



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE  
HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS  
MATERIALES.

“EL ÁNGULO DE CONTACTO Y LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA  
INTERFAZ ORGÁNICO-LÍQUIDO-GAS”

Tesis para obtener el Grado de  
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

presenta:

M.C. Luis Abraham Ortiz Vargas

Director de tesis:

Dr. Ramiro Escudero García

Morelia, Michoacán Agosto del 2020

## Índice

Abreviaturas y símbolos.	8
Resumen.	9
Abstract.	10
<b>CAPITULO I</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Introducción.</b>	<b>11</b>
<b>1.2 Estructura de la Tesis</b>	<b>12</b>
<b>1.3 Justificación.</b>	<b>12</b>
<b>1.4 Objetivos.</b>	<b>13</b>
<b>1.5 Hipótesis.</b>	<b>14</b>
<b>CAPITULO II</b>	<b>15</b>
<b>2. Revisión bibliográfica.</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Procesos de separación selectiva.</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Análisis interfacial.</b>	<b>20</b>
2.2.1 Ángulo de contacto.	21
2.2.2 La electrocinética y el comportamiento superficial.	25
2.2.3 La doble capa.	26
2.2.4 Potencial zeta.	27
2.2.5 Teoría DLVO.	29
2.2.6 Fuerzas NO-DLVO y otras extensiones.	35
2.2.7 Energía y tensión superficial.	36
2.2.7.1 Formulación termodinámica.	38
2.2.7.2 Interfaces líquido-líquido.	40
<b>2.3 Aceites lubricantes.</b>	<b>42</b>
<b>CAPITULO III</b>	<b>46</b>
<b>3. Metodología experimental.</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Análisis superficial de la interfaz líquido-aire.</b>	<b>46</b>
3.1.1 Medición de la tensión superficial líquido-gas (agua-aire: orgánico-aire).	47
3.1.1.2 Medición del Diámetro promedio de burbuja ( $d_b$ ).	49
3.1.1.3 Velocidad de ascenso.	51

<b>3.2 Experimentación para el análisis de la interfaz líquido-líquido.</b>	<b>52</b>
<b>3.2.1 Propiedades de la interfaz líquido-líquido (orgánico-agua).</b>	<b>52</b>
3.2.1.1 Medición de la tensión interfacial orgánico-agua.	53
3.2.1.2 Medición del diámetro de la gota y su velocidad de ascenso.	53
3.2.2 Formación de microgotas de aceite inmersas en agua.	54
3.2.2.1 Medición del diámetro y potencial zeta de las microgotas de aceite.	55
<b>3.3 Medición de los fenómenos energéticos en la interfaz agua-orgánico-aire.</b>	<b>57</b>
3.3.1 Medición del ángulo de contacto.	57
<b><i>CAPITULO IV</i></b>	<b>60</b>
<b><i>Análisis de resultados y discusión.</i></b>	<b>60</b>
<b>4.1 Interfaz líquido-gas.</b>	<b>60</b>
4.1.1 Tensión superficial líquido-gas.	60
4.1.2 Diámetro de burbuja.	65
4.1.3 Velocidad de ascenso de las burbujas.	73
<b>4.2 Interfaz líquido-líquido.</b>	<b>77</b>
4.2.1 Análisis de la tensión interfacial.	78
4.2.2 Diámetro de gota.	81
4.2.3 Velocidad de ascenso de las gotas de aceite en la columna de flotación.	85
4.2.4 Formación de microgotas de aceite.	90
4.2.5 Potencial Zeta de las microgotas de aceite.	94
<b>4.3 Interfaz líquido-líquido-gas.</b>	<b>98</b>
4.3.1 Cálculo del ángulo de contacto mediante la ecuación de Young a partir de la tensión interfacial.	99
4.3.2 Medición del ángulo de contacto por burbuja captiva.	101
<b><i>CAPITULO V</i></b>	<b>109</b>
<b>5. Conclusiones.</b>	<b>109</b>
5.1 De las mediciones de tensión superficial e interfacial.	109
5.2 De las mediciones del ángulo de contacto	110
5.3 Recomendaciones y trabajo futuro.	111
<b>Bibliografía</b>	<b>112</b>

## Índice de Figuras.

Figura 2. 1 Comparación de procesos para el tratamiento de aguas residuales.[8].....	16
Figura 2.2 a) Proceso de tratamiento de aguas residuales con columna de aire en disolución, b) recuperación en función del porcentaje de reutilización de aguas previamente tratadas.[1].....	17
Figura 2.3 a) Diagrama de la columna ciclónica para la separación de aceites, b) Comparación de la eficiencia en la separación en función de la fracción de gas retenido.[2].....	18
Figura 2.4 a) Modificación de la lanza de alimentación en la celda Jameson, b) Gráfica de recuperación de especies orgánicas de acuerdo con su concentración inicial y final, una comparativa entre la celda Jameson convencional (CJM) y modificada (MJC).[3].....	19
Figura 2.5 Representación esquemática de las energías que interactúan en la frontera triple, que influyen en el ángulo de contacto.....	21
Figura 2.6 Perfil de gota de un líquido (L1) completamente encapsulado por otro líquido (L2) depositado sobre una superficie sólida completamente plana. [6].....	24
Figura 2.7 Dos maneras de visualizar la doble capa eléctrica, la izquierda muestra el cambio en densidad de carga alrededor de la superficie, y la derecha la distribución de iones.[20].....	27
Figura 2.8 Curva de energía neta de interacción, que se forma al substrar la curva de atracción de la curva de repulsión.[20].....	30
Figura 2.9 Recubrimiento de aceite sobre una burbuja (expansión completa).[10].....	32
Figura 2.10 Evolución del ordenamiento molecular en función de la distancia de separación. ....	35
Figura 2.11 Ejemplo esquemático del fenómeno de la Película Extendida. ....	37
Figura 2.12 Desplazamiento de la interfaz. a) Interfaz plana. b) Interfaz esférica.[31].....	39
Figura 2.13 Diagrama ilustrativo de la interfaz en la tensión interfacial.[31].....	40
Figura 2.14 Gráfica de la viscosidad cinemática de los aceites multigrado SAE 15w 40.[32].....	44
Figura 3.1 Diagrama de flujo para el estudio del cambio del ángulo de contacto con las propiedades de la interfaz líquido-orgánico-aire.....	46
Figura 3.2 Metodología de la placa de Wilhelmy. a) antes de la inmersión, b) inmersa en la solución, c) contacto con la interfaz y d) después del contacto con la interfaz. ....	48
Figura 3.3 Balance de fuerzas en la metodología de la placa de Wilhelmy.....	49
Figura 3.4 Diagrama de instalación para la columna de flotación con sección plana.....	50
Figura 3.5 Sección plana de la columna de flotación, diseñada para capturar imágenes de las burbujas en movimiento.....	51
Figura 3.6 Diagrama de actividades para el análisis de la interfaz líquido-líquido. ....	52
Figura 3.7 Dosificador de aceite que deposita las gotas de aceite dentro de la columna de flotación.....	54

Figura 3.8 Esquema del arreglo experimental del equipo empleado para la formación de microgotas de aceite.....	55
Figura 3.9 Diagrama experimental con el equipo utilizado para medir el potencial zeta de las microgotas de aceite.....	56
Figura 3.10 Diagrama de flujo para el análisis de la interfaz líquido-orgánico-aire.....	57
Figura 3.11 Analizador de perfil de gota KRÜSS modelo DSA25, b) Perfil de gota sobre superficie sólida, c) Perfil de burbuja captiva. ....	58
Figura 3.12 Dispositivo diseñado para el análisis de burbuja captiva.....	59
Figura 4.1 Tensión superficial de agua destilada modificada con agentes tenso-activadores base alcohol.	61
Figura 4.2 Concentración Micelar Crítica del Terpinol. ....	62
Figura 4.3 Concentración micelar crítica del Metil Isobutil Carbinol. ....	63
Figura 4.4 Concentración micelar crítica del Dipropilenglicol Metil éter. ....	64
Figura 4.5 Burbujas en medio acuoso dentro de la sección plana de columna de flotación. ....	65
Figura 4.6 Distribución de tamaños de burbuja dentro de columna de flotación sistema aire-agua.....	66
Figura 4.7 Burbujas en medio acuoso modificado con surfactante Terpinol a diferentes concentraciones; a) Agua potable, b) 50ppm, c) 100ppm, d) 150ppm, e) 200ppm y f) 250ppm. ....	67
Figura 4.8 Distribución de tamaños de burbujas de aire en medio acuoso modificado con Terpinol. ....	67
Figura 4.9 Dispersión de tamaños de burbuja en terpinol de acuerdo con su concentración.....	68
Figura 4.10 Burbujas en medio acuoso modificado con surfactante MIBC a diferentes concentraciones; a) Agua potable, b) 50ppm, c) 100ppm, d) 150ppm, e) 200ppm y f) 250ppm. ....	69
Figura 4.11 Distribución de tamaños de burbujas de aire en medio acuoso modificado con MIBC. ....	69
Figura 4.12 Dispersión de los tamaños de burbuja en MIBC de acuerdo con su concentración. ....	70
Figura 4.13 Burbujas en medio acuoso modificado con surfactante Dipropilenglicol Metil Éter a diferentes concentraciones a) Agua potable, b)50ppm, c)100ppm, d)150ppm, e)200ppm y f)250ppm.....	71
Figura 4.14 Distribución de tamaño de burbuja en medio acuoso modificado con DPGME .....	71
Figura 4.15 Distribución de tamaño de burbujas en medio acuoso modificado con DPME. ....	72
Figura 4.16 Velocidad terminal de las burbujas en agua a 20°C [42]. ....	74
Figura 4.17 Velocidad de ascenso en función de la concentración de especies surfactantes.....	75
Figura 4.18 Diagrama de velocidad de ascenso de burbujas en función de su diámetro. ....	77
Figura 4.19 Tensión interfacial entre aceite lubricante SAE 25W50 en medio acuoso.....	79
Figura 4.20 Dispersión del diámetro de gota formado por el aceite lubricante SAE 25W50 en medio acuoso modificado con terpinol. ....	82

Figura 4.21 Dispersión del diámetro de gota formado por el aceite lubricante SAE25W50 en medio acuoso modificado con Dipropilenglicol Metil Éter. ....	83
Figura 4.22 Dispersión de diámetro de gota formado por el aceite lubricante SAE 25W50 en medio acuoso modificado con Metil Isobutil Carbinol. ....	84
Figura 4.23 Velocidad de ascenso de las gotas de aceite SAE 25W50 en medio acuoso modificado con agentes espumantes. ....	86
Figura 4.24 Velocidad de ascenso de las gotas de Aceite SAE 25W50 en medio acuoso. ....	87
Figura 4.25 Velocidad de ascenso de las gotas de aceite SAE 25W50 en medio acuoso. ....	88
Figura 4.26 Velocidad de ascenso de gotas de aceite SAE 25W50 en medio acuoso. ....	89
Figura 4.27 Tamaño de microgotas de aceite mezcladas en medio acuoso modificado con Terpinol. ....	91
Figura 4.28 Tamaño de microgotas de aceite mezcladas en medio acuoso modificado con DPME. ....	92
Figura 4.29 Tamaño de microgotas de aceite mezcladas en medio acuoso modificado con MIBC. ....	93
Figura 4.30 Potencial zeta de microgotas de aceite SAE25W50 en medio acuoso modificado con Terpinol. ....	95
Figura 4.31 Potencial zeta de microgotas de aceite SAE25W50 en medio acuoso modificado con DPME. ....	96
Figura 4.32 Potencial zeta de microgotas de aceite SAE25W50 en medio acuoso modificado con MIBC. ....	97
Figura 4.33 Esquema del balance energético superficial que describe la ecuación de Young. ....	100
Figura 4.34 Ángulo de contacto calculado por la ecuación de Young. ....	101
Figura 4.35 Evolución del ángulo de contacto en función de la concentración de Terpinol; a) 50ppm, b)100ppm, c)150ppm, d)200ppm y e)250ppm. ....	102
Figura 4.36 Evolución del ángulo de contacto en función de la concentración de DPME; a) 50ppm, b)100ppm, c)150ppm, d)200ppm y e)250ppm. ....	103
Figura 4.37 Evolución del ángulo de contacto en función de la concentración de MIBC; a) 50ppm, b)100ppm, c)150ppm, d)200ppm y e)250ppm. ....	104
Figura 4.38 Ángulo de contacto de la triple frontera (líquido-orgánico-gas). ....	105
Figura 4.39 Comparación entre ángulos de contacto medidos y calculados par el sistema agua-aceite-aire. Las líneas discontinuas representan error de +/- 20%. ....	107

## Índice de tablas.

Tabla 2.1 Tensión superficial de líquidos a 20°C.[30] .....	38
Tabla 2.2 Tensión interfacial entre el agua ( $\alpha$ ) y varios líquidos ( $\beta$ ) a 20° C.[30].....	42
Tabla 2.3 Viscosidad cinemática de acuerdo con el grado SAE.[33].....	43
Tabla 2.4 Clasificación de los aceites lubricantes de acuerdo a normativas API.[33] .....	44
Tabla 4.1 Movimiento ascendente de burbujas de aire en agua a 28.5° C.[42].....	77
Tabla 4.2 Tensión superficial e interfacial del sistema líquido-líquido-gas. ....	99

### *Abreviaturas y símbolos.*

$a$	Radio de partícula	R	Radio
A	Área superficial	S	Entropía
$A$	Constante de Hamaker	$S_0$	Coefficiente de expansión
API	American Petroleum Institute	SAE	Society of Automotive Engineers
ASTM	American Society of Testing Materials	T	Trabajo
CJC	Celda Jameson Convencional	U	Energía Interactiva
CJM	Celda Jameson Modificada	$U_A$	Energía de Van der Waals
$d_p - d_b$	Diámetro de partícula - burbuja	$U_H$	Fuerza hidrofóbica
DLVO	Derjaguin-Landau, Verwey- Overbeek	$U_H'$	Asociación potencial del hidrocarbano
DPME	Dipropilenglicol Metil Éter	$U_R$	Energías electrostáticas
$\epsilon$	Permisividad del medio	$U_T$	Potencial total de interacción
$\in$	Energía cohesiva	$u_\infty$	Velocidad terminal
EDL	Electric Double Layer	VDW	Van der Waals
EDLVO	Extended DLVO	V	Volumen
EP	Agente de Presión Externa	w	Ángulo sólido sostenido
$f$	Fuerza	ZDDP	Ditiofosfato de Zinc
$F_A$	Fuerzas de Van der Waals	$\Delta G$	Aumento en la energía de Gibbs
$F_R$	Doble Capa Eléctrica	$\zeta, \xi$	Potencial zeta (por autor)
$F_T$	Energía Total del sistema	$\lambda$	Longitud de onda de interacción
H	Distancia de separación	$\mu$	Viscosidad
$I$	Interfaz	$\gamma$	Tensión superficial e interfacial
$k$	Constante de Deybe	$\omega_A$	Trabajo de adhesión
$l$	Longitud	$\omega_C$	Trabajo de cohesión
MIBC	Metil Isobutil Carbinol	$\theta$	Ángulo de contacto
p	Presión	$\rho$	Densidad

## RESUMEN.

En el estudio de la fisicoquímica de superficies, se presentan sistemas complejos que requieren de un análisis más detallado de los fenómenos superficiales que tienen lugar durante el contacto de cada interfase. Por ejemplo, cuando se estudia un sistema líquido-líquido-gas; es decir, el estudio de las fuerzas superficiales que ocurren cuando un aceite líquido sintético grado SAE 25W50 entra en contacto con burbujas de aire en un medio acuoso modificado con reactivos tensoactivos.

El objetivo fundamental del estudio en la triple frontera es establecer los fenómenos superficiales más importantes en el equilibrio energético que modifican el ángulo de contacto; en este caso, al depositar una burbuja sobre la superficie de un medio inmerso e inmiscible en otro continuo. Partiendo del principio de equilibrio propuesto por la expresión de Young, el coseno del ángulo de contacto es igual a la diferencia de las tensiones de la interfaz orgánico-gas y orgánico-líquido dividida entre la tensión superficial del líquido-gas. Una variable importante de control del ángulo de contacto es la tensión superficial del medio acuoso, ya que al ser modificada (hasta cierta concentración), altera los fenómenos superficiales como la tensión interfacial con la fase orgánica, el potencial zeta, la energía de formación de microgotas, el diámetro de microgotas, y el diámetro de gotas y burbujas dentro de la columna de flotación, entre otros.

Se utilizaron tres diferentes agentes surfactantes base alcohol separadamente: Terpinol, Dipropilenglicol Metil Eter (DPME) y Metil Isobutil Carbinol (MIBC), comúnmente utilizados en los sistemas de flotación. Al estudiar el medio acuoso modificado con estos agentes en un sistema de tres fases, se busca relacionar el ángulo de contacto con las tensiones superficiales de manera directa, y establecer bajo que concentraciones los ángulos de contacto calculados convergen con los medidos directamente.

Los resultados experimentales muestran que la concordancia entre estos dos valores de ángulo de contacto (con menos de 20% de error) se presenta cuando el sistema se satura de surfactante y la tensión superficial del medio continuo no cambia; es decir, deja de ser dinámico y se alcanza la Concentración Micelar Crítica (CMC) para cada agente tenso-activador utilizado en este trabajo.

Palabras clave:

Ángulo de contacto, Tensión interfacial, interfaz, potencial zeta, Concentración micelar crítica.

## **ABSTRACT.**

In the study of the physico-chemistry of surfaces, complex systems require a more detailed analysis of the surface phenomena that take place upon contact of each interface. For example, when studying a liquid-liquid-gas system; that is, the study of the surface forces that occur when a SAE 25W50 grade synthetic liquid oil, comes into contact with air bubbles in an aqueous medium modified with surfactants.

The fundamental objective of the triple border study is to establish the most important surface phenomena in the energy balance that modify the contact angle; in this case, by depositing a bubble on the surface of an immersed and immiscible medium in another continuous one. Starting from the equilibrium principle proposed by Young's expression, the cosine of the contact angle is equal to the difference in the organic-gas and organic-liquid interface tensions divided by the liquid-gas surface tension. An important control variable of the contact angle is the surface tension of the aqueous medium since, when it is modified (up to a certain concentration), it alters surface phenomena such as the interfacial tension with the organic phase, the zeta potential, the energy of microdroplet formation, the diameter of micro-drops, the diameter of drops and bubbles within the flotation column, and so on. By studying the aqueous medium modified with these agents, the aim is to relate the contact angle with the surface tensions directly, and to establish under which concentrations the calculated contact angles converge with those measured directly.

The experimental results show that the agreement between these two contact angle values (with less than 20% error) occurs when the system is saturated with surfactant and the surface tension of the continuous medium does not change; that is, it ceases to be dynamic and the Critical Micellar Concentration (CMC) is reached for each surfactant tested here.

Keywords:

Contact angle, interfacial tension, interface, zeta potential, critical micellar concentration.

## CAPITULO I

### 1. Introducción.

La flotación es un proceso unitario de separación selectiva de fases “no mojables” o hidrófobas, capturadas por la fase gas en forma de burbujas, para formar un agregado tradicionalmente sólido-gas (sistema mineral-líquido-gas). La eficiencia en la formación de este agregado depende ampliamente del grado de hidrofobicidad de la especie que se va a capturar. La magnitud de adhesión entre la burbuja y la especie hidrófoba es relacionada con el ángulo de contacto que forman las fases gas y sólido. Como se discutirá en capítulos posteriores, la disminución del ángulo de contacto indica mayor afinidad entre la burbuja y el sólido hidrófobo.

En el caso de sistemas líquido-líquido-gas, por ejemplo, líquido-orgánico-gas, el estudio de los fenómenos que tienen lugar en la frontera de las interfaces presentes es de vital importancia para controlar el grado de contacto entre especies, que definirán el acercamiento, colisión, captura y formación de nuevos agregados (líquido-orgánico, líquido-gas, orgánico-gas) que saldrán de los equipos de flotación como concentrados.

En el caso de especies orgánicas o aceites no-polares se presentan como fases contaminantes en efluentes o como aditivos en procesos de flotación que utilizan el aceite como promotor de fuerzas neutralizantes de especies minerales de interés [1-4].

En los sistemas de flotación se conoce que las especies orgánicas no-polares son hidrófobos naturales, por lo que su captura y separación depende ampliamente de factores como las características físicas de la dispersión de gas, de las características fisicoquímicas del medio continuo acuoso, de la interacción en la interfaz debida a las fuerzas repulsivas, así como del coeficiente de expansión que permita primero el acercamiento entre fases y su interacción, logrando un potencial energético favorable para la separación o recuperación de especies hidrófobas o en su caso, para la captura de orgánicos contaminantes de efluentes [2].

La estimación o cuantificación de un parámetro medible, por ejemplo, el ángulo de contacto, resulta de gran ayuda para predecir relaciones entre fases y establecer grados de “mojabilidad” de determinada fase. Mediante el uso de equipo sofisticado es posible medir el ángulo de contacto entre dos fases (sólido-gas, líquido-líquido, líquido-gas, sólido-líquido), aunque en ambientes controlados. Resulta entonces de gran utilidad la estimación del mismo parámetro al medir otras propiedades de las que depende este ángulo de contacto: las energías superficiales de las interfaces

sólido-gas ( $\gamma_{sg}$ ), líquido-gas ( $\gamma_{lg}$ ) y la tensión interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ), y aplicar entonces la ecuación de Young.

Sin embargo, en el presente trabajo se comparan los resultados experimentales de la medición y estimación de diversas propiedades superficiales como físicas en las capas límite de las especies del sistema. Propiedades como el ángulo de contacto, tensión interfacial y potencial zeta adquieren un papel importante para la descripción de los fenómenos de adherencia que permiten la separación de especies orgánicas mediante la flotación como método práctico. A su vez las propiedades estudiadas tienen un sustento de idoneidad basados en teorías fisicoquímicas de interacción entre las superficies a partir de la ecuación de Young, que describe el ángulo de contacto como resultado final del balance energético en la interacción de las superficies del sistema orgánico-líquido-gas [5-7].

## **1.2 Estructura de la Tesis**

Esta tesis se divide en 5 capítulos. El capítulo 1 describe los aspectos teóricos fundamentales que sustentan y justifican la realización de este trabajo de investigación. El capítulo 2 por su parte, analiza los factores teóricos de interés en el estudio de las propiedades fisicoquímicas de la interfaz líquido-orgánico-gas, los fundamentos científicos que permitan justificar la experimentación propuesta y los estudios previos que promuevan la oportunidad de realizar un aporte relevante al conocimiento. En el capítulo 3 se establece la metodología práctico-teórica que habrá de aportar los datos necesarios para establecer las condiciones bajo las cuales el aporte científico se sustenta. En el capítulo 4 se analizan los datos experimentales obtenidos para proponer una teoría que permita establecer relaciones teóricas entre los estudios realizados y los datos generados experimentalmente. Por último, en el capítulo 5 se hace un análisis concluyente de la investigación realizada, así como sugerencias para la continuidad de esta investigación, que complementen lo realizado en previas investigaciones y en la presente.

## **1.3 Justificación.**

El procesamiento de minerales cada vez de menor ley exige la aplicación de procesos de recuperación de especies más efectivos. En el caso de la flotación los parámetros fisicoquímicos y operativos de los equipos deben de establecerse conociendo y controlando el total de los factores que influyen en el sistema.

En la flotación en columnas o en celdas intervienen bastantes variables tanto físicas como químicas. El resultado final depende del grado de hidrofobicidad de la especie que se pretende separar y por supuesto, de que ocurra el acercamiento, choque y captura de la especie hidrófoba por parte de la fase gas.

No es posible el diseño de procedimientos de concentración mediante ensayos a prueba y error que después de invertir tiempo y recursos económicos no aseguren la máxima eficiencia del sistema, incluso para procesos en operación es prácticamente imposible “pararlos” o detenerlos para aventurar modificaciones que tampoco garanticen mejoras en el resultado final.

En el caso de la flotación de especies orgánicas, como los aceites grado automotriz, que son naturalmente hidrófobos, la magnitud de su hidrofobicidad y la probabilidad de que sean capturados por las burbujas de gas, dependen de propiedades superficiales entre las fases presentes, que finalmente se reflejan en un parámetro llamado “ángulo de contacto”.

El presente trabajo de investigación estudia la interacción energética del aceite sintético como especie orgánica hidrófoba inmersa en un medio acuoso y su separación mediante la inyección de aire característica de un proceso de flotación. Mediante la medición y estimación del ángulo de contacto entre las interfaces existentes en el sistema, se podrá establecer el grado de hidrofobicidad de la especie a separar y por lo tanto, la factibilidad en su separación por flotación.

La estimación “suficientemente adecuada” del ángulo de contacto al medir propiedades fisicoquímicas del sistema permitiría diseñar o realizar adecuaciones al proceso de flotación sin afectar su eficiencia.

## **1.4 Objetivos.**

### ***1.3.1 Objetivo general.***

Establecer la factibilidad y confiabilidad del ángulo de contacto calculado mediante la medición de las fuerzas interfaciales en un sistema agua-orgánico-aire, para su uso en el proceso de flotación.

### ***1.3.2 Objetivos específicos:***

- Medición de las condiciones superficiales e interfaciales de la interfaz líquido-líquido-gas.
- Cálculo del módulo de Young por medición de tensiones interfaciales y estimación del ángulo de contacto.
- Medición directa del ángulo de contacto mediante la técnica de burbuja cautiva.

- Comparación entre los ángulos de contacto estimado y medido.
- Influencia del medio acuoso en la interacción de la interfaz líquido-líquido y líquido-gas.

### **1.5 Hipótesis.**

El ángulo de contacto calculado o estimado mediante la ecuación de Young establece una relación de equilibrio entre las energías superficiales del sistema hidrófilo-hidrófobo-gas; es decir, depende del valor de las tensiones interfaciales entre los componentes en sistemas de dos o tres fases. La medición de dichas propiedades permitirá estimar el ángulo de contacto en un sistema agua-orgánico-aire, y compararlo con el ángulo de contacto medido mediante la técnica de burbuja cautiva.

## CAPITULO II

### **Revisión bibliográfica.**

En esta sección se analizan los factores teóricos que generan interés en el estudio de las propiedades fisicoquímicas de la interfaz líquido-orgánico-gas, los fundamentos científicos que permitan justificar la experimentación propuesta y los estudios previos que promuevan la oportunidad de realizar un aporte relevante al conocimiento empírico.

### **2.1 Procesos de separación selectiva.**

Los procesos de separación selectiva en el campo de los materiales aprovechan las interacciones entre las propiedades superficiales de las interfaces presentes en un sistema, ya sea de manera repulsiva para mantener la dispersión dentro del medio o atractiva para generar compuestos o aglomerados. S. Judd y col. [8] estudiaron los procesos selectivos para la separación de especies orgánicas contaminantes de efluentes derivadas de los procesos de extracción de hidrocarburos, debido no solo a la huella ambiental que producen, pero también al aumento en los costos de operación derivados de los residuos súper oxidantes que perjudican las herramientas y los procesos. En dicho estudio se comparan diferentes metodologías de separación basados en la calidad del agua después del tratamiento, el número de procesos y opciones requeridas en las aguas residuales. En la **Figura 2.1** se puede observar la consideración de diferentes procesos, de acuerdo con el tipo de agentes contaminantes que se deseen separar, y en donde algunos de ellos pueden llegar a ser separados en dos o hasta tres etapas dependiendo de su comportamiento en el medio y la adición de agentes promotores de la separación como compuestos químicos y fases gaseosas. Se muestra que los procesos de flotación se consideran de segundo orden en la limpieza de efluentes debido a su alto grado de selectividad, lo que significa que el acondicionamiento del medio abarca un menor espectro de materiales, esto lo vuelve limitado en cuanto a sus capacidades de limpieza generalizada, aunque ideal si es necesaria la separación más precisa, con un mayor grado de recuperación y menor costo que las de orden terciario [3, 9-10].

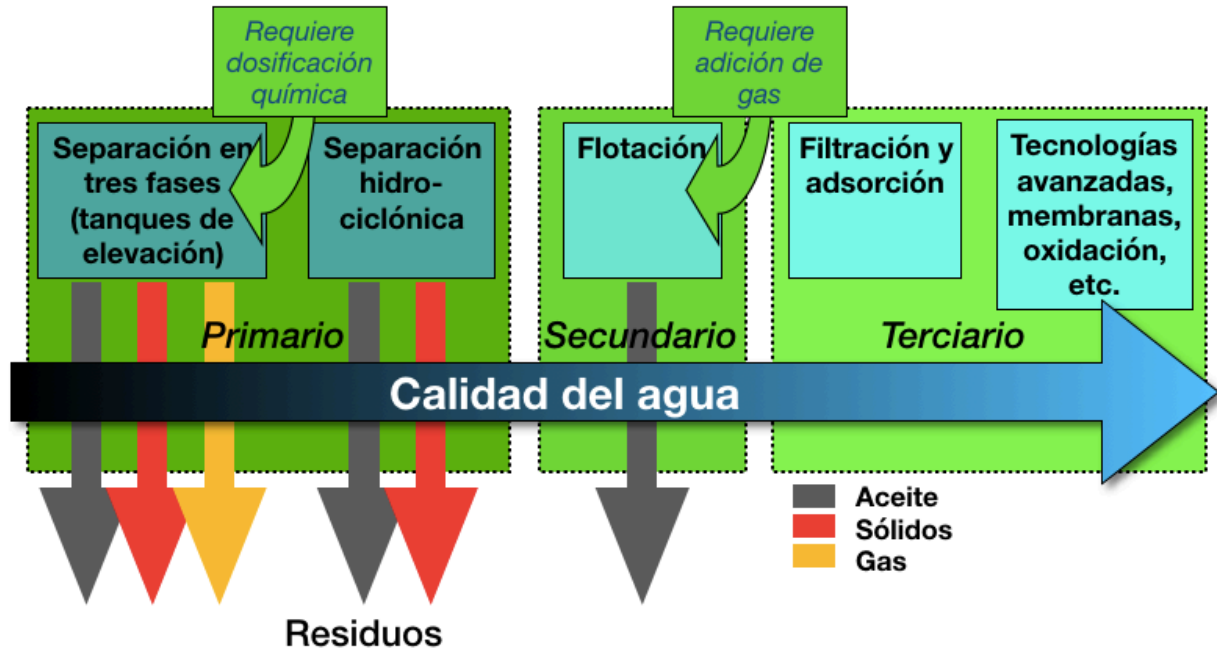
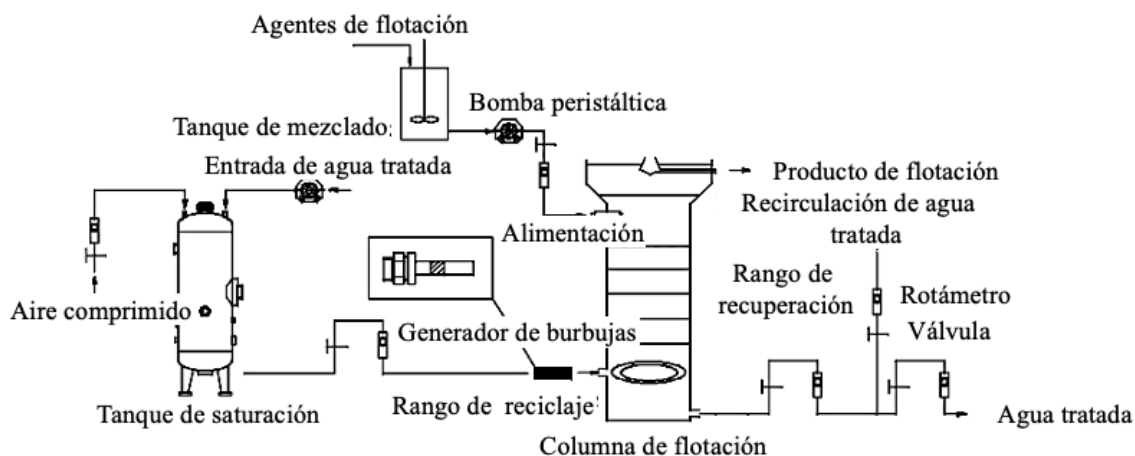


Figura 2. 1 Comparación de procesos para el tratamiento de aguas residuales.[8]

Múltiples estudios ratifican la eficiencia del proceso de flotación para la separación de aceites en efluentes contaminados, Li Xiao-bing y col. [1], utilizaron la flotación para limpiar petróleo simulando aguas residuales, esto en un proceso selectivo de múltiples etapas que les permitieran colectar tanto los aceites esenciales como las emulsiones formadas al contacto con el medio acuoso. El mantener los aceites en suspensión requiere un gran aporte energético, donde el mezclado se realiza a altas velocidades por periodos de hasta 30 minutos, a su vez acondicionaron un proceso que denominaron “dilución del aire”, el cual consiste en comprimir en exceso el aire utilizado para los dispersores de burbujas y de esa manera aumentar el índice de presión interna que acelera la formación de burbujas, teniendo así una mayor cantidad de burbujas con diámetros más pequeños. La **Figura 2.2 a)** muestra el esquema del proceso de flotación modificado para la separación de aceites, así como la reinsertión de agua tratada en el mismo proceso con el objetivo principal de reducir el consumo de agua y especies surfactantes en el proceso selectivo, lo que incrementa significativamente el porcentaje de recuperación del proceso a medida que se incrementa el porcentaje de inserción de agua tratadas por el mismo proceso en etapas anteriores como se puede observar en la gráfica de la **Figura 2.2 b).**

a)



b)

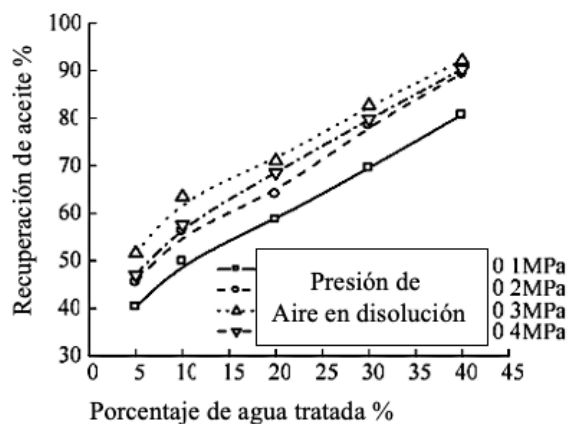


Figura 2.2 a) Proceso de tratamiento de aguas residuales con columna de aire en disolución, b) recuperación en función del porcentaje de reutilización de aguas previamente tratadas.[1]

Ran Jincai y col. [2] por su parte utilizan una columna de flotación denominada columna ciclónico-estática de micro burbujas **Figura 2.3 a)**, que en un principio propone aumentar la eficiencia en la recuperación de hidrocarburos incrementando la fracción de gas retenido en función de la concentración de especies espumantes, esto por el principio de la constante cinética de la burbuja en función del diámetro y la presión externa como aprecia en la gráfica de la **Figura 2.3 b)**.

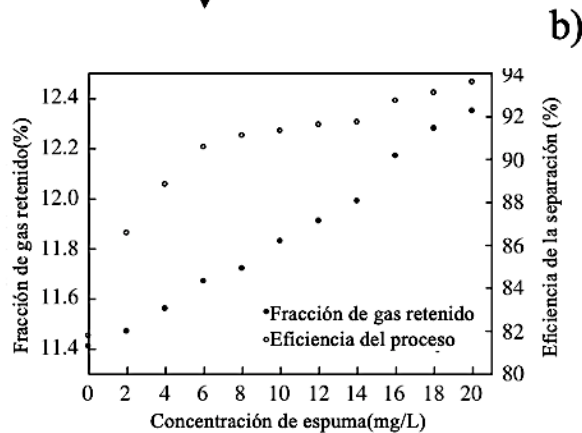
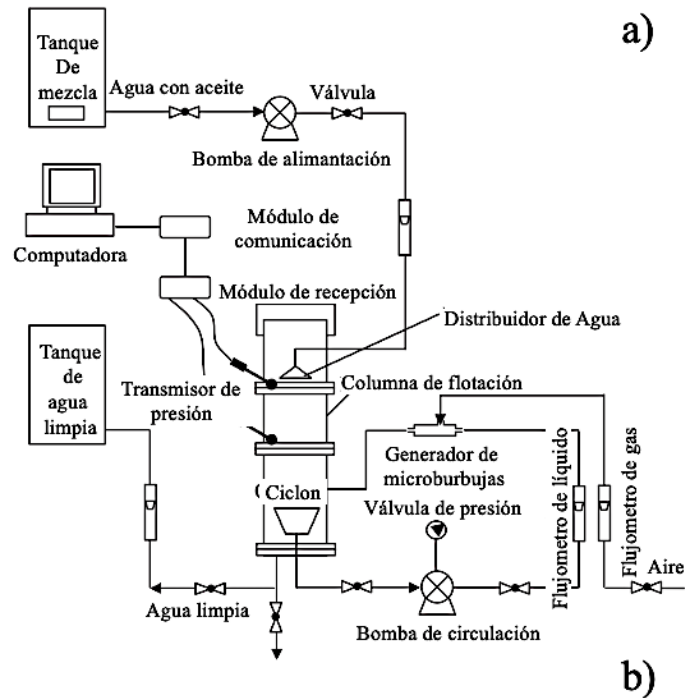


Figura 2.3 a) Diagrama de la columna ciclónica para la separación de aceites, b) Comparación de la eficiencia en la separación en función de la fracción de gas retenido.[2]

En ambos casos se propone la coalescencia de las especies orgánicas con la fase gaseosa aumentando la probabilidad de colisión. Otro claro ejemplo de la importancia del aumento de la probabilidad de colisión en el reporte de M. Santander y col. [3] quienes utilizan una celda de flotación Jameson la cual por su principio de funcionamiento genera altas tasas de turbulencia dentro del conducto de alimentación donde se mezclan los flujos de aire y de líquido ya en conjunto con la especie orgánica. En dicho estudio se valora la importancia de la concentración de aceites dentro del proceso y el como la formación de emulsiones puede afectar las tasas de recuperación

de los procesos de flotación ascendente. El acondicionamiento de las burbujas coloidales propone añadir una fase de agitación a la salida de la lanza de alimentación y mezclado **Figura 2.4 a)**, lo que aumenta considerablemente el porcentaje de colisión entre las partículas para así mejorar el porcentaje de recuperación de especies orgánicas. El estudio demuestra el impacto de la concentración de aceites en suspensión, así como su inyección de manera independiente para mejorar el porcentaje de recuperación y el consumo energético de los mezcladores de alto rango **Figura 2.4 b).**

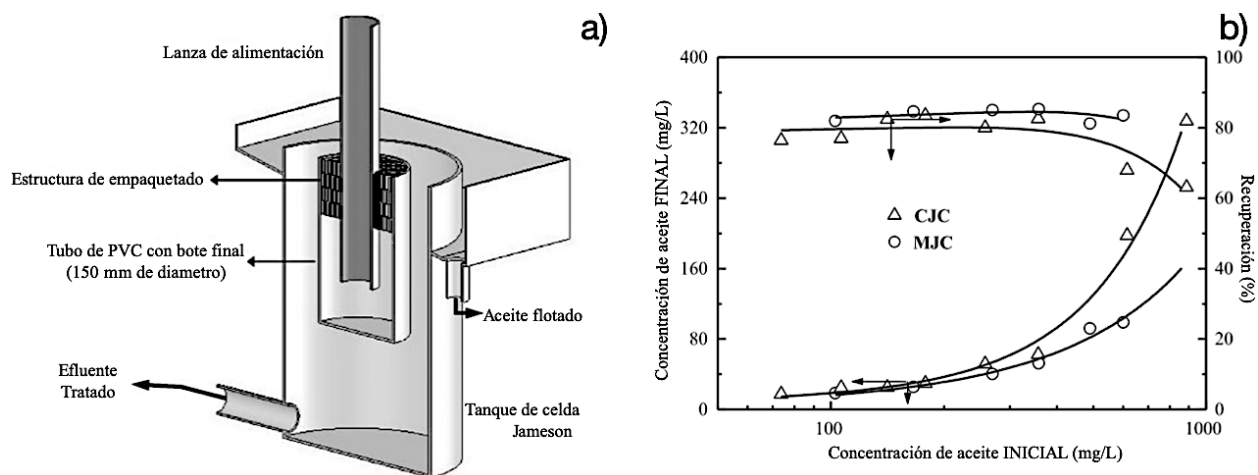


Figura 2.4 a) Modificación de la lanza de alimentación en la celda Jameson, b) Gráfica de recuperación de especies orgánicas de acuerdo con su concentración inicial y final, una comparativa entre la celda Jameson convencional (CJM) y modificada (MJC).[3]

El estudio del proceso de flotación para la limpieza de efluentes también es analizado en estados repulsivos con otras fronteras interfaciales como lo son las arenas de fase sólida. M. W. Lim y col.[4] analizaron la posibilidad de limpiar arenas contaminadas con aceites mediante flotación, estudiando la interacción entre las interfaces orgánico-líquido y orgánico-aire, con el objetivo de incitar un alto rango disociativo entre la interfaz orgánico-sólido para su separación y posterior recolección. En dicho estudio se emplearon técnicas de medición de potencial zeta con aceite en dilución de hasta 0.05% porcentaje en peso, para determinar la influencia de la temperatura, y el pH en la solución, así como la importancia del medio acuoso en la separación de la interfaz sólido-orgánico.

Múltiples estudios, ratifican la veracidad en el uso de los procesos de flotación, como una buena opción para la separación selectiva de especies orgánicas. La continuidad en las técnicas implementadas para la separación de análisis es la modificación de los parámetros de flotación que toman influencia dentro del proceso y se analizan de manera independiente al estudio de la interface entre especies existentes, muchas veces se vuelve un análisis de factibilidad de acuerdo a la capacidades de producción que generan las técnicas de separación tal y como lo estudiaron Jayaprakash Saththasivam y col.[10] para determinar que el método mas efectivo, de menor costo y con la mayor tasa de procesamiento de acuerdo a su rendimiento, son los sistemas de flotación con gas. Sus capacidades selectivas en medio acuosos lo vuelven un separador natural de especies hidrófobas siempre y cuando estas se encuentren acondicionadas a las capacidades de adsorción de la burbuja, o en el caso de los aceites como especie orgánica se mantengan en dispersión sin aglomerarse dentro del proceso. Cabe señalar que las condiciones ideales de separación entre las partículas dentro del proceso de flotación deben ser estudiadas previamente, para establecer los parámetros necesarios para llevar a cabo una separación selectiva muy específica con altas tasas de recuperación en el menor escalamiento posible.

## **2.2 Análisis interfacial.**

El interés en el comportamiento de la interfaz orgánico-líquido radica en la concientización sobre el uso de especies orgánicas no polares, su versatilidad como combustibles, lubricantes, aglomerantes, etc. lo relacionan con múltiples industrias que tienen que regular su uso, control y deshecho una vez cumplido su periodo funcional. El alto grado de contaminación que generan los procesos extractivos, de transporte y uso de hidrocarburos han llevado a estudiar diferentes técnicas para resarcir el daño que estas actividades generan, como es la contaminación de efluentes[10].

Las propiedades superficiales de mayor consideración en los procesos de flotación son el ángulo de contacto, la tensión superficial y el potencial zeta respectivamente, todos ellos en función de parámetros que pueden modificarse. Las propiedades interfaciales son estudiadas en diferentes instancias y con diferentes objetivos, siendo primordial para cada uno de ellos la separación selectiva y efectiva de las especies orgánicas. An Liu, y col. [11,12] estudiaron el efecto de la presencia de aceites no polares en la flotación y específicamente en la recuperación de cuarzo haciendo uso de la teoría DLVO (llamada así por sus autores Derjaguin-Landau, Verwey-Overbeek) y creando una extensión apropiada al potencial total de interacción ( $U_T$ ) en función de

las energías de interacción electrostática ( $U_R$ ), Van der Waals ( $U_A$ ), hidrofóbica ( $U_H$ ) y la asociación potencial del Hidrocarbon ( $U_{H'}$ ).

$$U_T = U_R + U_A + U_H + U_{H'} \quad (2.1)$$

Las consideraciones en la adición de aceites en el proceso de flotación generan vínculos importantes entre las partículas, lo que promueve la energía de interacción electrostática de los hidrocarburos y modifica el potencial superficial de los aglomerados. A su vez, la polaridad de los componentes interfiere directamente con los perfiles de densidad y las capacidades de aglomeración de las especies sólidas.

### 2.2.1 Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto es un parámetro que se cuantifica y utiliza para determinar el grado de mojabilidad de las superficies sólidas y así como el equilibrio energético en la triple frontera de la interfaz. Es un parámetro importante para observar el efecto de las modificaciones físicas o químicas en las diferentes fases del sistema de análisis, bien sea por tratamientos o alteraciones de las capas moleculares.[13]

El ángulo de contacto (ver **Figura 2.5**) es un parámetro fundamental ligado a la expresión del modulo de Young que establece una relación proporcional con las energías superficiales de las interfaces sólido-gas ( $\gamma_{sg}$ ), líquido-gas ( $\gamma_{lg}$ ) y la tensión interfacial sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) como lo plantea la ecuación 2.2.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (2.2)$$

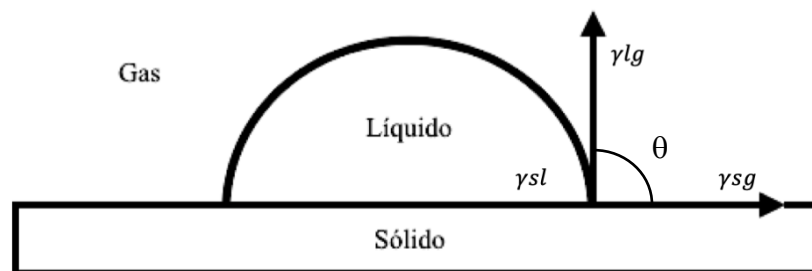


Figura 2.5 Representación esquemática de las energías que interactúan en la frontera triple, que influyen en el ángulo de contacto.

De acuerdo con lo establecido por la ecuación 2.2, una disminución en el ángulo de contacto ( $\cos\theta$  mayor), aumenta el grado de hidrofiliidad, lo que puede conseguirse de manera teórica aumentando la energía superficial de la interfaz sólido-gas ( $\gamma_{sg}$ ) o de igual manera disminuyendo tanto en la interfaz sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) como en la interfaz líquido-gas ( $\gamma_{lg}$ ), para obtener la adecuada combinación de estas.

Ahora bien, el modulo de Young como una teoría de análisis superficial para la interpretación del grado de hidrofiliidad de las superficies, es material de estudio de múltiples investigaciones para acentuar las deficiencias y los casos en los cuales se deben considerar factores físicos o químicos en las superficies que difieran entre las propuestas de análisis de ángulo de contacto por aproximación teórica y las que se realizan puntualmente sobre la superficie.

S. Vafaei y col. [7] reportó la existencia de estudios y experimentos con burbujas, con un enfoque especial en las fuerzas dinámicas de la triple frontera del sistema líquido-orgánico-gas y la influencia de la tensión superficial en el medio. Partiendo de dicha premisa, es posible calcular la influencia de las propiedades del medio líquido en la frontera con las fases gaseosas y orgánicas, así como la fluctuación de dichas propiedades en función de estabilidad energética. La comparación teórica con los datos experimentales muestra una buena correlación, lo que sugiere una aplicación potencial en la predicción del perfil de una burbuja en equilibrio interfacial.

La modificación de las interfaces líquido-gas y orgánico-líquido alteran el balance de la frontera triple y por consecuencia el comportamiento dinámico del sistema, el ángulo de contacto ( $\theta$ ), tamaño de burbuja, entre otras propiedades tanto físicas como químicas del sistema. Las tensiones superficiales del sistema llegan a ser las fuerzas medibles más cercanas al valor real de la energía superficial de la frontera triple del sistema.

La ecuación (2.2) demuestra a grandes rasgos el balance energético ideal de la triple frontera, donde  $\theta$  es el resultado visible de dicho balance. Cabe resaltar que dicha ecuación también es asociada con severas restricciones y no puede ser verificada experimentalmente por dispositivos de deposito asimétrico, por lo que su aplicación es limitada a situaciones de sustrato ideal donde se precisen superficies en total equilibrio, para rangos semi analíticos que simplifiquen las metodologías de análisis.

Condiciones como el ya mencionado equilibrio energético interfacial, el flujo de gas (en función de su estabilidad para reducir el estrés de la colisión y crear condiciones ideales de velocidad final de ascenso), que la burbuja no sea afectada por la viscosidad o densidad, entre muchos otros factores que intervienen y vuelven muy inconsistente el uso de la ecuación de Young por si sola. La ecuación de Young tiene restricciones relativas al tamaño de burbuja, tal y como lo estudia S. Vafei y col. [14], debido a que el ángulo de contacto es dependiente de la tensión superficial del líquido-gas ( $\gamma_{lg}$ ), mientras las energías superficiales de las interfaces líquido-orgánico ( $\gamma_{lo}$ ) y orgánico-gas ( $\gamma_{og}$ ) manifiestan propiedades físicas que vuelven aun mas inconsistentes las aplicaciones de la ecuación.

La ventaja del sistema es el presentar dos fases líquidas inmiscibles que permiten valorar el comportamiento de la triple frontera de manera cuantitativa, entendiendo que cualitativamente se obtiene solo una proximidad energética al valor real de las superficies.

El estudio de las propiedades hidrofílicas en función de la aparente energía libre de las superficies como lo hace S.J. Pogorzelski y col. [15] determina la presión de la placa de adhesión, el trabajo de adhesión y el trabajo de desprendimiento como resultado de la histéresis del ángulo de contacto. De manera inversa utilizan la técnica de burbuja cautiva para la medición del ángulo de contacto in-situ para comprobar el grado de hidrofobización al notar la presencia de aceites adheridos a la superficie sólida. También estudian la teoría de que la modificación del grado de hidrofobicidad se ve afectado por la porosidad, acumulación de materia orgánica en la superficie, como resultado del deterioro ecológico.

La validación de Young requiere homogeneidad en la composición química de la superficie, rugosidad mínima o inexistente, cero porosidades, una superficie completamente plana, insolubilidad en las interfaces, no deformidad y calidad no reactiva [16].

Ahora bien el estudio del ángulo de contacto y la influencia que tienen las propiedades superficiales sobre éste, ha sido estudiado desde mucho tiempo; por ejemplo, Yoshihara Nakamura y col. [17] calcularon la tensión superficial de mercurio en contacto con el aire usando la ecuación de Young-Dupré, en conjunto con el método experimental de medición de  $\theta$  por el perfil de gota, la tensión superficial del líquido y la tensión interfacial del mercurio con el líquido. Las curvas de perfil de medición presentaron resultados similares a las predicciones realizadas, cuando las capas superficiales no tenían influencia o modificaciones de potencial superficial inducido. En base a los resultados obtenidos dedujeron que los fenómenos que ocurrieron en la capa secundaria o capa

difusa con gobernados por la influencia del potencial aplicado, teniendo un impacto no solo en la tensión superficial si no también en la presión de adsorción que sufre la fase gaseosa al entrar en contacto con la superficie del mercurio.

El estudio de las relaciones superficiales con la ecuación de Young-Dupré también fue estudiada por sus relaciones de adhesión termodinámica y mecánica. Ahmed H. Ayyad [6] a partir del estudio de la ecuación de Young-Dupré en el caso de una gota completamente encapsulada en otra gota de dos líquidos inmiscibles y homogéneos, reposando sobre la superficie lisa de un sólido, derivó dicha ecuación basado en el formalismo termodinámico con las respectivas consideraciones geométricas como lo muestra la **Figura 2.6**.

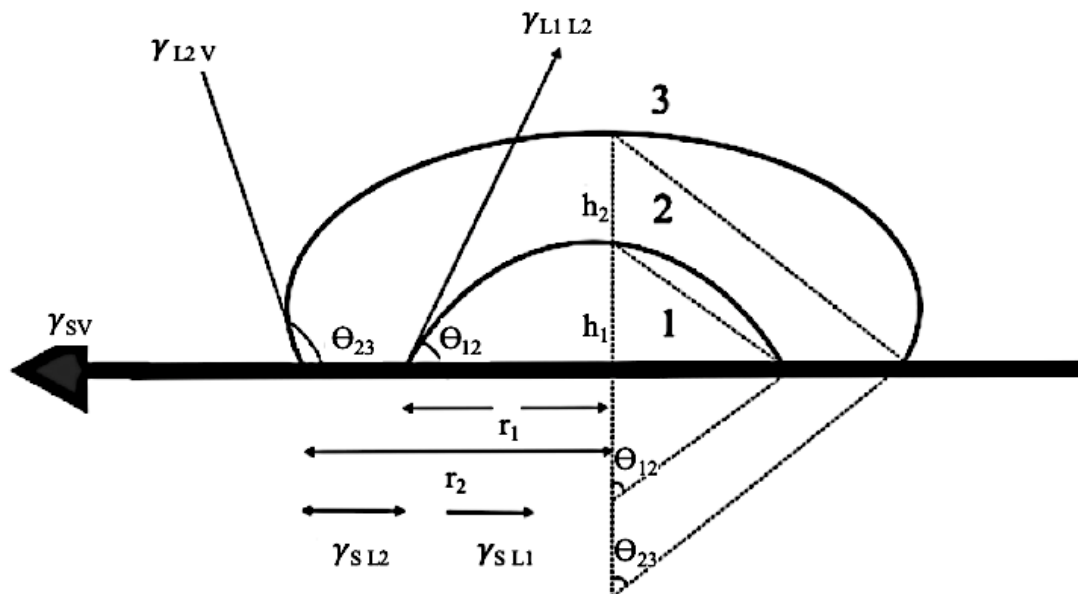


Figura 2.6 Perfil de gota de un líquido (L1) completamente encapsulado por otro líquido (L2) depositado sobre una superficie sólida completamente plana. [6]

La apreciación de la efectividad de Young-Dupré considerando el equilibrio energético para dos líquidos, es un concepto más cercano a la idealidad termodinámica que mecánica. Los argumentos termodinámicos requieren la minimización del efecto de la energía libre interfacial para mantener las condiciones de equilibrio sobre las dos gotas, mientras que la derivación mecánica requiere la consideración de un vector resultante aplicado en la triple frontera de valor cero.

Por otra parte, las consideraciones termodinámicas de equilibrio establecen el estudio de la interfaz entre dos líquidos basándose en obtener fronteras inmiscibles homogéneas que mantengan su estabilidad termodinámica teniendo en cuenta la minimización de la energía libre interfacial. El estudio de la energía libre interfacial lleva mucho tiempo siendo desarrollada y entendida, debido a los retos experimentales que conlleva incluso en la era moderna, Bronislaw Jańczuk y col. [18] establece que uno de los mayores inconvenientes del uso de la ecuación de Young es expresar la energía libre interfacial entre dos superficies que interactúan, en función de la energía libre que podría tener cada una de ellas de manera independiente.

Existen aproximaciones para resolver esta dinámica que se han desarrollado a lo largo del tiempo, partiendo de la premisa superficial como lo expresa Fowkes [19] que basa su teoría en el supuesto de que la energía libre de una superficie sólida en contacto con una superficie líquida se debe dividir de acuerdo a los fenómenos que tienen lugar durante el contacto, como lo pueden ser la dispersión-interacción, dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, enlaces ( $\pi$ ), interacción electrostática, receptor-donador además de la energía libre superficial de cada componente.

En la actualidad la teoría más aceptada de comportamiento superficial y equilibrio de energía libre es la denominada teoría DLVO que han mencionado diversos autores y que consiste en tratar de entender los componentes de energía libre resultante en función de los fenómenos repulsivos y atractivos que tienen lugar en las capas que rodean la superficie de los coloides, las partículas o aglomerados descrito en el apartado 2.2.6 de este documento.

### ***2.2.2 La electrocinética y el comportamiento superficial.***

Las superficies se encuentran en contacto en todo momento y los balances resultantes de su interacción tiene como resultado ciertos fenómenos que involucran teorías de gran impacto en la vida cotidiana. El balance energético superficial es analizado desde una perspectiva coloidal, donde las superficies de los coloides dan ejemplos muy próximos a la realidad de lo que puede estar ocurriendo en los límites de la superficie.

En cada particularidad coloidal, las propiedades físicas y cualidades de la suspensión están fuertemente afectadas por las propiedades superficiales de cada coloide. Se pueden cambiar las características de una suspensión o mezcla al comprender las interacciones de un coloide de manera individual en contacto con otro. Se busca maximizar las fuerzas repulsivas entre ellos para estabilizar la suspensión, o disminuirla para buscar una aglomeración controlada, la repulsión

mutua entre partículas adyacentes impide la unión de grandes y rápidas sedimentaciones de aglomerados, o por contraste minimizar las fuerzas de repulsión genera grandes aglomerados que se sedimenten rápidamente. Debido al tamaño microscópico de las fuerzas de unión entre las superficies, su cuantificación es determinada por su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electrocinéticos. Cada superficie o interfase tiene una carga eléctrica que suele producir fuerzas de atracción o repulsión hacia cualquier otra superficie de carga similar o contraria. Si las cargas repulsivas entre superficies son altas, éstas se mantendrán discretas, es decir dispersas y en suspensión al encontrarse inmersas en cualquier medio; reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y las superficies se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.[20]

### ***2.2.3 La doble capa eléctrica.***

Se utiliza el modelo de la doble capa eléctrica para visualizar con mayor facilidad la atmósfera iónica en la proximidad de la superficie de las partículas o coloides y de esta manera darle una explicación a las fuerzas eléctricas de repulsión que actúan sobre la superficie. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de una sola partícula negativa, si los iones que neutralizan sus cargas son retirados repentinamente.

Se analiza en primer lugar el efecto del coloide negativo sobre el ion positivo (llamado contra-ion) en la solución, inicialmente la atracción del coloide negativo provoca que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie; esta capa de contraiones se denomina capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones. En la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones pues tienen la misma carga que el coloide, su concentración se incrementa a medida que se alejan de la superficie de manera gradual, mientras que las fuerzas repulsivas de la superficie son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar un equilibrio energético. La densidad de carga es mucho mayor en los bordes de la superficie y gradualmente disminuye a cero, cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejen. Los contraiones de la capa de Stern y en la capa difusa son los que en conjunto se denominan la doble capa, ver **Figura 2.7**.

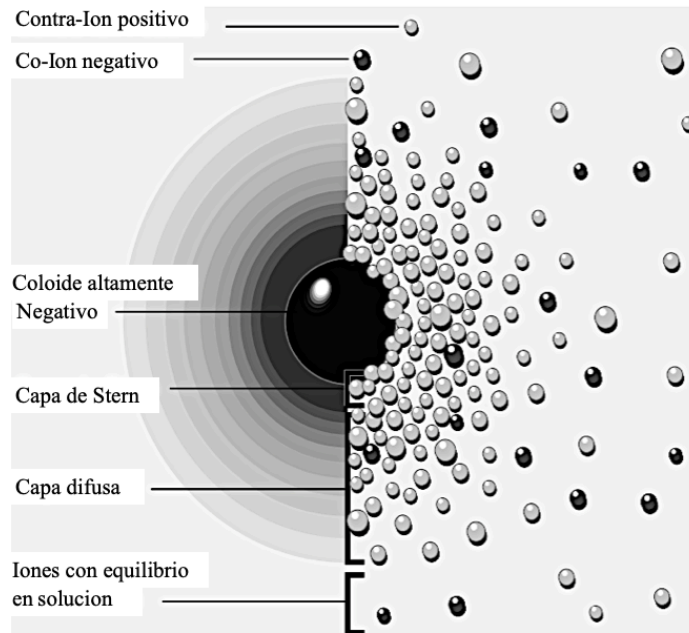


Figura 2.7 Dos maneras de visualizar la doble capa eléctrica, la izquierda muestra el cambio en densidad de carga alrededor de la superficie, y la derecha la distribución de iones.[20]

#### **2.2.4 Potencial zeta.**

Existen diferentes energías y formas de cuantificar el potencial energético de las superficies, un punto particular de interés es el potencial situado en la unión de la capa de Stern y la capa difusa, a este punto es conocido como potencial zeta ( $\zeta$ ), el cual es importante ya que puede ser medido de una manera sencilla, mientras que la carga y potencial superficial son actualmente imposibles de medir de manera directa. El potencial zeta, además de medir indirectamente la carga superficial de una interfase, es una manera efectiva de controlar el comportamiento de las partículas puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y las fuerzas de repulsión entre partículas.

Muchas de las propiedades importantes al estudiar los sistemas coloidales son determinadas directa o indirectamente por la carga eléctrica (potencial) de las partículas. El potencial de distribución por si mismo determina la interacción de la energía entre las partículas, y esto es en muchos casos es el responsable de la estabilidad de las partículas en suspensión, la coagulación o aglomeración o en algunos casos del comportamiento en el flujo de las propias partículas dentro del medio. Es posible relacionar el potencial zeta con la sedimentación o flotación de las partículas en los

procesos de recuperación de minerales o muchas otras situaciones donde el potencial zeta sirve como parámetro potencial del comportamiento e interpretación de los fenómenos superficiales, caracterizando las capacidades de la capa difusa o la doble capa como punto de partida de la discusión en la interacción entre las partículas inmersas en un medio fluido, a través de membranas, poros o cavidades etc [21].

Las mediciones de electrocinética pueden ser interpretados de un modo cuantitativo como el potencial zeta. Es importante señalar que en algunos casos esta asimilación experimental determina la medición más precisa de la carga superficial de la doble capa. A su vez y como ya se ha establecido la estabilidad de los coloides hidrofóbicos depende de la magnitud relativa de las energías potenciales de atracción y repulsión entre las partículas aproximándose a la colisión con otras. Actualmente se utilizan diversos métodos para la cuantificación del potencial zeta, siendo uno de los más precisos y aceptados el de la movilidad electroforética proceso que se consolidado desde su creación y cuenta con un gran número de aplicaciones [22].

El estudio del potencial zeta tiene múltiples aplicaciones y es parte fundamental del desarrollo de tecnologías extractivas y de formación de superficies como en el trabajo de Wenlong Hou y col. [23] donde estudian esta propiedad como un parámetro esencial en la estabilidad de formación de espumas estables para procesos extractivos. La estabilidad de las espumas es constantemente relacionada a tipo y cantidad de surfactante, la mojabilidad evaluada por el ángulo de contacto, tamaño de las partículas, porcentaje de sólidos en la alimentación, tensión superficial, temperatura, etc. En este artículo se demuestra la importancia del potencial zeta en la superficie de las partículas para mantener la estabilidad de las espumas ya que la fuerte y alta repulsión electrostática que se presenta impide los ensamblajes compactos de las partículas en la interfaz aire-líquido y de esta manera conduce a la falla de una red de partículas muy compacta en todas las interfaces de la espuma. El potencial zeta de las partículas tiene una influencia significativa en la capacidad de formación de espuma estable con partículas, es decir, un alto potencial zeta de partículas conduce a una baja capacidad de formación de espuma de la suspensión coloidal.

Por su parte Meiling Fan y col. [24] estudiaron la influencia del potencial zeta en la descomposición de especies surfactantes para la recuperación de aguas utilizadas en los procesos de extracción de aceite. En el estudio se verificó que la influencia en el aumento de la negatividad en el potencial zeta reduce el potencial electrostático de las gotas de aceite, que promueve la ruta rápida para la floculación de gotitas de aceite en emulsión aceite-agua.

### **2.2.5 Teoría DLVO.**

La teoría DLVO es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica el porque algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para superar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie. La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide y esto se repite para cada molécula del primer coloide, la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de van der Waals con la distribución entre las partículas.

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la energía neta de interacción (**Figura 2.8**). A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta, por lo que el valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la barrera de energía. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y por consecuencia las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la trampa de energía, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals.

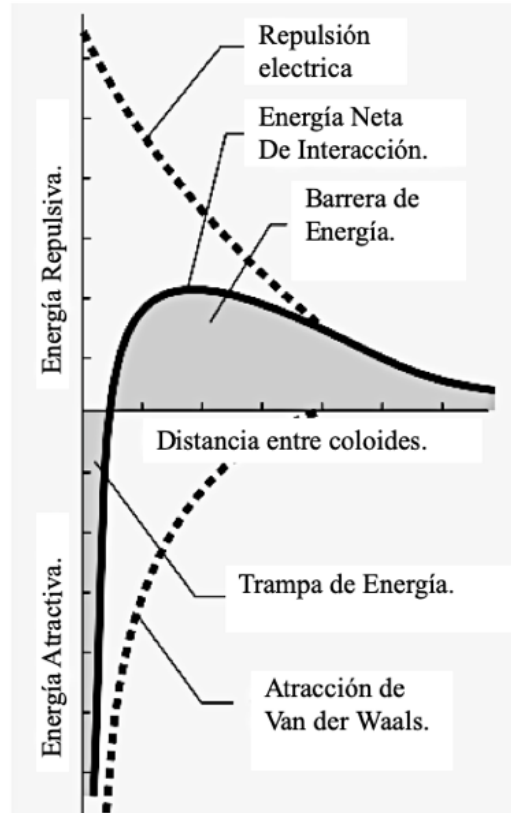


Figura 2.8 Curva de energía neta de interacción, que se forma al substrar la curva de atracción de la curva de repulsión.[20]

Dependiendo del propósito es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad [20].

Estudiando las energías superficiales de la interfaz en los procesos de separación selectiva se pueden predecir fenómenos importantes relacionados a la eficiencia. Por su parte M.W. Lim y col. [4] estudiaron las energías superficiales de la arena y el aceite para determinar el punto máximo de fuerza repulsiva entre ambas. Dicho estudio cuantifica el potencial zeta de las superficies como la relación más próxima del potencial superficial total. La teoría DLVO es adecuada para estudiar la energía superficial total del sistema, sumando las energías de la doble capa eléctrica ( $F_R$ ) y las

fuerzas atractivas de Van der Waals ( $F_A$ ) como resultado de la distancia entre las partículas, se obtendría la energía total del sistema ( $F_T$ ).

$$F_T = F_R + F_A \quad (2.3)$$

Donde la fuerza de la doble capa eléctrica es resultado de:

$$F_R = \frac{dV_R}{dH} = \frac{\varepsilon a k e^{-kH}}{2(1-e^{-kH})} [2\zeta_1\zeta_2 - e^{-kH}(\zeta_1^2 + \zeta_2^2)] \quad (2.4)$$

Donde  $\varepsilon$  es la permitividad del medio,  $a$  el radio de la partícula,  $H$  la distancia de separación,  $k$  la constante de Debye y  $\zeta_{1-2}$  el potencial zeta de las especies de estudio. Con el objetivo de abarcar todos los fenómenos que tienen lugar de una manera más puntual al superar la capa de Stern y comenzar el equilibrio energético superficial o balance repulsivo. Por su parte las energías de carácter atractivo o fuerzas de Van der Waals se obtienen de:

$$F_A = \frac{dV_A}{dH} = \frac{aA\lambda(\lambda+28H)}{6H^2(\lambda+14H)^2} \quad (2.5)$$

Siendo  $A$  la constante de Hamaker y  $\lambda$  la longitud de onda de interacción. Con el objetivo de obtener la relación más próxima de acuerdo a la teoría DLVO del potencial energético real sobre la superficie de las partículas, en este caso particular lograr las condiciones donde  $F_R$  sea máxima y  $F_A$  no afecte el proceso repulsivo de la arena y el aceite.

Por su parte Jayaprakash y col. [10] estudian la separación de los aceites utilizando la flotación desde el estudio de la interacción gas-aceite-agua basados en la Ley de Stokes, donde toma influencia la velocidad de ascenso o velocidad terminal  $u_\infty$ , el diámetro de burbuja  $d_p$ , la densidad  $\rho$  y la viscosidad del medio  $\mu_i$ .

$$u_\infty = \frac{g d_p^2 (\rho_l - \rho_a)}{18 \mu_i} \quad (2.6)$$

La propuesta del trabajo de Jaraprakash es establecer que una relación entre el diámetro de burbuja y la disminución en la velocidad de ascenso, lo que tendría como resultado un mayor índice de captura dentro del proceso de flotación debido al incremento en el área superficial generada y el rango de probabilidad de colisión.

A su vez, se establece una relación importante para el estudio de adhesión en la superficie de la burbuja con las especies orgánicas o líquidos inmiscibles en agua denominado coeficiente de expansión  $S_o$ , cuya influencia se ve ligada a la formación de una capsula de aceite que rodea la burbuja como se muestra en la **Figura 2.9**.

$$S_o = \gamma_{la} - (\gamma_{ol} + \gamma_{oa}) \quad (2.7)$$

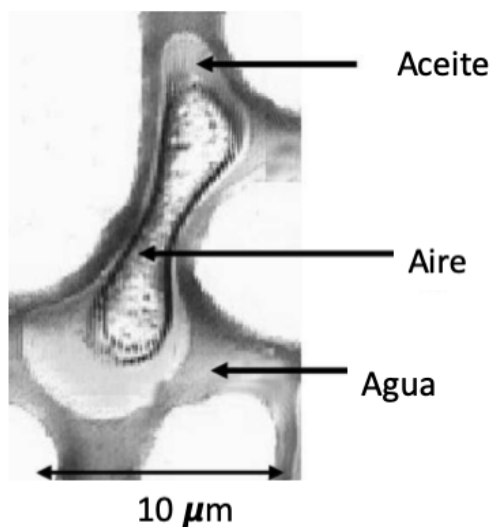


Figura 2.9 Recubrimiento de aceite sobre una burbuja (expansión completa).[10]

La encapsulación del aceite tiene lugar cuando  $S_o > 0$ , lo que requiere que la tensión superficial del líquido  $\gamma_{la}$  debe ser mayor a la diferencia de la tensión interfacial del orgánico-líquido  $\gamma_{ol}$  y la tensión superficial del orgánico  $\gamma_{oa}$ , por lo tanto, se necesita acondicionar las propiedades superficiales del líquido o del orgánico para lograr esta condición.

La ecuación (2.6) el coeficiente de expansión  $S_o$ , es la diferencia entre la energía libre de las regiones cubiertas y no cubiertas por el líquido en el sustrato. Lo que se traduce en el hecho de que cuando  $S_o$  resulta positiva, la interfaz sólido-gas tiene un mayor rango de energía libre que las cubiertas por el líquido, por lo que la solución del surfactante mojaría el sustrato espontáneamente

para volver la superficie completamente hidrofílica ( $\theta = 0$ ), situación conocida también en los sólidos como expansión completa.[25]

Lei Pan y col. [26] establecen en su estudio que los fenómenos repulsivos dominan las fuerzas DLVO lo que estabiliza la mojabilidad de las partículas, a su vez se estudia el como las fuerzas atractivas desestabilizan la superficie de las partículas. En este estudio se analizan las fuerzas de repulsión y atracción que ocurren dentro del proceso de flotación, las fuerzas DLVO, de la doble capa y Van der Waals se consideran repulsivas en condiciones de operación, para formar un ángulo de contacto que reconozca la selectividad de las burbujas de arrastrar las partículas hidrofóbicas dentro de la pulpa de flotación, es razonable considerar que las presiones negativas de separación incrementan a partir de las fuerzas hidrofóbicas que mantienen las partículas en suspensión.

Del mismo modo Y. Xing y col. [27] describen las fuerzas superficiales entre la partícula y la burbuja acorde a la ya clásica teoría DLVO, donde la estabilidad de un coloide es controlada por dos componentes adicionales, las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas de la doble capa eléctrica. Cuando una fuerza repulsiva actúa entre las superficies de una burbuja y una partícula, la película superficial de la burbuja se vuelve estable, por el contrario, cuando las fuerzas atractivas son predominantes, la película superficial de la burbuja se vuelve inestable y tiende a romperse espontáneamente. En la literatura esto se describe por el fenómeno descrito como presión de separación ( $\Pi$ ) que usualmente hace referencia a la capacidad de resistencia de la película superficial más apropiadamente que la fuerza superficial, aunque ambos tienen connotaciones similares en términos de análisis superficial. El término presión de separación fue descrito por Derjaguin desde 1936 y es igual a la fuerza superficial entre la burbuja y la partícula por unidad de área.

El número de variantes y fuerzas que pueden o no intervenir en los mecanismos de adhesión dependen en su totalidad del sistema que se analice y las suposiciones teóricas que lo rigen, por ejemplo, Jannis F. y col. [28] estudian la interacción de una superficie sólida y las propiedades superficiales que pueden tener influencia en su comportamiento superficial al contacto con otra superficie, en su estudio declaran que siempre que existen condiciones poco favorables a las fuerzas atractivas DLVO o EDLVO (Extended DLVO) como la presencia de barreras energéticas, puede tener lugar la retención coloidal en cantidades relevantes para cualquier fenómeno superficial que se desee analizar. Debido a las interacciones localizadas de las energías DLVO/EDLVO, se obtiene retención coloidal por dos mecanismos: (1) retención hetero-dominante en la matriz sólida, lo que

significa energías interfaciales causadas por los cambios de heterogeneidad o por la rugosidad de las superficies y (2) retención mínima de la frontera de las barreras superficiales, originadas por las interacciones atractivas de las fuerzas de Van der Waals reaccionando profundamente dentro de la superficie como repulsión electrostática.

La efectividad de estos mecanismos para retener coloides incrementa con enlaces iónicos. En este estudio se asume que los mecanismos de retención coloidal se relacionan en un principio a las interacciones locales atractivas DLVO/EDLVO en presencia de barreras energéticas como mecanismos de atracción.

Al hacer referencia de las energías DLVO/EDLVO se puede entender que el balance energético superficial es dependiente de muchas variables y del asumir muchas características de interferencia. Estudiar la teoría DLVO involucra a su vez analizar las fuerzas y reacciones que no contempla desde un inicio pero que pueden ser representadas por consecuencia como fuerzas NO-DLVO y otras expresiones.

Entonces y de acuerdo con lo estudiado con anterioridad, se puede definir la teoría DLVO como la combinación de las interacciones de la Doble Capa Electroestática (EDL por sus siglas en ingles) y las de Van der Waals (VDW) en una simple teoría que describe las fuerzas que actúan entre dos partículas o entre superficies.

Las interacciones energéticas DLVO mostradas en la **Figura 2.9** son resultado de la interacción de una partícula de  $1\mu\text{m}$  interactuando con una superficie en condiciones de repulsión electrostática (50 mV de potencial constante, longitud de Debye de 3nm y una constante de Hamaker igual a  $5.0 \times 10^{20}\text{J}$ ). Donde se pudieron observar tres patrones sobresalientes:

- A pequeñas distancias, la interacción DLVO es gobernada por las fuerzas de atracción VDW, y por lo tanto la energía de interacción disminuye a medida que la distancia lo hace. Las fuerzas de corto alcance (que no han sido cuantificadas hasta ahora) como fuerzas estéricas o estructurales pueden conducir a una mínima separación entre superficies.
- A distancias de separación cercanas a longitud de Debye, las interacciones electrostáticas son predominantes en las interacciones DLVO, lideran a las interacciones de energía repulsiva. La barrera energética puede ser definida como el valor máximo de la curva DLVO (para este caso  $500\text{ k}_B\text{ T}$ ). La altura de la barrera energética depende del número de dependiente de parámetros como el potencial zeta, la longitud de Debye, la constante de

Hamaker y el tamaño de partícula. Esta barrera energética tiene un papel crucial en la estabilidad de los coloides en suspensión.

- A separaciones mayores (en este caso mayores a 9 nm), las fuerzas de atracción VDW es mayor que la repulsión electrostática ayudando a la formación de la capa difusa. [29]

### 2.2.6 Fuerzas NO-DLVO y otras extensiones.

La teoría DLVO otorga explicaciones satisfactorias para las interacciones de amplio rango entre superficies y es una herramienta útil en múltiples aplicaciones, especialmente en el estudio de coloides (donde proporciona buenas aproximaciones a la habilidad de los coloides de permanecer en suspensión o formar aglomerados). De cualquier manera, la teoría DLVO carece de veracidad en múltiples situaciones: no contempla las fuerzas de pequeña escala o la fluctuación que puede tener lugar con separaciones pequeñas entre superficies, la rugosidad también juega un papel importante ya que la teoría contempla solo superficies homogéneas y lisas como se ha expresado anteriormente.

Las Fuerzas NO-DLVO atienden un rango más complejo de circunstancias y aplicaciones de la teoría DLVO original, como lo son:

- Las fuerzas estructurales o de solvatación (también llamadas fuerzas de hidratación en medios acuosos) que vienen del ordenamiento molecular entre dos superficies cercanas al contacto. En este caso, algunas capas de moléculas quedan atrapadas entre dos superficies para formar por si mismas una estructura similar al sólido, pero de menor orden en su configuración, dependiendo de la distancia de separación (ver **Figura 2.10**).

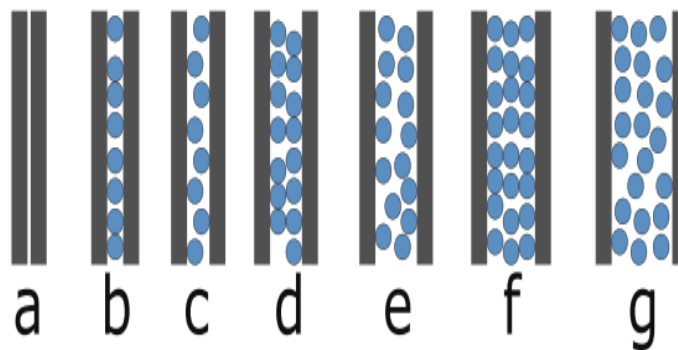


Figura 2.10 Evolución del ordenamiento molecular en función de la distancia de separación.

- Interacciones hidrofóbicas que ocurren durante el contacto de superficies hidrófobas. Cuando una superficie hidrofóbica es inmersa en un medio acuoso, esta puede alterar el ordenamiento molecular del agua en las cercanías de la superficie a la que no es afín. Esto resulta sorpresivamente en una alta fuerza de atracción de largo alcance entre superficies hidrófobas dentro del medio (arriba de unas decenas de nanómetros).
- Fuerzas de histéresis que surgen de la interacción entre las cadenas moleculares adheridas a la superficie.
- Fuerzas capilares pueden ocurrir cuando la superficie entra en contacto con vapor contenido en la solución. En este caso la condensación capilar de la superficie del agua puede favorecer la formación de enlaces o puentes entre las superficies.
- Las fuerzas magnéticas pueden jugar un rol de interacción magnética, de existir materiales magnéticos en contacto con la superficie.
- Como la particularidad de las superficies juega un papel importante, la procedencia biológica de ciertos materiales también es parte constitutiva del análisis superficial y puede crear desviaciones que deben ser reportados de acuerdo con la naturaleza de su generación, entre otras posibles irregularidades.

### ***2.2.7 Energía y tensión superficial.***

Para entender la energía y tensión superficial considera un sólido compuesto de moléculas esféricas ordenadas en un empaquetamiento compacto. Las moléculas están unidas por medio de la energía cohesiva  $E$  por mol y  $\epsilon = E/N$  por molécula. Cada molécula está unida a otras doce y la fuerza de enlace es  $\epsilon/12$ . Si la capa superficial también es compacta, la molécula superficial está unida solo a nueve de sus vecinas. La energía total del enlace de la molécula superficial sería entonces  $9\epsilon/12 = \frac{3}{4}\epsilon$ . Según esta descripción muy general, se concluye que una molécula superficial está unida con solo un 75% de la energía de unión de una molécula del interior. Por lo tanto, la energía de una molécula de la superficie del sólido es mayor que la de una molécula del interior. Para llevar una molécula del interior a la superficie del sólido debe suministrarse energía. Argumento que también se vuelve relevante en el estudio de líquidos.

Suponga que se extiende una película de líquido en un bastidor de alambre que posee un lado móvil (**Figura 2.11**). para aumentar el área de la película  $dA$ , debe realizarse una cantidad proporcional de trabajo. La energía de Gibbs de la película aumenta en  $\gamma dA$ , donde  $\gamma$  es la energía de Gibbs

superficial por unidad de área. El aumento en la energía de Gibbs implica que al movimiento del alambre se opone una fuerza  $f$ ; si el alambre se mueve una distancia  $dx$ , el trabajo es  $f dx$ . Estos dos aumentos de energía son iguales, por lo que:

$$f dx = \gamma dA \quad (2.8)$$

Si la  $l$  es la longitud de la parte móvil, el aumento en el área es  $2(l dx)$ . El factor 2 se debe a que la película tiene dos lados. Por lo tanto

$$f dx = \gamma (2l)dx \quad \text{o bien} \quad f = 2l\gamma \quad (2.9)$$



Figura 2.11 Ejemplo esquemático del fenómeno de la Película Extendida.

La longitud de la película en contacto con el alambre es  $l$  en cada lado o una longitud total de  $2l$ . La fuerza que actúa por unidad de longitud del alambre en contacto con la película es la *tensión superficial* del líquido,  $f/2l = \gamma$ . La tensión superficial actúa como una fuerza que se opone al aumento de área del líquido. La unidad *SI* para la tensión superficial es el Newton por metro, que numéricamente es igual a la razón del aumento de energía de Gibbs superficial con el área, en Joules por metro cuadrado. La magnitud de la tensión superficial de líquidos comunes es del orden de decenas de miliNewtons por metro. En la **Tabla 2.1** se dan algunos valores.[30]

Tabla 2.1 Tensión superficial de líquidos a 20°C.[30]

Líquido	$\gamma/ (10^{-3} \text{ N/m})$	Líquido	$\gamma/ (10^{-3} \text{ N/m})$
<i>Acetona</i>	23.70	<i>Éter etílico</i>	17.01
<i>Benceno</i>	28.85	<i>n-hexano</i>	18.43
<i>Tetracloruro de C.</i>	26.95	<i>Alcohol metílico</i>	22.61
<i>Acetato de etilo</i>	23.90	<i>Tolueno</i>	28.50
<i>Alcohol etílico</i>	22.75	<i>Agua des ionizada</i>	72.75

### 2.2.7.1 Formulación termodinámica.

Se consideran dos fases y la interfaz entre ellas. Se escoge como sistemas las porciones de las dos fases  $M1$  y  $M2$  y la porción de la interfaz  $I$  encerrada por una superficie frontera cilíndrica  $B$  (**Figura 2.12a**). Suponga que la interfaz se desplaza a una nueva posición  $I'$ . Los cambios energéticos son:

$$\text{Para } M1: \quad dU_1 = TdS_1 - p_1dV_1 \quad (2.10)$$

$$\text{Para } M2: \quad dU_2 = TdS_2 - p_2dV_2 \quad (2.11)$$

$$\text{Para la superficie:} \quad dU^\sigma = TdS^\sigma - \gamma dA \quad (2.12)$$

La ecuación para la superficie se escribe por analogía de las otras, ya que  $dW = -\gamma dA$ . No existe el término  $pdV$  para la superficie, pues la superficie, como es evidente, no tiene un volumen. El cambio total de energía es:

$$dU = dU_1 + dU_2 + dU^\sigma = Td(S_1 + S_2 + S^\sigma) - p_1dV_1 - p_2dV_2 + \gamma dA = TdS - p_1dV_1 - p_2dV_2 + \gamma dA. \quad (2.13)$$

Como el valor total de  $V = V_1 + V_2$ , entonces  $dV_1 = dV - dV_2$  y

$$dU = TdS - p_1dV + (p_1 - p_2)dV_2 + \gamma dA = 0 \quad (2.14)$$

Si la entropía y el volumen son constantes,  $dS = 0$  y  $dV = 0$ , entonces en el equilibrio, la energía es mínima,  $dU = 0$ . Esto reduce la ecuación a:

$$(p_1 - p_2)dV_2 + \gamma dA = 0 \quad (2.15)$$

Si como se indica en la **Figura 2.12(a)**, la interfaz es plana y la superficie de frontera  $B$  es un cilindro con lados perpendiculares a la interfaz, entonces el área de la interfaz no cambia,  $dA = 0$ .

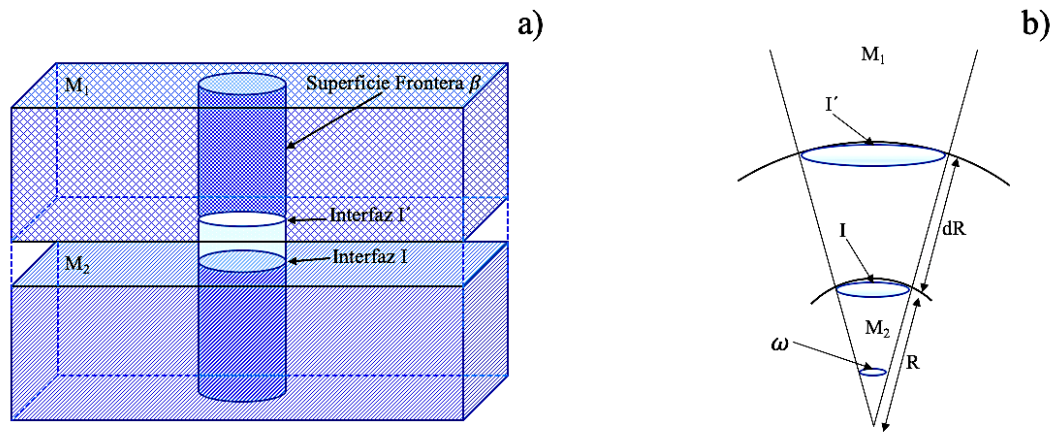


Figura 2.12 Desplazamiento de la interfaz. a) Interfaz plana. b) Interfaz esférica.[31]

Como  $dV_2 \neq 0$ , la ecuación (2.15) exige que  $p_1 = p_2$ . En consecuencia, la presión tiene el mismo valor en las dos fases separadas por un *plano* que divide la superficie.

Si la interfaz no es plana, entonces su desplazamiento implicará un cambio de área. Esto a su vez conducirá a una desigualdad de las presiones en las dos fases. Habrá que suponer que la superficie de frontera es cónica y que la interfaz es un casquete esférico con un radio de curvatura  $R$  (**Figura 2.12b**). El área del casquete será  $A = \omega R^2$  y el volumen de  $M_2$  encerrado por el cono y el casquete es  $V_2 = \omega R^3/3$ , donde  $\omega$  es el ángulo sólido subtendido por el casquete. Pero  $dV_2 = \omega R^2 dR$  y  $dA = 2\omega R dR$ , y la ecuación (2.15) será  $(p_1 - p_2)\omega R^2 dR = \gamma 2\omega R dR$ , que se reduce a:

$$p_2 = p_1 + \frac{2\gamma}{R} \quad (2.16)$$

La ecuación (2.16) expresa el resultado fundamental de que la presión interna de una fase que presenta una superficie convexa es mayor que la del exterior. La diferencia de presión al pasar a través de una superficie curva es la razón física para la existencia de la elevación y depresión capilar. Cabe señalar que el caso de una burbuja, el aumento de la presión al moverse del exterior hacia el interior es  $4\gamma/R$ , o dos veces el valor dado por la ecuación (2.16), ya que se atraviesan dos interfaces convexas. Si la interfaz no es esférica, pero tiene los radios principales de curvatura  $R$  y  $R'$ , entonces la ecuación (2.16) tendría la forma:

$$p_2 = p_1 + \gamma \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \quad (2.17)$$

### 2.2.7.2 Interfaces líquido-líquido.

La tensión interfacial entre dos líquidos,  $\alpha$  y  $\beta$  se designa por  $\gamma^{\alpha\beta}$ . Suponga que la interfaz tiene área unitaria; si se separan las dos fases formará  $1\text{m}^2$  de una superficie de la fase  $\alpha$  pura con una energía de Gibbs superficial,  $\gamma^{\alpha v}$ , y  $1\text{m}^2$  de una superficie de la fase  $\beta$  pura con una energía de Gibbs superficial,  $\gamma^{\beta v}$  (**Figura 2.13**) el aumento en la energía de Gibbs en esta transformación sería:

$$\Delta G = w_A^{\alpha\beta} = \gamma^{\alpha v} + \gamma^{\beta v} - \gamma^{\alpha\beta} \quad (2.18)$$

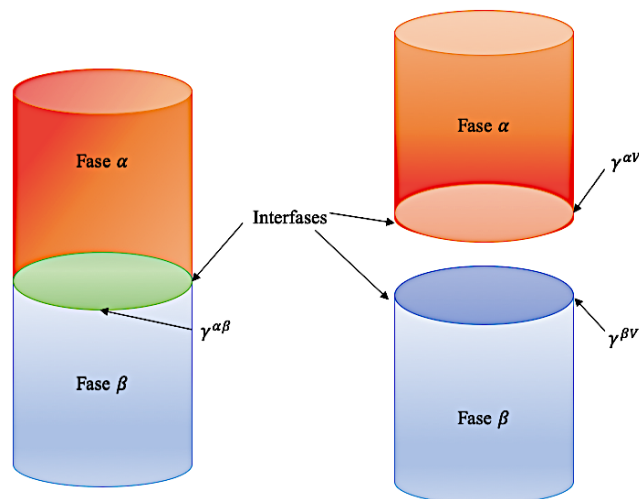


Figura 2.13 Diagrama ilustrativo de la interfaz en la tensión interfacial.[31]

Este aumento en la energía de Gibbs se llama trabajo de adhesión,  $w_A^{\alpha\beta}$ , entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . Obsérvese que como las fases puras  $\alpha$  y  $\beta$  están en contacto con la fase vapor, se escribe  $\gamma^{\alpha\beta}$  para la tensión interfacial entre  $\alpha$  y la fase vapor, así como en la interfaz  $\beta$ , respectivamente. Al separar una columna de la fase  $\alpha$  pura, se forman  $2 \text{ m}^2$  de superficie, y:

$$\Delta G = \omega_C^\alpha = 2\gamma^{\alpha v} \quad (2.19)$$

Este aumento en la energía de Gibbs, se llama trabajo de cohesión de  $\alpha$ . Igualmente,  $\omega_C^\beta = 2\gamma^{\beta v}$ . Entonces:

$$\omega_A^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\omega_C^\alpha + \frac{1}{2}\omega_C^\beta - \gamma^{\alpha\beta} \quad (2.20)$$

o bien

$$\gamma^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\omega_C^\alpha + \omega_C^\beta) - \omega_C^{\alpha\beta} \quad (2.21)$$

Conforme la energía de Gibbs de adhesión entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  aumenta,  $\gamma^{\alpha\beta}$  disminuye. Cuando  $\gamma^{\alpha\beta} = 0$ , no hay resistencia a la extensión de la interfaz entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ; la mezcla de los dos líquidos sería espontánea. En este caso, el trabajo de adhesión es el promedio del trabajo de cohesión de los dos líquidos.

$$\omega_A^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\omega_C^\alpha + \omega_C^\beta) \quad (2.22)$$

La **Tabla 2.2** muestra valores de las tensiones interfaciales entre el agua y varios líquidos. Obsérvese que las tensiones interfaciales entre el agua y aquellos líquidos que son casi completamente miscibles en agua (por ejemplo, el alcohol n-butílico), tienen valores muy bajos.

Tabla 2.2 Tensión interfacial entre el agua ( $\alpha$ ) y varios líquidos ( $\beta$ ) a 20° C.[30]

Líquido	$\gamma^{\alpha\beta} / (\frac{10^{-3}N}{m})$	Líquido	$\gamma^{\alpha\beta} / (\frac{10^{-3}N}{m})$
<i>Hg</i>	375	<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></i>	10.7
<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></i>	51.1	<i>n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH</i>	8.5
<i>n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub></i>	50.2	<i>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>COOH</i>	7
<i>n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></i>	50.8	<i>CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub></i>	6.8
<i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO</i>	35	<i>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH</i>	1.8

### 2.3 Aceites lubricantes.

Los aceites lubricantes se clasifican de acuerdo con su fabricante o índice de viscosidad, esta última se considera la más importante y reconocida a nivel internacional. Las instituciones con normativa internacional del índice de viscosidad en los aceites lubricantes más importantes son la SAE (Society of Automotive Engineers) sociedad de ingenieros automotrices, API (American Petroleum Institute) instituto americano del petróleo y la ASTM (American Society of Testing Materials) sociedad americana de pruebas materiales. En México particularmente, la mayoría de los aceites lubricantes de uso automotriz son clasificados dentro del índice de viscosidad SAE bajo normativa de producción API, es decir son lubricantes regulados y avalados por ambas instituciones para su uso en casi todos los países del continente americano.

El grado de viscosidad SAE indica el comportamiento dinámico del flujo en los aceites lubricantes a determinadas temperaturas, es decir la viscosidad. Esto de manera independiente a sus aditivos, calidad, funcionamiento o aplicación para la que fue diseñado. La clasificación SAE está basada en la viscosidad del aceite a dos temperaturas, en grados Fahrenheit, 0°F y 210°F, equivalentes a -18° C y 99° C, estableciendo ocho grados SAE para los monogrados y seis para los multigrados como se puede observar en la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3 Viscosidad cinemática de acuerdo con el grado SAE.[33]

SAE multigrado	Viscosidad a 99°C (cSt)	SAE monogrado	Viscosidad a 99°C (cSt)
<i>0W</i>	3.8	<i>20</i>	5.6-9.3
<i>5W</i>	3.8	<i>30</i>	9.3-12.5
<i>10W</i>	4.1	<i>40</i>	12.5-16.3
<i>15W</i>	5.6	<i>50</i>	16.3-21.9
<i>20W</i>	5.6	<i>60</i>	21.9-26.1
<i>25W</i>	9.4		

Por ejemplo, un aceite SAE 15W 40, indica la viscosidad del aceite medida a -18°y a 99° grados, en ese orden. Esto quiere decir que el aceite lubricante se comporta en frío como un SAE 15 y en caliente como un SAE 40 como lo muestra la **Figura 2.16**. Así que, para una mayor protección en frío, se deberá recurrir a un aceite que tenga el primer número lo más bajo posible y para obtener un mayor grado de protección en caliente, se deberá incorporar un aceite que posea un elevado número para la segunda nomenclatura.

Los rangos de servicio API, definen una calidad mínima que debe de tener el aceite. Los rangos que comienzan con la letra C (compresión)– por su sigla en ingles, son para motores tipo diésel, mientras que los rangos que comienzan con la letra S (chispa) por su sigla en ingles, son para motores tipo gasolina. La segunda letra indica la fecha o época de los rangos, según la **Tabla 2.4**.

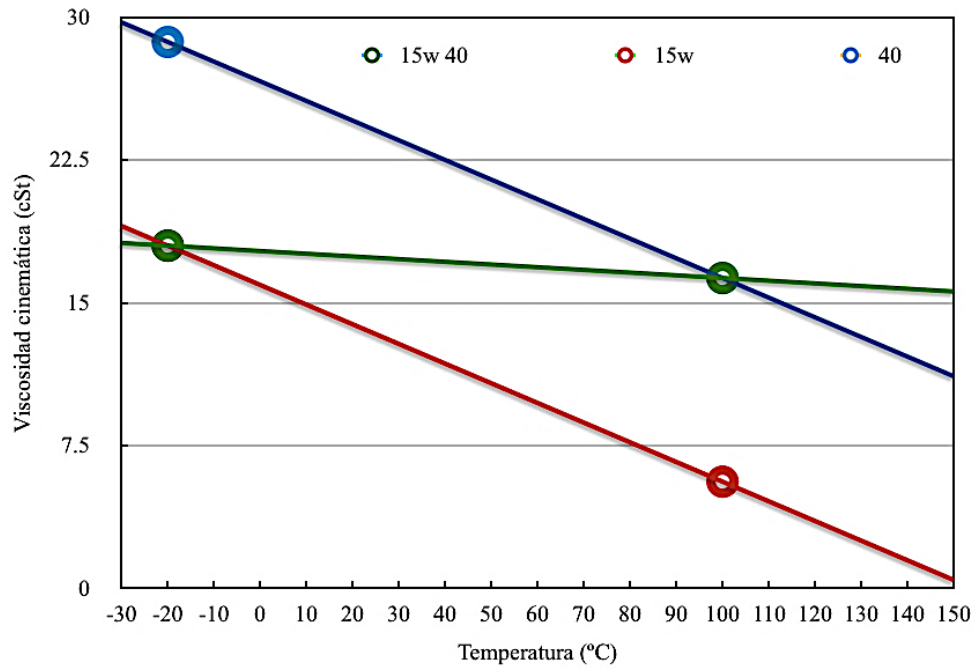


Figura 2.14 Gráfica de la viscosidad cinemática de los aceites multigrado SAE 15w 40.[32]

Tabla 2.4 Clasificación de los aceites lubricantes de acuerdo a normativas API.[33]

Motores a gasolina		Motores diésel	
<b>SA</b>	Hasta 1950	<b>CA</b>	Hasta 1950
<b>SB</b>	1950-1960	<b>CB</b>	1950-1952
<b>SC</b>	1960-1970	<b>CC</b>	1952-1954
<b>SD</b>	1965-1970	<b>CD/CD II</b>	1954-1987
<b>SE</b>	1971-1980	<b>CE</b>	1987-1992
<b>SF</b>	1981-1987	<b>CF/CF-2</b>	1992-1994
<b>SG</b>	1988-1992	<b>CF-4</b>	1992-1994
<b>SH</b>	1993-1996	<b>CG-4</b>	1995-2000
<b>SJ</b>	1997-2000	<b>CH-4</b>	2001 en adelante
<b>SL</b>	2001 en adelante	“4” = 4 TIEMPOS	

De la información mostrada hasta este punto, es evidente la influencia que ejercen las características fisicoquímicas del medio acuoso en el ángulo de contacto que forman la especie

continua (líquido) y dispersa (agua o gotas de una fase inmiscible). Resulta entonces importante establecer la factibilidad de estimar el ángulo de contacto (de manera confiable), relacionando las fuerzas interfaciales que intervienen y aplicando la Ley de Young, sin la necesidad de medirlo directamente.

## CAPITULO III

### Metodología experimental.

La metodología experimental se diseñó para mostrar la influencia del medio acuoso en las características de la interfaz líquido-orgánico-gas, similar al encontrado en los sistemas de flotación, así como la fiabilidad de las propiedades interfaciales en el ángulo de contacto.

### 3.1 Análisis superficial de la interfaz líquido-aire.

Parte crucial del proceso de separación selectiva por flotación es el análisis de la interfaz líquido-gas (en este trabajo líquido-aire), ya que es uno de los parámetros modificables más estudiado del proceso y tiene una influencia directa en el ángulo de contacto, que a su vez repercute en variables como la recuperación, diámetro de burbuja, velocidad de ascenso, probabilidad de colisión entre otros. El estudio de los cambios en las propiedades o características de la interfaz líquido-aire se realizará de acuerdo con el diagrama de flujo de la **Figura 3.1**.

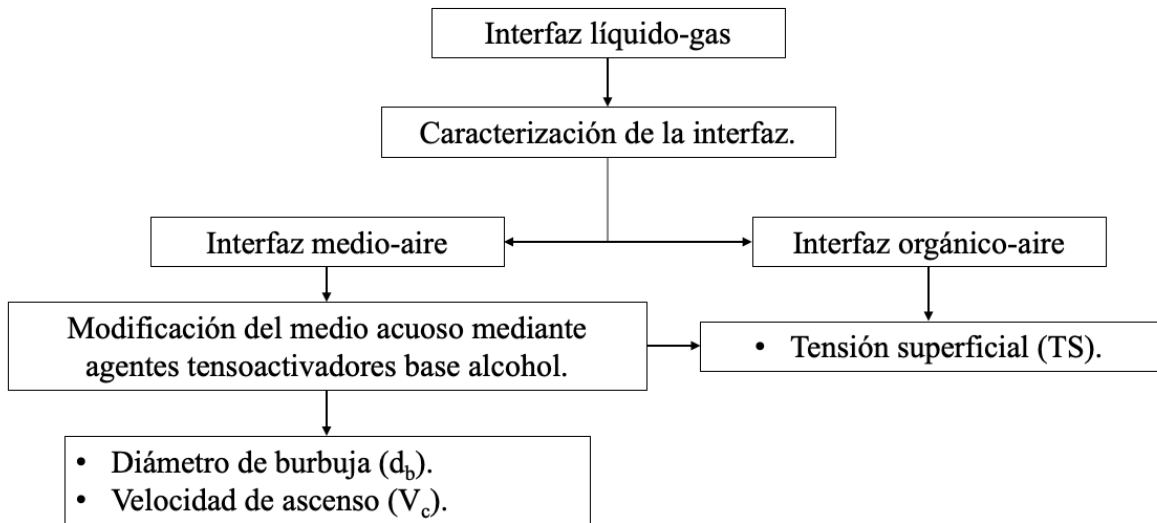


Figura 3.1 Diagrama de flujo para el estudio del cambio del ángulo de contacto con las propiedades de la interfaz líquido-orgánico-aire.

La caracterización de la interfaz consiste en analizar la influencia de las propiedades superficiales que cobran importancia al estar en contacto con otra (interfaz), y tienen un impacto directo en las propiedades del sistema, para el estudio de la interfaz líquido-orgánico-aire, se analizan por

separado las dos fase líquidas en contacto con la superficie gaseosa; que serían el medio (concretamente agua desionizada modificada con agentes tenso-activadores) y aire, así como la especie orgánica (aceite multigrado SAE 25W50) y aire, respectivamente.

### ***3.1.1 Medición de la tensión superficial líquido-gas (agua-aire: orgánico-aire).***

El análisis de la interfaz líquido-aire particularmente el medio acuoso en contacto con las burbujas de aire, funge como parámetro fundamental en la caracterización de la frontera triple. La interfaz medio-aire es estudiada a partir de la tensión superficial y su influencia en el diámetro de burbuja, velocidad de ascenso y fracción de gas retenido, así como la aproximación energética que representa en el cálculo del ángulo de contacto del sistema líquido-orgánico-gas.

Para el estudio de la interfaz líquido-orgánico-gas el medio será acondicionado con agentes tenso-activadores base alcohol, esto con el único objetivo de establecer la influencia de la tensión superficial e interfacial en el ángulo de contacto, tratando de mantener las propiedades químicas de las superficies de las burbujas y el aceite, en condiciones energéticas de baja alteración. [37]

Se seleccionaron 3 agentes tenso-activadores base alcohol para establecer la relación proporcional entre las propiedades energéticas superficiales y los agentes tenso-activadores provistos por la empresa Alkemin S.A. de C.V. Se utilizaron estos reactivos por su alto consumo en la industria minera y específicamente en la etapa de flotación. Se usaron el Metil Isobutil Carbinol (MIBC) y el Terpinol (Aceite de Pino), además del Diprolilenglicol Metil Eter (denominado por la empresa como IQ250).

La medición de la tensión superficial se realizó utilizando el tensiómetro de fuerza modelo semiautomático K20 de la marca KRÜSS®, que es efectivo para la medición precisa de la tensión entre las superficies de acuerdo con la norma ASTM D1331 – 14. Usando el método de la placa de Wilhelmy se producen las mediciones confiables que garantizan la calidad de las mediciones teórica y experimentalmente.

Se midió la tensión superficial de la interfaz líquido-aire en el medio modificado con agentes tenso-activadores y de la especie orgánica en contacto con el aire.

Para el método de la placa de Wilhelmy se utiliza una placa de geometría rectangular perfectamente conocida suspendida verticalmente a una balanza de precisión (**Figura 3.2**). El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del líquido para que se moje la superficie. Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfaz curva; se levanta la placa hasta que se produzca la separación.

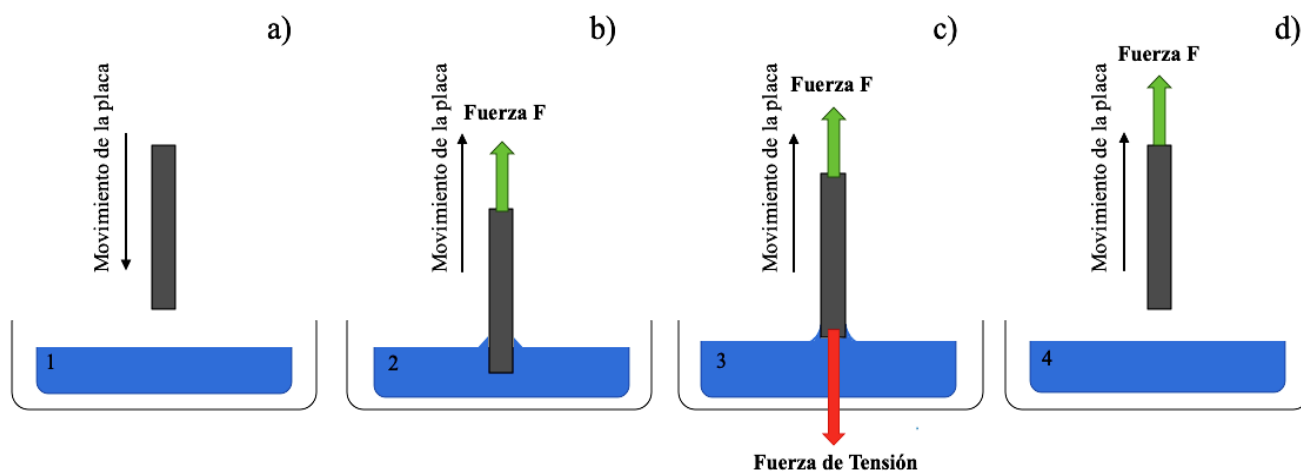


Figura 3.2 Metodología de la placa de Wilhelmy. a) antes de la inmersión, b) inmersa en la solución, c) contacto con la interfaz y d) después del contacto con la interfaz.

En la posición justo antes del desprendimiento (**Figura 3.2(c)**), se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de tensión que se aplican de parte y otra de la placa (por eso el factor por 2) y la fuerza de levantamiento  $F$  de la **Figura 3.3**.

Usualmente la placa es de platino levemente rugosa, de tal forma que el ángulo de contacto sea lo más pequeño posible, y se pueda suponer igual a cero. La placa mide típicamente 29.9 mm de largo ( $L$ ) y 0.1 mm de espesor ( $e$ ), en cuyo caso el perímetro completo es de 60 mm en la superficie de contacto.

En teoría la precisión de la medida está solo limitada por el conocimiento de la geometría de la placa ( $L$  y  $e$ ) y la precisión de la balanza. En la práctica, no se puede tener una precisión mejor que  $\pm 0.2$  dyn/cm, al menos de trabajar en atmósfera inerte con precauciones extremas. Por lo tanto, las balanzas utilizadas son en general balanzas sencillas que dan como medida el centigramo, ya que no se justifica una mayor precisión.

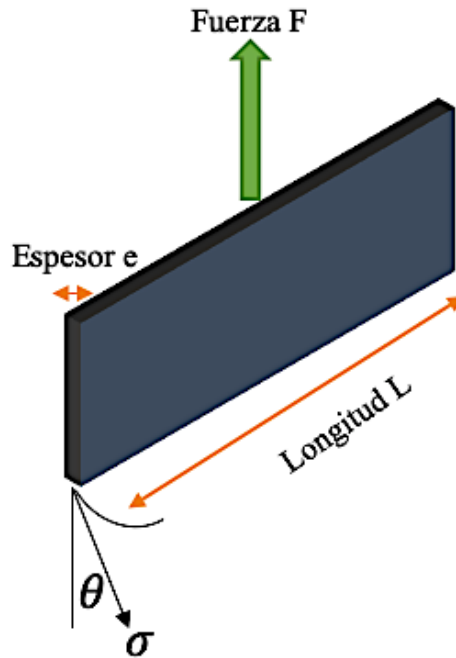


Figura 3.3 Balance de fuerzas en la metodología de la placa de Wilhelmy.

El balance de fuerza de la placa de Wilhelmy es igual a:

$$F = 2(L + e) \sigma \cos\theta \quad (3.1)$$

Donde  $e \ll L$  y  $\theta = 0$  por lo tanto:

$$\sigma = \frac{F}{2L} \quad (3.2)$$

### 3.1.1.2 Medición del Diámetro promedio de burbuja ( $d_b$ ).

El diámetro de burbuja es un parámetro importante para el proceso de flotación, ya que tiene una relación directa con otros parámetros importantes como lo son la velocidad crítica de ascenso, la fracción de gas retenido, el área superficial de contacto o colisión entre otras [37, 39-41]. Para este estudio, se establece la relación entre la concentración de los agentes espumantes y el diámetro de burbuja (descritos en la sección 3.1.1).

Para visualizar y poder medir el diámetro de burbuja se construyó una columna de flotación de 6 metros de altura y con diámetro interno de 0.13 metros. En la parte superior se instaló una sección plana de material acrílico transparente de 0.006 metros de espesor, a la que se acopló un equipo fotográfico digital Canon® modelo EOS rebelT6 acoplado a un lente MP-E 65mm que permite captar imágenes hasta cuatro cuadros por segundo a través de la columna como se muestra en la **Figura 3.4.**

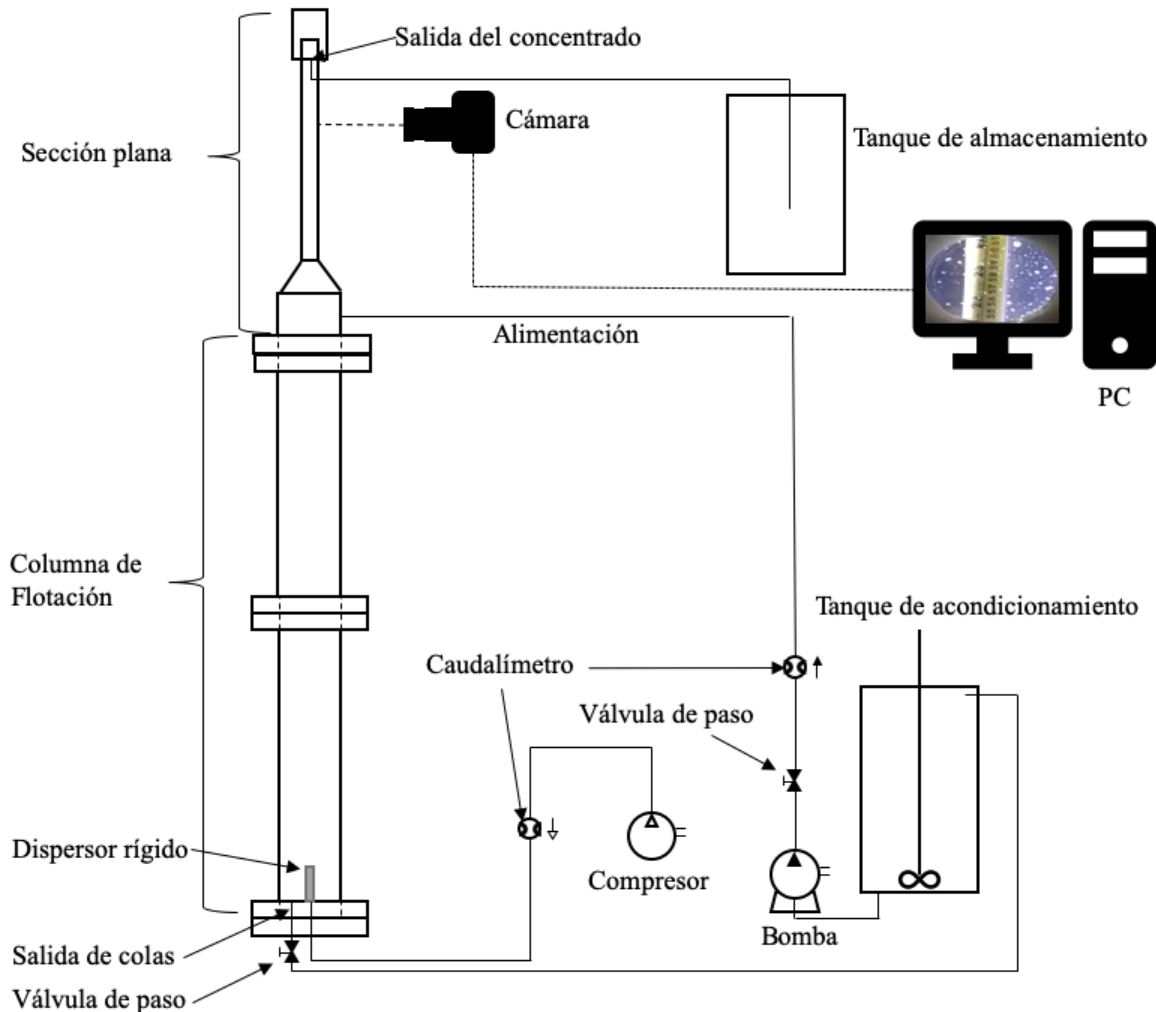


Figura 3.4 Diagrama de instalación para la columna de flotación con sección plana.

El objetivo de la sección plana es disminuir el efecto óptico que genera la superficie cóncava del cilindro de acrílico, a su vez generar una dispersión para disminuir el número de planos por los cuales fluyen las burbujas manteniendo la misma área transversal en la secciones plana y los tubos.

Se instalaron luces led a los costados que magnificaran el contraste sobre la superficie de la burbuja y un fondo oscuro que bloqueara las fuentes de luz externas, manteniendo las capacidades de enfoque controladas como lo muestra la **Figura 3.5**. Una vez obtenidas las imágenes, el diámetro de burbuja se midió con el software Nano Measurer®, para obtener la distribución de diámetros por imagen a partir de un plano de medición y una escala calibrada en cada imagen. Para este fin se colocó una cinta graduada en la parte interior de la sección plana para usarla como referencia al calibrar el software.

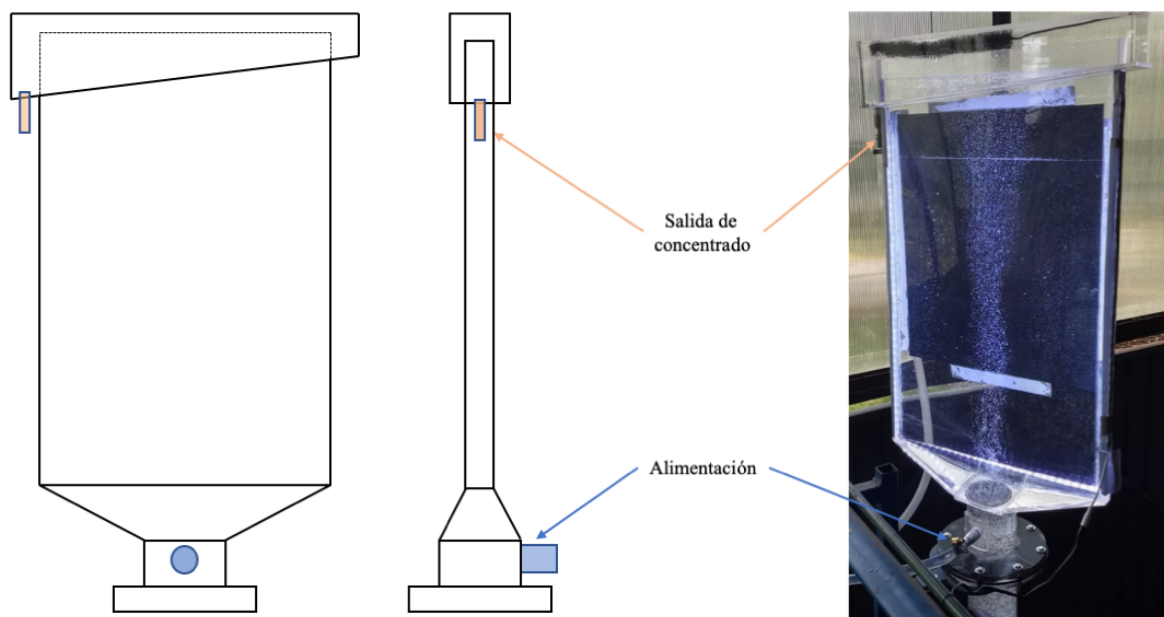


Figura 3.5 Sección plana de la columna de flotación, diseñada para capturar imágenes de las burbujas en movimiento.

### 3.1.1.3 Velocidad de ascenso.

Al capturar video en la sección plana con la metodología descrita en la sección 3.1.1.2 se puede realizar un trazado del movimiento de las burbujas dentro de la sección plana de la columna y determinar por medio del software Tracker® la velocidad a la cual ascienden las burbujas en función de la concentración de las especies espumantes. La trazabilidad del software permite rastrear el punto exacto en el que se encuentra la burbuja píxel por píxel y de esta manera determinar la posición por medio de ejes de coordenadas.

### 3.2 Experimentación para el análisis de la interfaz líquido-líquido.

Existe escasa información en la literatura sobre el análisis superficial de la interfaz líquido-líquido. Sus particularidades ofrecen una gran ventaja al momento de analizar la influencia que tiene en el balance energético de la triple frontera lo que brinda la información necesaria para entender un poco más el sistema y su complejidad. Como lo muestra la **Figura 3.6** el análisis superficial involucra su estudio en macro y micro formaciones de balances energéticos de la interfaz.

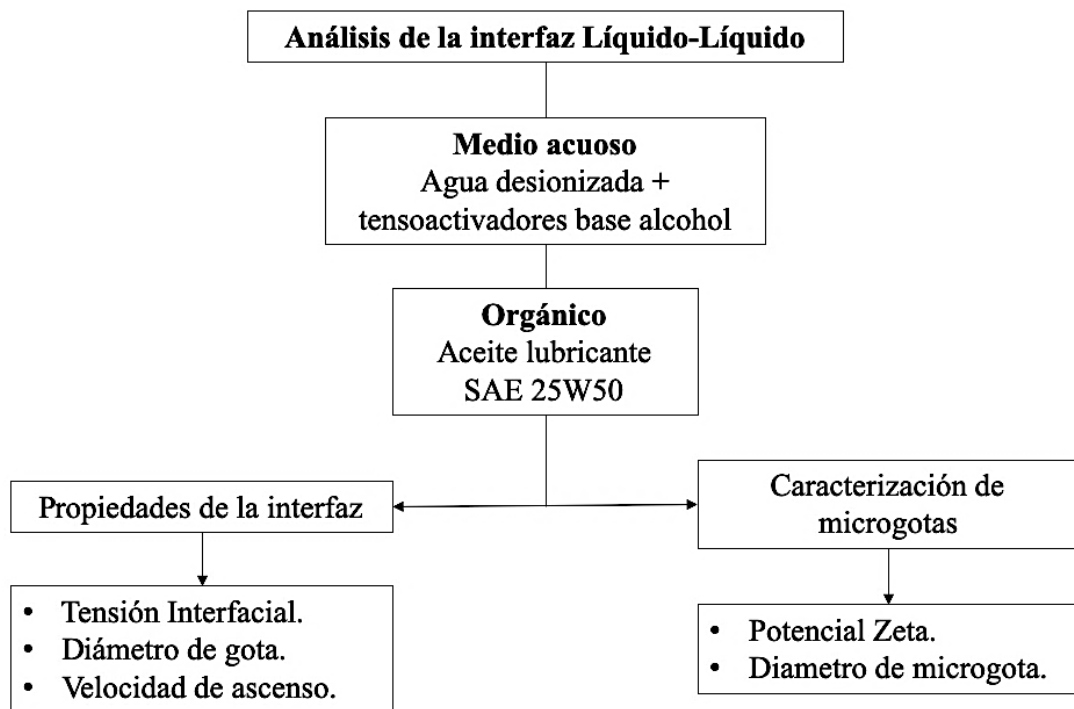


Figura 3.6 Diagrama de actividades para el análisis de la interfaz líquido-líquido.

#### 3.2.1 Propiedades de la interfaz líquido-líquido (orgánico-agua).

Aquí se considera la interfaz sin energía de mezclado, para estudiar las propiedades de la interacción sin encontrarse con algún aporte energético considerable que no sea reflejo de su propio balance interfacial. El análisis de la interfaz comprende dos características importantes que deben ser consideradas y estudiadas por separado, el balance energético resultante del equilibrio superficial al contacto con y sin aporte energético de mezclado para generar una solución.

### *3.2.1.1 Medición de la tensión interfacial orgánico-agua.*

El balance energético resultante de la interacción entre el aceite y el agua es estudiado con la medición de la tensión interfacial que se genera al depositar una especie de menor densidad sobre otra. Como se describió en la Sección 3.1.1.1, la placa de Wilhelmy permite determinar la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles aplicando la metodología correcta.

Una vez que la placa se encuentra en contacto con la superficie del líquido y esta se moja, se debe sumergir suavemente al menos 6 mm para depositar la superficie del líquido de menor densidad con la menor turbulencia posible sin cubrir la placa.

Una vez que se estabilizan las superficies la placa debe retornar el punto de contacto, es decir, regresar a donde se encontraba antes de la inmersión o mejor dicho a la frontera interfacial para poder llevar a cabo la medición. Hay estudios que permiten esclarecer y corregir ciertos parámetros a considerar en la metodología; esto se describe más adelante.

### *3.2.1.2 Medición del diámetro de la gota y su velocidad de ascenso.*

Utilizando la columna de flotación descrita en la *Sección 3.1.1.2* y acoplado un dosificador de aceite como el que se muestra en la **Figura 3.7**, se pudo medir el diámetro de las gotas inmersas en agua, así como su velocidad de ascenso mediante análisis de imágenes. La captura de imágenes permite cuantificar al igual que en el caso de las burbujas, la posición de las gotas de aceite por intervalos de tiempo. Para esto se empleó el Software Tracker®, mientras que para medir el diámetro de las gotas formadas se utilizó el software Nano Measurer®.

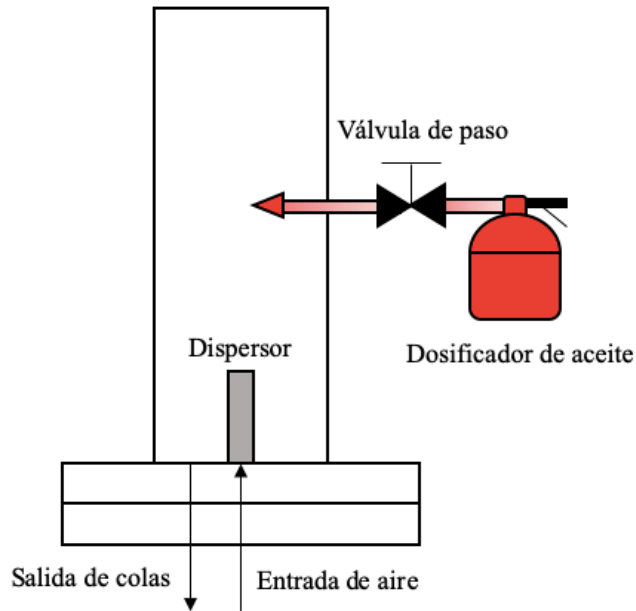


Figura 3.7 Dosificador de aceite que deposita las gotas de aceite dentro de la columna de flotación.

### 3.2.2 Formación de microgotas de aceite inmersas en agua.

Se debe considerar el estudio en la interfaz aceite-agua, debido a que puede formarse una emulsión esta requiere un aporte energético externo que modifique las condiciones en las que pueden encontrar el equilibrio superficial. Se denomina formación de microgotas al aporte energético necesario para llevar el aceite a la menor fracción volumétrica posible en la que pueda mantenerse en solución dentro de un medio acuoso. Como lo han estudiado múltiples autores [1, 3, 46–49], el tamaño de las gotas en la formación de las emulsiones, aglomerados o la captación de especies de interés, así como la energía bajo la cual estas cumplen satisfactoriamente su función es de vital importancia para el proceso de separación, ya sea de especies minerales adheridas al aceite o del aceite mismo.

Se estableció de acuerdo con la bibliografía, realizar agitación por periodos controlados de 60 minutos, sin aislamiento atmosférico y con ajuste de pH mediante NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con el objetivo de llegar al tamaño mínimo de gota, monitoreando el consumo energético del agitador como se muestra en la **Figura 3.8**.

Debido a que la especie orgánica es inmisible en agua, la formación de microgotas depende en un amplio porcentaje de la energía aportada por el agitador, lo que promueve la aglomeración y

separación de la especie orgánica una vez que el aporte energético se detiene, por lo que el tiempo en el cual se lleva a cabo la medición del diámetro de la microgota debe ser el menor posible para garantizar que sean gotas y no aglomerados a los que se les realice la medición.

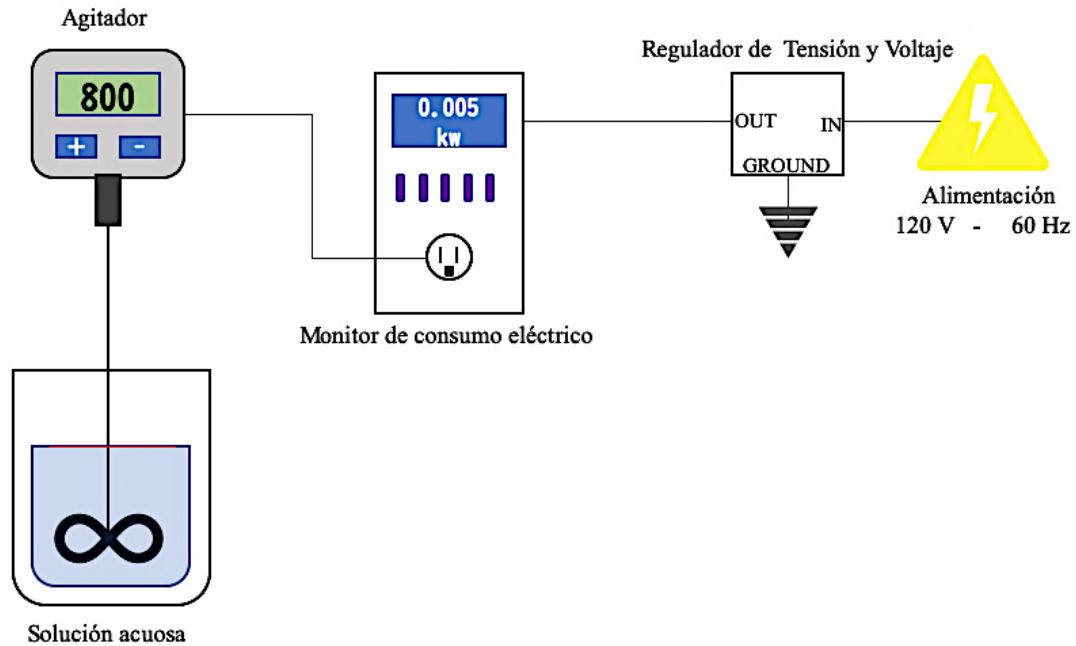


Figura 3.8 Esquema del arreglo experimental del equipo empleado para la formación de microgotas de aceite.

### 3.2.2.1 Medición del diámetro y potencial zeta de las microgotas de aceite.

Una vez que las microgotas son formadas, estas se depositan en una celda electroforética y colocada en el zetámetro (Zeta-Meter System 3.0®) para la medición de la carga superficial a partir de su movilidad, de acuerdo con el diagrama mostrado en la **Figura 3.9**.

De acuerdo con el trabajo realizado por Delgado y col. [51] sobre las mediciones e interpretaciones de los fenómenos electrocinéticos, la ecuación de Smoluchowsky está dada por:

$$V_e = \frac{\epsilon_0 D}{\eta} \xi \quad (3.1)$$

Dónde:

$V_e$  es la velocidad electroforética ( $m/s$ ).

$\xi$  = Potencial zeta (V).

$\epsilon_0$  = Permisividad eléctrica en el vacío ( $8.8541 \times 10^{-12} F/m$ ).

$D$  = Constante dieléctrica (78.57 a 25° C para el agua desionizada).

$\eta$  = Viscosidad cinemática del agua desionizada a 25° C.

( $8.91 \times 10^{-3} (dina * s/cm^2)$ );  $8.91 \times 10^{-4} (N * s/m^2)$ ).

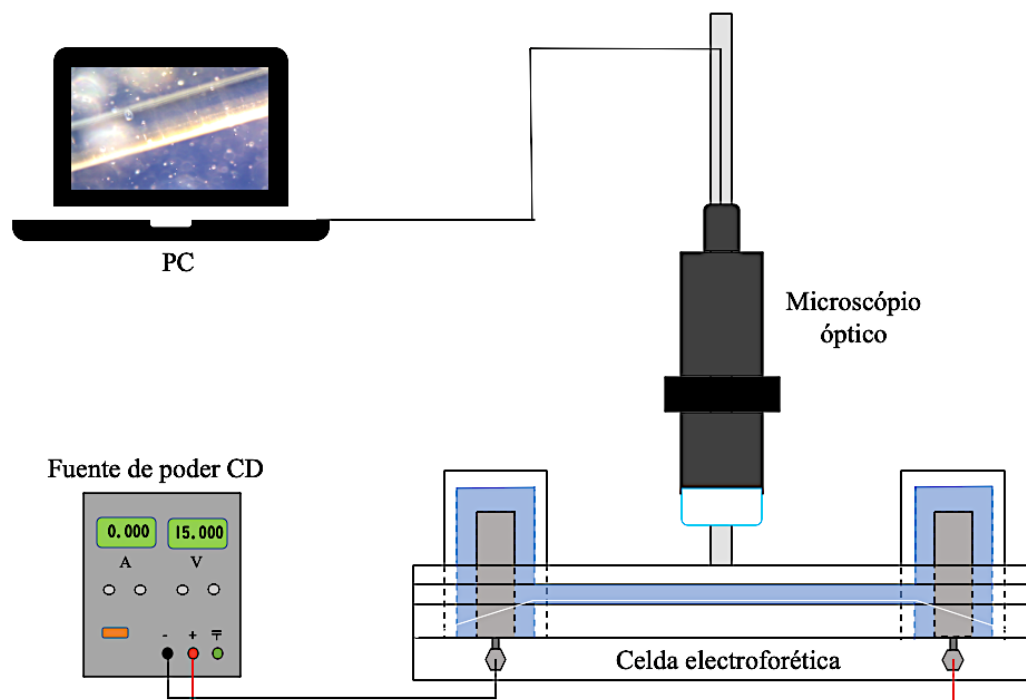


Figura 3.9 Diagrama experimental con el equipo utilizado para medir el potencial zeta de las microgotas de aceite.

Como lo propone la metodología se puede determinar el potencial zeta en función de la velocidad electroforética que se obtiene del posicionamiento de las microgotas por unidad de tiempo manteniendo las condiciones constantes en cuanto a la viscosidad cinemática y constante dieléctrica, las cuales sufren cambios apenas notorios de acuerdo con la adición de especies espumantes base alcohol. [52]

### 3.3 Medición de los fenómenos energéticos en la interfaz agua-orgánico-aire.

Los resultados de los análisis de cada interfaz de manera independiente, se utilizan para establecer el equilibrio energético que tiene lugar en la triple frontera. La interfaz aceite-aire-agua es estudiada desde el efecto que crearon las concentraciones de especies espumantes disueltas en el medio acuoso como se estudio en los apartados anteriores y se refleja en la **Figura 3.10**, para evidenciar el equilibrio de la triple frontera usando el ángulo de contacto.

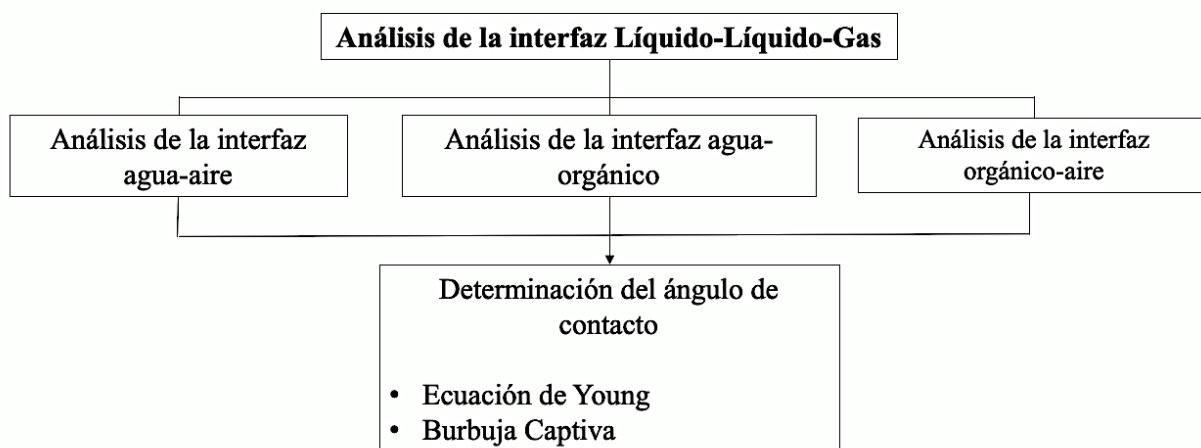


Figura 3.10 Diagrama de flujo para el análisis de la interfaz líquido-orgánico-aire.

#### 3.3.1 Medición del ángulo de contacto.

La importancia en la medición del ángulo de contacto es ampliamente referido en la literatura. Fowkes y col. [22], F. Van Delft [5], entre otros, establecen que la estimación del ángulo de contacto es de ayuda en la explicación de fenómenos y sistemas de contacto complejos. En la actualidad y dado el desarrollo de la ciencia que rodea el estudio tanto de la física como la química de superficies, se puede tener mayor asertividad al dar respuestas en los fenómenos superficiales que tienen lugar en sistemas complejos.

La medición directa del ángulo de contacto se llevo a cabo utilizando un equipo de análisis de perfil de gota, con dos técnicas que permiten observar la influencia del medio acuoso en las fases sólida (mediante deposito de gota) **Figura 3.11 (b)** y gaseosa (mediante burbuja cautiva) **Figura 3.11 (c)**. El analizador de perfil de gota KRÜSS modelo DSA25 **Figura 3.11 (a)**, es un instrumento confiable para medir ángulo de contacto. El instrumento permite medir diferentes fenómenos de

adhesión sobre superficies sólidas, he incluso en interfaces líquidas de diferente densidad. Para utilizar la técnica de burbuja captiva, se diseñó un reactor que pudiera ser adaptado al equipo (**Figura 3.12**) sin modificaciones mayores, que permitiera dosificar la cantidad de aire que genera el volumen de la burbuja, y así mantenerla dentro de un rango que pudiera ser comparable entre mediciones.

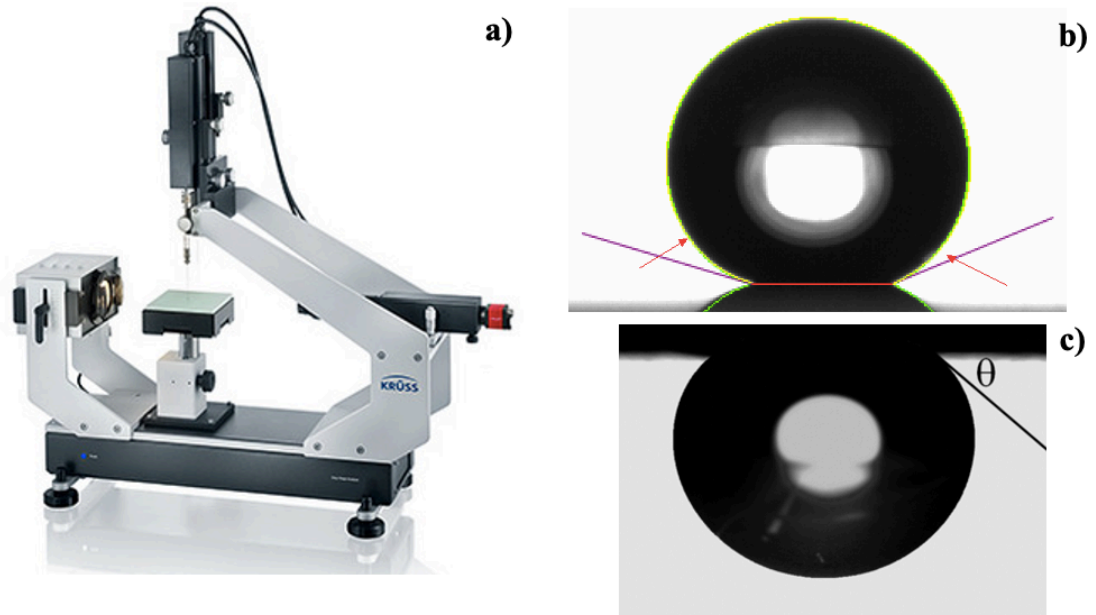


Figura 3.11 Analizador de perfil de gota KRÜSS modelo DSA25, b) Perfil de gota sobre superficie sólida, c) Perfil de burbuja captiva.

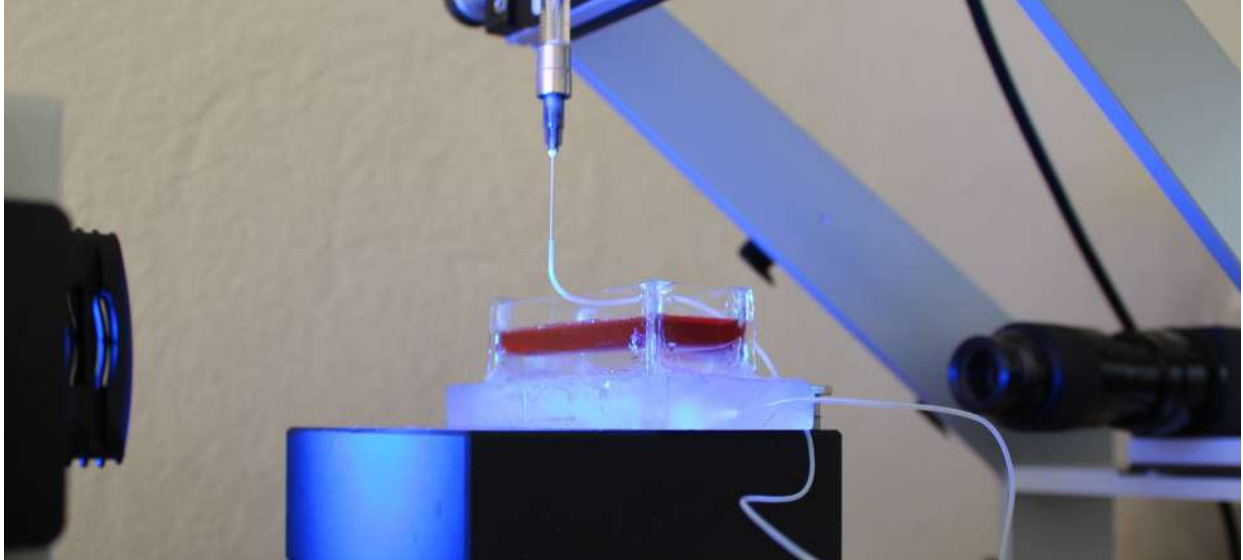


Figura 3.12 Dispositivo diseñado para el análisis de burbuja captiva.

Cabe mencionar que tanto el equipo como la metodología están avalados y fabricados bajo las siguientes normas estandarizadas:

- ASTM D 724: Standard Test Method for Surface Wettability of Paper (Angle-of-Contact Method).
- ASTM D 5946-2004: Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films Using Water Contact Angle Measurements.
- ISO 15989: Plastics-Film and sheeting - Measurement of water - contact angle of corona-treated films.

## CAPITULO IV

### **Análisis de resultados y discusión.**

Se presentan los resultados de la aplicación de la metodología propuesta para el análisis interfacial de la triple frontera en el sistema líquido-orgánico-aire, variando la tensión superficial del medio mediante la adición de diversos surfactantes. Los resultados obtenidos permiten sustentar la hipótesis planteada en esta investigación.

### **4.1 Interfaz líquido-gas.**

La interfaz medio acuoso-aire ha sido estudiada desde la influencia del medio[40], la temperatura, la influencia de agentes surfactantes[53], tenso-activadores, mezclas de gases he incluso por autores como Mandracchia y col. [54] quienes describen el comportamiento de las burbujas desde el análisis superficial y su influencia en la recuperación de minerales a partir de algoritmos que permiten predecir el espesor de la capa de formación y su morfología. El objetivo de todas estas investigaciones radica en dar la importancia al análisis de la interfaz líquido-gas previo al análisis de las condiciones superficiales de cualquier especie mineral que sea adicionada al sistema.

#### ***4.1.1 Tensión superficial líquido-gas.***

Como se ha planteado por autores como M. Tiecco y col. [55] la naturaleza química de las especies surfactantes, tensoactivadores, coagulantes y demás componentes usados en la industria de la flotación. La química de los tensoactivadores catiónicos, aniónicos o no iónicos y sus agregados en agua o en solventes orgánicos, tienen una importancia significativa en varias áreas que abarcan desde la investigación básica, hasta las aplicaciones industriales y ambientales [43], [56]–[58]. Las soluciones acuosas catalizan reacciones químicas [59], sustituyen solventes orgánicos [60], permiten la recuperación o separación de aceites[61], actúan como agentes dispersantes y de plantilla en la química de nano materiales [62], representan medios de reacción con reacciones de piscinas de agua [63], entre muchas otras aplicaciones.

La importancia de cuantificar la tensión superficial del medio acuoso en función de la concentración de especies espumantes es analizada por F. Bukiet y col. [64] donde plantean la relación de la tensión superficial con el punto de concentración micelar crítica, que representa el último punto de relevancia dentro del sistema de flotación. Una vez establecida la relación de los

agentes químicos y la influencia en el medio, se ha estudiado por Z. Huangfu [52] donde se plantea la relevancia de la concentración de dos especies espumantes como el Terpinol (aceite de pino) y como llega el punto en el cual la concentración ya no modifica la tensión superficial y se toma como punto de partida para el análisis de la formación de espumas, el tiempo de flotación e incluso la viscosidad cinemática del medio.

La **Figura 4.1** muestra los resultados de las mediciones de la tensión superficial en función de la concentración de las especies espumantes. Es posible analizar el comportamiento de la tensión superficial para poder establecer su importancia dentro de la triple frontera en un sistema de flotación.

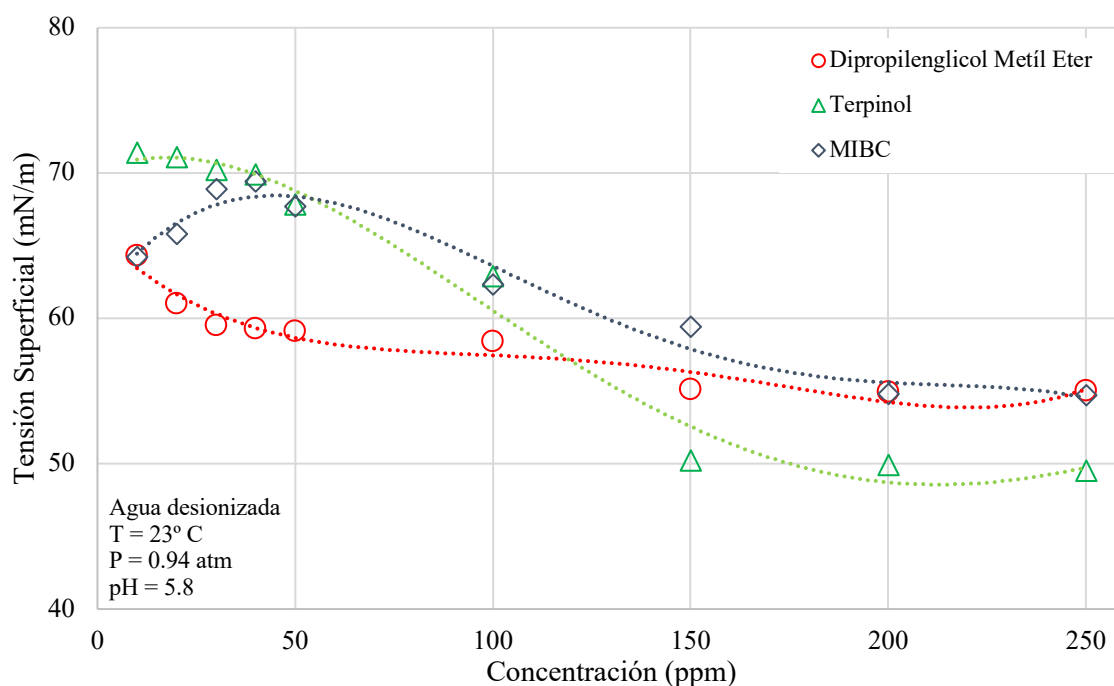


Figura 4.1 Tensión superficial de agua destilada modificada con agentes tenso-activadores base alcohol.

La importancia de estudiar estas concentraciones radica en lo estudiado por Rosen y col. [56], depende en primera instancia de la solubilidad que tengan las especies surfactantes, el acomodo micelar, y la influencia que tenga el propio acomodo con las especies inmersas en el medio. Como se esperaba de acuerdo a los estudios realizados por Nguyen y col. [65], [66] las variaciones en la concentración si tienen un impacto directo con las propiedades tensoactivas del medio, la

naturaleza del acomodo molecular y micelar de las especies tienen como resultado una disminución energética en las fronteras superficiales.

Ahora bien, definiendo de acuerdo con Bukiet y col. [64] existe un punto en el cual la concentración de especies tenso activadoras deja de tener relevancia dentro del sistema, este es denominado punto de concentración micelar crítica (CMC) y es importante para determinar el momento en el cual el acomodo de las micelas sobre la superficie de las partículas se satura.

Como se puede observar en la **Figura 4.2** el punto de CMC en el terpinol se encuentra a partir de las 150 ppm según las concentraciones estudiadas. Autores como Z. Huangfu y col. [52] definen el terpinol como uno de los espumantes más utilizados en la industria de la flotación y como uno de los preferidos por la industria minera china. Su proceso de obtención a partir de la destilación de diversas especies de pino lo vuelven en automático un espumante que tiene que ser remplazado al mediano o corto plazo para evitar la explotación excesiva de arboles para su obtención.

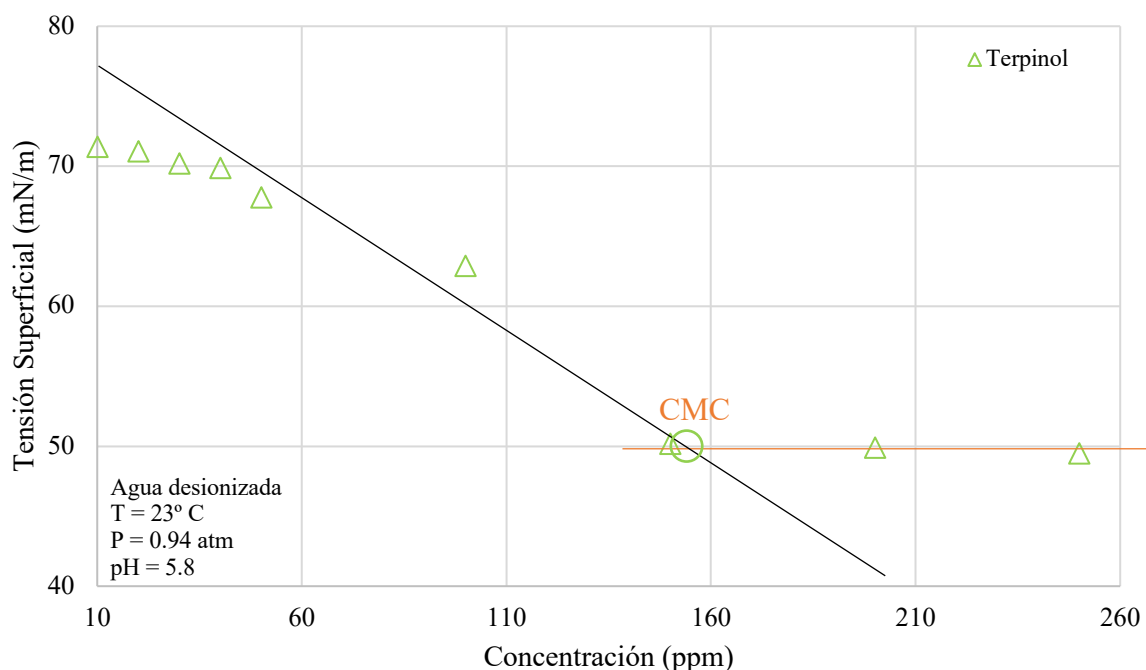


Figura 4.2 Concentración Micelar Crítica del Terpinol.

El punto de CMC es definido en este mismo estudio a concentraciones entre los 0.75 – 1.6 g/L, alcanzando una tensión superficial mínima aproximada de 42.3 mN/m lo que modifica a su vez otras propiedades del sistema, el proceso fue estudiado para definir la importancia de la tensión

superficial y su influencia en la recuperación, viscosidad y estabilidad de espuma, relacionándolo a la CMC del terpinol.

Por otra parte, el Metil Isobutil Carbinol (MIBC), es uno de los espumantes más estudiados en los procesos de flotación, ya que tiene propiedades particulares a medida que su concentración aumenta. Como se puede observar en la **Figura 4.3** el MIBC a bajas concentraciones es un espumante que aumenta la tensión superficial, misma que disminuye conforme su acomodo micelar incrementa.

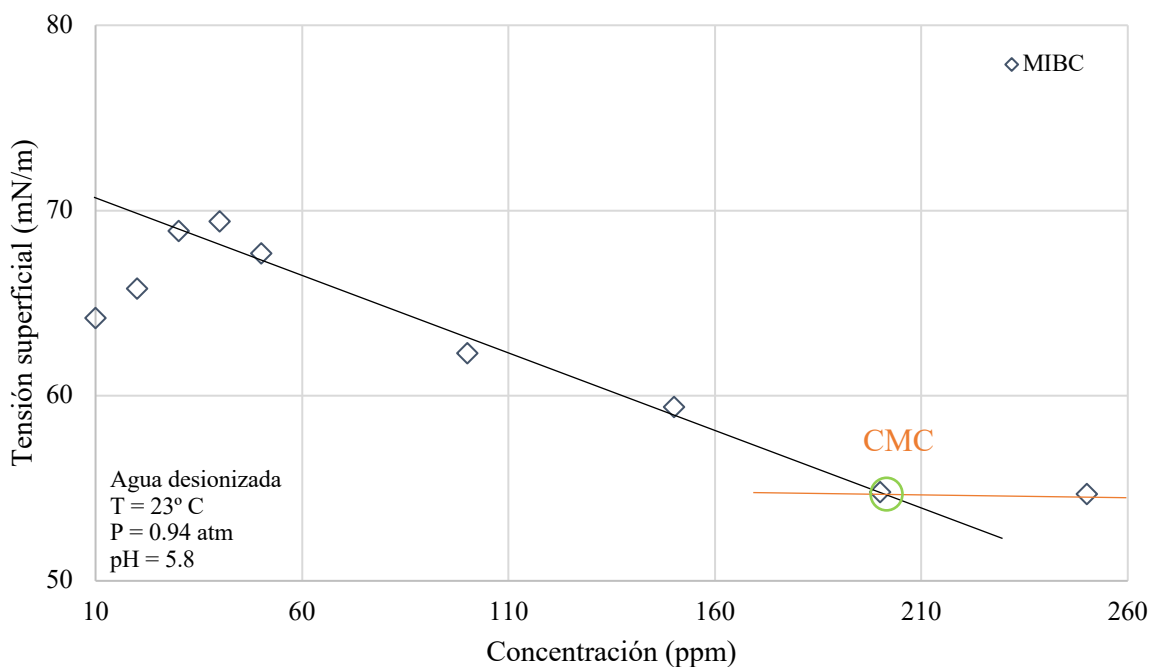


Figura 4.3 Concentración micelar crítica del Metil Isobutil Carbinol.

Este comportamiento ha sido reportado por autores como Thu N. Le y col. [67] donde se observa el fenómeno de incremento en la tensión superficial del MIBC hasta alcanzar su valor mínimo situado entre los 53-58 mN/m. El objetivo de este estudio fue verificar la naturaleza positiva de la adhesión de las especies orgánicas sobre la superficie de las burbujas y su cambio a medida que las micelas saturan la superficie y modifican la naturaleza del medio. La sinergia positiva puede explicarse por la existencia de dos acomodos moleculares, el de los alcoholes y el de la naturaleza ramificada con posición relativa del grupo hidrofílico a lo largo de la cadena de carbono. Nuevos conocimientos sobre la adsorción de mezclas de tensoactivos ramificados podrían conducir a mejores mezclas

para procesos industriales como la flotación de minerales, en los que los tensoactivos ramificados han demostrado ser superiores.

Otros autores como H. Park y col. [68] estudiaron el porcentaje de mezclado del MIBC en función de la calidad del agua, así como su potencial de adhesión hasta las 60 ppm, el estudio especifica que el MIBC de acuerdo a su naturaleza tensoactiva es utilizado para especies no polares únicamente en concentraciones bajas ya que perder su particularidad en concentraciones superiores. Es evidente en dicho estudio que la naturaleza y calidad del agua interfieren solo en los tiempos de mezclado sin modificar la capacidad del surfactante en función de su concentración.

Ahora bien el Dipropilenglicol Metil Éter (DPME) es una especie sumamente tóxica [69] utilizada para la flotación de especies minerales naturalmente hidrófobas. Como lo explica N. Ball y col. [70] pertenece a un grupo funcional poco estudiado en materia de toxicidad con aplicaciones dañinas para el entorno y quienes lo utilizan. Su funcionamiento como especie espumante se puede observar en la **Figura 4.4**.

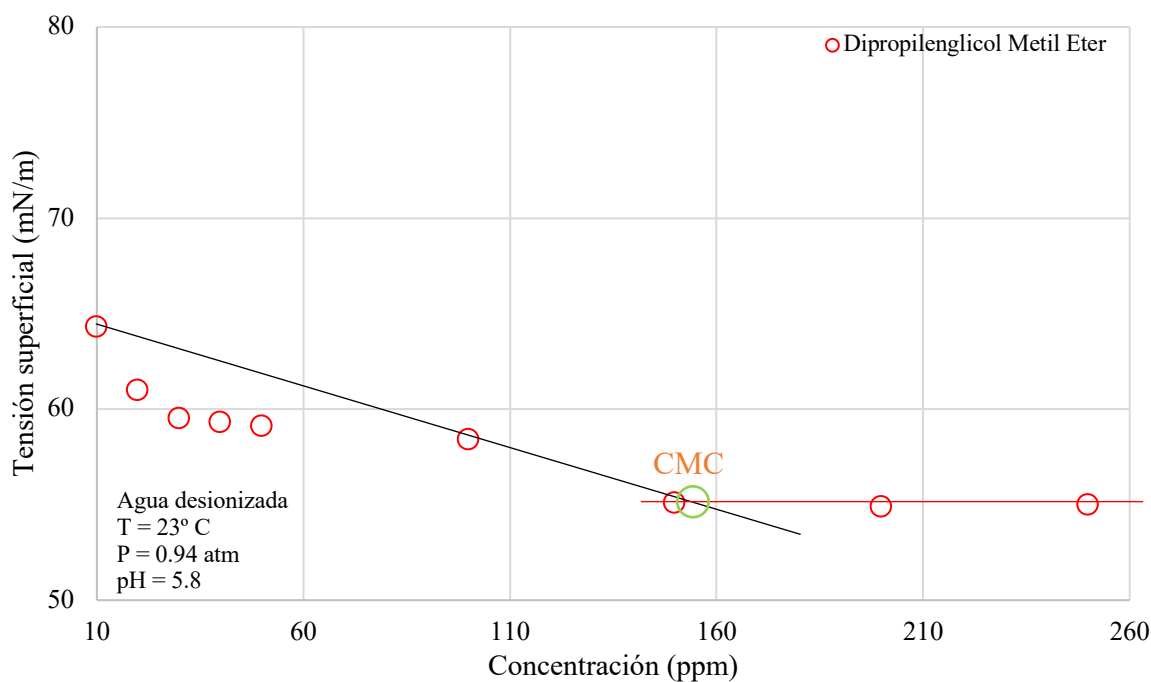


Figura 4.4 Concentración micelar crítica del Dipropilenglicol Metil éter.

El DPME es una especie poco reportada como especie espumante, S. Padasala y col. [71] estudian su influencia en otras propiedades como la viscosidad relativa, mientras la tensión superficial alcanza valores mínimos de 45 mN/m en combinación con otras especies base alcohol. Al ser un

espumante poco reportado en la literatura, no se cuenta con una curva de comparación para el punto de CMC, no obstante, su comportamiento en función de la tensión superficial tiene una marcada homogeneidad a partir de las 150 ppm lo que permite concluir este como el punto de CMC establecido para el DPME en agua desionizada.

Al utilizar el aceite lubricante SAE 25W-50 como la segunda fase líquida en el sistema, se cuantificarán sus propiedades superficiales y mantendrán como una constante superficial permanente. Se establece que su tensión superficial a condiciones estándar del aceite lubricante SAE grado 25W-50 es de  $31.5 \pm 0.007$  mN/m en promedio.

#### ***4.1.2 Diámetro de burbuja.***

La medición del diámetro de burbuja por análisis de imagen permite cuantificar de manera directa, la influencia del medio acuoso en el balance energético de la formación de superficie de la fase gaseosa inmersa. Un análisis de la **Figura 4.5** muestra el perfil de gota que se puede obtener con la técnica propuesta para analizar el diámetro de burbuja dentro de la sección plana de la columna de flotación. Como lo explica Riquelme y col. [72] la parametrización de distribución en el tamaño de burbuja y su crecimiento es adecuado para estudiar tanto la recuperación como capacidad de arrastre.

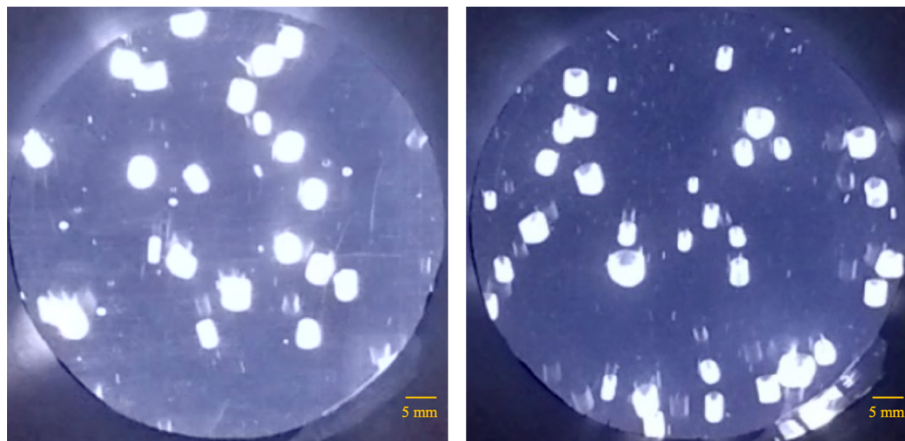


Figura 4.5 Burbujas en medio acuoso dentro de la sección plana de columna de flotación.

Técnicas similares han sido propuestas, por ejemplo T. Richter y col. [73] generan una burbuja en un medio controlado mediante la aguja de una jeringa, para analizar tanto el diámetro de formación

de las burbujas como la velocidad del ascenso usando el ultrasonido para obtener imágenes de las burbujas, al ser una técnica de baja velocidad, se obtienen perfiles de gota alargados.

Ahora bien, la distribución de tamaños y homogenización de estos pueden ser apreciados dentro del estudio, en donde se vuelve evidente la influencia en la concentración de especies espumantes. Cada espumante es reflejo de su actividad dentro del medio acuoso, así como de la naturaleza de su composición, el terpinol por ejemplo refleja un comportamiento un tanto lineal hasta alcanzar su CMC, y el diámetro de las burbujas comienza a estabilizarse a medida que este es alcanzado. La **Figura 4.6** muestra la distribución de tamaños de burbuja dentro de la sección plana de la columna de flotación con agua potable.

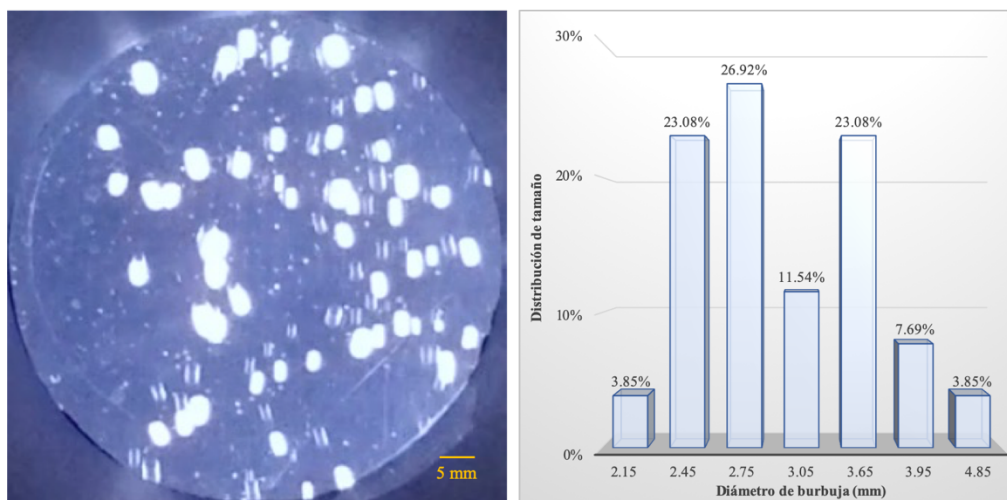


Figura 4.6 Distribución de tamaños de burbuja dentro de columna de flotación sistema aire-agua.

De acuerdo a la naturaleza tensoactivadora de las especies espumantes base alcohol, se obtiene una disminución en la tensión superficial del medio acuoso, lo que a su vez disminuye la energía necesaria para la formación de área que requiere la fase gaseosa que genera las burbujas y por lo tanto se generan burbujas más pequeñas y en mayor cantidad según lo explica Hang Xiao y col. [74]. Tanto la forma como la velocidad en la que ascienden las burbujas son parámetros muy importantes que reflejan la efectividad en el control del proceso

El terpinol por ejemplo y como se puede apreciar en la **Figura 4.7** tiene una influencia gradual, en función de su concentración alcanzando un equilibrio en cuanto a la distribución de tamaño, el tamaño mínimo de las burbujas es alcanzado desde su adición en proporciones muy bajas, lo que se puede apreciar de manera cuantitativa en la **Figura 4.8**.

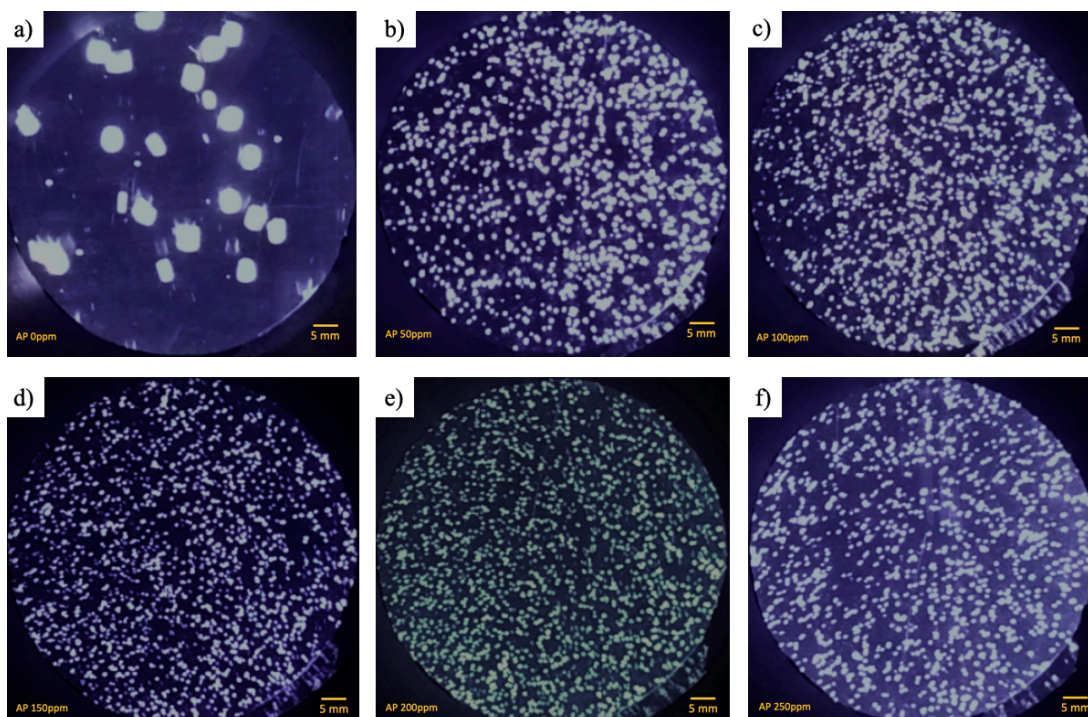


Figura 4.7 Burbujas en medio acuoso modificado con surfactante Terpinol a diferentes concentraciones; a) Agua potable, b) 50ppm, c) 100ppm, d) 150ppm, e) 200ppm y f) 250ppm.

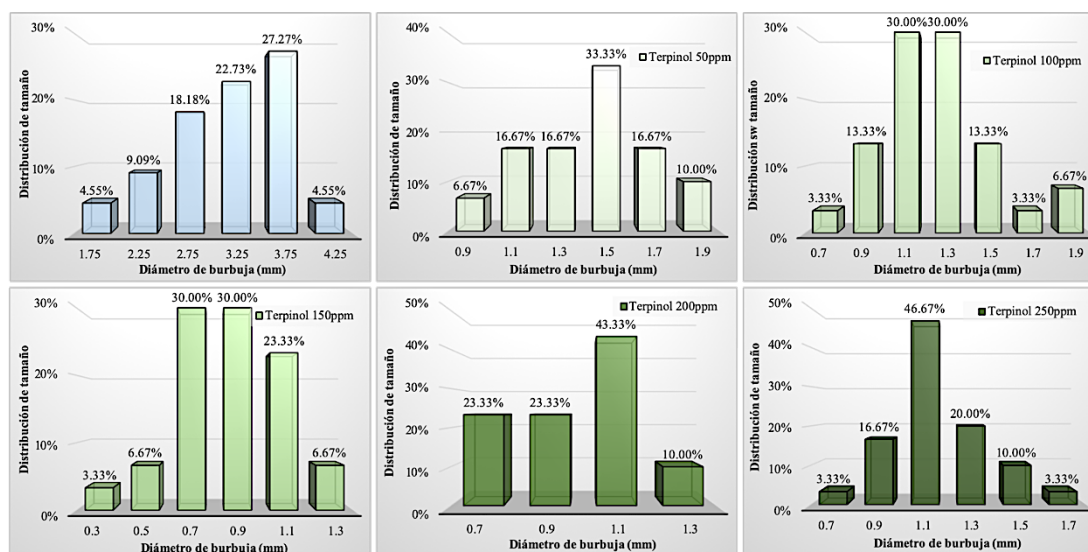


Figura 4.8 Distribución de tamaños de burbujas de aire en medio acuoso modificado con Terpinol.

Se tenía el precedente de la disminución del diámetro de burbujas presentado por M. Falatsu [75], el agregado de especies surfactantes tendría el objetivo de homogeneizar el diámetro de burbuja y estabilizar sus condiciones fluido dinámicas de la burbuja para mejorar la recuperación del proceso de flotación en base a la idoneidad del proceso. La **Figura 4.9** muestra la dispersión en los diámetros de burbuja a medida que se incrementa la concentración de terpinol en el medio acuoso.

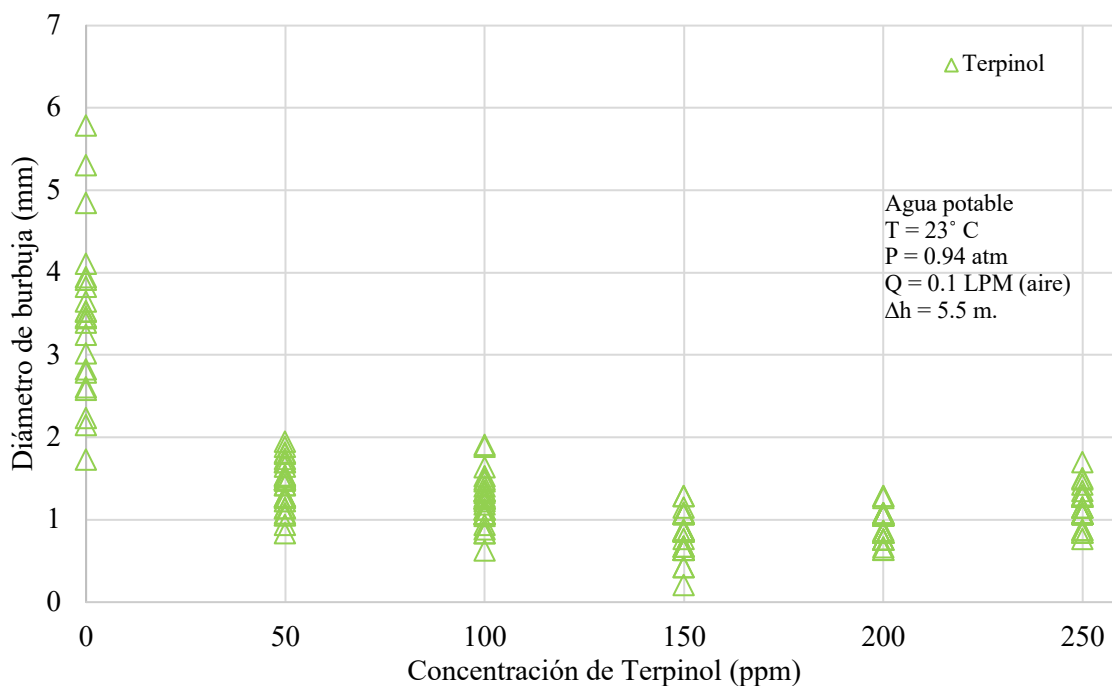


Figura 4.9 Dispersión de tamaños de burbuja en terpinol de acuerdo con su concentración.

El porcentaje de burbujas de 1.1 mm de diámetro incrementa a medida que la concentración de terpinol aumenta, esto se debe a la influencia en la tensión superficial y la redistribución de energías superficiales que tienen lugar sobre las burbujas, la estabilidad se da tanto en el diámetro como en la distribución, lo que presenta un auge a partir del punto de CMC donde ya no se presentan burbujas mayores a 1.9 mm y se incrementa notablemente el porcentaje de burbujas homogéneas, como principio en el estudio de las propiedades superficiales de la interfaz en el sistema de flotación.

En otras especies como el MIBC, el diámetro mínimo predominante de burbuja no iguala al del terpinol, analizando la **Figura 4.10** se puede observar la influencia directa del espumante y la distribución de tamaños a medida que su concentración aumenta (**Figura 4.11**).

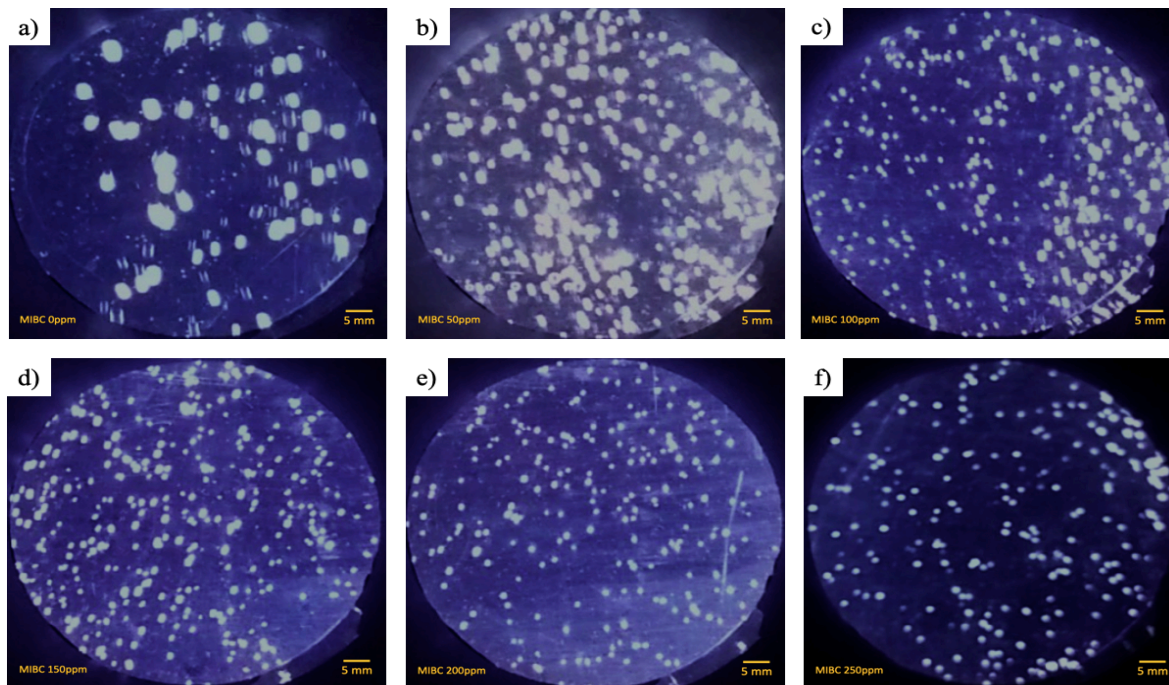


Figura 4.10 Burbujas en medio acuoso modificado con surfactante MIBC a diferentes concentraciones; a) Agua potable, b) 50ppm, c) 100ppm, d) 150ppm, e) 200ppm y f) 250ppm.

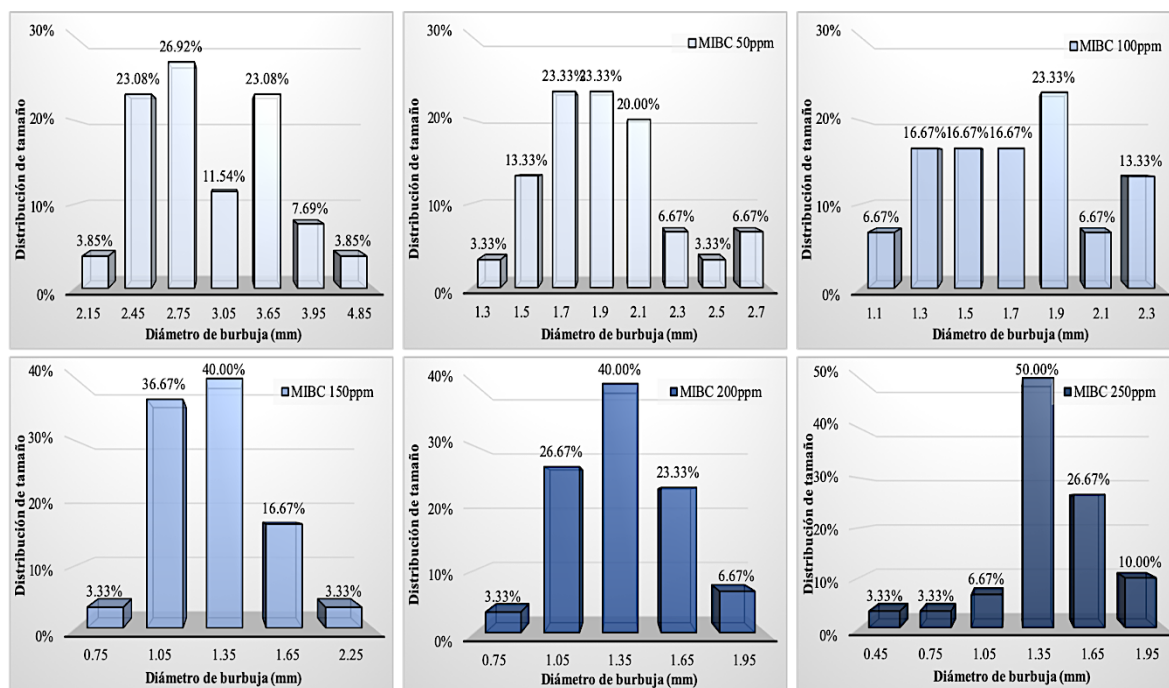


Figura 4.11 Distribución de tamaños de burbujas de aire en medio acuoso modificado con MIBC.

Estudios previos como los realizados por R. Pérez y col. [76] sitúan el diámetro mínimo alcanzado por las burbujas con el MIBC entre los 0.9 y los 1.2 mm a concentraciones que van desde los 0.1-0.2 mmol/L, a medida que la concentración de espumante aumenta se puede observar que el diámetro predominante de las burbujas es de 1.35 mm y alcanza hasta un 50% en el índice de distribución de tamaños. La **Figura 4.12** muestra el efecto de la concentración de espumante MIBC en la distribución de tamaños de burbuja dentro de la columna de flotación.

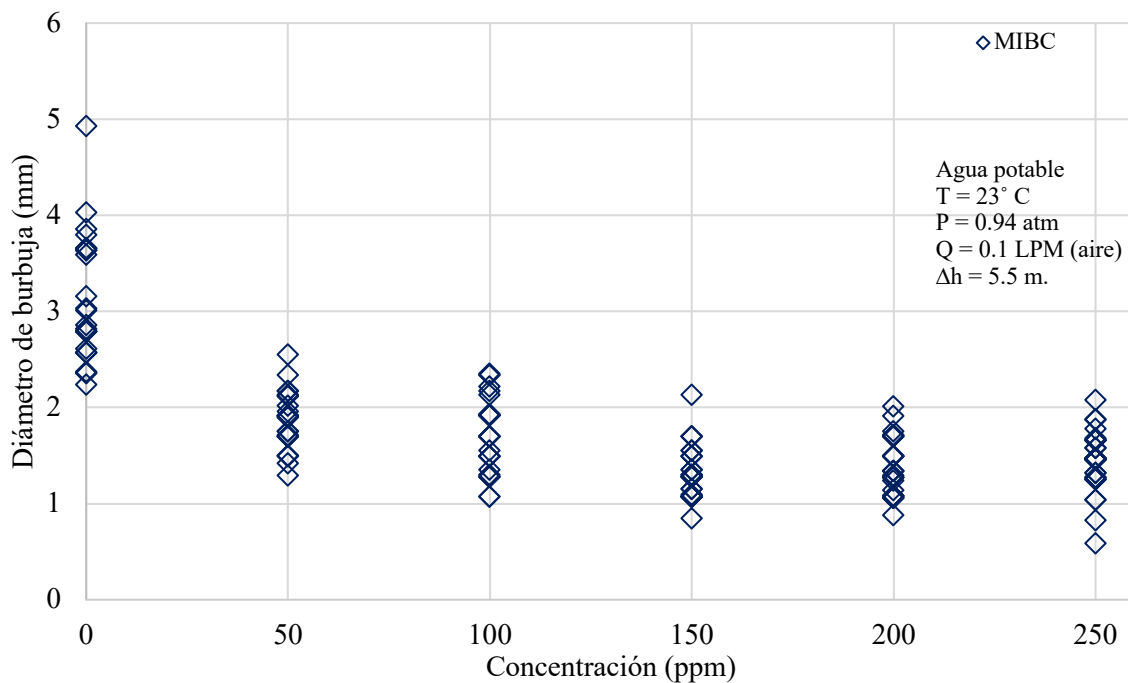


Figura 4.12 Dispersión de los tamaños de burbuja en MIBC de acuerdo con su concentración.

Una especie interesante y diferente de acuerdo con su naturaleza es el Dipropilenglicol Metil Éter es una especie que reporta su comportamiento en la **Figura 4.13** donde se esperaba una reacción mas inmediata al momento de ser agregado al medio acuoso y una influencia más estable a medida que fue aumentando su concentración, la distribución de tamaños se puede apreciar en la **Figura 4.14** lo que hace evidente que es una especie utilizada a bajas concentraciones y alcanza la estabilidad de tamaños en un porcentaje más bajo que sus predecesores en este estudio.

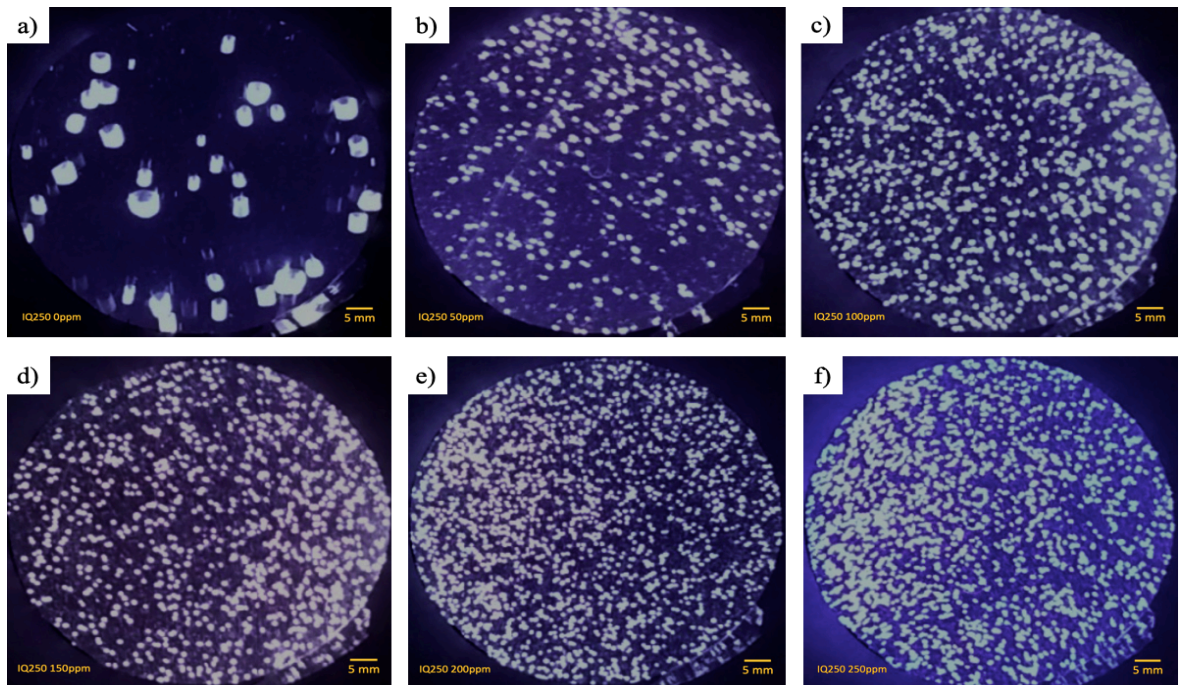


Figura 4.13 Burbujas en medio acuoso modificado con surfactante Dipropilenglicol Metil Éter a diferentes concentraciones a) Agua potable, b) 50ppm, c) 100ppm, d) 150ppm, e) 200ppm y f) 250ppm.

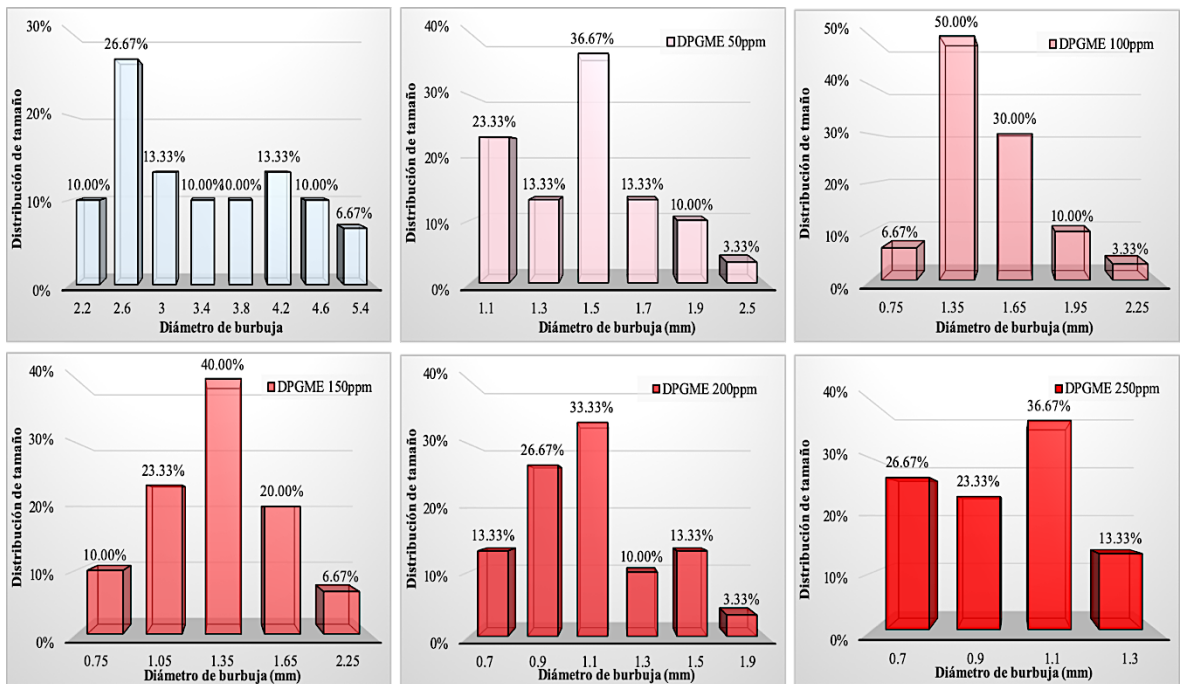


Figura 4.14 Distribución de tamaño de burbuja en medio acuoso modificado con DPGME.

El DPGME es una especie de surfactante con miscibilidad completa en agua, con una influencia radical en el diámetro de burbuja a bajas concentraciones, lo que no es de extrañar ya que presenta de igual manera su punto de CMC en esto rangos, prácticamente la injerencia de su concentración en esta propiedad como se puede observar en la **Figura 4.15** alcanza su máxima influencia a las 100 ppm.

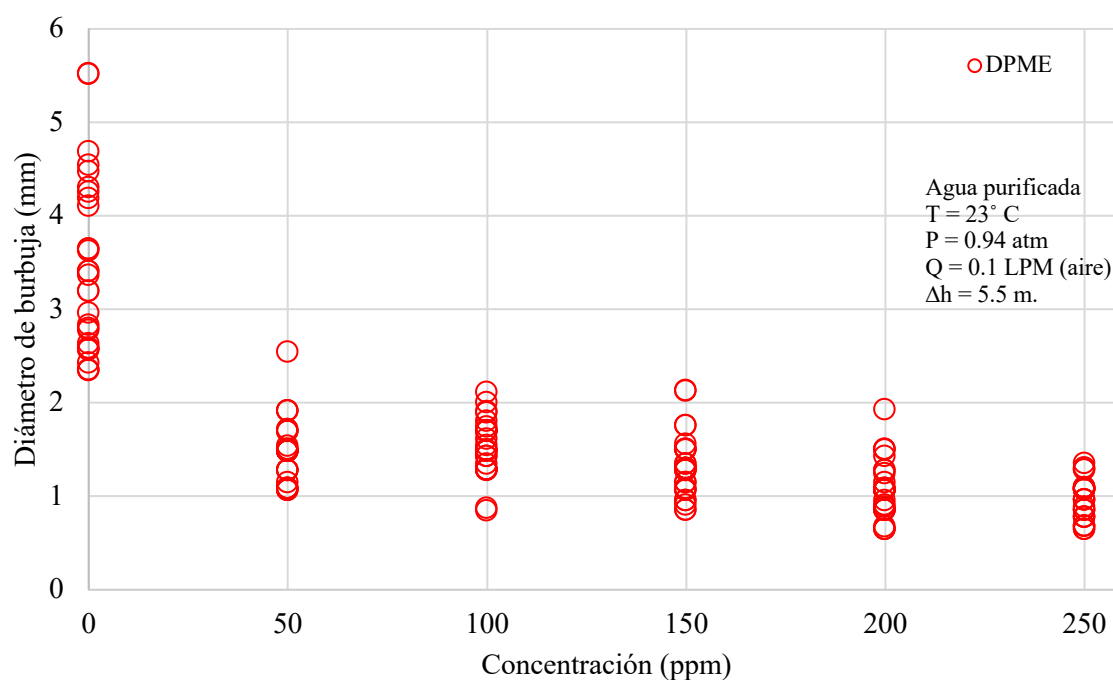


Figura 4.15 Distribución de tamaño de burbujas en medio acuoso modificado con DPME.

Si bien las familias glicol y éter cuentan con una amplia gama de análisis realizados existen características particulares entre ellas, por ejemplo D. Szyszka [77] sitúa un rango de diámetros de burbuja que oscilan entre los 1 y 2.5 mm para especies de un grupo funcional similar de surfactantes y aunque particularmente el Dipropilenglicol Metil Éter se considera una especie poco reportada comparte características con estudios previos de surfactantes pertenecientes a grupos funcionales similares.

Al mostrar el efecto de la concentración de las especies espumantes en la evidente disminución del tamaño de burbuja, se puede documentar a su vez que esto depende de la naturaleza del espumante, la temperatura, presión e incluso la calidad del agua que se utiliza como lo explica el mismo Falatsu [75].

Acorde al balance de fuerzas sobre la superficie de una burbuja, no solo la tensión superficial tiene injerencia en el diámetro final, la forma o incluso la velocidad de ascenso de estas, también las fuerzas cuasi-estacionarias de arrastre, las fuerzas boyantes de flotación entre otras, por lo que cada propiedad debe analizarse a la par, para poder tener una relación confiable en el análisis de la interfaz.

#### ***4.1.3 Velocidad de ascenso de las burbujas.***

La velocidad de ascenso tiene un propósito esencial en la flotación de especies minerales, ya que va relacionada directamente con el diámetro de burbuja, la viscosidad del medio e incluso indirectamente con la probabilidad de colisión y el régimen bajo el cual se puede predecir la forma de las burbujas. [42]

Distintas teorías abarcan el movimiento ascendente de las burbujas dentro de un sistema compuesto por las fases líquida y gaseosa para tratar de entender los fenómenos que tienen lugar en el desplazamiento de una, inmersa en otra. Debido a su importancia práctica, la interfaz líquido-gas ha sido la más reportada en muchos ámbitos y desde diferentes perspectivas, desde las gotas en aire, o burbujas de aire en agua este sistema recibe más atención que cualquier otro.

La importancia de la velocidad terminal, o velocidad de ascenso radica en la inclusión de las burbujas en el régimen denominado elipsoidal, que ha sido propuesto desde la década de los 70's por autores como R. Clift y col. [42], [43] en función de la máxima velocidad que pueden alcanzar las burbujas y su diámetro se puede determinar la morfología de las burbujas en movimiento. Lo en esta investigación se relaciona a la tensión superficial del sistema y por consiguiente entender si la especie espumante mantiene a la burbuja en el régimen elipsoidal o en el esférico, así como la proximidad a la región de agua limpia o del agua contaminada dentro del diagrama ilustrado en la **Figura 4.16** por la influencia de la concentración de espumantes.

La velocidad de ascenso de las burbujas fue medida utilizando la sección rectangular de la columna de flotación, grabando video de alta velocidad y trazando su trayectoria con el software Tracker® para determinar su velocidad.

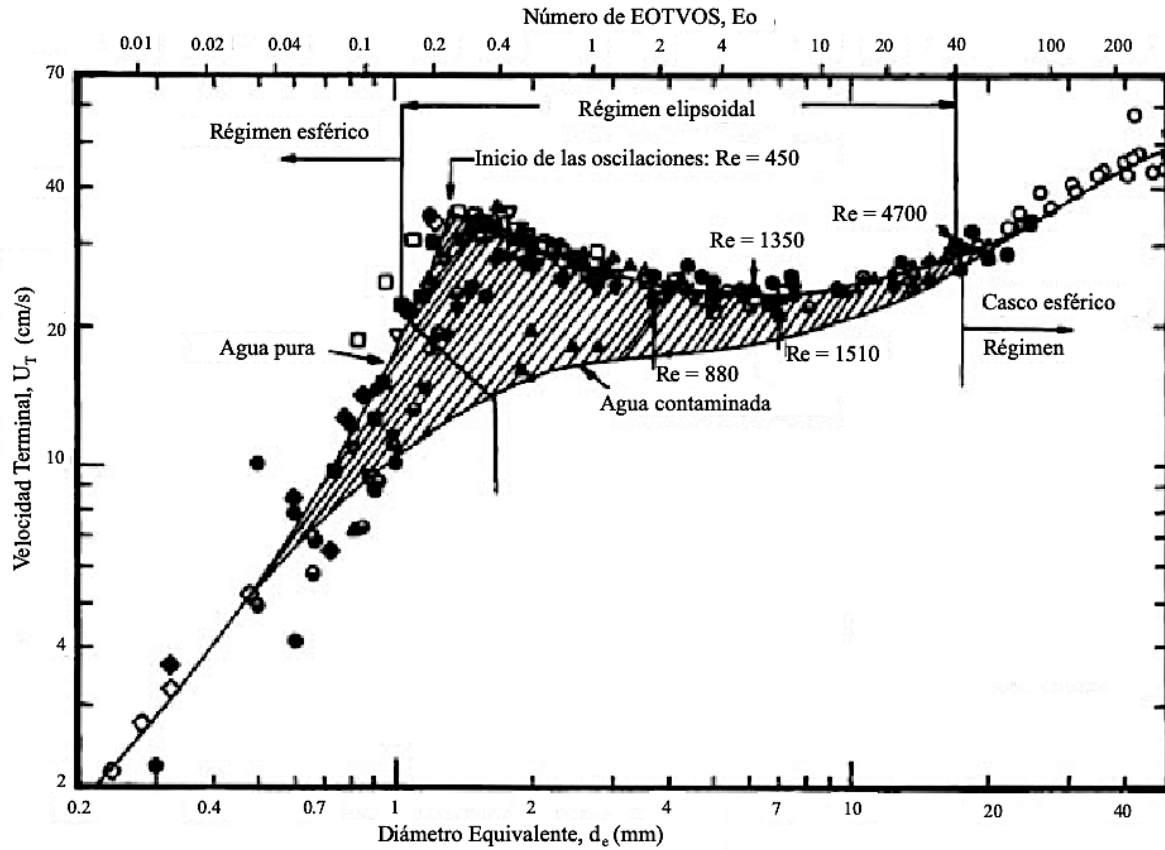


Figura 4.16 Velocidad terminal de las burbujas en agua a 20°C [42].

Como la propia clasificación de los agentes tenso activadores o surfactantes lo indica, y por lo que son muy utilizados en la industria de la flotación son sus tres principales funciones dentro del sistema: auxiliar a la formación y preservación de burbujas pequeñas; reducir la velocidad de ascenso; y estabilizar la espuma de flotación.[78]

Analizar un perfil de velocidad de ascenso en flotación permite considerar el factor de concentración en la velocidad mínima alcanzable para una especie surfactante, para un diámetro de burbuja estándar u lo más cercano a homogéneo y estable que se pueda considerar y por lo tanto saber a que concentración la especie surfactante tiene su mayor impacto dentro del sistema de flotación. Por ejemplo Y. Tan y col. [79] estudiaron la variación consistente que llegan a tener surfactantes del grupo funcional glicol de acuerdo con su concentración de especies surfactantes en un sistema líquido-gas para determinar la concentración de velocidad mínima (CMV por sus siglas en ingles) y la influencia que llegan a tener debido a la naturaleza de sus enlaces basados en

el efecto de la actividad superficial, empaque molecular, puentes de hidrogeno así como gradientes de tensión superficial o viscosidad.

Al analizar la **Figura 4.17** se observa que los perfiles de velocidad medidos dentro de la sección plana de la columna de flotación para las tres especies surfactantes dentro de las concentraciones estudiadas.

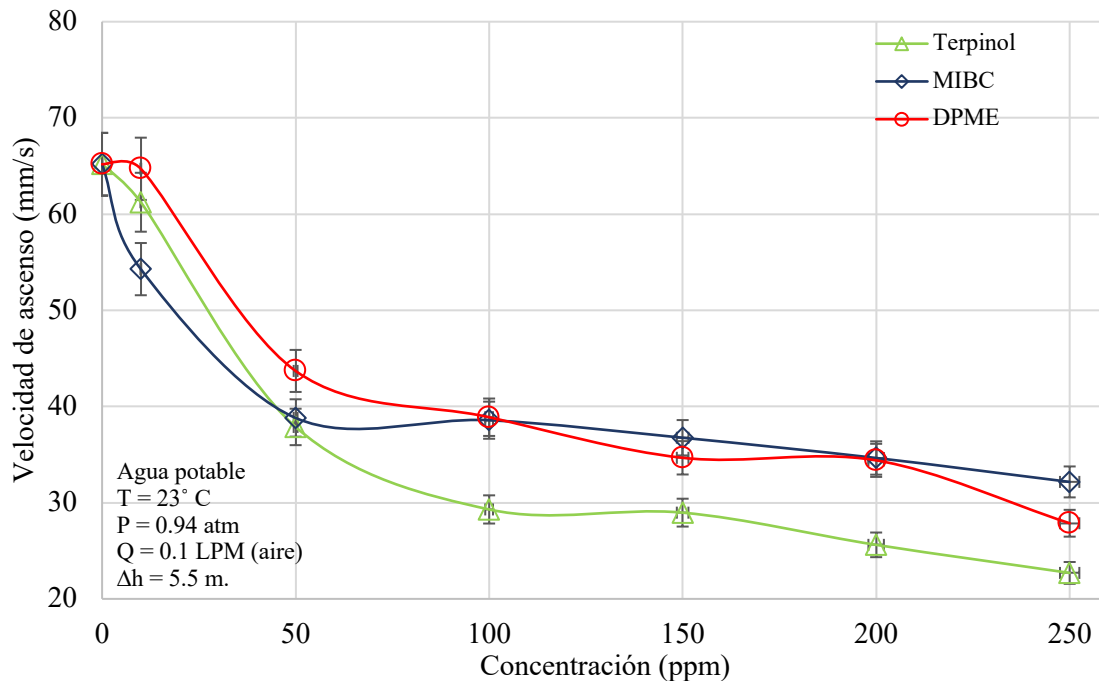


Figura 4.17 Velocidad de ascenso en función de la concentración de especies surfactantes.

Como lo describen Azgomi y col. [80] existe una relación no solo de diámetro y velocidad si no también de la fracción de gas retenido dentro del proceso que entre otras funciones estabiliza la consideración de todos los aspectos antes mencionados. De ahí la importancia de tener el control y fundamentos que establezcan un sólido conocimiento de la interfaz líquido-gas para ratificar la importancia del medio acuoso en el sistema que deba ser estudiado.

Si bien cada superficie tiene su relevancia dentro del sistema de flotación, las variables operativas juegan sin lugar a duda el parámetro fundamental en la recuperación. Diversos estudios ratifican la importancia de la velocidad de ascenso de las burbujas y buscan su relación con diferentes fenómenos superficiales que den una explicación más concreta de todo lo que tiene lugar sobre la superficie al momento de ascender y lo que puede llegar a pasar al entrar en contacto con cualquier otra superficie inmersa en el medio.

Por ejemplo K. Zhang y col.[81] utilizan un modelo matemático para predecir la velocidad de las burbujas de CO<sub>2</sub> en petróleo ligero, donde la relación de velocidad y diámetro tiene una ventana de oportunidad en modelos predictivos para este sistema en concordancia con los datos medidos de manera experimental. En este caso la presión de miscibilidad y la velocidad de ascenso son los parámetros de estudio que dejan en claro lo necesario para correlacionarlos con diferentes sistemas líquido-gas, diferentes medios, densidades, viscosidades he incluso como en este estudio a la pureza de la fase gaseosa.

P. Kowalczyk y col. [82] determinaron la concentración de velocidad mínima de burbuja (CMV) de especies como el dipropilenglicol metil éter a 148.2 (g/mol), del MIBC a 102.17 (g/mol) y del  $\alpha$ -terpinol a 154.25 (g/mol), respectivamente. Este estudio reporta la concentraciones a las cuales las principales especies surfactantes alcanzan la velocidad mínima de ascenso, sin reportar a detalle su relación directa con otros parámetros como la concentración crítica de coalescencia o la concentración media de máxima espuma, pero hacen saber que existe una relación estrecha entre todas estas propiedades y la razón de estudio de velocidades de ascenso además de que pueden ser obtenidas indirectamente teniendo en cuenta la velocidad de ascenso dependiente a los diámetros de burbuja y los promedios de altura de las espumas.

Ahora bien y entendiendo la relación existente entre el diámetro de burbuja y la velocidad mínima de ascenso que puede alcanzar, se tienen que visualizar ambas para darse cuenta como es que la concentración de especies surfactantes afecta el comportamiento interno de la superficie gaseosa. En la **Figura 4.18** se puede observar una relación práctica de la velocidad de ascenso de las burbujas en función de su diámetro a medida que va aumentando la concentración de especies surfactantes.

El análisis fundamental de la velocidad de ascenso en función del diámetro de burbuja indica que se parte de un régimen elipsoidal en la zona de agua pura para el diagrama de la **Figura 3.6**, hasta llegar al régimen esférico de la zona de mezcla entre agua pura y contaminada donde se analizan las especies surfactantes. Dicho esto, el régimen de movimiento por el cual se determina la velocidad de ascenso se ve reflejado en la **Tabla 4.1** en cumplimiento con lo estudiado hasta el día en hoy en materia de comportamiento de burbujas dentro de medio acuoso.

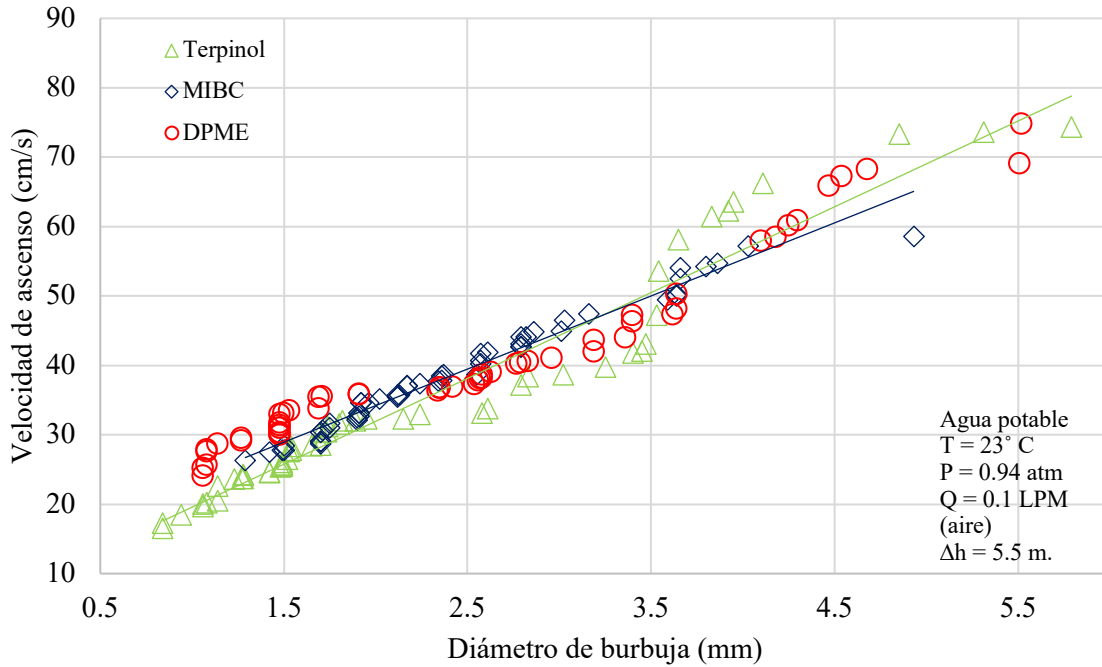


Figura 4.18 Diagrama de velocidad de ascenso de burbujas en función de su diámetro.

Tabla 4.1 Movimiento ascendente de burbujas de aire en agua a 28.5° C.[42]

<b>Diámetro de burbuja (mm)</b>	<b>Re</b>	<b>Plano de movimiento</b>
<1.3	< 565	Rectilíneo
1.3 a 2.0	565 a 880	Helicoidal
2.0 a 3.6	880 a 1350	Plano (zigzag) luego helicoidal
3.6 a 4.2	1350 a 1510	Plano (zigzag)
4.2 a 17	1510 a 4700	Rectilíneo con balanceo.

#### 4.2 Interfaz líquido-líquido.

Al analizar la interfaz líquido-líquido (agua-orgánico) se tiene una ventana de oportunidad para estudiar la influencia de las especies surfactantes disueltas en el medio acuoso sobre la superficie del aceite (particularmente el aceite lubricante SAE 25W-50), así como establecer las condiciones bajo las cuales se pueda obtener un balance energético superficial útil para cualquier propósito propuesto en futuras investigaciones.

#### ***4.2.1 Análisis de la tensión interfacial.***

El fundamento de esta investigación radica en el principio de que se puede obtener una proporción energética de la tensión interfacial entre especies donde es imposible medirlo directamente, (sólidos y líquidos miscibles, por ejemplo) mediante la descomposición del ángulo de contacto, por lo que teóricamente se podría complementar el ángulo de contacto de manera inversa, es decir, obtener el ángulo de contacto midiendo las tensiones superficiales e interfaciales.

Algunas especies surfactantes tienen la capacidad de romper la emulsión formada por el aceite-agua para dispersar el aceite y mantenerlo en condiciones apropiadas para su análisis interfacial [46]. La determinación de la tensión interfacial de las superficies líquido-líquido entre soluciones acuosas y aceites se vuelve útil para entender la estabilidad de las emulsiones formadas. La emulsificación de una fase dispersa sin continuidad da paso a un incremento en el área total de contacto entre dos fases. Este incremento en la superficie de contacto a su vez incrementa la energía interna total del sistema y promueve una situación de inestabilidad inherente que intenta rectificar la propia superficie para la coalescencia de ambas fases en contacto.

Cualquier alteración en la tensión de cualquier interfaz modifica las condiciones de estabilidad (termodinámica) de la emulsión. A su vez si la tensión interfacial puede alcanzar valores tan bajos que la entropía de mezclado excede la entalpia de la energía superficial de contacto, es entonces cuando la emulsión se vuelve estable. Un análisis completo de la estructura y estabilidad de la emulsión agua-aceite requiere la medición de la tensión interfacial en el sistema líquido-líquido [83].

La **Figura 4.19** muestra el comportamiento de la tensión interfacial entre dos superficies líquidas (aceite-agua) a medida que el medio acuoso es modificado por agentes surfactantes. Como lo define D. Gernon y col. [83] La tensión interfacial líquido-líquido que se obtiene entre un líquido orgánico y una solución acuosa puede ser inversamente proporcional a la inherente estabilidad termodinámica de la emulsión del líquido orgánico (fase dispersa) en la solución acuosa (fase continua), lo que podría ser una pauta para la descripción del comportamiento de nuestras especies surfactantes y su influencia en el estudio de la interfaz líquido-líquido.

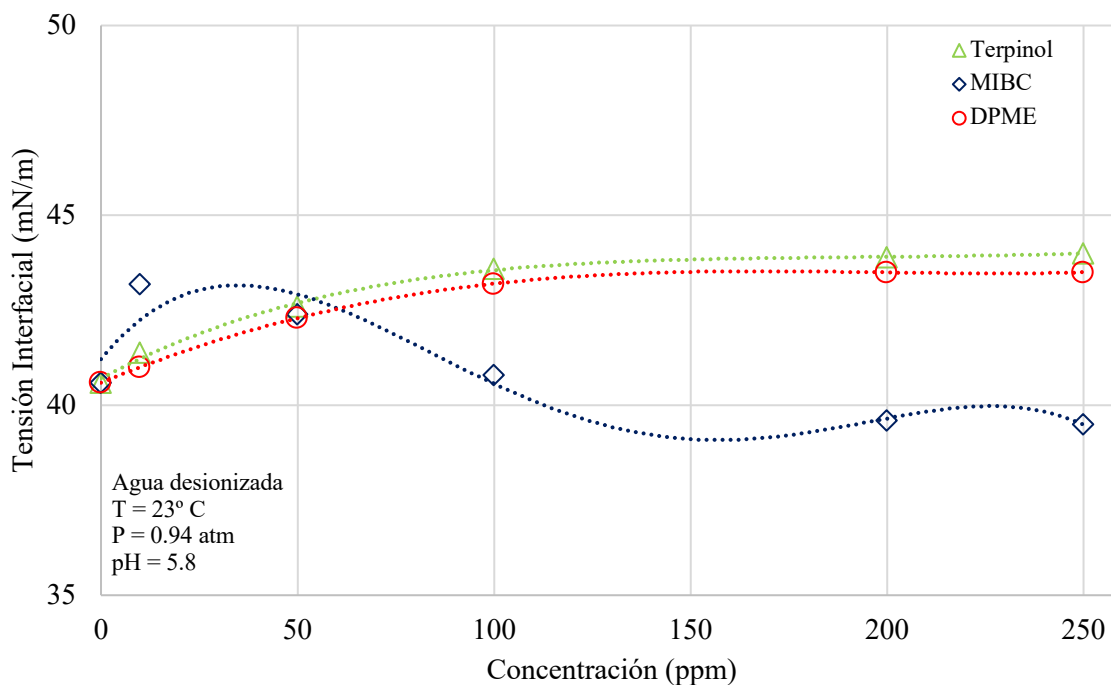


Figura 4.19 Tensión interfacial entre aceite lubricante SAE 25W50 en medio acuoso.

Es evidenciada una muy buena correlación entre las bajas tensiones interfaciales en la estabilidad de las emulsiones formadas por el aceite en agua. Generalmente la tensión interfacial entre dos fases líquidas es mayor la miscibilidad de una en otra se vuelve menor. Por ejemplo, la tensión interfacial entre el agua y el alcohol amílico parcialmente miscible es mucho menor (aproximadamente 4 dyn/cm) que la tensión interfacial medida entre el agua y el hexano que es virtualmente inmisible (aproximadamente 50 dyn/cm) [84].

El origen de la tensión interfacial es la atracción de las moléculas que no tienen una fase por sí mismas, es decir, las moléculas de la superficie en comparación con las moléculas internas que comparten una fase y un balance energético, por lo que la tensión interfacial suele manifestarse de muchas maneras, incluyendo por supuesto la miscibilidad. Es entonces cuando las mediciones de tensión interfacial líquido-líquido pueden ser utilizadas en un rango cuantitativo en términos de atracción y repulsión entre ambas superficies.

Una tensión interfacial que disminuye implica que el área de la superficie de contacto entre dos fases puede espontáneamente incrementar hasta el infinito, como resultado de la disolución de

ambas. Lo que podría implicar que no se pudiera medir debido a que la superficie se mezclaría continuamente.

Yue Wang y col.[45] infiere en el efecto que tienen los cationes en la tensión interfacial de las especies acuosas con los aceites, los resultados muestran que ciertas especies de cationes o electrolitos pueden reducir esta propiedad cambiando la fuerza iónica de la solución acuosa, compactando la doble capa eléctrica del grupo hidrofílico del surfactante e incrementando la concentración de adsorción de la sustancia activa en la interface, lo que podría dar una explicación al comportamiento de la tensión interfacial del MIBC.

Las especies Terpinol y DPME tienen un comportamiento similar entre ellos y contrario a lo que se presenta con el MIBC donde se puede observar un aumento en las tensiones interfaciales en el mismo orden, pero con diferente magnitud, lo que podría deberse a la no reacción de la fase dispersa en el medio acuoso con la superficie del aceite. La adición de electrolitos puede mejorar la habilidad hidrofóbica del surfactante, así como un incremento en la temperatura puede aumentar su solubilidad. La estructura de los surfactantes es distinta en el MIBC, por lo que los cambios en la tensión interfacial tienen diferentes tendencias.

La recuperación de aceites mejorados químicamente continúa ganando interés en el desarrollo de nuevas y mejoradas especies surfactantes y sus significantes propiedades interfaciales para operar con las fuerzas capilares en favor del acceso a la interfaz aceite de manera más sencilla. La tensión interfacial y el ángulo de contacto son parámetros importantes para identificar la influencia de las especies surfactantes en la recuperación de aceites por procesos como la flotación.

Producir ultra bajas tensiones superficiales es un fenómeno crítico en la recuperación de aceites contenidos en las reservas naturales después de sus procesos de extracción y desecho naturales. Las alteraciones en la mojabilidad de especies sólidas rocosas por ejemplo es otro importante tema en los mecanismos de recuperación de especies contaminantes y se realiza mediante la adición de surfactantes. Por esto y muchos más motivos parámetros tan sensibles como la tensión interfacial y el ángulo de contacto para la alteración de la mojabilidad en los mecanismos de recuperación de aceites necesitan las especies surfactantes adecuadas para aplicaciones potenciales. La tensión interfacial entre aceite en crudo y la configuración química del medio juega un rol vital en los mecanismos de recuperación de aceite, especialmente por el intercambio de fuerzas capilares. [85]

#### **4.2.2 Diámetro de gota.**

Analizar el diámetro de formación de gotas inmersas en medio acuoso tiene como objetivo el estudiar la influencia de los fenómenos superficiales que promueven la formación de área en la interfaz dentro de la columna de flotación. Particularmente la presión externa que genera el medio acuoso y su relación a la fracción de gas que se inyecta para la formación de burbujas como se analizó previamente, ajustado a la influencia de la superficie del líquido y la formación de gotas dentro del medio acuoso.

Como lo explica Abdullah Al-Sharafi y col. [86] las superficies hidrofóbicas son favorables a diferentes situaciones o aplicaciones derivadas de la dinámica de las gotas involucradas con el comportamiento de las partículas y sus superficies. El mecanismo que gobierna el estado de mojabilidad hidrofóbica es relacionado a la energía libre de la interfaz y la textura característica de la superficie. La expansión del fluido sobre cualquier superficie depende de la tensión superficial del fluido, la tensión interfacial asociada con las superficies y la energía libre de la superficie del sólido.

Las mediciones in-situ del tamaño de las gotas y su distribución contenidas en medio acuoso son cruciales en los estudios de ascenso y precipitación como lo describe F. Burnet y col. [87], desde el proceso de mezclado, el intercambio químico y las propiedades superficiales relativas pueden ser estudiadas y validadas por técnicas similares. El tamaño de gota representa entre otras cosas el balance energético que existe en las fronteras de las interfaces involucradas, la influencia de la presión interna y externa, el intercambio químico que puede tener lugar en la frontera superficial, entre muchas otras características importantes de la física y química de superficies.

Como resultado del análisis interfacial de la sección anterior se puede apreciar una tendencia similar en el balance energético interfacial de las especies Terpinol y DPME, así como una diferencia notable con la especie MIBC, aunados a su naturaleza y a los grupos funcionales como se describe en la sección anterior. De este modo, se puede esperar que dicho balance en la formación de gotas de aceite dentro de la columna de flotación tenga una influencia directa en sus dimensiones en función de la concentración del espumante, lo que disminuye la tensión superficial del medio y modifica el balance energético interfacial.

Como se puede apreciar en la **Figura 4.20** la concentración de especie espumante Terpinol tiene una influencia importante en relación con el diámetro de gota que puede formar el aceite al ser depositado de manera directa en el proceso de flotación. Cabe mencionar que en los tres casos se

esperan resultados similares, en cuanto a los diámetros mínimos que pueden alcanzar sin energía externa añadida, es decir sin agitación, lo que deja como objetivo primordial de la experimentación el evidenciar la influencia de las tensiones superficiales e interfaciales en la formación de las gotas de aceite. Es evidente que tiene influencia directa en el medio recién es adicionado, y alcanzo los valores mínimos del diámetro de gota en el punto de CMC que se establece con antelación. Los valores alcanzan a disminuir el diámetro de las gotas formadas hasta en un 48.4% tomando en cuenta el diámetro mayor en agua potable y el diámetro menor alcanzado a máximas concentraciones de especies espumante que comienza a aparecer a las 150 ppm.

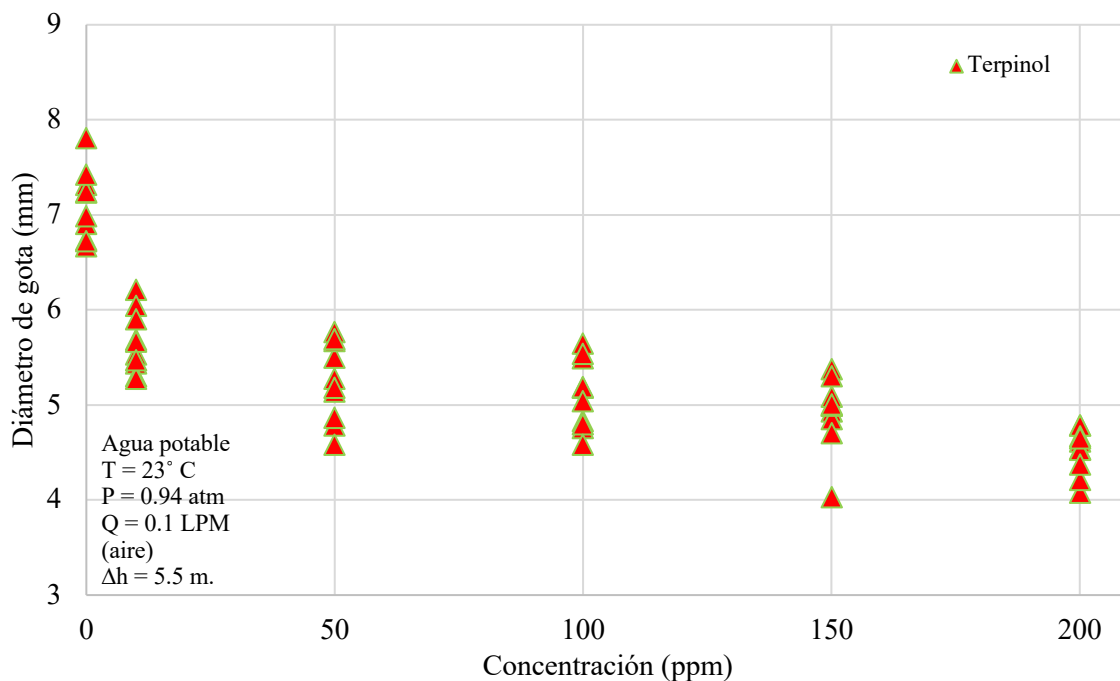


Figura 4.20 Dispersión del diámetro de gota formado por el aceite lubricante SAE 25W50 en medio acuoso modificado con terpinol.

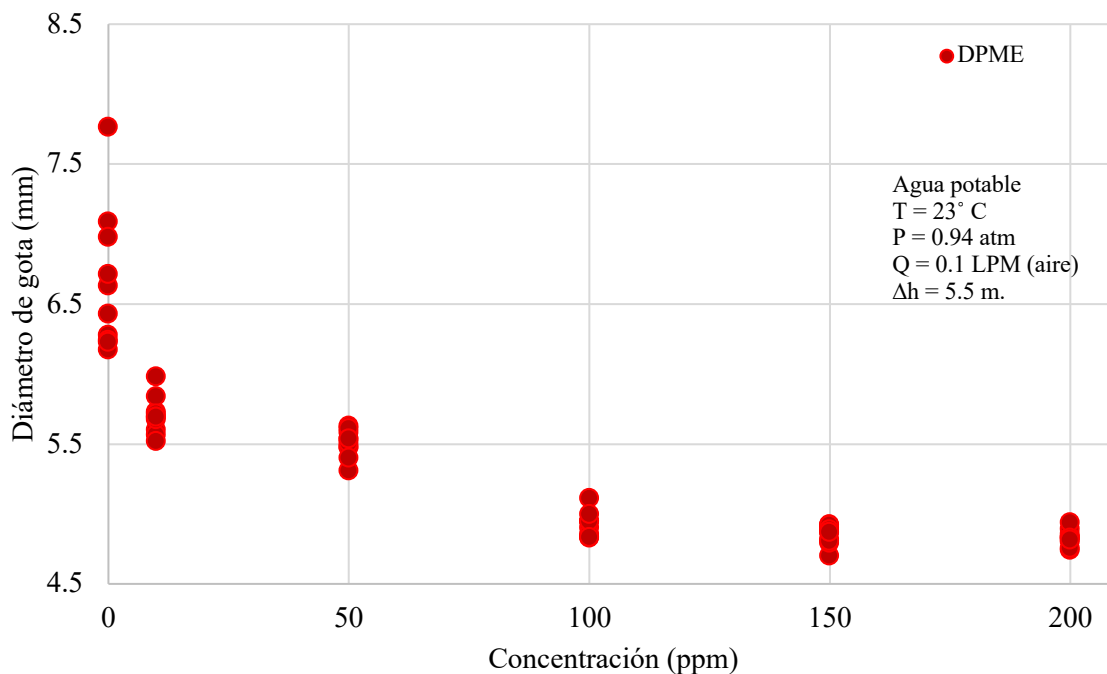


Figura 4.21 Dispersión del diámetro de gota formado por el aceite lubricante SAE25W50 en medio acuoso modificado con Dipropilenglicol Metil Éter.

El comportamiento del DPME por otro lado comienza a ser mas estable y mantener un rango menos disperso de diámetros de gotas como lo muestra la **Figura 4.21** y al igual que en el terpinol este alcanza su mayor influencia en el punto de CMC (150 ppm) pero comienza a alcanzar su máxima influencia desde las 100 ppm en concentración de espumante, se alcanza una reducción de hasta 39.45% en el diámetro de la gota formada por el aceite lubricante dentro del medio acuoso modificado con DPME.

La **Figura 4.22** muestra la influencia del MIBC en la formación de gotas de aceite, previamente se ha analizado que el espumante MIBC es el que alcanza su mayor influencia a concentraciones mayores que las otras dos especies espumantes utilizadas en esta investigación, así como la evidente diferencia que existe en el comportamiento de la energía interfacial.

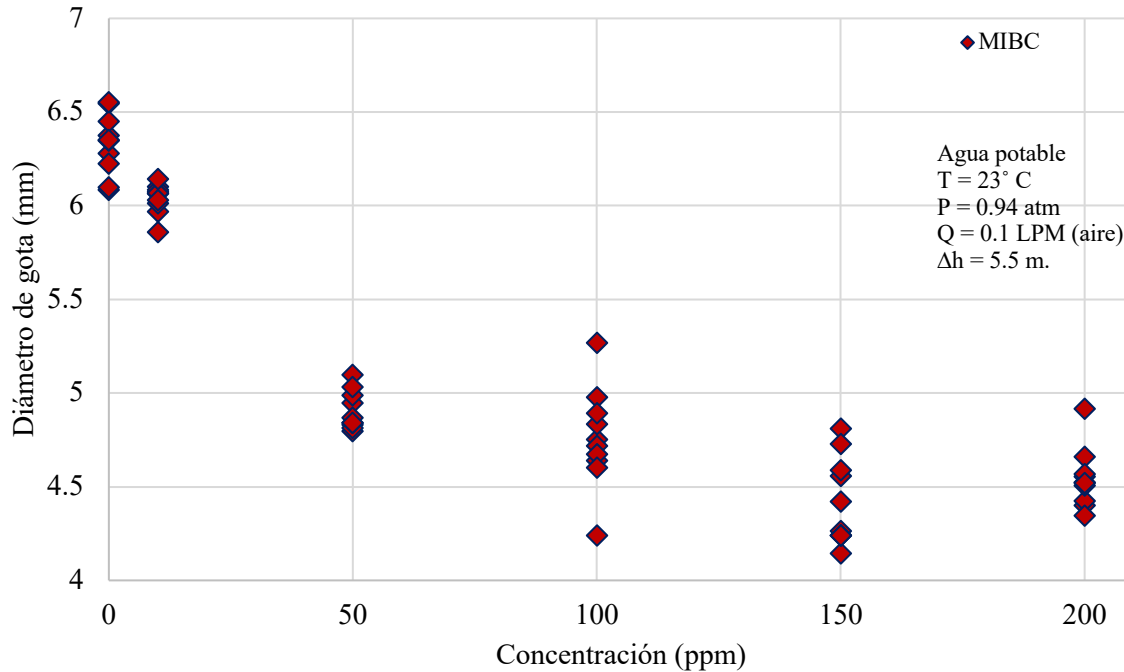


Figura 4.22 Dispersión de diámetro de gota formado por el aceite lubricante SAE 25W50 en medio acuoso modificado con Metil Isobutil Carbinol.

A diferencia del Terpinol y el DPME, el MIBC tiene una dispersión mas amplia en cuanto a la formación de gotas al hablar de su diámetro, esto puede ser debido a que tiene su punto de CMC a mayores concentraciones, alcanzando su mayor influencia hasta las 200 ppm.

La formación de gotas se considera independiente a la formación de emulsiones por la influencia de las especies espumantes, incluso como lo explica J. Lang y col.[88] la adición de estas especies puede generar micro emulsiones transparentes o traslucidas, con dispersión termodinámicamente estable del aceite y agua. Las estructuras de formación dependen de la naturaleza de la composición o de los componentes: gotas de aceite dispersas en agua, o gotas de agua dispersas en aceite. La variedad de estructuras, y la capacidad de formación de emulsiones o micro emulsiones, de fases continuas o dispersas depende de las posibilidades de solubilizar grandes cantidades de componentes polares o no polares, por lo que desde ese entonces existe un gran interés en el sistema líquido-líquido.

Estudiar el efecto de los estos parámetros en las propiedades investigadas, como la solubilidad del aceite, el tamaño de las gotas, la interacción de las gotas, conductividad eléctrica, etc. son estudios que permiten predecir o permitir las teorías de estabilidad de formación de gotas y microgotas de aceite en medio acuoso. Este mismo estudio corrobora que la disminución de las cadenas

disponibles por la adición de las especies surfactantes incrementa el tamaño de las gotas, así como la interacción entre las mismas.

Por su parte In Kwon Hong y col. [47] estudiaron la relación de distribución de tamaño de gotas, su morfología, y propiedades reológicas como el potencial zeta para entender los mecanismos de interacción de las gotas en emulsión de agua y aceite. Hacen énfasis en la importancia que existe de la relación de concentración y volumen de ambas interfaces y así poder cuantificar el balance hidrofílico lipofílico (HLB por sus siglas en ingles), además de la naturaleza de los surfactantes no iónicos en la solubilidad y estabilidad de los aceites en agua.

La distribución del tamaño de gota de acuerdo con la concentración de cada especie espumante es formada según la naturaleza hidrofóbica del aceite sin generar emulsiones o intercambio energéticos entre el agua y el aceite, pero sí generan balances energéticos superficiales con los agentes espumantes en solución, lo que aunado a la disminución en la tensión superficial generan un acondicionamiento más rápido de la superficie en la especie orgánica que se deposita en el medio acuoso.

#### ***4.2.3 Velocidad de ascenso de las gotas de aceite en la columna de flotación.***

Si bien tanto las burbujas como las gotas sin restricciones de crecimiento y formación que ascienden en un medio infinito bajo la influencia de la fuerza de gravedad son agrupados en tres categorías principales: esféricas, elipsoidales y de media esfera. Cuando las burbujas o gotas caen o ascienden inmersas en otra fase su forma final es afectada por las paredes que lo contienen. Si la gota es lo suficientemente larga, que llena la sección transversal del contenedor estas fluyen en el régimen viscoso por la propia influencia de la fricción del contenedor. [42]

Pero si las gotas o las burbujas ascienden o caen en un medio infinito es posible generalizar y preparar una relación gráfica en términos del número de Eötvös, de Morton y Reynolds que predigan la forma de la gota y el régimen en el que se desplaza.

La **Figura 4.23** muestra el grado en el cual cada especie espumante afecta la dinámica de ascenso en las gotas de aceite, así como la influencia de cada uno en función del diámetro de gota que alcanzan con la concentración del espumante.

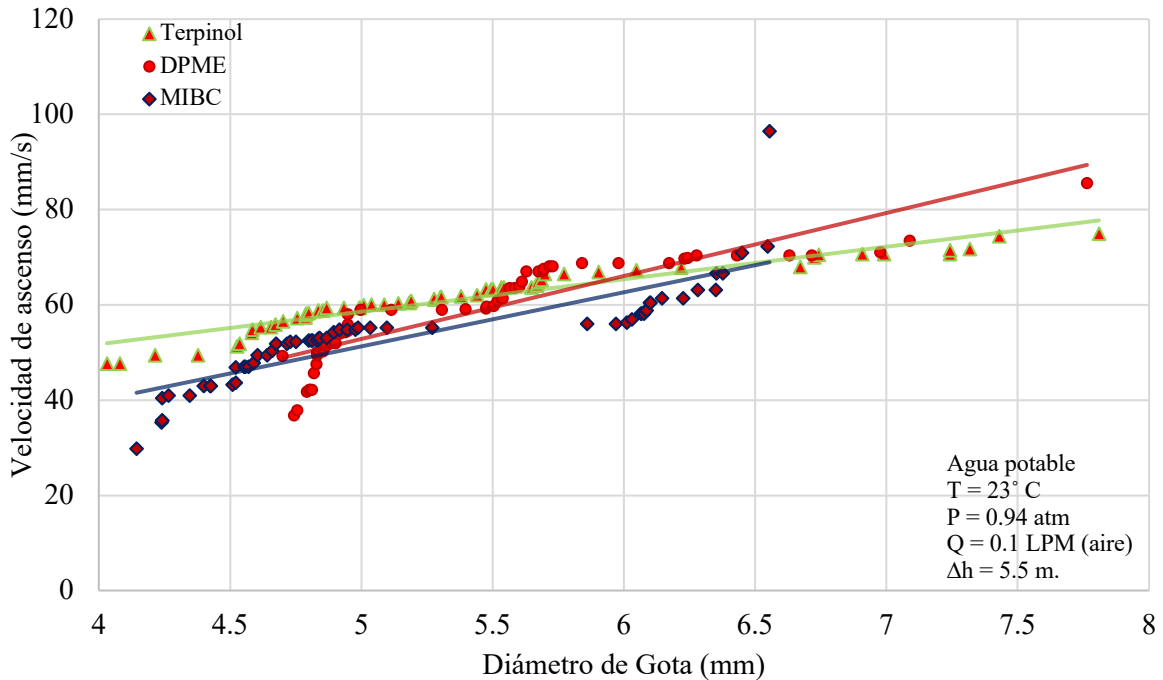


Figura 4.23 Velocidad de ascenso de las gotas de aceite SAE 25W50 en medio acuoso modificado con agentes espumantes.

Si bien es posible identificar que las gotas de aceite son esféricas y ascienden en rangos de velocidad más altos, ya que no alcanzan diámetros tan pequeños que les permitan fluir de manera menos acelerada por efecto de su presión interna. Cabe señalar también que las gotas de aceite si son más lentas que las grandes burbujas y eso se debe en gran parte a la gran diferencia que existe entre sus densidades y el medio acuoso.

De acuerdo con J. Dickhout y col.[89] el tipo de surfactante, en este caso espumantes puede tener una gran influencia en el potencial de mezclado con otras especies de aceites o incluso entre ellas para la formación de emulsiones. Mas aun el efecto de asociación o disociación iónica es diferente y depende del tipo exacto y la carga de cada especie surfactante. Cuando estos factores dan estabilidad a la formación de emulsiones esto puede fomentar a su vez la repulsión electrostática, factores que como la tensión interfacial o las interacciones con la superficie definitivamente juegan un rol importante en la selección de las especies ideales.

Particularmente cada una de las especies espumantes disuelta en el medio acuoso tiene sus particularidades interactuando con el aceite. Como se observa en la **Figura 4.24** el terpinol por ejemplo tiene una tendencia muy gradual a medida que su concentración aumenta, lo que se traduce en diámetros más pequeños y por lo tanto menores velocidades de ascenso.

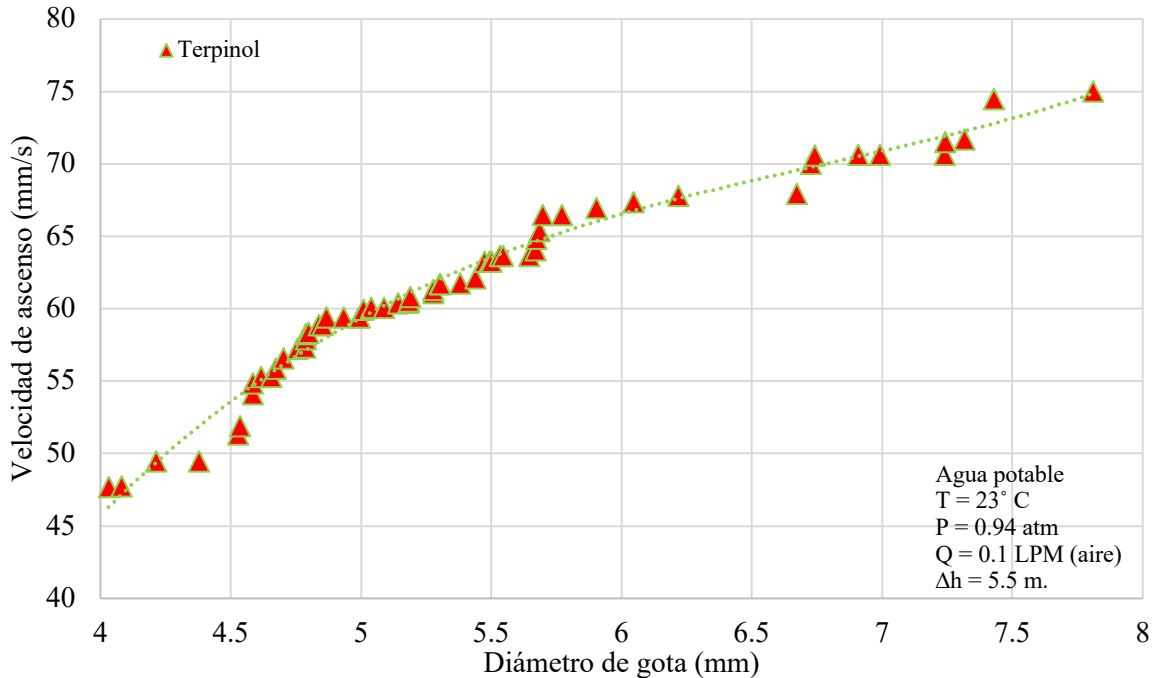


Figura 4.24 Velocidad de ascenso de las gotas de Aceite SAE 25W50 en medio acuoso.

En este sistema (agua-aceite), las gotas comienzan en un diámetro de 6.21 mm y velocidades que superan los 59.4 mm/s comenzando con su adición a 10ppm, esto va disminuyendo su velocidad hasta los 47.7 mm/s a 200 ppm una vez que se ha superado el punto de CMC y donde se espera que la concentración ya no tenga injerencia en la formación de gota ni la velocidad de ascenso.

Si bien el terpinol es una especie que permite disminuir el diámetro, la velocidad y la tensión superficial en el caso de las burbujas de aire, está reportado que no es una especie que interactúe con los aceites de manera significativa solo con su adición, ya que este necesita modificaciones como la mayoría de los espumantes en cuanto al pH en el que interactúan, así como la cantidad apropiada o saturación que tenga el sistema.

En el caso del DPME, se puede observar en la **Figura 4.25** que la distribución de tamaños que van desde los 5.97 mm al ser adicionado en concentraciones de 10 ppm y alcanzan un mínimo de 4.7 mm que si bien comienzan a aparecer desde las 100 ppm aumentan su concentración en el punto de CMC a las 150 ppm. Si bien el tamaño es parte importante de la formación, la velocidad que alcanza a medida que los diámetros disminuyen alcanzan valores menores que con el terpinol, con diámetros mayores en las gotas, o que se puede adjudicar a la tensión superficial del medio o bien a la relación interfacial en el desplazamiento de las gotas por efecto de la repulsión electrostática.

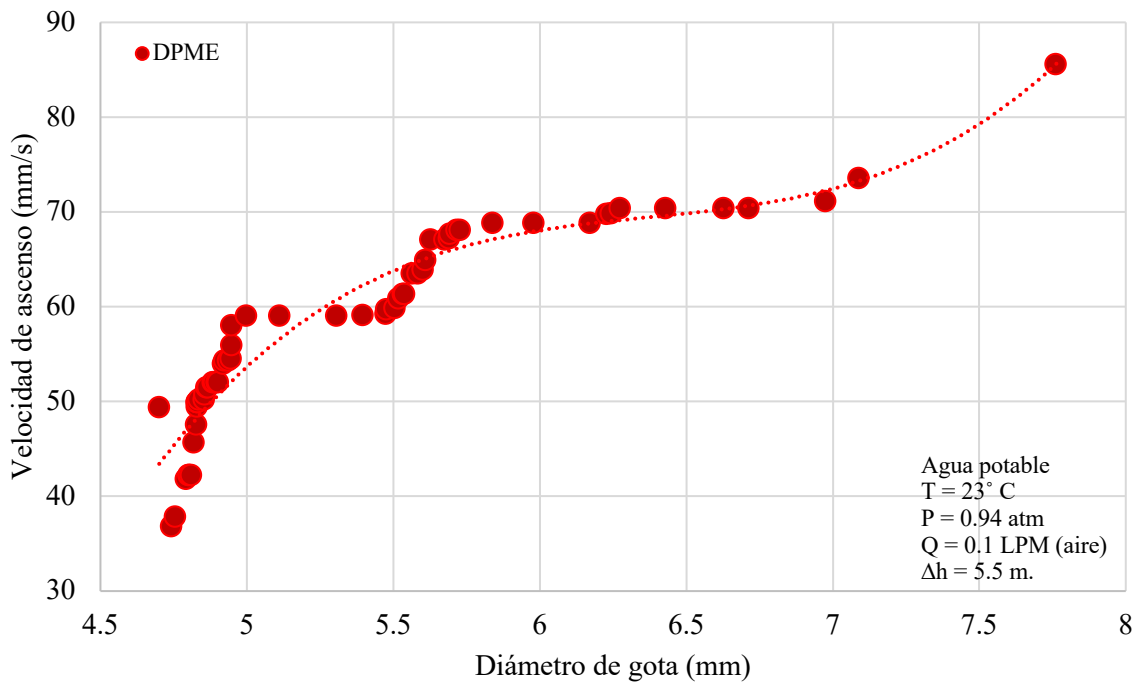


Figura 4.25 Velocidad de ascenso de las gotas de aceite SAE 25W50 en medio acuoso.

El comportamiento más particular en cuanto al ascenso de las gotas de aceite en medio acuoso modificado con espumantes es el del MIBC, como se puede observar en la **Figura 4.26** que disminuye el tamaño de gotas desde su adición de una manera mas notoria ya que comienzan a formarse desde los 6.14 mm a 10 ppm, su punto de CMC se alcanza a las 200 ppm donde alcanza diámetros mínimos similares a los de terpinol, pero con velocidades por debajo de las alcanzadas por las otras dos especies.

Cabe señalar que el MIBC es la especie que presentó el punto de CMC mayor de las tres especies estudiadas, que muestra un comportamiento resaltante en cuestión de las energías o tensiones superficiales e interfaciales que lo hacen diferente al terpinol y al DPME, por lo que el encontrar una relación de diámetros con velocidades menores de ascenso en este surfactante podría tener una relación directa con el equilibrio energético de la superficie.

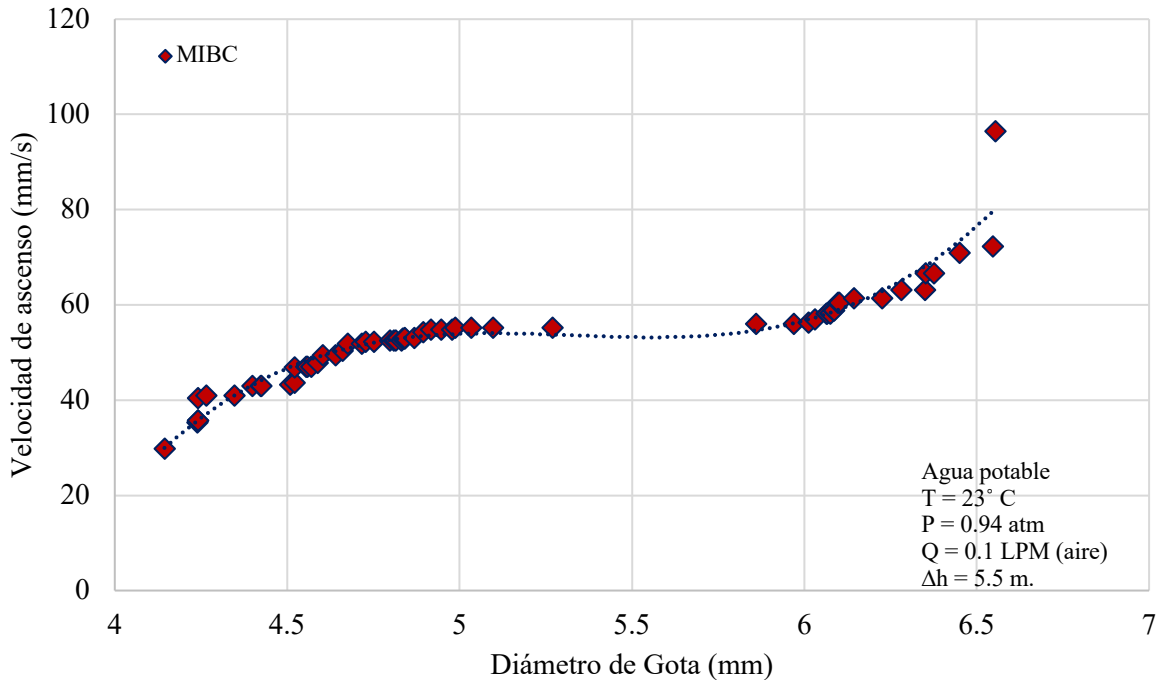


Figura 4.26 Velocidad de ascenso de gotas de aceite SAE 25W50 en medio acuoso.

Según Janneke M. Dickhout y col. [89] debido al tipo de surfactante, el cual puede tener un gran impacto en el potencial de formación de emulsiones, por efecto del intercambio iónico que es diferente en cada sistema, y este depende del tipo exacto y especialmente de la carga del surfactante, si es que este aporta dicha carga. Las especies surfactantes que mantienen una carga constante pueden estabilizar la emulsión o bien mantener las interfaces separadas debido a la repulsión electrostática, factores como la tensión superficial o la interacción de la membrana de la superficie definitivamente juegan un papel importante para determinar las propiedades que aporta cada especie surfactante y así llevar a cabo su elección de acuerdo con el sistema.

Es importante entender que existe una capacidad máxima de formación de emulsiones cuando se combinan agua y aceite, y esta depende de las condiciones bajo las cuales se mezclen ambos, es decir el pH tanto del medio acuoso como el de la especie orgánica, el contenido de aceite en agua o viceversa, si existe un aporte energético externo, temperatura, presión, etc. Por ejemplo, Khakhanang Wijernprecha y col. [90] estudiaron el efecto de la dispersión del agua en aceite, donde se buscaba mezclar hasta un 50% de agua en aceite de canola a través de un surfactante disuelto en el aceite. En dicho estudio también se encontraron con la posibilidad de generar estabilidad cinética en emulsiones agua-aceite con contenidos similares de ambas especies, es decir que a medida que

la cantidad de aceite se incrementa, es necesario generar las condiciones para que este fluya y se mantenga en solución con el agua, sin considerarse una imposibilidad dentro del estudio de la cinemática de superficies.

Al estudiar la formación de gotas en un proceso de flotación sin mezclado, se promueve la formación de gotas por estabilidad energética superficial, sin aporte externo de energía con el objetivo de evidenciar la influencia en la variación de la tensión superficial del medio acuoso con la energía interna de formación del aceite. La reducción de diámetros trajo consigo no solo una disminución en la velocidad de ascenso sino también el planteamiento sobre la influencia de los surfactantes en la superficie de los aceites, generando fenómenos repulsivos entre las formaciones e incluso en algunos casos entre las burbujas que los rodeaban lo que puede generar desplazamientos irregulares que disminuyan aun más la velocidad con la que las gotas de aceite emergen a la superficie.

Los resultados pueden indicar que la interfaz aceite-agua involucra no solo la formación de emulsiones o la formación de gotas, si no también una evolución en la superficie que altera su composición química o su reactividad con otras superficies al momento del contacto o en el equilibrio de la formación.

#### ***4.2.4 Formación de microgotas de aceite.***

El promover la formación de emulsiones o fases dispersas de aceite en agua es de vital importancia para el estudio del sistema, es decir que en primera instancia se buscan las condiciones ideales para mantener la fase en constante movimiento y garantizar hasta donde su propia naturaleza lo permita la estabilidad o continuidad en la interfaz de dispersión. El aceite en contacto con el agua inicialmente se distribuye sobre la superficie, pero esta puede ser dispersada en forma de gotas aplicando energía de mezclado.

Para el Terpinol se puede observar en la **Figura 4.27** que el aporte energético necesario para alcanzar el tamaño mínimo de formación de microgotas es mínima; sin embargo, a pesar de que ya se pueden apreciar las microgotas, también se cuenta con una cantidad considerable de gotas de mayor tamaño y una escasa dilución de la especie orgánica en el medio acuoso; por lo cual, el tiempo de mezcla que se observa en términos energéticos ayuda a homogeneizar la mezcla y obtener un mayor número de microgotas de aceite, necesarias para la medición del potencial zeta dentro de la celda electroforética.

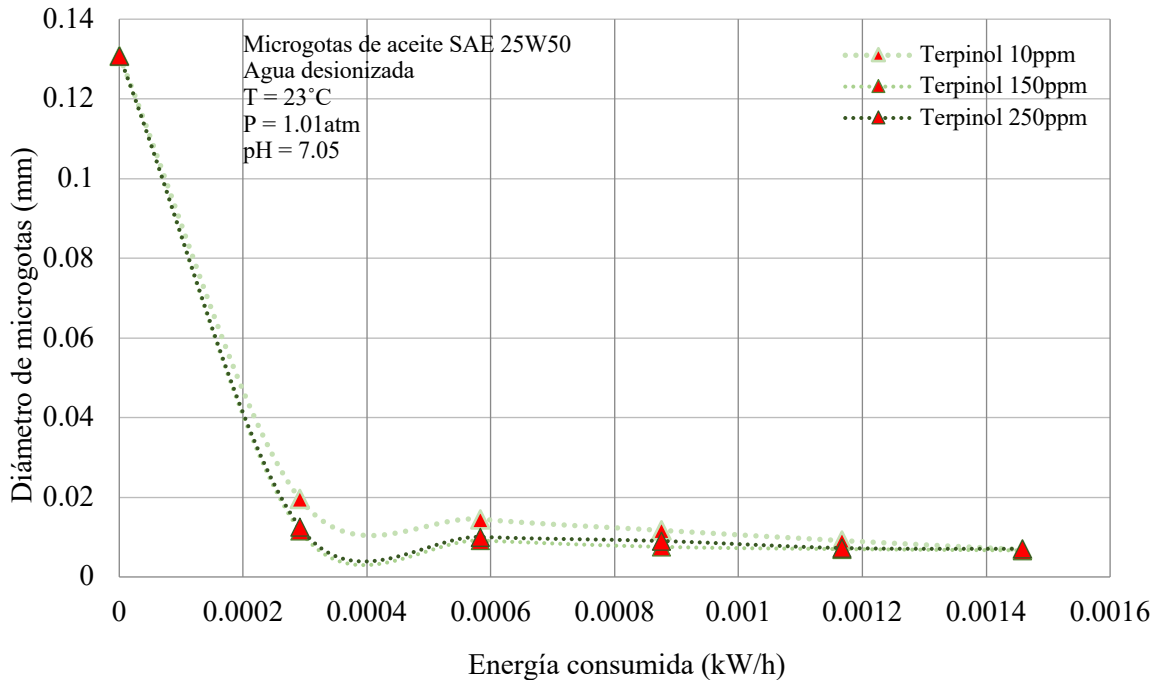


Figura 4.27 Tamaño de microgotas de aceite mezcladas en medio acuoso modificado con Terpinol.

En el caso del Terpinol se puede observar un comportamiento similar en todas las concentraciones, teniendo en cuenta que, al aumentar la concentración, se disminuye la tensión superficial y por lo tanto se cuenta con una mayor eficiencia energética en el mezclado, hasta llegar a la CMC donde ya no se tiene influencia en la tensión superficial de manera significativa, lo que puede tener una relación directa con el tamaño mínimo alcanzado, así como la energía necesaria en el mezclado.

De igual manera que en el Terpinol, el DPME presenta un comportamiento similar en función de la concentración y la energía aplicada como se puede observar en la **Figura 4.28** donde las concentraciones tienen un comportamiento similar, y una vez que la CMC es alcanzada la influencia en el medio ya no genera cambios significativos en la distribución de tamaños.

En los casos del Terpinol y el DPME se tiene una CMC de 150ppm en cada uno, la similitud tiene concordancia con la energía necesaria para dividir el área superficial de la especie orgánica y los valores mínimos de diámetro alcanzados de acuerdo con el aporte del surfactante en función de la concentración. Esto puede atribuirse entre otros factores a la naturaleza de las especies surfactantes o los valores de tensión superficial e interfacial alcanzados de acuerdo con lo estudiado previamente.

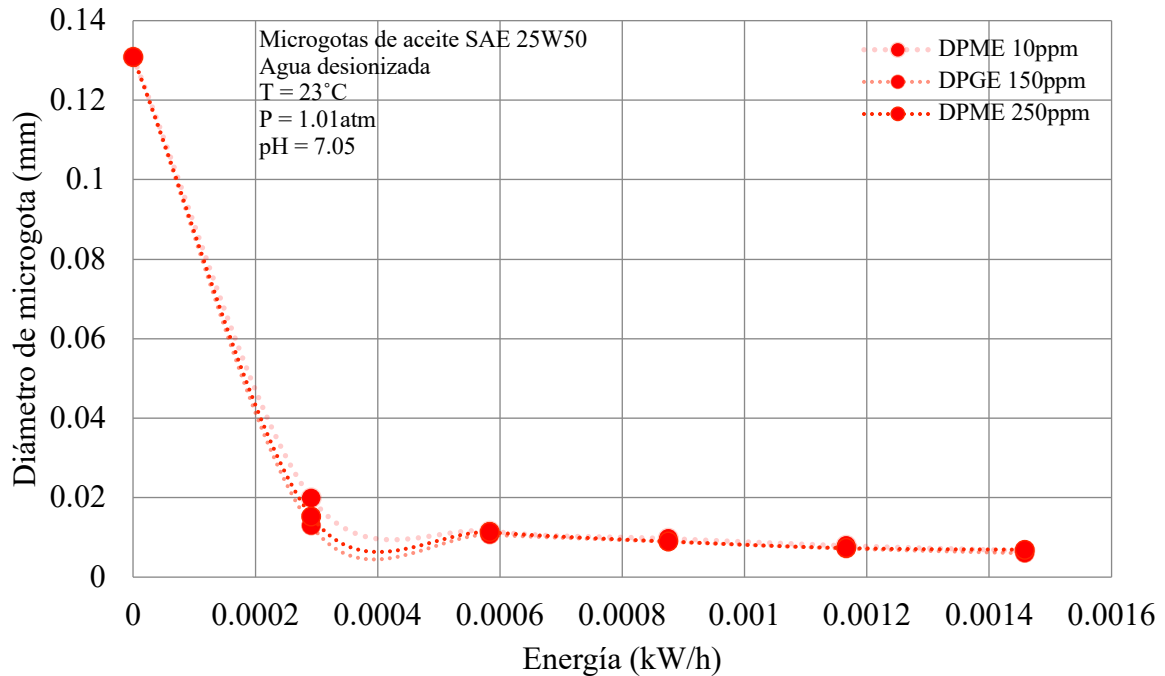


Figura 4.28 Tamaño de microgotas de aceite mezcladas en medio acuoso modificado con DPME.

En el caso del surfactante MIBC se puede observar que la influencia de la concentración no es tan notoria hasta que se alcanza el punto de saturación, la **Figura 4.29** muestra que el comportamiento del diámetro de las microgotas no se ve afectado de una manera significativa por la concentración de la especie espumante hasta que se supera el punto de CMC.

Diversos autores como por ejemplo Sepehr Khajeh y col. [91] estudian el efecto de la velocidad de agitación y la naturaleza del aceite, así como la fracción de volumen en la caracterización hidrodinámica. De acuerdo con estos autores en función de la velocidad de agitación se puede obtener un mayor grado la homogeneidad las gotas, así como morfología a concentraciones bajas de aceite estableciendo velocidades constantes de agitación. Incrementando la velocidad de agitación se encontró un decremento en el promedio del diámetro de las gotas mejorando así la homogeneidad del sistema en tiempos de agitación prolongados. A su vez se pudo observar la influencia que toma en este sistema la viscosidad del aceite y la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles, teniendo en cuenta qué altas viscosidades y bajas tensiones interfaciales tiene como resultado un alto grado de formación de las llamadas gotas deformes no esféricas.

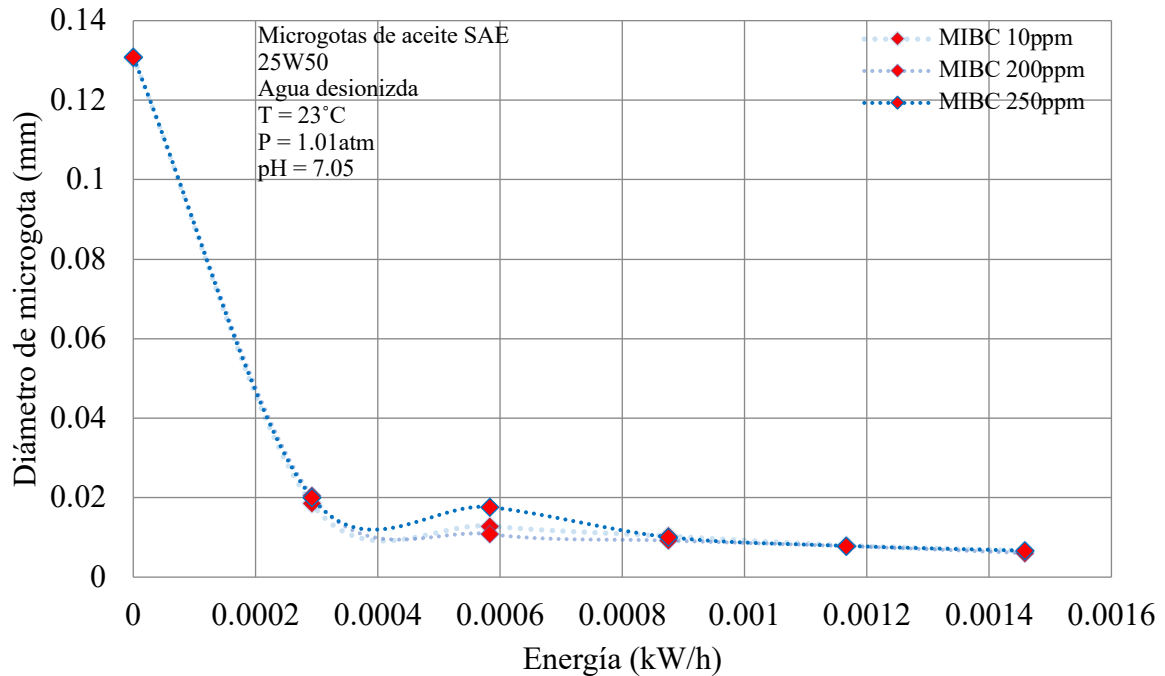


Figura 4.29 Tamaño de microgotas de aceite mezcladas en medio acuoso modificado con MIBC.

Al considerar en este estudio una velocidad constante y una fracción volumétrica mínima, es decir mezclar 800 rpm el 0.05% vol. garantiza la obtención de microgotas uniformes y esféricas, que en los 3 casos alcanzan valores mínimos de hasta 0.008 mm de diámetro considerando los incrementos en la tensión interfacial de ambos líquidos inmiscibles de acuerdo a la concentración de espumante. Por su parte Zhong Pan y col. [92], estudiaron la efectividad de la dispersión y el tamaño de gota en períodos de tiempo desde 5 hasta 120 minutos utilizando un modelo que permita predecir el tamaño de gota y de manera tentativa predecir los mecanismos de ruptura de las gotas. La distribución del tamaño de las botas probé un mejor entendimiento de los fenómenos superficiales, que la eficiencia de la dispersión, ya que los cambios que tienen lugar en función del tiempo exhiben un mayor número de factores involucrados.

Para entender el papel del tiempo de mezclado y la energía es necesario estudiar el impacto que este tiene en propiedades como la tensión interfacial y su relación directa con el diámetro de las gotas ya que existen dos posibilidades de acuerdo con el comportamiento de este sistema. Si la tensión interfacial disminuye al paso del tiempo esto se puede atribuir al aceite y su naturaleza o al mezclado en sí, ya que puede promover a la especie surfactante y modificar el impacto del mezclado con el tamaño de las gotas.

A su vez Boufadel y col. [93] estudiaron como algunos dispersantes químicos pueden contener especies de surfactantes que promueven la reducción de la tensión interfacial agua-aceite que resulta en la formación de una mayor cantidad de microgotas lo que a su vez ayuda a tener mayores tiempos de dispersión dentro de las columnas de agua. Esto debido a que al alcanzar el menor tamaño posible en las gotas, el tamaño de su área superficial específica (el área superficial por unidad de volumen) aumenta exponencialmente, lo que facilita su dispersión, disolución y biodegradación como lo estudió Socolofsky y col. [94].

Si bien la eficiencia en la dispersión es un parámetro clave, existen según Moles y col. [95] muchos otros factores que influyen en el desempeño como pueden ser la composición química del aceite y sus propiedades, tiempo y energía de mezclado, mojabilidad del aceite, dinámica del fluido, tipo de dispersante, temperatura, salinidad, entre otras.

Es por ello que el impacto de mezclado en cuanto a tiempo y energía no ha sido bien relacionado con la distribución de tamaño de las gotas de aceite o por lo menos eso es lo que plantea Zhong Pan y col. [92]

#### ***4.2.5 Potencial Zeta de las microgotas de aceite.***

El potencial Zeta cómo lo describe A.V.Delgado y col.[51], es una propiedad de las superficies con carga y deberá ser independiente de la técnica que se utilice para su determinación. De cualquier manera, algunas veces el potencial zeta no es la única propiedad electrocinética que caracteriza el estado electrónico en la región interfacial. El exceso de la conductividad en la capa superficial es un parámetro a tener en cuenta, ya que la posibilidad de obtener el potencial zeta es igual a usar y aplicar las teorías electrocinéticas con un rango específico de validación.

En particular, al usar especies surfactantes de carácter no ionico, se puede esperar que los cambios del potencial superficial sean sutiles en magnitud, sin modificar el sentido y que esta condición sea constante en las tres especies que se analizaron. La **Figura 4.30** muestra la influencia de la concentración del Terpinol mezclado en agua desionizada a temperatura y presión constantes sobre el potencial zeta de las microgotas de aceite lubricante SAE 25W50.

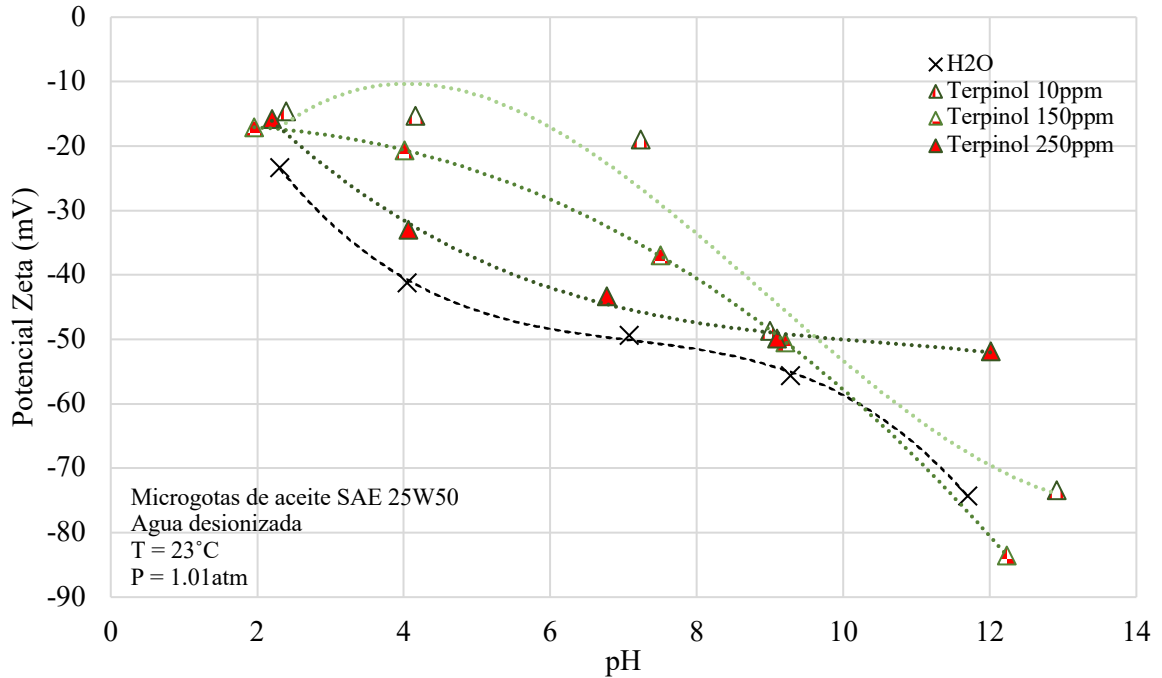


Figura 4.30 Potencial zeta de microgotas de aceite SAE25W50 en medio acuoso modificado con Terpinol.

En el caso del terpinol se puede observar que la tendencia del potencial Zeta se vuelve más electronegativa a medida que el pH va aumentando esto como era de esperarse no sufre grandes cambios a medida que la concentración aumentando las características principales muestran que los valores más electronegativos se alcanzan en CMC del terpinol, y los valores menos electronegativos se encuentran en las concentraciones más bajas de terpinol, lo más interesante es que en el punto de CMC se observa una tendencia más estable en el aumento del electronegatividad, así como un punto de similitud en magnitud en las concentraciones estudiadas a pH cercano a 9, es decir que las gotas presentan un punto de electronegatividad semi-estable a cualquier concentración en dicho pH.

Por su parte la **Figura 4.31** muestra el comportamiento del potencial Zeta de los micro botas de aceite en una solución acuosa modificada con DPME. Ya que el potencial Zeta está completamente definido por la naturaleza de la superficie, su carga (algunas veces determinada por el pH), la concentración electrolítica de la solución y la naturaleza del electrólito o el solvente, se podría decir que para cualquier interfaz dónde estas propiedades se ajusten el potencial Zeta este bien definido.

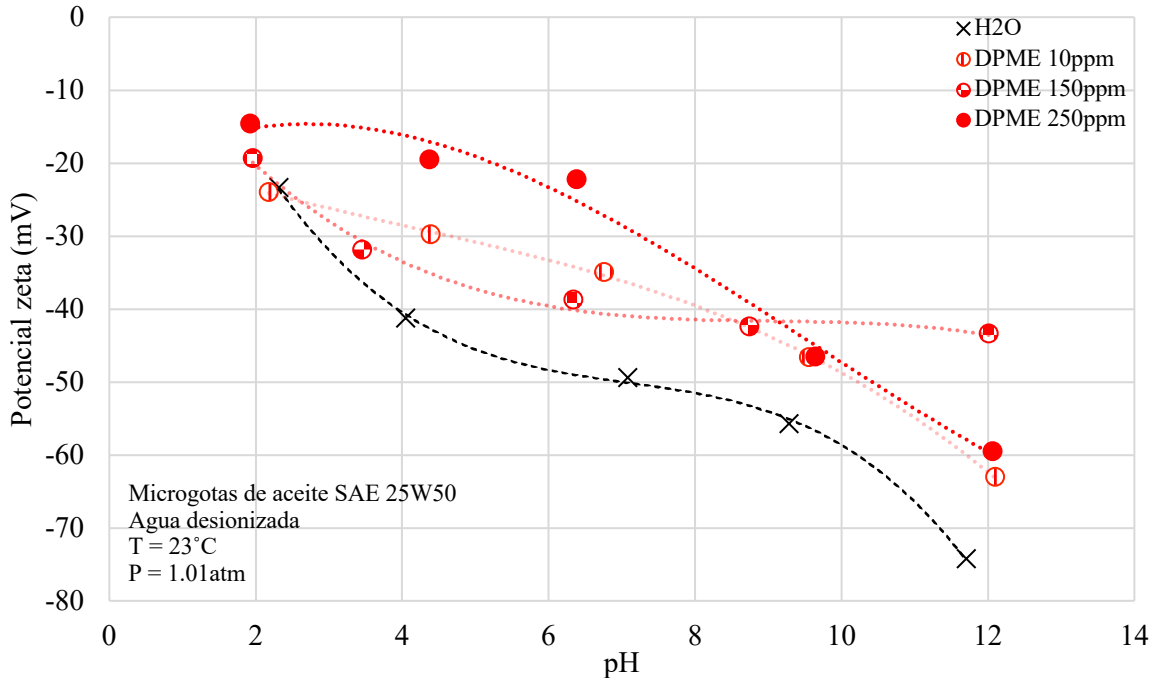


Figura 4.31 Potencial zeta de microgotas de aceite SAE25W50 en medio acuoso modificado con DPME.

En el caso del DPME los puntos de menor electronegatividad se encuentran a altas concentraciones, por encima de la CMC, lo que podría significar que esta especie surfactante promueve la generación de aglomerados, entorpeciendo la capacidad receptiva de la superficie y por lo tanto mermando la susceptibilidad del método electroforético, ya que se observaron en mayores cantidades a dicha concentración durante la experimentación.

En cantidades por debajo de la CMC observa un comportamiento más acorde con lo que se esperaba obtener, es decir un aumento gradual en la electronegatividad de las gotas formadas y de esta manera establecer por segunda ocasión que la concentración de DPME tiene una injerencia leve en la magnitud de la energía superficial de las microgotas, de igual manera se puede observar un punto de escasa influencia de la concentración de surfactante sobre las microgotas de aceite en valores de pH cercanos a 9.

En el caso del MIBC cómo se puede observar en la **Figura 4.32** la tendencia no cambia, las gotas se vuelven más electronegativas a medida que la concentración aumenta, alcanzando los valores más electronegativos en concentraciones mayores de surfactante.

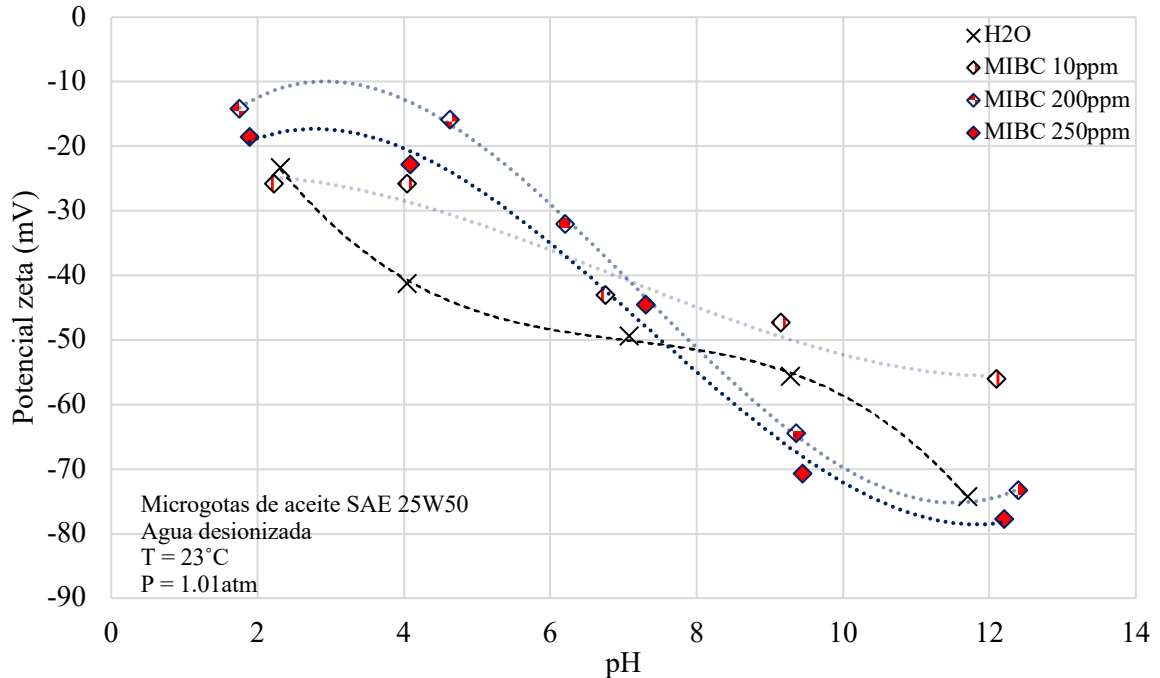


Figura 4.32 Potencial zeta de microgotas de aceite SAE25W50 en medio acuoso modificado con MIBC.

La electroforesis de líquidos no contaminados o las burbujas de gas dentro de un líquido muestran un comportamiento diferente al de las partículas rígidas. La razón principal es que el flujo puede fluctuar entre gotas o burbujas debido al incremento transferencia a través de la interfaz, esto debido a que el flujo interno de la gota o burbuja y la velocidad tangencial del líquido alrededor de la superficie no se contrarrestan una con otra, por lo tanto la velocidad electroforética es mayor que en las partículas rígidas.

En un estudio realizado por Bueno Tokunaga y col. [96] se analizó la influencia de la concentración de agentes surfactantes como el MIBC y el Terpinol en el potencial zeta de las burbujas de aire, donde concluyeron que la concentración en el medio acuoso de dichos agentes no tiene una influencia significativa sobre las burbujas, sin embargo, al tener una influencia directa con otras propiedades como las tensión superficial e interfacial, se esperaría que la influencia fuera mayor a la mostrada sobre las gotas de aceite.

In Kwon Hong y col. [47] estudió la influencia del punto de balance hidrofóbico-hidrofílico usando una mezcla De surfactantes no iónicos investigaron el efecto de dicho balance en una emulsión agua aceite su estabilidad y comportamiento reológico. En este caso la aglomeración entre las gotas de aceite ocurre durante el movimiento browniano, donde la estabilidad es menor y las fuerzas

repulsivas entre las partículas disminuyen al igual que el potencial Zeta lo que explicaría el comportamiento de las gotas de aceite en el medio acuoso modificado con DPME en saturación. De igual manera Meiling Fang y col. [27] estudiaron el decremento de la electronegatividad del potencial Zeta y su posible relación con la fuerza repulsiva entre las gotas de aceite, con el decremento en la viscoelasticidad, así como la disminución en la película interfacial generada. En este caso se generaron un mayor número de gotas más pequeñas por efecto del aporte calórico que aporta por el sol. Lo que logro obtener un potencial Zeta menos electronegativo se permite generar aglomerados de aceite de una manera más eficiente como se observó en el DPME a altas concentraciones y en las especies MIBC y terpinol respectivamente por debajo de punto de CMC. Agnieszka W. y col. [97] estudiaron la relación del potencial zeta, el diámetro efectivo y la distribución de tamaños múltiples en un modelo de emulsión en función del tiempo, manteniendo como constante la temperatura y el pH. Usualmente la emulsión requiere de estabilidad en el tamaño y la distribución de las gotas, la carga superficial (potencial zeta), así como libre interacción entre las cargas superficiales, por lo que concluyeron que la formación de emulsiones modifica el potencial zeta una vez que la energía deja de aplicarse y se comienzan a generar aglomerados de aceite, si se encuentran mezclados con surfactantes base etanol y propanol tienen una mayor propensión que en aquellos base metanol, lo que tiene un mayor impacto en el potencial zeta.

#### **4.3 Interfaz líquido-líquido-gas.**

El principio fundamental, radica en la relación energética de las superficies, las cuales son evaluadas en su interfaz y tienen como resultado el equilibrio que describe la ecuación de Young propuesta para un sistema líquido-líquido-gas. En dicha teoría el equilibrio energético tiene dos premisas importantes, la primera es que la fase líquida orgánica debe tener un grado de hidrofobicidad que permita determinar cierta resistencia superficial al entrar en contacto con la fase líquida del medio acuoso y que entre las tres interfaces exista fenómenos de saturación controlables que promuevan la repulsión o atracción. [85]

Predecir el comportamiento superficial de los sistemas líquido-orgánico-gas, considera la fase orgánica que nos permita regular su interacción en el sistema sin modificar directamente sus propiedades superficiales, considerando que puede ser atractivo o repulsivo a la fase gaseosa del sistema, modificando únicamente las características superficiales del medio en su interacción.

### 4.3.1 Cálculo del ángulo de contacto mediante la ecuación de Young a partir de la tensión interfacial.

El ángulo de contacto como resultado de la medición de las tensiones superficiales entre la fase líquido-gas ( $TS_{L+G}$ ) de la **Figura 4.1**, la fase orgánico-gas ( $TS_{O+G} = 31.5 \pm 0.007$  mN/m) o tensión superficial del aceite y la tensión interfacial orgánico-líquido ( $TI_{O+L}$ ) de la **Figura 4.19**. La **Tabla 4.2** muestra las mediciones realizadas en el equipo de la tensión superficial entre el gas y los líquidos con dilución de agentes espumantes.

Tabla 4.2 Tensión superficial e interfacial del sistema líquido-líquido-gas.

Concentración (ppm)	Tensión superficial (“TS”) e interfacial (“TI”) (mN/m)					
	Terpinol		DPME		MIBC	
	TS(L+G)	TI(L+O)	TS(L+G)	TI(L+O)	TS(L+G)	TI(L+O)
0	72.3 $\pm 0.002$	40.6 $\pm 0.007$	72.3 $\pm 0.001$	40.6 $\pm 0.005$	72.3 $\pm 0.003$	40.6 $\pm 0.003$
50	68.6 $\pm 0.004$	41.4 $\pm 0.006$	66.7 $\pm 0.002$	41 $\pm 0.005$	67.7 $\pm 0.002$	43.2 $\pm 0.002$
100	62.9 $\pm 0.005$	42.6 $\pm 0.005$	59.1 $\pm 0.001$	42.3 $\pm 0.005$	62.3 $\pm 0.002$	42.4 $\pm 0.006$
150	50.2 $\pm 0.002$	43.6 $\pm 0.005$	58.4 $\pm 0.002$	43.2 $\pm 0.006$	59.4 $\pm 0.002$	40.8 $\pm 0.006$
200	49.9 $\pm 0.002$	43.9 $\pm 0.004$	54.9 $\pm 0.002$	43.5 $\pm 0.003$	54.8 $\pm 0.001$	39.6 $\pm 0.008$
250	49.5 $\pm 0.001$	44 $\pm 0.008$	55 $\pm 0.003$	43.5 $\pm 0.002$	54.7 $\pm 0.005$	39.5 $\pm 0.005$

Establecer una relación de cambio en función de la concentración del agente espumante, es ver la influencia directa que puede tener con la estimación del ángulo de contacto mediante la ecuación de Young en la **Tabla 4.2** se puede observar una tendencia en cada una de las concentraciones a disminuir la tensión superficial, en el caso del MIBC tiene un carácter más gradual a medida que

la concentración aumente, mientras el terpinol y el DPME son más perceptibles a bajas concentraciones hasta alcanzar un grado de estabilización en el punto de CMC, donde la concentración ya no tiene una influencia tan importante.

La tensión interfacial por el contrario muestra un incremento gradual tanto en el Terpinol con en el DPME, mientras que el MIBC comienza aumentando la energía interfacial por efecto de la adición del espumante, para luego disminuirla en función de su concentración, lo que puede ser causado por el equilibrio energético entre las superficies de los agentes espumantes y el aceite o fase orgánica.

Tomando en cuenta y recapitulando la ecuación de Young (Ecuación 2.7) sabemos que el ángulo de contacto es definido por el equilibrio energético presente en la interacción de las tres fases o superficies involucradas Líquido-Orgánico, Líquido-Gas y Orgánico-Gas respectivamente como lo muestra la **Figura 4.33**. Considerando las fuerzas interfaciales y superficiales como la aproximación más exacta que tiene para medir la energía de equilibrio superficial, se puede calcular el ángulo de contacto matemáticamente.

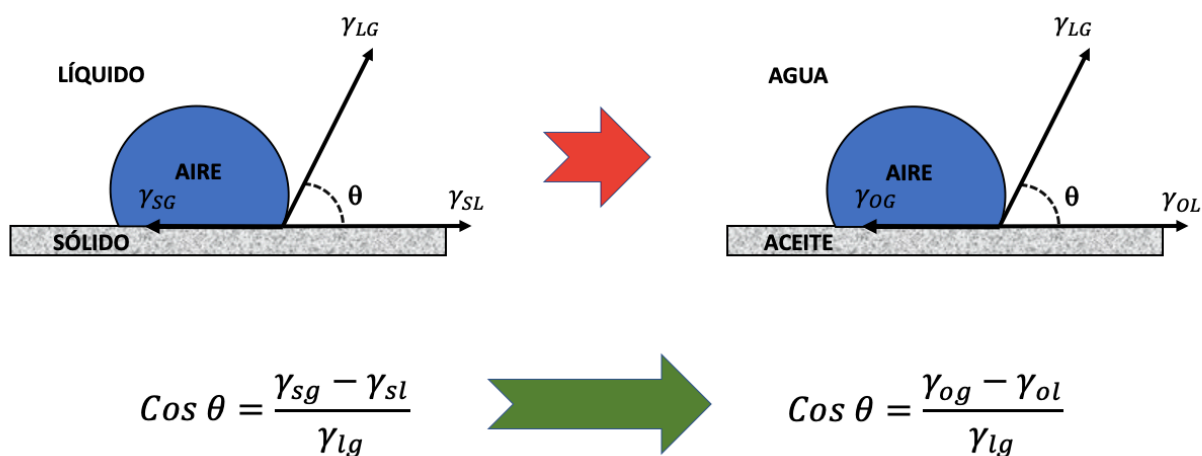


Figura 4.33 Esquema del balance energético superficial que describe la ecuación de Young.

El resultado de dicho balance energético, se ve reflejado en la **Figura 4.34**, donde se puede observar que el ángulo de contacto tiende a aumentar según la concentración para los espumantes DPME y Terpinol, mientras el MIBC aumenta su influencia al ser agregado y reduce un poco al incrementar la concentración, esto se puede atribuir a la relación energética interfacial que existe entre las superficies del aceite y el agua al entrar en contacto, la cual sufre notables diferencias desde el

momento en el que se agrega el surfactante, lo que modifica proporcionalmente su relación con el ángulo de contacto resultado del balance energético que propone la ecuación de Young.

Es interesante el obtener valores de Theta superiores a 90° cabe mencionar que en nuestro particular sistema el orgánico funge como sólido, el medio es acuoso y se analiza el perfil de una burbuja y no el de una gota como en el sistema principal de la ecuación de Young. Es necesario establecer la proximidad del cálculo matemático a la medición del mismo ángulo de manera directa, para poder definir un factor de corrección que proponga una relación directa que permita una predicción aceptable y confiable.

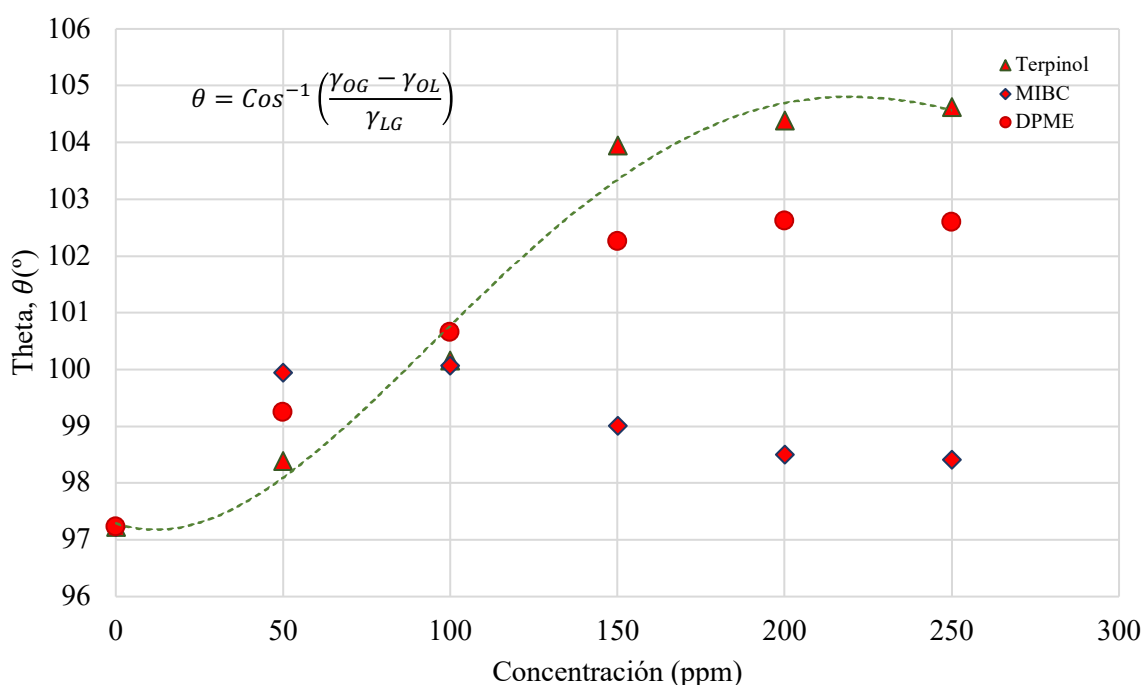


Figura 4.34 Ángulo de contacto calculado por la ecuación de Young.

#### 4.3.2 Medición del ángulo de contacto por burbuja captiva.

El ángulo de contacto ( $\theta$ ) ha sido usado de manera extensiva para cuantificar el grado de hidrofobicidad o hidrofiliidad de los minerales o sólidos en los procesos industriales. La caracterización de la denominada mojabilidad en las superficies minerales puede ser definido en términos de la tensión superficial crítica de mojado ( $\gamma_c$ ) en su interfaz líquido-sólido-gas, que en esencia es la propiedad que promueve la selectividad de los procesos basados en la modificación química [98]. La tensión superficial del medio líquido es un parámetro de vital importancia a la

hora de modificar el ángulo de contacto en los estudios de perfil y alargamiento de la burbuja, que son las técnicas más utilizadas para el análisis de la mojabilidad.

El terpinol es uno de los surfactantes más utilizados en la industria de la separación mineralógica principalmente en procesos de flotación. Por ello es importante la comprensión del principio fundamental en la teoría de predicción de ángulo de contacto mediante Young y su influencia a causa de las variaciones creadas tanto en la tensión interfacial del sistema líquido-orgánico, como en la tensión superficial del sistema líquido-gas.

Como se puede observar en la **Figura 4.35** el ángulo de contacto que genera el equilibrio del punto de interfaz triple, aumenta de manera gradual a medida que la concentración de terpinol lo hace, se pueden observar burbuja de la **Figura 4.35 a)** que la burbuja mantiene su forma semi-esférica como resultado de la escasa interacción que tiene con la superficie del líquido orgánico a concentraciones que no superen las 50ppm; una vez superada esta barrera y alcanzando el límite de las 100ppm de la **Figura 4.35 b)** se comienza a observar un alargamiento al contacto de la burbuja con la superficie del líquido orgánico, lo que podría ser resultado de energías repulsivas provenientes del ajuste energético al contacto en la triple frontera.

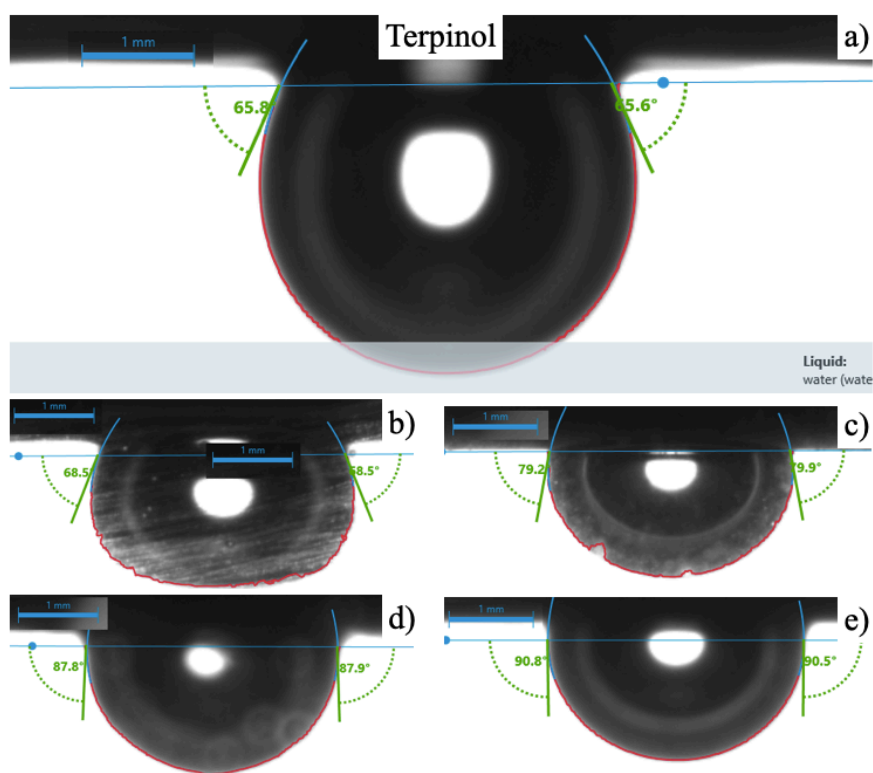


Figura 4.35 Evolución del ángulo de contacto en función de la concentración de Terpinol; a) 50 ppm, b)100 ppm, c)150 ppm, d)200 ppm y e)250 ppm.

En la **Figura 4.35 c), d) y e)** se puede observar como al llegar al punto de CMC, el contacto y la adhesión de la burbuja en prácticamente inmediata sobre la superficie del aceite, la deformación de la burbuja es mínima lo que puede significar que el equilibrio energético de la frontera triple es inmediato y la saturación de agentes tenso activadores presentes en el terpinol facilitan la interacción de la especie orgánica y el aire, al disminuir la tensión superficial del aire con el medio acuoso y aumentar la tensión interfacial del orgánico y el medio gradualmente.

De manera teórica se puede predecir una tendencia de la burbuja a disminuir su alargamiento, es decir una interacción mas rápida y con un contacto más eficiente entre la superficie de la burbuja y el aceite al entrar en la interfaz. Lo que es resultado del equilibrio energético predominante sobre la superficie de la burbuja, facilitando el contacto con la especie hidrófoba como lo describe Yaowen Xing y col. [29] en su estudio de la interacción de las burbujas con una superficie hidrófoba en dicho caso con el Teflón.

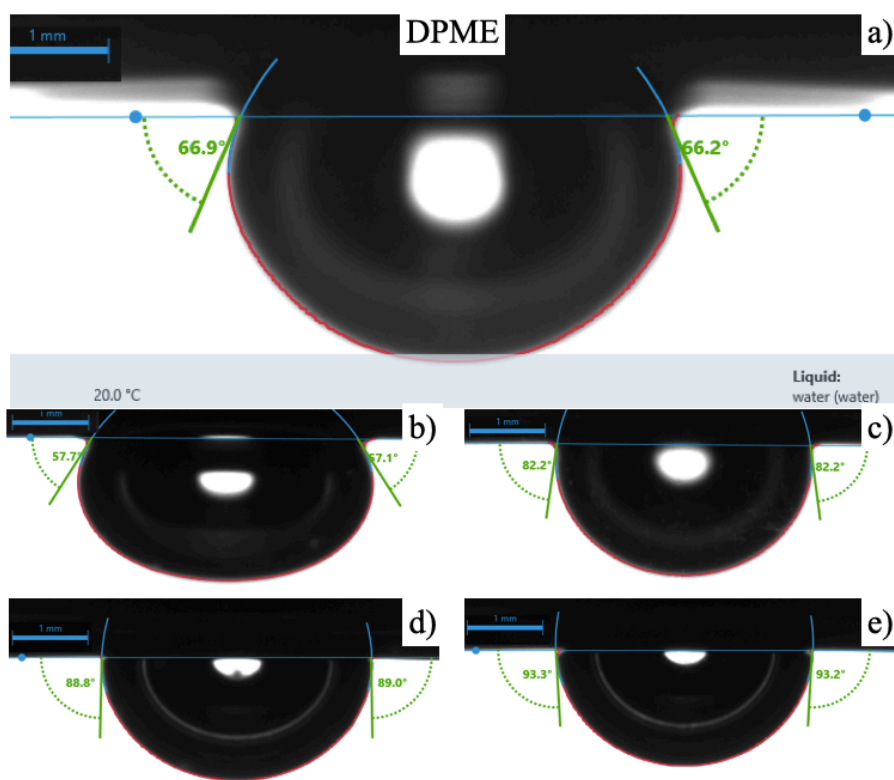


Figura 4.36 Evolución del ángulo de contacto en función de la concentración de DPME; a) 50 ppm, b)100 ppm, c)150 ppm, d)200 ppm y e)250 ppm.

En el caso del DPME se esperaba tuviera un comportamiento similar al terpinol en las mediciones del ángulo de contacto, ya que comparten similitudes la influencia que generan en el medio acuoso; el punto de CMC, la disminución gradual de la tensión superficial del medio (interfaz líquido-gas)

y el aumento de la tensión interfacial en ambos líquidos (interfaz medio-aceite). La **Figura 4.36** hace evidente ciertas similitudes en el caso del DPME y el terpinol.

Las concentraciones bajas de DPME, es decir 50 ppm y hasta las 100 ppm de **la Figura 4.36 a)** y **b)** respectivamente muestran una mayor repulsión de la burbuja al entrar en contacto generando alargamientos de la burbuja mucho mayores que el propio terpinol. Las similitudes en el comportamiento de las tensiones interfacial y superficial del sistema mantienen una concordancia con el equilibrio energético que genera ángulos de contacto con perfiles de gota semi-esféricos como los que se pueden observar en la **Figura 4.36 c), d)** y **e)** respectivamente. Es interesante ver como también aumenta el grado de penetración instantánea que tiene la burbuja sobre la superficie del aceite al contacto.

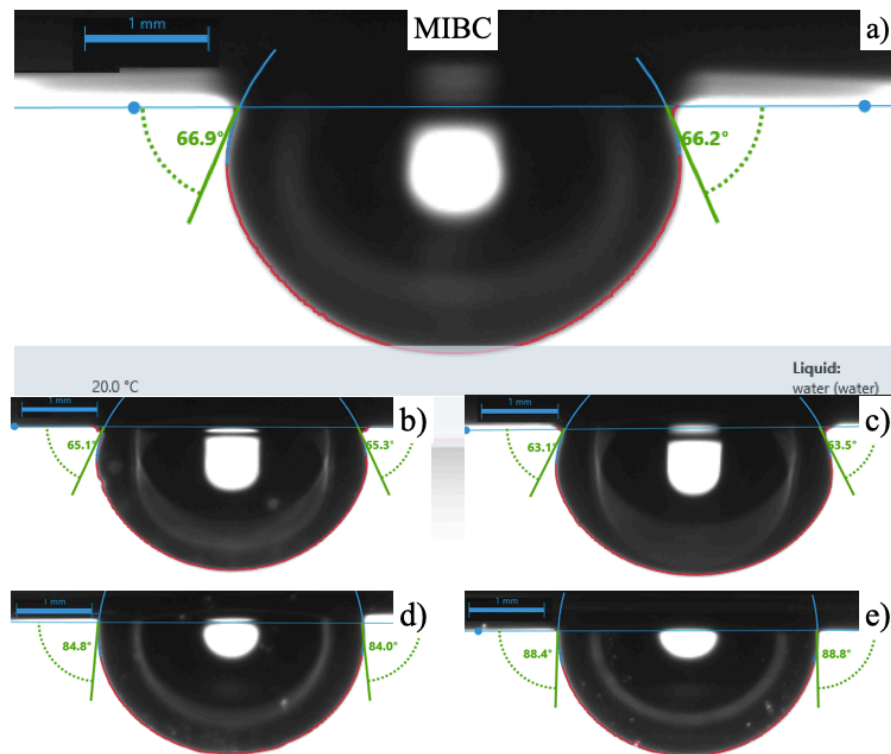


Figura 4.37 Evolución del ángulo de contacto en función de la concentración de MIBC; a) 50 ppm, b)100 ppm, c)150 ppm, d)200 ppm y e)250 ppm.

En el caso del MIBC se esperaría un comportamiento diferente, en cuanto su influencia con el ángulo de contacto. Si bien cumple su función como agente tenso activador y reduce la tensión superficial del medio acuoso en contacto con el aire, tiene una influencia negativa al contacto con la especie orgánica, es decir que la interfaz líquido-orgánica que fue modificada con MIBC

disminuye su potencial energético. La **Figura 4.37** nos muestra como es que la burbuja interactúa con el aceite dentro de un medio acuoso modificado con MIBC.

Es aquí donde el punto de CMC tiene una mayor importancia para la predicción del comportamiento de las burbujas de aire al contacto con la superficie del líquido orgánico dentro del medio acuoso. En concentraciones por debajo de las 200 ppm correspondientes a la CMC del MIBC, se muestra un alargamiento de la burbuja al contacto proveniente del efecto repulsivo entre la interfaz líquido-gas (orgánico-aire) **Figura 4.37 a), b) y c)** respectivamente, que pueden ser derivados de la disminución paulatina de las tensiones superficial (líquido-gas) e interfacial (líquido-orgánico).

Es hasta que se alcanza la CMC del MIBC que se puede observar una burbuja semi-esférica al contacto inmediato con la superficie del orgánico, producto de alcanzar los valores mínimos de las energías interfaciales. Se puede observar en la **Figura 4.38** la evolución del ángulo de contacto en función de la concentración de los surfactantes, para poder visualizar dentro de una gráfica su importancia en el análisis del equilibrio energético superficial.

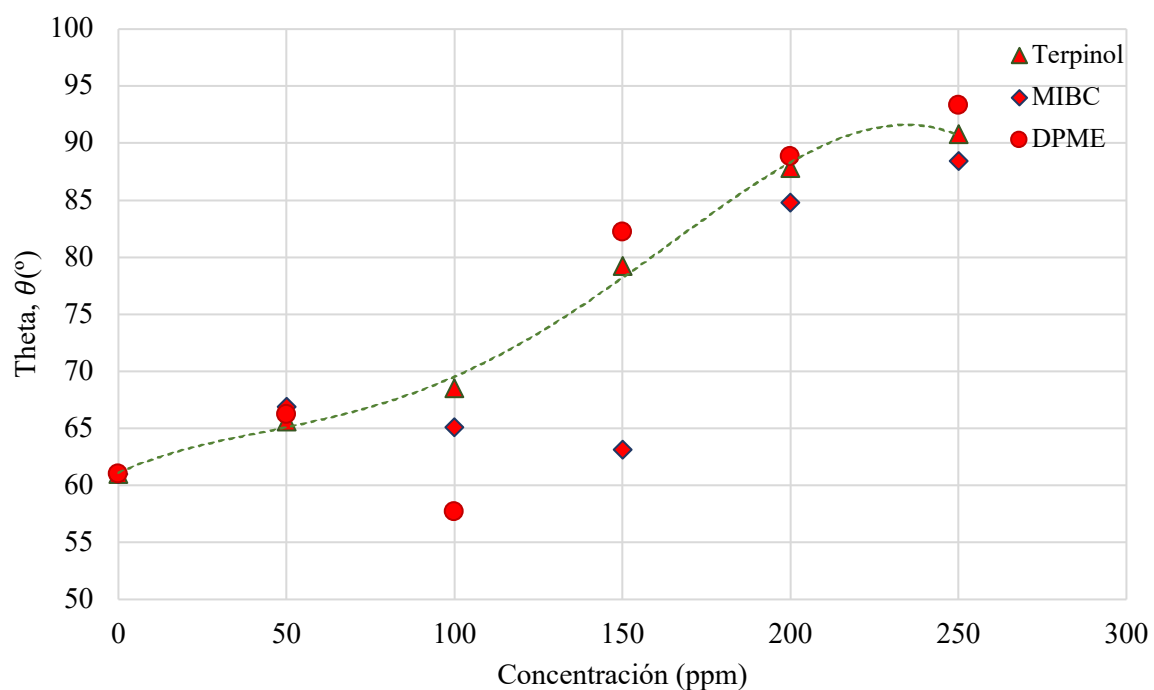


Figura 4.38 Ángulo de contacto de la triple frontera (líquido-orgánico-gas).

A diferencia del ángulo de contacto calculado con la ecuación de Young, las diferencias que se visualizan son resultado de muchas otras energías que toman importancia en la práctica como lo explica C. Moraila y col.[99] al analizar la influencia del contacto directo entre una superficie y el medio acuoso directamente, la posible influencia del relieve de la superficie o incluso alguna inclinación provocada por alguna acción externa o la falta de cuidado en la misma experimentación, lo que vuelve muy susceptible la experimentación con burbujas captivas.

Otros autores como H. Khoojinian y col. [100] también achacan a un posible deslizamiento entre la interfaz de los fluidos o incluso entre el medio y la burbuja al contacto con la superficie. Esto con el objetivo de cerciorar que tanto la alineación como la fabricación de la interfaz en la metodología de la burbuja captiva sean cuidadosamente verificados. Ya que se deposita la confianza en una metodología que permite no solo visualizar el perfil de la burbuja, si no también relacionarlo a las energías interfaciales en una especie de metodología inversa a la realizada en este proyecto.

Si bien existen muchas correlaciones del ángulo de contacto medido con burbuja captiva, también son muchos las consideraciones que hay que tener en cuenta para crear una metodología válida que pueda ser apreciable por ejemplo Y. Zuo y col.[101][102], cuentan con un ajuste polinomial del perfil de las burbujas para la corrección de valores por proximidad, hasta un modelo matemático que permita correlacionar el perfil de las burbujas con la tensión interfacial y superficial de un sistema biológico de fluidos.

En todo caso, el sugerir comenzar con los valores energéticos individuales de cada interfaz permite establecer una relación real del ángulo de contacto y las energías que lo forman en la triple frontera, para así suponer cuales serían las interacciones energéticas que no están siendo consideradas y que podrían ser responsables del comportamiento energético que se genera. La **Figura 4.38** muestra el ángulo de contacto que fue calculado con las energías superficiales e interfaciales mediante la ecuación de Young, así como los que fueron medidos directamente con la metodología de burbuja captiva.

En casos inversos donde el perfil de la burbuja o la gota es el parteaguas para determinar las tensiones interfaciales en el caso de sólidos y líquidos inmiscibles, demuestran que la aproximación energética tiene cierto grado de validez en cuando al comportamiento, es decir el determinar si una superficie es hidrofóbica o hidrofílica sin tener la certeza del valor real en términos energéticos que esta representa, ya que como se ha expuesto con anterioridad existen muchos otros factores que

influyen en la carga superficial de la interfaz, como lo son la propia naturaleza física o química del contacto [17, 103-104].

La **Figura 4.39** muestra la comparación entre los ángulos de contacto calculados mediante la ecuación de Young y los medidos por la técnica de burbuja cautiva, para el sistema agua-aceite-aire y que incluye los tres surfactantes mencionados en el desarrollo experimental.

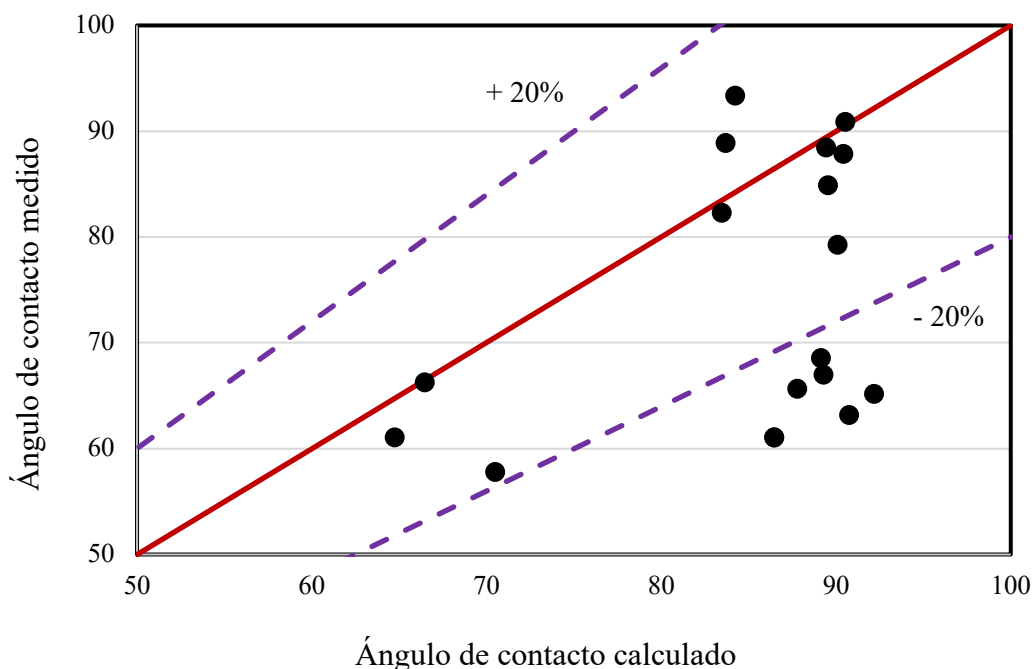


Figura 4.39 Comparación entre ángulos de contacto medidos y calculados par el sistema agua-aceite-aire. Las líneas discontinuas representan error de +/- 20%.

La anterior figura representa la relación entre los valores energéticos de la triple frontera tomados por separado que buscan representar el equilibrio que genera su contacto por la ecuación de Young, en contraste con la representación real del equilibrio que resulta de la medición del ángulo de contacto en la interfaz líquido-orgánico-gas.

Como es posible observar, la mayoría de los valores comparados quedan dentro de un margen de error de +/- 20%. Esta variación es considerada aceptable en la práctica del procesamiento de minerales.

Los puntos fuera de las líneas de error corresponden a las condiciones experimentales donde la tensión superficial es dinámica y no llega a la concentración crítica de micelas (CMC). Esta tendencia sugiere que se tiene cierto desequilibrio energético en la interfaz, no cuantificable por

los métodos experimentales aquí incluidos, que reducen el impacto que tiene alguna de las energías y que pueden ser las causantes del fenómeno repulsivo que se observa a bajas concentraciones de surfactante. Es también posible explicar, que una vez que el surfactante alcanza su CMC el equilibrio se vuelve instantáneo y el repunte energético de la triple frontera, tiene un valor y comportamiento más cercano a la observada con el perfil de gota y acercando los fenómenos superficiales existentes en un sistema triple de interfaz líquido-orgánico-gas.

Los resultados experimentales de este trabajo de investigación sugieren además de otros aspectos, el estudio energético en las interfaces bajo condiciones donde la teoría DLVO tiene un importante impacto que aporta o compensa la energía interfacial en condiciones de estado dinámico del sistema.

## CAPITULO V

### **Conclusiones.**

Los resultados de la experimentación generan un número interesante de conclusiones de acuerdo con la interfaz del sistema que fue analizado. A nivel microscópico se analizó la interfaz líquido-orgánico mientras que a nivel macroscópico se analizaron las tres interfaces con el objetivo particular de identificar la mayor cantidad de fenómenos superficiales medibles en la triple frontera.

### ***5.1 De las mediciones de tensión superficial e interfacial.***

- Los valores de tensión superficial son cruciales para establecer el punto de concentración micelar crítica en el medio acuoso (150 ppm para el terpinol y el DPME; 200ppm para el MIBC aprox.), ya que también define el punto en el cual esta propiedad y la concentración de surfactante tienen su mayor impacto en la frontera triple y el equilibrio energético en la interfaz.
- Como se planteaba desde el principio, la tensión interfacial del sistema líquido-orgánico tiene el aporte energético de mayor influencia en la frontera triple, así como la posibilidad de albergar la mayor cantidad de fenómenos no considerados dentro del sistema provenientes de la naturaleza propia del contacto entre ellas, puede generar películas que interfieran en el análisis, se necesita establecer la morfología de la superficie al contacto y el tipo de adherencia que podría generar.
- La tensión superficial tiene una influencia directa en la formación de burbujas dentro de la columna de flotación, alcanzando el menor diámetro posible y la mayor uniformidad de burbujas una vez que la CMC de cada surfactante es alcanzada; el terpinol alcanza su menor tamaño y uniformidad con diámetros de 1.1 mm y velocidades de 22 mm/s, el DPME con diámetros de 1.35 mm y velocidades de 32 mm/s, y el MIBC con diámetros de 1.33 mm y velocidades de 28 mm/s aprox. Lo que sitúa las tres especies en el régimen de burbujas esféricas en medio acuoso y movimiento rectilíneo de ascenso, lo que se logra por efecto de la adición de surfactantes y la disminución de la tensión superficial.
- La tensión interfacial por su parte tiene un comportamiento particular para el medio acuoso modificado con MIBC, ya que a diferencia del terpinol y el DPME este disminuye la tensión interfacial y llega a facilitar la formación de gotas en dentro de la columna. Mientras el diámetro mínimo que se alcanza con el terpinol y el DPME es cercano a los 5 mm, en el

MIBC se pueden observar gotas de 4.5 mm desde el punto de CMC a 200 ppm; es importante señalar que la formación de gotas se dio por acción de la presión externa ejercida por el medio dentro de la columna sin aporte energético significativo, solo por acción de la formación de burbujas.

- La importancia del diámetro de nuevo es visible al momento de estudiar la velocidad a la cual ascienden las gotas, las gotas más rápidas se obtiene del terpinol con un mínimo alcanzable de 45 mm/s, mientras el DPME obtiene alrededor de 40 mm/s en sus menores diámetros y las gotas formadas por el MIBC llegan a tener una velocidad mínima de 35 mm/s en sus diámetros inferiores.
- En la formación de microgotas de aceite por acción de la agitación, el aporte energético necesario cobra importancia una vez que se supera la CMC del surfactante, ya que esta genera un entorpecimiento para alcanzar la homogeneidad en los tamaños y lograra dividir las gotas hasta su diámetro menor que en todos lo casos llega a ser de 0.012 mm aproximadamente, que es suficiente para realizar la medición de carga superficial mediante el potencial zeta.
- El potencial zeta se mantiene electronegativo en todas las concentraciones, y la influencia de las especies surfactantes no llega ser significativa; sin embargo, la electronegatividad a bajas concentraciones de surfactante tiene influencia en los fenómenos repulsivos observados en el ángulo de contacto.

## ***5.2 De las mediciones del ángulo de contacto***

- El ángulo de contacto que se calcula con la expresión del modulo de Young refleja el equilibrio de la frontera triple sin contemplar cualquier otro fenómeno superficial que pueda ser resultado de cualquiera de las interfaces que intervienen.
- El ángulo de contacto que se midió por el perfil de la burbuja muestra un grado de repulsión a bajas concentraciones de surfactante, lo que genera discrepancias significativas con el cálculo que puede realizarse por medio de las tensiones superficial e interfacial.
- El grado de certeza que puede tener el cálculo del ángulo de contacto y la medición directa es mayor una vez que el medio alcanza el punto de CMC de su especie surfactante lo que puede ser la mayor aproximación posible del sistema desde la definición de la investigación.

- Es posible estimar el ángulo de contacto para sistemas similares al que se estudió en este trabajo, con un margen de error de +/- 20%, bajo condiciones experimentales donde la tensión superficial no cambia al alcanzar la concentración crítica de micelas (CMC).
- En los casos donde las tensiones interfacial y superficial son dinámicas, se observa un cierto desequilibrio energético en la interfaz, no cuantificable por los métodos experimentales aquí incluidos, que reducen el impacto que tiene alguna de las energías y que pueden ser las causantes del fenómeno repulsivo que se observa a bajas concentraciones de surfactante.
- Los resultados experimentales de este trabajo de investigación sugieren además de otros aspectos, el estudio del impacto energético en las interfaces bajo condiciones donde la teoría DLVO tiene un importante impacto que afecta la energía interfacial en condiciones de estado dinámico del sistema.

### ***5.3 Recomendaciones y trabajo futuro.***

Las recomendaciones que se pueden hacer en el presente trabajo incluyen:

- Realizar un análisis más detallado de la interfaz líquido-líquido antes de la CMC para establecer los posibles fenómenos superficiales que pueden intervenir en los fenómenos repulsivos de la frontera triple.
- Analizar otros líquidos orgánicos de naturaleza similar que permitan generar una teoría de predicción del equilibrio energético en la frontera triple.
- Modificar propiedades particulares de la fase orgánica, ya sea la viscosidad o densidad para saber si esto genera cambios significativos en la tensión interfacial con el medio acuoso.
- Utilizar un equipo de visualización microscópica, que permita obtener imágenes de la superficie de la burbuja en contacto con microgotas de aceite en un medio saturado, para saber el tipo y la cantidad de adherencia que puedan llegar a tener.

## Bibliografía

- [1] Z. X. LI Xiao-bing, LIU Jiong-tian, WANG Yong-tian, WANG Cun-ying, “Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation,” *J. China Univ. Min. y Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 546–551, 2007.
- [2] J. Ran, J. Liu, C. Zhang, D. Wang, and X. Li, “Experimental investigation and modeling of flotation column for treatment of oily wastewater,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 665–668, 2013.
- [3] M. Santander, R. T. Rodrigues, and J. Rubio, “Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 375, no. 1–3, pp. 237–244, 2011.
- [4] M. W. Lim, E. V. Lau, P. E. Poh, and W. T. Chong, “Interaction studies between high-density oil and sand particles in oil flotation technology,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 131, pp. 114–121, 2015.
- [5] F. C. M. J. M. van Delft, “On the apparent contradiction between the binding energy model for growth mechanisms and the Young-Dupre, model for wetting,” *Surf. Sci.*, vol. 251–252, no. C, pp. 635–640, 1991.
- [6] A. H. Ayyad, “Thermodynamic derivation of the Young-Dupré form equations for the case of two immiscible liquid drops resting on a solid substrate.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 346, no. 2, pp. 483–485, 2010.
- [7] S. Vafaei and D. Wen, “Modification of the Young-Laplace equation and prediction of bubble interface in the presence of nanoparticles,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, pp. 1–15, 2015.
- [8] M. Nabipour, S. Ayatollahi, and P. Keshavarz, “Application of different novel and newly designed commercial ionic liquids and surfactants for more oil recovery from an Iranian oil field,” *J. Mol. Liq.*, vol. 230, pp. 579–588, 2017.
- [9] Y. Xia, Z. Yang, R. Zhang, Y. Xing, and X. Gui, “Performance of used lubricating oil as flotation collector for the recovery of clean low-rank coal,” *Fuel*, vol. 239, no. November 2018, pp. 717–725, 2019.
- [10] S. Judd, “The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 134, pp. 241–246, 2014.

- [11] M. Uurum, "Influences of Jameson flotation operation variables on the kinetics and recovery of unburned carbon," *Powder Technol.*, vol. 191, no. 3, pp. 240–246, 2009.
- [12] J. Saththasivam, K. Loganathan, and S. Sarp, "An overview of oil-water separation using gas flotation systems," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 671–680, 2016.
- [13] A. Liu, M. qiang Fan, Z. hong Li, and J. chuan Fan, "Non-polar oil assisted DDA flotation of quartz I: Interfacial interaction between dodecane oil drop and mineral particle," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 168, pp. 1–8, 2017.
- [14] A. Liu, M. qiang Fan, Z. hong Li, and J. chuan Fan, "Non-polar oil assisted DDA flotation of quartz II: Effect of different polarity oil components on the flotation of quartz," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 168, pp. 25–34, 2017.
- [15] J. T. Burgués and D. I. Química, "Report : Medida del ángulo de contacto," pp. 1–62.
- [16] S. Vafaei and M. Z. Podowski, "Analysis of the relationship between liquid droplet size and contact angle," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 113, no. 2–3, pp. 133–146, 2005.
- [17] S. J. Pogorzelski, A. Z. Mazurek, and A. Szczepanska, "In-situ surface wettability parameters of submerged in brackish water surfaces derived from captive bubble contact angle studies as indicators of surface condition level," *J. Mar. Syst.*, vol. 119–120, pp. 50–60, 2013.
- [18] H. Tavana, "Contact angle measurements with liquids consisting of bulky molecules," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 279, no. 2, pp. 493–502, 2004.
- [19] P. G. de Gennes, "Wetting:static and dynamics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 827–863, 1985.
- [20] A. W. Yoshiharu Nakamura, Ken`Ichi Kamada, Yoshio Katoh, "The confirmation of Young-Dupre equation.," vol. 44, no. 3, 1973.
- [21] B. Jańczuk and T. Białłopiotrowicz, "Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 127, no. 1, pp. 189–204, 1989.
- [22] F. M. Fowkes, "Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces," *J. Phys. Chem.*, vol. 66, no. 2), pp. 382–382, 1962.
- [23] Z.-M. Inc., "Potencial Zeta : Un Curso Completo en 5 Minutos," *Zeta-m. Inc.*, pp. 4–6, 2008.
- [24] R. J. Hunter, *Colloid science*, 3rd ed., vol. 3, no. 1. London NW1: Janovich, Harcorurt Brace,

1981.

- [25] P. C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*, 3rd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1997.
- [26] W. Huo, X. Zhang, K. Gan, Y. Chen, J. Xu, and J. Yang, “Effect of zeta potential on properties of foamed colloidal suspension,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 574–583, 2019.
- [27] M. Fan, C. Nie, H. Du, J. Ni, B. Wang, and X. Wang, “An insight into the solar demulsification of highly emulsified water produced from oilfields by monitoring the viscosity, zeta potential, particle size and rheology,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 575, no. January, pp. 144–154, 2019.
- [28] L. Pan and R. H. Yoon, “Measurement of hydrophobic forces in thin liquid films of water between bubbles and xanthate-treated gold surfaces,” *Miner. Eng.*, vol. 98, pp. 240–250, 2016.
- [29] Y. Xing, “Recent experimental advances for understanding bubble-particle attachment in flotation,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 246, no. xxxx, pp. 105–132, 2017.
- [30] J. F. Carstens, J. Bachmann, and I. Neuweiler, “A new approach to determine the relative importance of DLVO and non-DLVO colloid retention mechanisms in porous media,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 560, no. October 2018, pp. 330–335, 2019.
- [31] C. Henry, *Particles in Wall-Bounded Turbulent Flows: Deposition, Re-Suspension and Agglomeration*, vol. 571. 2017.
- [32] G. W. Castellan, "*Fisicoquímica*", 2nd ed. Pearson Education, 1998.
- [33] C. N. para el uso eficiente de la Energía, “Aceites Lubricantes (Principios básicos).,” 2018.
- [34] A. P. Institute, “Tipos y clasificación de los aceites lubricantes,” 2018.
- [35] J. Simpson, D. Jordán, G. Cifuentes, a. Morales, and L. Briones, “Modelación empírica de flotación en columna a escala piloto,” *Rev. Metal.*, vol. 46, no. 2, pp. 101–108, 2010.
- [36] F. Cruz, “Instrumentación, control y adquisición de datos de una columna de flotación.” p. 29, 1999.
- [37] R. Arellano-Piña, J. A. Delgadillo, and R. Pérez-Garibay, “Effect of gas superficial velocity ( $J_g$ ) and frother/collector (MIBC/X-343) reagent dosage on froth horizontal displacement and galena drainage,” *Miner. Eng.*, vol. 114, no. February, pp. 8–16, 2017.
- [38] B. Drif, Y. Taha, R. Hakkou, and M. Benzaazoua, “Recovery of Residual Silver-Bearing

- Minerals from Low-Grade Tailings by Froth Flotation: The Case of Zgounder Mine, Morocco,” *Minerals*, vol. 8, no. 7, p. 273, 2018.
- [39] J. A. F. C.O. Gomez, R. Escudero, “Characterization of rigid spargers and selection for flotation columns,” in *XXI International Mineral Processing Congress*, pp. 14–20.
- [40] F. J. Tavera, R. Escudero, and J. A. Finch, “Gas holdup in flotation columns: Laboratory measurements,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 61, no. 1, pp. 23–40, 2001.
- [41] Y. Gao, G. M. Evans, E. J. Wanless, and R. Moreno-Atanasio, “DEM modelling of particle-bubble capture through extended DLVO theory,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 529, no. June, pp. 876–885, 2017.
- [42] M. E. W. R. Clift, J.R. Grace, *Bubbles, drops, and particles*, 2nd ed. N.Y.: DOVER publications, INC., 2005.
- [43] S. Kaart, J. C. Schouten, and C. M. Van Den Bleek, “Improving conversion and selectivity of catalytic reactions in bubbling gas-solid fluidized bed reactors by control of the nonlinear bubble dynamics,” *Catal. Today*, vol. 48, no. 1–4, pp. 185–194, 1999.
- [44] M. R. Rahman, A. Deng, S. A. Hussak, A. Ahmed, T. Willers, and P. R. Waghmare, “On the effect of relaxation time in interfacial tension measurement,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 574, no. March, pp. 239–244, 2019.
- [45] Y. Wang, C. Zhao, Y. Jiang, X. Jia, T. Cheng, and G. Zhou, “The effects of electrolyte anions on lowering the interfacial tension of oil/ alkylbenzene sulfonates solution,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 728, no. May, pp. 201–207, 2019.
- [46] P. J. Brandvik, P. S. Daling, F. Leirvik, and D. F. Krause, “Interfacial tension between oil and seawater as a function of dispersant dosage,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 143, no. March, pp. 109–114, 2019.
- [47] I. K. Hong, S. I. Kim, and S. B. Lee, “Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: Droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 67, pp. 123–131, 2018.
- [48] X. Zhu, A. Dudchenko, X. Gu, and D. Jassby, “Surfactant-stabilized oil separation from water using ultrafiltration and nanofiltration,” *J. Memb. Sci.*, vol. 529, no. February, pp. 159–169, 2017.
- [49] C. M. Phan, B. Allen, L. B. Peters, T. N. Le, and M. O. Tade, “Can water float on oil?,” *Langmuir*, vol. 28, no. 10, pp. 4609–4613, 2012.

- [50] Y. Y. WEI, Z. Q. SUN, H. H. REN, and L. LI, “Advances in Microdroplet Generation Methods,” *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 47, no. 6, pp. 795–804, 2019.
- [51] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, and J. Lyklema, “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, no. 2, pp. 194–224, 2007.
- [52] Z. Huangfu, S. A. Khoso, W. Sun, Y. Hu, C. Chen, and Q. Zhang, “Utilization of petrochemical by-products as a new frother in flotation separation of molybdenum,” *J. Clean. Prod.*, vol. 204, pp. 501–510, 2018.
- [53] P. Ahmadi, H. Asaadian, S. Kord, and A. Khadivi, “Investigation of the simultaneous chemicals influences to promote oil-in-water emulsions stability during enhanced oil recovery applications,” *J. Mol. Liq.*, vol. 275, pp. 57–70, 2019.
- [54] B. Mandracchia, “Quantitative imaging of the complexity in liquid bubbles’ evolution reveals the dynamics of film retraction,” *Light Sci. Appl.*, vol. 8, no. 1, 2019.
- [55] M. Tiecco, L. Corte, L. Roscini, C. Colabella, R. Germani, and G. Cardinali, “A novel, rapid and automated conductometric method to evaluate surfactant-cells interactions by means of critical micellar concentration analysis,” *Chem. Biol. Interact.*, vol. 218, pp. 20–27, 2014.
- [56] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, “Surfactants and interfacial phenomena,” in *John Wiley & Sons*, 2012, pp. 178–190, 208–237, 243–268.
- [57] D. Myers, “*Surfactant science and technology*”, Third. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [58] X. Zhang and C. Wang, “Supramolecular amphiphiles,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 1, pp. 94–101, 2011.
- [59] G. Savelli, R. Germani, and L. Brinchi, “Reactivity Control by Aqueous Amphiphilic,” no. 2001, p. 2019, 2001.
- [60] S. R. Cicco, G. M. Farinola, C. Martinelli, F. Naso, and M. Tiecco, “Pd-promoted homocoupling reactions of unsaturated silanes in aqueous micelles,” *European J. Org. Chem.*, no. 12, pp. 2275–2279, 2010.
- [61] S. B. Gogoi, “Adsorption-Desorption of Surfactant for Enhanced Oil Recovery,” *Transp. Porous Media*, vol. 90, no. 2, pp. 589–604, 2011.
- [62] L. Piao, K. H. Lee, W. J. Kwon, S. H. Kim, and S. Yoon, “The simple and facile methods to improve dispersion stability of nanoparticles: Different chain length alkylcarboxylate

- mixtures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 334, no. 2, pp. 208–211, 2009.
- [63] L. Klíčová, “CTAB/water/Chloroform reverse micelles: A closed or open association model?,” *Langmuir*, vol. 28, no. 43, pp. 15185–15192, 2012.
- [64] F. Bukiet, “Wetting properties and critical micellar concentration of benzalkonium chloride mixed in sodium hypochlorite,” *J. Endod.*, vol. 38, no. 11, pp. 1525–1529, 2012.
- [65] H. J. S. Anh V. Nguyen, "*Colloidal science of flotation*", 1st ed., vol. 118. Santa Barbara, California, 1998.
- [66] A. V. N. Dong-xia Feng, “Contact angle variation on single floating spheres and its impact on the stability analysis of floating particles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, pp. 442–447, 2017.
- [67] T. N. Le, C. M. Phan, A. V. Nguyen, and H. M. Ang, “An unusual synergistic adsorption of MIBC and CTAB mixtures at the air-water interface,” *Miner. Eng.*, vol. 39, pp. 255–261, 2012.
- [68] H. Park and L. Wang, “Determination of the concentration of MIBC in coking coal flotation,” *Miner. Eng.*, vol. 127, no. August, pp. 74–80, 2018.
- [69] F. C. Toxic, “Dipropylene glycol methyl ether under suspicion,” 1984.
- [70] N. Ball, “The challenge of using read-across within the EU REACH regulatory framework; how much uncertainty is too much? Dipropylene glycol methyl ether acetate, an exemplary case study,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 68, no. 2, pp. 212–221, 2014.
- [71] S. Padasala, S. Chavda, D. Ray, V. K. Aswal, and P. Bahadur, “The effect of glycols and their ethers on micellar behavior of cetyltrimethylammonium tosylate,” *J. Mol. Liq.*, vol. 242, pp. 484–491, 2017.
- [72] A. Riquelme, A. Desbiens, J. Bouchard, and R. Del Villar, "*Parameterization of bubble size distribution in flotation columns*", vol. 46, no. 16 PART 1. IFAC, 2013.
- [73] T. Richter, K. Eckert, X. Yang, and S. Odenbach, “Measuring the diameter of rising gas bubbles by means of the ultrasound transit time technique,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 291, pp. 64–70, 2015.
- [74] H. Xiao, “Bubble formation in continuous liquid phase under industrial jetting conditions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 200, pp. 214–224, 2019.
- [75] M. Falatsu, “Column flotation froth characteristics - stability of the bubble-particle system,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 40, no. 3–4, pp. 225–243, 1994.

- [76] R. Pérez-Garibay, A. Bueno-Tokunaga, R. H. Estrada-Ruiz, and L. F. Camacho-Ortegón, “Effect of surface electrical charge on microbubbles’ terminal velocity and gas holdup,” *Miner. Eng.*, vol. 119, no. December 2017, pp. 166–172, 2018.
- [77] D. Szyszka, “Critical coalescence concentration (Ccc) for surfactants in aqueous solutions,” *Minerals*, vol. 8, no. 10, 2018.
- [78] R. R. Klimpel and S. Isherwood, “Some industrial implications of changing frother chemical structure,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 33, no. 1–4, pp. 369–381, 1991.
- [79] Y. H. Tan, A. A. Ra, A. Elmahdy, and J. A. Finch, “International Journal of Mineral Processing Bubble size , gas holdup and bubble velocity pro fi le of some alcohols and commercial frothers,” vol. 119, pp. 1–5, 2013.
- [80] F. Azgomi, C. O. Gomez, and J. A. Finch, “Correspondence of gas holdup and bubble size in presence of different frothers,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 83, no. 1–2, pp. 1–11, 2007.
- [81] K. Zhang, N. Jia, and F. Zeng, “Application of predicted bubble-rising velocities for estimating the minimum miscibility pressures of the light crude oil–CO<sub>2</sub> systems with the rising bubble apparatus,” *Fuel*, vol. 220, no. January, pp. 412–419, 2018.
- [82] P. B. Kowalczyk, J. Zawala, and J. Drzymala, “Concentration at the minimum bubble velocity (CMV) for various types of flotation frothers,” *Minerals*, vol. 7, no. 7, pp. 1–15, 2017.
- [83] M. D. Gernon, D. Alford, C. M. Dowling, and G. P. Franco, “Enhancing oil/water emulsion stability: The use of capillary contact angle measurements to determine liquid/liquid interfacial tensions between aqueous alkanolamine solutions and oils,” *Tribol. Trans.*, vol. 52, no. 3, pp. 405–414, 2009.
- [84] F. E. B. D.J. Donahue, “The boundary tension at water-organic liquid interfaces,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 56, no. 4, pp. 480–484, 1954.
- [85] K. Babu, N. Pal, A. Bera, V. K. Saxena, and A. Mandal, “Studies on interfacial tension and contact angle of synthesized surfactant and polymeric from castor oil for enhanced oil recovery,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 1126–1136, 2015.
- [86] A. Al-Sharafi, B. S. Yilbas, and G. Hassan, “Droplet on oil impregnated surface: Temperature and velocity fields,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 146, no. April, p. 106054, 2019.
- [87] F. Burnet and J. L. Brenguier, “Validation of droplet spectra and liquid water content measurements,” *Phys. Chem. Earth, Part B Hydrol. Ocean. Atmos.*, vol. 24, no. 3, pp. 249–

254, 1999.

- [88] J. Lang, N. Lalem, and R. Zana, “Droplet size and dynamics in water-in-oil microemulsions,” *Colloids and Surfaces*, vol. 68, no. 3, pp. 199–206, 1992.
- [89] J. M. Dickhout, E. Virga, R. G. H. Lammertink, and W. M. de Vos, “Surfactant specific ionic strength effects on membrane fouling during produced water treatment,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 556, pp. 12–23, 2019.
- [90] K. Wijarnprecha, A. de Vries, P. Santiwattana, S. Sonwai, and D. Rousseau, “Rheology and structure of oleogelled water-in-oil emulsions containing dispersed aqueous droplets as inactive fillers,” *Lwt*, vol. 115, no. January, p. 108067, 2019.
- [91] S. Khajeh Naeni and L. Pakzad, “Experimental and numerical investigation on mixing of dilute oil in water dispersions in a stirred tank,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 147, pp. 493–509, 2019.
- [92] Z. Pan, “Impact of mixing time and energy on the dispersion effectiveness and droplets size of oil,” *Chemosphere*, vol. 166, pp. 246–254, 2017.
- [93] M. C. Boufadel, R. Daniel, and J. Weaver, “The movement of oil under non-breaking waves,” vol. 52, pp. 1056–1065, 2006.
- [94] S. A. Socolofsky, J. Gros, E. North, M. C. Boufadel, T. F. Parkerton, and E. E. Adams, “The treatment of biodegradation in models of sub-surface oil spills: A review and sensitivity study,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 143, no. March, pp. 204–219, 2019.
- [95] A. Moles, L. Holland, and J. Short, “Effectiveness in the Laboratory of Corexit 9527 and 9500 in Dispersing Fresh , Weathered , and Emulsion of Alaska North Slope Crude Oil under Subarctic Conditions,” vol. 7, no. 02, pp. 241–247, 2002.
- [96] A. Bueno-Tokunaga, R. Pérez-Garibay, and D. Martínez-Carrillo, “Zeta potential of air bubbles conditioned with typical froth flotation reagents,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 140, pp. 50–57, 2015.
- [97] A. Wiacek and E. Chibowski, “Zeta potential, effective diameter and multimodal size distribution in oil/water emulsion,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 159, no. 2–3, pp. 253–261, 1999.
- [98] S. Duzyol and A. Ozkan, “Effect of contact angle, surface tension and zeta potential on oil agglomeration of celestite,” *Miner. Eng.*, vol. 65, pp. 74–78, 2014.
- [99] C. L. Moraila, F. J. Montes Ruiz-Cabello, M. Cabrerizo-Vílchez, and M. Á. Rodríguez-

- Valverde, “Wetting transitions on rough surfaces revealed with captive bubble experiments. The role of surface energy,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 539, pp. 448–456, 2019.
- [100] H. Khoojinian, J. P. Goodarzi, and S. B. Hall, “Aligning pitch for measurements of the shape of captive bubbles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 397, pp. 59–62, 2012.
- [101] Y. Y. Zuo, M. Ding, A. Bateni, M. Hoorfar, and A. W. Neumann, “Improvement of interfacial tension measurement using a captive bubble in conjunction with axisymmetric drop shape analysis (ADSA),” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 250, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 233–246, 2004.
- [102] Y. Y. Zuo, M. Ding, D. Li, and A. W. Neumann, “Further development of Axisymmetric Drop Shape Analysis-Captive Bubble for pulmonary surfactant related studies,” *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, vol. 1675, no. 1–3, pp. 12–20, 2004.
- [103] B. A. Starkweather, X. Zhang, and R. M. Counce, “An experimental study of the change in the contact angle of an oil on a solid surface,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 362–366, 2000.
- [104] J. Xue, P. Shi, L. Zhu, J. Ding, Q. Chen, and Q. Wang, “A modified captive bubble method for determining advancing and receding contact angles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 296, pp. 133–139, 2014.