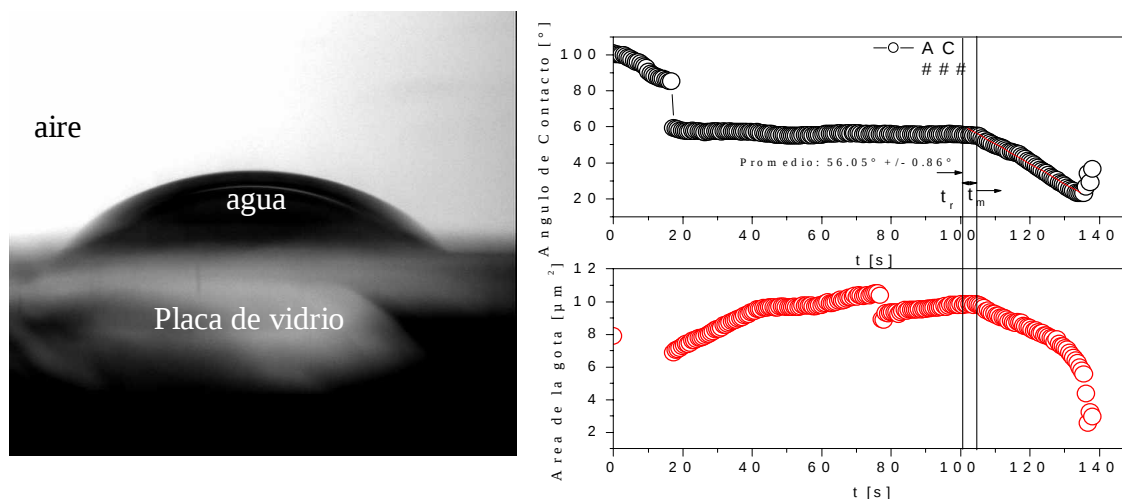


Figura 49. Resultados experimentales de la medición del ángulo de contacto de avance θ_a , a bajas velocidades (e.g 0.4 ml/min) en el sistema vidrio/agua/aire, por medio del análisis del contorno de la gota con el equipo Kruss DSA a 25°C. A la izquierda de la figura se presenta la imagen de una gota de agua en la superficie de vidrio. La nube que se observa entre la gota y la superficie de vidrio es resultado de cambios en el nivel de gris. A la derecha, se observa el comportamiento temporal de θ_a y θ_r , puede observarse que en un intervalo de tiempo en el que se mantiene la velocidad de inyección (i.e. entre 20 y 100 s) constante, θ_a no varía con el incremento del volumen de la gota.

Por conveniencia los resultados de la figura 49 se dividieron en tres dominios. El intervalo del primer dominio comienza en el inicio de la prueba hasta el tiempo t_m en el cual se detuvo el motor de la bomba para iniciar la succión del líquido de la gota. En este dominio el ángulo de contacto es esencialmente constante conforme se incrementa el volumen de la gota. El intervalo del segundo dominio va desde el tiempo t_m al tiempo t_r , i.e. el punto en el tiempo en que la gota comienza a disminuir de volumen. Este dominio se caracteriza por un volumen constante de la gota y un rápido decaimiento del ángulo de contacto. Este dominio representa la transición de θ_a a θ_r , i.e. el periodo durante el cual la línea de contacto de las tres fases es estacionaria.^[48] El intervalo del tercer periodo va desde el tiempo t_r hasta el final del experimento. Este dominio se caracteriza por un rápido decaimiento del volumen de la gota y de θ_r . La dependencia de θ_r con el tiempo sugiere una fuerte retención del líquido por el sólido.

El valor promedio de θ_a fue de $56.05^\circ \pm 0.86^\circ$. Como ya mencionado, θ_r cambia con el tiempo y no es posible obtener un valor promedio. Lo que se sugiere hacer en estos casos,^[47] y dado que aun no se establece con claridad el(los) mecanismo(s) de las interacciones sólido/líquido, es hacer consideraciones estadísticas del tipo de los mínimos cuadrados para extrapolar el ángulo de contacto de retroceso al tiempo en el cual inicia la disminución del volumen de la gota (*i.e.* t_r). En este contexto, pueden aplicarse ajustes lineales o cuadráticos según convenga en función de la constante de correlación r , que resulte en cada caso. Estudios hechos en alcanos, sugieren que el mejor ajuste para el $n\text{-C}_{12}$ es el lineal.^[47] Con base en lo anterior, el θ_r calculado es de $55.88^\circ \pm 1.98$, (con $r=0.99409$). La diferencia entre θ_a y el θ_r *i.e.* la histéresis del ángulo de contacto θ_{hist} , es de 0.17° la cual se atribuye a diferentes factores que han sido objeto de numerosos estudios.^[47-49]

(b) SISTEMA VIDRIO/AGUA/ $n\text{-C}_{12}$

La determinación del θ_a de este sistema, sólo fue posible hacerla por duplicado dado que se estaba trabajando en la optimización del equipo. En esta prueba, aparentemente se pueden obtener dos valores promedios de ángulo de avance, uno inicial a $62.76^\circ \pm 1.92^\circ$ y otro a un mayor tiempo, de $72.10^\circ \pm 0.55^\circ$. Este comportamiento puede deberse en parte, al mal control del volumen en la gota. El valor de θ_r por interpolación al tiempo t_r , es de $72.09^\circ \pm 1.74^\circ$ ($r=-0.99157$). La histéresis θ_{hist} tomando el segundo promedio es de $.01^\circ$. En la figura 50 se presenta el comportamiento del ciclo de avance y retroceso de este sistema. Debido a la actividad del resorte que se colocó en la aguja, la bomba de inyección en algunos casos no funcionó como se requería ya que como se observa en la figura 50a, la inyección de agua no fue continua y por eso se observan mesetas en el volumen de la gota. En la figura 51 se presenta una imagen típica de una gota de agua sobre la superficie de vidrio rodeada de $n\text{-C}_{12}$.

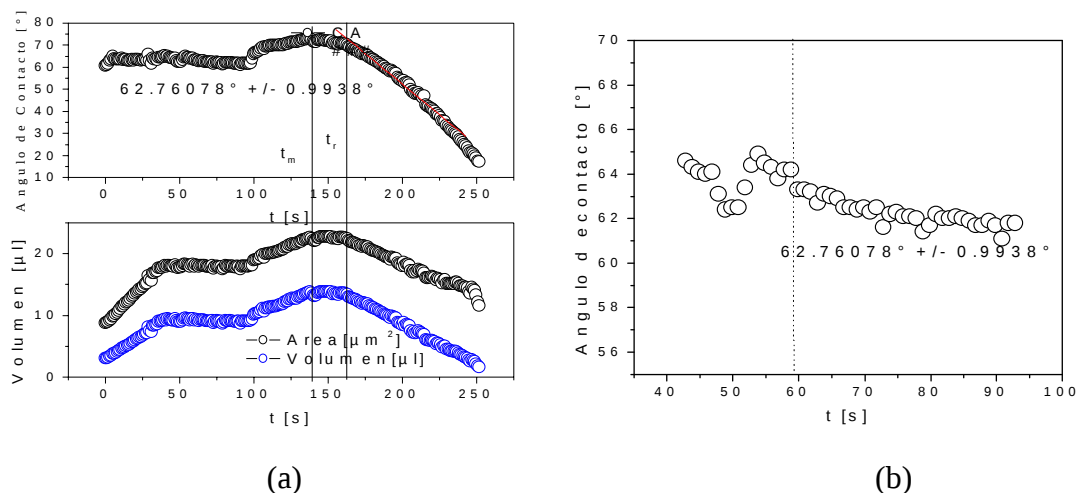


Figura 50. Resultados experimentales del comportamiento de θ_a del sistema vidrio/agua/n-C₁₂, evaluado a 25°C por el método del análisis del contorno de la gota DSA. (a) Evolución temporal de θ_a en conjunto con el área y el volumen de la gota. (b) Promedio de θ_a extraído de los límites de (a).

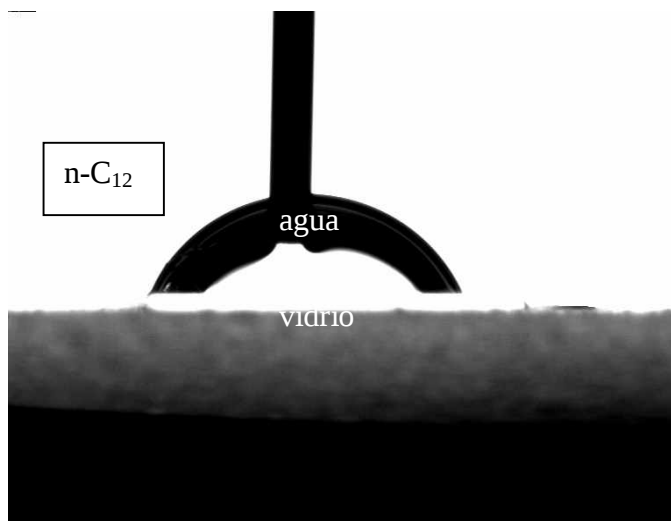


Figura 51. Imagen de una gota de agua bidestilada en la superficie de vidrio con la aguja inmersa en la gota. El cambio en el nivel de gris que se observa entre la gota y la base de la celda de cuarzo corresponde a la placa de vidrio.

Solo resta mencionar que es la primera ocasión en que este equipo es utilizado para evaluar ángulos de contacto de avance y retroceso y la primera vez que se usa en sistemas sólido/líquido/líquido.

3.3.1 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA DE LA FASE ACUOSA EN EL ÁNGULO DE CONTACTO θ_a DEL SISTEMA VIDRIO/SALMUERA/ n -C₁₂

Las concentraciones de NaCl trabajadas en esta prueba son las siguientes: $I_1=0.0019$, $I_2= 0.1014$, $I_3= 0.5005$, $I_4= 1.0032$ y $I_5=2.0743$ mol/l respectivamente.

El método de evaluación de θ_a se seleccionó en función de su utilidad, *i.e.* para $\theta < 30^\circ$ se utilizó el método de la tangente 1 (el cual permite conocer paralelamente el área y el volumen de la gota), para $\theta > 30^\circ$ se utilizó el método del círculo y finalmente en los casos en los que no se apreciaba buena resolución en θ_a , se utilizó el método estándar H/W. De los métodos disponibles en el equipo para evaluar θ_a , los recomendados son el de la tangente 2 y el H/W debido a que el ajuste lo realizan en función de la geometría de la gota. Bajo estas condiciones específicas de medición, no es posible aplicar el ajuste de Young-Laplace debido a la presencia de la aguja en la gota la cual distorsiona su forma.

Debe mencionarse que en esta sección y en el resto del estudio del ángulo de contacto, no se realizó la interpolación del θ_r debido a que no en todos los casos las curvas tuvieron un comportamiento adecuado para esta labor (*c.f.* figura 52), por tal motivo no se presentan valores de θ_r .

En la tabla 12 se presentan los resultados de θ_a de este sistema, mientras que en la figura 53 se presenta el comportamiento de θ_a en función del tiempo a diferentes concentraciones de la salmuera.

Tabla 12. Resultados experimentales del ángulo de contacto de avance θ_a , del sistema vidrio/salmuera/n-C₁₂ en función de la fuerza iónica de la fase acuosa I_m , a 25 °C evaluados con el método DSA.

No	[NaCl] mol/l	θ_a [°]	Dst [±] en [°]
1	0	62.76	1
2	0.0019	51.55	4.73
3	0.1014	47.6	2.53
4	0.5005	46.65	5.61
5	1.0032	40.7	1.56
6	2.0743	21.43	1.79

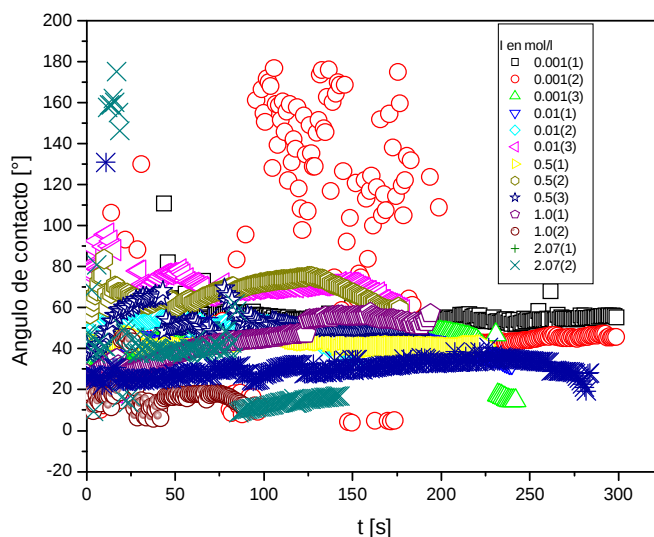


Figura 52. Resultados experimentales de la evolución dinámica del ángulo de contacto de avance y retroceso en función de la concentración de la salmuera. La falta de una tendencia definida de algunos conjuntos de resultados, no permite interpolar los valores de θ_r , de modo que para homologar este trabajo, en ningún caso se calculó el valor de θ_r .

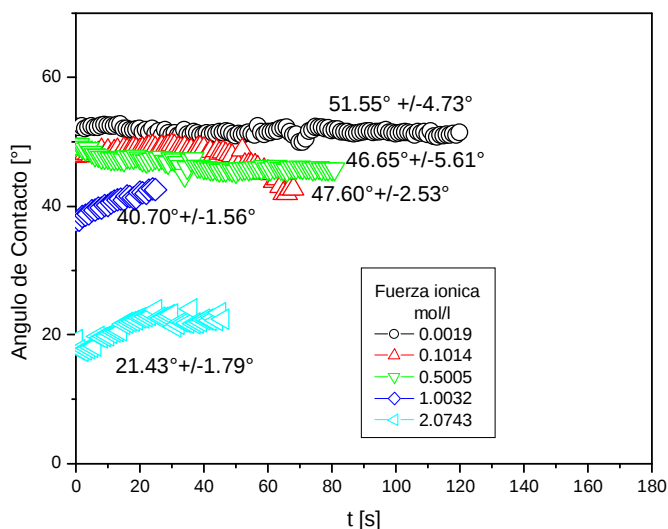


Figura 53. Resultados Experimentales del comportamiento de θ_a del sistema vidrio/agua+NaCl/n-C₁₂ en función del tiempo a diferentes concentraciones de salmuera. Evaluado por el método DSA a 25 °C.

En relación a la figura 53, se observa claramente que la tendencia global de θ_a es a disminuir conforme se incrementa la concentración de la salmuera en la fase acuosa, este efecto se ve más pronunciado a las concentraciones más altas de la salmuera. Los valores presentados en esta figura pertenecen al primer dominio de tiempo mencionado en la sección 3.1. Para contar con una visión más clara de este fenómeno, se graficaron los valores de θ_a promedio en función de la concentración de la salmuera este resultado se presenta en la figura 54.

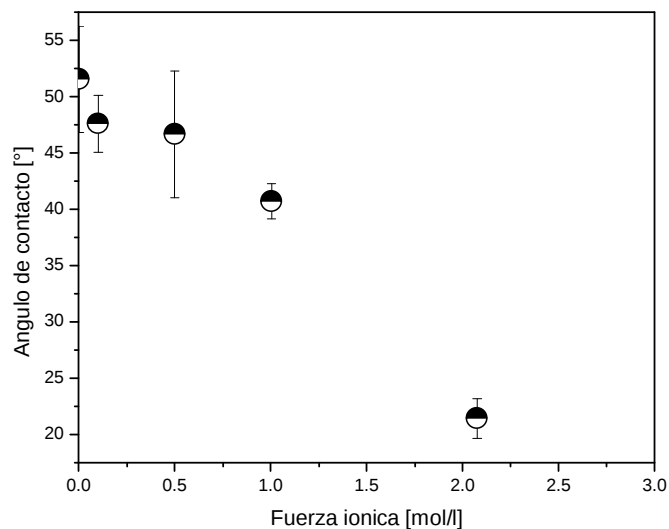


Figura 54. Resultados experimentales del ángulo de contacto de avance del sistema vidrio/agua+NaCl/n-C₁₂ en función de la concentración de la salmuera, a través de la cual fue evaluado por el método DSA a 25°C.

A bajas concentraciones de la sal, la disminución en el valor de θ_a promedio es ligero - la diferencia entre el valor de θ_a en $I = 0$ y en $I = 0.01$ mol/l es de 4° - e inclusive entre 0.01 y 0.5 mol/l de NaCl, el efecto podría ser enmascarado por errores en la medición. A concentraciones altas de la salmuera, el efecto de disminución de θ_a es mucho mas prominente ya que el θ_a desciende en un orden de 20° cuando se alcanza la máxima concentración trabajada. Retomando los valores de $\gamma_{\text{salmuera}/n\text{-C}_{12}}$ descritos anteriormente y en combinación con los valores de θ_a , mediante la ecuación de Young fue posible inferir el comportamiento de las tensiones interfaciales vidrio/n-C₁₂ y vidrio/salmuera. Los valores de la diferencia entre $\gamma_{\text{vidrio}/n\text{-C}_{12}}$ y $\gamma_{\text{vidrio}/\text{salmuera}}$, presentan una variación estándar del orden de 3.0 mN/m, este valor implica que no es la adsorción de iones en la interfase vidrio/salmuera la responsable de la disminución de θ_a cuando se incrementa la

concentración de la salmuera. Sin embargo la densidad de carga superficial por la acumulaciones de iones Na^+ y Cl^- , así como la distribución espacial que adopten en la interfase vidrio/salmuera juegan un papel importante en el comportamiento de este sistema.

3.3.2 EFECTO DE LA ADSORCIÓN DEL DSS EN θ_a DEL SISTEMA VIDRIO/AGUA+DSS/ $n\text{-C}_{12}$

En la tabla 13 se presentan las concentraciones trabajadas en estas pruebas y los valores de θ_a obtenidos en cada caso. Como se aprecia en esta tabla, el comportamiento que tiene el valor de θ_a promedio en este sistema y bajo estas condiciones de medición, es netamente distinto al precedente ya que aparentemente θ_a promedio aumenta gradualmente con el incremento de la concentración del DSS, pasa por un máximo y después comienza a descender. Este fenómeno se observa gráficamente en la figura 55.

Tabla 13. Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance del sistema vidrio/agua+DSS/ $n\text{-C}_{12}$ - a 25° C por el método DSA - de cada una de las concentraciones del surfactante trabajas.

No	[DSS] mol/l	θ_a [°]	Dst [±] en [°]
1	0	62.76	1
2	$5.78 \cdot 10^{-5}$	36.18	2.27
3	$3.55 \cdot 10^{-3}$	37.07	2.82
4	$7.86 \cdot 10^{-3}$	44.96	3.09
5	$8.92 \cdot 10^{-3}$	42.74	2.65
6	$1.07 \cdot 10^{-2}$	38.28	2.02

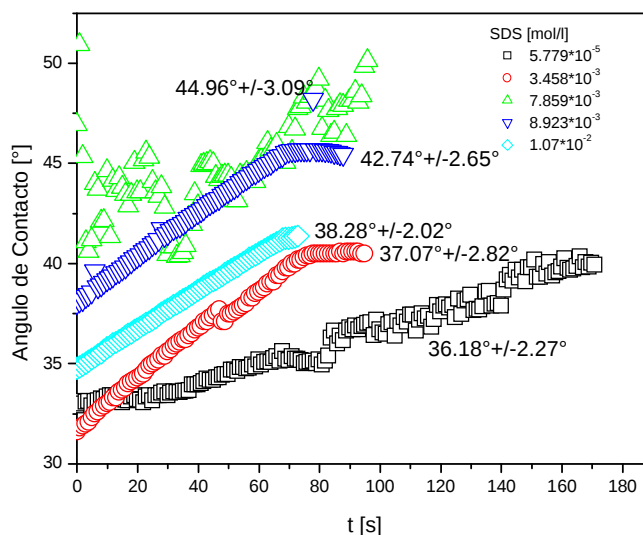


Figura 55. Resultados experimentales de θ_a promedio del sistema vidrio/agua+DSS/*n*-C₁₂ en función de la concentración del DSS en la fase acuosa, evaluado por el método DSA a 25°C. La concentración cercana a la cmc - *i.e.* 7.859×10^{-3} mol/l – no presenta una tendencia marcada sin embargo fue la estimación de θ_a más adecuada que se pudo obtener para ésta concentración del surfactante.

Debe mencionarse que en este caso se observó una considerable dependencia del θ_a con el volumen de la gota (lo cual no ocurrió en las otras pruebas), talvez no tenga mucha repercusión en la tendencia global, pero estos resultados pueden variar dependiendo del intervalo de tiempo que se tome para hacer el análisis. La figura 56 presenta el comportamiento que sigue θ_a promedio en este sistema.

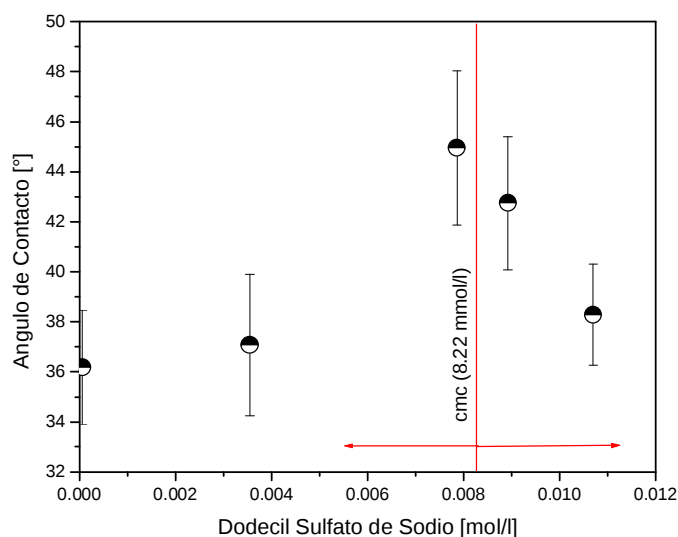


Figura 56. Resultados experimentales del efecto del incremento de la concentración del surfactante DSS, en la fase acuosa del sistema vidrio/agua+DSS/n-C₁₂ en θ_a promedio a 25°C evaluado con el método DSA.

La figura 56 puede describirse de la siguiente manera, a bajas concentraciones del DSS el efecto es mínimo - en una variación de concentración de DSS de $8.67 \cdot 10^{-5}$ a $3.87 \cdot 10^{-3}$ mol/l el valor de θ_a promedio varía 1° -, en un intervalo de $4 \cdot 10^{-3}$ a $7 \cdot 10^{-3}$ mol/l de DSS, el incremento del valor de θ_a promedio es lineal hasta llegar a un punto máximo en la cercanías de la cmc, posterior a este punto, el comportamiento de θ_a se invierte. Luego el descenso del valor de θ_a promedio es lineal y a la máxima concentración trabajada del DSS - $1.17 \cdot 10^{-2}$ mol/l -, el valor de θ_a es cercano al valor observado a las concentraciones iniciales de DSS.

El valor de θ_a promedio observado antes de la cmc refleja la adsorción de las moléculas del surfactante en la superficie de vidrio por la interacción entre superficie hidrófila y las cabezas polares del surfactante. El resto de la cadena del DSS es orientado hacia el bulto de la solución acuosa. Posteriormente la superficie de vidrio se va haciendo cada vez más hidrófoba con la adsorción del surfactante hasta que el valor de θ_a promedio llega a un máximo en una concentración de DSS de $7.13 \cdot 10^{-3}$ mol/l. En esta concentración,

se piensa que se origina una monocapa del surfactante en la interfase vidrio/DSS ac con la cadena no polar del DSS orientada hacia la solución acuosa. La formación de esta monocapa puede ser la explicación del máximo en el θ_a promedio en 44.96° .^[50] Después de este punto máximo, el valor de θ_a promedio disminuye debido a que la adsorción del surfactante continua por la interacción hidrófoba entre las moléculas de la cadena alquílica del DSS. En este caso la cabeza del grupo polar del DSS es orientada hacia la solución acuosa. Luego la superficie de vidrio se vuelve cada vez más hidrófila hasta que se completa la formación de la doble capa en la interfase vidrio/DSS ac. Este comportamiento ha sido observado con otro tipo de surfactante - *e.g.* con el surfactante no iónico TN 101 - en superficies hidrófilas en sistemas sólido/líquido/vapor.^[50] Sin embargo en sistemas sólido/líquido/líquido, no se localizó ninguna referencia al respecto.

3.3.3 EFECTO DEL NaCl Y EL DSS EN θ_a DEL SISTEMA VIDRIO/SALMUERA+DSS/*n*-C₁₂

En la evaluación del efecto de la fuerza iónica con la presencia del DSS en la salmuera, se utilizaron las combinaciones que se presentan en la tabla 14, al igual que los resultados de θ_a para cada caso. La representación gráfica de estos valores en función del tiempo se presenta en la figura 57, la cual permite visualizar el efecto que tiene la composición química de la fase acuosa en θ_a promedio que para este caso se ha tomado en términos de fuerza iónica total I_m , ($I_m = [\text{NaCl}] + [\text{DSS}]$).

Tabla 14. Resultados experimentales. Composición química de la fase acuosa del sistema vidrio/agua+NaCl+DSS/n-C₁₂ y resultados de θ_a para cada caso. Evaluados con el método DSA a 25°C

No	Fase acuosa		θ_a [°]	Dst [+/-] en [°]
	[NaCl, DSS] mol/l			
1	0		62.76	1
2	[1.02e-3, 1.84*10 ⁻⁴]		31.47	1.90
3	[0.10, 3.49*10 ⁻³]		34.17	1.08
4	[0.50, 7.63*10 ⁻³]		33.58	1.57
5	[1.00, 8.96*10 ⁻³]		26.31	1.82
6	[2.00, 1.04*10 ⁻²]		37.25	1.72

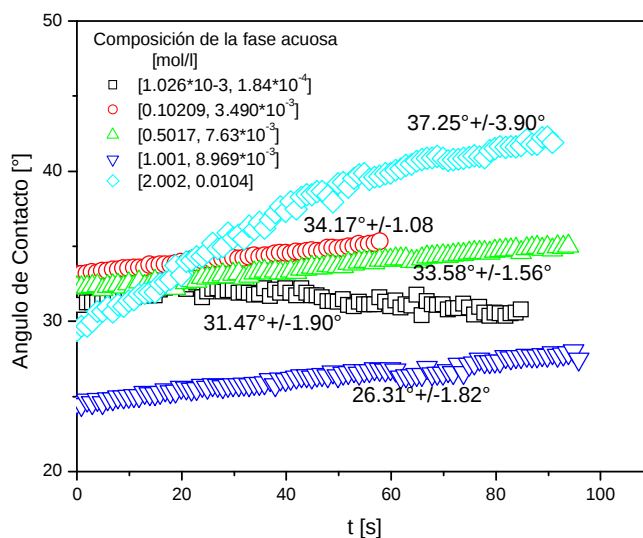


Figura 57. Resultados experimentales de la evolución temporal del ángulo de contacto de avance del sistema vidrio/agua+NaCl+DSS/n-C₁₂ a 25°C evaluado con el método DSA.

En una combinación volumétrica 1:1 de los electrolitos, ambos aumentan su concentración gradualmente y por el momento sólo se analizan los efectos en el ángulo de contacto de avance en términos de un aumento en la fuerza iónica de la salmuera, de modo que el efecto que puede establecerse con la figura 57 es que θ_a tiende a disminuir conforme se incrementa I_m hasta que llega a un mínimo en la composición de la fase acuosa [1.0,

$8.96 \cdot 10^{-3}$ mol/l]. A partir de este valor de I_m , el efecto en θ_a se invierte y comienza a incrementarse su valor promedio. Esta tendencia se aprecia mejor en la figura 58.

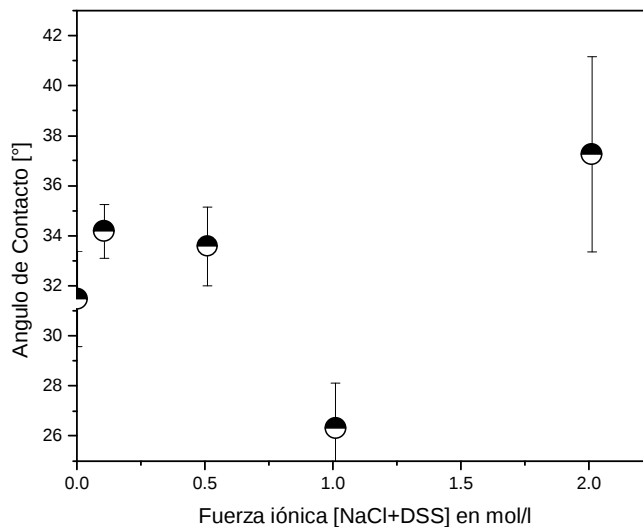


Figura 58. Resultados experimentales del efecto de la composición química - incremento global de la fuerza iónica - de la fase acuosa en el ángulo de contacto de avance del sistema vidrio/agua+NaCl+DSS/n-C₁₂ a 25°C evaluado a través de la fase acuosa con el método DSA.

En la figura 58, el punto mínimo en el valor de θ_a promedio - 26.31° - corresponde a la combinación de electrolitos en la cual el DSS está en las cercanías de la cmc $8.96 \cdot 10^{-3}$ mol/l y el NaCl es de 1.0 mol/l, posterior a ésta combinación de concentraciones se observa un incremento en el valor de θ_a promedio del orden de 11° . Cabe mencionar que en la última combinación de reactivos trabajada - *i.e.* [2.0, $1.04 \cdot 10^{-2}$ mol/l] - se observó la formación de cristales en la fase acuosa y se sobrepasó el límite de solubilidad del DSS en la salmuera.

El comportamiento observado en el valor de θ_a promedio, en principio podría ser explicado - al que en el caso en el que el DSS era el único electrolito presente en la fase acuosa - en términos de la orientación de la cadena hidrófoba del DSS en la formación de la monocapa y la doble capa, sin embargo, en estos términos se esperaría observar un

máximo en el valor de θ_a promedio, por lo que en este caso no es posible hacer la misma consideración teórica y se desconoce el origen de este comportamiento. Cabe agregar que estos resultados experimentales son inéditos.

Recapitulando la información experimental obtenida en las secciones 3.3.1 a 3.3.3, en la figura 59 se puede resumir la variación de θ_a promedio, de la siguiente manera: el comportamiento de θ_a promedio cuando se adiciona el DSS a la salmuera es similar con el caso en el que solo esta la sal; en ambos casos a fuerza iónica menor a 1.0 mol/l, el valor de θ_a promedio disminuye monótonamente *c.f.* figuras 59a y 59c. Cuando se adiciona el DSS a la salmuera - figura 59c -, podría pensarse que el surfactante promueve el efecto de la sal o viceversa, ya que después de pasar por un valor mínimo de θ_a promedio en 26.31° a mayores concentraciones de DSS se invierte el efecto y θ_a promedio tiende a aumentar. Podría pensarse que la figura 59c es la continuación de la figura 59a ya que ambas se analizan en términos de la fuerza iónica de la fase acuosa.

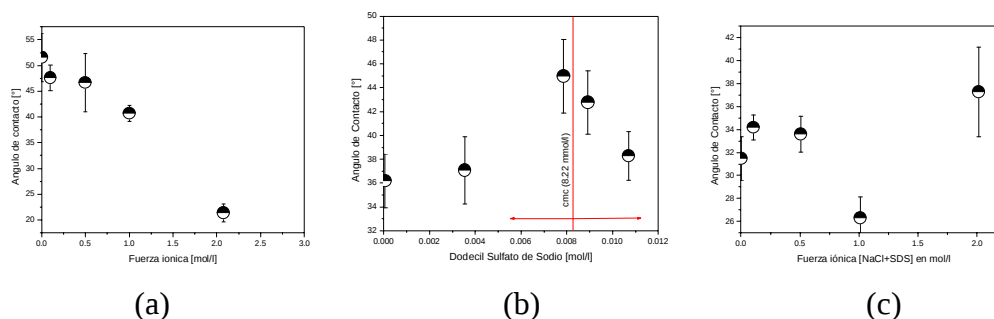


Figura 59. Comparación de los resultados experimentales de los efectos de la composición de la fase acuosa de sistema vidrio/agua/n-C₁₂ en el valor de θ_a promedio a 25°C evaluados por el método DSA.

Por otra parte, el comportamiento de θ_a promedio, cuando sólo esta presente el DSS en la fase acuosa - figura 52b -, es interpretado en términos del arreglo que tienen las moléculas hidrófilas e hidrófobas del SDS en la interfase vidrio/SDS en la formación de la monocapa – el incremento de las cabezas polares del DSS en interacción con la

superficie hidrófila explica el máximo en el valor de θ_a promedio en 44.96° - y de la doble capa - la interacción entre moléculas hidrófobas en la interfase vidrio/DSSac explica el decaimiento del valor de θ_a después de la cmc del surfactante -. ^[50] Los resultados experimentales obtenidos en las secciones 3.3.1 a 3.3.3 bajo las condiciones experimentales descritas previamente, son inéditos. Sólo en el caso del efecto del DSS en la fase acuosa del sistema vidrio/agua/n-C₁₂ fue posible comparar el comportamiento de θ_a promedio con tendencias observadas con otros surfactantes, en otro tipo de modelo de superficie sólida y en sistemas sólido/líquido/vapor.

3.4 RESULTADOS DEL ANGULO DE CONTACTO DE AVANCE θ_a EN ACRÍLICO

En esta sección se presentan resultados sobre la evaluación del ángulo de contacto de avance θ_a promedio, de sistemas acrílico/agua/n-C₁₂ con fases acuosas de diferente composición. Se utilizó como modelo de superficie sólida de alta energía (mojabilidad preferencial al aceite), al acrílico, por sus propiedades físicas *i.e.* sólido, plano y liso. Al igual que en las pruebas desarrolladas en vidrio, se evaluó el efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa, el efecto de la presencia de un agente surfactante en la fase acuosa y el efecto combinado de ambos electrolitos. Las concentraciones trabajadas de los electrolitos son las mismas que se utilizaron en las pruebas con vidrio.

(a) SISTEMA ACRÍLICO/AGUA/ $n\text{-C}_{12}$

En esta sección se realizó una prueba donde se determinó el ángulo de contacto de avance del sistema acrílico/agua/ $n\text{-C}_{12}$, el cual se midió a través de la fase acuosa. En la figura 60 se presenta una imagen típica de una gota de agua sumergida en $n\text{-C}_{12}$ en contacto con la superficie de acrílico en el proceso de evaluación de θ_a en este sistema.

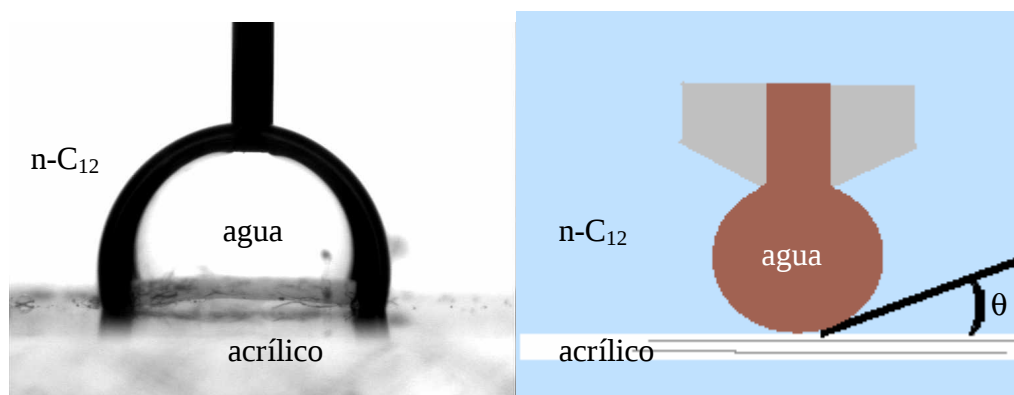


Figura 60. Imagen de una gota de agua sobre la superficie de acrílico obtenida con el equipo G10 DSA a 140 s de inicio de la medición a 25°C. En la parte derecha se esquematiza la formación del ángulo de contacto del sistema acrílico/agua/ $n\text{-C}_{12}$.

Una vez que se tuvo la secuencia de las imágenes tomadas cada segundo, se hizo el análisis por los métodos H/W, T1 y Cir. El método recomendado para este caso en el cual se encuentra presente la aguja en las mediciones es el H/W, sin embargo, con este método no se tiene acceso a los valores del área de la gota en cada imagen. Los valores de θ_a promedio y el volumen de la gota se obtuvieron con los métodos T1 y Circ. Los valores de volumen fueron importantes para el seguimiento del estadio dinámico de la gota y para marcar los tiempos a partir de los cuales se consideró el promedio de θ_a (c.f. figura 61).

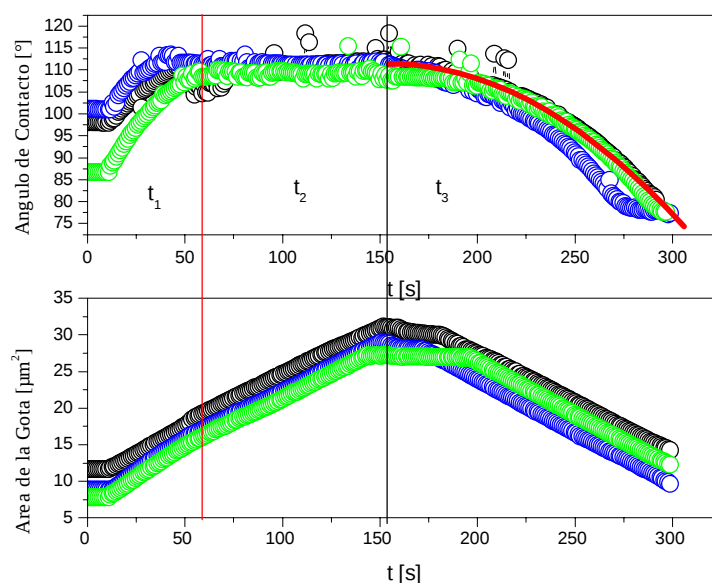


Figura 61. Resultados experimentales de la evolución temporal del ángulo de contacto de avance del sistema acrílico/agua/n-C₁₂ a 25°C evaluado a través de la fase acuosa con el método DSA. Los colores indican las diferentes repeticiones hechas en la evaluación de θ_a . La curva continua corresponde al ajuste a una ecuación cuadrática para interpolar el valor de θ_r al tiempo t_2 .

Al igual que en la sección 3.3.1(a), el primer dominio de tiempo t_1 , en la figura 61, marca el inicio de la prueba, en el cual un aumento del área de la gota se refleja en un incremento en el ángulo de contacto de avance. En el segundo dominio t_2 , θ_a es independiente del tamaño de la gota y es el que se toma para obtener los valores promedio de θ_a *i.e.* la medida. El punto en el cual se apaga la bomba de inyección y se inicia la succión para disminuir el tamaño de la gota se observa claramente en el tercer dominio t_3 . En este dominio, es posible establecer el intervalo de θ_r . Estos dominios de tiempo son característicos en las determinaciones de θ_a por este método. Al parecer, sólo en los casos en los que no se adiciona ningún electrolito a la fase acuosa, se obtienen comportamientos adecuados para obtener valores promedio de θ_a y θ_r . (c.f. figuras 49, 50 y 61).

La figura 62 presenta únicamente los datos de la figura 61 que corresponden al dominio t_2 , y en la cual se obtuvo el promedio de θ_a para este sistema. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de las tres mediciones realizadas para el mismo sistema. Cabe mencionar que este procedimiento de análisis se aplicó a todas las medidas presentadas.

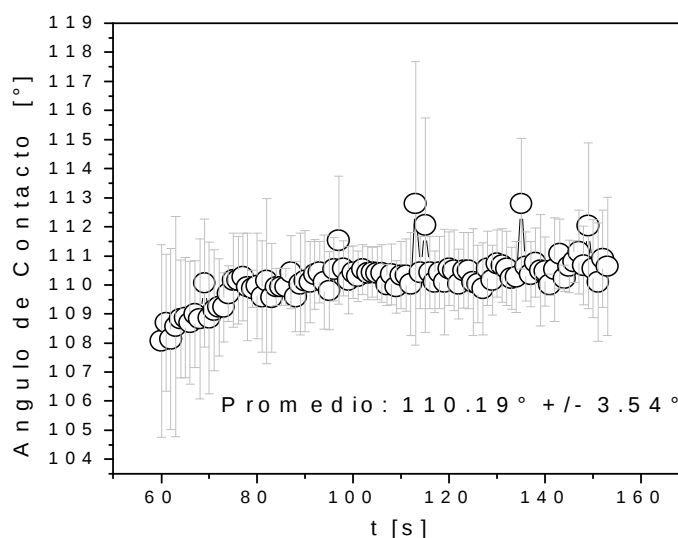


Figura 62. Resultados experimentales. Subconjunto de valores presentados en la figura 61 en el dominio de tiempo t_2 .

De esta manera se determinó que el ángulo de contacto de avance θ_a promedio, para este sistema fue: $110.19^\circ \pm 3.54^\circ$. El valor de θ_r interpolado al tiempo t_2 fue de $111.45^\circ \pm 1.49^\circ$ (con $r = 0.97473$). La histéresis en el ángulo de contacto θ_{hist} fue de 1.26° en valor absoluto. Según la bibliografía, esta histéresis es principalmente causada por la rugosidad de la superficie sólida.^[46-48]

3.4.1 EFECTO DE FUERZA IÓNICA DE LA FASE ACUOSA EN EL ÁNGULO DE CONTACTO θ_a DEL SISTEMA ACRÍLICO/SALMUERA/ n -C₁₂.

Las concentraciones de NaCl trabajadas en esta prueba fueron: 0.001, 0.143, 0.500, 1.007 y 2.004 mol/l, se seleccionaron en función de la respuesta observada del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la tensión interfacial agua/ n -C₁₂ (sección 3.3.1). En la figura 56 se presenta una imagen típica de una gota de salmuera inmersa en n -C₁₂ y en contacto con la superficie del acrílico a través de la cual fue evaluado el ángulo θ_a .

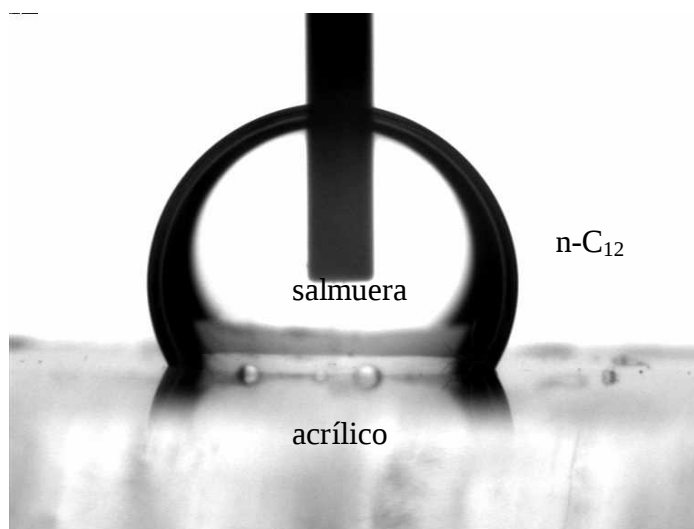


Figura 63. Imagen típica de una gota de salmuera en la superficie de una placa de acrílico de 4.1 mm de espesor. Esta imagen fue tomada a los 150 min del inicio de la medición. Método DSA a 25°C.

La velocidad de inyección para desarrollar estas pruebas fue de 0.3 ml/min, el área máxima de la gota se alcanzó alrededor de los 150 s, se permitió un periodo de relajación de 10 s, posteriormente, se dio inicio a la disminución del tamaño de la gota a una velocidad de 0.6 a 0.8 ml/min. En la tabla 15 se presentan los resultados de θ_a bajo las diferentes condiciones de salinidad de la fase acuosa, mientras que en la figura 64 se

presenta el comportamiento gráfico de θ_a en función del tiempo y de la salinidad de la fase acuosa de este sistema.

Tabla 15. Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance θ_a , en función de la fuerza iónica de la fase acuosa del sistema acrílico/salmuera/n-C₁₂ a 25°C evaluados con el método DSA.

No.	[NaCl] mol/l	θ_a [°]	Dst [±] en [°]
1	0	110.19	3.54
2	0.001	110.77	7.3
3	0.143	112.68	2.8
4	0.5	120.33	6.23
5	1.007	116.48	6.11
6	2.004	117.31	3.27

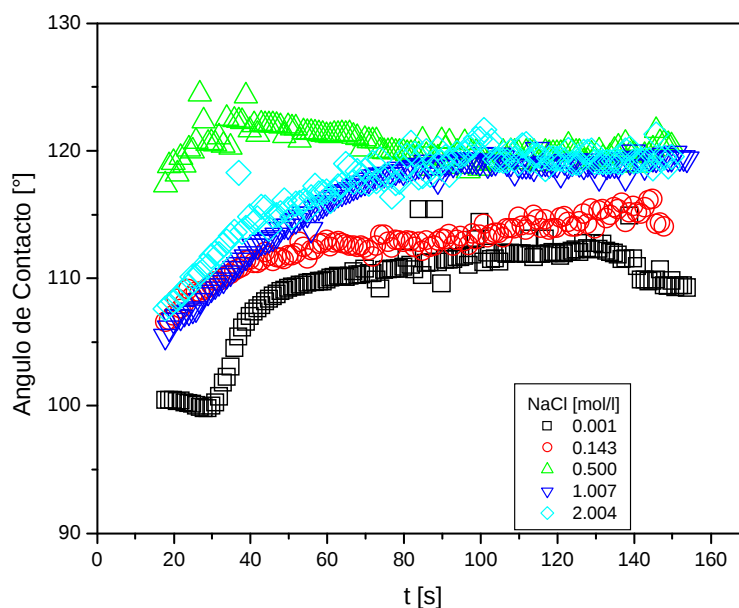


Figura 64. Resultados experimentales del comportamiento dinámico del ángulo de contacto de avance θ_a , en función de la salinidad de la fase acuosa del sistema acrílico/salmuera/n-C₁₂ evaluados con el método DSA a 25°C.

El comportamiento observado en algunos puntos (*e.g.* NaCl = 0.001 mol/l) de θ_a en la figura 64, no fue constante ante el incremento del área de la gota, ésto puede atribuirse al método de evaluación y al control de inyección por parte de la bomba, ya que se observaron algunos puntos que rompen la tendencia dada por la mayoría de los valores. En esta figura también se manifiesta la incertidumbre en los valores de θ_a citados en la tabla 15, la cual es alta en algunos casos (*e.g.* NaCl = 0.001, 0.5 y 1.007 mol/l), sin embargo, es debido a la respuesta del equipo y para este caso no fue posible mejorarla con más repeticiones.

El comportamiento de θ_a en esa figura sugiere una tendencia al incremento del valor promedio de θ_a en función del incremento de la salinidad de la fase acuosa. Sin embargo, para definir el efecto de la fuerza iónica en θ_a sobre este sistema es más conveniente expresar θ_a promedio en función de la concentración de la sal, tal como se muestra en la figura 65.

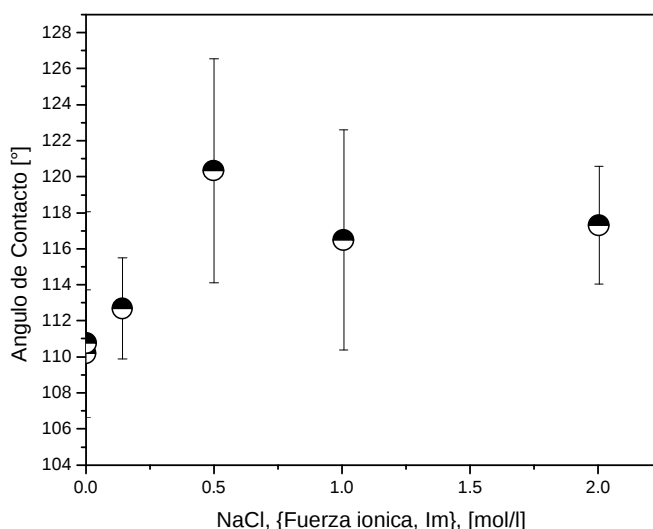


Figura 65. Resultados experimentales del efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en el ángulo de contacto de avance θ_a del sistema acrílico/salmuera/n-C₁₂ a 25°C, evaluado a través de la fase acuosa por el método DSA. Valor promedio de las tres mediciones efectuadas para cada punto experimental

En la figura 65 se aprecia un incremento lineal en θ_a promedio a bajas concentraciones de salmuera (*i.e.* 0.001, 0.143 mol/l), llegando a un máximo en 0.5 mol/l. Después de esta concentración crítica, la tendencia de θ_a es hacia el descenso que aquí se supone lineal, en un intervalo de NaCl entre 0.5 y 1.0 mol/l. A NaCl > 1 mol/l. Por último, θ_a se mantiene casi constante.

Este comportamiento de θ_a promedio (*i.e.* la presencia de un máximo en θ_a a una concentración crítica) es muy parecido al encontrado en la evaluación de γ_i del sistema salmuera/n-C₁₂ (*i.e.* presencia de un mínimo de γ_i).

3.4.2 EFECTO DE LA ADSORCIÓN DEL DSS EN θ_a DEL SISTEMA ACRILICO/AGUA+DSS/n-C₁₂

Las concentraciones del agente surfactante DSS trabajadas en estas pruebas (*i.e.* $8.669 \cdot 10^{-5}$, $3.866 \cdot 10^{-3}$, $7.126 \cdot 10^{-3}$, $8.756 \cdot 10^{-3}$ y $1.165 \cdot 10^{-2}$ mol/l) fueron seleccionadas para evaluar el efecto del surfactante a dos concentraciones inferiores – *e.g.* $8.669 \cdot 10^{-5}$ y $3.866 \cdot 10^{-3}$ –, una en las cercanías - $7.126 \cdot 10^{-3}$ mol/l - y una superior a la cmc (*i.e.* $8.288 \cdot 10^{-3}$ mol/l^[53]) - $1.165 \cdot 10^{-2}$ mol/l - respectivamente, de este surfactante.

El procedimiento de análisis de los datos de θ_a es el mismo que en los casos anteriores. Debe mencionarse que en las soluciones de DSS más concentradas se observó una mayor adhesión de la gota de la fase acuosa hacia la superficie del acrílico y como consecuencia en las imágenes captadas de este sistema la gota crece hacia los lados y este efecto ocasionó que en algunos casos no se observara un cambio notable entre las imágenes con el tiempo. Para asegurarse de que realmente se evaluó el θ_a , se incrementó ligeramente la velocidad de inyección de la bomba a 0.4 ml/min. En la figura 66 se presentan imágenes típicas de una gota de la fase acuosa en la evaluación de θ_a de este sistema.

En la tabla 16, se presentan los valores de θ_a promedio estimados para las concentraciones trabajadas de DSS. Al igual que en los casos anteriores, la desviación

estándar de los valores de θ_a promedio es el producto de tres mediciones en una misma concentración.

Tabla 16. Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance en función de la concentración del agente surfactante en la fase acuosa del sistema acrílico/agua+DSS/n-C₁₂, evaluados con el método DSA a 25°C.

No.	[DSS] mol/l	θ_a [°]	Dst [±] en [°]
1	0	110.19	3.54
2	$8.67 \cdot 10^{-5}$	114.17	1.13
3	$3.87 \cdot 10^{-3}$	101.47	1.7
4	$7.13 \cdot 10^{-3}$	86.72	1.9
5	$8.76 \cdot 10^{-3}$	95.79	3.16
6	$1.17 \cdot 10^{-2}$	53.14	2.03

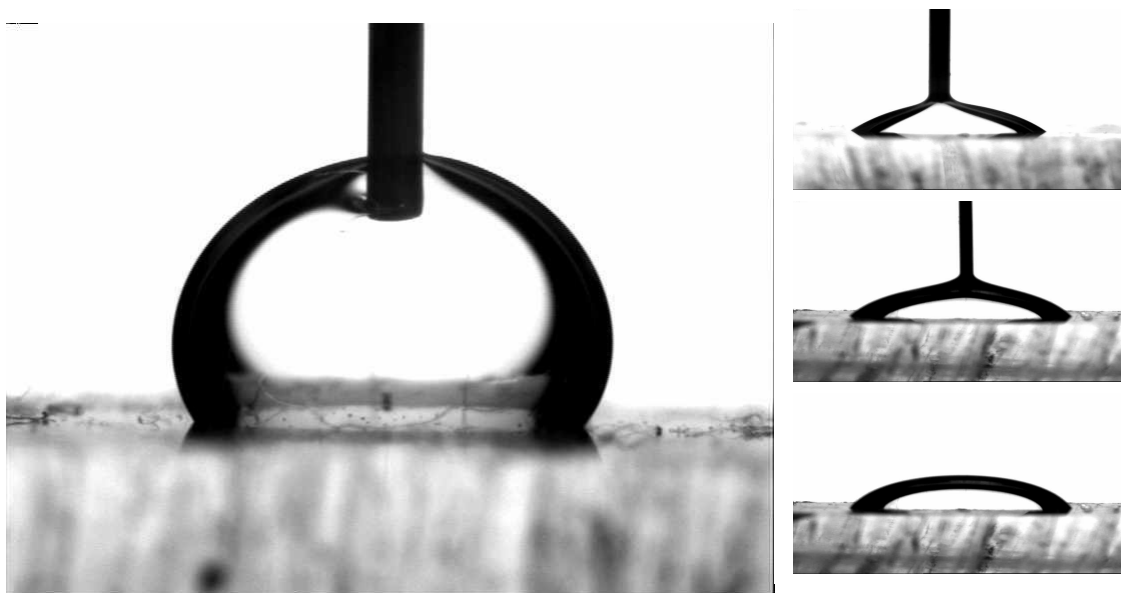


Figura 66. Imágenes típicas de una gota de la fase acuosa en la superficie del acrílico a diferentes concentraciones. La imagen principal es a bajas concentraciones de DSS – *e.g.* $8.67 \cdot 10^{-5}$ mol/l -. Las imágenes de los recuadros corresponden al incremento progresivo en la concentración del DSS – *e.g.* de $3.87 \cdot 10^{-3}$ a $1.17 \cdot 10^{-2}$ mol/l -. El ultimo recuadro corresponde a una gota al terminar el ciclo de avance y retroceso y en la cual es visible la fuerte adsorción de la fase acuosa hacia el acrílico.

El comportamiento de θ_a promedio de este sistema muestra una tendencia a disminuir conforme se incrementa la concentración del agente surfactante (*c.f.* en las figuras 67 y 68). En esta sección se decidió presentar en las figuras 67 y 68 el comportamiento de θ_a promedio en tiempo real y en tiempo estandarizado a las cinco concentraciones para visualizar mejor el efecto, ya que el orden descendente de θ_a promedio tiene una correspondencia proporcional a la concentración de DSS en la fase acuosa a excepción de la concentración $8.76 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Los datos presentados en estas figuras son el promedio a los valores experimentales en cada caso. En las últimas concentraciones hay mayor esparcimiento de los datos, el cual puede deberse a la dispersión del haz de luz por las moléculas de DSS en forma de micelas.

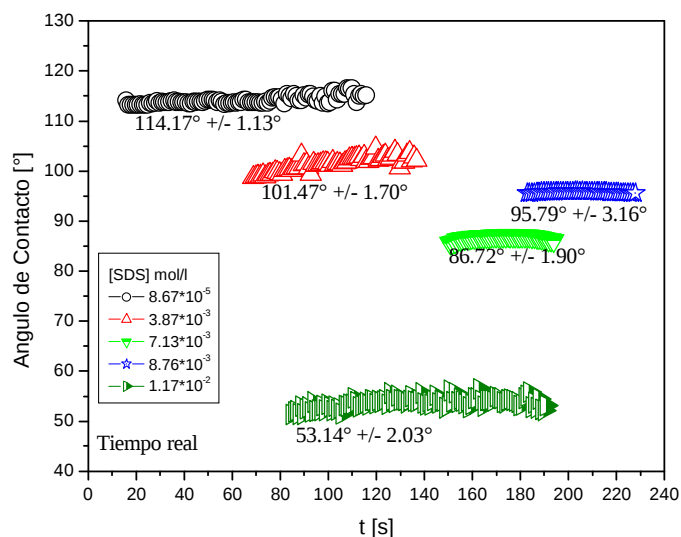


Figura 67. Resultados experimentales de comportamiento del ángulo de contacto de avance θ_a promedio del sistema acrílico/agua+DSS/n-C₁₂ en función de la concentración del agente surfactante en la fase acuosa a 25°C evaluado a través de la fase acuosa con el método DSA en tiempo real (*i.e.* el corte de los valores de θ_a corresponde al tiempo en el cual se registro la imagen de cada evento).

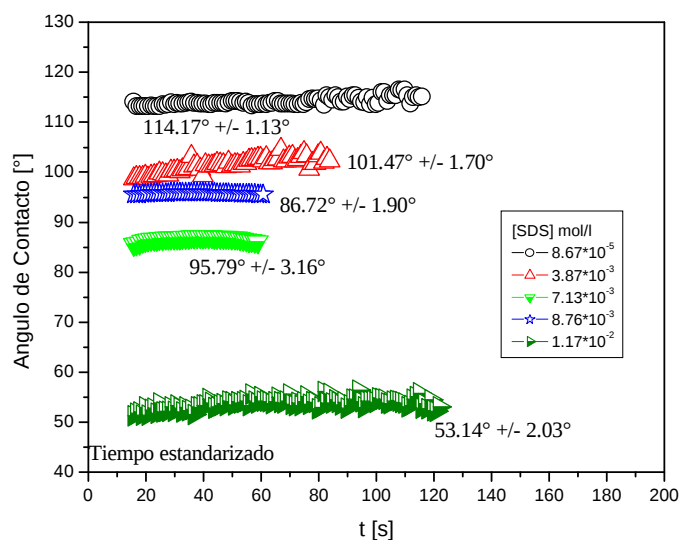


Figura 68. Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance θ_a promedio del sistema acrílico/agua+DSS/n-C₁₂ en función de la concentración del agente surfactante en la fase acuosa a 25°C evaluado a través de la fase acuosa con 1 método DSA en tiempo estandarizado a las cinco concentraciones.

En las mediciones anteriores, la desviación estándar fue del orden de 3.7°, lo que indica que en este momento el equipo trabajaba en óptimas condiciones y que la superficie sólida tiene propiedades de limpieza adecuadas.

El efecto de la presencia del agente surfactante en la fase acuosa se observa mejor en la figura 69. En las cercanías de la cmc – $7.13 \cdot 10^{-3}$ mol/l - se presenta un máximo en el valor de θ_a promedio alrededor de 95°, antes y después de este punto, la tendencia a disminuir conforme se incrementa la concentración de DSS en la fase acuosa, es la misma. Cabe mencionar que esta tendencia ha sido observada por otros autores utilizando otras técnicas de medición y en condiciones experimentales distintas (*e.g.* a temperaturas de 35°C y en sistemas sólido/líquido/vapor^[49,54]) sin embargo, no hay una interpretación clara del comportamiento observado. Se piensa que la disminución de θ_a promedio se debe a la interacción de las cabezas polares del DSS con la superficie hidrófoba del acrílico en la cual la cadena alquílica del surfactante se orienta hacia el bulto de la solución. Luego conforme se incrementa la concentración de DSS, la superficie del acrílico se vuelve cada

vez más hidrófila hasta que se forma la monocapa en la cmc y el valor de θ_a promedio llega a un valor máximo en 95° . A concentraciones mayores a 7.13×10^{-3} mol/l de DSS, continua la adsorción de DSS por interacciones hidrófobas entre las cadenas alquílicas del surfactante y la superficie de acrílico se vuelve cada vez más hidrófila.

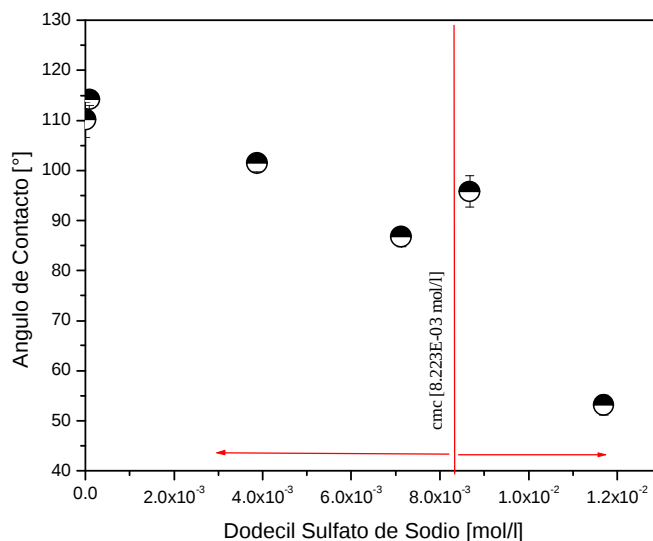


Figura 69. Resultados experimentales del efecto de la presencia del agente surfactante DSS en el ángulo de contacto de avance θ_a promedio del sistema acrílico/agua+DSS/n-C₁₂ a 25 °C evaluado a través de la fase acuosa. El descenso monótono de θ_a promedio conforme se incrementa la concentración del DSS se ve perturbado por la presencia de un valor máximo en θ_a alrededor de 95° y en la cercanías de la cmc – *i.e.* 7.13×10^{-3} mol/l- .

3.4.3 EFECTO DEL NaCl Y EL DSS EN θ_a DEL SISTEMA ACRILICO/SALMUERA+DSS/*n*-C₁₂

Para designar la composición química de la fase acuosa de este sistema se utilizó la misma notación que en la sección 3.3.3. Los electrolitos se encuentran combinados en relación volumétrica 1:1 en un volumen total de 20 ml. Las concentraciones evaluadas de la fase acuosa y los valores de θ_a promedio medidos en cada concentración se presentan en la tabla 17.

En la figura 70, se presenta una imagen típica del sistema bajo estudio *i.e.* una gota de salmuera+DSS rodeada de *n*-C₁₂ y en contacto con la superficie de acrílico. La forma de la gota en la superficie de acrílico en este ambiente químico, sugiere un mayor coeficiente de desparramamiento con respecto a otras imágenes que corresponden a la presencia solamente de NaCl o DSS en la fase acuosa, el cual se incrementa con el tiempo de exposición.

Tabla 17. Resultados experimentales. Composición, fuerza iónica molar I_m de la fase acuosa y θ_a del sistema acrílico/agua+NaCl+DSS/*n*-C₁₂ evaluados con el método DSA a 25°C.

No.	Composición [NaCl, DSS]	I_m [mol/l]	θ_a [°]	Dst [±] en [°]
	[mol/l]			
1	agua desionizada	0	110.19	3.54
2	[0.001, 2.774*10 ⁻⁴]	1.277*10 ⁻³	121.83	3.45
3	[0.136, 3.537*10 ⁻³]	1.40*10 ⁻¹	72.91	2.14
4	[0.594, 7.941*10 ⁻³]	6.02*10 ⁻¹	80.01	2.59
5	[1.173, 9.224*10 ⁻³]	1.18	55.00	2.61
6	[2.335, 1.169*10 ⁻²]	2.347	57.00	3.08

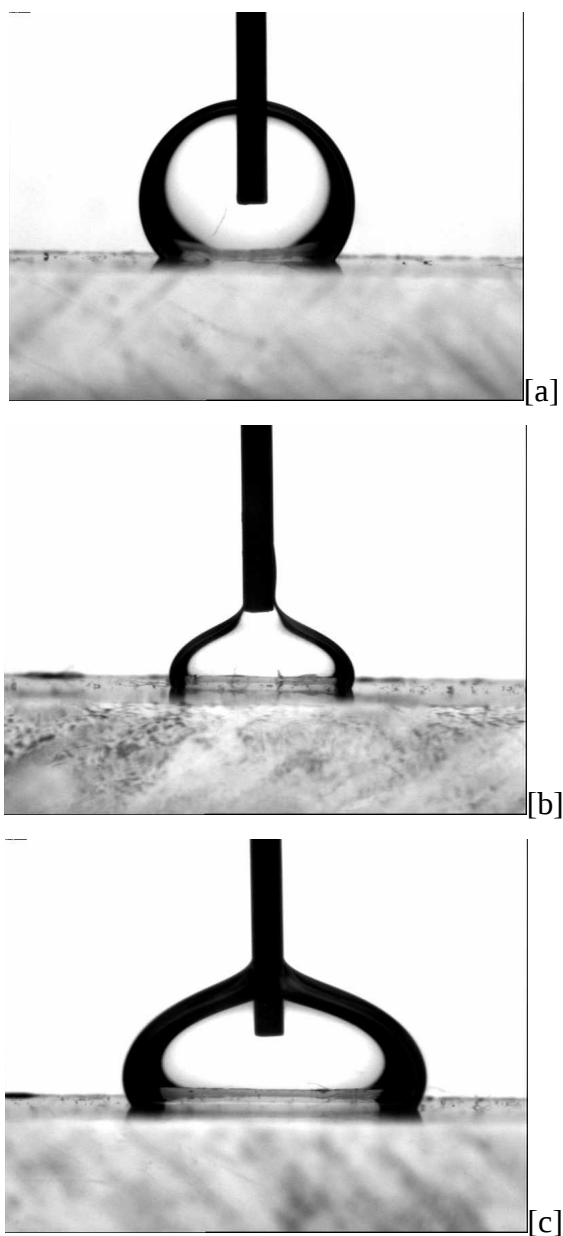


Figura 70. Imagen típica de una gota de la fase acuosa en la superficie de acrílico rodeada de $n\text{-C}_{12}$ a 25°C obtenida con el equipo G10-DSA. El orden de la imágenes [a], [b], [c] corresponde al incremento de la concentración de los electrolitos en la composición química de la fase acuosa ordenados de forma creciente en la tabla 17.

En la figura 71 se presenta el comportamiento de θ_a promedio de este sistema en función de la composición de la fase acuosa; este comportamiento es a tiempo estandarizado para las cinco concentraciones. La tendencia de θ_a promedio es cualitativamente similar a las observadas en los casos en los que únicamente se incluía NaCl o DSS en la fase acuosa. Al igual que en el efecto de la salinidad de la fase acuosa, hay un valor de θ_a promedio que sobresale de la tendencia general – *e.g.* alrededor de 0.5 mol/l de NaCl y 7.94×10^{-3} de DSS -, sin embargo el efecto de la composición de la fase acuosa en este sistema se aprecia mejor en la figura 72. En las ultimas composiciones se sobrepasó el limite de solubilidad del DSS en la salmuera y se observaron cristales en la fase acuosa, esta formación de cristales no presentó problema en la determinación de θ_a promedio.

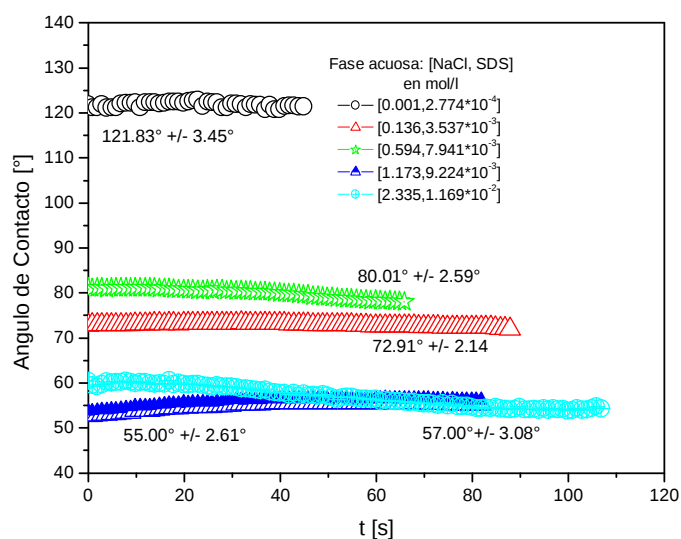


Figura 71. Resultados experimentales de ángulo de contacto de avance θ_a promedio, del sistema acrílico/agua+NaCl+DSS/n-C₁₂ en función de la composición química de la fase acuosa, través de la cual se midió a 25°C por el método DSA.

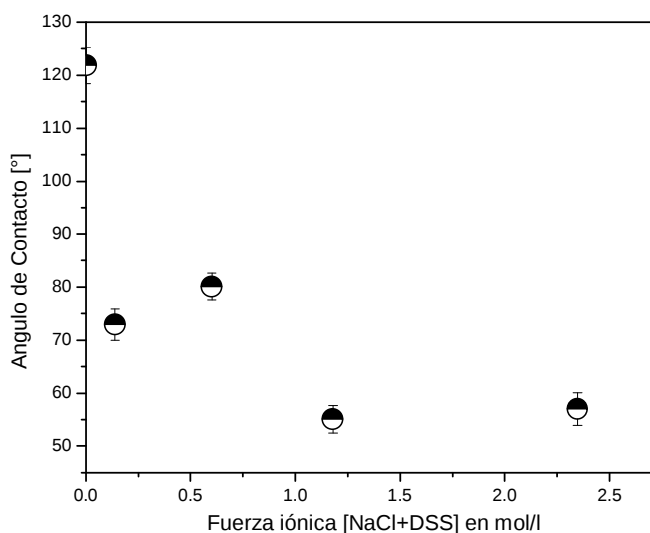


Figura 72. Resultados experimentales del efecto de la composición química de la fase acuosa del sistema acrílico/agua+NaCl+DSS/n-C₁₂ evaluados con el método DSA a 25°C. Las coordenadas en el eje x corresponden a la suma total de iones en la fase acuosa.

Al parecer, cuando sólo se adiciona DSS a la fase acuosa, se obtienen ángulos de contacto más bajos que cuando se adiciona en conjunto con la sal. En la figura 72 sobresale el máximo en el ángulo de contacto promedio en 80.01° - en 0.5 mol/l de NaCl y $7.63 \cdot 10^{-3}$ mol/l de DSS - posterior a este punto, θ_a promedio disminuye hasta el valor más bajo registrado en la superficie de acrílico - 55.0° -. Luego se mantiene constante en 57°. Como se aprecia, cuantitativamente, la disminución del valor de θ_a promedio es mayor - e.g. $\sim 10^\circ$ más - que cuando sólo esta presente la sal o el DSS en la solución acuosa. Debe mencionarse que se desconoce el origen de este comportamiento.

Resumiendo, de los resultados experimentales obtenidos sobre el ángulo de contacto de avance en acrílico, en la figura 73, se hace una comparación de los efectos observados en una superficie hidrófoba.

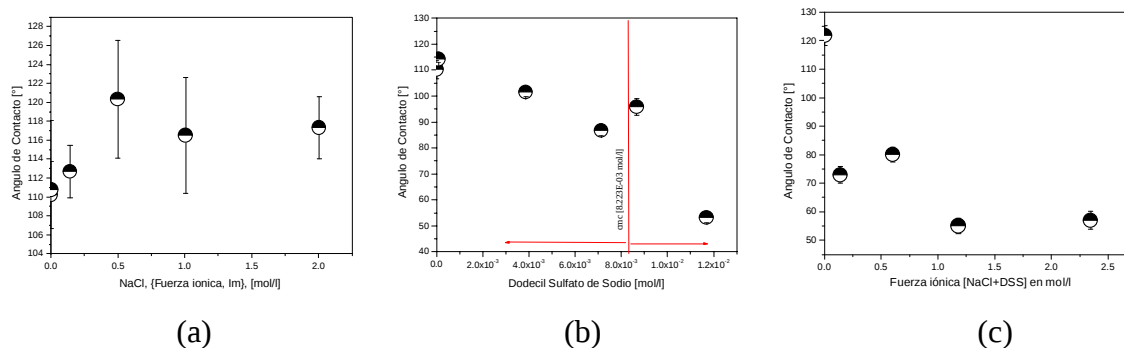


Figura 73. Resultados experimentales del efecto de la composición química da la fase acuosa del sistema acrílico/agua/n-C₁₂ evaluados con el método DSA a 25°C. (a) Efecto de la concentración de la salmuera en el valor de θ_a promedio del sistema acrílico/salmuera/n-C₁₂, (b) Efecto de la concentración de DSS en el valor de θ_a promedio del sistema acrílico/DSSac/n-C₁₂ y (c) Efecto de la concentración de la salmuera en el valor de θ_a promedio del sistema acrílico/salmuera+DSS/n-C₁₂.

El efecto de la concentración de la salmuera en el valor de θ_a promedio del sistema acrílico/salmuera/n-C₁₂ (figura 73a) es similar al observado en el caso cuando se adiciona DSS a la fase acuosa (figura 73c), solo que cuando se adiciona el surfactante se generan valores más bajos (del orden de 10°) en θ_a promedio. Por otra parte, en la figura 73b, el comportamiento de θ_a promedio se puede interpretar en términos de la formación de la monocapa y la doble capa en la interfase acrílico/DSSac -.

Los resultados de θ_a promedio obtenidos en las secciones 3.4.1 a 3.4.3 en combinación con los valores de γ_i de sistemas líquido/líquido previamente medidos, permitieron estimar, por medio de la ecuación de Young, la diferencia entre las tensiones interfaciales acrílico/agua y acrílico/n-C₁₂. Cuando la variación de la concentración de DSS es de 8.67*10⁻⁵ a 1.17*10⁻² mol/l, la diferencia en las tensiones es del orden de 18 mN/m lo cual es un reflejo de la adsorción de DSS en la superficie del acrílico y también es la explicación por la cual cambia su mojabilidad de hidrófoba (θ_a promedio inicial de 114°) a hidrófila (θ_a promedio final de 57.0°).

Finalmente, recapitulando los resultados en ambos modelos de superficie sólida, en la figura 74, se resumen las variables evaluadas y los efectos observados en el valor de θ_a promedio, mientras que en la tabla 18 se combinan los resultados obtenidos de θ_a promedio y de las tensiones interfaciales en la ecuación de Young para estimar los valores de la diferencia entre las tensiones $\gamma_{\text{acrílico/agua}}$ y $\gamma_{\text{acrílico/n-C}_{12}}$.

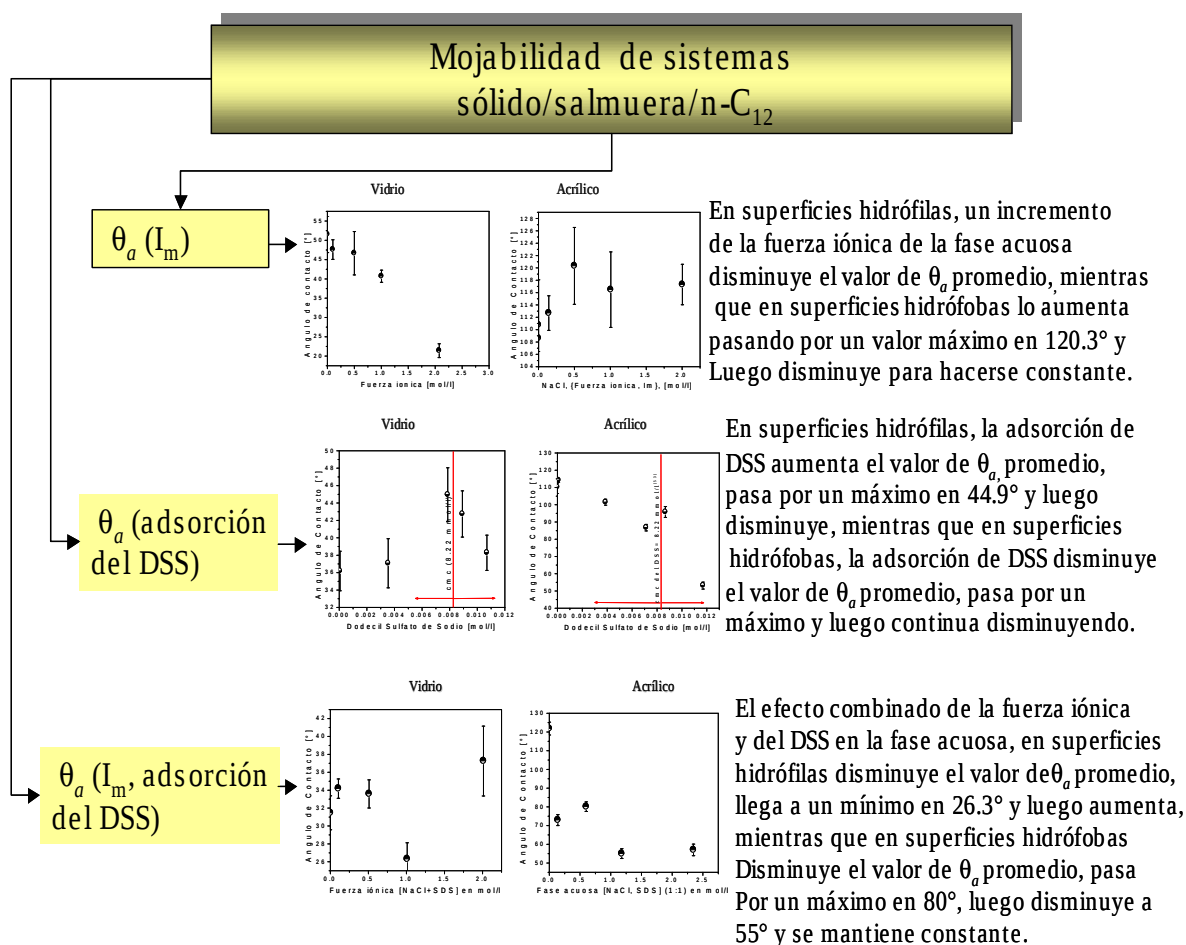


Figura 74. Comparación de resultados experimentales de los efectos de la fuerza iónica y de la adsorción del agente surfactante DSS en la mojabilidad de superficies sólidas de baja energía – vidrio - y de alta energía – acrílico –, evaluados a con el método DSA a 25°C. Se puede concluir que la superficie sólida de baja energía conserva sus propiedades hidrófilas ente los efectos evaluados, mientras que la superficie sólida de alta energía cambia de hidrófoba a hidrófila.

Tabla 18. Estimación de la diferencia de las tensiones $\gamma_{\text{acrílico/agua}} - \gamma_{\text{acrílico/n-C}_{12}}$ a partir de la ecuación de Young combinando los resultados experimentales de tensión interfacial agua/n-C₁₂ y de ángulo de contacto de avance de sistemas sólido/agua/n-C₁₂ obtenidos con el método DSA a 25°C.

Efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa							
[NaCl] mol/l	$\gamma_{\text{ag/ac}}$ mN/m	vidrio		acrílico		vidrio	
		θ_a [°]	Dst [°]	θ_a [°]	Dst [°]	$\gamma_{\text{sac}} - \gamma_{\text{sag}}$ mN/m	$\gamma_{\text{sac}} - \gamma_{\text{sag}}$ mN/m
0.001	41.89	51.55	4.73	110.77	7.30	25.947	-14.854
0.143	29.07	47.60	2.53	112.68	2.80	19.547	-11.208
0.500	30.03	46.65	5.61	120.33	6.23	20.667	-15.162
1.007	26.30	40.70	1.56	116.48	6.11	19.900	-11.725
2.004	25.59	21.43	1.79	117.31	3.27	24.135	-11.742

Efecto de la adsorción del DSS							
DSS mol/l	$\gamma_{\text{ag/ac}}$ mN/m	vidrio		acrílico		vidrio	
		θ_a [°]	Dst [°]	θ_a [°]	Dst [°]	$\gamma_{\text{sac}} - \gamma_{\text{sag}}$ mN/m	$\gamma_{\text{sac}} - \gamma_{\text{sag}}$ mN/m
0.001	40.82	36.18	2.27	114.17	1.13	32.946	-16.711
0.143	17.03	37.07	2.82	101.47	1.7	13.587	-3.386
0.500	9.91	44.96	3.09	86.72	1.9	7.012	0.567
1.007	8.33	42.74	2.65	95.79	3.16	6.118	-0.840
2.004	8.72	38.28	2.02	53.14	2.03	6.844	5.230

Efecto de ambos electrolitos [I, DSS]							
[Im, DSS] mol/l	$\gamma_{\text{ag/ac}}$ mN/m	vidrio		acrílico		vidrio	
		θ_a [°]	Dst [°]	θ_a [°]	Dst [°]	$\gamma_{\text{sac}} - \gamma_{\text{sag}}$ mN/m	$\gamma_{\text{sac}} - \gamma_{\text{sag}}$ mN/m
[1.02e-3, 1.84*10-4]	38.39	31.47	1.9	121.83	3.45	32.743	-20.232
[0.10, 3.49*10-3]	14.80	34.17	1.08	72.91	2.14	12.244	4.348
[0.50, 7.63*10-3]	5.18	33.58	1.57	80.01	2.59	4.515	0.898
[1.00, 8.96*10-3]	3.00	26.31	1.82	55.00	2.61	2.689	1.171
[2.00, 0.0104]	2.65	37.25	1.72	57.00	3.08	2.109	1.443

Como puede apreciarse en la tabla 18, existe mayor variación en la diferencia de tensiones en la superficie del acrílico que en la superficie de vidrio, esto se refleja en el cambio de mojabilidad que sufrió el acrílico ante los efectos evaluados.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

V Conclusiones del estudio de tensión superficial e interfacial

Los resultados más importantes de este trabajo se resumen en los puntos siguientes:

1. La presencia del agente surfactante dodecil sulfato de sodio en la interfase agua/n-C₁₂, disminuye el valor de la tensión interfacial γ_i , del sistema. En efecto, se tiene una diferencia de 33 mN/m cuando se varía la concentración del DSS de $3.47 \cdot 10^{-5}$ a $1.10 \cdot 10^{-2}$ mol/l. La concentración de DSS en el punto de inflexión - cambio de comportamiento - corresponde a la cmc del surfactante, posterior a esta concentración la tensión del sistema se mantiene constante en 8.961 mmol/l, este valor es similar al valor reportado en solución acuosa en la literatura - 8.2 mmol/l^[51] -.
2. El efecto de la fuerza iónica de la fase acuosa en la tensión interfacial agua/n-C₁₂ es reducir el valor de la tensión interfacial. Durante los primeros 10 minutos de interacción entre las fases, (*i.e.* desde el inicio de la prueba cuando se colocó la gota de n-C₁₂ en la salmuera, hasta los primeros 10 minutos), la máxima reducción en la tensión interfacial se observó en $I = 0.3$ mol/l, y en $I = 0.6$ mol/l, después de estas concentraciones de salmuera, la tensión se mantiene constante. Por otra parte, cuando se cambia el orden de las fases - al pasar de la gota de n-C₁₂ rodeada de salmuera (interfase n-C₁₂/salmuera) a la gota de salmuera rodeada de n-C₁₂ (interfase salmuera/n-C₁₂) - la evolución de la interfase salmuera/n-C₁₂ es más dilatada que la interfase n-C₁₂/salmuera. Sin embargo en el equilibrio termodinámico, el comportamiento y los valores de la tensión interfacial son similares para ambas interfases. En efecto, en ambos casos se midió un primer mínimo en la tensión interfacial γ_i - 27.38 mN/m - a $I = 0.6$ mol/l, luego aparece otro mínimo en la tensión interfacial - 25.59 mN/m - a $I = 0.8$ mol/l, posteriormente se incrementa la tensión interfacial - 32.78 mN/m - en $I = 0.9$ mol/l para finalmente a $I = 1$ mol/l y después de

este valor, adquirir la tensión interfacial un valor de 26.25 mN/m. Lo cual indica que la $I = 0.8 \text{ mol/l}$ corresponde a un valor crítico que físicamente representa la menor miscibilidad entre las fases líquidas involucradas. Los valores de tensión interfacial y los valores de los puntos críticos obtenidos en esta sección son inéditos.

3. El sistema salmuera+DSS/n-C₁₂ presenta cualitativamente los mismos efectos que el sistema con surfactante y con la sal por separado. Sin embargo, cuantitativamente la presencia de ambos electrolitos, genera efectos más marcados ya que se reduce la tensión interfacial a casi el 98% de su valor original que es 53.43 mN/m. La concentración de DSS que minimiza el valor de la tensión interfacial del sistema salmuera+DSS/n-C₁₂ es 6.815 mmol/l y 0.309 mol/l de NaCl, bajo estas condiciones se espera que se dé la solubilidad máxima entre las fases, debido a la correlación experimentalmente observada entre la tensión interfacial y la miscibilidad de sistemas líquido/líquido - ver p.18 -. También es evidente la reducción de la cmc (de 4.240 a 0.751 mmol/l cuando la concentración de la sal se incrementa de 0.002 a 0.302 mol/l), debido presumiblemente a que la presencia de iones Na⁺ y Cl⁻ disminuyen las fuerzas repulsivas entre las cabezas polares del DSS y se reduce el trabajo eléctrico requerido para la formación de las miscelas. El comportamiento observado en esta sección es comparable con aquellos reportados en la literatura,^[45,56] no así los valores de tensión interfacial obtenidos bajo las condiciones experimentales aplicadas, ya que son inéditos.

V Conclusiones del estudio del ángulo de contacto sobre vidrio

1. El valor del ángulo de contacto de avance θ_a promedio, disminuye cuando se incrementa la salinidad de la fase acuosa de sistemas vidrio/agua/n-C₁₂, presuntamente se debe a la adsorción de iones Na⁺ y Cl⁻ en el vidrio, la modificación de la densidad de carga superficial del sólido y ello se refleja en la diferencia de tensiones interfaciales $\gamma_{\text{vidrio/salmuera}}$ y $\gamma_{\text{vidrio/n-C}_{12}}$ - del orden de 4 mN/m- Debe mencionarse que los resultados obtenidos de este sistema son inéditos.

2. Cuando ambos reactivos están presentes en la fase acuosa e interaccionan con la superficie sólida en el sistema vidrio/salmuera+DSS/n-dodecano, el efecto del incremento de la fuerza iónica de la fase acuosa en el ángulo de contacto de avance promedio, tiene una tendencia inicial a disminuir el valor del ángulo, posteriormente pasa por un mínimo - en 26.31° - en el cual la combinación de variables tiene al DSS muy próximo a su cmc. Después se invierte el efecto y se incrementa monótonamente el valor del ángulo de contacto de avance promedio a medida que se incrementa la fuerza iónica. Posiblemente, este comportamiento se deba a que la presencia de iones Na^+ y Cl^- modifica la densidad de carga superficial promoviendo la adsorción del surfactante, con lo cual la superficie se vuelve cada vez más hidrófoba.

V Conclusiones del estudio del ángulo de contacto sobre acrílico

1. El ángulo de contacto de avance θ_a promedio de los sistemas trabajados, evaluado a bajas velocidades, se comporta casi independiente del área y del volumen de la gota en un dominio de tiempo específico de 60 a 150 s.
2. El ángulo de contacto de avance promedio, del sistema acrílico/salmuera/n- C_{12} en función de la salinidad de la fase acuosa, tiene un comportamiento específico, primero aumenta hasta llegar a un máximo - en 120.33° a una concentración de sal de 0.5 mol/l -y después disminuye para hacerse constante en 116.48° . Indudablemente la creciente densidad de carga superficial por exceso de iones Na^+ y Cl^- , juega un papel importante en este comportamiento. Al igual que en la superficie de vidrio, los valores del ángulo de contacto de avance de este sistema son inéditos.
3. El ángulo de contacto de avance promedio, del sistema acrílico/agua+DSS/n- C_{12} en función de la concentración del DSS en la fase acuosa, tiene un comportamiento especial ya que hay una tendencia a disminuir - de 114° a 86.72° - a concentraciones inferiores a la cmc del DSS. Cuando la concentración del surfactante pasa por 8.76 mmol/l se observa un incremento en el valor del ángulo de

contacto de avance promedio - del orden de 9° -, posterior a esta concentración, hay una disminución del ángulo de contacto de avance del orden de 43° . Hasta el momento se desconoce el origen de este comportamiento.

4. El ángulo de contacto de avance promedio del sistema acrílico/salmuera+DSS/n-C12 en función de la concentración de NaCl y SDS en la fase acuosa, cualitativamente presenta un comportamiento similar al que tiene el sistema cuando únicamente está presente el DSS. Sin embargo cuantitativamente, la presencia de ambos reactivos genera un efecto de mayor intensidad (*i.e.* cuando sólo está el DSS en la fase acuosa, el ángulo de contacto de avance promedio desciende en un orden de 27° , mientras que cuando están ambos electrolitos, el ángulo de contacto de avance asciende en un orden de 41°) a concentraciones inferiores a la cmc. Después de la cmc el valor de θ_a promedio disminuye monótonamente. Con respecto a la diferencia de tensiones interfaciales $\gamma_{\text{acrílico/agua}}$ y $\gamma_{\text{acrílico/n-C12}}$ de la ecuación de Young, hay una fuerte variación de esta diferencia ya que inicia en 20 mN/m - en valor absoluto - pasa por 0.89 mN/m cuando θ es igual a 80.01° y a concentraciones mayores a la cmc del surfactante alcanza valores de 1.14 mN/m . Esta alteración de las tensiones interfaciales refleja una posible adsorción del DSS en la superficie del acrílico, sin embargo, se desconoce el origen de este comportamiento.
5. El método de evaluación del ángulo de contacto DSA, con las modificaciones realizadas en el equipo Kruss DSA G10 y con la celda específicamente fabricada para este trabajo, se considera que funcionó adecuadamente, ya que se obtuvieron desviaciones estándar aceptables - menores que $\pm 4^\circ$ -.

V Conclusiones generales y perspectivas

Se cumplió con el objetivo de la creación de una sólida base de datos sobre los efectos de la fuerza iónica de la fase acuosa en la tensión interfacial y en el ángulo de contacto de sistemas sólido/salmuera + DSS/n-dodecano. Los valores obtenidos muestran la viabilidad del modelo de variación de la mojabilidad debido a la difusión a través de la fase acuosa de especies tensoactivas originalmente contenidas en la fase orgánica y que finalmente van a adsorberse sobre la pared mineral, dando como resultado cambios en la hidrofiliicidad de la pared.

V Perspectivas

Con base en los resultados obtenidos, podemos inferir que en los métodos de medición – Amott y USBM - de la mojabilidad de muestras de roca porosa provenientes de yacimientos petrolíferos, el sistema salmuera/aceite puede, en función principalmente de la fuerza iónica, presentar diferentes valores de miscibilidad; desde una miscibilidad prácticamente nula hasta la formación de una única fase. Luego, la hipótesis de inmiscibilidad entre la salmuera y el aceite sobre la que se basan los métodos globales de medición de la mojabilidad antes señalados, no es siempre sustentable. En efecto, a fuerzas iónicas grandes – 52000 ppm - es de esperarse el envejecimiento – cambios en la mojabilidad - de la pared mineral por la adsorción de especies tensoactivas originalmente contenidas en el aceite, aún bajo la presencia de una película estable de agua residual sobre la pared mineral. Luego, en principio, en estos métodos de caracterización de la mojabilidad, sería conveniente usar salmuera de baja salinidad, quizá hasta agua desionizada, con el fin de establecer condiciones de operación, que permitirán apoyar la hipótesis de inmiscibilidad entre las fases líquidas involucradas. En lo que respecta a la concentración del surfactante, quizá lo más sensato sería el empleo de fases orgánicas libres de agentes tensoactivos – por ejemplo aceites de parafina, al menos buscando con ello homogenizar las mediciones. Sin duda un entendimiento más profundo de los mecanismos

que están ocurriendo y que dan como resultado la variación de la mojabilidad de una superficie sólida en sistemas roca/salmuera/aceite será de gran ayuda para alcanzar el objetivo último de este trabajo: proponer de manera crítica un protocolo confiable para caracterizar la mojabilidad de rocas porosas. A este respecto, es pertinente recordar que la bibliografía existente no provee ni siquiera los elementos suficientes para explicar la diversidad de los comportamientos presentados en este manuscrito. Parece pues, que el curso natural de este trabajo pasa por la simulación numérica, en donde debido esencialmente a los ejemplos encontrados en la literatura^[44, 57] pareciera que la Dinámica Molecular es la herramienta más apropiada. No obstante, es pertinente señalar que no hemos encontrado en forma clara y explícita los criterios que nos permitan elegir de manera sensata sobre el conjunto de los métodos de simulación existentes : Dinámica Molecular, Monte Carlo y Autómata celular. Finalmente, otra posible extensión de este trabajo, relaciona los resultados de tensión interfacial con mediciones de potencial superficial y otras técnicas de análisis de la región interfacial (*e.g.* espectrometría fónica de correlación –PCS-, interferometría, etc. ^[37,44,56]), ello permitiría concebir y validar modelos de adsorción más completos, con el fin de obtener una herramienta virtual de análisis y exploración numérica que nos permitiría estudiar la distribución de electrolitos y las interacciones entre los diferentes elementos presentes en la interfase líquido/líquido y sólido/líquido, bajo diversos escenarios, algunos de ellos quizá fuera del alcance del estudio experimental.

AGRADECIMIENTOS



UAM-I

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

Se agradece el apoyo y el tiempo brindado por parte del área de Biofísicoquímica y del área de Fisicoquímica de Superficies.

Agradezco a los doctores Isaac Kornhauser, Fernando Rojas, al maestro Marcos Esparza, y al resto del equipo de fisicoquímica de superficies, por el apoyo incondicional brindado durante mi estancia en el área.

Al Dr. Armando Domínguez Ortiz por la excelente dirección y el entusiasmo que puso en el desarrollo de ésta tesis.



IMP

Dirección Ejecutiva de Exploración y Producción
Competencia de Ingeniería Yacimientos

Agradezco a la Dirección Ejecutiva de Investigación y Desarrollo, la oportunidad de haber realizado este trabajo. El presente estudio es producto del programa de apoyo para la formación de recursos humanos.

A la Dirección Ejecutiva de Exploración y Producción.

A la Competencia de Ingeniería de Yacimientos, se agradece el apoyo recibido para concluir esta tesis.

Se agradecen las ideas, el tiempo y el apoyo, del grupo de Análisis Petrofísicos a cargo del Ing. Hermilo Pérez y al grupo de Recuperación Secundaria y Mejorada a cargo del Físico Candelario Pérez.

Mi especial agradecimiento a: Dra. Alma América Porres Luna, Dr. Fernando Castrejón Vácio, Físico Candelario Pérez Rosales y al Dr. Raymundo Martínez Angeles por el invaluable apoyo brindado en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a mis compañeros de área: Ing. Armando Pineda, Ing. Manuel Serrano, Ing. Ricardo Islas, Ing. Luis Hernández, Dr. Jesús Hernán F., Dra. Juana Cruz, Ing. Emigdio Castañeda, a la QFB Rosa Ma. Amador y al Tec. Jorge Chimal, por su apoyo en todo momento.

REFERENCIAS

- [1]. Cuiec. L. *North Sea Oil and Gas Reservoir*, **1987**, 193-207.
- [2]. Anderson, W. G. *J. Petrol. Technol.* **1986**, October, 1125-1144.
- [3]. Oren, P.E. and Pinczewski, W.V., *Transport in Porous Media*, **1995**, 20, 105-133.
- [4]. Dixit, A. B., McDougall, S. R., Sorbie, K. S., Heriot-Watt, U., and Buckley, L. S. *SPE/DOE* 35451, **1996**, 501-515.
- [5]. Hawes, R. I., Dawe, R.A., Evans, R. N. and Grattoni, C. A., *SPE* 27753, **1994**, 101-104.
- [6]. Anderson, W. G. *J. Petrol. Technol.* **1986**, November, 1246-1261.
- [7]. Buckley, J. S., and Morrow, N. R., *SPE/DOE* 20263, **1990**, 871-877.
- [8]. Kavscek, A. R., Wong, H., and Radke, C. J. *AIChE J.* **1993**, 39 (6), 1072-1084.
- [9]. Buckley, J. S., *SPE*, **1993**, 26675, 729-739.
- [10]. Buckley, J. S., Bousseau, C., and Liu, Y., *SPE* 30765, **1995**, 655-666.
- [11]. Zhou, C., Morrow, N. R., Shouxiang, M., *SPE/DOE* 35436, **1996**, 325-331.
- [12]. Shahid-Akhlaq, M., Kessel, D. and Dornow, W., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 180, 309-314.
- [13]. Liu, Y., and Buckley, J. S. *SPE Formation Evaluation*, **1997**, March, 5-11.
- [14]. Barranco, T. F., Dawson, H. E., Christener J. M., and Honeyman, B. D. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31 (3), 676-681.
- [15]. Dussaud, A., and Vignes-Adler, M. *Langmuir* **1997**, 13, 581-589.
- [16]. Barranco, T. F., and Dawson, H. E. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1598-1603.
- [17]. Spildo, K., and Buckley, J. S. *J. Pet. Technol.* **1999**, 24, 145-154.
- [18]. Hui, M-H., and Blunt, M. J., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3833-3845.
- [19]. Zheng, J., Behrens, S. V., Borkovec, M., and Powers, S. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 2207-2213.

- [20]. Harrold, G., Gooddy, C. D., Lerner, D.N. and Leharne, S. A. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1504-1510.
- [21]. Carey, V. P. *Liquid-Vapor Phases Change Phenomena*, **1992**, Hemisphere Publishing Co., New York, Cap.2.
- [22]. Safran, A. S. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes*, **1994**, Ed. Addison Wesley, New York, Cap.1-3.
- [23]. Freitas, A. A., Quina, F. H., and Carroll, F. A., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7488-7493.
- [24]. Osipov, I. L. *Surface Chemistry*, **1972**, Hantington, New York, p.2-21.
- [25]. Matijevic, E., *Surface and Colloid Science*, **1969**, Wiley-Interscience, New York, Vol.2, Wettability and contact angles, p. 85.
- [26]. Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, **1982**, fourth edition, John Wiley and Sons., New York City, 332-68.
- [27]. Davies, J. T., and Rideal, E. K., *Interfacial Phenomena*, **1961**, Academic Press, San Diego California, Cap.1.
- [28]. Bikerman, J., J., *Physical Surfaces*, **1970**, Academic Press, New York, Cap. 1-3.
- [29]. Lyklema, J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. I. *Fundamentals*. **1991**, Academic Press, London, Cap. 2.
- [30]. Lake, L. W. *Enhanced Oil Recovery*, **1989**, Prentice Hall, New Jersey, Cap. 9, p. 361-371.
- [31]. Hua , Y. X., and Rosen, J. M., *J. Colloid and Interface Sci.*, **1988**, 124, 2, 652-659.
- [32]. Hua , Y. X., and Rosen, J. M., *J. Colloid and Interface Sci.*, **1990**, 139, 2, 397-407.
- [33]. Hua , Y. X., and Rosen, J. M., *J. Colloid and Interface Sci.*, **1991**, 141, 1, 180-190.
- [34]. Than, P., Preziosi, L., Joseph, D. D., and Arney, M., *J. Colloid and Interface Sci.*, **1988**, 124, 2, 552-559.
- [35]. Hisatomi, M., Abe, M., Yoshino, N., Lee, S., Nagadome, S., and Sugihara, G., *Langmuir*, **2000**, 1515 - 1521.
- [36]. Fainerman, V. B., and Miller, R. *Langmuir* **1996**, 12, 6011- 6014.
- [37]. Aveyard, R., Binks, P., Lawless, T. A., and Mead, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 2155-2168.

- [38]. Aveyard, R., Binks, P., Lawless, T. A., and Mead, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1985**, 81, 2169-2177.
- [39]. Aveyard, R., Binks, P., Clark, S., and Mead, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, 82, 125-142.
- [40]. Aveyard, R., Binks, P., and Mead, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1987**, 83 (8), 2347-2357.
- [41]. Aveyard, R., Binks, P., and Mead, J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84 (3), 675-686.
- [42]. Adamczyk, Z., Para, G., and Warszynski, P. *Langmuir* **1999**, 15, 8383-8387.
- [43]. Datwani, S. S., and Stebe, K. J., *Langmuir* **2001**, 17, 4287-4296.
- [44]. Warszynski, P., Barzyk, W., Lunkenheimer, K., and Fruhner, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10948-10957.
- [45]. Bonfillon, A., Sicoli, F., and Langevin, D., *J. Colloid and Interface Sci.* **1994**, 168, 497-504.
- [46]. Kwok, D. Y., Gietzelt, T., Grundke, K., Jacobasch, H.-J., and Neumann A. W., *Langmuir* **1997**, 13, 2880-2894.
- [47]. Lam, C. N. C., Kim, N., Hui, D., Kwok, D. Y., Hair, M. L., and Neumann A. W., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, 189, 265-278.
- [48]. Lam, C. N. C., Ko, R. H. Y., Yu, L. M. Y., Ng, A., Li, D., Hair, M. L., and Neumann A. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 243, 208-218.
- [49]. Starkweather, B. A., Zhang, X. S., and Counce, R. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 362-366.
- [50]. El Ghzaoui, A., *J. Colloid and Interface Sci.* **1999**, 216, 432-435.
- [51]. James, A. and Lord, M. *Index of Chemical and Physical Data*, **1991**, VNR, New York, p. 32-38.
- [52]. Goebel, A. and Lunkenheimer, K. *Langmuir* **1997**, 13, 369-372.
- [53]. Fendler, J. H., and Fendler E. J. *Catalysis in miscellar and macromolecular systems*, **1975**, Academic Press, New York, Cap. 1.
- [54]. First Ten Ångstroms, **1997**, Application notes.
- [55]. Gasser, D. H., and Krause, J. *Chem. Ed.* **2000**, 77, 1, 58-64.

- [56]. Elworthy, P. H., Florence, A. T., Macfarlane, C.B., Solubilization by surface-active agents, **1968**, Chapman and Hall LTD, London, cap. 1.
- [57]. Schweighofer, K. J., Essmann, U., and Berkowitz, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3793 - 3799.