

2ej. 12



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**OPTIMIZACION EN LA PRECIPITACION EN CRISTALES
DE TiO_2 , BUSQUEDA DE LA TRASICION DE
LA RUGOSIDAD.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MARIA CRISTINA BELLMUNT JARDON**

MEXICO, D. F.

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I. TERMODINAMICA DE SUPERFICIES.

1. Introducción.

1.1 Coloides.

1.1.1 Clasificación general de los coloides.

1.1.1(a) Dispersiones coloidales.

1.1.1(b) Disoluciones verdaderas de sustancias macromoleculares.

1.1.1(c) Coloides de asociación.

1.1.1(d) Coloides orgánicos e inorgánicos.

1.1.1(e) Coloides globulares (esféricos), y fibrosos (lineales).

1.1.1(f) Coloides moleculares y micelares.

1.1.1(g) Coloides liofóbicos y liofílicos.

1.2 Espumas.

1.3 Importancia de la interfase.

1.4 Concepto de tensión superficial

1.5 Ecuación de adsorción de Gibbs.

1.6 Deducción de la ecuación de tensión superficial por medio de la ecuación de trabajo.

1.7 Aspectos eléctricos de la química de superficies.

1.7.1 Ionización.

1.7.2 Adsorción iónica.

1.7.3 Disoluciones de iones.

1.7.4 Doble capa difusa.

CAPITULO II. ESPUMAS.

Introducción.

- 2.1 Concepto de espuma.
- 2.2 Estructura de espumas.
- 2.3 Drenado de espumas.
- 2.4 Factores que provocan el drenado de espumas.
- 2.5 Estabilidad de espumas.
- 2.6 Elasticidad de la película.
- 2.7 Efecto de elasticidad superficial (Gibbs-Marangoni).
- 2.8 Principios para la producción de espumación.
- 2.9 Tipos de tensoactivos.
- 2.10 Relación para la determinación de la vida media de las espumas.

CAPITULO III. DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

Introducción.

- 3.1 Descripción del trabajo experimental.

CAPITULO IV. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

Introducción.

- 4.1 Análisis y discusión de resultados.

SINTESIS Y CONCLUSIONES.

APENDICE.

- Resultados Experimentales
- Gráficas correspondientes a los resultados.
- Información de apoyo.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Hemos podido observar en otros trabajos nuestros con ZnO ⁽³⁷⁾, que los cristales cuyos hábitos no son cercanos a las formas de equilibrio descritas por Gibbs en 1878, con caras definidas y morfológicamente importantes sólo para los casos de energía libre de superficie baja, poseen valores "anormalmente" altos de conductividad y capacitancia. Esta condición convierte tanto al ZnO como también al TiO_2 (ambos son óxidos semiconductores) en productos potencialmente atractivos para su aplicación en celdas solares y como electrodos en celdas fotoelectroquímicas.

En el siguiente estudio "Optimización de cristales de TiO_2 ⁽³⁸⁾, búsqueda de la transición de la rugosidad", con diferentes hábitos cristalinos que pueden presentar diferentes propiedades eléctricas y magnéticas tiene como objetivo seleccionar una serie de sustancias tensoactivas que tengan un efecto importante en la precipitación del TiO_2 en fase acuosa.

Esto ha sido parte de un trabajo amplio de obtención de materiales policristalinos (ZnO , TiO_2 , SiO_2) que pueden ser probados como elementos en celdas solares y celdas de combustible.

Un cristal que crece lentamente tendrá su hábito cercano al correspondiente equilibrio termodinámico. Si crece rápidamente su forma no será la del equilibrio. Se puede demostrar que un

crystal crece rápidamente, en términos relativos, cuando la integración de las unidades de materia a la superficie de cristalización no es una barrera importante en proceso global de crecimiento.

Una condición necesaria para acelerar el proceso de crecimiento es que la superficie de cristalización sea "rugosa" al nivel macro/microscópico (rugosidad al nivel de grupos de moléculas), (47) (48) (Fig. P,Q), que provea entonces de una gran cantidad de sitios favorables para el crecimiento por unidad de área superficial. Una superficie rugosa es "extensa" y posee energía libre en exceso en comparación con las formas de equilibrio que minimizan la energía superficial, Gibbs (37) (44) $\sum \sigma_i A_i = \min$, es decir que el área de una cara del cristal y por lo tanto su importancia morfológica decrece al aumentar la energía libre de la superficie, y por consiguiente es inevitable termodinámicamente; por lo tanto ésta superficie es el resultado de los procesos cinéticos durante el crecimiento del cristal.

Para obtener un cristal que reúna las condiciones comentadas hay dos caminos, obtenerlo a una temperatura suficientemente alta respecto a la transición de rugosidad* o mediante una fuerza directriz de gran magnitud; ésta fuerza directriz es sin lugar a duda la supersaturación en el medio de cristaliza-

* Comunicación personal con Jaime Noriega (Nov. 1986).

ción. En el caso particular del TiO_2 , que será obtenido en solución acuosa en que no se pueden tener temperaturas mayores a los $100^\circ C$ (a presión atmosférica), el parámetro experimental que puede modificarse es la supersaturación (buscando aumentarlo).

Considerando la práctica insolubilidad del TiO_2 en agua en donde la $\Delta\mu$ asociada al crecimiento será grande; una forma de manejar la velocidad de crecimiento de los cristales es el prevenir de alguna manera la actuación libre de éste gradiente con el uso de tensoactivos específicos. Si detenemos el crecimiento de este cristal se afecta por consecuencia el hábito cristalino y suelen aparecer nuevas caras cristalinas que en condiciones normales no son morfológicamente importantes. (50 y 51) Con el objeto de conseguir nuestro propósito proponemos que una monocapa de tensoactivo, en la interfase líquido-sólido, sirva como barrera para el crecimiento.

Ahora sabemos que en un cristal que crece naturalmente, sus caras de alta energía tienden a desaparecer (poseen superficies rugosas), es a ésta rugosidad que atribuimos los efectos magnéticos, eléctricos que estamos buscando. (47) (48)

En experimentos anteriores (37) (44) se observa cristales de crecimiento rápido (superficies rugosas) y cristales con caras de alta energía, crecimiento más lentamente por el uso de

agentes tensoactivos. Esta evidencia experimental nos lleva a comparar dos formas de cristalización muy diferentes tanto en estructura como en efectos electromagnéticos.

Por lo tanto la barrera será más importante mientras más impermeable sea el soluto. Es decir que estamos en presencia de un proceso de transporte de masa en la interfase líquido-sólido, a través de una membrana; éste fenómeno es similar a los fenómenos de adsorción en equipos de contacto y de evaporación de agua en estanques. Porque sabemos que la película superficial formada en el proceso retarda la velocidad de evaporación del agua considerablemente, provocado por la resistencia que manifiesta el coeficiente de transporte de masa interfacial. (Fig. B,G,M,L). Ambos son procesos de un mismo fenómeno y en ambos los efectos de transporte se cuantifican a través de un coeficiente de transferencia de masa interfacial que es muy sensible a la presencia de sustancias ajenas en la interfase misma.

Un tensoactivo efectivo será aquel cuya película correspondiente impida en grado notable el paso del soluto a través de la interfase. Tales películas, a su vez, exhiben cierta cohesión o "rigidez" que se puede contemplar mejor en el valor de la viscosidad superficial (Fig. E). Es decir una barrera importante al crecimiento no impedido de un cristal debe consistir

de una monocapa de tensoactivo que exhiba una viscosidad superficial (dinámica) importante.

En primer término seleccionamos los tensoactivos más adecuados es decir, aquellos que representan la mayor viscosidad superficial* al ser disueltos en agua. Para éste propósito fue necesario recurrir a un sistema experimental tal que cumpliera dos condiciones esenciales.

- i) Una gran cantidad de área interfacial por unidad de volumen de solución.
- ii) Una gran cantidad de área interfacial cuya permanencia medible se pueda asociarse directamente con la viscosidad superficial.

Ambas condiciones se cumplen en la estructura de las espumas, siendo el parámetro a medir la estabilidad de la espuma generada (la estabilidad "permanencia" de una columna de espuma es el resultado de la permanencia del área interfacial líquido-vapor), para un sistema de tensoactivo dado. Cuando desaparece la espuma debido al colapso de las burbujas individuales, disminuye la relación área interfacial/volumen obteniendo, características de la estructura de la espuma. El cuerpo de este trabajo consiste en la descripción somera de la naturaleza de la espuma, de la técnica experimental usada para la determina-

* Ver Apéndice.

ción de el mejor tensoactivo y la discusión de nuestros resultados.

Una vez que el tensoactivo se ha seleccionado, es materia para trabajos posteriores el aplicar los tensoactivos seleccionados en experimentos de cristalización del TiO_2 en fase acuosa que verifiquen la relación existente entre las condiciones señaladas arriba, obteniendo cristales con los diferentes hábitos que harán evidente la naturaleza de la superficie de los mismos. Entonces se analizarán las propiedades eléctricas y magnéticas de los cristales.

CAPITULO I

"TERMODINAMICA DE SUPERFICIES"

1.- Introducción.

Este capítulo trata fundamentalmente de las propiedades físico-químicas de la interfase que nos interesan y su relación con el seno del líquido. (Fig. A).

Dado que la naturaleza en la interfase será crítica para alcanzar nuestros fines (con TiO_2), hacemos una revisión de las propiedades que juzgamos importantes a la luz de la Fig. A.

Un sistema heterogéneo, donde una fase líquida esta en contacto con otra fase inmiscible, que puede ser sólida, líquida o gaseosa puede clasificarse según el estado físico como sigue ⁽⁴⁾:

Fase dispersa	Medio de dispersión	Nombre
sólido	sólido	aleación
sólido	líquido	sol
sólido	gas	aerosol sólido
líquido	sólido	emulsión sólida
líquido	líquido	emulsión, coloide
líquido	gas	aerosol líquido
gas	sólido	espuma sólida
gas	líquido	espuma

Cuando se tienen dos fases en contacto, existen superficies entre ellas, y éstas superficies con composición y propiedades

diferentes a ambas fases pueden considerarse como una nueva fase llamada, "interfase". Esta región separa las dos fases que se denominan: fase dispersa (que es la que constituyen las partículas), y el medio de dispersión (en el cual están dispersas las partículas).

1.1 Coloides.

Son sistemas heterogéneos (líquido-líquido), que consisten de partículas (gotas de una fase), muy pequeñas suspendidas en la otra fase, con frecuencia son opacas a la luz. Aquella fase que se encuentra en las partículas pequeñas es la que se conoce como fase dispersa.

1.1.1. Clasificación general de los coloides.

1.1.1. (a) Dispersiones coloidales.

Poseen una gran energía libre de superficie⁽⁴⁾, son termodinámicamente inestables, ya que cuando se separan las fases es imposible reconstruir el sistema. Por ejemplo, una solución saturada de azufre en alcohol sobre agua; cerca del punto de ebullición. El alcohol se evapora dejando el azufre insoluble en agua⁽⁶⁾.

1.1.1.(b) Disoluciones verdaderas de sustancias macromoleculares.

Son sumamente estables desde el punto de vista termodinámico*, y es difícil conseguir su ruptura por medios mecánicos (agitación, etc.), por ejemplo podemos citar las proteínas, gomas, caucho natural.

1.1.1.(c) Coloides de asociación.

Son conocidos también como electrolitos coloidales y son estables desde el punto de vista termodinámico; es el caso de materiales tensoactivos.

1.1.1.(d) Coloides orgánicos e inorgánicos.

Los soles de sustancias inorgánicas pueden ser agrupados en soluciones coloidales de elementos como los óxidos, sales y los hidróxidos. (6)

Los coloides orgánicos son clasificados como soles homopolares como (caucho en benceno), hidroxisoles (almidón, glicógeno en agua), las sales heteropolares (proteínas, jabones en agua).

* Su facilidad de formación es consecuente con la magnitud y el signo del ΔG .

1.1.1.(e) Coloides globulares (esféricos), y fibrosos
(lineales).

La clasificación de estos coloides es por la forma de la partícula termodinámicamente son sumamente estables, la nitrocelulosa es un coloide lineal, pero el glicógeno es un esferocoloide.

La misma sustancia puede inclusive ser formada como un coloide tanto globular como uno fibroso; la albúmina nativa es un esferocoloide pero después de su desnaturalización es convertida en un coloide fibroso lineal. Es especialmente importante el hecho de que las fibras naturales y las sintéticas de importancia práctica, incluyendo cauchos y plásticos están compuestas de moléculas lineales largas⁽⁶⁾. Muchas propiedades mecánicas de fibras y plásticos tales como la resistencia a la tensión y la elasticidad dependen, principalmente, de la longitud y estructura de las moléculas fibrosas.

1.1.1.(f) Coloides moleculares y micelares.

Estos coloides son clasificados de acuerdo a la estructura de las partículas, todos los coloides pueden ser clasificados en coloides moleculares y micelares.

Por otra parte, los coloides moleculares y los micelares pueden ser orgánicos u inorgánicos, fibrosos o globulares. Las partículas de los coloides moleculares son macromoléculares sencillas y su estructura es esencialmente la misma que la de la estructura de pequeñas moléculas; los átomos están unidos por ligaduras químicas verdaderas. A este grupo de coloides moleculares pertenecen la mayoría de los coloides orgánicas lineales como la nitrocelulosa, almidón cloruro de polivinilo, caucho.

La estructura de los coloides micelares es completamente diferente, las partículas de estos coloides micelares no son moléculas grandes sino conglomerados de muchas moléculas pequeñas o grupo de átomos que son mantenidos juntos por valencias secundarias, es decir por fuerzas de cohesión o de van der Waals. Como ejemplo de lo anteriormente mencionado podemos citar los coloides inorgánicos, emulsiones, jabones y detergentes.

1.1.1.(g) Coloides liofóbicos y liofílicos.

Los términos liofílico (que tiene afinidad por el líquido), y el término liofóbico (que repele el líquido), se utilizan para indicar la tendencia en la superficie del grupo funcional o partícula a mojarse o no. Si el medio líquido es acuoso se utilizan los términos hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente.

Las superficies liofílicas pueden hacerse liofóbicas, y al contrario al ser tratadas con sustancias particulares; por ejemplo, las superficies de vidrio limpias que son hidrofílicas pueden hacerse hidrofóbicas recubriéndose con parafina. Inversamente las gotas pequeñas de un aceite hidrocarburo en una emulsión acuosa, que son hidrofóbicas pueden convertirse en hidrofílicas por adición de proteína a la emulsión, ya que las moléculas de proteínas se adsorben sobre la superficie de las gotas⁽⁶⁾.

Esta terminología es especialmente útil cuando se consideran los fenómenos de actividad superficial tienen una gran afinidad por las interfases debido a que contienen partes hidrofílicas y lipofílicas (con afinidad por los aceites).

Ejemplo las proteínas son parcialmente hidrofóbicas (regiones hidrocarbonadas), y parcialmente hidrofílicas (uniones peptídicas, grupos amino y carboxilos).

1.2 Espumas

La dispersión de un gas en un líquido, ocasiona la existencia de una interfase; cuando esta interfase es de gran magnitud, la única manera que se puede acomodar, dentro de un volumen dado de líquido es mediante la estructura de una gran cantidad de bur-

bujas aglomeradas^{(1) (2)}. De tal manera que el volumen del líquido es mucho menor que el del gas por unidad de volumen de la espuma⁽³⁾.

Este arreglo interfacial es muy estable, a menos que la interfase se adicionen sustancias, en general orgánicas que contribuyen a la formación de películas estables^{(4) (7)}.

1.3 Importancia de la interfase.

Todas las dispersiones coloidales y las espumas presentan como característica común una gran relación área-volumen en las partículas implicadas.

Para que exista una interfase en forma estable se requiere que la energía libre de formación de la interfase sea positiva (+), esto quiere decir que necesita energía el sistema para crear o incrementar la interfase.

Todos los sistemas tienden a la menor energía y por lo tanto a formar la menor interfase posible, si ésta superficie tiene una contribución importante a la energía del sistema. Por eso es común la existencia de esferas en muchas situaciones, ya que es el cuerpo que tiene la menor interfase para un volumen dado. En la interfase existente entre la fase dispersa y el medio de dispersión existe una relación sumamente estrecha entre la composición de ella y los fenómenos de adsorción^{(1) (3)}, las propiedades termodinámicas, propiedades de transporte, los efectos electrocinéticos y ópticos. Ver. figuras A, B, C y F en el Apéndice.

1.4 Concepto de tensión superficial

Existen fuerzas atractivas, como las del tipo de van der Waals, que son de corto alcance entre las moléculas. Estas fuerzas son las responsables de la existencia del estado líquido, ⁽²⁾ los fenómenos de tensión superficial se pueden explicar en función de estas fuerzas de atracción.

Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas las direcciones, mientras que las que están situadas en una interfase experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior. (Fig. I.1)

Debido a ese empuje las moléculas tenderán a abandonar la superficie para pasar al seno del líquido, con lo cual la superficie tenderá a contraerse espontáneamente ⁽⁴⁾.

Por esta razón minimiza su área para un volumen dado, y la forma que toma es la de esfera.

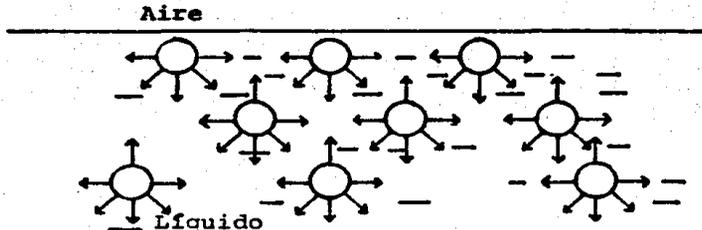


Fig. I.1 Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.

Por este razonamiento podemos decir que los líquidos tienden a contraerse y a ocupar superficies mínimas ésta tendencia se debe a que las moléculas de la superficie resultando que esta actúa como si estuviera en estado de tensión, llamandola así "Tensión Superficial" (γ). La tensión superficial se puede definir como la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre una línea de un centímetro de longitud paralela a la superficie en cuestión (3).

1.5 Ecuación de adsorción de Gibbs.

Es importante considerar la región de la interfase como un plano (2) (5) matemático SS (Fig. I.2)

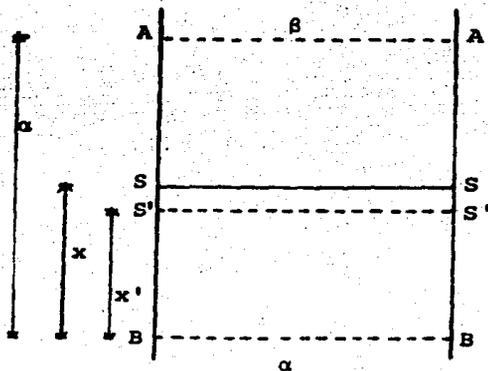


Fig. I.2

Consideremos el sistema de la figura en que un componente "i" se encuentra presente en ambas fases y su concentración correspondiente C_i^α ó C_i^β .

Los planos AA y BB se encuentran a una distancia suficiente del plano SS de tal manera que las propiedades de los senos de las fases α y β prevalescan en ellas respectivamente. Si las fases fueran uniformes hasta el plano SS la cantidad del componente i presente sería (por unidad de área).

$$xC_i^\alpha + (a-x)C_i^\beta \quad (1)$$

Las distancias x y a son relativas a los planos AA y BB respectivamente. La cantidad real del componente i presente entre la región de los planos AA y BB está dada por la ecuación (2).

$$xC_i^\alpha + (a-x)C_i^\beta + \Gamma_i^\sigma \quad (2)$$

Donde Γ_i^σ denota el exceso de superficie*por unidad de área, para el caso de que la fase β sea gaseosa C_i es despreciable y las ecuaciones (1) y (2) se convierten en:

$$xC_i^\alpha \quad \text{y} \quad xC_i^\alpha + \Gamma_i^\sigma$$

respectivamente.

(*) Es la cantidad de i presente en la interfase e independientemente de las cantidades que haya (de i) en ambas fases.

Si hacemos una segunda selección arbitraria del plano divisor y lo denominamos S'S' con una distancia respectiva x' se debe llegar a la relación

$$x'C_i + \Gamma_i^\sigma = xC_i + \Gamma_i^\sigma \quad (3)$$

Esta relación se establece debido a que la cantidad del componente i presente entre los planos AA y BB debe ser la misma independientemente de la localización del plano divisor. (a partir de la ecuación anterior C_i será equivalente a C_i^α , ya que C_i^β es despreciable de acuerdo a las convenciones anteriores). De esta manera tenemos

$$(\Gamma_i^{\sigma'} - \Gamma_i^\sigma) / C_i = x - x' \quad (4)$$

De tal manera que

$$(\Gamma_1^{\sigma'} - \Gamma_1^\sigma) / C_1 = (\Gamma_2^{\sigma'} - \Gamma_2^\sigma) / C_2 = \text{etc.} \quad (5)$$

O en una forma general

$$(\Gamma_i^{\sigma'} - \Gamma_i^\sigma) / N_i = (\Gamma_j^{\sigma'} - \Gamma_j^\sigma) / N_j \quad (6)$$

donde N denota la fracción mol, reorganizando tenemos

$$\Gamma_j^{\sigma'} N_i - \Gamma_i^{\sigma'} N_j = \Gamma_j^\sigma N_i - \Gamma_i^\sigma N_j \quad (7)$$

Dado que los planos SS y S'S' son fijados arbitrariamente la ecuación (7) es válida solo si cada lado de la ecuación separadamente es igual a una constante

$$\Gamma_j^\sigma N_i - \Gamma_i^\sigma N_j = \text{constante.} \quad (8)$$

Con esta introducción manejando cantidades de exceso de superficie podemos ahora derivar la ecuación de Gibbs. (5)

Para un pequeño cambio reversible en la energía del sistema, dE se tiene:

$$dE = dE^\alpha + dE^\beta + dE^\sigma \quad (9)$$

Usando la expresión:

$$dE^\alpha = TdS^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\alpha - P^\alpha dV \quad (10)$$

y de una manera similar para la fase β y la σ se llega a las siguientes ecuaciones

$$dE^\beta = TdS^\beta + \sum \mu_i dn_i^\beta - P^\beta dV \quad (11)$$

$$dE^\sigma = TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (12)$$

$$dE = TdS^\alpha + TdS^\beta + TdS^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\alpha + \sum \mu_i dn_i^\beta + \sum \mu_i dn_i^\sigma - P^\alpha dV - P^\beta dV + \gamma dA \quad (13)$$

Si se incrementan las propiedades extensivas de cero a un valor finito dado, manteniendo T , A , y n_i , constantes la ecuación (12) se transforma a la ecuación (14).

$$E^\sigma = TS^\sigma + \sum \mu_i n_i^\sigma + \gamma A \quad (14)$$

La ecuación (14) es válida generalmente y diferenciándola obtenemos

$$dE^\sigma = Tds^\sigma + SdT^\sigma + \sum \mu_i dn_i^\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i + \gamma dA + Ad\gamma \quad (15)$$

Comparando con la ecuación (12) se tiene

$$0 = SdT + \sum n_i^\sigma d\mu_i + Ad\gamma \quad (16)$$

o por unidad de área

$$d\gamma = - SdT - \sum \Gamma^\sigma d\mu_i \quad (17)$$

Para un sistema de 2 componentes a temperatura constante la ecuación (17) se reduce a

$$d\gamma = - \Gamma_1^\sigma d\mu_1 - \Gamma_2^\sigma d\mu_2 \quad (18)$$

Además dado que Γ_1^σ y Γ_2^σ están definidos por un plano divisor seleccionado arbitrariamente es posible elegir un plano de tal manera que Γ_1 sea igual a cero obteniendo

$$dy = - \Gamma_2 d\mu_2$$

Puesto que los cambios de potencial químico están relacionados con las actividades por la siguiente expresión.

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (19)$$

donde μ_2^0 es el potencial químico estándar a 25°C y una atmósfera de presión, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura (°K) y a_2 la cantidad del componente 2. Por lo tanto tenemos:

$$d\mu_2 = RT d(\ln a_2) \quad (20)$$

Combinando esta ecuación con la ecuación (18) y despejando Γ_2 se obtiene:

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{dy}{d \ln a_2} = - \frac{a_2}{RT} \frac{dy}{da_2} \quad (21)$$

Para soluciones diluidas al sustituir las actividades por concentraciones la ecuación (21) se transforma a:

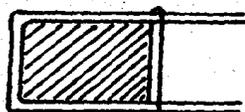
$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{dy}{dc} \right)_{T,P} \quad (22)$$

Esta es la forma como se conoce normalmente la ecuación de Gibbs.

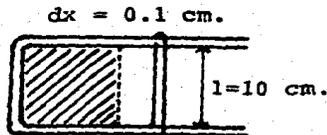
1.6 Deducción de la ecuación de tensión superficial por medio de la ecuación de trabajo.

Suponemos que se extiende una película de líquido en un bastidor de alambre. (Fig. I.3). Si se aumenta el área de la película en dA la energía de la misma aumenta ⁽¹⁾ en γdA , donde γ es la energía superficial por centímetro cuadrado. El aumento de la energía implica que al movimiento del alambre se opone una fuerza F y el trabajo realizado para desplazar el alambre una distancia dx , es:

$$W = F dx \quad (23)$$



Película líquida



Película líquida extendida

Fig. I.3

Este trabajo es igual al incremento de energía γdA , por lo tanto

$$F dx = \gamma dA \quad (24)$$

El aumento de área es de

$$dA = 2(dx) \quad (25)$$

El factor dos aparece porque la película tiene dos lados. Sustituyendo la ecuación (25) en la ecuación (24), se tiene

$$F dx = \gamma 2(dx) \quad (26)$$

Despejando γ de la expresión anterior se obtiene

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (27)$$

Esta expresión nos relaciona la tensión superficial con la función de trabajo.

1.7 Aspectos eléctricos de la química de las superficies.

La mayoría de las sustancias adquieren una carga eléctrica superficial cuando se ponen en contacto con un medio polar, como por ejemplo el agua; los mecanismos posibles de carga son (10)

- Ionización.
- Adsorción.
- Disolución de iones.
- Doble capa difusa.

1.7.1 Ionización.

Algunos compuestos orgánicos al estar en contacto con un medio polar se solubilizan ⁽⁴⁾ ⁽¹⁰⁾ parcialmente, esto quiere decir que se disocian en iones quedando estos con una carga neta. Por ejemplo las proteínas adquieren su carga principalmente por medio de la ionización de los grupos carboxilos y aminos para dar iones COO^- y NH_4^+ . La ionización de estos grupos y por consiguiente la carga molecular neta, depende sobre todo del pH de la solución. A pH bajo una molécula de proteína estará cargada positivamente, y a pH alto lo estará negativamente. Existe un punto de equilibrio, específico de cada sistema soluto-electrolito, en el cual la carga neta y la movilidad electroforética son nulas. Este punto se denomina punto isoeléctrico.

1.7.2. Adsorción iónica.

Es posible adquirir una carga superficial neta por una adsorción ⁽¹⁰⁾ desigual de iones con signos opuestos. La adsorción iónica puede ser positiva o negativa.

Las superficies en contacto con medios acuosos se cargan con mayor frecuencia de modo negativo que de modo positivo. Esto se debe al hecho de que los cationes están generalmente más hidratados que los aniones, por lo que tienen una mayor tendencia a permanecer en el seno del medio acuoso, mientras que los aniones más pequeños, menos hidratados y más polarizadores, tienen una mayor tendencia a adsorberse de un modo específico.

Las superficies que ya están cargadas, por ejemplo por ionización, normalmente muestran una tendencia preferencial a adsorber iones, especialmente con un número de carga elevado. Es posible, por adsorción de iones, producir una inversión de carga. Si existen iones surfactantes, su adsorción determina, normalmente la carga superficial. Las superficies hidratadas, tales como proteínas y polisacáridos, no adsorben tan fácilmente los iones como las superficies hidrofóbicas, como por ejemplo, las de los lípidos.

1.7.3 Disoluciones de iones.

Las sustancias iónicas pueden adquirir una carga superficial en virtud de una disolución desigual⁽⁴⁾ de los iones de signo contrario que las constituyen. Esta desigualdad puede deberse a diferencias en el tamaño y movilidad de los iones.

1.7.4. Doble capa difusa.

Para su estudio la doble capa difusa se considera constituida por dos regiones: una región interior que puede incluir iones adsorbidos y una región difusa en la que los iones se distribuyen según la influencia de fuerzas eléctricas y de movimientos térmicos generados al azar.

Analizaremos la parte difusa de la doble capa porque para el tratamiento cuantitativo presenta problemas extremadamente difíciles y en algunos aspectos no han sido resueltos, por lo tanto no tocaremos el análisis matemático de los modelos, solamente hacemos una representación esquemática de los mismos y sus bases para la definición del modelo.

El modelo de Gouy y Chapman tiene las siguientes bases:^{(1) (4) (10)}

- 1.- Se supone que la superficie es plana, de una extensión infinita y cargada uniformemente.
- 2.- Se supone que los iones de la parte difusa de la doble capa sólo son cargas puntuales distribuidas según una distribución del tipo de Boltzman.
- 3.- Se supone que el solvente influye en la doble capa sólo por su constante dieléctrica, que se considera igual en toda la parte difusa.
- 4.- Se supone un único electrólito simétrico con un número de carga simétrico igual a Z .

Todo este tratamiento esta basado en la existencia de cargas puntuales en el electrolito⁽¹¹⁾. (Fig. I.4).

Posteriormente Stern propone un modelo en el que la doble capa está dividida en dos partes separadas por un plano, llamado plano de Stern localizado a una distancia de la superficie aproximadamente igual a la del radio iónico hidratado, y también consideró la posibilidad de adsorción específica de iones. Los iones adsorbidos son los que se consideran unidos temporalmente a las superficies por fuerzas de van der Waals o electrostáticas, lo suficientemente fuertes para superar la agitación térmica. Los centros de cualquier ion adsorbido específicamente están localizados en la capa interna de Stern, es decir, entre la superficie y el plano de Stern.

Los iones cuyos centros están localizados más allá del plano de Stern forman la parte difusa de la doble capa; para ellos puede aplicarse el tratamiento de Gouy-Chapman.

De toda esta explicación se deduce que el modelo de Stern es una representación rudimentaria de una situación sin duda más compleja. Sin embargo, es una buena base para interpretar, al menos en forma semicuantitativamente, la mayoría de las observaciones experimentales en especial sirve para explicar la magnitud de los potenciales electrocinéticos.

Tanto Stern como Gouy suponen una superficie cargada uniformemente pero sin embargo, la carga superficial no esta "repartida" en la superficie, sino que se encuentra localizada en lugares discretos de la misma. (11) (Fig. I.5).

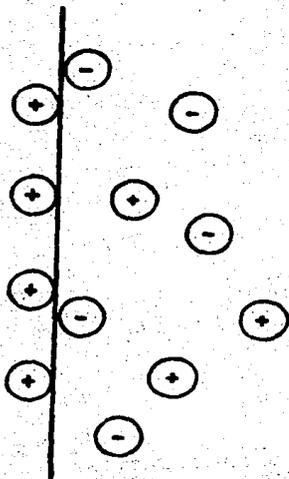


Fig. I.4 Representación esquemática de una doble capa eléctrica difusa. Modelo de Gouy-Chapman.

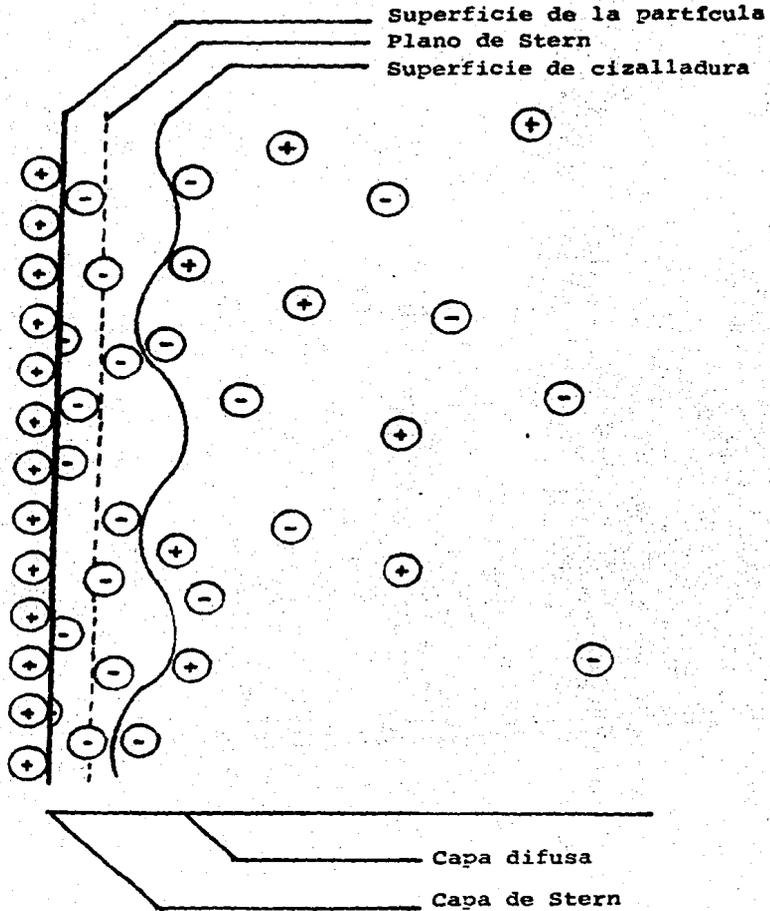


Fig. I.5 Representación esquemática de la estructura de la doble capa eléctrica, según la teoría de Stern.

CAPITULO II

"ESPUMAS"

Introducción.

Las espumas constan de un gran número de burbujas gaseosas, en una fase líquida continua. Una película delgada del líquido separa cualquier par de burbujas. Debido al alto contenido de energía libre superficial en la interfase es necesario contemplar la posibilidad de adicionar un agente surfactante ó tensoactivo que le proporcione una mayor estabilidad y elasticidad a la espuma.

2.1 Concepto de espuma.

La dispersión de un gas en un líquido, ocasiona la existencia de una interfase; cuando ésta interfase es de gran magnitud, la única manera que se puede acomodar, dentro de un volumen dado de líquido es mediante la estructura de una gran cantidad de burbujas aglomeradas. De tal manera que el volumen del líquido es mucho menor que el del gas por unidad de volumen de la espuma.

Este arreglo interfacial es muy inestable, a menos que la interfase se adicionen sustancias, en general orgánicas que constituyan a la formación de películas estables.

Las espumas difieren de las dispersiones en que poseen películas de líquido mucho más delgadas al rededor de cada burbuja de gas.

2.2 Estructura de espumas.

Podemos decir básicamente que existen dos tipos de estructura de las espumas. El primer tipo de espuma está constituido por burbujas casi esféricas⁽²⁾ separadas por películas bastantes gruesas de líquido algo viscoso (espumas concentradas). El otro tipo es casi fase gaseosa y consiste en moléculas gaseosas poliédricas separadas por películas líquidas delgadas (espumas diluidas).

2.3 Drenado de espumas.

Considerando primero el escurrido de una película vertical de líquido como una representación sencilla del líquido en una espuma. Se supone que esta película se ha formado elevando con cuidado un marco rectangular desde el interior de una disolución de jabón en una atmósfera saturada para impedir la evaporación.

Al principio, la película será realmente gruesa, y el escurrido tendrá lugar principalmente por flujo del líquido por gravedad en toda la masa de la película. Cuando ésta alcanza un

espesor del orden de los micrómetros, el flujo por gravedad se vuelve extremadamente lento, aunque el líquido sea poco viscoso y el mecanismo de escurrido que predomine no implique que se descargue líquido de la región laminar central, sino que fluya hacia abajo por las columnas de líquido relativamente anchas adyacentes al marco soporte, que se conoce con el nombre de límites de Plateau (5).

Por efecto de la descarga del líquido, el espesor de la película será mayor en la parte superior que en la inferior, y aparecerán colores espectrales debido a las interferencias entre la luz reflejada en la superficie anterior y posterior de la película. A medida que la película va escurriendo, estas bandas coloreadas se desplazan hacia abajo, y el espacio entre ellas aumenta hasta que aparece una película plateada y finalmente negra, debido a que el espesor de la misma es lo suficientemente pequeño como para que la luz reflejada por las dos superficies interfiera destructivamente para todas las longitudes de onda visibles.

Cuando tenemos una estructura poliédrica de espuma, además se presenta la situación particular de la intersección entre las burbujas. Debido a la curvatura de la interfase líquido-gas en A, la presión del líquido en A es menor que en B; por tal motivo, habrá un flujo capilar del líquido hacia A (Fig. II.1). Esta región A, es el equivalente conceptual a los límites de Plateau descritos arriba (5).

En la existencia de estas películas, consideramos que las superficies de la misma están formadas por monocapas de material tensoactivo.

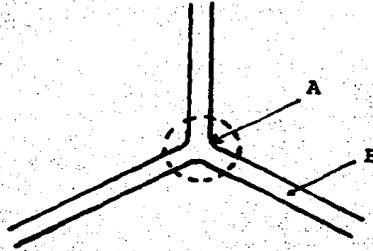


Fig. II.1 Límite de Plateau en la intersección de tres burbujas. (ZONA A)

2.4 Factores que provocan el drenado de espumas.

La descarga de un líquido de la parte laminar de una película delgada está regida por la diferencia de presión del líquido en esta región respecto a los límites Plateau. Existen tres factores que con gran probabilidad intervienen en este proceso (Fig. II.2).

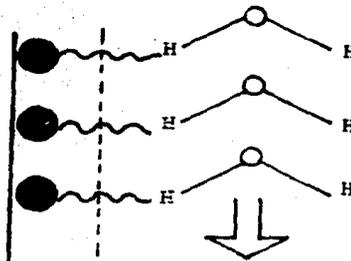


Fig. II.2

Las fuerzas atractivas de van der Waals favorecen el adelgazamiento de las películas como primer factor, las dobles capas eléctricas originadas por los materiales tensoactivos del mismo signo que se opondrán a este adelgazamiento, son un segundo factor. (4) (5) Este se debe al arreglo ordenado del tensoactivo que promueve algún grado de ordenamiento (45) en las moléculas de agua adyacentes lo que inhibe su movilidad (como se tratará de agua de hidratación*).

El tercer factor importante es la presión capilar, que favorece el adelgazamiento. Esto ocurre porque la presión de la fase gaseosa adyacente es uniforme y, por consiguiente, la presión del líquido en los límites Plateau dónde la interfase es curva, es menor que la del líquido en la película laminar. Dependiendo de la magnitud del gradiente entre estas fuerzas, se induce un flujo que causaría que la película se adelgazara continuamente y al final romperse o llegar a un espesor de equilibrio. Este espesor puede estar afectado por cualquier estructura que exista dentro de la película.

2.5 Estabilidad de espumas.

Además del escurrido de la película, la estabilidad de una espuma depende de la capacidad de las películas del líquido para resistir adelgazamientos excesivos locales y la ruptura que puede ocurrir por distintas perturbaciones al azar. Existen varios factores, que intervienen con distintos grados de importancia según la naturaleza de la espuma particular que se trate (1).

*Comunicación personal con Jaime Noriega (Nov. 1986).

Como es el caso de una tensión superficial de equilibrio baja; para crear una burbuja hay que crear una interfase, y a esto, se va a oponer la tensión superficial del fluido, si reducimos esta con un agente tensoactivo facilitaremos la creación de la espuma.

Una rapidez moderada de alcanzar ese equilibrio es la capacidad que presenta una superficie para mantener gradientes de tensión superficial (γ), en ella, y promover flujos que restauren al elemento de la película también conocida como elasticidad de la película. La viscosidad superficial alta, la viscosidad de la capa exterior de una película de líquido, que contiene un tensoactivo es mucho más alta que el seno del fluido y contribuye directamente a darle la resistencia mecánica a la película.

2.6 Elasticidad de la película.

Es la medida de la capacidad de una película para ajustar su tensión superficial (γ), cuando es sometida a un esfuerzo⁽⁷⁾ (12).

$$E = 2(d\gamma / d\ln A) \quad (28)$$

Una expansión localizada de la burbuja genera un gradiente en la concentración del tensoactivo en la superficie y el correspondiente gradiente de tensión superficial (γ), y el de presión

de superficie (Π). Este gradiente de presiones ocasiona un flujo del fluido hacia la región baja en presión que restaure el grosor de la película y esta se cierra en sí misma.

La rapidez para alcanzar la tensión superficial (γ) de equilibrio es fundamental y la elasticidad de la película asociada a la viscosidad es vital para la estabilidad de la espuma.⁽¹⁴⁾
(Ver Figura E Apéndice).

2.7 Efecto de elasticidad superficial (Gibbs-Marangoni)

Se trata de un efecto importante en la estabilización de espumas formadas con disoluciones de jabones, detergentes, etc. Si se somete una película a una expansión local debida a una perturbación externa el aumento de área superficial que resulta irá acompañado de una disminución en la concentración superficial en exceso del agente espumante⁽¹⁴⁾, y, por consiguiente, tendrá lugar un aumento local de la tensión superficial (efecto Gibbs⁽⁴⁾).

Puesto que se necesita un cierto tiempo para que las moléculas del tensoactivo difundan hacia esta región de la superficie, con la que restablecería la tensión superficial original (efecto Marangoni), este incremento de tensión superficial puede perdurar lo suficiente para que la región perturbada recobre su espesor inicial.^{(4) (7)}

La razón principal de que los líquidos puros no espumen se debe a la ausencia del efecto Gibbs-Marangoni. En este sentido es también interesante señalar que las espumas de disoluciones moderadamente concentradas de jabones, detergentes, etc., tienden a ser menos estables que las formadas a partir de disoluciones más diluidas. En el caso de las disoluciones más concentradas, el aumento de la tensión superficial que resulta por el adelgazamiento local se anula más rápidamente por difusión de tensoactivo desde la dilución. Por consiguiente, el mecanismo de oposición a las fluctuaciones en el espesor de la película mediante la correspondientes fluctuaciones en la tensión superficial es menos efectivo.

2.8 Principios para la producción de espumación.

En el proceso de desarrollo y de estabilidad de espumas en la parte correspondiente al uso de tensoactivos, se deduce que la estabilidad obedece a un mecanismo sumamente complicado y poco entendido debido a las diferentes formas de interacción entre las moléculas del tensoactivo.

En algunos casos es muy importante la reducción de la tensión superficial (γ), y la formación de cristales líquidos en la superficie molecular de la espuma. (5) (7) (8)

En la formación de una capa superficial la sección de las moléculas del tensoactivo es esencial para la formación de una excelente espumación, debido al arreglo particular de las moléculas que promueven la estabilidad de la capa.

Existen mezclas de tensoactivos, en las cuales el poder de espumación es bastante bueno para conservar una espuma estable (lauril sulfato de sodio y ácido dietanolamina caprílico), pero en otras mezclas se produce el efecto contrario, es decir, se reduce el poder de espumación (lauril sulfato de sodio con jabón común).

Por eso podemos decir que el fenómeno de espumación se ve afectado por la composición de la mezcla de tensoactivos. Pero esta regla no es general debido a que, algunos tensoactivos su poder de espumación se ve incrementado con el aumento de sales orgánicas (los ésteres de ácidos sulfónicos), y en otros se ve disminuido como es el caso de algunos tensoactivos no iónicos. (13)

2.9 Tipos de tensoactivos.

Dependiendo de su estructura química de los tensoactivos pueden estar divididos en dos grandes grupos:

Iónicos: los que se disocian en forma de iones. (9)

No-iónicos: los que no se disocian en soluciones acuosas.

La acumulación de carga idéntica de iones en la superficie interfacial juega un papel muy importante en la efectividad de los tensoactivos iónicos dependiendo de esto la siguiente clasificación: (Ver Tabla II.1)

Aniónicos; el anión es la parte activa.

Catiónicos; el catión es la superficie activa.

Anfotéricos; dependiendo del medio, la sustancia puede actuar como anión o como catión, dependiendo en gran parte del pH de la solución (Fig. II.3).

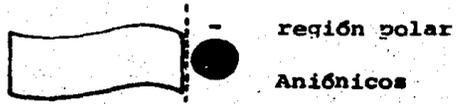
2.10 Relación para la determinación de la vida media de las espumas.

La ecuación propuesta por Brady y Ross⁽⁷⁾ para la determinación de la vida media de las espumas es:

$$L_f = \frac{V_t dt}{V_0} \quad (29)$$

donde V_t es el volumen de la espuma al tiempo t , y V_0 es el volumen inicial al tiempo $t=0$.

Cadena hidrocarbonada



Zona polar



No-iónicos

Fig. II.3 Representación esquemática de tensoactivos.

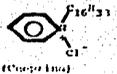
TESIS CON FALLAS DE ORIGEN

T A B L A II.1
CLASIFICACION DE ALGUNOS SURFACTANTES QUIMICOS

TIPO DE TENSIOACTIVO	FORMULA DE LOS EJEMPLOS	TIPO DE TENSIOACTIVO	FORMULA DE LOS EJEMPLOS
ANIONICO		ANIONICOS	
Sales de acidos carboxilicos "jabones"	$CH_3(CH_2)_{10}COO^-Na^+$ (laurato de sodio)	Compuestos aminocarboxilicos	$C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2COOH$
Sales de polioxietileno monoalquil merosulfatadas	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_2)_4COO^-N(C_2H_5O)_2$ (oleato de trietanolamina)	N-alkil-aminopropionato	$C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2COO^-N(C_2H_5)_2$ (Sorbitat XE-150B)
Sales de aceites sulfatados	$CH_3(CH_2)_3(C_6H_4)_nOSO_3^-Na^+$ (SapGn ES)	Ester amino sulfatado	$R_2 R_3$ $R_1-N-CH_2-CH_2-SO_3^-M^+$ $R_1 =$ alifaticos C_4-C_{22} $R_2 =$ alifaticos alifaticos C_1-C_6 $R_3 =$ hidrogenos o residuos alquiles de bajo molecular. $M^+ =$ ion de metal monovalente.
	OR OR OR $CH_2-CH-CH_2$ $R-CH_2(CH_2)_2CH-CH_2-CH(CH_2)_2-C_6H_4OSO_3^-Na^+$ (aceite de castor, aceite de papa roja)	NO-IONICO	
CATIONICOS		Esteres de aductos de oxido de etileno	$CH_3(CH_2)_{10}COOCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (polioxietileno estearato de polioxietileno)
Sales de amonio	$C_{17}H_{33}CONH-CH_2CH_2N^+(C_2H_5)_2Cl^-$ (Napomil hidroclorado)	Esteres	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$ (polioxietileno, lauril ether)
Sales cuaternarias de amonio	$R-N^+(CH_3)_2A^-$ A ⁻ = cloruro o bromuro. R = alquil, glicol, con grupo eritrolilo R ⁺ = metil, etil		$R = C_{12}H_{25}-C_{10}H_{17}$ (Tween).
Sales de piridina compuesto piridinio, fosfenil.			

T A B L A II.1

CLASIFICACION DE ALGUNOS SURFACTANTES QUIMICOS

TIPO DE TENSIOACTIVO	FORMULA DE LOS EJEMPLOS	TIPO DE TENSIOACTIVO	FORMULA DE LOS EJEMPLOS
ANIONICO		AMFOTERICOS	
Salas de acidos carboxilicos "jabones"	$CH_3(CH_2)_{10}COO^-Na^+$ (lauroato de sodio) $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-N(C_2H_5)_3OH_2^+$ (oleato de trietanolamina)	Compuestos aminocarboxilicos	$C_{12}H_{25}N(CH_2)_2NHCH_2CH_2NH_2CH_2COOH$
Salas de polioxitileno monoalquil monosulfatadas	$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_nOSO_3^-Na^+$ (SapOn EB)	N-alkil-aminopropionato	$C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2COO^-N(C_2H_5)_2OH_2^+$ (Sapiphac XD-150B)
Salas de aceites sulfatados	OR OR OR $CH_2-CH-CH_2$ $H-CH_2(CH_2)_5CH=CH-CH(CH_2)_7OH$ $OSO_3^-Na^+$ (aceite de castor, aceite de papa rojo)	éster amino sulfatado	$R_2 R_3$ $R_1-N-CH_2-CH_2-SO_3^-M^+$ $R_1 =$ alifáticos C_1-C_{22} $R_2 =$ alifáticos con sustitutos C_1-C_6 $R_3 =$ hidrógenos o residuos alifáticos de bajo molecular. $M^+ =$ ión de metal monovalente.
CATIONICOS		NO-IONICOS	
Salas de amina	$C_{17}H_{33}CONH-CH_2-CH_2-N^+(C_2H_5)_3Cl^-$ (Bapamin hidrociorado)	Esteres de aductos de óxido de etileno	$CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2CH_2O(C_2H_4O)_4CH_2CH_2OH$ (polioxil acetato de polioxitileno)
Salas cuaternarias de amonio	$R-N^+(CH_3)_3A^-$ $A^- =$ cloruro ó bromuro. $R =$ alquil ó aril ó aril-alquil. $R^+ =$ metal, aril	Alcoholes	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2O(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_2OH$ (polioxietileno, lauril éter) $R = C_{12}H_{25}-C_{10}H_{17}$ (Tween).
Salas de piridina compuestos sulfonio, zwitterión			

CAPITULO III
"DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL"

Introducción.

La viscosidad superficial que es una medida asociada a la elasticidad superficial de Gibbs, se manifiesta de manera notable en situaciones en que la monocapa de la interfase es una mezcla de un detergente y un aditivo⁽¹³⁾.

$$*E = 2(d \gamma / d \ln A) \quad (12)$$

La viscosidad superficial se constituye en una barrera física en la interfase cuya capacidad de impedir el paso del soluto está asociada, cercanamente al fenómeno muy conocido de la retardo de la evaporación en la interfase líquido-gas de una espuma formada con los tensoactivos en cuestión. Este obstáculo altera los gradientes de soluto cerca de la interfase con el sólido promoviendo así un cambio importante en la cinética del crecimiento del cristal. Realizamos experimentos para la estimación indirecta de la viscosidad superficial a través de la medición del tiempo de vida δ permanencia de columnas de espuma.

La espuma fué producida con soluciones de las mezclas de tensoactivos escogidos, con agitación controlada, en probetas graduadas y a temperatura constante. La relación directa entre la viscosidad superficial y la vida media (estabilidad de una espuma)

*Ver sección de Notación.

ha sido asociada con la prevención del drenaje interno en las películas del líquido, al proveer con una pared semi-rígida que inhibe el flujo y por lo tanto el adelgazamiento de las estructuras de la espuma. También con el efecto retardatorio de la evaporación del líquido. Se diseñaron las corridas experimentales de tal manera, que los datos experimentales obtenidos del volumen de las espumas con respecto al tiempo, nos permita calcular la vida media de las espumas producidas; de acuerdo con la ecuación (29).

3.1 Descripción del trabajo experimental.

De los tensoactivos disponibles (Tabla III.1), se seleccionaron por sus características de espumación la siguiente serie:

- 1.- Nonil-fenol-polioxietilénico (Canasol NF-1000)
- 2.- Nonil-fenol-polioxietilénico-sulfato (Canapol NS-56)
- 3.- Polisorbatos ésteres de sorbitán polioxietilénicos (Tween 20)
- 4.- Etoxisulfatados (Neodol 30% 25-3S)
- 5.- Etoxisulfatados (Neodol 60% 25-3S)

Esta selección de tensoactivos se hizo mediante una prueba preliminar muy sencilla; que consistía en poner dos gotas del tensoactivo en un tubo de ensayo de 100 cc. y se agregaron 5cc de agua destilada. Los tubos se agitaron manualmente con brusquedad y se observó la creación de espuma. Cuando la cantidad de espuma fue pequeña o no existente prácticamente, se desecho el tensoactivo correspondiente.

T A B L A III.1

CARACTERISTICAS MAS IMPORTANTES DE LA SERIE DE TENSOACTIVOS UTILIZADOS.

1. TRISTANOLAMINA (T.M.A.)
Estado Físico: líquido cristalino ligeramente amarillo.
Pureza: 85% de T.M.A. y 15% de D.F.A.
Solubilidad: agua, etanol.
Tipo de tensoactivo: catiónico.
2. NONIL-FENOL-POLIOXETILENICO (CANADOL NP-1000)
Estado Físico: líquido cristalino incoloro.
Pureza: 100%
Solubilidad: agua, alcohol isopropílico.
Tipo de tensoactivo: No-iónico.
3. NONIL-FENOL-POLIOXETILENICO-SULFATADO (CANAPOL NS-56)
Estado Físico: líquido cristalino amarillento.
Pureza: 60%
Solubilidad: agua, propilenglicol.
Tipo de tensoactivo: No-iónico.
4. POLISORBATOS ESTERES DE SORBITAN POLIOXETILENICOS (TWIN 70)
Estado Físico: líquido ámbar claro.
Pureza: 98%
Solubilidad: agua, xilol.
Tipo de tensoactivo: No-iónico.
5. POLISORBATOS ESTERES DE SORBITAN (SPAN 20)
Estado Físico: líquido ámbar claro.
Pureza: 98%
Solubilidad: agua, xilol.
Tipo de tensoactivo: No-iónico.
6. ALCOHOLES GRASOS POLIOXETILENICOS (BRIJ 30)
Estado Físico: líquido incoloro.
Pureza: 100%
Solubilidad: agua
Tipo de tensoactivo: No-iónico.
7. STOKISULFATADOS (NEODOL 30, 25-35)
Estado Físico: líquido cristalino amarillento.
Pureza: 30%
Solubilidad: agua, etanol.
Tipo de tensoactivo: Aniónico.
8. STOKISULFATADOS (NEODOL 60, 25-35)
Estado Físico: líquido cristalino amarillento.
Pureza: 60%
Solubilidad: agua, etanol.
Tipo de tensoactivo: Aniónico.

Los experimentos consistieron en los siguiente:

Con cada uno de los tensoactivos restantes se prepararon soluciones con concentraciones de 50 y 100 p.p.m.

Estos dos niveles se juzgaron suficientes para fines de poder apreciar en forma comparativa los efectos de los diferentes tensoactivos. Con cada una de estas soluciones se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

En una probeta graduada de 25 ml. se adicionan 5 ml. de la solución de tensoactivo sujeto a prueba. Se sella perfectamente la probeta, y se agita vigorosamente durante un minuto. Se hace la determinación inicial de altura de espuma ($t=0$) y se mide la altura de esta durante un periodo de tiempo de 5 horas a intervalos de 15 minutos. La temperatura de experimentación en todos los casos fué de $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, y a presión atmosférica (585 mmHg). Estos experimentos se repitieron hasta obtener resultados consistentes. Todas las probetas usadas (idénticas) se agitaron al mismo tiempo para asegurar uniformidad en el tratamiento de las diferentes muestras. También las alturas de las columnas de espuma se midieron simultáneamente. Los valores obtenidos se presentan gráficamente como aparece en las figuras IV.6 y IV.12. Los valores calculados de vida media aparecen en la tabla IV.1.

A partir de la evidencia experimental, desechamos a los tensoactivos Tween, Neodol 30, y Nonil-fenol. Se procedió ahora, en una segunda etapa experimental a trabajar solamente con Nedol 60 y con Nonil-fenol-polioxietilénico-sulfatado (Canapol NS-56).

Estos fueron los que enseñaron una mayor efectividad de la espuma con respecto a la estabilidad de la misma, en función del tiempo. Toda vez que habíamos reducido el número de tensoactivos por probar y sabiendo que la máxima efectividad en cuanto a la estabilidad de las espumas se obtiene con mezcla de tensoactivos y aditivos, procedimos a utilizar como aditivo el alcohol láurico (C_{10}) y el dodecanol (C_{12}). Estos alcoholes parafínicos se escogieron con el objeto de optimizar las propiedades de espumación que ya fueron buenas para los tensoactivos seleccionados.

Con estos alcoholes y los tensoactivos antes mencionados se prepararon las siguientes soluciones:

TENSOACTIVO		ALCOHOL
Canapol NS-56	con	C_{10} -OH al 10%
Canapol NS-56	con	C_{10} -OH al 5%
Canapol NS-56	con	C_{12} -OH al 10%
Canapol NS-56	con	C_{12} -OH al 5%
Neodol 60	con	C_{10} -OH al 10%
Neodol 60	con	C_{10} -OH al 5%
Neodol 60	con	C_{12} -OH al 10%
Neodol 60	con	C_{12} -OH al 5%

Este grupo de soluciones se preparan para concentraciones totales de 50 y 100 p.p.m. (tensoactivo + alcohol) respectivamente.

A estos sistemas se les aplica el mismo procedimiento anterior. A una probeta de 25 ml. se le adicionan 5 ml. de la mezcla de tensoactivo-alcohol. Se sella perfectamente para evitar evaporación, se agita vigorosamente durante un minuto, se determina la altura inicial de la columna de espuma y a este tiempo se le considera el tiempo cero. Se determina la altura de la espuma cada 15 min. durante un período de tiempo de 5 horas. La temperatura de experimentación fué de $21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y a presión atmosférica (585 mmHg).

Los experimentos se repitieron hasta que se obtuvieron resultados consistentes y repetibles. Los datos obtenidos se graficaron y los presentamos en las figuras IV.21 y IV.30 . Las vidas medias calculadas a partir de los valores de las gráficas se representan en la tabla IV.2.

A partir de estos resultados se escogieron las siguientes mezclas como las más prometedoras, desde el punto de vista de la formación de una barrera al mismo tiempo impermeable como flexible.

MEZCLA	COMPOSICION
5	Neodol 60 + 10% $\text{C}_{10}\text{-OH}$
6	Neodol 60 + 5% $\text{C}_{10}\text{-OH}$
8	Neodol 60 + 5% $\text{C}_{12}\text{-OH}$

Al tiempo que se midieron las alturas de las columnas de espumas en las probetas usadas, también se observó con atención la naturaleza de la espuma obtenida.

En este sentido las espumas, en algunos casos fueron muy compactas con tamaños de burbujas muy pequeños; en otros casos las burbujas fueron menos pequeñas y la espuma en general fué menos compacta.

De tal suerte que aunque el volumen obtenido de espuma para dos muestras fuera cercano, su consistencia fué diferente, ante la imposibilidad de cuantificar este fenómeno con la instrumentación disponible nos limitamos a calificar a las espumas obtenidas como ricas o pobres.

Fue desde este punto de vista y utilizando el criterio de que mientras más rica, la espuma, es más efectivo el tensoactivo, aunque con una vida media un poco menor, también retenemos como mezclas con éxito probable en los usos posteriores a las siguientes.

MEZCLA	COMPOSICION
1	N.F.P.S. + 10% C ₁₀ -OH
2	N.F.P.S. + 5% C ₁₀ -OH

CAPITULO IV
"ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS"

Introducción.

La ecuación utilizada para determinar la vida media de las espumas es la propuesta por Brady y Ross: (7)

$$L_f = \frac{\int v_t dt}{v_o} \quad (29)$$

Empleando probetas del mismo diámetro en todas las corridas experimentales tenemos que:

$$V = \pi d h \quad (30)$$

Sustituyendo la ecuación (30) en la ecuación (29) se tiene que:

$$L_f = \frac{\int \pi d h dt}{\pi d h_o} \quad (31)$$

Como πd es una constante, sale fuera de la integral y nos queda la siguiente expresión:

$$L_f = \frac{\int h dt}{h_o} \quad (32)$$

Como se emplean en este caso aproximaciones finitas la ecuación se transforma en:

$$L_f = \frac{\Sigma h \Delta t}{h_o} \quad (33)$$

4.1 Análisis y discusión de resultados.

Los datos obtenidos durante las corridas experimentales como tales no nos dan una información significativa, por lo que es necesario darles un tratamiento para poder obtener más información de ellos. De cada serie de tensoactivos se selecciona aquel o aquella mezcla de tensoactivo o de tensoactivo-alcohol que presentara la mayor altura de espumación, este valor se denominó h_{max} . de acuerdo a esto todas las lecturas de altura leídas se dividen entre esta h_{max} . dándonos así curvas experimentales graficadas para poder hacer un estudio comparativo, para determinar cual de ellas presenta una mayor estabilidad "vida media" (mayor área bajo la curva).

De las figuras IV.1 a la IV.5 se representan individualmente la serie de tensoactivos antes mencionada a una concentración de 50 p.p.m. La figura IV.6 nos da la síntesis de las figuras anteriores con respecto a sus valores relativos se ve la que produce un mayor valor de espuma.

De la figura IV.7 a la IV.11 nos representa la serie de tensoactivos a 100 p.p.m.

La figura IV.12 nos reúne toda la serie de tensoactivos con respecto a su valor relativo a 100 p.p.m.

De las figuras IV.13 a la IV.30 se muestra gráficamente el comportamiento del tensoactivo-alcohol de cadena larga, de las figuras IV.13 a la IV.20 se ha tomado una concentración de 50 p.p.m.

Ahora la figura IV.21 es nuestro marco de comparación de toda la serie de tensoactivos a 50 p.p.m. con respecto a sus valores relativos. Se observa que en las figuras IV.22 a la IV.29 característica principal de poseer una concentración de 100 p.p.m. de tensoactivo + alcohol. De la cual la figura IV.30 es la que nos reúne toda la serie de la mezcla de tensoactivo-alcohol a 100 p.p.m. (Ver Apéndice).

Tomando en cuenta la ecuación (33) ya antes mencionada y con los datos experimentales que se presentan en el apéndice de "Datos Experimentales" transformando nuestros valores absolutos a relativos para obtener congruencia en nuestras gráficas se obtienen los resultados siguientes.

Tabla IV.1 Valores de la vida media L_f (min) de la serie de tensoactivos.

TENSOACTIVO PURO	L_f^* (min) 50 p.p.m.	L_f (min) 100 p.p.m.
1 Neodol 60	170.10	190.7
2 Neodol 30	91.20	135.20
3 Tween 20	18.24	35.50
4 Canapol NS-56	91.42	134.50
5 Canasol NF-1000	77.36	94.5

* Valores obtenidos aplicando la expresión 33 a los datos obtenidos y reportada en el apéndice.

Esta tabla es consistente con las figuras IV.1 a la IV.5 con la numeración correspondiente.

Se puede observar que la trietanolamina, Span y Brij 30, no están presentes debido a que no presentan las características de espumación ya antes mencionadas. Estos valores se obtuvieron mediante la ecuación (33) la cual proviene de información ya antes denotada en el capítulo II ecuación de Mc Bain. (7)

Ahora la tabla siguiente IV.2 son los valores relativos de la vida media de las espumas con la mezcla de tensoactivo + alcohol de la cual se observa que solamente se presentan dos tensoactivos el Canapol NS-56 y el Neodol 60, esto es por sus características de espumación con respecto a las soluciones

preparadas de 50 y 100 p.p.m.

Después de mostrar los valores relativos de esta mezcla de los tensoactivos + alcohol se describirán las características de cada una de las espumas tanto para la mezcla del tensoactivo-alcohol como para el tensoactivo puro.

Tabla IV.2 Valores de vida media de tensoactivo-alcohol

TENSOACTIVO	%	L_f (min)	L_f (min)
ALCOHOL		50 p.p.m.	100 p.p.m.
1 Neodol-C ₁₀ -OH	10	137.8	198.5
2 Neodol-C ₁₀ -OH	5	134.5	149.60
3 Neodol-C ₁₂ -OH	10	47.78	50.17
4 Neodol-C ₁₂ -OH	5	110.20	152.15
5 Canapol-C ₁₀ -OH	5	85.55	98.70
6 Canapol-C ₁₂ -OH	5	52.22	54.60
7 Canapol-C ₁₀ -OH	10	81.11	80.67
8 Canapol-C ₁₂ -OH	10	48.10	53.70

COMENTARIOS

1 Neodol 60:

Es una espuma bastante abundante y rica, es compacta, no presenta burbujas de aire; pero a medida que el tiempo transcurre

pierde estas propiedades, existe un drenado interno en las paredes muy pronunciado, formando así un esqueleto de burbujas muy raquítico y pobre provocando que se revienten las espumas y por consiguiente pierden volumen.

2 Neodol 30:

Su comportamiento es muy similar a la del Neodol 60 la diferencia entre estos consiste en que el número 30 se refiere a la concentración real del Neodol (30%) y el resto (70%) es etanol.

3 Tween 20:

Es una espuma bastante compacta pero a medida que pasa el tiempo existe una especie de drenado interior en el cual va perfilando a la espuma a desaparecer.

4 Canapol NS-56:

Espumas muy abundantes, poseen burbujas de aire que se van apreciando a medida que transcurre el tiempo, no forma un esqueleto raquítico como es el caso de los Neodoles. Esta espuma forma una especie de cilindro compacto y a medida que transcurre el tiempo este cilindro desaparece para pasar a formar un anillo muy pequeñito de espuma densa, en la interfase con el líquido, vista por la parte baja de la probeta.

5 Canasol NF-1000:

Espuma poco compacta, poseen demasiadas burbujas grandes, el drenado de la espuma no es tan dramático debido a que ya desde la agitación presenta una estructura raquítica.

Siguiendo el orden de las espumas según la tabla IV.2 se deduce que:

1,2,3,4.

Que la mezcla de Neodol-alcohol presenta las siguientes características: Espumas muy abundantes pero poco estables con respecto al tiempo, ya que su altura disminuye rápidamente, pero a medida que va transcurriendo el tiempo se ve que va adquiriendo una estabilidad muy peculiar ya que forma un cilindro muy compacto y bastante estable. Esta característica se mantuvo durante la fase experimental sin modificación. En la estructura de la espuma solamente se modificaba la altura debido al drenado interno.

5,6,7,8.

Que es la mezcla de Canapol-alcohol poseen las siguientes características: Son espumas con un grado de espumación pequeño pero bastante estable, durante el transcurso del tiempo se fué reduciendo la altura de la espuma pero la espuma no representaba el esqueleto que produce un drenado como en el caso de los tensoactivos puros.

Se podría clasificar como una espuma compacta y rica pero no muy abundante.

Resumiendo se puede decir que:

La habilidad de espumar depende de la viscosidad de la superficie de la sustancia en cuestión como proponen los autores Brown, Thuman and Mc. Bain. (7)

Se seleccionan cuatro figuras de diferentes estructuras de tensoactivos debido a que cada una posee características diferentes de espumación.

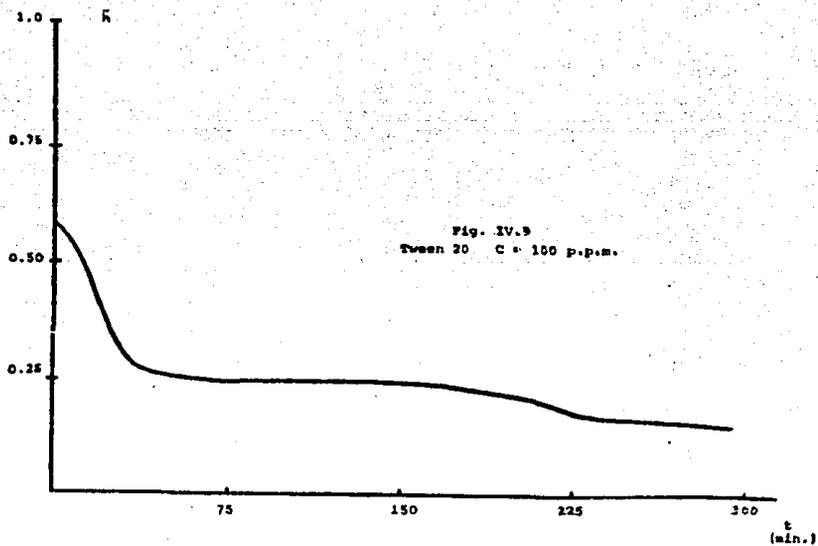
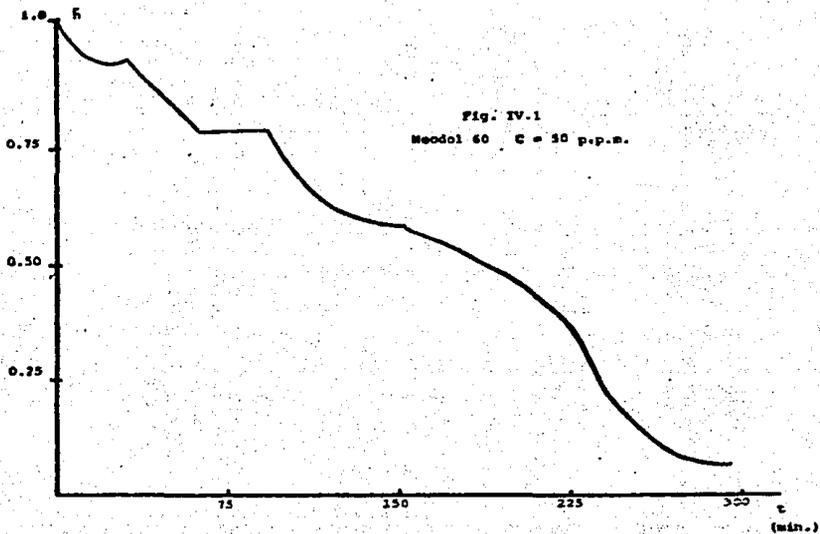
Ahora de las figuras IV.1 y IV.9 se observa que existe una gran diferencia con respecto a el área bajo la curva ya que en el caso de la fig. IV.1 posee la mayor área, esto determina que la estabilidad de espuma en este caso es bastante representativa debido a su comportamiento y estructura del componente en cuestión.

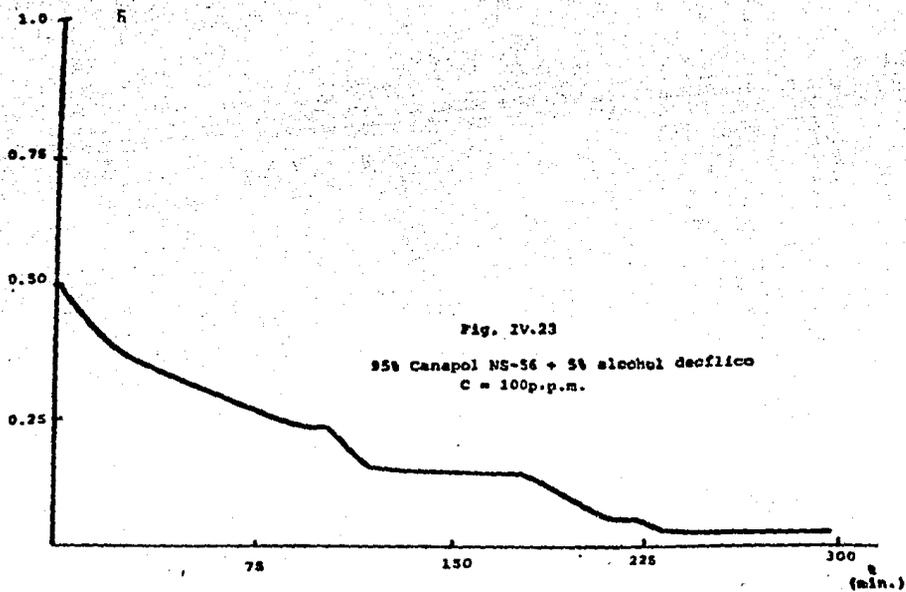
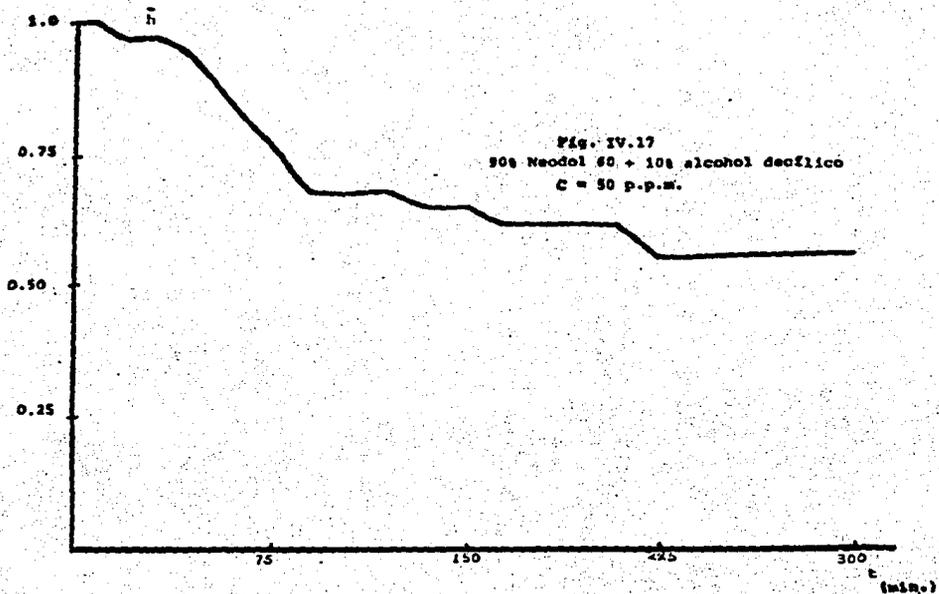
Las curvas de ambas figuras presentan una serie de valles y decaimientos en la curva que no son productos con comportamiento lineal o una curva bien definida debido a que existe un drenado interno en la espuma que reduce su altura en un determinado tiempo provocando en ambos casos el decaimiento de la espuma, estos tensoactivos son puros a diferentes concentraciones nos revelan que poseen características diferentes de espumación ya que va en

relación a la forma física o estructura de la espuma.

Las figuras IV.17 y IV.23, poseen características de espumación muy similares entre sí debido a la distribución de la espuma pero son totalmente diferentes en cuanto a su estabilidad de espuma denotado con el área bajo la curva.

Se puede sacar como una conclusión que la mezcla de alcohol con el tensoactivo no dará una alta espumación (columna de espuma grande) pero sí da una característica de estabilidad bastante notoria y constante esto se representa en las curvas debido a que no presentan caídas tan drásticas (valles) como en el caso de las figuras IV.1 y IV.9 que son los tensoactivos puros, en los cuales producen una gran espuma pero el drenado de estas es dramático y bastante rápido.





SINTESIS Y CONCLUSIONES

1. Una mezcla de tensoactivos que promueve una alta viscosidad superficial, genera espumas muy estables.
2. La forma de las moléculas de tensoactivos es determinante para conseguir una viscosidad superficial alta.
3. La resistencia al transporte interfacial es debido al estructuramiento de monocapa de tensoactivo y su estabilidad relativa.
4. La longitud de la cadena del hidrocarburo es fundamental.

Resumiendo podemos decir que la selección de un tensoactivo que forme una barrera semirígida de la interfase para provocar la precipitación óptima del TiO_2 .

La selección de esta sustancia tensoactiva va a poseer efectos importantes en la interfase líquido-sólido, la creación de esta barrera inhibe el crecimiento de dichos cristales, debido a la relación directa de la estabilidad de una espuma con la viscosidad superficial.

• A P E N D I C E •

DATOS EXPERIMENTALES

TENSOACTIVO PURO

50 ppm

FIG.

IV-1.	1	0.946	0.946	0.864	0.810	0.810	0.675	0.594	0.545	0.573	0.378	0.277	0.24	0.216	0.216	0.20
IV-2.	0.54	0.486	0.486	0.460	0.460	0.405	0.405	0.324	0.277	0.277	0.216	0.135	0.135	0.135	0.135	0.120
IV-3.	0.189	0.162	0.135	0.135	0.135	0.108	0.081	0.054	0.02	0.0	0	0	0	0	0	0
IV-4.	0.459	0.459	0.432	0.432	0.405	0.405	0.378	0.324	0.297	0.297	0.243	0.216	0.189	0.162	0.135	0.108
IV-5.	0.405	0.405	0.378	0.378	0.351	0.351	0.324	0.270	0.270	0.243	0.180	0.153	0.135	0.108	0.108	0.08
Tiempo	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	265	280	290	295	300

100 ppm

FIG.

IV-1.	1	0.897	0.846	0.794	0.769	0.769	0.641	0.589	0.512	0.461	0.405	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
IV-2.	0.871	0.820	0.769	0.717	0.666	0.641	0.512	0.461	0.410	0.405	0.256	0.205	0.205	0.179	0.179	0.162
IV-3.	0.405	0.33	0.179	0.153	0.153	0.153	0.128	0.128	0.128	0.102	0.102	0.077	0.077	0.077	0.077	
IV-4.	0.666	0.666	0.641	0.615	0.589	0.589	0.564	0.512	0.461	0.435	0.385	0.307	0.256	0.205	0.205	0.179
IV-5.	0.435	0.435	0.410	0.410	0.385	0.385	0.358	0.333	0.282	0.256	0.205	0.179	0.153	0.128	0.128	0.102
Tiempo	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	265	280	290	295	300

DATOS EXPERIMENTALES

TENSOACTIVO ALCOHOL

50 ppm

FIG.

V. 1.	0.48	0.48	0.44	0.44	0.41	0.37	0.37	0.33	0.33	0.33	0.30	0.30	0.30	0.26	0.26	0.26
V. 2.	0.55	0.55	0.52	0.52	0.44	0.41	0.41	0.33	0.33	0.33	0.33	0.30	0.30	0.30	0.26	0.26
V. 3.	0.37	0.37	0.30	0.30	0.26	0.22	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.11	0.11	0.11	0.11
V. 4.	0.37	0.33	0.33	0.30	0.26	0.22	0.19	0.19	0.19	0.19	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
V. 5.	1.0	1.0	0.96	0.96	0.93	0.65	0.81	0.74	0.74	0.74	0.70	0.70	0.66	0.66	0.66	0.60
V. 6.	0.75	0.74	0.7	0.7	0.62	0.6	0.55	0.55	0.52	0.52	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
V. 7.	0.37	0.37	0.3	0.3	0.26	0.22	0.22	0.19	0.19	0.19	0.17	0.17	0.15	0.15	0.11	0.11
V. 8.	0.55	0.52	0.52	0.52	0.52	0.48	0.44	0.41	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.31
Tiempo	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	265	280	290	295	300

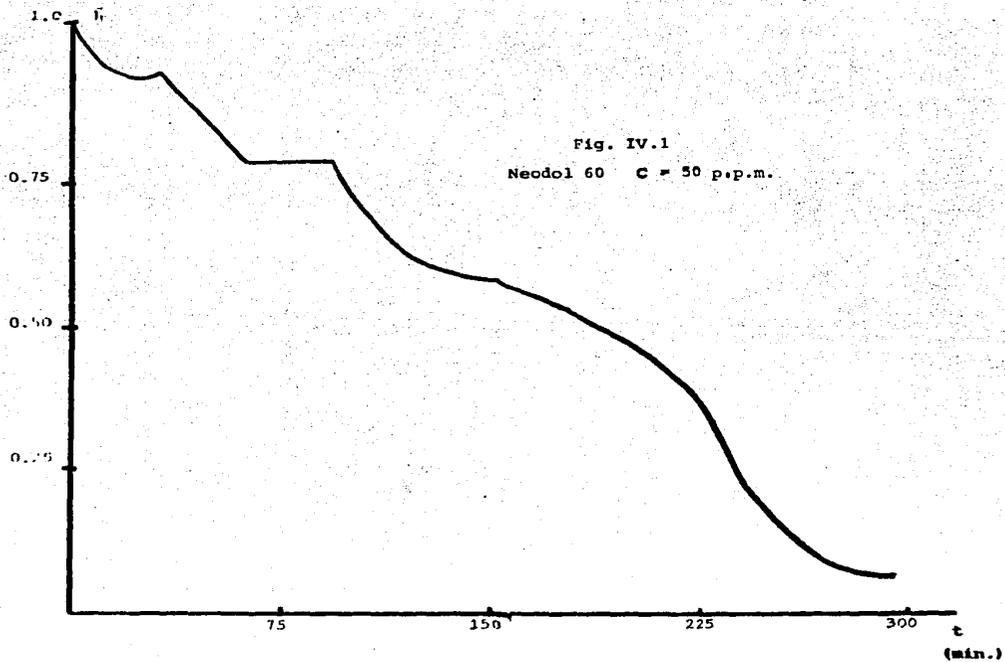
DATOS EXPERIMENTALES

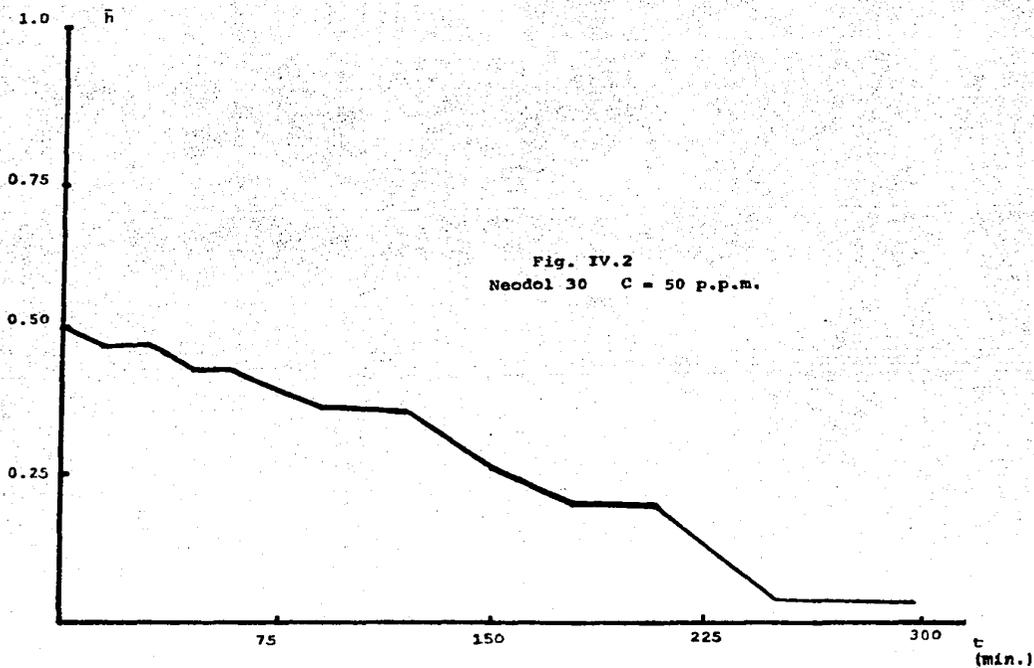
TENSOACTIVO ALCOHOL

100 ppm

FIG.

IV.1.	0.44	0.31	0.26	0.26	0.22	0.22	0.22	0.22	0.20	0.17	0.17	0.17	0.15	0.13	0.13	0.13
IV.2.	0.51	0.44	0.40	0.37	0.35	0.33	0.28	0.28	0.22	0.22	0.22	0.22	0.17	0.17	0.17	0.15
IV.3.	0.33	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.13	0.13	0.13	0.13	0.11	0.11	0.06
IV.4.	0.40	0.33	0.33	0.33	0.33	0.28	0.26	0.26	0.22	0.22	0.20	0.17	0.11	0.11	0.11	0.11
IV.5.	1.0	0.95	0.93	0.88	0.84	0.75	0.71	0.66	0.64	0.55	0.44	0.4	0.4	0.33	0.33	0.33
IV.6.	1.0	0.93	0.88	0.88	0.84	0.77	0.71	0.66	0.60	0.48	0.44	0.44	0.42	0.42	0.42	0.37
IV.7.	0.37	0.33	0.28	0.26	0.24	0.22	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
IV.8.	1.0	0.93	0.91	0.88	0.86	0.84	0.77	0.66	0.66	0.62	0.55	0.51	0.44	0.44	0.40	0.40
Tiempo	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210	240	265	280	290	295	300





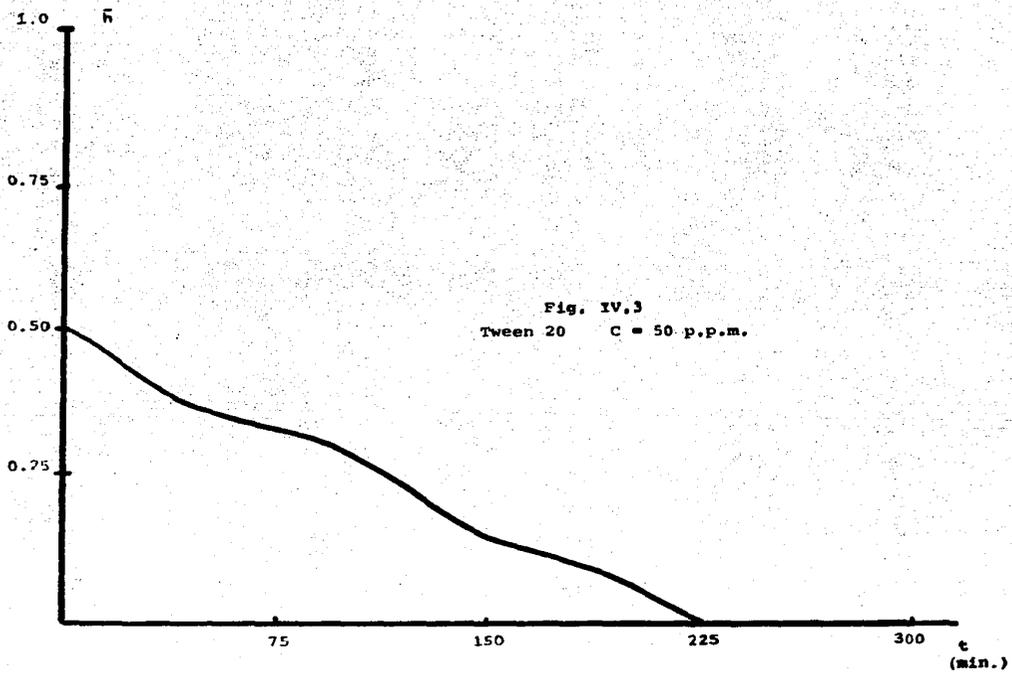
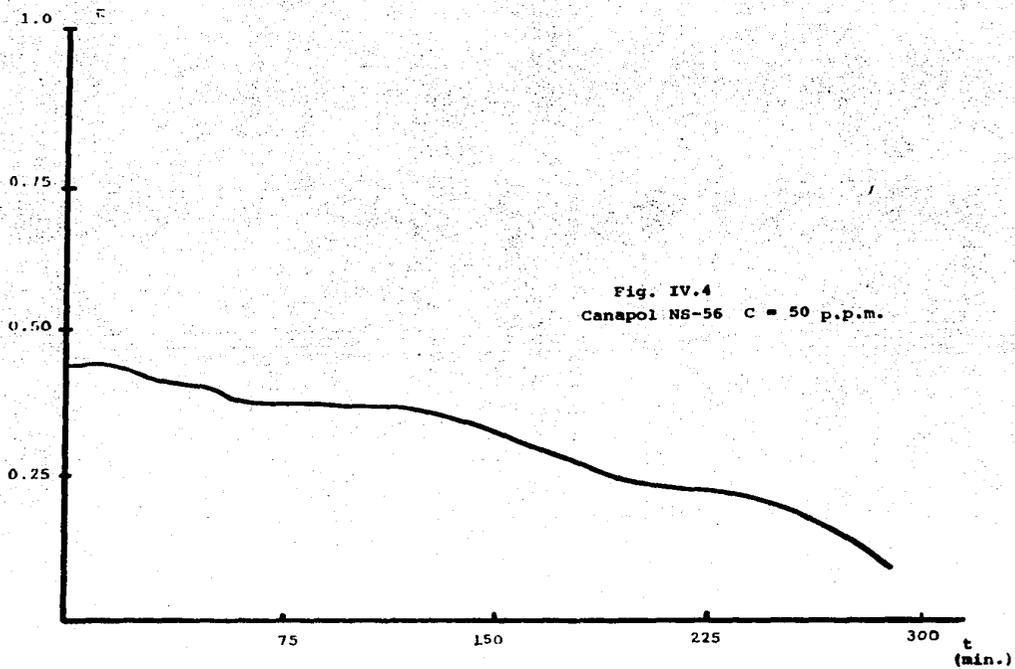
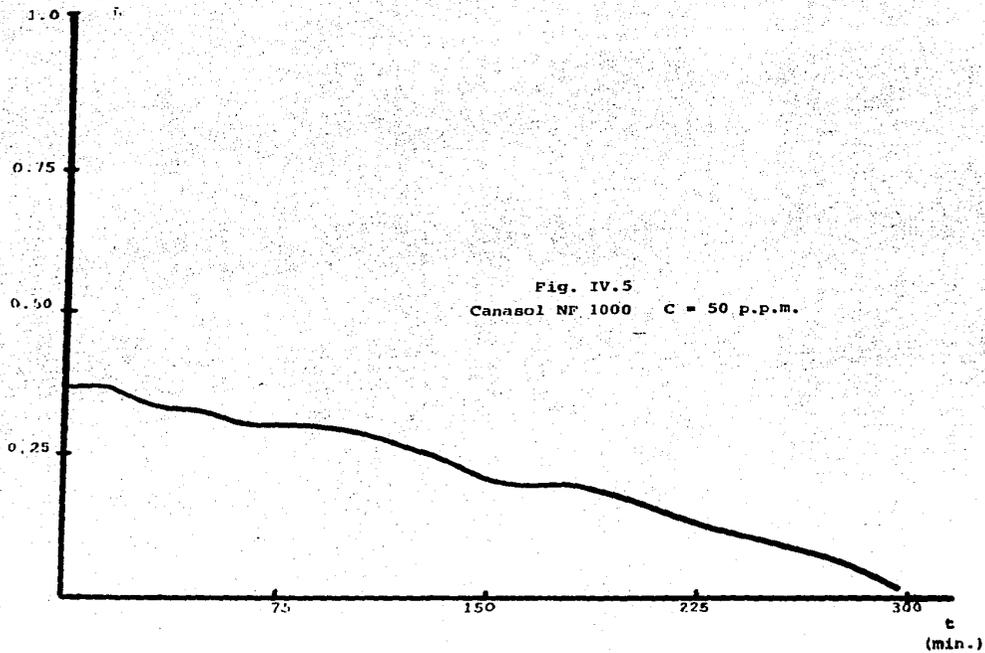
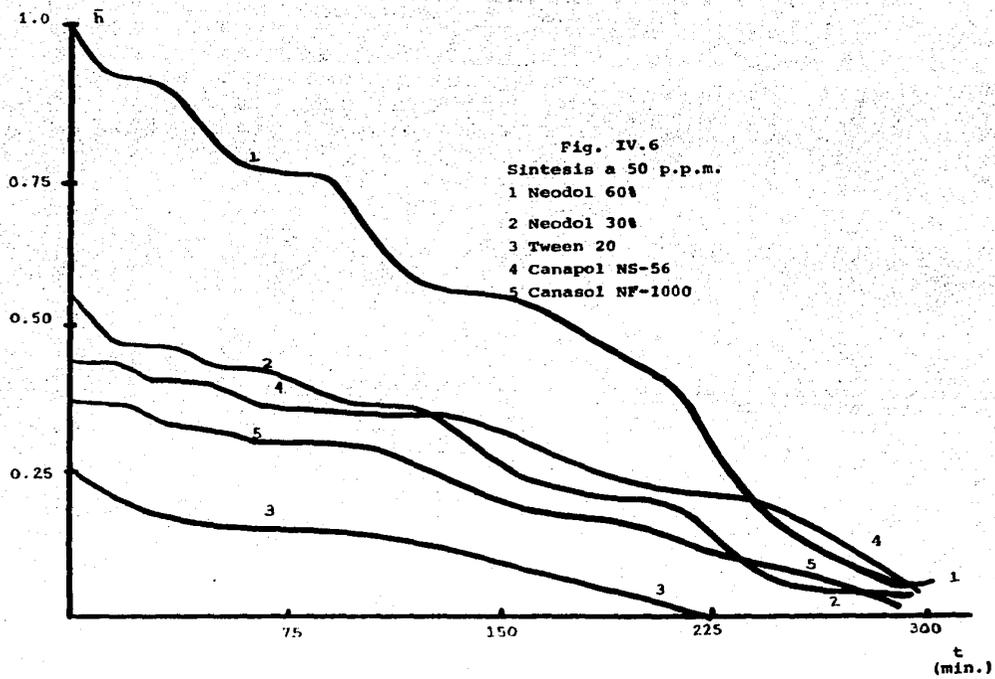
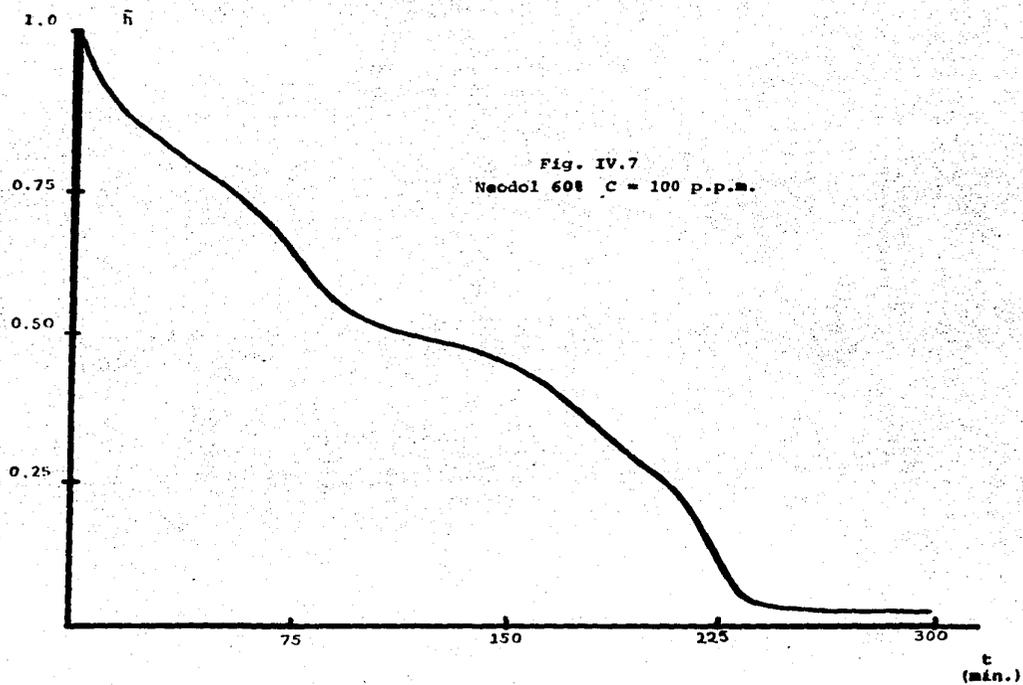


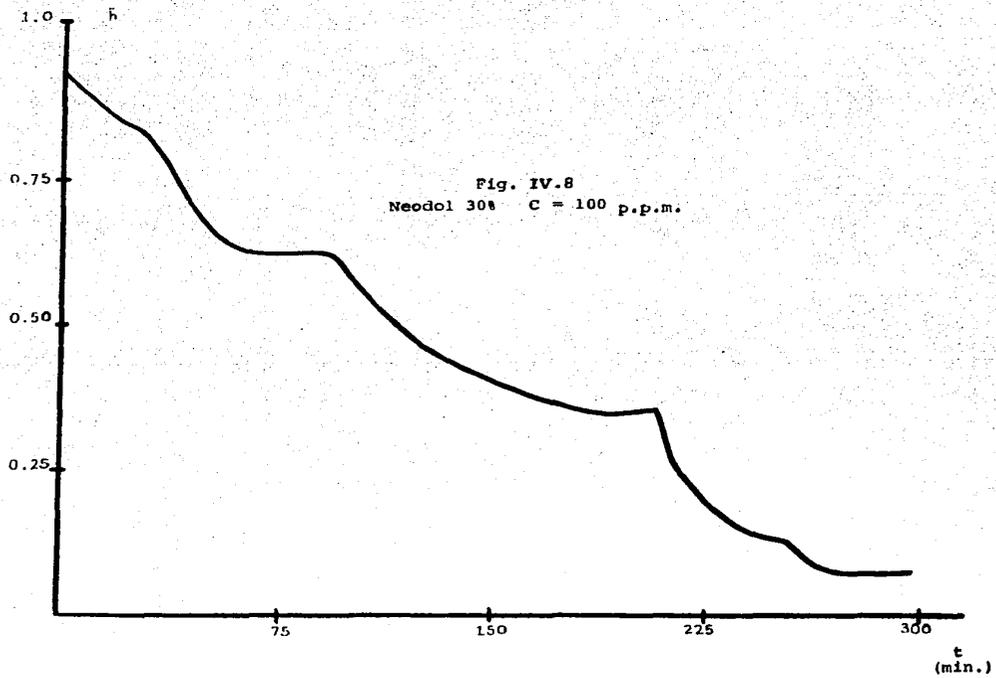
Fig. IV,3
Tween 20 C = 50 p.p.m.

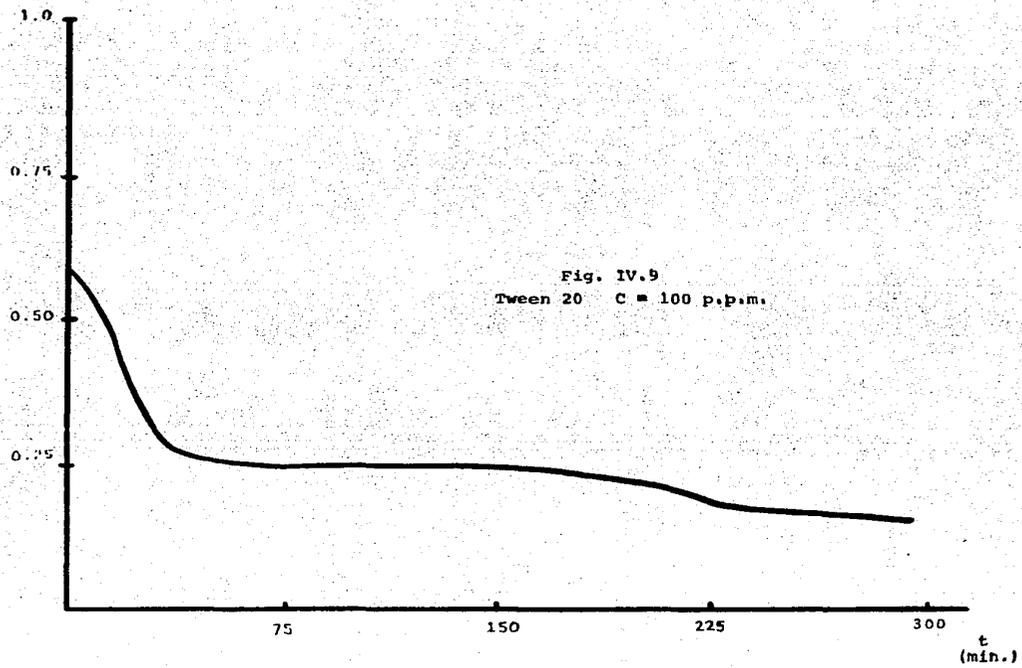


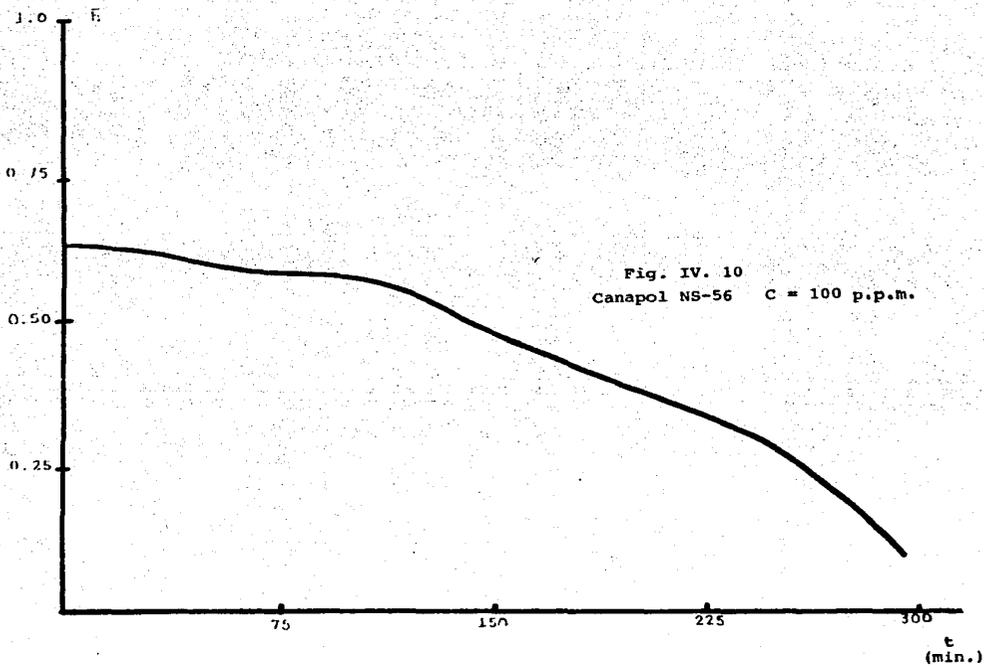


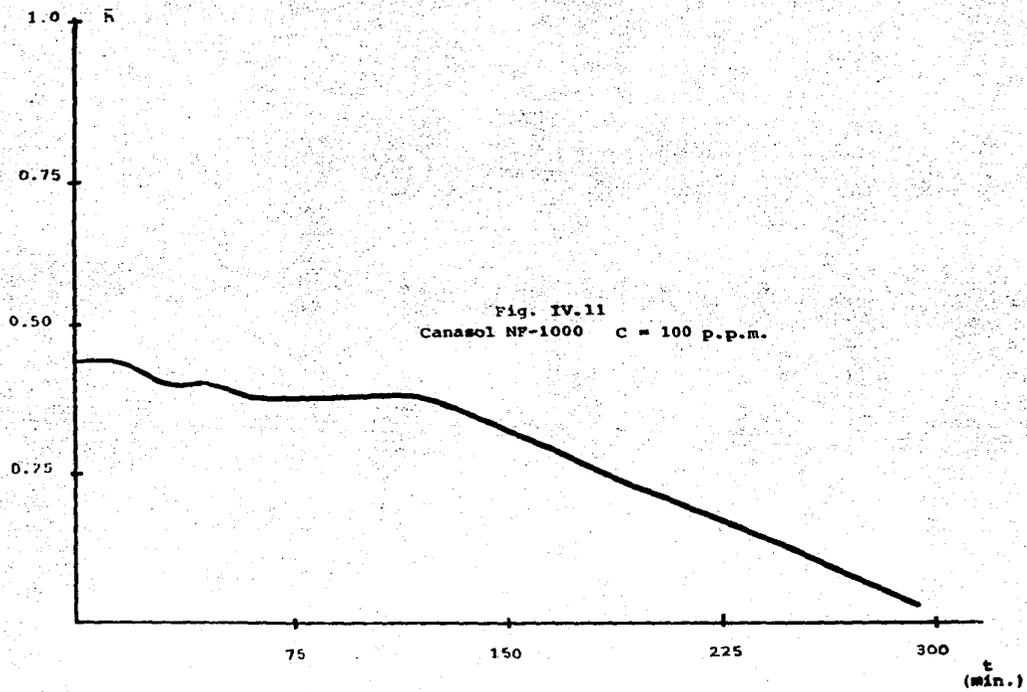


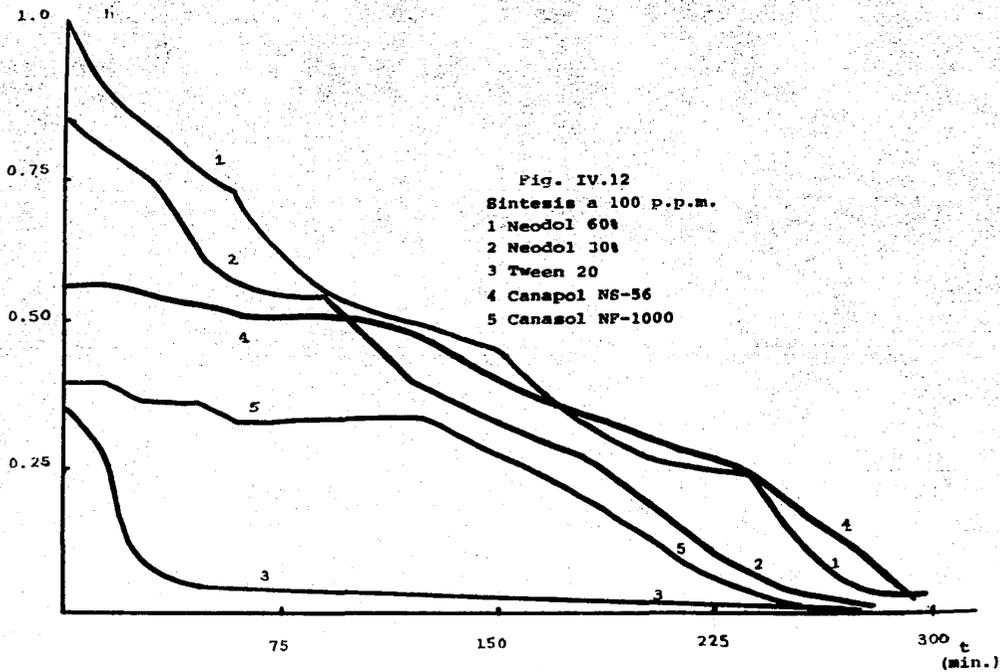


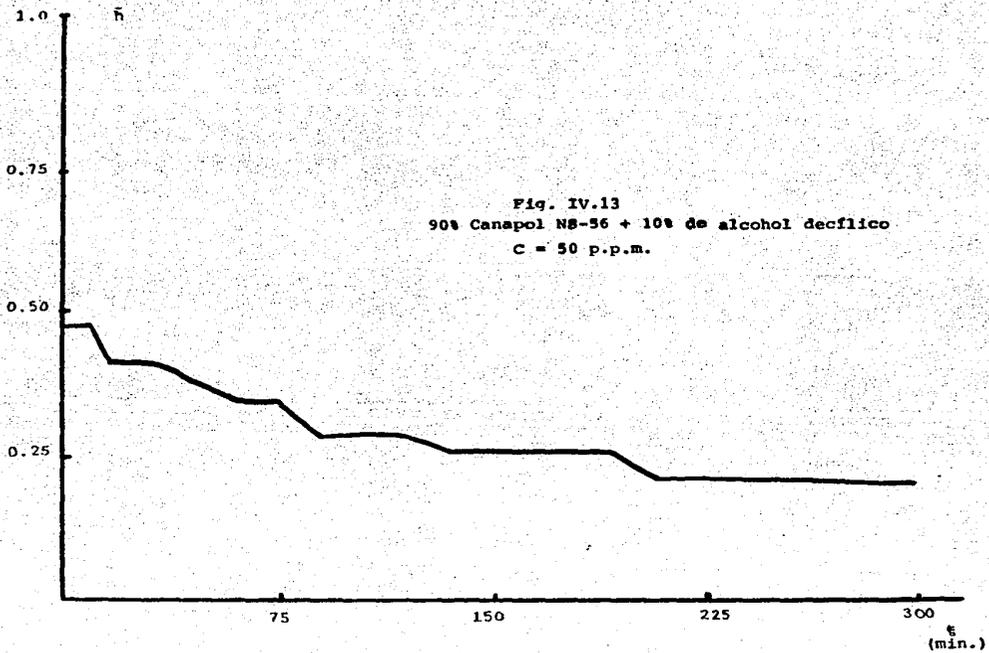


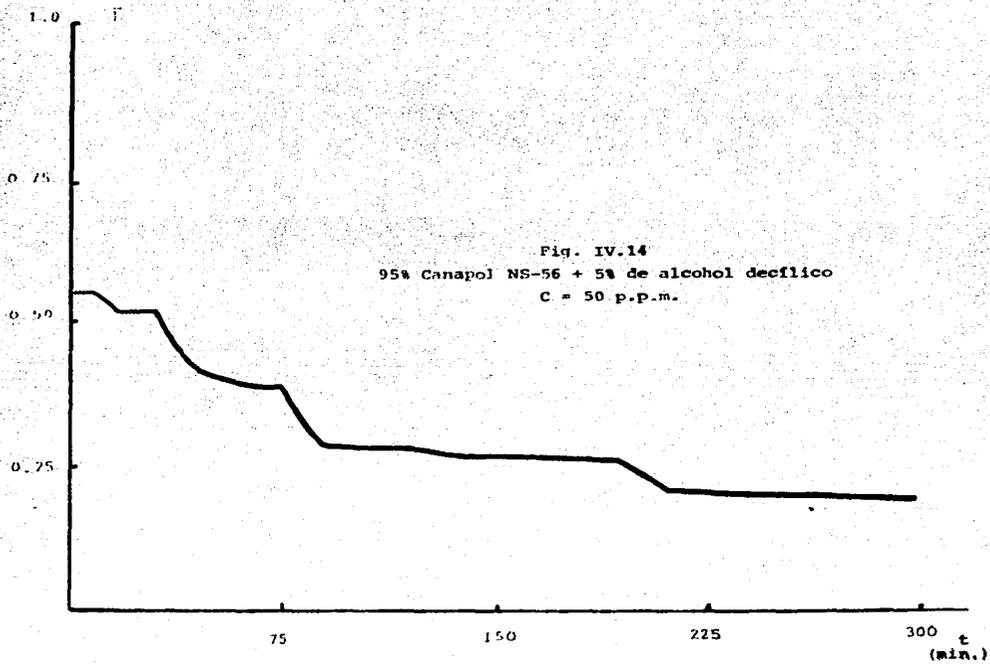


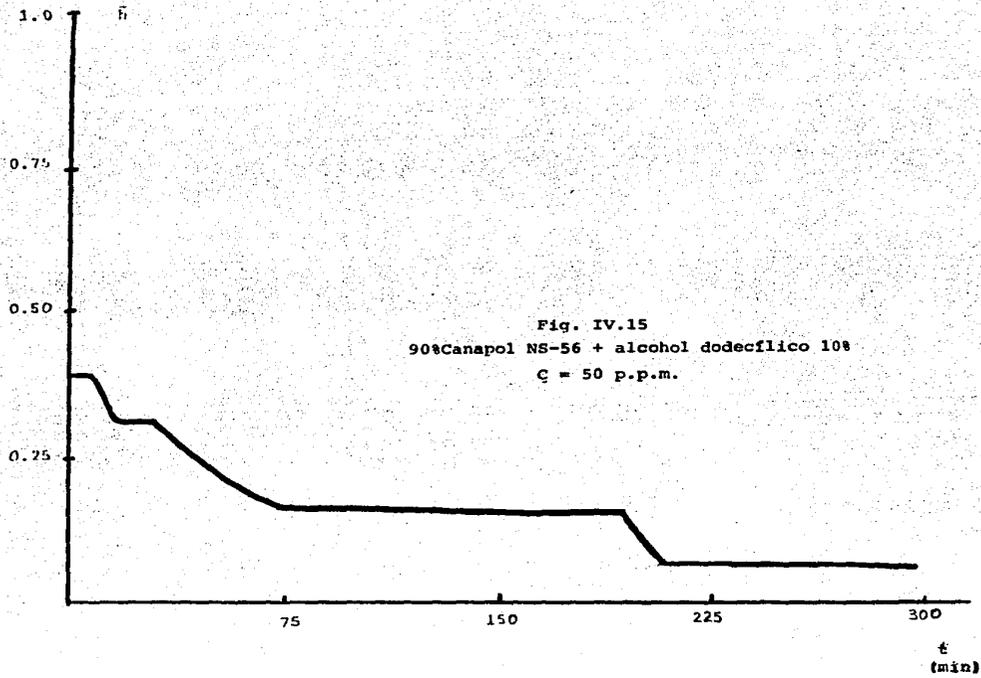


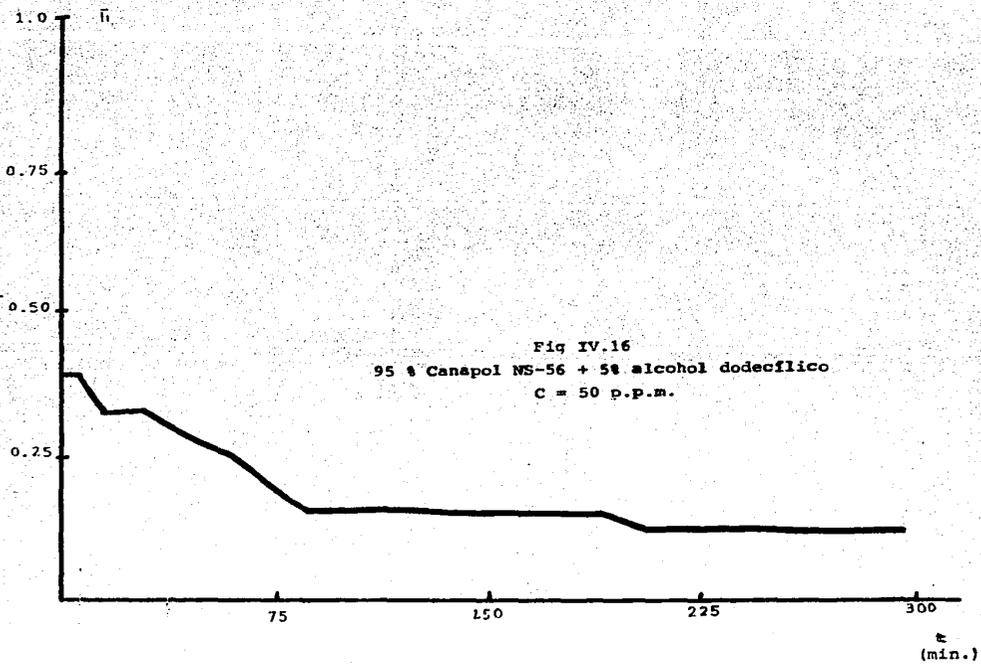


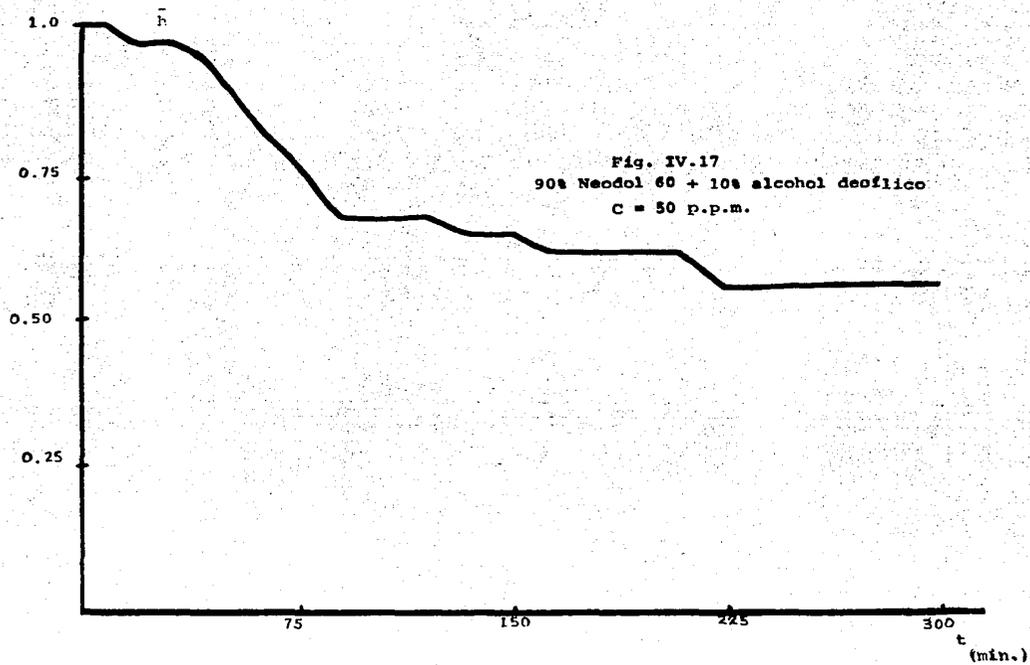


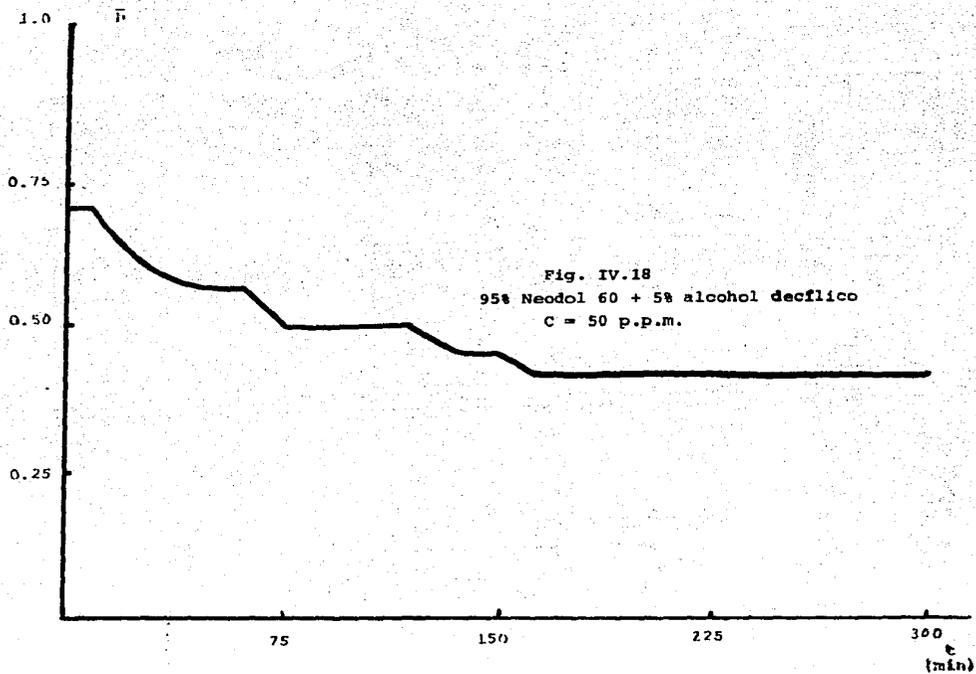


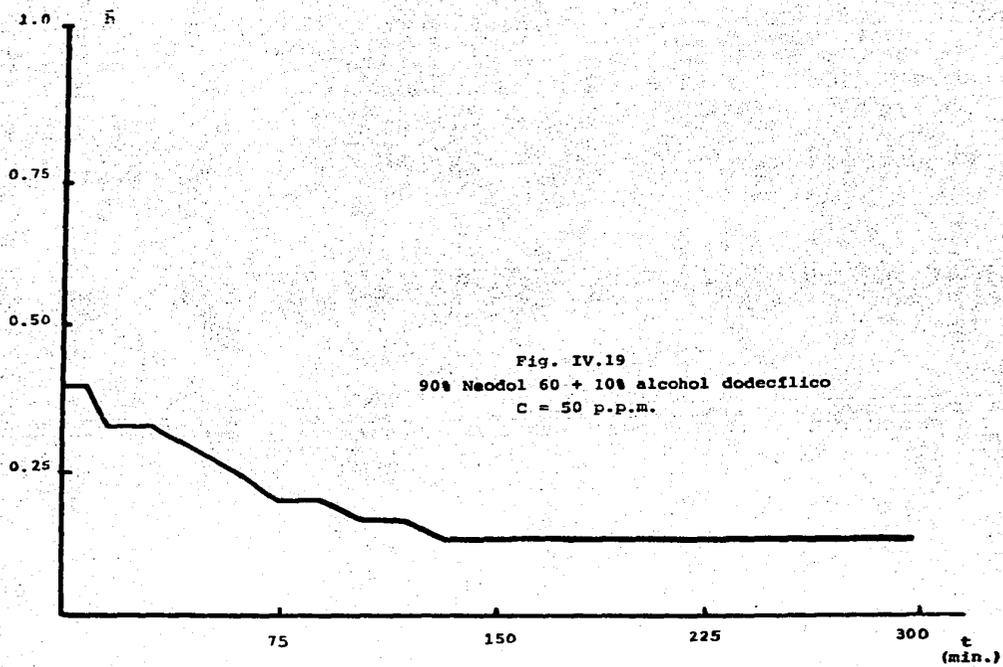


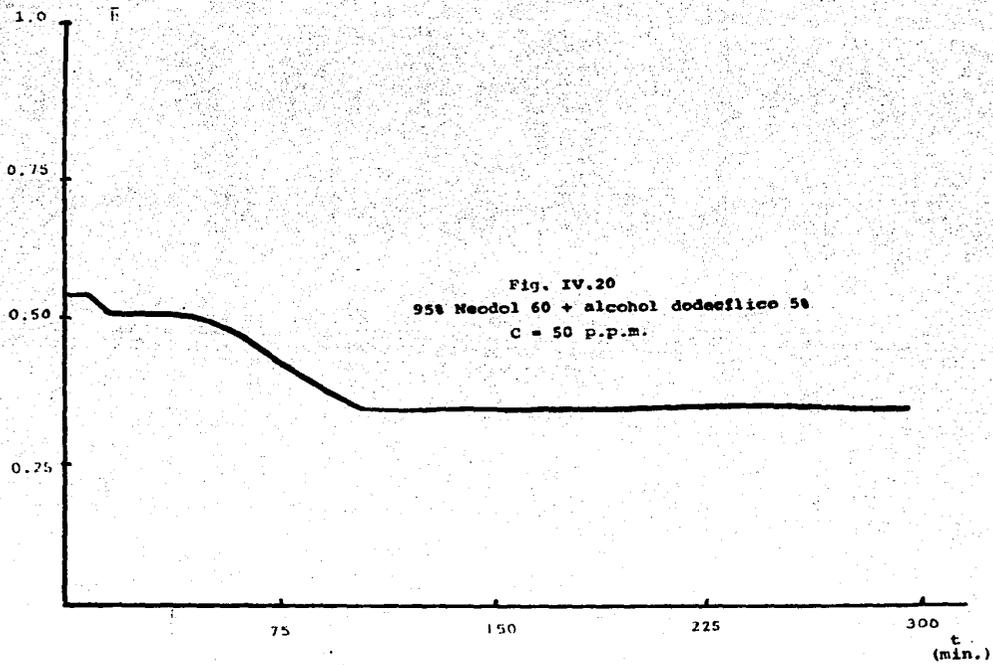


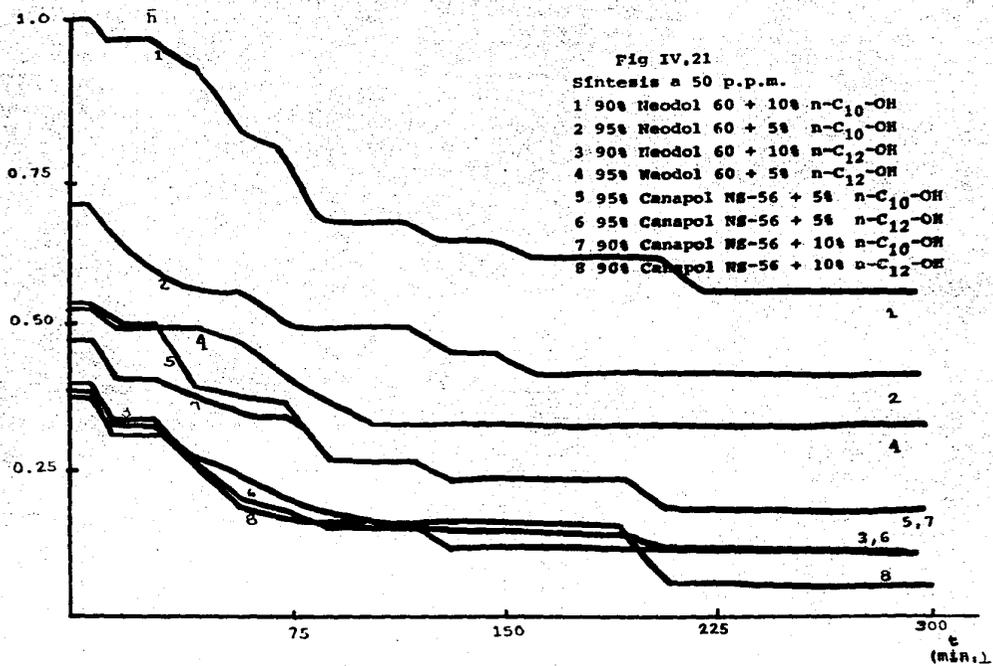


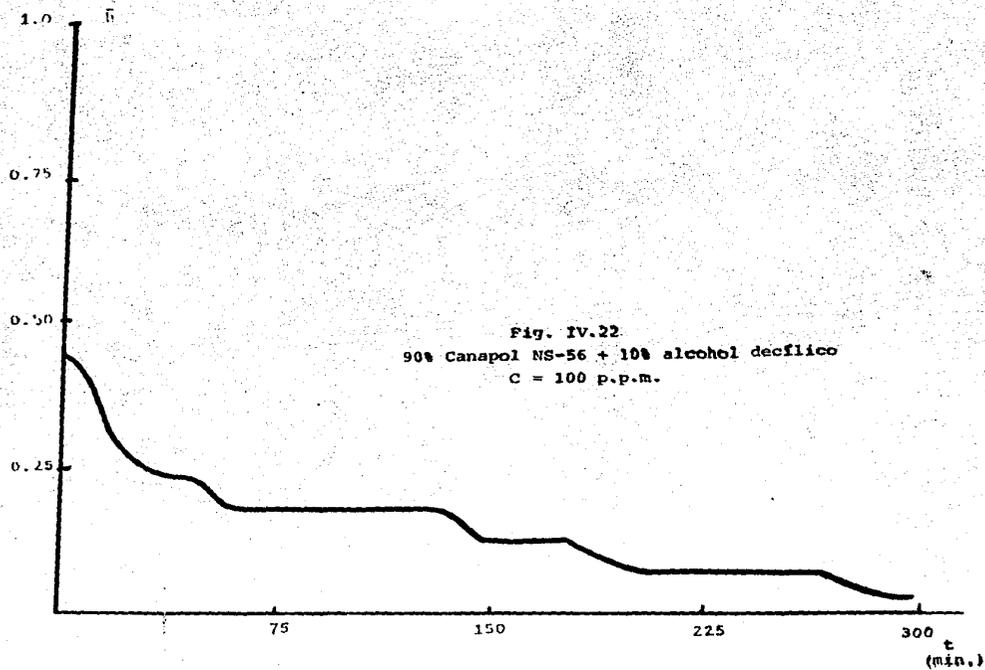


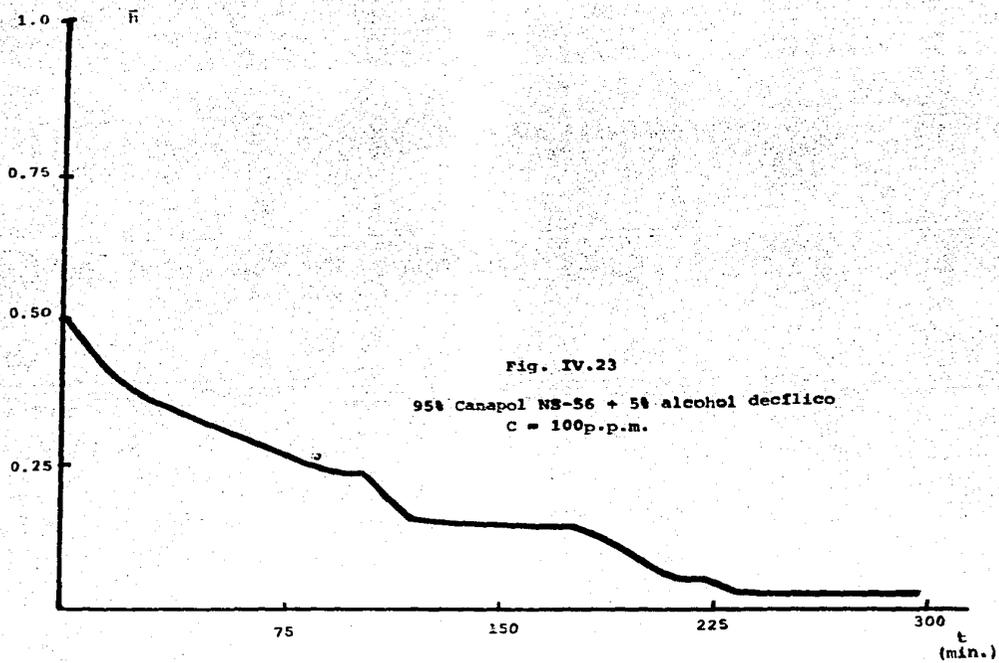


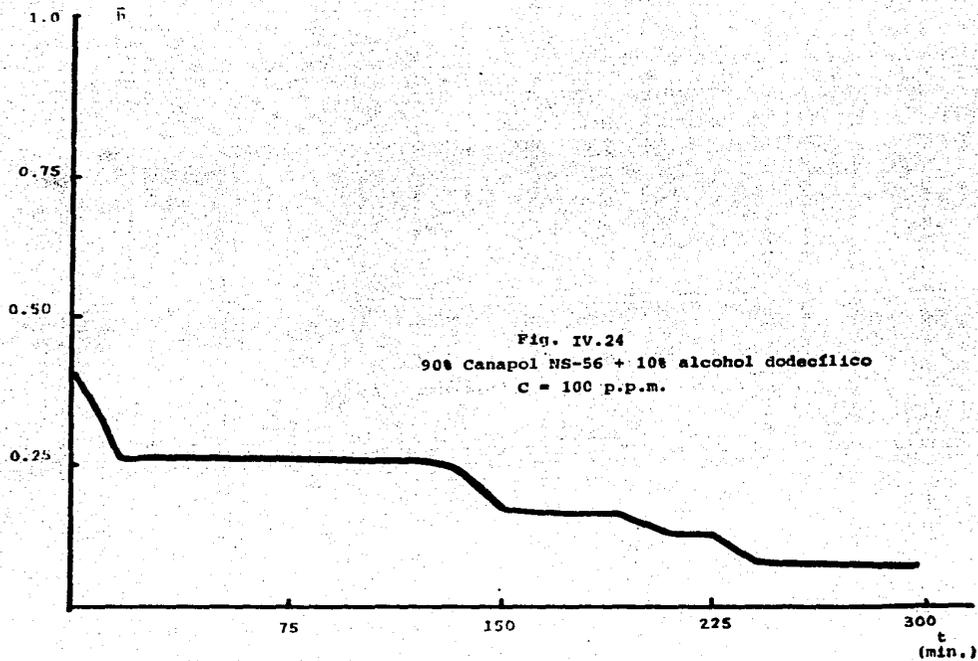


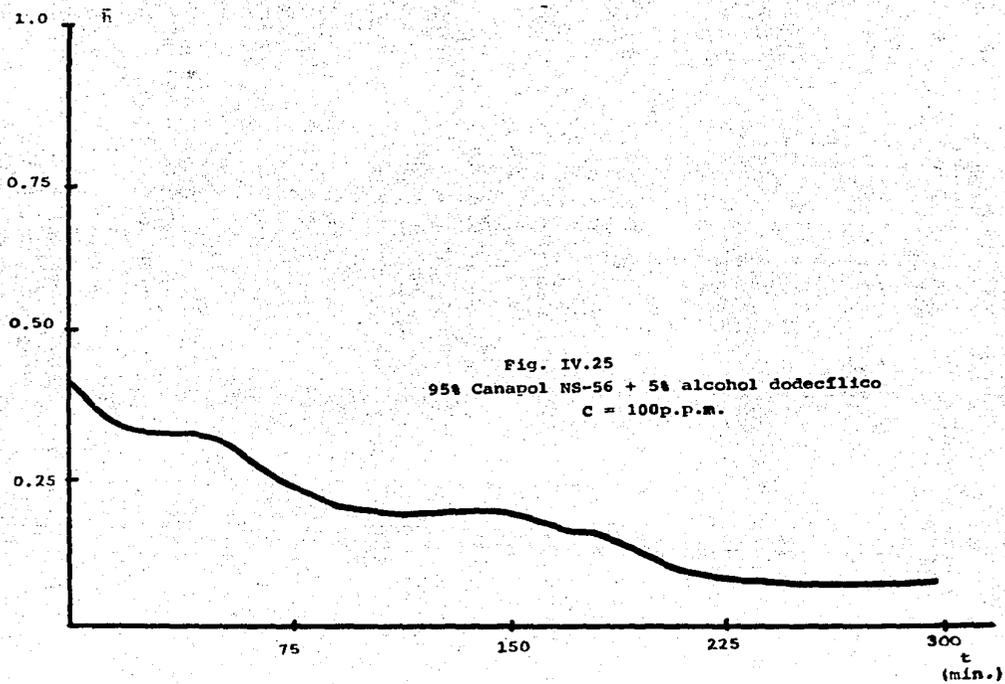


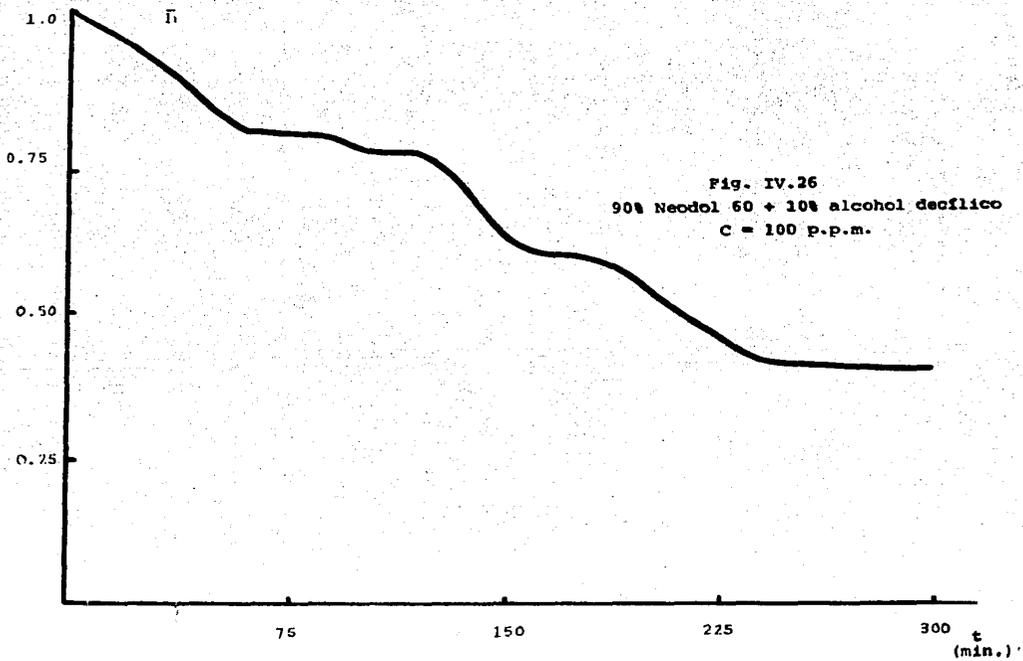


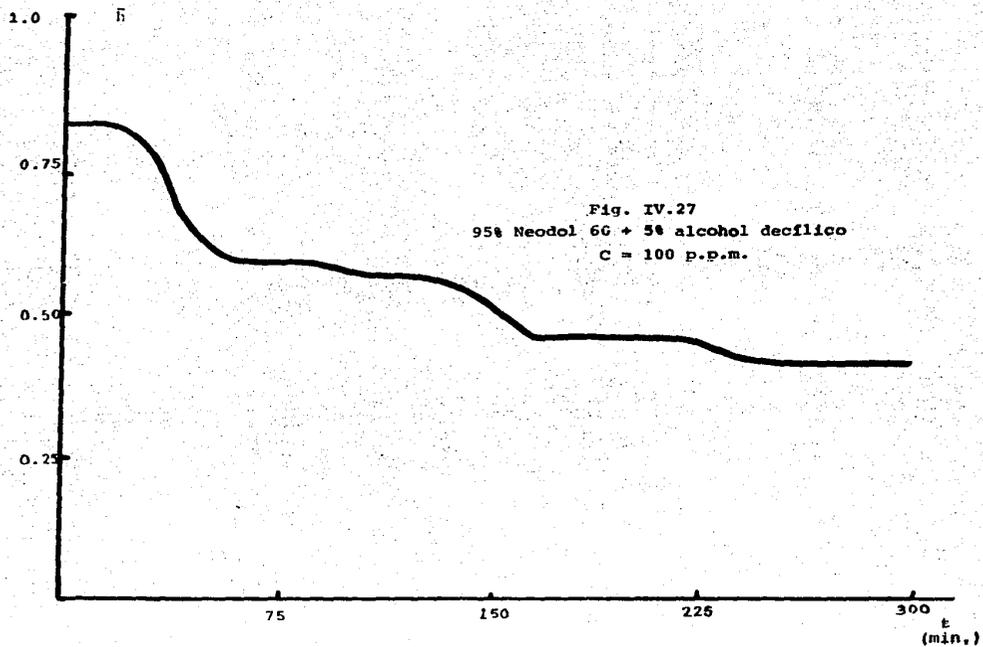


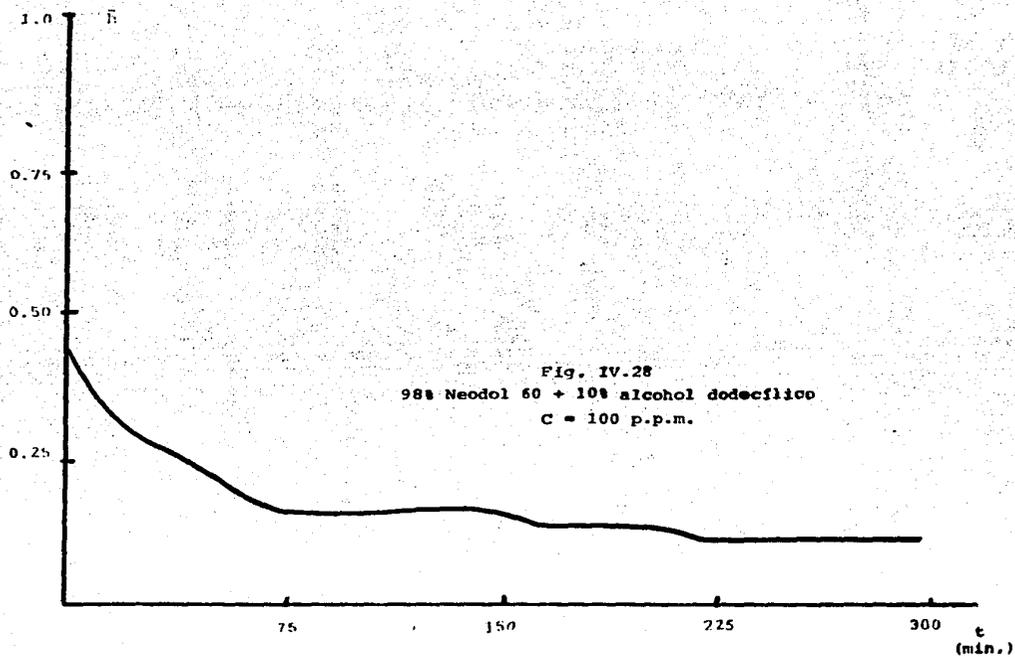


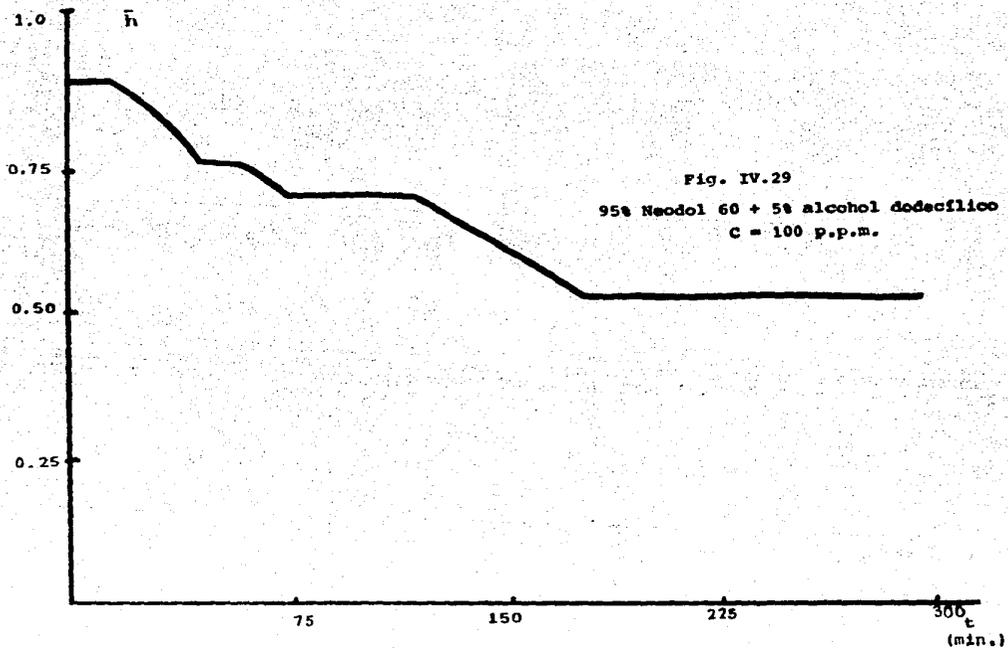


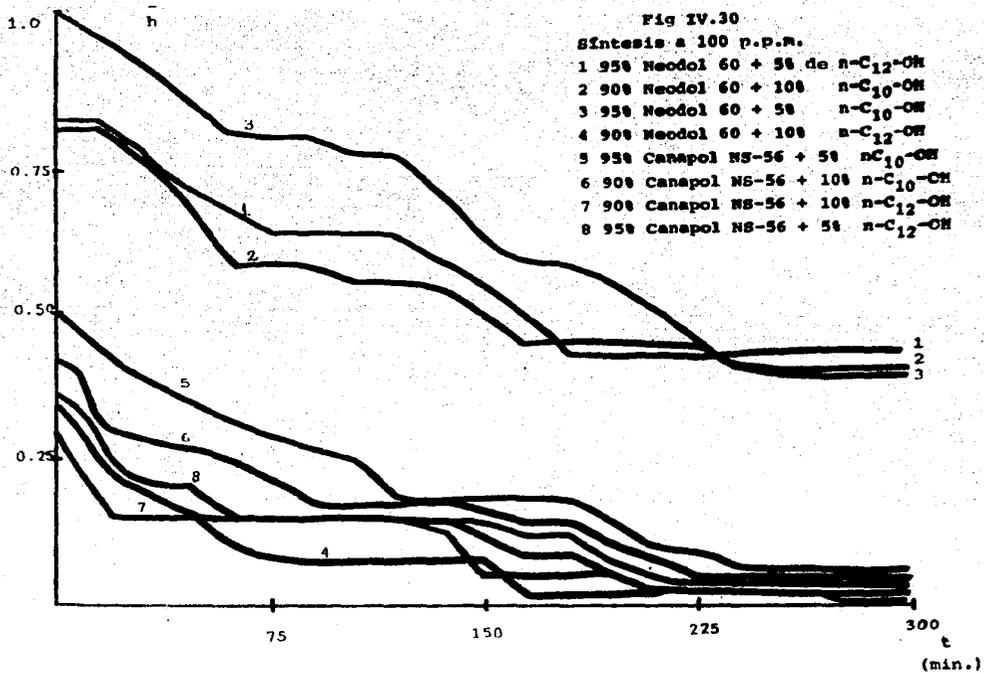












La siguiente información es evidencia experimental en el sentido de la enorme importancia que la resistencia interfacial juega en los procesos de fenómenos de transporte (masa principalmente).

Esta resistencia se relaciona directamente con la presencia y la composición de materiales tensoactivos en la interfase. Por consiguiente cada una de las gráficas, que ilustra un experimento dado, respalda nuestra noción original de que es posible crear una barrera importante en una interfase y conseguir el abatimiento del transporte de masa a través de ella y entonces afectar la forma de los cristales que deseamos obtener, porque en síntesis, nuestro trabajo experimental fue guiado por las ideas subyacentes en ese cuerpo de evidencia experimental.

Propiedades fisicoquímicas de la interfase en soluciones de tensoactivos (para el caso específico del dodecil-sulfato de sodio. Ver Fig. A).

Observamos que existe una región bastante crítica para la concentración en la interfase, donde se aprecian cambios muy considerables como es el caso de la tensión superficial que sufre una transformación debido a la aglomeración o al acomodo de las moléculas de tensoactivo (ver Fig. P). En esta última se pueden ver que existen arreglos entre moléculas con cadenas largas y lineales, o con moléculas de tipo aglomerado cuyo aspecto externo de pelotitas es muy peculiar.

Estas condiciones y sus elementos dan una importancia fundamental a la interfase ya que pueden formar una especie de barrera rígida, semi-rígida, o flexible dependiendo del acomodo de las moléculas en la interfase y de la composición de la mezcla. Tal barrera afecta la difusión de estas a ella (ver Fig. B), la rapidez de evaporación en la interfase y el área de que disponen las moléculas para poder formar una pared estable en la interfase o no formarla.

Una forma de identificar el empaque de moléculas en la interfase es por medio de la presión superficial (Π), que ejercen los tensoactivos en un área determinada, teniendo como referencia la tensión superficial del agua (70 dinas/cm). Otra manera

es por medio de la viscosidad superficial (ver Fig. E) en la cual está implícito el efecto de elasticidad superficial (Gibbs-Marangoni) Capítulo II (2.7) en el que la monocapa de la interfase es una mezcla de un tensoactivo y un aditivo (en nuestro caso específico, nuestro aditivo fué alcohol). Como es evidente en las diferentes figuras existe una relación entre el empaque de las moléculas en la interfase y la viscosidad superficial y entre esta y la resistencia interfacial al transporte a través de la medición del tiempo de vida media o permanencia de columnas de espuma.

La relación directa entre la viscosidad superficial y la vida media (estabilidad de espumas), ha sido asociada con la prevención del drenado interno en las películas del líquido, esto es a que la viscosidad superficial es el incremento en la viscosidad de la capa superficial debido a la presencia de la monocapa.

La viscosidad superficial puede ser estudiada mediante el método de oscilaciones amortiguadoras⁽⁴⁾, el reómetro⁽⁵²⁾ y uno de los más sofisticados es el viscosímetro rotacional⁽¹⁹⁾ (ver Fig. O), donde la viscosidad superficial de capas moleculares de alcoholes de cadena larga (C_{16} -OH a C_{22} -OH) es estudiada en función de los parámetros presión de superficie, temperatura y velocidad de corte; utilizando este aparato.

El caso del viscosímetro de canal⁽²⁰⁾ tomamos en cuenta, la presión de superficie, pH del sustrato y la velocidad de flujo de la película.

Existen un número ilimitado de métodos ver bibliografía⁽²⁾, la relación que provocamos es la medida indirecta por medio de la L_f vida media de la espuma con respecto al tiempo y la viscosidad es decir que mientras más estable sea una espuma existe la posibilidad de crear una barrera bastante rígida que puede ser medida como una viscosidad bastante alta debido a la resistencia que opone esta para que se realice el colapso de la espuma que rompe su estabilidad o equilibrio.

Relación del coeficiente de transferencia de masa con una variación en el tipo de cabeza del grupo funcional.

Observando que la difusión en la interfase es un fenómeno comprendido en el dominio de la transferencia de masa en esta podemos relacionar la evaporación desde la interfase líquido-vapor, como un fenómeno inverso a la adsorción.

La capacidad de adsorción de gases en un líquido, medida por el coeficiente de transferencia de masa la evaporación desde una interfase y la adsorción de un gas son procesos inversos de un mismo fenómeno se cuantifica a través del coeficiente de transferencia de masa. Como en el caso de las cadenas largas de alcoholes y la resistencia que ponen a la evaporación (Ver Fig. B), ~~que~~ mientras más larga es la cadena mayor será el efecto de evaporación de ella.

Ahora cuando tenemos una mezcla con un hidrocarburo se observa que si posee una estructura lineal no va a presentar cambios muy dramáticos, pero en cambio cuando existe la cadena lineal y un aglomerado o especie de pelotita molecular comienza a existir un cambio en la pendiente de la gráfica (ver Fig. B').

Pero en realidad cuando se percibe un cambio importante es la combinación de una cadena lineal y el alomerado ya que es muy notorio el cambio de la pendiente en la gráfica, dandonos a pensar que en la interfase se ha formado una película semi-rígida que da como complemento esta curva, como el caso de la Fig. C y la Fig. F. Nos da una visión más amplia del acomodo y de la distribución de las moléculas en la interfase en un área determinada, como ejemplo de una etapa experimental de este caso es la figura D donde se observa el cambio existente a medida que aumenta la cadena de alcohol es más pequeña que el área para poderse acomodar y por lo tanto ejercen más presión sobre esta para poderse distribuir en forma equilibrada.

La fig. G nos ayuda a deducir que no importa mucho la cabeza del grupo funcional en el caso concreto de ser aminas, amidas o alcoholes, ya que su comportamiento va a ser muy similar (ver Figs. H,I), que son datos experimentales de alcoholes y de aminas de cadena lineal larga C_{22}^m intermedia C_{10} , y corta C_4 . De donde se aprecia el decaimiento de la cadena con la transferencia de masa a medida que la cadena aumenta debido a que existe menor área donde se pueden acomodar las moléculas y difundirse a través de la interfase.

Ahora para el caso de la cadena lineal intermedia existe un equilibrio más estable ya que a nivel interfacial existe una relación consistente y equilibrada entre el área y el número

de moles existentes en la interfase.

Para el caso de la cadena corta C_4 se ve que existe un área bastante grande por lo tanto existen áreas más bien denotadas para que exista una mayor transferencia de masa en un determinado tiempo.

Por esa razón es fácil comparar las figuras H con la figura I, son curvas muy semejantes comprobando así que el grupo o cadena funcional no es el que va a ser determinante en estos casos de experimentación sino que va a depender de la longitud de la cadena, del área para el acomodo de las moléculas, la velocidad de difusión de cada una de ellas la rapidez de evaporación, la presión que ejercen estas sobre esta determinada área son factores importantes ya que son estos los que en la interfase varían a la tensión superficial, conductividad, presión osmótica, detergencia o poder de espumación y la viscosidad superficial.

Las Figs., J, K, L, M, N, son datos experimentales que relacionan, el coeficiente de transferencia de masa interfacial o la diferencia de presión necesaria para el transporte y el coeficiente de renovación de superficie de Danckwehts con la longitud de la cadena del hidrocarburo con el tensoactivo y también como función del tiempo (relajación).

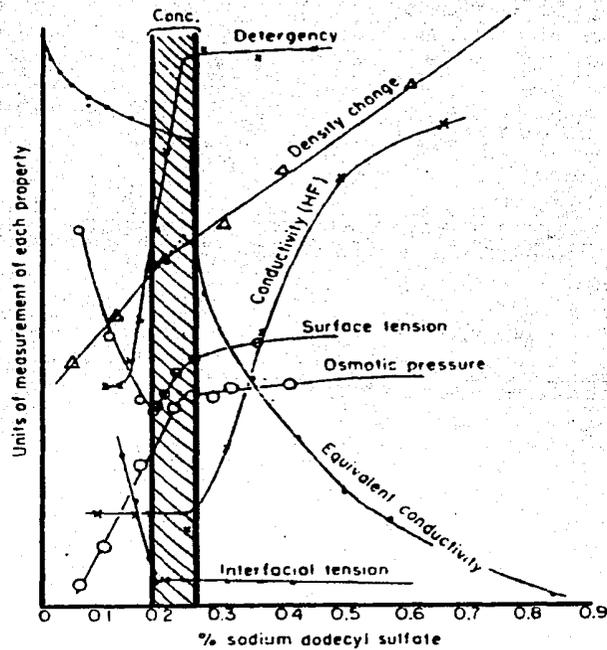


Fig. A . Properties of colloidal electrolyte solutions—sodium dodecyl sulfate

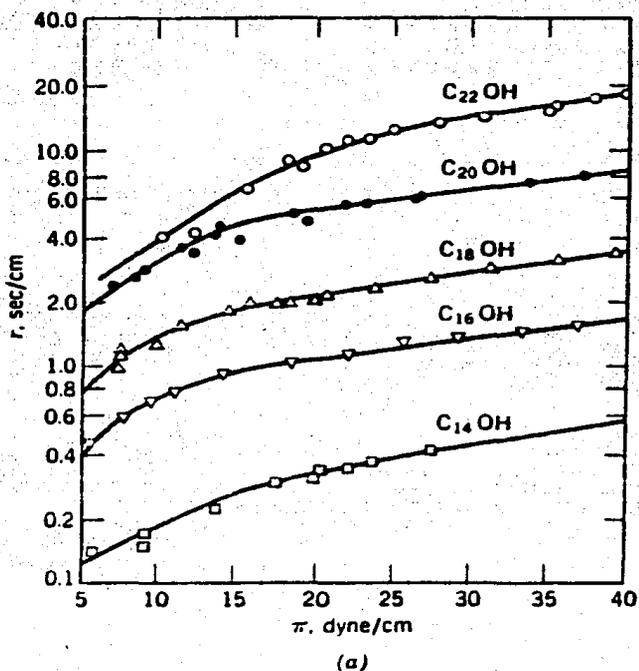


Fig. B . . (a) Effect of alkyl chain length of n -alcohols on the resistance of water evaporation at 25°C. (b) Effect of spreading solvent on the resistance to evaporation.

SURFACE FILMS ON LIQUID SUBSTRATES

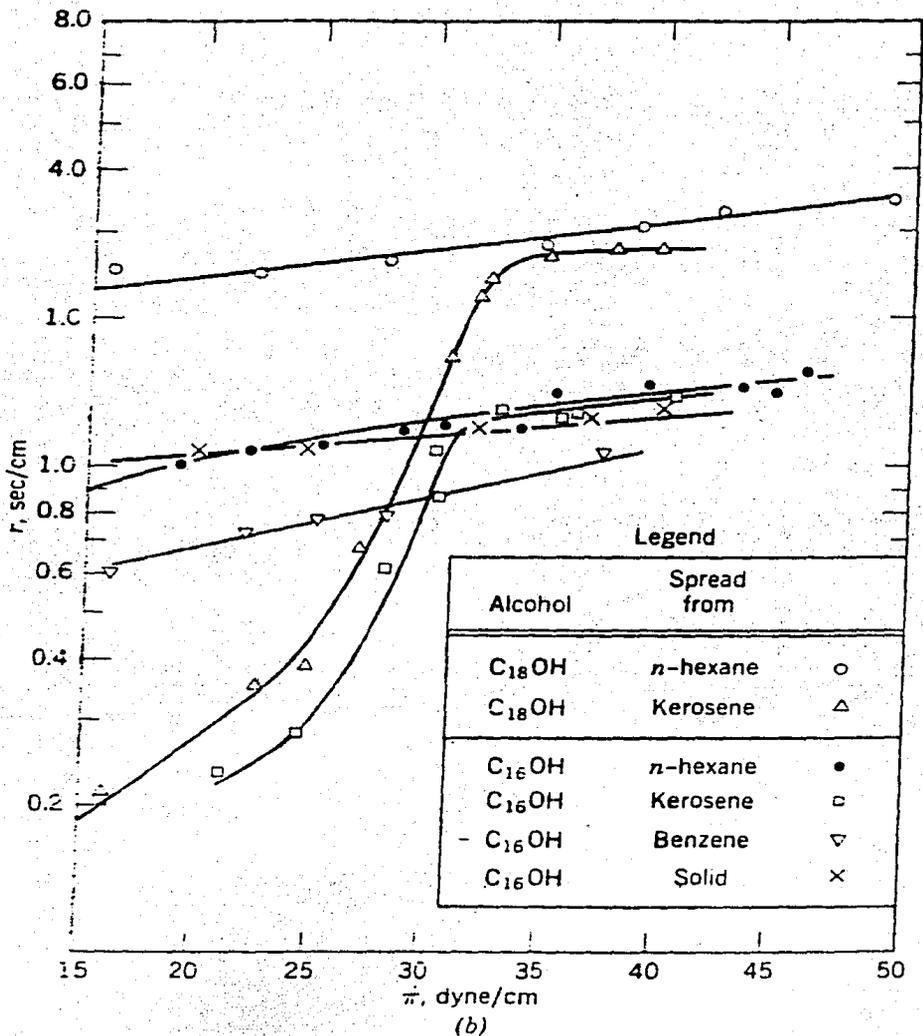


Fig. B' (continued).

SURFACE FILMS ON LIQUID SUBSTRATES

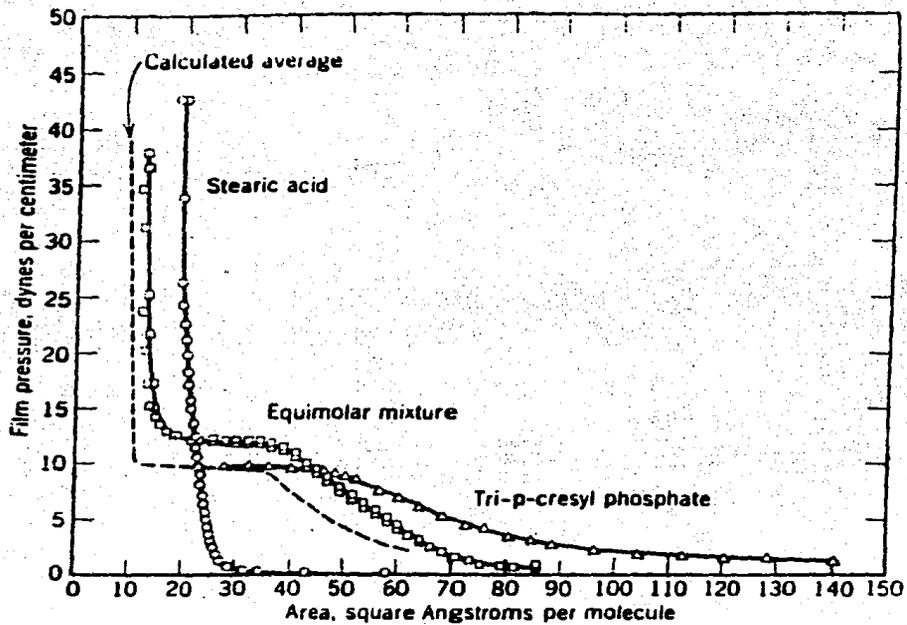


Fig. C. Pressure-area isotherms for stearic acid, tri-*p*-cresyl-phosphate and an equimolar mixture

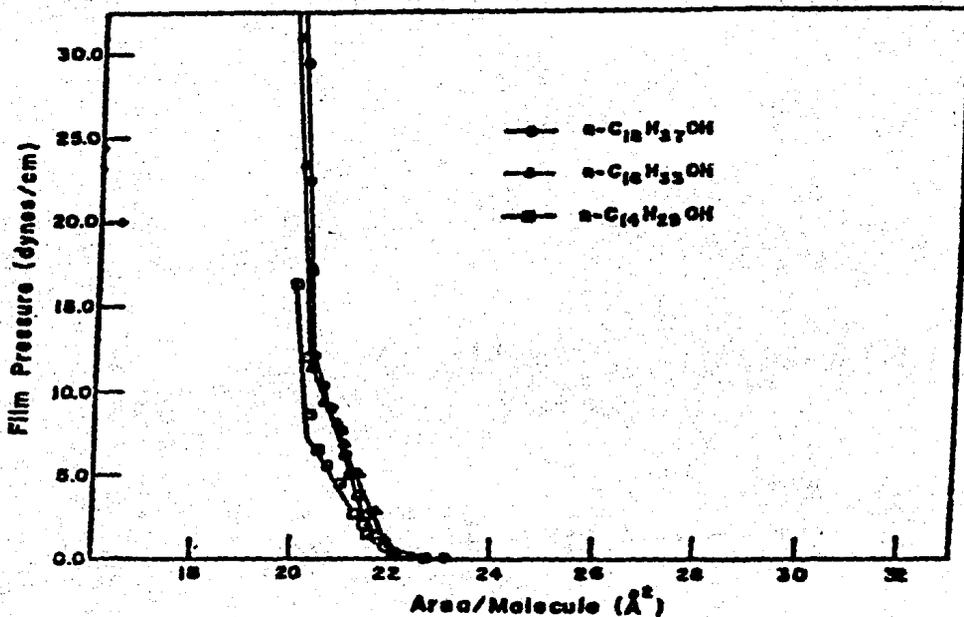


Figure D. Film pressure vs. area per molecule isotherms for long-chain alcohols on 0.01 *N* H₂SO₄ substrate.

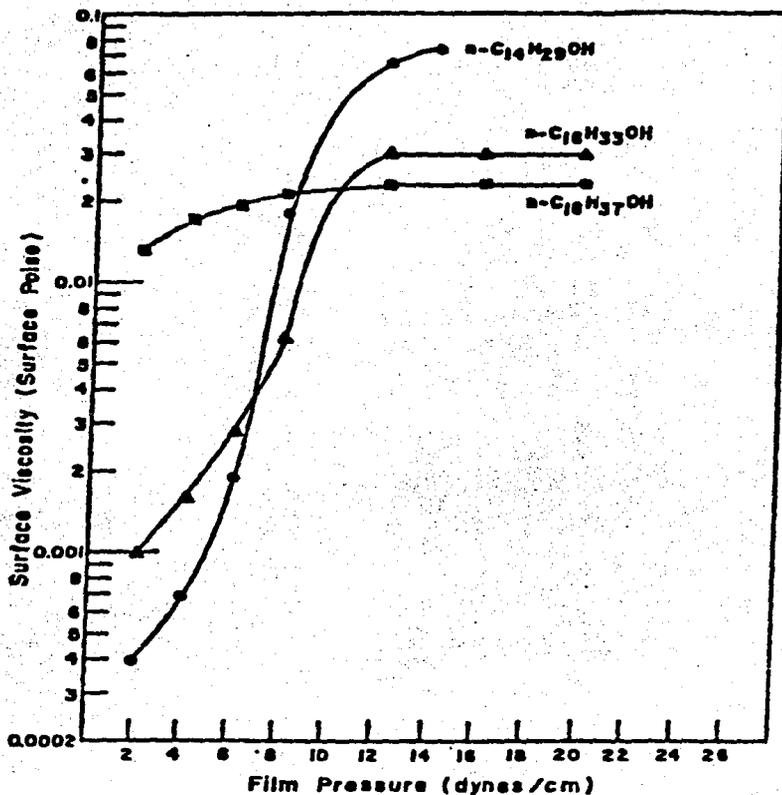


Figure E. Surface viscosity vs. film pressure isotherms for long-chain alcohols on 0.01 N H₂SO₄ substrate (film flow rate, 0.02 cm.²/sec.).

MIXED FILMS

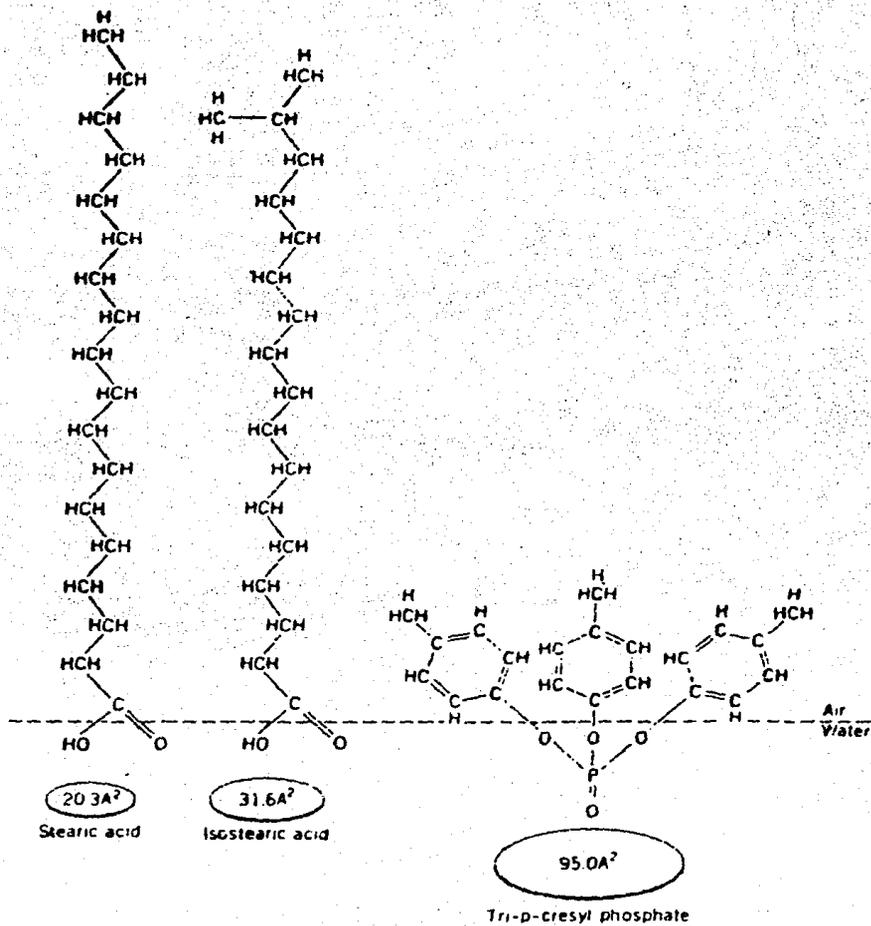


Fig. F.

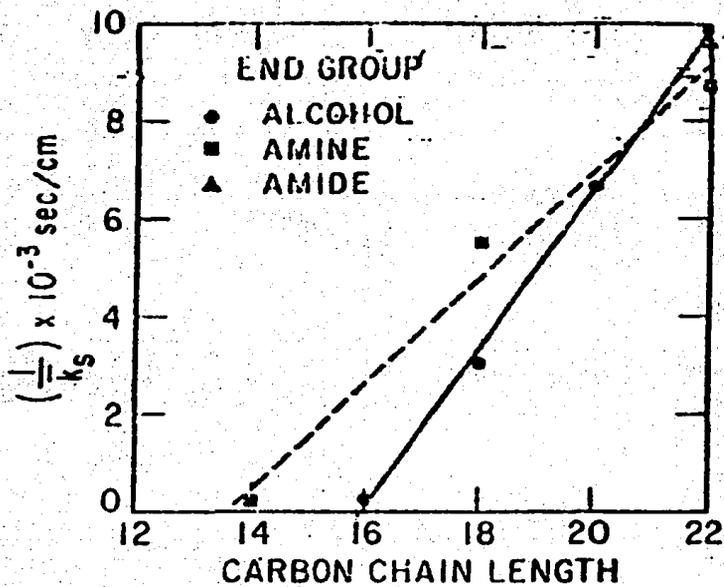


Fig. G. Correlation of $(\frac{1}{k_s})$ with carbon chain length with parameter of varying end group.

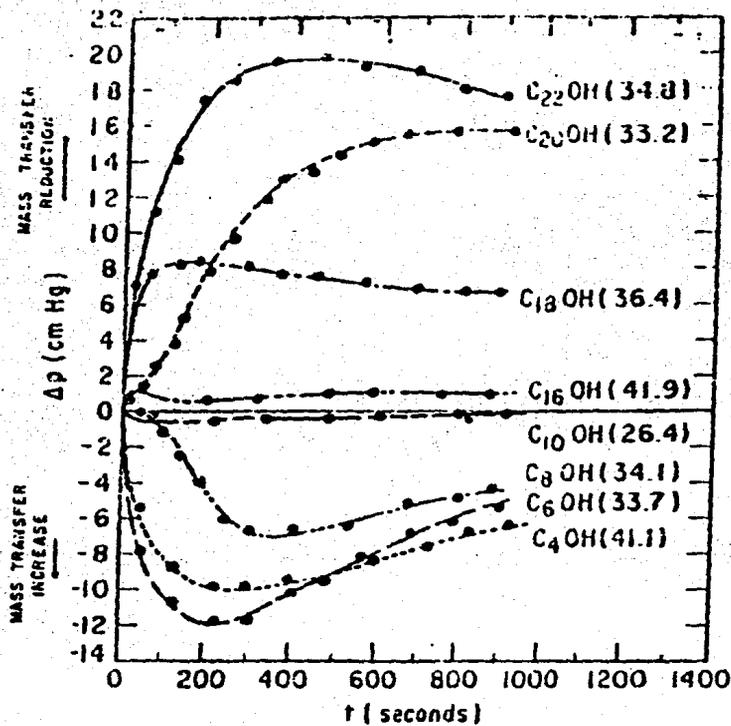


Fig. H. Experimental data for C₂₂, C₂₀, C₁₈, C₁₆, C₁₀, C₈, C₆, and C₄ Alcohols at 25.5°C. (Surface pressure in dynes/cm. in parentheses.)

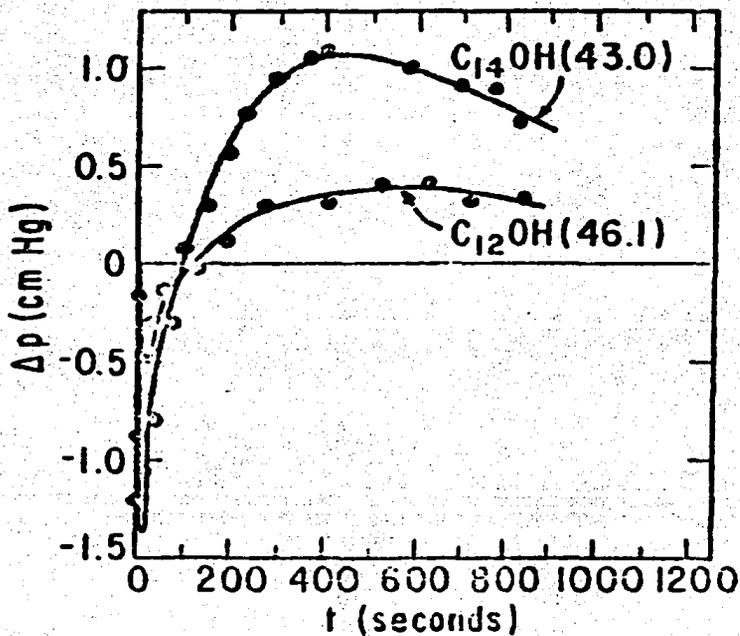


Fig. J, Experimental data for C_{14} and C_{12} alcohol at 25.5°C. (Surface pressure in dynes/cm. in parentheses.)

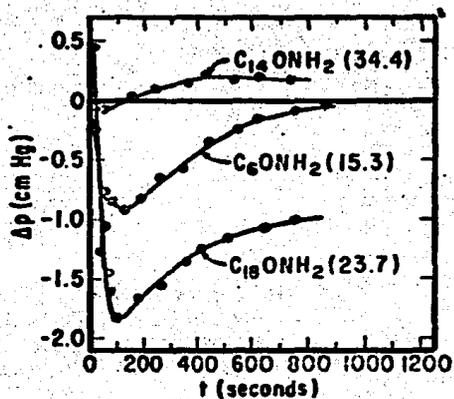


Fig. K. Experimental data for C_{16} , C_{18} , and C_{22} amide at 25.5°C. (Surface pressure in dynes/cm. in parentheses.)

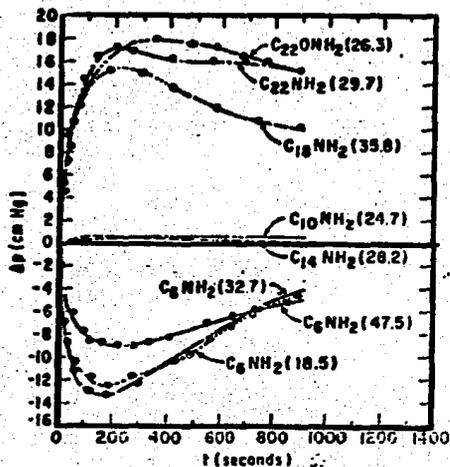


Fig. L. Experimental data for C_{22} amide, C_{18} amine, C_{16} amine, C_{10} amine, and C_8 amine at 25.5°C. (Surface pressure in dynes/cm. in parentheses.)

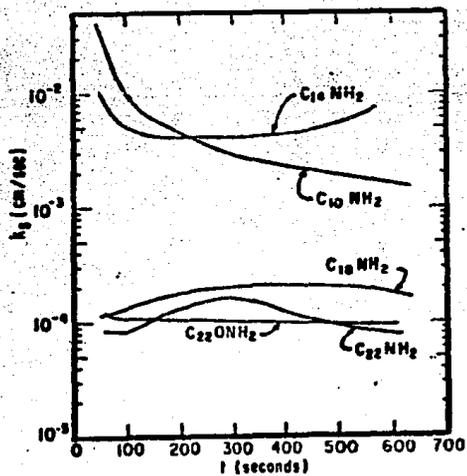


Fig. M. Surface mass transfer coefficient vs. time for C_{22} amide, C_{18} amine, C_{16} amine, and C_{10} amine.

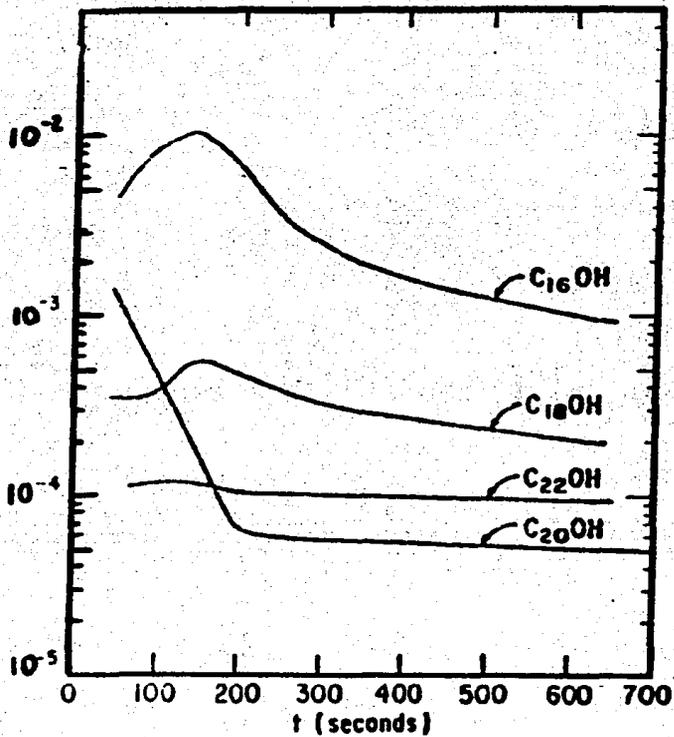


FIG. L. Surface mass transfer coefficient vs. time for C_{22} , C_{20} , C_{18} , and C_{16} alcohol.

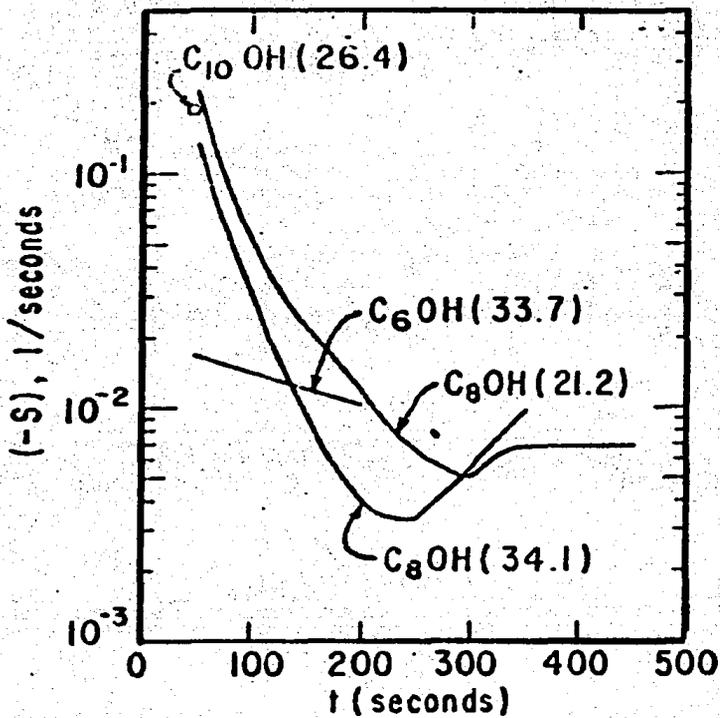


Fig. N. Surface renewal coefficient vs. time for C₁₀, C₆, and C₈ alcohol. (Surface pressure in dynes/cm. in parentheses.)

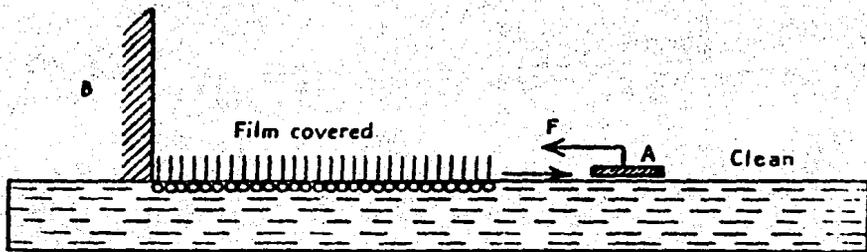


FIG. 9.

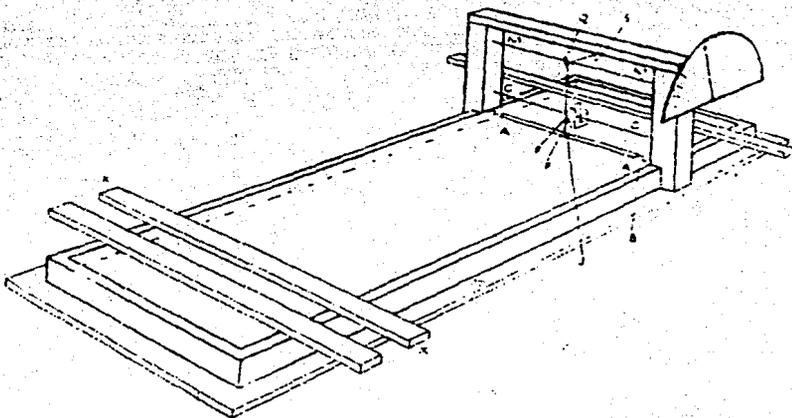


FIG. 10.



Fig. 2. SEM image of the D-form face [111] of a Ge single crystal splere. The D-form face [111] is composed of the corresponding E-form face [110]. Magn. 200 \times .



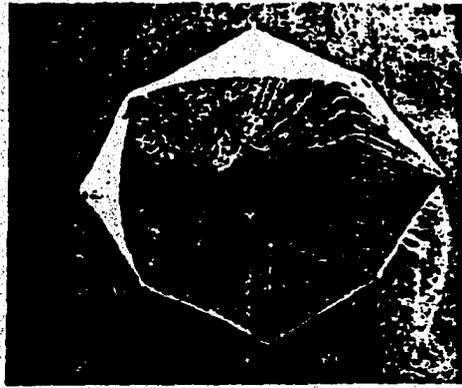
Fig. 3. SEM image of the D-form [100] of a single crystal splere of Si. The D-form [100] is built up from faces of the corresponding E-form [110]. Magn. 1200 \times .



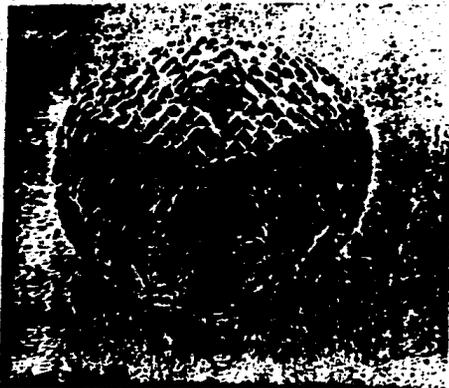
Fig. 4. SEM image of the D-form face [001] of Ge. The D-form face [001] is built up from faces of the corresponding E-form faces [100] and [111]. Magn. 1200 \times .



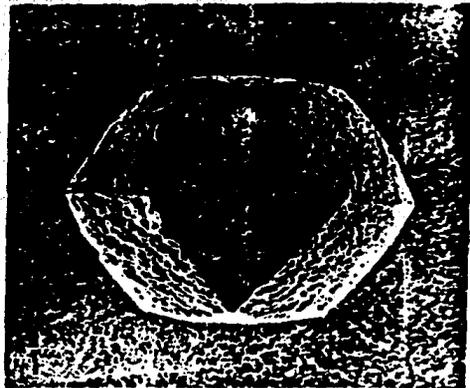
(a)



(b)

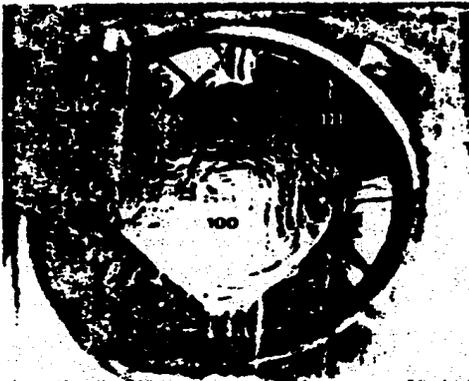


(c)

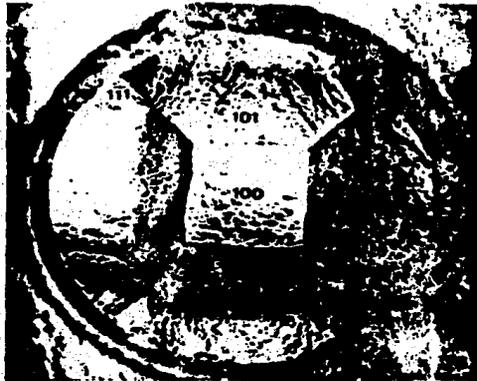


(d)

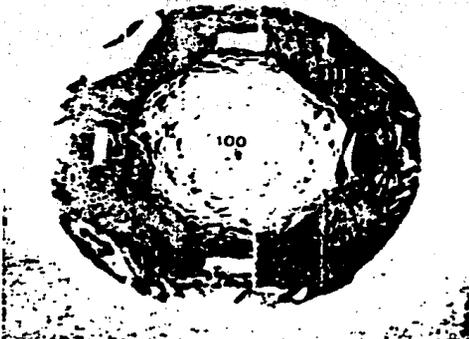
Fig. 2. D forms (blind dissolution forms) of MgO (magn. 18 x). (a) icositetrahedron (sc [222]), 5.4 N HCl, 100 °C; (b) transition form, $D_2C_4 \rightarrow [111]$, 2 N HCl, 100 °C; (c) "icositetrahedron" covered with (111) hillocks, 6 N HCl, 20 °C; (d) rhombic dodecahedron, 5 N HCl, 20 °C.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Electron micrographs of the semi-spheres of Mg90Al₁₀(0.58 wt% Al) at 100 °C: (a) [100] $^{\circ}$ [111], (b) $^{\circ}$ [N110] at 100 °C; (c) [100] $^{\circ}$ [111], (d) $^{\circ}$ [N110] at 100 °C; [100] $^{\circ}$ [111], (e) [110], (f) [N110] FeCl₃ at 100 °C; (3) [100] Direction; (100) Magnification.

NOTACION

- dA = diferencial de área situada en A, (cm^2)
- A = área (cm^2)
- a = dimensión en este caso distancia (cm)
- c = concentración del soluto por unidad de volumen de la solución (gmol/cc)
- P = presión (dinas/ cm^2)
- x = distancia (cm)
- Γ = exceso de superficie (gmol/ cm^2)
- γ = tensión superficial (dinas/cm)
- E = Elasticidad superficial de Gibbs (dinas/cm)
- t = tiempo (seg.)
- L_f = vida media de las espumas (min)
- dE = diferencia de energía (calorías)
- T = temperatura ($^{\circ}$ Kelvin)
- i = número de moles del componente i
- V = volumen (litros)
- R = Cte universal de los gases ($\frac{atm \cdot l}{mol \cdot ^{\circ}K}$)
- a_2 = actividad tiende a 1 concentración *g/mol/cc)

BIBLIOGRAFIA

1. Castellan W.G. Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, S.A. (1976).
2. Neil Kensington Adam. The Physics and Chemistry of Surfaces, Dover Publications Inc. New York (1968).
3. G.A. Somerjai. Fundamentos de Química de Superficies Editorial Alhambra (1975).
4. D.J. Shaw. Introducción a la Química de Superficies y Coloides. Editorial Alhambra (1977).
5. Arthur W. Adamson. Physical Chemistry of Surfaces. Wiley Interscience United State of America (1976).
6. Jirgenson Straumanis. Compendio de Química Coloidal C.E.C.S.A. México (1965).
7. A.G. Brown, William C. Thuman, and J.W. Mc Bain. The Surface Viscosity of detergent solutions as a factor in foam stability J. Colloid Science Vol. 8, 491 (1953).
8. Kurt C. Frisch and James H. Saunders Plastics Foams Marcel Dekker, Inc. New York (1972).
9. Dr. J. Stephan Jellinek . Formulation and function of cosmetics. Wiley Interscience New York (1978).
10. Gilealdi, F. Interfacial Electrochemistry, Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1975).

11. D.K. Chatteraj and K.S. Birdi Adsorption and the Gibbs surface excess. Plenum Press. New York (1978).
12. A. Prins and M. Van der Tempel. J. Phys. Chem. Vol. 73 2828, (1969).
13. M. Schick and P.M. Fowkes. J. Phys. Chem. Vol. 61, 1062 (1957).
14. M. Camp and F. Durham. J. Phys. Chem. Vol. 59, 993, (1955).
15. Schuartz, Perry, Berch. Surface Active A-gents and Detergents. Interscience Publishers Cor. New Yor, (1965).
16. C.E. Stevens. Surfactants in A. Standen, ed. Kirt Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 19, 2nd. Ed. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons. Inc. New York (1969).
17. P.H. Richards and J.W. Mc. Bain, J. Am. Chem. Soc. 70, 1338 (1948).
18. Rosen Surfactants and Interfacial Phenomena. A Wiley, Interscience Publications printed in U.S.A.
19. G.S. Patil S.S. Kathi, and A.B. Beswas. Journal of Colloid and Interface Science Vol. 25, 462-481 (1967).
20. N.L. Jarvis. Journal of Physical Chemistry Vo. 29, N° 6, June 15, (1965).

21. Ralph, A. Leonard and Robert Lemlich AICHE Journal.
Vol. 11, N° 1, 18-28 January (1965).
22. Sidney and Ross. Journal of Physical Chemistry Vol. 47,
N°
23. Fang-Shung. Shih and Robert Lemlich AICHE of Journal
Vol. 11 N° 1, 751-754. July (1967).
24. A.H.P. Skelland and C.L. Colnepul AICHE Journal Vol. 18,
N° 6, 1154-1162. November (1972).
25. R.E. Plevan and J.A. Quinn AICHE of Journal Vol. 12, N° 5,
894-902 September (1966).
26. J.C. Burnett, J.R., and D.M. Himemlblau AICHE of Journal
Vo. 16, N° 2, 185-193 . March (1970).
27. Free Energy of Adosprtion of Nonionic surfactants at the
saturated Sir-Water interface. Journal of Colloid
and Interface Science Vol. 56, N° 1, July (1976).
28. N.D. Parkyns and K.S. W. Sing Colloid Science, Vol. 2,
ed. by D.H. Everett (The Chemical Society, London
1975).
29. A. Chatterjue and O.K. Chattloraj, Journal of Colloid
Interface Sci. Vol. 26 N° 1, (1968).
30. G. L. Gaines, Insoluble. Monolayer at liquid-gas interfaces
(Interscience Publishers Inc, New York, 1966).
31. J.W. Mc Bain and R.C. Swain, Proc. R. Soc. London Ser. A
154, 608 (1936).

32. J.W. Mc Bain and C.W. Humbphynjs, Journal Physical Chem. 36, 306 (1932).
33. K. Tajima M. Muramatsu, and T. Sassahi Bull. Chem. Soc, Jpn. 43, 1991 (1970).
34. J. O.M. Bochriss and A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry (Plenum, Press, New York 1970).
35. D.K. Chatteray Journal Physc. Chem. 70, 2687, (1966).
36. D.K. Chatteray Journal Colloid Interface Sci, 29, 399 (1969).
37. Noriega, J. Transicion de Rugosidad, su efecto en las propiedades eléctricas y magnéticas del ZnCl. XIX Congreso Mexicano de Química, Irapuato, Gto. (1984).
38. Noriega, J. Efecto de la viscosidad superficial en las propiedades eléctricas y magnéticas del TiO₂. XX Congreso Mexicano de Química, Tlaxcala, Tlax. (1985).
39. E.P. Honig, P.H. Wiersma, and G.J. Roeberson, J. Colloid, Interface Sci., Vol. 39, 439 (1972).
40. V.K. LaMer, T.W. Healy, and L.A.G. Aylmore, J. Colloid Sci., 19, 676 (1964).
41. H.E. Ries, Jr., and H.D. Cook, J. Colloid Sci., 9, 535 (1954).
42. N.L. Jarvis, J. Phys. Chem. 69, 1789 (1965).
43. K.J. Myselo, Science. 129, 38 (1959).

44. Miguel Angel Cedillo Becerril, Carlos Javier Pineda Catalán. Tesis "Obtención y estudio de las propiedades eléctricas de policristales de óxido de Zinc". UNAM, 1986.
45. F.J. Garfias "Solid Monolayers at the water-gas Interface The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, N° 24 (1979) pág. 3126.
46. Idem. Vol. 84, N° 78 (1980) pág. 2297.
47. R. Lacmann & W. Franke and R. Heimann. The dissolution forma of single crystal sheres. The Journal of Crystal Growth, Vol. 26 (1974) pág. 107-116.
48. B. Siesmayer, R. Heimamand, W. Franke, The dissolution forms of single Crystal spheres. The Journal of Crystal Growth. Vol. 28 (1975) pág. 157-161.
49. Fujio Izumi and Yoshunon Fujki. The polymorphic crystallization of TiO_2 under hidrothermal conditions I. The effect of phosphate ions on the selective crustallization of anatase. Bolletin of the chemical society of Japan Vol. 49 (3), (1976) pág. 709-771.
50. Fujio Izumi. The polymorphic crustallization of titanium (IV) oxide under hidrothermal conditions II. The Roles of inorganic anions in the nucleation of rutile and anatase from acid. solutions . Bolletin of the chemical society of Japan Vol. 5(6) (1978) pág. 1771-1776.

51. F. Izumi, H. Kodama and R. Ono. Growth of anatase (TiO_2) crystals by chemical transport reactions with HBr and HCl. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 47, (1979), pag. 139-144.

52. Ino Kuchi, K., *Bull Chem. Japan*. Vol. 27 (1954) pag. 203.