

201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ANTIESPUMANTE DE POLÍMEROS
DE POLIDIMETILSILOXANO CASO ESTUDIO:
TEÑIDO DE FIBRAS ACRÍLICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
JUAN EDUARDO REYNOSO CAMACHO

ASESORES: DR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA
DR. FERNANDO MALANCO COVARRUBIAS



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1994



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.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Helio Flores Ramirez
Vocal: Prof. Fernando Luis Malanco Covarrubias
Secretario: Prof. Joaquin Palacios Alquisira
1er. Suplente: Prof. Amando Jose Padilla Ramirez
2do. Suplente: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

SITIO DONDE SE DESARROLA EL TEMA

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Asesor del Tema: Dr. Joaquin Palacios Alquisira

Asesor Técnico: Dr. Fernando Luis Malanco C.

Sustentante: Juan Eduardo Reynoso Camacho

Se muestran tres firmas manuscritas sobre líneas horizontales. La primera firma corresponde al asesor del tema, la segunda al asesor técnico, y la tercera al sustentante.

**A MI ESPOSA Sra. ANABELL RAMIREZ VALLADARES
POR HABERME BRINDADO SU PACIENCIA Y COMPRENSION
PARA TERMINAR MIS ESTUDIOS Y PARA REALIZAR ESTA OBRA**

**A MIS HIJOS : ANA KAREN, EDUARDO Y OSCAR
LES DEDICO ESTE TRABAJO PARA QUE ALGUN DIA
LES SIRVA COMO EJEMPLO Y LOS MOTIVE A SEGUIR
ADELANTE, PARA QUE LOGREN LAS METAS
QUE SE FIJEN EN LA VIDA**

**A MIS PADRES Sr. EDUARDO REYNOSO AGUILERA
y Sra. SOFIA CAMACHO ESPINOZA
POR QUE SIEMPRE ME BRINDARON TODO SU APOYO
Y ME MOSTRARON EL CAMINO A SEGUIR.
POR SU INCANSABLE LUCHA PARA QUE PUDIERA
LLEGAR HASTA ESTE MOMENTO
GRACIAS POR TODO LO QUE ME HAN DADO**

**A MIS HERMANOS:
MARTHA, ROCIO, ALFREDO Y BERENICE
QUIENES SIEMPRE ME HAN DEMOSTRADO
SU AMISTAD Y CARÍO**

**MI MAS GRANDE RECONOCIMIENTO
AL Dr. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
Y AL Dr. FERNADO MALANCO COVARRUBIAS
POR SU VALIOSA COLABORACION PARA LA
REALIZACION DE ESTA OBRA**

A LA MEMORIA DEL Sr. GUILLERMO RAMIREZ REZA

CONTENIDO

PAGINA

INTRODUCCION.....	1
RESUMEN.....	2
CAPITULO I	

ANTIESPUMANTES

1.1 Importancia del uso de los antiespumantes en la industria.....	5
1.2 Clasificación de antiespumantes.....	7
1.3 Ingredientes activos.....	11
1.3.1 Componentes de la fase líquida.....	11
1.3.2 Componentes de la fase sólida.....	12
1.3.2.1 Sílicas para el uso en agentes antiespumantes.....	14
1.3.2.2 Monocapas de sílica-polidimetilsiloxano.....	17
1.4 Agentes auxiliares.....	19
1.4.1 Materiales de superficie activa.....	19
1.4.2 Portadores.....	19
1.5 Métodos de prueba.....	20

CAPITULO II

LA SUPERFICIE ACTIVA DE LOS SILICONES

2.1 Propiedades de superficie.....	23
2.2 Los grupos orgánicos.....	26
2.3 La estructura.....	28
2.4 Propiedades superficiales del PDMS en antiespumantes.....	28

CAPITULO III

ESPUMAS

3.1 Cuando la espuma es favorable y cuando es indeseable.....	31
3.2 Teoría de la formación de burbujas y espumas.....	31
3.3 Efecto de la viscosidad.....	33
3.4 Separación de una espuma.....	34
3.5 Mecanismos de la estabilización de la espuma.....	34
3.5.1 Estabilidad termodinámica.....	35
3.5.2 Coherencia en capas superficiales.....	37
3.5.3 Efecto Marangoni.....	37
3.5.4 Drenado.....	37
3.5.5 Capas gelatinosas superficiales.....	39
3.6 Resumen de la estabilización de la espuma.....	41
3.7 Reducción de la estabilidad de la espuma.....	41

CAPITULO IV

TEORIA DE LA ACCION ANTIESPUMANTE

4.1 Tensión superficial.....	43
4.2 Tensión interfacial.....	44
4.3 Influencia de la temperatura sobre la tensión superficial.....	46
4.4 Coeficiente de extensión.....	47
4.5 Mecanismo de la acción antiespumante.....	49
4.6 Relaciones entre la tensión superficial e interfacial.....	50
4.7 Inhibidores de espuma en sistemas acuosos.....	53
4.8 Emulsiones antiespumantes.....	55
4.9 Teoría del rompimiento de una espuma.....	55

CAPITULO V

EL BALANCE HLB

5.1 Emulsiones.....	61
5.2 El sistema HLB (según ICI Inc).....	62
5.3 Significado del número HLB de los emulsificantes.....	63
5.4 HLB relacionado con la solubilidad.....	64
5.5 HLB requerido.....	65
5.5.1 HLB requerido para un fluido antiespumante de PDMS.....	65
5.5.2 Determinación del HLB requerido para el PDMS.....	66
5.6 Selección de emulsificantes.....	67
5.7 Importancia de mezclar emulsificantes y seleccionar el tipo químico ideal.....	67
5.7.1 Importancia del tipo químico.....	68
5.8 Cálculo de la proporción de emulsificantes para alcanzar cualquier HLB.....	68
5.9 Cómo determinar el HLB de un emulsificante.....	69

CAPITULO VI

TEÑIDO DE FIBRAS ACRILICAS

6.1 Estructura.....	71
6.2 Mecanismo de tintura.....	72
6.3 Control de tintura.....	73
6.3.1 Control de la tintura por medio de retardadores catiónicos.....	73
6.3.2 Control con retardadores aniónicos. Método ITW.....	73
6.4 Proceso de teñido.....	74
6.4.1 Autoclave con cojín de aire en el recipiente.....	74
6.5 Generación de espuma en el proceso de teñido y control de la espuma utilizando agentes antiespumantes que contienen un polidimetilsiloxano.....	75

CAPITULO VII

DISEÑO EXPERIMENTAL

7.1 El diseño factorial.....	78
7.2 Diseño factorial 2 ³	79
7.3 Diseño experimental "un factor cada vez".....	83
7.4 Estudio de la variación de la tensión superficial con la temperatura.....	84

CAPITULO VIII

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8.1 Método de preparación de las emulsiones antiespumantes.....	86
8.2 Composición del líquido empleado en el proceso de teñido de fibras acrílicas.....	87
8.3 Preparación de la solución del líquido espumante de referencia (Dodecil sulfato de sodio).....	87
8.4 Determinación de la eficiencia antiespumante y de la tensión superficial.....	88
8.5 Método estandar de prueba para evaluar espumas en medio acuoso (ASTM D 3519-88).....	88
8.6 Método estandar de prueba para medir la tensión superficial de líquidos (ASTM D 1590-77).....	90

CAPITULO IX

RESULTADOS

9.1 Resultados del diseño factorial 2 ³	93
9.2 Resultados del diseño experimental "un factor cada vez".....	98

9.3 Resultados de la variación de la tensión superficial con la temperatura.....	99
-------------------------------------------------------------------------------------	----

CAPITULO X

ANALISIS DE RESULTADOS

10.1 Análisis de la capacidad de espumación de la solución de teñido comparada con la capacidad de la solución de referencia (Dodecil Sulfato de Sodio).....	106
10.2 Análisis del comportamiento de la eficiencia antiespumante y de la actividad desespumante.....	108
10.3 Análisis de la influencia de la temperatura sobre la eficiencia antiespumante y la actividad desespumante.....	111
10.4 Análisis de los resultados del diseño factorial 2^3	112
10.4.1 Análisis de la eficiencia antiespumante.....	112
10.4.2 Interpretación de resultados.....	117
10.5 Análisis del Diseño Experimental "un factor cada vez"....	119
10.6 Análisis de la variación de la tensión superficial con la temperatura.....	122

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

La existencia de espuma en un proceso productivo puede crear muchos problemas innecesarios y costosos. Problemas como una capacidad reducida de equipo y una marcha ineficiente de producción, tiempo incrementado de elaboración y una productividad reducida en la planta. Costos mayores de mantenimiento y gastos mayores por el tamaño incrementado del equipo, para compensar la formación de espuma.

Para el control de la espuma se cuenta con varias alternativas:

- 1) Control con agentes antiespumantes.
- 2) Control con medios mecánicos.
- 3) Control con barras térmicas.
- 4) Control por la acción de un campo eléctrico.

En el presente trabajo se estudió el control de espuma por medio de agentes químicos antiespumantes, en particular una emulsión antiespumante compuesta por un polidimetilsiloxano, un alcohol cetílico con 2 moles de óxido de etileno, un alcohol cetílico con 20 moles de óxido de etileno y agua. El estudio de la eficiencia antiespumante se enfocó a un proceso industrial, donde se requiere el control de espuma por agentes químicos. Este proceso es el teñido de fibras acrílicas.

RESUMEN

En el capítulo I, se define qué es un antiespumante, marcando la diferencia entre un antiespumante y un desespumante. Se mencionan los diferentes tipos de compuestos químicos que se han utilizado para el control de espumas en los procesos industriales. Se muestra una clasificación de los antiespumantes por el tipo químico, sus aplicaciones como proceso de ayuda y la importancia de su uso en la industria. Los antiespumantes modernos generalmente contienen un líquido orgánico, un sólido disperso, un líquido portador y agentes auxiliares, se define cada uno de estos componentes y la importancia que tiene cada uno de ellos en la formulación antiespumante. Finalmente se mencionan los métodos de prueba, para la evaluación de la eficiencia antiespumante.

En el capítulo II se analiza la relación entre las estructuras de los polímeros y las propiedades de superficie de los silicones, particularmente el polidimetilsiloxano. Se hace una comparación con otros hidrocarburos de baja energía superficial y con sistemas de polímeros que contienen fluorocarbonos. Se analiza la actividad superficial intrínseca de los grupos orgánicos unidos al -Si-. También se discuten las propiedades superficiales del polidimetilsiloxano que lo hacen un antiespumante excepcionalmente eficiente.

El capítulo III está dedicado a presentar la teoría de la formación de espumas, los elementos que la constituyen y las condiciones termodinámicas necesarias para su formación. Se discuten los mecanismos que pueden contribuir a la estabilización de las

espumas y los efectos que pueden contribuir a la destrucción de la misma. Se hace una distinción entre la "reducción de la estabilidad de la espuma" y la inhibición de la espuma.

El capítulo IV está dedicado al estudio del mecanismo de la acción antiespumante, propuesto por S. Ross y se establecen las condiciones termodinámicas necesarias para el rompimiento de una espuma. Se hace una introducción al balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB) y se discute el comportamiento del antiespumante en términos de los valores de la tensión superficial e interfacial. También se presenta la teoría del rompimiento de una espuma en términos del módulo de elasticidad de Gibbs.

En el capítulo V se describe la aplicación del balance hidrófilo-lipófilo (HLB), en un sistema aceite-agua y se trata particularmente el caso del polidimetilsiloxano. Se muestra la teoría de emulsiones y se explica el significado del número HLB, la relación entre el HLB y la solubilidad de un emulsificante, así como la importancia de seleccionar el grupo químico adecuado para obtener una emulsión estable.

En el capítulo VI se muestra de modo general el proceso de teñido de las fibras acrílicas y se explica por qué se presentan los problemas de espumación durante la operación del proceso y cómo se puede controlar la espuma.

En el capítulo VII se muestra la metodología seguida de la aplicación de un diseño factorial 2^3 y de un diseño experimental, el cual se denomina "un factor cada vez". La aplicación del diseño factorial 2^3 tiene dos objetivos fundamentales:

1) Explicar el comportamiento de la eficiencia antiespumante y de la actividad desespumante, al variar la concentración de tres factores que se utilizaron en este diseño.

2) Optimizar una formulación antiespumante que controle satisfactoriamente la espuma en el proceso de teñido de fibras acrílicas.

Para evaluar el control de la espuma que se pueda obtener en el proceso de teñido por la adición de un antiespumante, se comparó con una solución espumante de referencia, que está compuesta por dodecil sulfato de sodio R.A al 0.1% en peso.

En el segundo diseño "un factor cada vez", se midió la tensión superficial en las condiciones indicadas en el procedimiento experimental. Por último se midió la tensión superficial de 5 soluciones en el intervalo de temperatura de 20 a 60°C, con el objeto de poder estimar la tensión superficial a 120°C y determinar los valores de la misma a los que operaría el antiespumante en el proceso de teñido de fibras acrílicas.

En el capítulo VIII se muestran los métodos de preparación de las disoluciones espumantes y de las emulsiones antiespumantes.

También se muestran los procedimientos que se utilizaron para evaluar la eficiencia antiespumante y para la medición de la tensión superficial. Estos procedimientos fueron obtenidos del ASTM.

En el capítulo IX se muestran los resultados y en el capítulo X se muestra el análisis de los resultados.

CAPITULO I

ANTIESPUMANTES

1.1 IMPORTANCIA DEL USO DE LOS ANTIESPUMANTES EN LA INDUSTRIA.

El control o eliminación de la espuma que se requiere en muchos procesos industriales es un factor muy importante en su operación eficiente. Los aditivos que son usados en bajas concentraciones para lograr este efecto, son conocidos como: desespumantes, agentes antiespumantes, inhibidores de espuma y controladores de espuma. La desespumación implica, el rompimiento de una espuma de previa existencia y la podemos definir como la "actividad desespumante", bajo la cual se entiende la velocidad de su destrucción. Mientras que la antiespumación o inhibición de espuma, indica la prevención de la formación de esa espuma y se puede definir como la "eficiencia antiespumante", o sea la cantidad de antiespumante necesaria para alcanzar o mantener un control satisfactorio de espuma (1). Tales distinciones requieren diferentes características de los productos.

Un desespumante es formulado para que muestre un rápido colapso de la espuma, sin embargo la duración del poder de la acción es un requerimiento muy importante en muchas aplicaciones antiespumantes.

A pesar de que en muchas aplicaciones se requieren ambas funciones (prevención y control), en la práctica los mismos tipos de materiales son usados para antiespumar o desespumar. Por esta razón el término general antiespumante se utiliza en este capítulo para abarcar a todos los tipos de productos y sus grados de acción encontrados, como proceso de ayuda.

Muchas industrias ahora confían en el uso eficiente y económico de los antiespumantes, como proceso de ayuda en la fabricación de productos y para incrementar la calidad de los productos terminados. El uso más obvio de los antiespumantes como proceso de ayuda es para incrementar la capacidad de los recipientes y mejorar la eficiencia de equipos de filtración, en tratamiento de agua, drenado de suspensiones y en agitación.

Algunos ejemplos de operaciones industriales donde son utilizados los antiespumantes son: bombeo de aceites de pozos, lavado de gases en plantas petroquímicas, teñido de textiles y acabados, procesamiento de polímeros, procesamiento de piel, fabricación de pinturas y adhesivos, producción de ácido fosfórico, tratamiento de aguas residuales, preparación de alimentos (especialmente en la refinación de azúcar), elaboración de cerveza y en la producción de penicilina por fermentación (2).

Entre los productos terminados que son mejorados en calidad o eficiencia por la correcta inclusión de un antiespumante se tienen: lubricantes (particularmente lubricantes refrigerantes), fluidos hidráulicos y de transferencia de calor, diesel, pinturas y otros recubrimientos, adhesivos, tintas, detergentes y tabletas antiinflamatorias.

El uso de aceites minerales y vegetales como antiespumantes se conoce desde hace tiempo. Sin embargo los antiespumantes son más complejos y requieren ser formulados por especialistas químicos. Usualmente hay productos patentados y la literatura de patentes es la mejor guía para su probable composición. Las referencias (3,4),

son valiosas fuentes de información. Otras revisiones útiles incluyen enciclopedias y manuales.

Los requerimientos que deben cumplir los antiespumantes son : un tiempo adecuado de permanencia en el sistema (antiespumación o inhibición de espuma), velocidad de colapso de la espuma (desespumación), un tiempo adecuado de almacenamiento y costo adecuado.

Para seleccionar adecuadamente un antiespumante, una vez evaluada su eficiencia, se debe tomar en cuenta el costo por unidad producida y no el costo por Kg. de antiespumante.

1.2 CLASIFICACION DE ANTIESPUMANTES.

Los antiespumantes modernos contienen numerosos ingredientes, para satisfacer los diversos requerimientos de los procesos o de los productos, para lo cuales hayan sido formulados. Su esquema de clasificación puede ser por: aplicación, forma física o tipo químico. La clasificación por tipo químico es la más aceptada. En general los antiespumantes contienen una variedad de ingredientes activos, sólidos y líquidos , y numerosos agentes auxiliares como son: emulsificantes, agentes de extendido, agentes de espesamiento, conservadores, aceites portadores, compatibilizadores, disolventes y agua. No todos los antiespumantes contienen todas estas clases de compuestos.

Bikerman (5) dividió los antiespumantes químicos en las clases que siguen:

a) Esteres y ácidos alifáticos. Por lo común se trata de compuestos de un peso molecular moderadamente alto , aunque se han utilizado acetato de etilo y malonato dietílico para controlar la espumación en la flotación de minerales. Ejemplos de utilización : en la industria papelera, donde los ácidos grasos y los ésteres de ácidos grasos de los alcoholes polihídricos controlan la espuma en las suspensiones de pulpa de madera; en pinturas de base agua, el ftalato dietílico de 0.5 a 2% destruye la espuma que provocaría

huecos y ampollas en la película de pintura.

b) Alcoholes. Se utilizan mucho como antiespumantes los alcoholes de peso molecular moderado a elevado, tanto mono como polihídricos. Ejemplos : el alcohol octílico, se utiliza en columnas de destilación, también se emplea en las fermentaciones y en muchos otros procesos industriales. Los fondos de la destilación de alcoholes alifáticos en el intervalo de C-2 a C-20 destruyen la espuma en los procesos de producción de papel.

c) Sulfatos y sulfonatos. Son particularmente útiles en sistemas no acuosos y mezclas acuosas no acuosas: pero también se emplean en sistemas acuosos en forma limitada, un ejemplo: es la extracción de sulfuro de hidrógeno de la gasolina ácida.

d) Jabones de ácidos grasos. Se utilizan jabones alcalinos, alcalinotérreos y otros jabones metálicos. Ejemplos: el estearato de aluminio de 0.05 a 3% inhibe la espumación de aceites de transmisiones, el estearato de sodio elimina la espuma en la limpieza de gases de salida de un proceso de oxidación, para dar ácido acético.

e) Compuestos que contienen nitrógeno. Las aminas, las amidas y las poliamidas son excelentes agentes antiespumantes y se han utilizado sobre todo para inhibir la formación de espuma en calderas. También son antiespumantes la piridina, la quinolina y los compuestos cuaternarios. Ejemplos : las aminas alquílicas son antiespumantes del agua de alimentación de las calderas; se usan también materiales de peso molecular elevado con grupos amido N-sustituidos, en concentraciones de 20 a 200 ppm; igualmente eficientes son las poliamidas, como los derivados acílicos de la piperazina.

f) Fosfatos. Los fosfatos se han utilizado, en particular, en los sistemas de aceite y de petróleo, pero no se limitan a ese uso. Ejemplos: el difosfato de alquil-alquileo de 0.01 a 1% controla la

espuma en aceites lubricantes; el fosfato tributílico en solución de isopropanol controla la espuma en las soluciones jabonosas.

g) Silicones. Los compuestos organosilícicos se encuentran entre los preventivos y destructores de espuma más eficientes. También se pueden utilizar compuestos análogos de germanio. Los silicones son materiales relativamente nuevos. Son competidores poderosos entre los antiespumantes químicos comerciales, por su eficiencia, su amplio intervalo de aplicaciones y lo muy inertes que son desde el punto de vista químico.

h) Sulfuros y tioderivados. Estos compuestos se mezclan con frecuencia con otros antiespumantes para producir un agente complejo. Ejemplo: derivados metálicos de tioéteres, mezclados con ésteres orgánicos de fosfito, que inhiben la espuma en los aceites lubricantes.

i) Compuestos halogenados. Todos los halohidrocarburos reprimen la formación de espuma, los de peso molecular bajo son menos eficientes por su alta volatilidad. Se usan sobre todo los compuestos muy polimerizados y muy halogenados.

j) Productos naturales. Se han utilizado mucho como desespumadores las ceras y aceites vegetales, los aceites minerales y los derivados sulfatados de grasas y aceites vegetales, minerales y animales. Los primeros antiespumantes eran de esta clase.

k) Compuestos inorgánicos. Algunas sales inorgánicas han llegado a usarse como antiespumantes en aplicaciones especiales. Ejemplos: fosfato monosódico, mezclado con ácido bórico y carbonato de etilo, controla la espuma en la destilación de látex de copolímeros para retirar estireno; la bentonita reduce la espumación del agua de recuperación de azúcar.

En la Tabla 1.1 se da un ejemplo del compuesto químico antiespumante y su fórmula química (5,6).

TABLA 1.1 COMPUESTOS ANTIESPUMANTES

COMPUESTO QUIMICO	FORMULA (EJEMPLO)
Esteres y ácidos alifáticos	Acetato de etilo $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$
Alcoholes	Alcohol octílico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$
Sulfatos y sulfonatos	Acido alquil aril sulfónico $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$
Jabones de ácidos grasos	Estearato de aluminio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Al}$
Compuestos que contienen N	Aminas alquílicas. N-Metilaniлина $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$
Fosfatos	Fosfato tributílico $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{PO}_4$
Silicones	Polidimetilsiloxano $(\text{CH}_3)_2[\text{SiO}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
Sulfuros y tioderivados	Derivados metálicos de tioéteres $\text{CH}_3\text{CO-S-CoA}$
Compuestos halogenados	Cloruro de n-hexilo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$
Productos naturales	Grasas naturales $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{CH-O-C-R}' \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \quad \text{O} \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R}'' \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
Compuestos inorgánicos	Fosfato monosódico NaH_2PO_4

1.3 INGREDIENTES ACTIVOS

Estos son los componentes de la formulación que hacen toda o la mayor parte del control real de la espuma.

Tradicionalmente los antiespumantes eran líquidos de un único componente o soluciones homogéneas, o aceites vegetales o minerales, pero recientemente se han utilizado eficazmente un gran número de sólidos hidrofóbicos, como una dispersión del sólido en el aceite portador.

1.3.1 COMPONENTES DE LA FASE LIQUIDA

Esto es usual para clasificar líquidos orgánicos por la naturaleza del grupo funcional, polar o hidrofílico. p.ej. alcohol, ácido, ester, fosfato, etc. La disminución de la tensión superficial es una propiedad clave del antiespumante y puesto que este efecto es una función de la porción no polar del compuesto de la fase líquida; por esta razón se prefiere clasificar al líquido por la porción hidrofóbica. Esta aproximación agrupa a cuatro clases de componentes de la fase líquida : hidrocarburos, poliéteres, silicones y fluorocarbonos.

Muchos fluidos de hidrocarburos similares, tales como el keroseno, aceites minerales, nafténicos; aceites vegetales, tales como el aceite de linaza, aceite de maiz, soya y cacahuate, son usados como antiespumantes. También son usados los alcoholes grasos líquidos, ácidos, ésteres y óxidos de polialquileno. Los fosfatos orgánicos, como el fosfato de tributilo, son efectivos antiespumantes y tienen una aplicación especial en latex y pinturas. Otras clases importantes de antiespumantes a base de hidrocarburos son los glicoles acetilénicos (7) como el 2,4,7,9 tetrametil 5-decino 4,7 diol, el cual es ampliamente usado en recubrimientos base agua, productos químicos de agricultura y en otras áreas donde se necesita un excelente mojado.

También serían propuestos numerosos polímeros orgánicos como agentes de control de espuma (8), como el poliisobutileno, polialquil acrilatos, polialquilenpoliaminas, polialquilenaminas

y una variedad de copolímeros y resinas de bajo peso molecular. Los homopolímeros y copolímeros de óxido de polialquileno, frecuentemente se encuentran en los componentes de la fase líquida de los antiespumantes, por ejemplo los copolímeros de óxido de polietileno y óxido de polipropileno son usados para reducir la espuma en el proceso de lavado de gases ácidos. También los óxidos de propileno de alto peso molecular y los alcoholes polihídricos como el glicerol y el pentaeritrol muestran buenas propiedades antiespumantes.

Algunas veces el polieter se mezcla con otros líquidos, por ejemplo, óxido de polipropileno y el polidimetilsiloxano, estos dos materiales son copolimerizados.

Los aceites de silicón son particularmente efectivos como agentes antiespumantes en sistemas no acuosos debido a su baja tensión superficial e incompatibilidad.

El polidimetilsiloxano (PDMS) es el silicón más importante y es ampliamente usado en los productos de la industria petrolera, donde presenta una excelente estabilidad térmica (2).

Otros antiespumantes efectivos de silicón son los politrifluoropropilmetilsiloxanos y los fluorosilicones, los cuales son muy efectivos en los sistemas espumantes no acuosos, como en disolventes orgánicos e hidrocarburos. Los fluorocarbonos son los fluidos antiespumantes más costosos de esta clase.

1.3.2 COMPONENTES DE LA FASE SOLIDA

Los sólidos dispersos son ingredientes vitales en las formulaciones de antiespumantes comerciales.

Mucha de la teoría actual del mecanismo antiespumante atribuye la acción antiespumante a esta fase sólida dispersa en la fase líquida (en un aceite portador), la fase líquida es activa sólo en el sentido que debe ser de superficie activa con el objeto de portar las partículas sólidas dentro de la película de espuma y causar la desestabilización.

El polidimetilsiloxano, a pesar de esta considerable efectividad en sistemas no acuosos, demuestra poca actividad de

inhibición de espuma en soluciones acuosas que contienen surfactantes, sólo cuando se mezcla con sílica hidrofóbica dan los así llamados compuestos antiespumantes de silicón, que son antiespumantes altamente eficientes en soluciones acuosas. Utilizando la misma clasificación adoptada para líquidos se obtienen 3 clases de componentes de la fase sólida : hidrocarburos, silicones y fluorocarbonos.

Son utilizadas una variedad de fases sólidas hidrofóbicas de hidrocarburos, como los ácidos grasos , amidas y sulfonamidas, ceras de hidrocarburos, tales como la cera montana y esterés. Un ejemplo es el uso de la diesteramida etilendiamina como un componente del antiespumante en pulpa de papel, licor negro, latex y pinturas. También son usados los polímeros como el polietileno, cloruro de polivinilo y resinas de intercambio iónico.

En la mayoría de los casos los componentes activos del antiespumante son insolubles en la formulación antiespumante, como también en el medio espumante, pero hay casos en los cuales funcionan por medio del mecanismo de inversión del punto de enturbiamiento. Estos productos son solubles a bajas temperaturas y precipitan cuando aumenta la temperatura. Cuando precipitan estos surfactantes- antiespumantes funcionan como antiespumantes; cuando se disuelven, pudieran actuar como estabilizadores de espuma. Ejemplos de este tipo son los bloques de polímeros de óxidos de polietileno y polipropileno y otros surfactantes no iónicos de bajo HLB.

Los sólidos puros de silicón, como una resina de silicón, son usados en formulaciones antiespumantes, pero el material clave de esta categoría es la sílica hidrofóbica (ver más adelante sílicas para el uso en antiespumantes), generalmente el tratamiento hidrofóbico se obtiene con un polímero de silicón o un monómero de silano.

El desarrollo de estas sílicas hidrofóbicas (9) es reconocido como el único y el más importante avance en la tecnología de los antiespumantes. Son usadas con una amplia variedad de líquidos como son: silicones, hidrocarburos y poliéteres. Los tres métodos más comunes de preparar la sílica hidrofóbica es por rociado de la

sílica con aceite de silicón a una temperatura de 250-300 °C, el tratamiento con vapores de organoclorosilanos en un autoclave y la dispersión de sílica en aceite de silicón a temperatura elevada. También puede ser preparada por el tratamiento con alcoholes, aminas grasas y ceras de hidrocarburos.

Los sólidos de fluorocarbono raramente se incluyen en formulaciones antiespumantes, probablemente por su elevado costo.

El sólido más conocido de los fluorocarbonos es el politetrafluoroetileno, pues este es más hidrofóbico que la sílica tratada con silicón, como era de esperarse cumple impresionantemente como un agente antiespumante. Sin embargo, en las formulaciones convencionales de hidrocarburos no funciona porque los agregados de partículas están fuertemente unidos y no hay buena dispersión.

En fluidos de baja tensión superficial, como en aceites de silicón y de fluorocarbono, el polvo de las partículas de pilitetrafluoroetileno se dispersa mejor y las formulaciones cumplen bien como antiespumantes.

1.3.2.1 SILICAS PARA EL USO EN AGENTES ANTIESPUMANTES

Al líquido portador (aceite de silicón o aceite mineral) se le adiciona sílica para mejorar su funcionamiento antiespumante (10).

Las sílicas hidrofóbicas e hidrofílicas son especialmente buenas para el uso en agentes antiespumantes y exhiben un óptimo efecto en los siguientes sistemas:

1) En la producción de agentes antiespumantes que contienen aceite de silicón, las sílicas hidrofílicas o hidrofóbicas se dispersan en él, hay dos tipos de dispersiones, la alfa y la beta (ver monocapas de sílica-polidimetilsiloxano).

Esta combinación da un efecto sinérgico, el cual evidentemente es más grande que la adición de los respectivos componentes individuales. Se asume que la eficiencia de la sílica se debe al depósito de finas partículas en las paredes de las burbujas de espuma, que causan su destrucción (10). La

hidrofobización puede ocurrir por dos métodos:

METODO I

La sílica hidrofílica se dispersa en un aceite de silicón y se calienta 2 a 3 horas de 250 a 350 °C. La viscosidad del aceite de silicón (POLIDIMETILSILOXANO) preferiblemente deberá estar en el rango de 50-500 cSt a 25°C (11).

Se recomienda el uso de la sílica hidrofílica de 150, 200, 300 y 380 m²/g de área superficial (11). La cantidad de sílica hidrofílica usada en el aceite de silicón es de 5-10%.

La superficie de las partículas de sílica hidrofílica, contienen grupos siloxano y grupos silanol. Aunque predominan los grupos siloxano.

Estas sílicas sintéticas tienen un carácter completamente inerte. Los grupos silanol imparten propiedades hidrofóbicas.

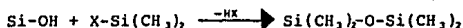
METODO II.

Otro método para modificar las partículas de sílica hidrofílica y transformarlas en partículas hidrofóbicas es por tratamiento con organosilanos (10).

A temperaturas superiores a los 1000 °C se hidrolizan los clorosilanos volátiles en una llama de hidrógeno, formándose así el ácido silícico pirogénico de alta dispersión.



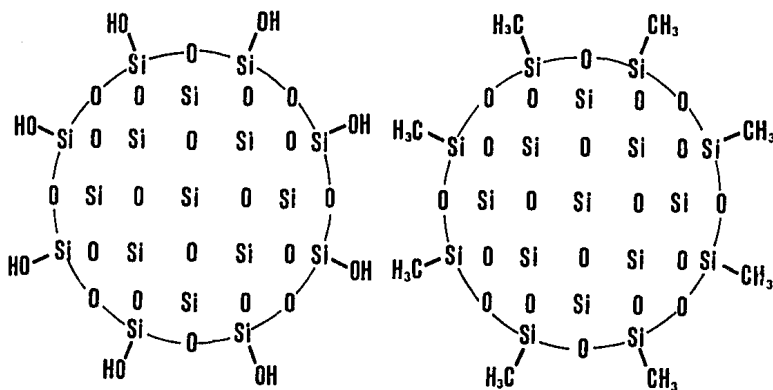
La sílica hidrofílica así obtenida se separa del cloruro de hidrógeno. En un reactor, los protones de los grupos silanoles son transformados por reacción directa con organosilanos. De esta manera la sílica hidrofílica se convierte en hidrofóbica.



En la Figura 1.1 se muestra una representación esquemática de la superficie de la sílica hidrofílica; en la Figura 1.2 se muestra la superficie de la sílica hidrofóbica.

FIGURA 1.1

FIGURA 1.2



Las sílicas hidrofóbicas son antiespumantes altamente eficientes. Cuando se mezcla sílica hidrofóbica con aceite de silicón no se requiere calentamiento.

En agentes antiespumantes de aceite mineral sólo se usan sílicas hidrofóbicas.

Las características más importantes de las sílicas hidrofóbicas son : (1) la completa hidrofobización y (2) un pequeño

tamaño de partícula.

La recomendación para una formulación es como sigue (11):

90-95% de aceite mineral o parafínico con una viscosidad de 40-100 cSt a 25 °C.

5-10% de sílica hidrofóbica.

1.3.2.2 MONOCAPAS DE SILICA POLIDIMETILSILOXANO

Las dispersiones de sílica en polidimetilsiloxano son fabricadas para su uso como antiespumantes. Hay dos tipos de dispersiones, designadas alfa y beta (12). Difieren en sus propiedades físicas, debido que son preparadas en diferentes condiciones.

La determinación cuantitativa del polímero "anclado" en el sustrato de sílica se puede calcular directamente de las diferencias entre las isothermas presión-área de capas monomoleculares de PDMS con y sin sílica dispersada. En la dispersión alfa la concentración del polímero en el sustrato de sílica es aproximadamente igual a una monocapa en agua a la misma compresión, pero en la dispersión beta el polímero en el sustrato de sílica es 10 veces más concentrado que en la dispersión alfa, sólo la dispersión beta es un antiespumante efectivo.

Ambos tipos de dispersiones contienen aproximadamente 6% en peso de sílica.

La dispersión beta se prepara por calentamiento a 150 °C durante 12 horas. La dispersión alfa se prepara por mezclado a temperatura ambiente.

Estos dos tipos de dispersión tienen diferente apariencia física aunque ambas están consideradas como fluidos no Newtonianos (12).

Sidney Ross y Gari Nishioka (12) estudiaron la actividad antiespumante de la dispersión de sílica-polidimetilsiloxano, encontraron que sólo la dispersión beta mostró buenas propiedades antiespumantes. También mencionan que el método de preparación para la dispersión beta influye en los resultados y de igual manera

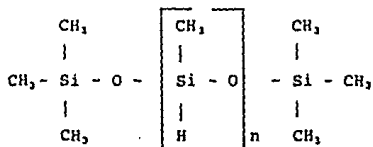
influyen las propiedades físicas de la sílica y del polidimetilsiloxano. Ellos concluyeron que la eficiencia antiespumante depende de la temperatura de mezcla, del área superficial de la sílica y de la viscosidad del polidimetilsiloxano.

Una publicación experimental de O' Neill y Proser (13) indica el efecto de la temperatura de mezcla en la cantidad de polidimetilsiloxano retenido en la superficie de la sílica, esto fué investigado para una mezcla de Aerosil 200 y polidimetilsiloxano de 1000 cSt.

El tratamiento térmico de la sílica en el polidimetilsiloxano, es un método para obtener sílica hidrofóbica y se pueden obtener diferentes grados de hidrofobicidad, dependiendo de la temperatura.

Lichtman (14) et. al. definieron el grado de hidrofobicidad en términos del valor del ángulo de contacto del agua en una superficie tratada de acero. Esto lo relacionaron con la eficiencia antiespumante y encontraron que cuando el ángulo de contacto del agua es menor a 90° la dispersión de sílica en PDMS, no muestra eficiencia antiespumante y ésta corresponde a la dispersión alfa. El inhibidor de espuma más eficiente muestra un ángulo de contacto de 123° y éste corresponde a la dispersión beta.

La unión beta probablemente tenga lugar como una esterificación de los grupo silanol de la superficie de la sílica por medio de los grupos terminales hidroxilos del polímero, con la eliminación de agua. Algunos fabricantes promueven esta reacción utilizando polimetilhidrogenosiloxano de fórmula química (15):



donde n alcanza un valor de 40 aprox.

El cambio en la distribución del peso molecular del polímero

después de la reacción indica que se obtuvo la transesterificación y esto implica que ocurre el desdoblamiento de la cadena.

1.4 AGENTES AUXILIARES.

1.4.1 MATERIALES DE SUPERFICIE ACTIVA.

Puesto que la destrucción de una espuma es un efecto superficial, todos los componentes activos son necesariamente materiales de superficie activa, en esta categoría de agentes auxiliares los surfactantes son agregados para otros efectos, tales como emulsificación o para mejorar la dispersión.

Los emulsificantes son esenciales en los sistemas comunes de emulsiones de aceite en agua. Sin embargo hay emulsificantes especiales para sistemas aceite-aceite, como en la mezcla de silicón-polieter.

Algunos emulsificantes de aceite en agua se adicionan en algunos antiespumantes aun cuando el producto final no contenga agua, esto es para promover la autoemulsificación o dispersión en sistemas espumantes acuosos.

Estos aditivos incrementan la velocidad de destrucción de espuma por la rápida dispersión del antiespumante a través del medio espumante. Ejemplos de emulsificantes que son usados en formulaciones antiespumantes son : ácidos grasos, ésteres y jabones metálicos, alcoholes grasos, ésteres de sorbitán, sulfonatos, sulfocianatos y productos etoxilados tal como octil etoxilatos o nonilfenoles.

1.4.2 PORTADORES.

La función de un aceite portador es proporcionar un fácil manejo y fácil dispersión del sistema para liberar los componentes activos del antiespumante al sistema espumante, también para facilitar la elaboración de formulaciones complejas, por ejemplo : agentes de acoplamiento, compatibilizadores y solubilizadores. Algunas veces el portador se utiliza simplemente como un "relleno"

para disminuir el costo del producto final. También son usados muchos disolventes orgánicos de baja viscosidad, ya que muestran algunas propiedades antiespumantes en los sistemas donde son insolubles y su tensión superficial es más baja que el medio en el cual ellos son adicionados. Pueden ser usados varios de los aceites parafínicos comunes, nafténicos, aromáticos y disolventes clorados u oxigenados. El agua se usa muchas veces como fluido portador. En este caso el producto antiespumante típicamente es una emulsión de aceite en agua (o/w).

1.5 METODOS DE PRUEBA

La evaluación de la eficiencia de un antiespumante es en la actualidad un campo experimental. se utilizan en mayor grado las pruebas a nivel de laboratorio, por su facilidad de aplicación y por su economía, ya que estas pruebas normalmente cuentan con un surfactante estandar (2).

Hay muchos métodos de laboratorio para evaluar la relativa eficiencia de un antiespumante contra otro. Es común en estos métodos medir la altura de espuma como una función del tiempo, para comparar el comportamiento de los antiespumantes y surfactantes.

Los métodos de prueba se pueden agrupar dentro de 5 categorías:

1) Métodos neumáticos.

La formación de espuma se genera por la introducción de aire que se controla por inyección a través de tubos capilares, piedras difusoras y vidrios en forma de regadera.

2) Métodos dinámicos.

Son una subdivisión de la clase neumática. La altura o volumen de espuma se monitorea por un tiempo determinado.

3) Métodos de sacudimiento.

La espuma por sacudimiento se produce fácilmente por éste camino, pero los resultados son muy dependientes del procedimiento

de agitación.

4) Métodos de vaciado.

El líquido es vaciado o drenado de un vaso o recipiente dentro de otro líquido.

5) Métodos de mezclado.

Estos métodos son análogos al de sacudimiento y son muy dependientes del procedimiento y del equipo utilizado; tienen la ventaja de ser métodos simples y de fácil aplicación, son ampliamente usados para propósitos comparativos.

Estos métodos están estandarizados por el ASTM, los cuales son:

vaciado (Norma D1173-53 reprobada en 1986), sacudimiento (Norma D3601-88) y mezclado (Norma D3519-88); estos métodos son sugeridos para soluciones acuosas.

Los métodos neumáticos se recomiendan para aceites lubricantes (Norma D892-89).

Los métodos dinámicos probablemente son los más satisfactorios para la evaluación antiespumante, algunos ejemplos de métodos de prueba utilizados son los siguientes (16):

1) Método de Ross-Miles.

Cuando un volumen constante de una solución espumante que contiene un antiespumante se vierte dentro de la misma solución en la columna espumante, se forma espuma. Se mide la altura de espuma inmediatamente después de que el antiespumante muestra prevención de espuma. Medir la espuma después de 5 min.

2) Método Estandar Industrial Japonés (JIS) para determinar las características espumantes de productos de petróleo.

El aire se burbujea a través de una piedra difusora dentro de una solución espumante que contiene un antiespumante en un cilindro de 1000 ml. de capacidad durante 5 min., midiendo inmediatamente la altura de espuma y después de 10 min. Lo cual muestra el comportamiento del antiespumante y la estabilidad de un

agente espumante.

3) Norma Industrial Detshe (DIN).

Un plato perforado de 55 mm. de diámetro es movido de arriba a abajo 30 veces durante 30 seg, en 200ml., de una solución espumante en un cilindro graduado; midiendo la altura de la espuma después de 30 seg., para determinar el comportamiento del antiespumante.

4) Método Ross y McBain.

En un anillo de alambre de platino se forma una película de espuma y en otro anillo del mismo material se forma una película de espuma con el antiespumante a ser examinado. El comportamiento del antiespumante se expresa cuantitativamente en términos del rompimiento de la película.

5) Método de Okazaki y Sasaki.

Prueba para medir la ruptura de película y la prevención de espuma.

El método se divide en dos partes:

a) Se mide la altura de espuma de una solución espumante que contiene el antiespumante en un cilindro graduado. La espuma se forma por burbujeo de aire.

b) La solución espumante y el antiespumante a ser evaluado se vierten en un recipiente de vidrio, se introduce el anillo de alambre de platino, agitando a frecuencia y amplitud constante, midiendo la destrucción de la película de espuma en términos del factor F_p . Este método es una modificación del método 4

Los métodos 1 a 3 son estándares industriales, los métodos 4 y 5 son métodos a nivel de laboratorio que pueden ser utilizados para fines de investigación.

CAPITULO II

LA SUPERFICIE ACTIVA DE LOS SILICONES

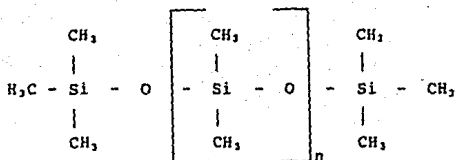
2.1 PROPIEDADES DE SUPERFICIE.

Las propiedades de superficie de los silicones (o más exactamente polímeros de organosiloxano) son responsables de muchas de sus aplicaciones. Los orígenes de estas extraordinarias y útiles actividades de superficie están íntimamente relacionadas con la química única de estos polímeros (17). Los silicones consisten de una estructura de siloxano inorgánico unida a grupos orgánicos, que usualmente son de metilo. La naturaleza de estas estructuras y de los grupos orgánicos contribuyen a la actividad superficial de los polímeros de polidimetilsiloxano.

Esta particular combinación también tiene beneficios de estabilidad térmica y oxidativa que son importantes en ciertas aplicaciones.

El polidimetilsiloxano (PDMS) es un caso favorecido por la unión de grupos orgánicos de superficie muy activa (CH_3).

De los productos de uso comercial, los polidimetilsiloxanos son los más comunes y poseen las propiedades de superficie más interesantes. Estos polímeros son líquidos incoloros con un rango de viscosidad de $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ a $10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Su estructura general es :



donde n es aproximadamente de 0 a 2500 (17).

Los fluidos son insolubles en agua y tienen una combinación extraordinaria de baja volatilidad, baja tensión superficial (entre 16 y 21 dinas/cm a T ambiente) y bajas fuerzas cohesivas en las capas superficiales. Las bajas fuerzas intermoleculares, producen la mayor parte de las propiedades del PDMS. Estas bajas fuerzas intermoleculares que resultan de la actividad superficial intrínseca del grupo metilo y de la flexibilidad de la estructura del siloxano permiten al polímero adoptar una variedad de configuraciones, las cuales presentan una superficie totalmente metilica.

Las altas fuerzas intermoleculares asociadas con la estructura del silicato inorgánico son enmascaradas por grupos orgánicos inertes de baja energía superficial. En las Tablas 2.1 y 2.2 se observa la similaridad entre los parámetros de superficie del PDMS y algunos materiales que contienen el grupo metilo.

La Tabla 2.1 muestra las tensiones superficiales de varios líquidos y sus tensiones interfaciales frente al agua, la Tabla 2.2 da el ángulo de contacto del agua en algunos sólidos.

La Tabla 2.1 describe compuestos puros, representativos de los hidrocarburos, fluorocarbonos y sistemas de silicón, que son de gran interés comparativo.

Tabla 2.1. Tensión superficial (σ_w) y tensión interfacial frente al agua (σ_{wv}) de polímeros de peso molecular similar.

COMPUESTO	b.p.°C	σ_w 20 °C mNm ⁻¹	σ_{wv} 20 °C mNm ⁻¹
n-octano	126	21.7	51.7
octametiltrisiloxano	153	17.0	42.5
n-perfluorononano	125	14.3	56.4
telómero de óxido de perfluoropropileno	152	13.8	

Tabla 2.2. Angulo de contacto (θ_{H_2O}) de agua en superficies sólidas

POLIMERO	θ_{H_2O}
Cera parafinica	105 - 114°
Polidimetilsiloxano	102 - 110°
Politetrafluoroetileno	108 - 114°

Desde el punto de vista de tensión superficial frente al agua el orden de incremento de la actividad superficial es: hidrocarburo > silicón > fluorocarbono. Sin embargo desde el punto de vista de la tensión interfacial frente al agua el orden de incremento de la actividad interfacial es: fluorocarbono > hidrocarburo > silicón.

Los silicones no dan acceso al patrón de reducción en la energía superficial, eso significa un incremento en la hidrofobicidad y tensión interfacial frente al agua. Debido a la flexibilidad de la estructura de los silicones, pueden adoptar diferentes orientaciones en la interface.

De un perfluoroeter de esa serie, teniendo una viscosidad de $0.32 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, la tensión interfacial frente al agua es 54.8 mNm^{-1} a 25°C .

En contraste un PDMS comparable de $0.35 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ de viscosidad muestra un valor de 43.1 mNm^{-1} a 20°C .

La Tabla 2.2 muestra que la cera de parafina, el politetrafluoroetileno y el polidimetilsiloxano son de similar hidrofobicidad.

El poliisobutileno es un hidrocarburo totalmente análogo, al polidimetilsiloxano, sin embargo el PDMS está unido a grupos metílicos y posee significativamente una alta energía superficial.

La conclusión básica del análisis de estos y otros polímeros es que la actividad superficial del polidimetilsiloxano se debe a una agrupación formada por grupos metílicos. Los fluorocarbonos son costosos y tienen una tensión interfacial alta en sistemas acuosos y en disolventes orgánicos.

La compatibilidad de los silicones con materiales orgánicos puede ser una ventaja sobre las especies que contienen fluorocarbono.

2.2 LOS GRUPOS ORGANICOS.

Es conocido el resultado de varios estudios de Zisman (18), en el orden de incremento de energía superficial para el carbono.



Mucho del comportamiento de la energía relativa de superficie de los polímeros puede ser entendido en este orden.

Esto explica el por qué el perfluoroeter, tal como el óxido de poliperfluoropropileno, unido a muchos grupos $\text{CF}_3\text{-}$, son de menor energía superficial que los perfluoroalcanos y por qué los polidimetilsiloxanos son de menor energía superficial que los alcanos.

La Tabla 2.3 muestra que el grupo metilo es la entidad de menor energía superficial de los hidrocarburos.

Los grupos metilo y octilo, son superficies metílicas con un grado similar de acomodamiento. En los grupos intermedios como en el propilo, la energía superficial es alta a causa de la baja actividad superficial de los grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ que están presentes en la superficie.

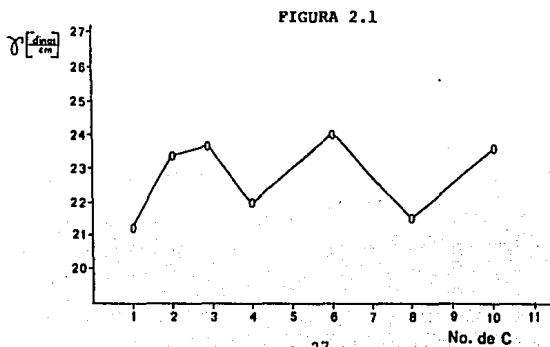
La inclusión de grupos CF_3 - producen materiales de menor energía superficial que los polidimetilsiloxanos.

¿Por qué el grupo CF_3 - tiene intrínsecamente más actividad superficial que el grupo CH_3 -?. Hoernschmeyer(19) ha concluido que las fuerzas de Van Der Waals en los hidrocarburos análogos y fluorocarbonos son exactamente iguales; él lo atribuye a la diferencia en la humedibilidad y a la diferencia en el tamaño entre los dos grupos, lo cual resulta en una menor concentración de los centros activos en la superficie, en el caso del fluorocarbono.

TABLA 2.3 TENSION SUPERFICIAL DE HIDROCARBUROS QUE CONTIENEN LOS GRUPOS CH_2 Y CH_3

GRUPO R	γ^d a 20 °C mNm^{-1}
Metilo	21.2
Etilo	23.3
Propilo	23.5
Hexilo	24.0
Decilo	23.5
Tetradacilo	21.9
Octadecilo	21.5

En la Figura 2.1 se muestra la gráfica que representa este comportamiento.



2.3 LA ESTRUCTURA

La primera pregunta es ¿La alta energía superficial de la estructura del siloxano afecta directamente a la energía superficial de la molécula?. El modelo molecular demuestra que hay posibilidad de numerosas orientaciones, teniendo en todo momento una superficie totalmente metálica. Sin embargo hay evidencia de que la estructura tiene un efecto pequeño. Esto viene del concepto de la separación de la energía superficial en la parte resultante de las interacciones polares, y esto resulta de las fuerzas de dispersión de London, Van Der Waals, como primera sugerencia por Fowks(20), a causa de las interacciones de los electrones en las órbitas, entre el silicón y el oxígeno. Comparando el enlace de C-C y del C-O con el siloxano Si-O, el enlace Si-O tiene un ángulo plano y una mayor longitud de enlace. La amplia variedad de los ángulos de enlace del Si-O-Si, también contribuyen a la flexibilidad de la estructura, se han reportado valores entre 105 y 180° (21).

2.4 PROPIEDADES DE SUPERFICIE DEL PDMS EN ANTIESPUMANTES.

La discusión presentada hasta el momento ha estado concentrada en la energía superficial de los silicones. Sin embargo hay otras propiedades de superficie de los silicones que resultan de las bajas fuerzas intermoleculares y de la alta flexibilidad de la cadena. Lo más interesante es la viscosidad superficial de corte, el polidimetilsiloxano tiene un valor bajo de la viscosidad de corte :

$< 1 \text{ Nsm}^{-1}$ (22). Esta propiedad es importante en la aplicación de los silicones como antiespumantes.

Las espumas de los líquidos requieren que el soluto sea absorbido en la interface gas-líquido y que ocurra una disminución de la energía libre total del sistema. Esto no es una explicación suficiente de la estabilidad de la espuma. Las mejores aceptadas son dos: (1) La elasticidad de la película y (2) la formación de capas superficiales viscosas.

La elasticidad de las películas líquidas es la habilidad para resistir un adelgazamiento de la película, que generalmente es breve. Consideremos una sección de la película con un punto de adelgazamiento en un área de ruptura potencial. Como el punto se extiende la concentración del surfactante en la superficie disminuye y la tensión superficial se altera. El resultado del desequilibrio de fuerzas causada en las cercanías de la superficie mueve otras áreas hacia el punto adelgazado, para igualar las tensiones superficiales.

La tensión superficial también puede ser igualada por la migración de moléculas surfactantes del volumen de la solución, en lugar de superficies adyacentes. Si esto ocurre no hay movimiento para restaurar la porción adelgazada, y nada puede prevenir nuevamente el adelgazamiento de la película y entonces ocurre la ruptura. La restauración de la película ocurrirá sólo si el valor de la tensión superficial de equilibrio obtenido por absorción del surfactante del volumen de la solución es menor que la migración superficial.

Para la óptima estabilidad de la espuma en un sistema dado el valor de la tensión superficial de equilibrio se obtiene por la reciente formación de una superficie de tensión superficial dinámica y deberá estar dentro de ciertos límites.

En algunas situaciones los silicones confieren elasticidad a la película y actúan como promotores de espuma, en situaciones donde hay reducción de la elasticidad de la película, actúan como agentes antiespumantes.

Una sustancia funcionará como antiespumante si es más activa en la superficie que el estabilizador de espuma y podrá destruir la elasticidad de la película. Para ser activo a bajas concentraciones el agente antiespumante preferiblemente debe ser insoluble en el medio espumante, sin embargo esto no es requerimiento absoluto. Los silicones actúan como antiespumantes por entrada y extensión en la laminilla de espuma. De acuerdo con Ross hay dos modos posibles de acción. En el primer caso el rompimiento es causado por la extensión en la película. En el segundo caso la extensión es limitada y una monocapa de propiedades superficiales alteradas

produce una reducción de la estabilidad. Los factores como las bajas fuerzas intermoleculares y la ausencia de mecanismos estabilizadores adicionales, tales como la viscosidad superficial y efectos de estabilización iónica se combinan para hacer silicones de mayor versatilidad en el aprovechamiento antiespumante.

La dispersión del antiespumante es aun mejorada por la emulsificación de los componentes. La eficiencia de estos antiespumantes depende del tamaño de las partículas de sílice, su grado de interacción con el siloxano y del tamaño de partícula de la emulsión.

CAPITULO III

ESPUMAS

3.1 ¿CUANDO LA ESPUMA ES FAVORABLE Y CUANDO ES INDESEABLE?

La producción de espuma es importante en la separación de metales por flotación, en la fabricación de elastómeros celulares, plásticos y vidrio, productos alimenticios y extinguidores de incendio, etc.

La espuma indeseable se puede presentar en columnas de proceso, recipientes agitados y en los reactores en que se forman productos gaseosos. Bikerman y Eglof (23) señalaron que sólo se produce espuma en los sistemas que poseen la combinación adecuada de tensión superficial, viscosidad, volatilidad y concentración del soluto o sólidos suspendidos.

3.2 TEORIA DE LA FORMACION DE BURBUJAS Y ESPUMAS

Una burbuja es un glóbulo de gas o vapor, rodeado por una

película delgada de líquido. La espuma es un grupo de burbujas separadas una de otra por películas delgadas; el conjunto tiene una vida finita. Es necesario hacer una distinción técnica entre la espuma (foam) y nata (froth). Una dispersión muy concentrada de burbujas en un líquido se considera como nata, aun cuando la vida estática sea sustancialmente nula (o sea, se debe mantener dinámicamente); así pues, todas las espumas son también natas, mientras que la inversa no es cierta. Las partes delgadas de las burbujas que constituyen una espuma se denomina laminilla.

Las burbujas en un líquido se deben a una de tres causas generales.

1) Se pueden formar por sobresaturación de una solución del gas o por la descomposición de un componente de líquido.

2) Se puede introducir directamente al líquido por un aspersor o burbujeando o mediante un arrastre mecánico.

3) Puede ser el resultado de la desintegración de burbujas mayores que se encuentran ya en el líquido.

Una espuma se forma cuando las burbujas se elevan a la superficie de un líquido y persiste en ella durante cierto tiempo, sin coalescencia de una con la otra y sin ruptura en el espacio de vapor.

Así pues, la formación de espuma consiste simplemente en la formación, la elevación y la agregación de burbujas en un líquido en el que la espuma puede existir (24).

La vida de las espumas varía de segundos a años, pero en general es finita. Por consiguiente, el mantenimiento de una espuma es un fenómeno dinámico.

La fuerza gravitacional favorece la separación de un gas del líquido en un sistema disperso, haciendo que las burbujas se eleven a la superficie del líquido y que el líquido contenido en las paredes de la burbuja se drene hacia abajo, hacia el cuerpo principal del líquido.

La tensión interfacial favorece la coalescencia y la desaparición final de las burbujas, de hecho es la causa de la destrucción de las burbujas, al romperse las laminillas.

3.3 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN LAS ESPUMAS

La viscosidad del líquido en una película se opone al drenado de la película y a su desplazamiento, debido al acercamiento de burbujas en coalescencia. Cuanto más alta sea la viscosidad, tanto más lento será el proceso de adelgazamiento de las películas; además si aumenta la viscosidad conforme se van haciendo más delgadas las películas, el proceso se autorretrasa. En muchos casos la viscosidad de las películas parece ser mayor que la del cuerpo principal del líquido madre. A veces se trata de un efecto simple de temperatura, puesto que la película está más fría debido a la evaporación; en otras ocasiones es un efecto de concentración, puesto que los sólidos suspendidos, finos o disueltos, emigran a la entrecara para producir aumentos anómalos de la viscosidad.

Para fluidos no newtonianos y para todos los newtonianos, por viscosos que sean, la viscosidad sólo puede retrasar, pero no impedir la desaparición de la espuma. La teoría popular, aceptada desde los días de Plateau de que la vida de la espuma es proporcional a la viscosidad superficial e inversamente proporcional a la tensión interfacial, según Bikerman no es correcta (23), él señala que la contradicen los experimentos .

Bikerman rechaza también la idea de que las películas de espuma se drenan a un espesor crítico en que revientan espontáneamente. En lugar de ello, la estabilidad de la espuma se basa en la existencia de una piel superficial de baja tensión interfacial, que se encuentra inmediatamente por encima de una masa de solución de tensión más alta, latente, hasta que se ve expuesta a la ruptura de la capa superficial (EFECTO MARANGONI).

Este fenómeno de elasticidad superficial, que se debe a diferencias de concentración entre la masa y la superficie del líquido, explica la capacidad que tienen las burbujas para que las atraviesen partículas sin causar daños (24). El fenómeno Marangoni es congruente también con la observación de que ni los líquidos puros ni las soluciones saturadas pueden tener espuma, puesto que ninguno de esos extremos permite la diferencia necesaria de concentración entre la superficie y la masa de solución.

La capacidad específica para estabilizar la espuma de ciertos sólidos insolubles, finamente divididos, se conoce desde hace mucho tiempo. Las partículas del orden de 50μ prolongan la vida de segundos a varias horas. Este comportamiento es congruente con la teoría de que una partícula sólida de ángulo medio de contacto con el líquido, evita la coalescencia de dos burbujas con las que está en contacto simultáneamente. Son escasas las observaciones cuantitativas de este fenómeno.

Berkman y Egloff (23) explican que algunos aditivos incrementan la flexibilidad o la resistencia de las paredes de burbujas, más que su viscosidad, para hacerlas más duraderas.

3.4 SEPARACION DE UNA ESPUMA

La espuma, un agregado de burbujas separadas por películas delgadas, se destruye al romperse las paredes. Como se indicó antes las espumas tienden a drenarse, perdiendo líquido de sus laminillas, que se hacen más delgadas. En general las espumas no se destruyen debido al drenado o sea que, por lo común, el drenado continúa hasta alcanzar cierto espesor mínimo de las paredes, cuando la fuerza gravitacional ya no es suficiente para que se desprenda líquido de las películas. En lugar de ello, se destruyen porque las películas se rompen, en forma espontánea o no. Puesto que las películas delgadas son más frágiles que las gruesas, el drenado fomenta o apresura el proceso de destrucción de espuma. Cualquier factor que favorezca el drenado o la inestabilidad de las películas contribuirá a la destrucción de la espuma.

3.5 MECANISMOS DE LA ESTABILIZACION DE LA ESPUMA

La inhibición de espumas por agentes químicos introduce a un nuevo mecanismo.

Las espumas son vastas dispersiones de gas en una relativa pequeña cantidad de líquido.

Los líquidos puros no pueden mantener una espuma estable.

Un argumento termodinámico puede hacer comprensibles estos

hechos.

Para un sistema de un componente que tenga un área superficial suficiente para hacer de la energía superficial una contribución significativa a la energía total, la función de Gibbs está dada por (16):

$$dG = v dP - s dT - \gamma dA \quad (1)$$

en donde:

γ : es la tensión superficial del líquido

A: es el área superficial por mol

Por lo tanto:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (2)$$

Integrando la ec.(2), se obtiene:

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (3)$$

donde ΔG es el cambio de la energía libre a T y P constante.

3.5.1 ESTABILIDAD TERMODINAMICA

Si aplicamos la ec.(3) a la espuma, una disminución de la función de Gibbs resulta de una disminución de área la cual puede ser afectada por la coalescencia de los elementos de la espuma, por lo tanto una espuma de un líquido puro es termodinámicamente inestable.

Para asegurar la estabilidad termodinámica de la espuma, la ec.(3) requiere de términos adicionales, además el término ΔA , debe ser de signo opuesto, así que ΔG cambia de signo.

Esto puede ser explicado para un soluto que sea espontáneamente de superficie activa. La actividad superficial de un soluto se define como su habilidad para disminuir la tensión

superficial o interfacial de un disolvente. De acuerdo con el Teorema de Absorción de Gibbs, esta puede ser dada sólo si el soluto es adsorbido positivamente en la superficie o interface.

La absorción positiva implica que el trabajo debe ser dado para transferir moléculas del soluto de la superficie hacia el seno del líquido. Este trabajo provee los términos adicionales de energía libre que son requeridos.

Cuando las burbujas o gotas están unidas, disminuye el área superficial y al mismo tiempo las moléculas de soluto, formalmente concentradas en la superficie, son transferidas de regreso al seno del líquido.

Si la pérdida en la energía libre resulta del término ΔA , es insignificante por la ganancia en la energía libre, debido a la transferencia de soluto de la superficie al seno del líquido, entonces la unión espontánea no ocurrirá y la espuma será termodinámicamente estable. Los argumentos termodinámicos muestran que algunas de las condiciones necesarias para la producción de espumas más estables son aun incompletos, carecen de términos para expresar los efectos de la gravedad y no toman en cuenta las diferencias de presión que necesariamente existen, debidas a las diferencias de curvatura de la superficie de la película.

No sólo la acción de la gravedad contribuye a la destrucción de la espuma, existe otra fuerza que también puede destruir la espuma y esta fuerza es la tensión superficial.

Imaginemos una película vertical de jabón. ¿Podría existir la película si la tensión fuera igual en todas partes.? Es evidente que la película no podría existir por más de un momento. Si la tensión superficial es la misma arriba que abajo nada puede evitar su destrucción. Sin embargo, las observaciones prueban que las partes centrales no caen y en este caso la tensión superficial no es uniforme, es mucho mayor en las partes altas que en las bajas, sólo bajo estas condiciones la película puede ser estable. La diferencia de la tensión superficial evidentemente indica que la concentración del soluto de superficie activa en la película también es diferente, siendo menor en las partes altas que en las bajas.

3.5.2 COHERENCIA EN CAPAS SUPERFICIALES

La estabilidad de la película líquida no sólo depende de la diferencia de la tensión superficial, también de la presencia de una capa coherente en la superficie, en cada lado de la película líquida. La presencia de un soluto de superficie activa, origina capas en la superficie, pero estas no necesariamente son coherentes.

Si las capas no son coherentes, entonces la parte alta, baja y central gotearán de una manera simultánea.

Este requerimiento para la estabilidad de una película líquida, fué examinado y citado por Rayleigh (25), donde explica por qué un soluto de superficie activa que tiene la habilidad para disminuir la tensión superficial no es suficiente para asegurar que estabilizará a la película líquida.

3.5.3 EFECTO MARANGONI

¿Qué fuerza es esta que contrarresta el flujo descendente de líquido central? La fuerza originada en la parte más alta de la película, debida a la alta tensión superficial que existe en ese punto, inmediatamente origina una contracción de la superficie, entonces áreas circundantes de menor tensión superficial son jaladas hacia el sitio de alta tensión superficial hasta que la diferencia haya sido equilibrada. El movimiento de las capas superficiales de áreas de baja a áreas de alta tensión superficial es acompañado por el movimiento de capas relativamente densas de fluido subyacente, ascendiendo varios micrones, así que el flujo descendente del líquido central es balanceado en algún grado por una corriente de líquido a la superficie.

La restauración de la pérdida del líquido es llamado el efecto MARANGONI (25).

3.5.4 DRENADO

Las fuerzas que crean áreas de alta tensión en una película

líquida están siempre en acción. La primera de estas es el drenado.

El drenado de un líquido a través de una estructura espumosa, ocurre entre dos capas coherentes.

Las capas mismas no son completamente estáticas, son arrastradas hacia abajo por el líquido central pero regresan en contra de su dirección de flujo por el efecto MARANGONI. Las capas coherentes superficiales actúan como una membrana que puede extenderse, en respuesta a las fuerzas laterales que actúan en ella. El drenado entre las dos membranas en la superficie es totalmente hidrodinámico, una vez que las burbujas esféricas están en contacto se comienzan a desarrollar paredes planas entre ellas y aparecen celdas poliédricas en la espuma.

Cuando esto ocurre, la velocidad de drenado cesa, para ser determinada por el flujo hidrodinámico bajo gravedad, debido a que la acción capilar llega a ser significativa. Las películas de espuma son planas en algunos lugares y tienen una curvatura convexa donde se acumula líquido, esto es, en los intersticios entre las celdas de la espuma. Estos intersticios son llamados los "ANGULOS DE GIBBS" (25).

La curvatura convexa de los ángulos de Gibbs reduce la presión interna del líquido contenido allí y esta reducción es compensada por la cabeza hidrodinámica del líquido contenido en la interconexión de las películas de espuma sobre cada ángulo de Gibbs.

En lo alto de la espuma la cabeza hidrodinámica está disminuyendo y su estructura se vuelve inestable y comienza a colapsarse.

La curvatura convexa crea una fuerza capilar que lleva al líquido fuera de la unión de las películas. El líquido central fluye de lo más plano a las partes más curvas de la película. A esto se llama el "Efecto Laplace" (25). Como el líquido central fluye, algunas de las capas superficiales son arrastradas a la largo y son creadas áreas de mayor tensión superficial. Entonces el efecto Marangoni llega a ser contrario dentro del juego y el líquido central que es perdido en la película es absorbido por el contraflujo a lo largo de la superficie.

Sin embargo la estructura de la espuma comienza a colapsarse en lo alto, debido a que la cabeza hidrodinámica que estabiliza la estructura es sucesivamente perdida. La presencia de un campo gravitacional es un factor que afecta la estructura de una espuma. Un rasgo interesante es que en el espacio la espuma tiene rigidez.

3.5.5 CAPAS GELATINOSAS SUPERFICIALES

Mientras el primer efecto estabilizador en una espuma es la resistencia de la película dada por el efecto MARANGONI, en casos especiales hay un fenómeno adicional en las capas superficiales, este fenómeno se conoce como "Capas gelatinosas superficiales" (25).

Estos efectos adicionan gran estabilidad a la espuma y pueden ser ejemplificadas en el merengue, crema batida, espuma de extinguidores y espuma de afeitarse. En las soluciones de saponinas o proteínas se forman capas superficiales plásticas, que parecen estar inmóviles y actúa un pequeño esfuerzo cortante, hasta que se excede cierto valor producido, el cual puede ser más grande que las fuerzas gravitacional o capilar que por lo general actúan en las capas superficiales.

La velocidad de drenado del líquido a través de las películas es totalmente hidrodinámico. Si V es el volumen del líquido drenado fuera de la espuma, después del tiempo t , la velocidad del drenado gravitacional es dado por la ecuación (4).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{2} BVo(Bt+1) \quad (4)$$

Donde la cantidad de líquido drenado de la espuma es V_0 (la cantidad total del líquido en $t=0$). Esta ecuación tiene sólo una constante arbitraria y describe el drenado de diferentes tipos de espumas razonablemente bien. La ecuación representa el comportamiento cuando se tienen velocidades bajas de drenado. Estudios de la difracción de los rayos X muestran que el drenado de las películas ocurre cuando la estructura tiene un espesor de

aproximadamente de 100 °A, el agua es la porción principal de la película de la superficie (de hecho es el 97% en peso), el agua se orienta e inmoviliza en una configuración (de cadena helada) la cual actúa como enlace entre las moléculas solubles o micelas. Se conoce que la adición de pequeñas cantidades de compuestos no iónicos de superficie activa a soluciones de ciertos detergentes aniónicos mejora la estabilidad de la espuma por la formación de capas gelatinosas superficiales. Se ha encontrado que las espumas más estables han sido con pares de agentes aniónicos no iónicos. La eficiencia de estos aditivos depende del detergente, la combinación más efectiva es aquella en la cual predominan la absorción de los aditivos en las capas superficiales. Las moléculas que contienen largas cadenas de hidrocarburo y un pequeño grupo terminal polar son más probables de formar capas superficiales gelatinosas. Los requerimientos para la adsorción potencial del agente no iónico, que incrementan la estabilidad de la espuma por la formación de capas gelatinosas superficiales, son las siguientes:

- 1) En soluciones del agente aniónico (sin aditivo) no deberá reducir fuertemente la tensión superficial del agua; el agente aniónico por sí mismo no es fuertemente adsorbido en la película.
- 2) El agente no iónico por sí mismo debería reducir la tensión superficial del agua.
- 3) El agente no iónico deberá reducir la concentración micelar crítica del agente aniónico.

Estos requerimientos sugieren que la mezcla de películas, puede ser tal como una estructura rígida de una monocapa de moléculas fuertemente empaquetadas del agente no iónico. De cálculos basados en la tensión superficial y datos de la c.m.c. se ha concluido que la interacción entre la dos moléculas es despreciable (25), aun cuando la interacción de Van der Waals entre ellas es fuerte, de igual forma se ha concluido (25) la existencia de una micela mezclada y una película superficial mezclada. Entonces el aditivo no iónico es el estabilizador de espuma. Sin embargo por sí mismo es insoluble y también la película de espuma que se forma es frágil, pero cuando se adiciona agente aniónico la película se plastifica. Un rasgo importante de la película

gelatinosa es su transición a una película fluida en un rango limitado de temperatura.

3.6 RESUMEN DE LA ESTABILIZACION DE LA ESPUMA.

Resumiendo la discusión de este modo, hemos señalado dos distintos mecanismos de la estabilización de la espuma: El efecto MARANGONI y la formación de capas gelatinosas superficiales. Estos mecanismos concuerdan con el hecho observado de dos distintas clases de estabilidad, diferenciando considerablemente en magnitud para dos diferentes tipos de espuma. Las espumas relativamente inestables, ej. espumas de Champagne, que resultan solamente del efecto MARANGONI, drenan a un espesor crítico en el orden de 200 Å a 300 Å. A tal punto que el efecto MARANGONI no puede operar por un periodo prolongado y lo cual lleva a la pronta ruptura.

Las espumas muy estables (ej. espuma de cerveza) comienzan su vida en la misma forma, siendo conservadas de la ruptura por el efecto MARANGONI, este efecto se reemplaza por el lento crecimiento de las capas gelatinosas superficiales, las cuales se encargan de la conservación de la película por la inmovilización del fluido dentro de la misma y ni la fuerza gravitacional ni la capilar pueden causar la destrucción de la película.

3.7 REDUCCION DE LA ESTABILIDAD DE LA ESPUMA

Podemos distinguir entre reducción de la estabilidad de la espuma y la acción antiespumante. La estabilidad de la espuma puede ser reducida por la presencia de ciertas substancias de bajo peso molecular, las cuales por su presencia en las capas superficiales reducen su coherencia. Tales substancias no necesitan ser de superficie activa para afectar las capas superficiales. Si algo de estas substancias se mezcla con la solución actúa como un cosolvente; pero este efecto tiene una explicación obvia, porque el soluto de superficie activa que es responsable de la espumidad puede ser más soluble y por lo tanto de menor actividad superficial en una mezcla de disolventes que en un solo disolvente. El término

"cosolvente" implica una concentración de 10% o más de un segundo disolvente. La adición de tal disolvente (ej. metanol, etanol o acetona a una solución acuosa puede resolver algunos problemas de espumación. Entonces la estabilidad de la espuma puede ser reducida por pequeñas cantidades de líquidos orgánicos no iónicos, en la solución acuosa. Esta operación ha sido mencionada previamente como un medio para incrementar la estabilidad de la espuma por la formación de capas superficiales gelatinosas (plásticas), pero la misma operación puede producir un resultado completamente diferente dependiendo de la solubilidad utilizada. Si la estructura del agente no iónico es tal que no forma una capa superficial coherente, su presencia reducirá la estabilidad de la espuma en vez de mejorarla. En este caso, por ejemplo mientras una pequeña cantidad de dodecanol solubilizado ocasionará un incremento de la estabilidad de la espuma con un agente aniónico en agua, una cantidad equivalente de octanol producirá un efecto contrario. El octanol solo rechaza al agente aniónico de la capa superficial, por su rápida extensión en la superficie, reduciendo la tensión superficial dinámica más rápidamente y de este modo permite operar por menor tiempo al efecto MARANGONI. Sin embargo continuarán alguna coherencia en las capas superficiales y algún efecto MARANGONI y la espuma es menos estable. Este resultado es conocido como "Reducción de la estabilidad de la espuma" (25).

CAPITULO IV

TEORIA DE LA ACCION ANTIESPUMANTE

4.1 TENSION SUPERFICIAL

La tensión superficial es una propiedad común a todas las intercaras líquido gas; es una fuerza perpendicular a la superficie del líquido y dirigida hacia el seno de este. Esta fuerza tiende a hacer que el líquido asuma el estado de mínima energía.

El fenómeno de tensión superficial se debe a las fuerzas de atracción intermoleculares en el seno del líquido. Como resultado de estas fuerzas de atracción resulta una fuerza neta perpendicular a la superficie y dirigida hacia el seno del líquido. La tensión superficial se define como la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre toda línea de 1 cm de longitud en la superficie, sus unidades son (dinas/cm).

La tendencia de la superficie a disminuir espontáneamente, esto es, a que los átomos o moléculas de la superficie sean atraídos al seno del líquido, se altera al agregar un segundo

componente.

Si al agua a temperatura ambiente ($\gamma_0 = 72$ dinas/cm) se le agrega un poco de butanol (C_4H_9OH), se disolverá en el agua por la tendencia de los grupos $OH-$ a hidratarse y las cadenas (C_4H_9) dislocarán en parte la estructura de enlace de hidrógeno del agua.

Las moléculas de alcohol que están en la superficie, mantienen sus grupos $OH-$ hacia dentro, mientras las cadenas C_4H_9 quedan orientadas hacia la fase vapor.

Las moléculas de butanol tienden a acumularse en la superficie formando una monocapa orientada. Esta tendencia a aglutinarse en la superficie (adsorción) ha de examinarse en relación con la tendencia a concentrarse de la superficie del agua pura y el resultado neto es que la tensión superficial del agua disminuye a γ , si π es la presión de repulsión de la capa de butanol absorbida (siendo positiva debido a que la monocapa tiende a extenderse) y γ_0 es la tensión superficial para agua pura, la disminución viene dada por:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{presión de superficie}) \quad (5)$$

π es generalmente $< \gamma_0$, γ siendo positivo, esto es, la fase tiende todavía a contraerse al mínimo posible, pero si $\pi > \gamma_0$ quiere decir que $\gamma < 0$ y entonces la superficie tiende a extenderse, o si se trata de una intercara líquido-líquido entonces ocurre una emulsificación espontánea.

4.2 TENSION INTERFACIAL

Si se pone agua en contacto con un aceite, un hidrocarburo u otro líquido orgánico, la intercara tiende a contraerse.

La tensión interfacial se representa por γ_i y sus unidades son al igual que γ_0 (dinas/cm).

La diferencia entre la tensión interfacial (líquido-líquido) y la tensión superficial de un líquido está determinada fundamentalmente por la segunda fase en contacto con él y es muy

diferente si esta segunda fase es otro líquido, esto se puede comprender con el siguiente ejemplo, el cual se muestra en la Tabla 4.1 .

TABLA 4.1 TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL DE ALGUNAS SUSTANCIAS A 20°C (DINAS/CM)

SUSTANCIA	γ_s (dinas/cm) 20°C	γ_i (dinas/cm) 20°C
Agua	72	-
Líquidos orgánicos polares ej.		
Butanol	C ₄ H ₉ OH - 24	1.8
Nitrobenceno	C ₆ H ₅ NO ₂ - 43.9	25.1
Líquidos orgánicos no polares		
Hidrocarburos	22-25	50.0

En el caso de un líquido orgánico de cadena de hidrocarburo relativamente corta y con un grupo polar, γ_i es pequeña p. ej. para butanol γ_i es 1.8 dinas/cm. En cambio para hidrocarburos γ_i es aproximadamente 50 dinas/cm que es mucho más alto que el de γ_s que está en el orden de 22 a 25 dinas/cm.

Este comportamiento se puede explicar de la siguiente forma. En el caso de los líquidos polares, las moléculas se concentran en la intercara, en la cual la repulsión entre la moléculas acumuladas y las orientadas compensa la tendencia a la contracción de la intercara. La acumulación en la intercara se debe a que las cabezas polares pueden orientarse hacia el agua, mientras las colas (cadena de hidrocarburo) quedan en la fase orgánica. Debido a esta acumulación la tensión interfacial tiene un valor menor a la γ_s de los líquidos puros. En el caso de los líquidos orgánicos, aunque puede ocurrir cierta orientación, no ocurre acumulación en la intercara y esto se refleja en una tensión interfacial mayor a la tensión superficial de algunos hidrocarburos puros (26).

4.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TENSION SUPERFICIAL

La tensión superficial o la energía libre por unidad de superficie es el trabajo realizado para trasladar, desde el seno del líquido, las moléculas necesarias para formar la superficie renovada, contra la atracción de las moléculas que se encuentran por debajo de la superficie. Por tanto es una medida de la intensidad de esta fuerza que actúa hacia el seno del líquido. La agitación cinética de las moléculas y la tendencia de éstas a escapar hacia afuera aumentan al subir la temperatura; por consiguiente, es de esperarse que la tensión superficial disminuya al aumentar la temperatura, sin embargo hay algunas excepciones de unas sustancias.

En muchos casos, la disminución de la tensión superficial con el aumento de la temperatura es casi lineal. La ecuación de Ramsey y Shields para la variación de la tensión superficial con la temperatura es:

$$\sigma(Mv)^{2/3} = k(T_c - T - 6) \quad (6)$$

donde: σ es la tensión superficial, Mv es el volumen molecular, T_c es la temperatura crítica y k es la constante de Eötvös.

La ecuación (6) fué modificada por Katayama.

$$\frac{M}{D-d} = kT_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (7)$$

donde D es la densidad del líquido y d es la densidad del vapor.

McLeod en 1923 propuso la ecuación que relaciona la densidad con la tensión superficial.

$$\frac{\sigma}{(D-d)^2} = c \quad (8)$$

Finalmente debe mencionarse que existen relaciones empíricas entre la tensión superficial y temperatura.

$$\gamma = \gamma_0 (1 - bT) \quad (9)$$

4.4 COEFICIENTE DE EXTENSION

Las condiciones que permiten a un líquido extenderse en la superficie de un segundo líquido inmisible fueron establecidas por primera vez en 1865 por Carlo Marangoni (27).

El coeficiente de extendido es una medida de la habilidad de un líquido para extenderse en la superficie de otro líquido o sólido. Esto se define como la diferencia entre el trabajo de adhesión entre las dos fases y el trabajo de cohesión del líquido extendido.

$$S = W_a - W_c \quad (10)$$

la cual puede ser escrita en la forma:

$$s = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (11)$$

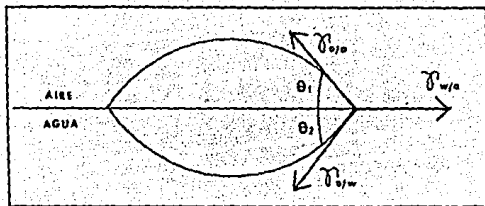
donde γ_1 es la tensión superficial del substrato líquido o sólido, γ_2 es la tensión superficial del líquido extendido y γ_{12} es la tensión interfacial. Si $S > 0$, ocurrirá espontáneamente el extendido. Generalmente se atribuye a William Draper Harkin, pero fué propuesto por primera vez en fórmula por Carlo Marangoni.

Si colocamos una gota de un hidrocarburo de alto punto de ebullición sobre la superficie de agua limpia, tendríamos la situación representada en la fig. 4.1

En esta figura "o" indica que se trata de aceite, "a" es el aire y "w" es el agua. Igualando los componentes horizontales de las tensiones, suponiendo que $\gamma_{w/o}$ actúa horizontalmente.

$$\gamma_{w/o} = \gamma_{o/a} \cos \theta_1 + \gamma_{o/w} \cos \theta_2 \quad (12)$$

FIGURA 4.1



Supongamos, ahora que la gota es de una parafina de bajo punto de ebullición (p.ej. octano). En este caso $\sigma_{a/a}$ experimenta una disminución respecto del valor anterior de 30 a 21.9 dinas/cm, la ecuación sólo es válida cuando entre $\sigma_{a/a}$ y $\sigma_{a/w}$ contrarrestan a $\sigma_{w/a}$ y θ_1 y θ_2 tienden hacia cero.

Si se usa un líquido más polar, como n-octanol, la ecuación nunca se satisface porque:

$$\sigma_{w/a} > \sigma_{a/a} + \sigma_{a/w}$$

$$72.8 > 27.5 + 8.5$$

y la gota sólo subsiste momentáneamente, extendiéndose inmediatamente hasta cubrir toda la superficie como una fina película. La tendencia a la extensión es muy positiva y como a medida que la gota disminuye su espesor, al extenderse, θ_1 y θ_2 se acercan a cero, entonces se puede definir un coeficiente de extensión inicial, S, de un líquido sobre otro, p.ej. n-octanol.

$$S = \sigma_{w/a} - (\sigma_{a/a} + \sigma_{a/w})$$

$$S = 72.8 - (27.5 + 8.5) = 36.8 \text{ dinas/cm}$$

y el líquido se extenderá, aunque el agua tenga reducida su tensión superficial.

El coeficiente de extensión inicial corresponde a los valores de las tensiones superficiales e interfaciales antes de ocurrir la saturación mutua; ya que en el momento en que los dos líquidos se mezclan (p.ej. etanol y agua), $\sigma_{a/w} = 0$ y la intercara desaparece.

La condición para la extensión es, por tanto, que S sea positivo o cero. Si S es ≥ 0 , el líquido se extiende aunque exista contaminación, siendo ésta la causa que $\gamma_{w/o}$ sea menor que para agua pura. Este hecho es de suma importancia para romper espumas.

Por ejemplo si se coloca una gota de C_6H_6 sobre H_2O

$$S = \gamma_{w/o} - (\gamma_{o/w} + \gamma_{o/w}) = 72.8 - (28.9 + 35.0) = 8.9 \text{ dinas/cm}$$

pero cuando los líquidos se saturan mutuamente

$$S \text{ final} = 62.4 - (28.8 + 35.0) = -1.4 \text{ dinas/cm}$$

y la película de C_6H_6 sobre H_2O ha hecho bajar $\gamma_{w/o}$ en 10.4 dinas/cm.

Por ello C_6H_6 deja de extenderse o si se extendió mucho por la velocidad inicial, se retrae y se forma una lente muy plana sobre la superficie del agua (que está a su vez cubierta por una monocapa de (C_6H_6)). La mutua saturación de los dos líquidos hace que S final sea menos favorable para la extensión que S .

La velocidad de extensión es de importancia para romper espuma.

4.5 MECANISMO DE LA ACCION ANTIESPUMANTE.

Ciertos agentes químicos son bien conocidos para hacer más que sólo reducir la estabilidad de la espuma, pueden inhibir totalmente la formación de la espuma. Estos inhibidores de espuma, siempre son materiales insolubles, usualmente son líquidos. No todos los materiales insolubles pueden actuar como inhibidores de espuma, hay requerimientos adicionales. La naturaleza de estos requerimientos pueden ser comprendidos si primero se comprende el mecanismo de la acción antiespumante.

El mecanismo fué inferido gradualmente de las observaciones y experimentos con sistemas espumantes.

La acción de un agente antiespumante surge de su habilidad para extenderse espontáneamente sobre la superficie del líquido

espumante. La ruptura de las películas de espuma por extensión del líquido antiespumante es una acción puramente mecánica.

Una sola gota del líquido extendido, una vez que ha llegado a la superficie de la película líquida actúa eficientemente como una bomba Venturí, expulsando al líquido debajo de este y al mismo tiempo el esparcimiento lleva al punto de ruptura. En la siguiente etapa de este proceso, la película original del líquido espumante es remplazada por una película del líquido extendido o del agente antiespumante. Pero el agente a diferencia del líquido espumante original, no es capaz de soportar un alargamiento de la película. Esta energía libre superficial se describe por el término $\sigma_{\Delta A}$ (ver ecuación 3). En consecuencia la extensión de la superficie, debido a la dilución de la gota lleva inmediatamente a la ruptura de la película. Otro camino diferente de describir el proceso es decir que se extiende la interface líquido-líquido, las diferentes tensiones operativas causan la extensión de la gota, pero cuando el líquido subyacente ha sido bombeado fuera de la película la única tensión restante que es operativa es la tensión superficial del líquido extendido, la cual conduce entonces a la ruptura de la película, como un medio de contracción del área superficial del líquido. Después de la ruptura de la película el agente regresa al líquido espumante, como una dispersión de pequeñas gotas, que pueden hacer su función de rompimiento de la película una vez más (25).

4.6 RELACIONES ENTRE LA TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL.

Obviamente, el proceso no puede ocurrir justo como se describe a menos que se obtengan ciertas relaciones entre las diferentes tensiones superficiales e interfaciales.

Consideremos las operaciones sucesivas que se requieren.

Primero la gota del agente insoluble tiene que ser admitida por la superficie; cuando el agente se aproxima al contorno de la superficie como un resultado de su movimiento al azar en el medio líquido espumante. Esto por sí mismo podría no ser suficiente; las gotas del agente podrían verdaderamente flotar en la superficie y

podrían continuar aun cubiertas por una fina película de líquido del medio.

Entonces la extensión ocurrirá sólo si la tensión superficial del agente γ_a fuera menor que la suma de la tensión superficial del medio γ_m y la tensión interfacial γ_{im} . Esta condición requiere que el agente tenga una tensión superficial relativamente baja, tan baja para ser mojado por medio espumante. Robinson y Woods (28) señalaron esta condición, la cual definieron por medio de una función llamada el " Coeficiente de Entrada" (E).

$$E = \gamma_m + \gamma_{im} - \gamma_a \quad (13)$$

El agente entrará a la superficie sólo si el valor de E fuera positivo.

Pero el coeficiente de entrada parece ser un neologismo innecesario cuando nosotros disponemos de un coeficiente bien conocido que sirva como criterio para mojado, nominalmente llamado coeficiente de extensión de Harkin's (S). El estado de la condición es más expresivo si decimos que la gota del agente entra a la superficie sólo si este no es mojado por el medio, esto es si el medio es incapaz de extenderse en el agente.

Sea S, el coeficiente de extensión del medio sobre el agente; entonces:

$$S_1 = \gamma_a - \gamma_m - \gamma_{im} \quad (14)$$

El agente no podría ser mojado por el medio si los valores de S, fueran negativos. Los dos requisitos de la condición necesaria son por supuesto, idénticos, puesto que $S_1 = -E$.

La superficie ha sido penetrada, la siguiente operación para el agente antiespumante, es para la gota del agente antiespumante, para extenderse espontáneamente a través de la superficie del medio. Si el medio es un líquido productor de espuma y ha formado una película líquida estable, la acción de extensión la destruirá.

Sea S₂, el coeficiente de extensión del agente en el medio, entonces :

$$S = \gamma_m - \gamma_s - \gamma_{im} \quad (15)$$

El agente podría extenderse espontaneamente si el valor de S_1 fuera positivo. La segunda condición es perfectamente compatible con la primera. Siendo S_1 negativo no previene que S_2 sea positivo. La única restricción tanto para S_1 y S_2 es que no pueden ser positivos a la vez.

El agente puede entrar a la superficie sin extenderse necesariamente en ella. Cuando esto ocurre la gota permanece solamente como un lente insoluble del líquido en la superficie del medio y su acción antiespumante es poco efectiva, esta conducta puede ser descrita por la ec. 6 y 7, debida a la tensión interfacial entre el agente y el medio.

Puede decirse que para que un antiespumante sea efectivo, debe reunir las siguientes características.

1.- El coeficiente de entrada debe ser positivo para que el antiespumante sea absorbido por la película líquida de la burbuja.

2.- El coeficiente de difusión, deberá ser también positivo para que el antiespumante se difunda como una película entre dos burbujas.

Las siguientes combinaciones de coeficientes son posibles:

1.- E es negativo; por la ecuación 13 si el coeficiente de entrada es negativo, el coeficiente de difusión también lo es. En tal caso, el antiespumante no puede entrar a la película y consecuentemente no tendrá oportunidad de actuar como tal.

2.- E es positivo, S negativo. En este caso las tensiones interfaciales son altas, pero el coeficiente de difusión es negativo y el antiespumante entra a la interfase pero no se difunde como una doble capa, manteniéndose como una lente o gota en equilibrio. En este caso la acción antiespumante es poco efectiva.

3.- E y S son positivos. Esta es la situación óptima ya que el antiespumante entra a la película y se difunde como una doble capa, produciendo la ruptura de la burbuja.

4.7 INHIBIDORES DE ESPUMA EN SISTEMAS ACUOSOS.

Los principios anteriores son aplicados en las formulaciones de antiespumantes para usos particulares.

Una solución acuosa o dispersión, que es el origen de una espuma indeseable, normalmente tiene materiales orgánicos que actúan como espumantes. Su presencia se hace evidente por la medida de la tensión superficial, la cual en tal caso puede ser menor que la del agua a la misma temperatura. Si la tensión superficial del líquido espumante es menor que la del agua pero mayor a 20 dinas/cm la selección del agente antiespumante se hará en función de estos parámetros, ejemplo, un polidimetilsiloxano es bien justificado.

Los primeros antiespumantes fueron los ésteres de glicerina en forma de manteca de cerdo, estas sustancias comunes combinan muchas de las cualidades deseadas: insolubilidad en agua, relativamente menor tensión superficial y relativamente menor tensión interfacial frente a soluciones acuosas. Sin embargo en muchos casos la tensión superficial de los sistemas espumantes es menor que la de los ésteres de glicerina y entonces ya no pueden actuar como antiespumantes, a menos por el mecanismo descrito anteriormente, cuando esto ocurre, se requiere de una cantidad mayor de antiespumante, lo que ocasiona serios problemas de contaminación.

Posteriormente se utilizaron los ésteres sintéticos de alcoholes polihídricos. Estas sustancias no sólo extienden el rango de elección de los materiales, también ofrecen variedad del balance de la porción lipofílica e hidrofílica de la molécula, la porción lipofílica confiere menor tensión superficial. La porción hidrofílica confiere menor tensión interfacial. Las sustancias completamente lipofílicas, ej. el aceite de parafina o el keroseno, además de ser insolubles en agua no pueden extenderse como una monocapa en la superficie del agua. Su tensión interfacial frente al agua es grande, lo cual significa que no pueden ser mojados por el agua. Por lo tanto entrará a la superficie del agua si (S_i es negativo), pero no se extenderá sobre ella (S_i es negativo). Si la sustancia tiene ahora un pequeño grado de hidrofiliicidad dado por la adición de alcoholes grasos o ácidos grasos, la tensión

interfacial es la primera propiedad de respuesta y esto hace que llegue a ser pequeña. Ahora encontramos que aún cuando S_1 es aún negativo, S_2 puede llegar a ser positivo. Si se adiciona más alcohol graso o ácido graso, la sustancia es poco más hidrofílica y la tensión interfacial es aún más pequeña, así que S_1 puede llegar a ser positivo.

Estos materiales no son mojados por el agua y consecuentemente son incapaces hasta de entrar a la superficie.

Evidentemente es deseable un balance óptimo entre las porciones lipofílicas e hidrofílicas. Pero el óptimo variará con la naturaleza del medio, dependiendo de las características del pre-espumante disuelto. El espumante no puede ser tan lipofílico que sea insoluble en agua, y el antiespumante no puede ser tan hidrofílico que sea soluble en agua. Podemos pensar en términos de una escala, llamada el balance hidrofílico-lipofílico (HLB), como fué sugerido por Griffin (29). En esta escala se asigna un cierto número a una sustancia ya sea que tenga carácter lipofílico o hidrofílico (en el capítulo V, se dan más detalles). En la escala de Atlas (25), esto puede ser un promedio de 12.0. En la misma escala un antiespumante debe tener un HLB menor de 12.0 (25).

Parece sin embargo que ciertamente se debe mantener una diferencia constante en la escala HLB entre el espumante y el antiespumante óptimo. Esto no ha sido investigado experimentalmente, sin embargo si esto fuera verificado podría ser una base para seleccionar el antiespumante una vez que el HLB del espumante fuera acertado.

Uno de los frutos de este suceso podría ser disminuir el empirismo que caracteriza la investigación de un antiespumante óptimo.

4.8 EMULSIONES ANTIESPUMANTES

Un práctico descubrimiento de la tecnología de emulsiones es la invención de una mezcla de agentes emulsificantes que frecuentemente son más efectivos para estabilizar emulsiones que cualquier otro ingrediente. Como resultado de este conocimiento en

la práctica se formula en un HLB deseado para la mezcla de ingredientes. El balance hidrófilo-lipófilo pertenece a toda la composición. La conducta del agente antiespumante es determinada por los valores de la tensión superficial e interfacial y el concepto del HLB es una prueba para explicar su conducta.

Por ejemplo, el aceite parafínico no puede ser un agente antiespumante en un sistema acuoso, debido a que la tensión superficial es de 30 dinas/cm y es suficientemente alta para que el medio no moje a la gota, así que este entraría a la superficie, pero una vez ahí dejará de extenderse. Para hacerlo efectivo, la tensión interfacial debe ser reducida. Una forma de hacerlo podría ser adicionando un agente de superficie activa, pero esto tiene un margen limitado, porque una pequeña cantidad puede ser suficiente para reducir la tensión superficial, de tal modo que pudiera entrar a la superficie. Un gran número de sustancias son adecuadas para este propósito, por ejemplo : alquil bencenos, grasas naturales, ácidos grasos y jabones metálicos. Sustitutos polares tal como grupos carboxilato hace a los agentes antiespumantes altamente eficientes, también se llegan a utilizar polímeros de silicón solubles, como un segundo ingrediente.

4.9 TEORIA DEL ROMPIMIENTO DE UNA ESPUMA.

Hay cuatro explicaciones principales, para la estabilización de la espuma (1) elasticidad de superficie, (efecto Marangoni) (2) retardación del drenado por efecto de la viscosidad, (capas gelatinosas superficiales) (3) reducción de la difusión de gas entre las burbujas y (4) otros efectos de estabilización de películas delgadas en la interconexión de las superficies opuestas a las películas. La estabilidad de una película de espuma puede ser explicada en términos de la elasticidad de Gibbs (E), la cual resulta de la reducción de la concentración superficial en equilibrio de las moléculas de surfactante adsorbidas cuando la película se extiende (19). Esto produce un aumento en la tensión superficial de equilibrio que actúa como una fuerza restablecedora. La elasticidad de Gibbs está dada por la ecuación:

$$E = \frac{2Ad\gamma}{dA} \quad (16)$$

en donde:

γ : es la tensión superficial y

A: es el área superficial de la película.

Entonces se origina una fuerza restablecedora similar a la resultante de la expansión, debida a la disminución transitoria de la concentración superficial (aumento en la tensión superficial), causada por la velocidad de adsorción del surfactante en la superficie.

Tal efecto del desequilibrio en la tensión superficial, se puede describir mejor en términos del módulo dilatacional, gracias al desarrollo de la teoría y a la medición del comportamiento de la superficie dilatacional.

El complejo módulo dilatacional E de una superficie simple se define en el mismo modo que la elasticidad de Gibbs. El módulo dilatacional está dado por la ecuación:

$$E = \frac{Ad\gamma}{dA} \quad (17)$$

En experimentos dilatacionales, donde la superficie es periódicamente expandida y contraída, E es una función de la frecuencia angular (ω) de la dilatación, en la ecuación (19), E_d es la elasticidad dilatacional y N_d es la viscosidad dilatacional.

$$E(i\omega) = E \cos \theta + i(E) \sin \theta \quad (18)$$

$$= E_d(\omega) + \omega N_d(\omega) \quad (19)$$

Se ha demostrado que una espuma estable posee una alta viscosidad superficial dilatacional y una alta elasticidad dilatacional (31).

En principio el funcionamiento de los antiespumantes se basa en la reducción de estas propiedades. Los antiespumantes de silicón

reducen la elasticidad dilatacional superficial y la viscosidad dilatacional superficial de aceites crudos como se ilustra en la Tabla 4.2. En esta Tabla el PDMS es un fluido de polidimetilsiloxano de Dow Corning Ltd, el SK-3556 es un aceite de silicón de Th. Goldsmidt Ltd. y el FC 740 es un surfactante pre-espumante de fluorocarbono (2).

TABLA 4.2 ELASTICIDAD DILATAACIONAL Y VISCOSIDAD DILATAACIONAL DE ACEITES CRUDOS A 1 mHz.

ACEITE CRUDO	ADITIVO	VISCOSIDAD	Ed mN/m=dinas/cm	Nd mNs/m
Sur de México	Ninguno		1.34	153
	PDMS	12 500	0.69	90
	PDMS	60 000	0.51	33
	SK-3556		0.99	87
Medio Oriente	Ninguno		1.63	105
	PDMS	60 000	1.19	53
	FC-740		4.36	377

La alta viscosidad superficial de corte retarda la formación de películas delgadas y las deformaciones que produce la tensión superficial. Las fases líquidas cristalinas en películas de espuma aumentan la estabilidad. El antiespumante puede diluir o destruir las fases estabilizadas o simplemente puede contribuir a disminuir la viscosidad superficial de corte que dá el surfactante estabilizador de la espuma. La muy baja viscosidad de corte del polidimetilsiloxano muchas veces es citado como un factor que contribuye a la eficiencia de la composición antiespumante.

Todos estos mecanismos, excepto la alta viscosidad de volumen, requieren un estabilizador en las capas superficiales de la película de espuma. Por lo tanto, mucha de la teoría antiespumante está basada en la substitución o modificación de estos estabilizadores de superficie activa. Muchos aceites antiespumantes tienen una tensión superficial en el rango de 20 a 30 dinas/cm, muchas soluciones de surfactantes orgánicos y otros espumantes en

medio acuoso tienen una tensión superficial entre 30 y 50 dinas/cm. Esto se ilustra en la Tabla 4.3.

TABLA 4.3 TENSION SUPERFICIAL DE SURFACTANTES Y ANTIESPUMANTES

MATERIAL	TENSION SUPERFICIAL ^a mN/m	TEMPERATURA(°C)
Lauril sulfato de sodio C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ ⁻ Na ⁺	39.5	25
12-Butoxidodecil sulfato de sodio C ₄ H ₉ OC ₁₂ H ₂₄ SO ₄ ⁻ Na ⁺	44.0	25
Bromuro de lauril piridinio C ₁₂ H ₂₅ C ₅ H ₅ N ⁺ Br ⁻	41.2	30
C ₁₂ H ₂₅ (OC ₄ H ₉) _n OH	36.3	25
SURFACTANTES/ANTIESPUMANTES		
Surfynol 104 ^b	31.4	25
Pluronic L62 ^c	42.8	25
ANTIESPUMANTES		
Poli(oxipropileno)	31.2	20
Polidimetilsiloxano	20.2	20
Keroseno	27.5	29
Aceite mineral	28.8	20
Fosfato de tributilo	25.1	20

^a Los valores de los surfactantes son en la CMC

^b El Surfynol 104 es un glicol acetilénico 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol fabricado por Air Products and Chemical Inc..

^c El Pluronic L62 es un copolímero de:
polioxi-etileno-polioxi-propileno-polioxi-etileno, fabricado por BASF AG.

Debido a la baja tensión superficial y a la insolubilidad del antiespumante en el medio espumante se infieren dos mecanismos.

1) El agente antiespumante se dispersa en finas gotas, entra a la película líquida entre las burbujas y se extiende como una doble película. La tensión creada por ésta extensión conduce a la ruptura de la película original.

2) Una gota del agente entra a la película líquida entre las burbujas pero en vez de extenderse se produce una monocapa mezclada en la superficie. Esta monocapa es de menor coherencia que la monocapa original lo que causa la desestabilización de la película.

El proceso de extensión es gobernado por el coeficiente de extensión S.

Se ha aplicado la teoría de longitud de onda al proceso de extensión de un antiespumante, esto está dado por la ec. (20)

donde (P) es la profundidad de penetración de una gota extendida de radio inicial (R), viscosidad (u) y densidad (d).

$$P = R (4u^2 / 3dD\Delta\sigma)^{1/3} \quad (20)$$

en donde:

(D) es la densidad final de la capa y $\Delta\sigma$ es el cambio en la tensión superficial durante el paso de la onda

La teoría discutida hasta aquí solamente se ha considerado para agentes líquidos insolubles, tales como fluidos de silicón, que son usados en la destrucción de espuma de aceites crudos.

Sin embargo se ha demostrado en la experiencia práctica que también las dispersiones de sólidos hidrofóbicos pueden aumentar grandemente la eficiencia en ciertos casos, especialmente en sistemas espumantes acuosos. Materiales como la sílica hidrofóbica o amins de alto punto de fusión tales como la diesteramida etilendiamina son eficientes.

Se ha demostrado que existe una fuerte correlación entre la acción antiespumante y el ángulo contacto de la sílica tratada con silicón (32). Las publicaciones recientes del mecanismo de la acción antiespumante están concentradas en el papel de los sólidos hidrofóbicos dispersos.

Sin embargo muchas de estas publicaciones son contradictorias y se ha introducido la idea de que la sílica hidrofóbica no se moja por la película de espuma, lo que origina el colapso de la misma por el choque mecánico.

El no mojado de la sílica ayuda a adelgazar la película y promueve la inestabilidad y es especialmente efectivo cuando el tamaño es tal que las películas ocupan toda la superficie de la película.

En esta situación, si el ángulo de contacto es lo suficientemente grande, se desarrolla una presión capilar y el líquido es expulsado de la película. Este flujo resulta de la migración de la interface aire-líquido-sólido hacia cada una de las fases y entonces ocurre la ruptura de la película como una contracción de la película.

Entonces se puede proponer que el mecanismo antiespumante puede ser interpretado por el no mojado por la película de espuma, en vez del mecanismo de extensión.

Estudios fotomicrográficos son consistentes con estas ideas de no mojado. Otros trabajos sugieren argumentos similares pero consideran la solvatación de la sílica por la adsorción del surfactante estabilizador de la espuma, para ser una parte importante del mecanismo. No todas las teorías coinciden y continúan los debates de que si el fluido, el sólido o una combinación sinérgica, es lo que da el verdadero efecto antiespumante.

La mutua saturación del espumante y del antiespumante, combinado con la coalecencia de la emulsión antiespumante contribuye a la progresiva disminución de la eficiencia.

CAPITULO V

EL BALANCE HLB

5.1 EMULSIONES

El término emulsión se refiere a cualquier dispersión de un líquido en otro. Por supuesto, los líquidos deben ser inmiscibles. El agua es uno de los componentes más comunes y el otro usualmente es un aceite o algún otro líquido lipofílico.

El método más simple de hacer una emulsión sería agitar a dos líquidos inmiscibles. Al agitar un aceite con el agua, el aceite puede ser ciertamente dispersado en gotas, pero la emulsión no es estable; las gotas fluyen rápidamente a juntarse otra vez y los líquidos se separan en dos capas. Se ha encontrado que la facilidad con la cual dos líquidos inmiscibles se pueden emulsificar aumenta a medida que las diferencias entre las tensiones superficiales y densidades disminuye (33).

Con el fin de preparar emulsiones estables se debe introducir un tercer componente, un agente emulsificante dentro del sistema. El

agente emulsificante en el primer caso puede reducir la tensión de la interfase, aunque este no es el único fin de usarlo. La reducción de la tensión en la interfase facilita la formación de gotas, pero no necesariamente aumenta su estabilidad. La característica esencial de la estructura de estos emulsificadores es la combinación de un radical grande con un grupo polar en la misma molécula. La parte lipofílica de la molécula tiene afinidad por el aceite, mientras que la cabeza por la fase acuosa. Las colas de la molécula emulsificante estarán sumergidas en la gota aceitosa, pero las cabezas polares estarán dentro del agua.

Se pueden preparar emulsiones muy estables usando una combinación de dos o más agentes emulsificantes.

La estabilidad de las emulsiones depende principalmente de los dos siguientes factores: (1) espesor y compactibilidad de la película protectora (capa de la interfase) y (2) carga eléctrica de las gotas o de la película. Además, la estabilidad depende de la viscosidad del medio de dispersión y de la diferencia entre los dos líquidos.

Se pueden distinguir dos tipos de emulsiones. El tipo aceite en agua (Ac/Ag) y el tipo agua en aceite (Ag/Ac).

Los dos líquidos, es decir, el aceite y el agua, pueden dar emulsiones de cualquier tipo dependiendo del agente emulsificante.

5.2 EL SISTEMA HLB (SEGUN ICI Inc.)

El sistema HLB permite asignar un número al ingrediente o combinación de ingredientes que se requiere emulsificar y entonces seleccionar un emulsificante o mezcla de emulsificantes que tengan el mismo. Este es el principio en el cual se basa el sistema (34).

Antes de usar el sistema HLB se debe establecer algún sistema de evaluación para la emulsificación "satisfactoria". Se requiere de una emulsión aceite en agua (Ac-Ag) o de agua en aceite (Ag-Ac) ¿Qué estabilidad de la emulsión se desea durante el almacenamiento? ¿Cuáles son las limitaciones de costo? ¿Debe ser el emulsificante estable hacia álcalis, sales o electrolitos?. La respuesta a estas preguntas llevarán a descartar inmediatamente ciertos tipos o

grupos de emulsificantes.

5.3 SIGNIFICADO DEL NUMERO HLB DE LOS EMULSIFICANTES.

En el sistema HLB, a cada emulsificante se le ha asignado un valor numérico, al cual se llama su HLB.

El HLB de un emulsificante es una expresión de su balance hidrófilo-lipófilo, v.g. el balance del tamaño y fuerza de los grupos hidrófilos (afinidad hacia el agua o polares) y los lipófilos (afinidad hacia el aceite o no polares) del emulsificante.

Todos los emulsificantes consisten de una molécula que combina ambos grupos hidrófilos y lipófilos (34).

A un emulsificante que tiene carácter lipófilo, se le asigna un número HLB bajo (menos de 9) y uno que es hidrófilo es asignado un número HLB alto (mayor de 11.0). Aquellos con valores entre 9-11 son intermedios.

Cuando dos o más emulsificantes se mezclan, el HLB resultante de la mezcla es fácilmente calculado. Por ejemplo, suponiendo que se quiere determinar el valor HLB de una mezcla compuesta de 70% ésteres de ácidos grasos de sorbitan polioxietilénico (tri-oleato) de HLB=15 (comercialmente se conoce como TWEN 80) y 30% de esterres de ácidos grasos de sorbitan de HLB=4.3 (SPAN 80). El cálculo será:

$$\text{Twen 80} \quad 70\% \times 15.0 = 10.5$$

$$\text{Span 80} \quad 30\% \times 4.3 = 1.3$$

$$\text{HLB de la mezcla} \quad = 11.8$$

El HLB de un emulsificante o mezcla de emulsificantes, es una indicación de lo que hará el sistema emulsificante, es decir si se formará una emulsión aceite en agua (Ac/Ag) o de agua en aceite (Ag/Ac). El HLB de una clase de emulsificante o mezcla es también una indicación de la eficiencia de otros emulsificantes químicamente relacionados, o de pares de emulsificantes mezclados. El HLB no es una indicación de la relativa eficiencia de una clase

sobre otra.

Esta eficiencia de clase parece estar más relacionada con la estructura química (esto es si el emulsificante es un jabón, un ester parcial, ester completo, o si el grupo lipófilo está saturado etc.), y la relación de su estructura química con la del material a ser emulsificado.

5.4 HLB RELACIONADO CON LA SOLUBILIDAD.

El HLB de un emulsificante está relacionado con su solubilidad. Así, un emulsificante que tiene un HLB bajo tendrá a ser oleo-soluble y uno que tiene un HLB alto tendrá a ser acuo-soluble, aunque dos emulsificantes pueden tener el mismo HLB y sin embargo mostrar diferentes características de solubilidad. Un emulsificante acuo-soluble se usa cuando se requiere que el producto final muestre características acuosas y sea rápidamente diluible en agua. Por el contrario los emulsificantes oleo-solubles se usan cuando se requiere una emulsión no acuosa.

Los emulsificantes pueden ser clasificados por su HLB. En la Tabla 4.1 se muestra una clasificación.

Estas correlaciones están basadas en la experiencia de ICI Americas Inc. (34).

TABLA 5.1 CLASIFICACION DE EMULSIFICANTES SEGUN ICI

HLB	EMULSIFICANTE
4-6	Emulsificantes Ag/Ac
7-9	Agentes penetrantes
8-18	Emulsificantes Ac/Ag
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizantes

5.5 HLB REQUERIDO.

5.5.1 HLB REQUERIDO PARA UN FLUIDO ANTIESPUMANTE DE POLIDIMETILSILOXANO.

Se ha encontrado que todos los aceites, ceras y otros materiales similares que son incorporados a emulsiones tienen un HLB requerido, individual.

En la Tabla 5.2 se muestra que el HLB requerido para una emulsión fluida de silicón Ac/Ag es de 11. Esto significa que un emulsificante o mezcla de emulsificantes, que tengan un HLB de 11 producirán una emulsión fluida de silicón más estable que emulsificantes de otro valor de HLB, si se tiene la familia química adecuada.

Si se requiere una emulsión de diferente concentración o viscosidad o hecha por algún método diferente, su HLB requerido será diferente, como es el caso de los antiespumantes de silicón, donde la viscosidad de la emulsión normalmente es alta y el método de preparación puede ser diferente.

De acuerdo con la recomendación de ICI en su hoja técnica "Los antiespumantes de silicona" (35), se recomienda que el HLB de los antiespumantes pueda estar en el intervalo de 9.0 a 11.0

Sin embargo dentro de este intervalo existe un valor óptimo del valor de HLB, en el cual el antiespumante muestra la mayor eficiencia antiespumante y actividad desespumante. En el Capítulo (X) se analiza la relación HLB-eficiencia antiespumante, donde se determina en qué valor de HLB se obtuvieron los mejores resultados.

El método del sistema HLB no es usualmente práctico para emulsiones tipo crema, como son las emulsiones antiespumantes de silicón, en este tipo de emulsiones el emulsificante de tipo lipofílico (HLB bajo), tiene una acción espesante, así el HLB de la mezcla de emulsificantes será sustancialmente más bajo que el valor de HLB necesitado sólo para la emulsificación o solubilización.

TABLA 5.2. HLB REQUERIDO PARA EMULSIONES Ac/Ag DE INGREDIENTES COMUNES.

INGREDIENTE	HLB
Aceite de sem. de algodón	6
Acetofenona	14
Acido Laurico	16
Acido Oleico	17
Benceno	15
Carbono, Tetracloruro de	16
Castor, Aceite de	14
Keroseno	14
Metil Fenil Silicona	11
Polidimetilsiloxano	11
Mineral, Aceite Aro.	12
Mineral Aceite Paraf.	10
Tolueno	15

La recomendación de que el HLB se encuentre en el intervalo de 9.0 a 11.0 pudiera ser que no existe un estandar para la fabricación de los antiespumantes de silicón (esto se refiere al método I de hidrofobización de la sílica hidrofílica, presentado en el Capítulo I); cada fabricante de antiespumantes puede formular de acuerdo a su experiencia, lo que origina que el HLB requerido sea diferente.

5.5.2 DETERMINACION DEL HLB REQUERIDO PARA EL PDMS

Este método consiste en producir una serie de emulsiones-en ensayo con el polidimetilsiloxano, usando combinaciones de emulsificantes de valor de HLB conocido. El valor que resulte de HLB del sistema de emulsificantes que trabaja mejor bajo las condiciones de ensayo es el "HLB requerido" para el PDMS. En otras palabras la formulación que presente la mejor eficiencia antiespumante será la que tenga el valor de HLB requerido o el óptimo.

5.6 SELECCION DE EMULSIFICANTES

La vasta experiencia de los fabricantes de emulsificantes (34), indica que se pueden utilizar varias familias químicas para emulsificar al PDMS de una manera satisfactoria. En la Tabla 5.3 se muestran algunos grupos de emulsificantes que se utilizan en las formulaciones antiespumantes.

TABLA 5.3 EMULSIFICANTES RECOMENDADOS PARA EL PDMS

GRUPO QUIMICO		NOMBRE COMERCIAL
Esteres de ácidos grasos de sorbitan polioxietilénicos	Estearato	Span 60
	Oleato	Twen 65
Alcoholes polioxietilénicos	Cetil	Brij 52/56
	Estearil	Brij 72/78
	Oleil	Brij 92/98

Para obtener emulsiones estables se recomienda (34) utilizar los emulsificantes en parejas y de la misma familia química; otra condición importante es que uno sea hidrofílico y otro lipofílico.

Por lo tanto para elaborar las formulaciones antiespumantes se seleccionaron dos emulsificantes, que son :

- 1) Alcohol cetílico polioxietilénico con 2 moles de óxido de etileno (HLB = 4.9) y
- 2) Alcohol cetílico polioxietilénico con 20 moles de óxido de etileno (HLB =15.3).

5.7 IMPORTANCIA DE MEZCLAR EMULSIFICANTES Y SELECCIONAR EL TIPO QUIMICO IDEAL.

Mezclando dos emulsificantes, se puede obtener el HLB exacto que se necesita, en lugar de tratar de hacerlo con un solo emulsificante que tenga el valor de HLB cercano pero no exactamente el que se necesita.

5.7.1 IMPORTANCIA DEL TIPO QUIMICO.

Cuando se conoce el HLB requerido, se necesita hacer ensayos con todos los grupos químicos afines al material a emulsificar, para determinar con qué grupo químico se obtiene el mejor resultado. Sin embargo existen otros factores que se deben considerar para seleccionar el grupo químico.

Cuando se formula a igual concentración de PDMS, e igual concentración de emulsificantes y sólo varía el grupo químico, se podrían obtener diferentes actividades antiespumantes (34).

En la Figura 5.1 se da un ejemplo de la atracción química del emulsificante y del aceite a emulsificar.

El tipo químico de una mezcla de emulsificantes es tan importante como su HLB. Por ejemplo a la izquierda de la Figura 5.1 vemos un emulsificante de tipo ester, (oleato de sorbitan polioxietilénico), mezclado con su cola oleato lipofílico no saturado en el aceite; una cadena no saturada como esta parece que atrae aceites que tienen enlaces no saturados. A la derecha hay una cadena saturada (estearato), que atrae aceites de cadena saturada, que también pueden ser un laureato o palmitato.

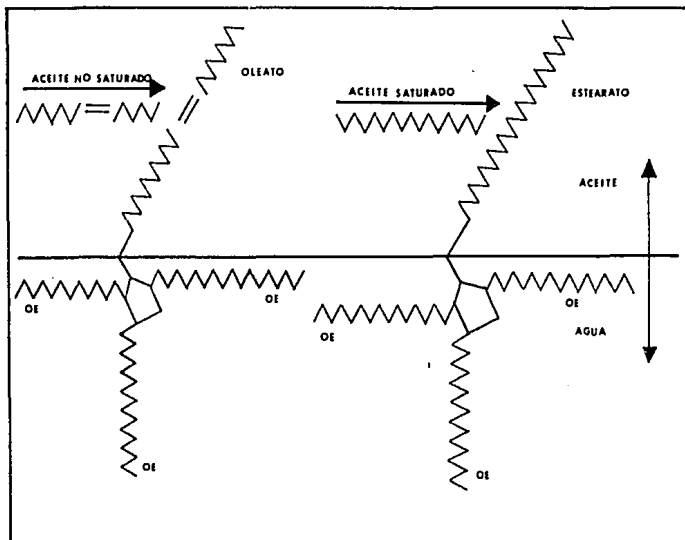
5.8 CALCULO DE LA PROPORCION DE EMULSIFICANTES PARA ALCANZAR CUALQUIER HLB

Para calcular cuánto se debe mezclar de cualquier emulsificante (A) con cualquier otro emulsificante (B) para obtener un HLB (x), se utiliza la siguiente fórmula:

$$\% (A) = \frac{100 (x - HLB(B))}{HLB(A) - HLB(B)} \quad (21)$$

$$\% (B) = 100\% - \% (A) \quad (22)$$

FIGURA 5.1 ATRACCION QUIMICA DEL EMULSIFICANTE Y DEL ACEITE
A EMULSIFICAR



5.9 ¿COMO DETERMINAR EL HLB DE UN EMULSIFICANTE?

¿Qué es el número HLB y cómo se determina?

Para la mayoría de los emulsificantes no iónicos es solamente una indicación del porcentaje del peso de la porción hidrófila de la molécula del emulsificante no iónico. Así un emulsificante no iónico que fuera 100% hidrófilo se esperaría que tuviera un valor de HLB de 100, desde luego un emulsificante 100% hidrófilo no existe, pero se le asignaría un valor de 20, ya se ha adoptado el factor 1/5 por conveniencia de manejar números menores. Por ejemplo un emulsificante que tiene un valor de HLB de 5.2 indica que un 20.8% es hidrófilo.

Los valores HLB de muchos polioles, esteres de ácidos grasos pueden ser calculados con la fórmula:

$$HLB = 20 (1 - S/A) \quad (23)$$

en donde :

S= Número de saponificación del ester

A= Número de ácido del ácido recuperado

En el caso de productos en los que la porción hidrófila consiste de óxido de etileno solo:

$$HLB = E/S \quad (24)$$

en donde:

E= peso por ciento del contenido de óxido de etileno

Existen métodos experimentales para determinar el HLB de emulsificantes conteniendo óxido de propileno, óxido de butileno, nitrógeno y azufre (34).

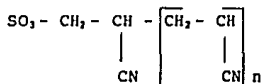
CAPITULO VI

TEÑIDO DE FIBRAS ACRILICAS

6.1 ESTRUCTURA.

Las fibras acrílicas se tiñen con colorantes dispersos y básicos, debido a que la fibra sólo contiene grupos ácidos, que pueden ser grupos ácidos fuertes y de los cuales uno de ellos es el grupo sulfónico (-SO₃H) y grupos ácidos débiles, debidos a los comonómeros y de ellos uno es el carboxilo (-COOH).

La estructura química de la fibra acrílica para la tintura es la siguiente:



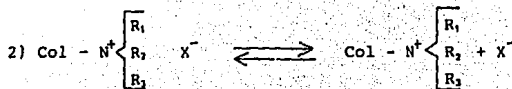
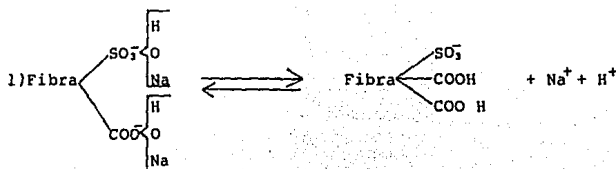
El polímero de acrilonitrilo tiene grupos terminales sulfonato que le confieren carácter ácido (36).

La fibra de acrilonitrilo pura no es posible teñirla debido a

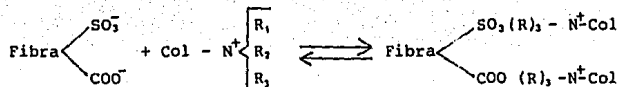
su estructura mesomórfica muy compacta.

6.2 MACANISMO DE TINTURA.

La tintura de las fibras acrílicas por medio de los colorantes catiónicos puede describirse por tres reacciones; las dos primeras de equilibrio y la última de cinética de la tintura.



3) Cinética de tintura.



Las etapas que tienen lugar en el proceso de tintura y que constituyen el mecanismo de la última reacción de la cinética de tintura son las siguientes :

- Absorción del colorante en la superficie de la fibra.
- Difusión del colorante hacia el interior de la fibra.
- Fijación del colorante en los grupos reactivos de la fibra.

Las tres etapas se producen en forma superpuesta, por lo cual es imposible establecer cuándo comienza la absorción, difusión y fijación del colorante.

6.3 CONTROL DE TINTURA.

El control de la tintura se puede hacer con los siguientes métodos:

1) Control de la tintura por medio de retardadores (pueden ser catiónicos o aniónicos)

2) Control de la temperatura

2.1) Método de la temperatura constante

2.2) Método de la temperatura crítica

El más usado es el método 2 (29).

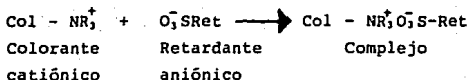
6.3.1 CONTROL DE LA TINTURA POR MEDIO DE RETARDADORES CATIONICOS.

Este método se basa en el principio de que una tintura tiene mayor probabilidad de quedar igualada en cuanto más cerca se efectúe de la igualación.

Cuando la intensidad de color está lejos de la saturación se añade un retardador catiónico, que se puede considerar como un colorante catiónico. $R \sim N^+ R; X^-$, que compite con el colorante en su absorción por la fibra retrasando con ello la cinética de este último. Los retardadores catiónicos son de varios tipos y su actuación depende de su constitución química. La cantidad de retardador es en función de la fibra, según sea rápida o lenta, la concentración del colorante, la temperatura inicial de tintura, el gradiente temperatura tiempo, el pH y la concentración del electrolito.

6.3.2 CONTROL CON RETARDADORES ANIONICOS. METODO ITW.

El principio de los retardadores aniónicos consiste en retener al colorante reduciendo la velocidad de tintura. Se forma un complejo con el colorante, disminuyendo su ionización por lo que impide su absorción por la fibra.



El complejo formado es de gran magnitud molecular y tiende a precipitarse, por lo que es necesario añadir a la solución un dispersante. Con el aumento de la temperatura durante la tintura, el complejo se disocia liberando el colorante, el cual se fija en forma controlada.

El método ITW es un método de teñido patentado por CIBA-GEIGY.

Para teñir mediante el método ITW, el baño de tintura se prepara con los siguientes productos, (calculados sobre el peso del material a teñir.

Acido acético al 80%	1.0%
Naftalén sulfonato sódico (retardador)	2.0%
Condensado de óxido de etileno de alquil arilo (dispersante)	2.0%

6.4 PROCESO DE TEÑIDO.

Existen varios procesos industriales para el teñido de fibras acrílicas, algunos de ellos son:

- 1) Teñido en Autoclaves
- 2) Teñido en equipos de alta velocidad

En este estudio nos concretamos al proceso (1)

6.4.1 AUTOCLAVE CON COJIN DE AIRE EN EL RECIPIENTE.

El hilo se arrolla en un soporte agujerado, a través de cuyos orificios penetra el baño de tintura.

El recipiente Gz contiene la mayor parte de la solución de teñido, el cojin de aire L genera la presión estática necesaria. El recipiente adicional para colorante colocado a un lado con válvulas de cierre y tubos de salida de aire permite la adición de

colorantes y productos químicos, incluyendo el antiespumante. La bomba centrífuga principal Ph crea una corriente unilateral de baño y la válvula V de cuatro pasos se encarga de una distribución en ambos sentidos.

Cuando el líquido se calienta se expande, esto provoca un aumento importante en la presión, lo que se evita haciendo circular la solución de teñido hacia el recipiente de rebosamiento (U).

El recipiente de reserva que está unido a la succión de la bomba permite la preparación del siguiente baño. El diagrama de proceso se muestra en la Figura 6.1.

Como se mencionó anteriormente, para obtener un teñido eficiente es necesario hacer circular la solución de teñido en ambos sentidos; en la primera etapa el líquido es bombeado del exterior del tanque hacia el interior, de tal forma que se presiona el líquido dentro del autoclave y se obliga a que la solución de teñido penetre en las fibras que están en los soportes agujerados.

En la segunda etapa, se invierte la dirección del flujo, mediante la válvula de cuatro pasos, el líquido es bombeado de los soportes hacia las paredes del autoclave, pasando este por las fibras.

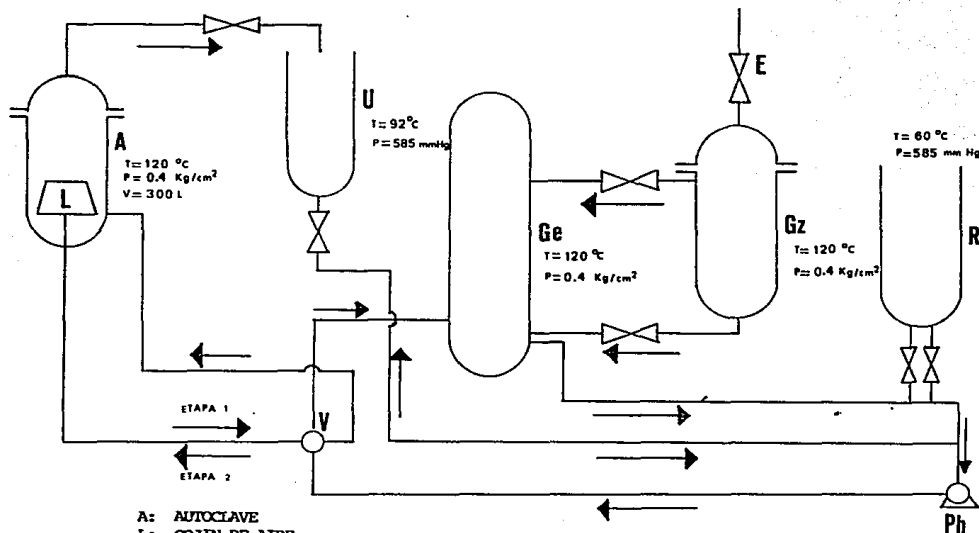
Este cambio de dirección de flujo, crea turbulencia en el interior del autoclave .

6.4 GENERACION DE ESPUMA EN EL PROCESO DE TEÑIDO DE FIBRAS ACRILICAS Y CONTROL DE LA ESPUMA UTILIZANDO AGENTES ANTIESPUMANTES QUE CONTIENEN UN POLIDIMETILSILOXANO.

Después de analizar algunos aspectos generales de la tintura de las fibras y del proceso de teñido de las mismas, y de justificar la adición del retardante y del dispersante en la solución de teñido, ahora el análisis se enfoca en el efecto que tendrán estos compuestos en la tensión superficial.

El retardante y el dispersante actúan como sustancias de superficie activa, originando una disminución en la tensión superficial del agua (esto se pudo verificar midiendo la tensión superficial de la solución de teñido). Debido a la intensa

PROCESO DE TEÑIDO DE FIBRAS ACRILICAS



- A: AUTOCLAVE
- L: COJIN DE AIRE
- U: RECIPIENTE DE REBOSAMIENTO
- E: VALVULA DE ALIVIO
- Gz: RECIPIENTE PARA PRODUCTOS QUIMICOS
- R: RECIPIENTE DE RESERVA
- Ph: BOMBA CENTRIFUGA
- V: VALVULA DE 4 PASOS

turbulencia que ocurre en el autoclave se genera una cantidad importante de espuma.

Para el control de esta espuma se pueden emplear agentes antiespumantes. Actualmente se emplean como antiespumantes en este proceso alcoholes y derivados del ácido fosfórico (como el fosfato de tributilo) y progresivamente se están introduciendo los antiespumantes de polidimetilsiloxano.

La eficiencia y actividad antiespumante del polidimetilsiloxano es mayor que la de los alcoholes y la de los derivados del ácido fosfórico (2). Los antiespumantes de silicón se emplean de 1 a 200 ppm, mientras que los otros muchas veces se emplean en concentraciones superiores a las 1000 ppm.

CAPITULO VII

DISEÑO EXPERIMENTAL

7.1 EL DISEÑO FACTORIAL

Los diseños factoriales requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor o variable y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, pueden indicar tendencias y así determinar una dirección prometedora para futuros experimentos.

Para elaborar la matriz de experimentos, se debe calcular la unidad experimental para cada factor, esto se hace restando el nivel alto o bajo del valor central y se divide entre dos (37).

Existen varias notaciones para la matriz de diseño de un factorial a dos niveles. Una utiliza una letra minúscula para identificar el nivel alto y bajo de cada factor. Otra utiliza 0 y 1, y la más usada es utilizar el signo (+) para el nivel alto y (-) para el nivel bajo.

Para realizar el diseño factorial, se seleccionaron dos

niveles para cada variable y luego se hicieron experimentos con todas las combinaciones posibles.

7.2 DISEÑO FACTORIAL 2³

En este diseño factorial se analiza la tendencia de tres variables que pueden afectar la eficiencia antiespumante y la actividad desespumante.

Para fijar los niveles se parte de una formulación base, tomada de la hoja técnica "Los antiespumantes de silicona" (26), esta formulación es como sigue:

COMPONENTE	PORCENTAJE
Polidimetilsiloxano _____	10%
Alcohol cetílico con 2 moles de óxido de etileno _____	3%
Alcohol cetílico con 20 moles de óxido de etileno _____	2%
Agua _____	85%

Otra variable que afecta fuertemente la eficiencia antiespumante y la actividad desespumante es el HLB resultante de la mezcla de emulsificantes.

En el diseño factorial 2³, la variable HLB no se incluye en la matriz de experimentos, debido a que es una función del porcentaje de los emulsificantes. Sin embargo por medio del diseño factorial también podemos conocer la tendencia del HLB.

Entonces para el diseño factorial 2³ consideramos tres factores.

FACTOR A: Concentración de polidimetilsiloxano

FACTOR B: Concentración de alcohol cetílico con 2 moles de o.e

FACTOR C: Concentración de alcohol cetílico con 20 moles de o.e.

En la Tabla 7.1 se muestra la formulación base y los niveles alto(+) y bajo(-).

En la Tabla 7.2 se muestran los niveles resultantes que se

utilizan en el diseño experimental, al nivel alto (+) se le resta la unidad experimental y al nivel bajo (-) se le suma.

TABLA 7.1 NIVELES DE LOS FACTORES

FACTOR O VARIABLE	NIVEL ALTO (+)	FORMULA BASE	NIVEL BAJO (-)
A	12	10	8
B	4	3	2
C	3	2	1

Cálculo de la unidad experimental

$$\text{Unidad experimental A} = (12-10)/2 = 1.0$$

$$\text{Unidad experimental B} = (4-3)/2 = 0.5$$

$$\text{Unidad experimental C} = (3-2)/2 = 0.5$$

TABLA 7.2 NIVELES DE LAS VARIABLES

FACTOR	NIVEL (+)	NIVEL (-)
A	11.0	9.0
B	3.5	2.5
C	2.5	1.5

El diseño factorial $2^3 = 8$ experimentos, indica que hay 8 combinaciones posibles entre las variables, las combinaciones se muestran en la Tabla 7.3. En la Tabla 7.4 se muestran las unidades originales, que corresponden a los porcentajes de cada factor, para la formulación correspondiente.

Por ejemplo:

En el experimento 1, la suma de los factores A, B y C es 13%, entonces $100-13 = 77\%$, corresponde a la cantidad de agua, obteniendo finalmente la siguiente formulación:

Conc. de Polidimetilsiloxano _____	9.0%
Conc. de Alcohol cetílico con 2 moles _____	2.5%
Conc. de Alcohol cetílico con 20 moles _____	1.5%
Agua _____	77.0%

TABLA 7.3 COMBINACIONES ENTRE LAS VARIABLES

EXPERIMENTO	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

TABLA 7.4 MATRIZ DE DISEÑO, UNIDADES ORIGINALES

EXPERIMENTO	A	B	C
1	9	2.5	1.5
2	11	2.5	1.5
3	9	3.5	1.5
4	11	3.5	1.5
5	9	2.5	2.5
6	11	2.5	2.5
7	9	3.5	2.5
8	11	3.5	2.5

En la Tabla 7.5 se muestran los porcentajes finales para cada experimento.

TABLA 7.5 POCENTAJE FINAL DE LAS FORMULACIONES

EXPERIMENTO	A	B	C	AGUA	TOTAL
1	9	2.5	1.5	87	100
2	11	2.5	1.5	85	100
3	9	3.5	1.5	86	100
4	11	3.5	1.5	84	100
5	9	2.5	2.5	86	100
6	11	2.5	2.5	84	100
7	9	3.5	2.5	85	100
8	11	3.5	2.5	83	100

TABLA 7.6 CALCULO DEL HLB

EXPERIMENTO	FACTOR	CANTIDAD	TOTAL	PORCENTAJE	CONTRIBUCION HLB	HLB
1	B	2.5		62.5	$5.3 \times 62.5\% = 3.30$	9.2
	C	1.5	4.0	37.5	$15.8 \times 37.5\% = 5.90$	
2	B	2.5		62.5	$5.3 \times 62.5\% = 3.30$	9.2
	C	1.5	4.0	37.5	$15.8 \times 37.5\% = 5.90$	
3	B	3.5		70.0	$5.3 \times 70.0\% = 3.71$	8.4
	C	1.5	5.0	30.0	$15.8 \times 30.0\% = 4.74$	
4	B	3.5		70.0	$5.3 \times 70.0\% = 3.71$	8.4
	C	1.5	5.0	30.0	$15.8 \times 30.0\% = 4.74$	
5	B	2.5		50.0	$5.3 \times 50.0\% = 2.6$	10.5
	C	2.5	5.0	50.0	$15.8 \times 50.0\% = 7.90$	
6	B	2.5		50.0	$5.3 \times 50.0\% = 2.65$	10.5
	C	2.5	5.0	50.0	$15.8 \times 50.0\% = 7.90$	
7	B	3.5		58.3	$5.3 \times 58.3\% = 3.08$	9.7
	C	2.5	6.0	41.7	$15.8 \times 41.7\% = 6.58$	
8	B	3.5		58.3	$5.3 \times 58.3\% = 3.08$	9.7
	C	2.5	6.0	41.7	$15.8 \times 41.7\% = 6.58$	

Como se mencionó el HLB no se incluye en la matriz de experimentos pero se puede calcular para cada experimento, aplicando la fórmula (21), que aparece en el Capítulo V, primero se

calcula el porcentaje "entre emulsificantes" y después se multiplica el HLB individual por el porcentaje obtenido. El procedimiento y los resultados se muestran en la Tabla 7.6.

7.2 DISEÑO EXPERIMENTAL "UN FACTOR CADA VEZ"

Este diseño experimental consiste en variar un factor en cierto intervalo y mantener constantes los demás factores. Mediante este diseño experimental se estudiará cómo afecta el cambio en la concentración de cada variable a la actividad superficial de la formulación antiespumante. Este comportamiento lo podemos relacionar con la tensión superficial de la disolución espumante, midiéndola cuando está presente el antiespumante, para lo cual se diseñan 17 formulaciones antiespumantes contenidas en las Tablas 7.8, 7.9 y 7.10. En la Tabla 7.8 se varía la concentración del PDMS y se mantienen constantes las concentraciones de los alcoholes. En la Tabla 7.9 se varía la concentración de alcohol cetílico con 2 moles de o.e. y se mantienen constantes las concentraciones de PDMS y de alcohol cetílico con 20 moles de o.e. En la Tabla 7.10 se varía la concentración de alcohol cetílico con 20 moles de o.e. y se mantienen constantes las concentraciones de PDMS y la de alcohol cetílico con 2 moles de o.e.

TABLA 7.8 VARIACION DE LA CONC. DE PDMS

MATERIAL	FORMULACION % EN PESO				
	1	2	3	4	5
Alcohol cetílico de 2 moles de o.e.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Alcohol cetílico de 20 moles de o.e.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
PDMS	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0
Aqua	86.0	85.0	84.0	83.0	82.0

**TABLA 7.9 VARIACION DE LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO
CON 2 MOLES DE OXIDO DE ETILENO**

MATERIAL	FORMULACION % EN PESO					
	1	2	3	4	5	6
Alcohol cetílico de 2 moles de o.e.	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Alcohol cetílico de 20 moles de o.e.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
PDMS	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
Aqua	85.0	84.5	84.0	83.5	83.0	82.5

**TABLA 7.10 VARIACION DE LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO
CON 20 MOLES DE OXIDO DE ETILENO**

MATERIAL	FORMULACION % EN PESO					
	1	2	3	4	5	6
Alcohol cetílico con 2 moles de o.e.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Alcohol cetílico con 20 moles de o.e.	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
PDMS	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
Aqua	85.0	84.5	84.0	83.5	83.0	82.5

7.3 ESTUDIO DE LA VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA

En este diseño experimental se estudió la variación de la tensión superficial con la temperatura en el intervalo de 20 a 60 °C.

Para lo cual se seleccionó al antiespumante que mostró la mejor eficiencia antiespumante. De acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño factorial 2³.

Se midió la tensión superficial en los siguientes sistemas:

- a) Disolución de teñido (sin antiespumante)
- b) Disolución de teñido (con el 0.1% en peso de la formulación antiespumante #6, obtenida en el diseño factorial 2^3)
- c) Disolución de alcohol cetílico con 2 moles de o.e. (al 0.1% en peso)
- d) Disolución de alcohol cetílico con 20 moles de o.e. (al 0.1% en peso)
- e) Polidimetilsiloxano al 100%

CAPITULO VIII

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8.1 METODO DE PREPARACION DE LAS EMULSIONES ANTIESPUMANTES DE PDMS

La preparación de las emulsiones antiespumantes se hizo de acuerdo con las formulaciones contenidas en la Tabla 7.5 del Capítulo VII, como resultado de la aplicación de un diseño factorial 2³. La técnica empleada es la recomendada por ICI Americas Inc. en su hoja técnica los "antiespumantes de silicona" (35).

Para ilustrar el método de preparación, se considera como ejemplo el experimento 1 y se toma como base 100g. de muestra.

a) En un vaso de p.p. se pesan 2.5g de alcohol cetílico con 2 moles de o.e., 1.5g de alcohol cetílico con 20 moles de o.e. y 9g de PDMS.

b) Se calienta la mezcla a 65 °C.

c) Se adicionan 15 ml. de agua a T=50 °C, agitando el sistema a

1800 rpm, para homogenizar la emulsión.

d) Se adicionan 72 ml. de agua a $T=30^{\circ}\text{C}$, agitando el sistema a 1800 rpm para homogenizar la emulsión.

Como resultado de este procedimiento se obtuvo una emulsión de color blanco, viscosa y tixotrópica.

Nota. Al polidimetilsiloxano se le adicionó una sílica hidrofílica, que tiene una área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, para modificar la superficie del compuesto de acuerdo al Método (1) que aparece en el Capítulo I.

Como resultado de este procedimiento se obtuvo un líquido turbio amarillento homogéneo, la viscosidad fué del orden de 500 a 3000 cst.

8.2 COMPOSICION DEL LIQUIDO EMPLEADO EN EL PROCESO DE TEÑIDO DE FIBRAS ACRILICAS.

El líquido de teñido se preparó de acuerdo con el Método ITW de Ciba - Geigy. Las cantidades están referidas a 100g.

a) Se pesan 2g del condensado de óxido de etileno de alquilarilo 2g de naftén sulfonato sódico y 1g de ácido acético al 80%.

b) En un matraz aforado de 100ml diluir la mezcla anterior con agua destilada, agitando suavemente hasta la disolución de los mismos.

8.3 PREPARACION DE LA DISOLUCION ESPUMANTE DE REFERENCIA . (DODECIL SULFATO DE SODIO).

a) Pesar 0.1g de dodecil sulfato de sodio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_2\text{Na}^+$
R.A.

b) A un matraz aforado limpio y seco de 100ml se agregan el dodecil sulfato de sodio y 30 ml de agua destilada, se agita suavemente hasta la completa disolución del dodecil. Se agrega agua hasta aforar.

8.4 DETERMINACION DE LA EFICIENCIA ANTIESPUMANTE Y DE LA TENSION SUPERFICIAL

La eficiencia antiespumante se evaluó de acuerdo con el método ASTM D 3519-88 (31). La tensión superficial se midió con el tensiómetro de Du Nuoy (CSC No. 70535), aplicando el método ASTM D 1590-77 (32).

Los procedimientos de los métodos se muestran en los apartados 8.5 y 8.6

8.5 METODO ESTANDAR DE PRUEBA PARA ESPUMAS EN MEDIO ACUOSO ASTM (D 3519-88)

8.1 Material y equipo:

- a) Líquido espumante, líquido antiespumante, agua destilada.
- b) Baño de temperatura constante, mezclador de 7 velocidades de 4000 a 13000 r.p.m., regla de 300mm y cronómetro.

8.2 Fijar la regla milimétrica de un costado del mezclador de modo que la marca de 0.0mm coincida con el fondo interior de la jarra.

8.3 Medir 200ml de la disolución espumante y vaciarla en el mezclador, ajustar la temperatura a 25 ± 1 °C en el baño de temperatura constante.

8.4 Con un termómetro adecuado medir y registrar la temperatura. Retirar el termómetro y colocar la tapa del mezclador. Ajustar a 25°C, si es necesario.

8.5 Medir y registrar la altura del líquido de teñido, omitiendo cualquier espuma.

Esto se denomina la "altura inicial" I.

8.6 Mezclar 30 ± 1 seg a 13000 r.p.m.

8.7 Apagar el mezclador e inmediatamente medir la altura total incluyendo la espuma.

Esto se denomina la "altura total máxima" en el tiempo cero. (M)

8.8 Registrar el tiempo para que la espuma alcance una altura

de espuma neta de 10mm; sin mover el mezclador.

8.9 Registrar la altura total con una aproximación de 1mm como la "altura total residual después de 5 min" si la altura total de la espuma en este tiempo excede 10mm.

8.10 Medir y registrar la temperatura del líquido bajo prueba.

8.11 Adicionar 0.2 ml de la emulsión antiespumante. Mezclar por 5 seg para distribuir el antiespumante uniformemente. Dejar reposar por 5 min, entonces proceder como en 8.12

8.12 Repetir 8.4 hasta 8.10 (2 veces).

Nota: Este procedimiento se siguió para cada una de las ocho formulaciones antiespumantes. Primero se hizo con el líquido de teñido a 25 y 40 °C; después se repitió la prueba con el líquido de referencia (DSS) a 25 y 40 °C. Todas las lecturas se hicieron por duplicado.

8.13 Cálculos.

a) Calcular la máxima altura de la espuma (Fm), como sigue:

$$F_m = M - I \quad (25)$$

en donde:

I= altura inicial (8.5)

M= altura total de espuma en el tiempo cero (8.7)

b) Tiempo para alcanzar una altura neta de espuma de 10mm (8.8) (Td).

Registrar el tiempo de desespumación para alcanzar 10mm de altura neta de espuma con una aproximación de un segundo, si la espuma se detiene dentro del tiempo de prueba de 5 min, de otro modo registrar "5+".

c) Calcular la espuma residual después de 5 min (Fr) como sigue:

$$F_r = R - I \quad (26)$$

en donde:

R= altura total residual (8.9)

Los resultados de la aplicación de este procedimiento se muestran en las Tablas 9.1, 9.2, 9.3 y 9.4.

Al seguir el procedimiento de 8.3 hasta 8.11 se generan los datos de:

F_{m1} , F_{r1} y T_{d1} , al adicionar el antiespumante y repetir el procedimiento de 8.4 a 8.10 se generan los datos de : F_{m2} , F_{r2} , T_{d2} , F_{m3} , F_{r3} y T_{d3} .

Los datos de F_{m1} , F_{r1} y T_{d1} , miden la capacidad de espumación del líquido espumante y tienen como objetivo que siempre se mantenga el mismo nivel de espumación. Los datos reportados para F_{m2} , F_{r2} y T_{d2} , miden la eficiencia antiespumante y la actividad desespumante a los 10 min de haber iniciado la prueba y los datos de F_{m3} , F_{r3} y T_{d3} , miden las mismas variables a los 15 min de haber iniciado la prueba.

8.6 METODO ESTANDAR DE PRUEBA PARA MEDIR LA TENSION SUPERFICIAL (ASTM D 1590-77)

El procedimiento es como sigue:

8.1 Calibrar el tensiómetro. Se utilizó el tensiómetro (CSC. No. 70535). La calibración es como sigue:

8.1.1 Liberar el brazo con los ajustadores. Sacar el anillo y limpiarlo por calentamiento en la flama oxidante de un mechero.

8.1.2 Colgar el anillo seco en el gancho.

8.1.3 Cortar un círculo de papel filtro de diámetro mayor y colocarlo en el anillo como plataforma.

8.1.4 Girar el tornillo, hasta que el indicador y su imagen en el espejo estén alineados.

8.1.5 Aflojar y girar la carátula hasta que el vernier indique exactamente cero. Apretar la carátula.

8.1.5 Colocar en la plataforma de papel una masa cuyo peso esté en el rango de 500 a 800 mg. Girar el tornillo hasta que el indicador quede nuevamente alineado con la línea de referencia del espejo. Registrar la lectura con una aproximación de 0.1.

8.1.6 La lectura del disco deberá coincidir con el valor de

la siguiente ecuación .

$$P = Mg / 2L$$

(27)

en donde:

M = peso colocado en el anillo expresado en gramos.

g = valor de la gravedad, expresada en cm/s^2 .

L = circunferencia media del anillo.

P = lectura del disco o tensión superficial aparente en dinas/cm.

8.1.7 Si la lectura del disco es mayor que el valor calculado por 0.5 dinas/cm. ajustar el brazo, acortándolo; si la lectura del disco es menor que el valor calculado 0.5 dinas/cm, alargar el brazo.

8.1.8 Repetir el procedimiento de calibración, reajustando la posición a cero con el papel en el anillo, después de cada ajuste en la longitud del brazo, hasta que la lectura del disco concuerde con el valor calculado.

8.2 Limpiar el anillo sumergiéndolo en una disolución de HCl (1:6), enjuagarlo con agua destilada y después sumergirlo en metil etil cetona.

8.3 Colocar el líquido bajo prueba en una caja de Petri perfectamente limpia y seca.

8.4 Se eleva la platina hasta que el anillo quede sumergido 3mm dentro del líquido.

8.5 Bajar la platina hasta que el anillo esté justo sobre la superficie del líquido y el indicador en cero.

8.6 Incrementar la tensión del alambre y bajar la plataforma de muestras manteniendo el indicador en cero. Continuar el ajuste simultáneamente hasta que ocurra el rompimiento de la película. La lectura en el punto de rompimiento de película es la fuerza ejercida del tirón en el anillo, o la tensión superficial aparente "p".

8.7 Corregir la tensión superficial (P), multiplicando por el factor de corrección (Fc). El factor de corrección está en función de la relación de los radios (R/r), el valor de (P), el valor de

(D) y el valor de (d).

en donde:

R = radio del anillo

r = radio del alambre

D = densidad del líquido usado en la determinación de la tensión superficial.

d = densidad del aire saturado durante la determinación de la tensión superficial.

CAPITULO IX

RESULTADOS

9.1 RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL 2^3 .

Los resultados del diseño factorial (2^3) se muestran en las Tablas 9.1, 9.2, 9.3 y 9.4

Las Tablas 9.1 y 9.2 son los resultados obtenidos con dodecil sulfato de sodio a 25 y 40°C respectivamente, las Tablas 9.3 y 9.4 son los resultados obtenidos con el líquido empleado en el proceso de teñido de fibras acrílicas a 25 y 40°C respectivamente.

Los resultados presentados en las Tablas son la media de dos experimentos elementales replicados.

Como variables de respuesta se tienen: F_m , F_r , y T_d , que son la altura máxima total, altura total residual y tiempo de desespumación para alcanzar una altura neta de espuma de 10 mm, respectivamente, los valores reportados son a los 10 min de haber iniciado la prueba.

F_m , F_r , y T_d , son las mismas variables pero medidas a los 15 min. Como se observa las 6 variables son de respuesta. El análisis de las variables F_m , F_r , T_d , indicarán como se verá afectada la eficiencia antiespumante durante una simulación de

agitación en el proceso de teñido de fibras acrílicas , de esta manera podemos conocer bajo qué condiciones de la formulación se puede obtener un antiespumante que pueda controlar la espuma durante todo el proceso o un tiempo más largo.

En las Tablas 9.5,9.6,9.7 y 9.8 se muestra la matriz de los experimentos, con las variables de respuesta.

TABLA 9.1 RESULTADOS A 25 °C CON LA DISOLUCION DE TEÑIDO

EXPERIMENTO	Fm _{1,mm}	Fr _{1,mm}	Td _{1,seg}	Fm ₂	Fr _{2,mm}	Td _{2,seg}	Fm _{3,mm}	Fr _{3,mm}	Td _{3,seg}
1	76.5	26.0	5+	22.0	4.0	39.0	25.0	5.0	100.0
2	74.0	25.5	5+	19.5	3.0	19.0	23.0	4.5	77.5
3	73.5	23.5	5+	22.5	5.5	109.0	26.0	6.5	215.0
4	76.5	23.5	5+	17.5	3.0	19.0	20.5	4.0	96.5
5	72.5	26.5	5+	20.5	3.0	32.0	23.0	4.0	122.5
6	75.5	24.5	5+	16.5	2.0	8.0	22.5	3.0	53.0
7	72.0	26.0	5+	20.0	3.5	41.0	25.0	5.0	119.0
8	72.0	26.0	5+	15.5	2.5	11.0	21.5	3.5	94.0
	t=5 min			t=10 min			t=15 min		

TABLA 9.2 RESULTADOS A 40 °C CON LA DISOLUCION DE TEÑIDO

EXPERIMENTO	Fm _{1,mm}	Fr _{1,mm}	Td _{1,seg}	Fm _{2,mm}	Fr _{2,mm}	Td _{2,seg}	Fm _{3,mm}	Fr _{3,mm}	Td _{3,seg}
1	76.5	22.0	5+	27.0	3.5	107.5	30.5	5.0	292.0
2	77.5	20.0	5+	26.5	4.0	57.5	31.0	5.5	249.0
3	77.5	20.0	5+	35.0	6.5	282.0	40.5	8.5	5+
4	77.5	20.5	5+	29.5	4.0	121.5	33.0	5.0	275.0
5	77.5	20.5	5+	28.0	4.0	108.5	38.0	4.5	287.0
6	76.5	19.5	5+	24.0	2.5	38.0	28.0	3.5	183.0
7	77.5	18.5	5+	28.0	4.5	141.0	34.0	5.5	5+
8	76.0	21.0	5+	24.5	4.5	84.0	28.0	6.0	235.0
	t=5 min			t=10 min			t=15 min		

TABLA 9.3 RESULTADOS A 25°C CON LA DISOLUCION DE (DSS)

EXPERIMENTO	Fm _{1,mm}	FR _{1,mm}	Td _{1,seg}	Fm _{2,mm}	FR _{2,mm}	Td _{2,seg}	Fm _{3,mm}	FR _{3,mm}	Td _{3,seg}
1	98.5	73.0	5+	44.5	9.5	5+	52.0	15.0	5+
2	101.5	72.0	5+	41.5	8.0	265	48.5	12.5	5+
3	101.0	75.0	5+	49.5	14.0	5+	52.5	18.0	5+
4	101.0	72.0	5+	40.0	8.0	230	49.5	14.5	5+
5	102.0	68.5	5+	37.0	8.5	300	49.0	13.0	5+
6	101.5	75.5	5+	32.0	5.0	95	41.5	10.5	5+
7	101.0	75.5	5+	39.0	7.5	300	43.0	11.5	5+
8	103.0	74.0	5+	36.5	7.5	290	42.0	12.5	5+
	t=5 min			t= 10 min			t=15 min		

TABLA 9.4 RESULTADOS A 40°C CON LA DISOLUCION DE (DSS)

EXPERIMENTO	Fm _{1,mm}	FR _{1,mm}	Td _{1,seg}	Fm _{2,mm}	FR _{2,mm}	Td _{2,seg}	Fm _{3,mm}	FR _{3,mm}	Td _{3,seg}
1	112.0	69.5	5+	39.5	11.5	5+	45.0	15.0	5+
2	111.0	66.0	5+	36.0	11.0	5+	45.5	16.0	5+
3	111.5	67.5	5+	41.5	16.0	5+	54.0	22.5	5+
4	111.5	65.0	5+	40.0	12.5	5+	47.5	15.5	5+
5	112.0	66.5	5+	38.5	12.5	5+	47.0	15.5	5+
6	112.0	69.0	5+	35.0	11.0	5+	42.5	12.5	5+
7	110.5	66.5	5+	37.5	14.0	5+	42.5	15.5	5+
8	112.0	66.5	5+	40.5	11.0	5+	42.5	14.5	5+
	t=5 min			t=10 min			t=15 min		

**TABLA 9.5 MATRIZ DE EXPERIMENTOS CON LAS VARIABLES DE RESPUESTA
DISOLUCION DE TEÑIDO a 25°C**

EXPERIMENTO	A	B	C	HLB	VARIABLES DE RESPUESTA						
					Fm(mm)	Fr(mm)	Td(s)	Fm(mm)	Fr(mm)	Td(s)	
1	9	2.5	1.5	9.2	22.0	4.0	39.0	25.0	5.0	100.0	
2	11	2.5	1.5	9.2	19.5	3.0	19.0	23.0	4.5	77.5	
3	9	3.5	1.5	8.4	22.5	5.5	109.0	26.0	6.5	215.0	
4	11	3.5	1.5	8.4	17.5	3.0	19.0	20.5	4.0	96.5	
5	9	2.5	2.5	10.5	20.5	3.0	32.0	23.0	4.0	122.5	
6	11	2.5	2.5	10.5	16.5	2.0	8.0	22.0	3.0	53.0	
7	9	3.5	2.5	9.7	20.0	3.5	41.0	25.0	5.0	119.0	
8	11	3.5	2.5	9.7	15.5	2.5	11.0	21.5	3.0	94.0	
								t = 10 min.		t = 15 min.	

**TABLA 9.6 MATRIZ DE EXPERIMENTOS CON LAS VARIABLES DE RESPUESTA
DISOLUCION TEÑIDO a 40°C**

EXPERIMENTO	A	B	C	HLB	VARIABLES DE RESPUESTA						
					Fm(mm)	Fr(mm)	Td(s)	Fm(mm)	Fr(mm)	Td(s)	
1	9	2.5	1.5	9.2	27.0	3.5	107.5	30.5	5.0	292	
2	11	2.5	1.5	9.2	26.5	4.0	57.5	31.0	5.5	249	
3	9	3.5	1.5	8.4	35.0	6.5	282.0	40.5	8.5	300+	
4	11	3.5	1.5	8.4	29.5	4.0	121.5	33.0	5.0	275	
5	9	2.5	2.5	10.5	28.0	4.0	108.5	38.0	4.5	287	
6	11	2.5	2.5	10.5	24.0	2.5	38.0	28.0	3.5	183	
7	9	3.5	2.5	9.7	28.0	4.5	141.0	34.0	5.5	300+	
8	11	3.5	2.5	9.7	24.5	4.5	84.0	28.0	6.0	240	
								t = 10 min.		t = 15 min.	

**TABLA 9.7 MATRIZ DE EXPERIMENTOS CON LAS VARIABLES DE RESPUESTA
DISOLUCION DE DSS a 25 °C.**

EXPERIMENTO	A	B	C	HLB	VARIABLES DE RESPUESTA.					
					Fm ₁ (mm)	Fr ₁ (mm)	Td ₁ (s)	Fm ₂ (mm)	Fr ₂ (mm)	Td ₂ (s)
1	9	2.5	1.5	9.2	44.5	9.5	300+	52.0	15.0	300+
2	11	2.5	1.5	9.2	41.5	8.0	265	48.5	12.5	300+
3	9	3.5	1.5	8.4	49.5	14.0	300+	52.5	18.0	300+
4	11	3.5	1.5	8.4	40.0	8.0	230	49.5	14.5	300+
5	9	2.5	2.5	10.5	37.0	8.5	300	49.0	13.0	300+
6	11	2.5	2.5	10.5	32.0	5.0	95	41.5	10.5	300+
7	9	3.5	2.5	9.7	39.0	7.5	300	43.0	11.5	300+
8	11	3.5	2.5	9.7	36.5	7.5	290	42.0	12.5	300+
							t = 10 min.	t = 15 min.		

**TABLA 9.8 MATRIZ DE EXPERIMENTOS CON LAS VARIABLES DE RESPUESTA
DISOLUCION DE DSS A 40 °C.**

EXPERIMENTO	A	B	C	HLB	VARIABLES DE RESPUESTA					
					Fm ₁ (mm)	Fr ₁ (mm)	Td ₁ (s)	Fm ₂ (mm)	Fr ₂ (mm)	Td ₂ (s)
1	9	2.5	1.5	9.2	39.5	11.5	300+	45.0	15.5	300+
2	11	2.5	1.5	9.2	36.0	11.0	300+	45.5	16.0	300+
3	9	3.5	1.5	8.4	41.5	16.0	300+	54.0	22.5	300+
4	11	3.5	1.5	8.4	40.0	12.5	300+	47.5	15.5	300+
5	9	2.5	2.5	10.5	38.5	12.5	300+	47.0	15.5	300+
6	11	2.5	2.5	10.5	35.0	11.0	300+	42.5	12.5	300+
7	9	3.5	2.5	9.7	37.5	14.0	300+	42.5	15.5	300+
8	11	3.5	2.5	9.7	40.5	11.0	300+	42.5	14.5	300+
							t = 10 min.	t = 15 min.		

9.2 RESULTADOS DEL DISEÑO "UN FACTOR CADA VEZ"

Se midió la tensión superficial del líquido de teñido a 20°C, adicionando 0.1% en peso de las formulaciones contenidas en las Tablas 7.8, 7.9 y 7.10. Los resultados se muestran en las Tablas 9.9, 9.10 y 9.11. Los resultados de la Tabla 9.9 se obtuvieron con las formulaciones contenidas en la Tabla 7.8, los resultados de las Tablas 9.10 y 9.11 se obtuvieron con las formulaciones contenidas en las Tablas 7.9 y 7.10 respectivamente.

En las Tablas, P es la tensión superficial aparente en (dinas/cm), Fc es el factor de corrección, γ_c es la tensión superficial corregida en (dinas/cm) y HLB es el valor del balance hidrófilo-lipófilo de la formulación antiespumante.

TABLA 9.9 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TEÑIDO AL VARIAR LA CONC. DE PDMS.

LECTURA	1	2	3	4	5
P (dinas/cm)	39.16	38.86	38.43	37.50	36.73
Fc	0.895	0.895	0.895	0.894	0.893
γ_c (dinas/cm)	35.04	34.77	34.39	33.52	32.79
HLB	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5

TABLA 9.10 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TEÑIDO AL VARIAR LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO CON 2 MOLES

LECTURA	1	2	3	4	5	6
P (dinas/cm)	41.10	39.63	38.56	36.50	37.33	37.93
Fc	0.897	0.895	0.895	0.893	0.894	0.894
γ_c (dinas/cm)	36.86	35.46	34.51	32.59	33.37	33.90
HLB	11.79	11.07	10.50	10.02	9.63	9.29

**TABLA 9.11 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE
TEÑIDO AL VARIAR LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO CON 20 MOLES**

LECTURA	1	2	3	4	5	6
P (dinas/cm)	39.57	36.96	38.56	39.03	36.90	39.50
Fc	0.896	0.894	0.896	0.896	0.894	0.896
γ (dinas/cm)	35.45	33.04	34.54	34.97	32.98	35.39
HLB	9.19	9.91	10.50	10.96	11.35	11.98

En las Figuras 9.1, 9.2 y 9.3, se muestran las gráficas.

**9.3 RESULTADOS DE LA VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL CON
LA TEMPERATURA**

Se midió la tensión superficial de 5 disoluciones, en el intervalo de temperatura de 20 a 60 °C:

Los resultados se muestran en las Tablas 9.12,9.13,9.14,9.15 y 9.16. En las Tablas P es la tensión superficial aparente en (dinas/cm)

Fc es el factor de corrección y γ_c es la tensión superficial corregida en (dinas/cm)

**TABLA 9.12 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE
TEÑIDO AL VARIAR LA TEMPERATURA DE 20 A 60 °C**

TEMP. (°C)	P (dinas/cm)	Fc	γ_c (dinas/cm)
20	49.05	0.907	44.48
25	47.50	0.905	42.98
30	45.00	0.903	40.63
35	43.40	0.902	39.14
40	42.05	0.900	37.84
45	40.55	0.897	36.37
50	39.20	0.895	35.17
55	38.75	0.895	34.68
60	37.85	0.895	33.87

TABLA 9.13 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TERIDO (CON 0.1% DE ANTIESPUMANTE) AL VARIAR LA TEMP. DE 20 A 60 °C

TEMP. (°C)	P($\frac{d}{2g}$)	Fc	γ_c (dinas/cm)
20	38.75	0.895	34.68
25	37.30	0.894	33.34
30	35.15	0.893	31.38
35	34.30	0.892	30.59
40	33.55	0.892	29.92
45	32.40	0.891	28.26
50	32.10	0.890	28.01
55	31.55	0.888	27.70
60	30.95	0.885	27.39

TABLA 9.14 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE ALCOHOL CETILICO CON 2 MOLES (AL 0.2% EN PESO) AL VARIAR LA TEMPERATURA DE 20 A 60 °C

TEMP. (°C)	P($\frac{d}{2g}$)	Fc	γ_c (dinas/cm)
20	36.90	0.895	33.02
25	35.40	0.891	31.54
30	34.10	0.891	30.38
35	32.25	0.889	28.67
40	31.00	0.888	27.52
45	29.70	0.883	26.22
50	28.05	0.880	24.68
55	27.00	0.877	23.67
60	25.75	0.875	22.53

TABLA 9.15 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE ALCOHOL CETILICO CON 20 MOLES (AL 0.2% EN PESO) AL VARIAR LA TEMPERATURA DE 20 A 60 °C

TEMP. (°C)	P($\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$)	Fc	γ_c (dinas/cm)
20	44.46	0.902	40.47
25	43.50	0.901	39.14
30	42.20	0.900	37.98
35	41.55	0.899	37.35
40	40.30	0.897	36.14
45	39.55	0.897	35.97
50	39.00	0.896	34.94
55	38.05	0.895	34.05
60	37.05	0.893	33.08

TABLA 9.16 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE PDMS AL 100% AL VARIAR LA TEMPERATURA DE 20 A 60 °C

TEMP (°C)	P($\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$)	Fc	γ_c (dinas/cm)
20	24.45	0.875	21.39
25	24.05	0.875	21.04
30	23.85	0.874	20.84
35	23.55	0.874	20.58
40	23.05	0.874	20.14
45	22.75	0.874	19.90
50	22.25	0.873	19.45
55	21.85	0.872	19.05
60	21.26	0.872	18.53

En la Figura 9.4, se muestra la gráfica para los 5 sistemas.

FIGURA 9.1 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TERIDO CON LA CONCENTRACION DE PDMS DE ACUERDO CON LAS FORMULACIONES CONTENIDAS EN LA TABLA 7.8

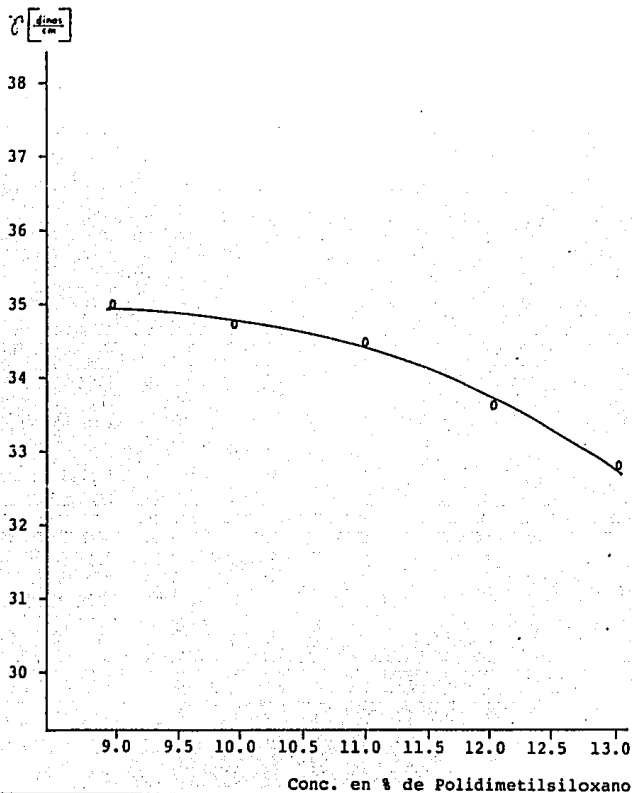


FIGURA 9.2 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TERIDO AL VARIAR LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO CON 2 MOL. DE Q.E. DE ACUERDO CON LAS FORMULACIONES CONTENIDAS EN LA TABLA 7.9

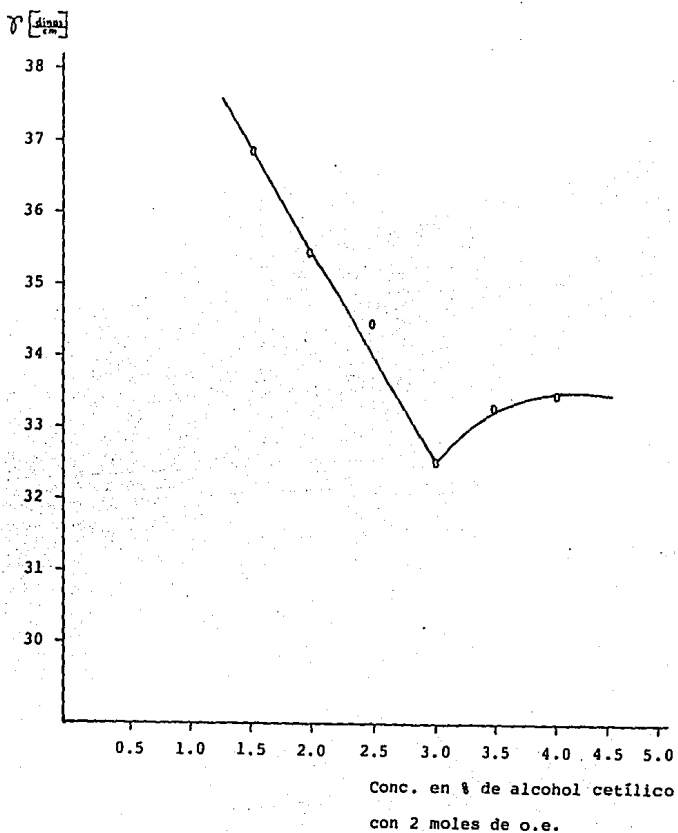


FIGURA 9.3 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TERIDO AL VARIAR LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO CON 20 MOL. DE O.E. DE ACUERDO CON LAS FORMULACIONES CONTENIDAS EN LA TABLA 7.10

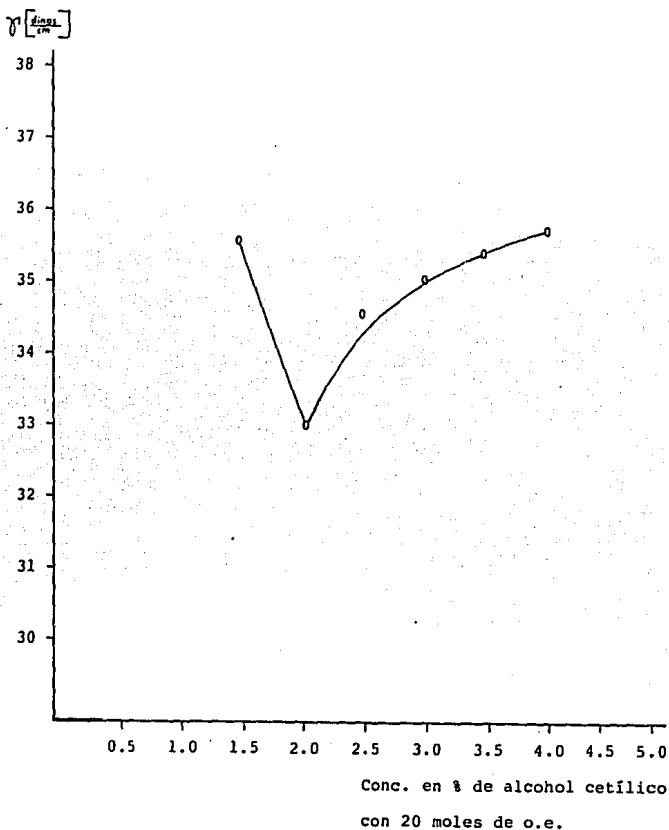
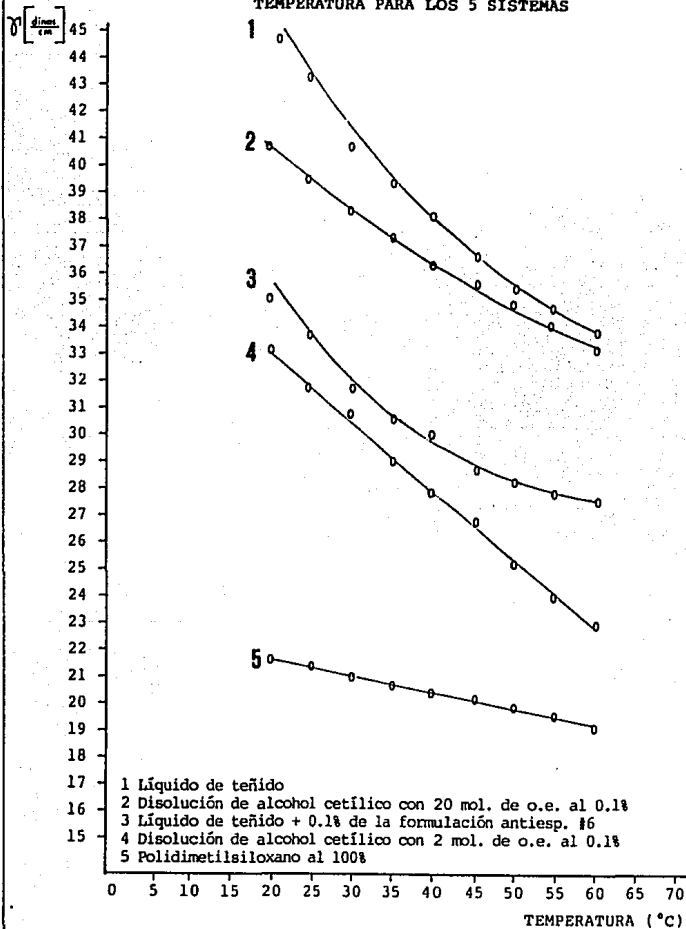


FIGURA 9.4 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA PARA LOS 5 SISTEMAS



CAPITULO X

ANALISIS DE RESULTADOS

10.1 ANALISIS DE LA CAPACIDAD DE ESPUMACION DEL LIQUIDO DE TEÑIDO COMPARADA CON LA CAPACIDAD DEL LIQUIDO DE REFERENCIA

De acuerdo con los resultados de las Tablas 9.1 y 9.2, se observó que el promedio de la altura máxima de espuma (F_m), alcanzada por la disolución de teñido a 25 °C fué 74.0 mm y a 40 °C fué 77.0 mm (sin adicionar antiespumante). La espuma residual (F_r) a 25 C fué 25.2 mm y a 40 °C fue de 20.25 mm.

Estos valores los podemos comparar con los resultados de la disolución de dodecil sulfato de sodio. De los resultados de las Tablas 9.3 y 9.4 se observó que el promedio de la altura máxima de espuma alcanzada por esta disolución a 25 °C fué 101.2 mm y a 40 °C fué 111.5 mm. El promedio de la altura de espuma residual a 25 °C fué 73.2 mm y a 40 °C fué 67mm. Estos resultados se pueden resumir en la Tabla 10.1.

TABLA 10.1 COMPARACION DE LA CAPACIDAD DE ESPUMACION A 25 Y 40 °C

SISTEMA	T=25 °C		T=40 °C	
	Fm, (mm)	Fr, (mm)	Fm, (mm)	Fr, (mm)
Disolución de teñido	74.0	25.2	77.0	20.25
Disolución de (DSS)	101.2	73.2	111.5	67.0

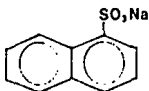
Restando Fm, de Fr, a la misma temperatura, se obtiene la altura real de espuma destruida (Fd). En la Tabla 10.2 se muestran los valores obtenidos para Fd.

TABLA 10.2 ALTURA REAL DE ESPUMA DESTRUIDA

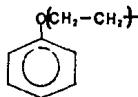
SISTEMA	T=25 °C	T=40 °C
	Fd mm	Fd mm
Disolución de teñido	48.8	56.75
Disolución de (DSS)	28.0	44.50

En la tabla 10.1 podemos observar que, al aumentar la temperatura de 25 a 40 °C, se incrementa la espumación. Este comportamiento lo podemos explicar en términos de los valores de la tensión superficial. Al aumentar la temperatura disminuye la tensión superficial, por lo tanto, el incremento en la capacidad de espumación se puede atribuir a la disminución de la tensión superficial del líquido espumante.

La capacidad de espumación de la disolución de teñido fué menor que la de disolución de (DSS). Este resultado lo podemos atribuir al soluto disuelto en al agua. El dodecil sulfato de sodio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}^+$ dió mayor estabilidad a la espuma, mientras en la disolución de teñido que esta compuesto por:



NAFTALEN SULFONATO SODICO



CONDENSADO DE OXIDO DE ETILENO DE ALQUIL ARILO

dió menor estabilidad a la espuma. Esto se puede explicar de la siguiente forma:

El DSS se adsorbe más fuertemente en la superficie del agua y cuando hay formación de espuma el efecto Marangoni puede operar por un tiempo mayor, lo cual puede dar origen a la formación de capas superficiales gelatinosas que pueden preservar a la espuma de la ruptura por un tiempo más largo.

El hecho de que el DSS se adsorba más fuertemente en la superficie del agua se puede atribuir a la estructura química, ya que esta molécula tiene un grupo polar muy fuerte, el cual también encontramos en el naftalen sulfonato sódico, sin embargo difieren en su estructura orgánica. En la Tabla 10.2 podemos observar que la destrucción de la espuma es mayor a 40°C, dicho en otras palabras, la estabilidad de la espuma disminuye al incrementar la temperatura. Este comportamiento se puede atribuir a la evaporación que ocurre en las laminillas de las burbujas de espuma.

10.2 ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LA EFICIENCIA ANTIESPUMANTE Y DE LA ACTIVIDAD DESESPUMANTE.

De acuerdo con los resultados de las Tablas 9.1,9.2,9.3 y 9.4, se puede observar que el análisis de los valores reportados de F_m , y F_r , describen el comportamiento de la eficiencia antiespumante a los 10 min de haber iniciado la prueba; mientras que los datos reportados para T_d , describen el comportamiento de la actividad desespumante.

Es importante recordar las definiciones dadas en el Capítulo I de la eficiencia antiespumante y de la actividad desespumante.

Eficiencia antiespumante : Es la capacidad de prevenir la formación de espuma por un agente químico.

Actividad desespumante : Es la capacidad para destruir la espuma ya existente y se puede medir como la velocidad de su destrucción.

Del análisis de la Tablas 9.1,9.2,9.3 y 9.4 se encontró que la formulación que muestra la mejor eficiencia antiespumante es la #6 (la cual tiene un valor de $HLB=10.5$); para esta formulación se encontró que la altura máxima de espuma (F_m) a 25°C en la disolución de tñido fué de 16.5 mm y a 40°C fue 24 mm. La espuma residual a 25°C

fué 2 mm y a 40 °C fué 2.5 mm.

En la disolución de (DSS) se encontró que la altura máxima de espuma a 25 °C fué 32mm y a 40 °C fué 35mm. La espuma residual a 25 °C fué 5 mm y a 40 °C 11 mm. La formulación #6 también mostró la mejor actividad desespumante y la podemos interpretar en términos de los valores del tiempo de desespumación (Td_1), se encontró un valor de Td_1 de 8 seg.

Si restamos Fm_2 de Fr_1 , y lo dividimos entre el tiempo de desespumación Td_1 , podemos conocer la velocidad de destrucción de espuma (Vd).

Entonces la velocidad de destrucción de la espuma para la formulación #6 a 25 °C en la disolución de teñido es:

$$Vd = \frac{Fm_2 - Fr_1}{Td_1} = \frac{16.5 - 2}{8} = 1.81 \text{ mm/seg} \quad (28)$$

Un cálculo análogo se puede hacer a 40 °C, así como en el caso de la disolución de (DSS).

La formulación que mostró la menor eficiencia antiespumante fué la #3 (la cual tiene un valor de $HLB=8.4$). Con esta formulación se obtuvo una altura máxima de espuma (Fm_1) en la disolución de teñido a 25 °C de 22.5 mm y a 40 °C 35mm. La espuma residual a 25 °C fué 5.5 mm y a 40 °C 6.5mm. Con la disolución de (DSS) se obtuvo una altura máxima de espuma a 25 °C de 49.5 mm y a 40 °C de 16 mm. También se observó que esta formulación mostró la menor actividad desespumante ya que se obtuvo un tiempo de desespumación en la disolución de teñido de 109.0 seg a 25 °C y 282.0 seg a 40 °C, en la disolución de referencia se obtuvo un tiempo de desespumación superior a 300 seg a 25 °C.

Para la formulación #3 también podemos calcular la velocidad de desespumación a 25 °C, en la disolución de teñido.

$$Vd = \frac{Fm_1 - Fr_2}{Td_2} = \frac{22.5 - 5.5}{109} = 0.25 \text{ mm/seg} \quad (29)$$

Como se observa la velocidad obtenida con la formulación #3 es 7 veces menor que la obtenida con la formulación #6.

En la Tabla 10.3 podemos resumir estos resultados

TABLA 10.3 EFICIENCIA ANTIESPUMANTE Y VELOCIDAD DE DESESPUMACION
A 25°C Y 40°C, A 10 MIN DE INICIADA LA PRUEBA

SISTEMA	TEMP (°C)	ANTIESPUMANTE #6				ANTIESPUMANTE #3			
		Fm _{1,mm}	Fr _{1,mm}	Td _{1,10g}	Vd _{1,10g} ^{mm}	Fm _{1,mm}	Fr _{1,mm}	Td _{1,10g}	Vd _{1,10g} ^{mm}
Líquido de teñido	25	16.5	2.0	8	1.81	22.5	5.5	109	0.155
	40	24.0	2.5	38	0.56	35.0	6.5	282	0.101
Líquido de ref. (DSS)	25	32.0	5.0	95	0.28	49.5	14.0	300+	0.11-
	40	35.0	11.0	300 ⁸	0.08 ⁴	41.5	16.0	300+	0.08-

(8) El símbolo (+) indica que el valor real es superior a este

(4) El símbolo (-) indica que el valor real es inferior a este.

De las Tablas 9.1,9.2,9.3 y 9.4, el análisis de las variables Fm₁, Fr₁ y Td₁ (reportadas a los 15 min de haber iniciado la prueba), indicaron el comportamiento de la eficiencia antiespumante y de la actividad desespumante a largo plazo, con esto se pretendió simular la agitación que ocurre en el proceso de teñido de las fibras acrílicas. Se puede hacer un análisis similar al anterior de las formulaciones #6 y 3, pero en este caso se utiliza la variable Fm₁, Fr₁ y Td₁. En la Tabla 10.4 se muestran los valores encontrados para la eficiencia antiespumante y para la actividad antiespumante a largo plazo.

TABLA 10.4 EFICIENCIA ANTIESPUMANTE Y VELOCIDAD DE DESTRUCCION DE
ESPUMA A 25 Y 40°C A 15 MIN DE INICIADA LA PRUEBA.

SISTEMA	TEMP (°C)	ANTIESPUMANTE #6				ANTIESPUMANTE #3			
		Fm _{1,mm}	Fr _{1,mm}	Td _{1,10g}	Vd _{1,10g} ^{mm}	Fm _{1,mm}	Fr _{1,mm}	Td _{1,10g}	Vd _{1,10g} ^{mm}
Líquido de teñido	25	22.0	3.0	53.0	0.35	26.0	6.5	215.0	0.09
	40	28.0	3.5	183.0	0.04	40.5	8.5	300 +	0.01 -
Líquido de ref.	25	41.5	10.5	300 +	0.1 -	52.5	18.0	300 +	0.11 -
	40	42.5	12.5	300 +	0.1 -	54.0	22.5	300 +	0.10 -

En la Tabla 10.3 podemos observar que la eficiencia antiespumante y la actividad desespumante fueron mayores en la disolución de teñido que en la disolución de (DSS).

En la Tabla 9.5 podemos observar que aún cuando las formulaciones #6 y 8 muestran valores de F_r , muy similares no muestran el mismo valor de F_r , y por lo tanto no tienen el mismo valor de velocidad de desespumación, siendo mayor en la formulación #6, como se puede observar en la Tabla 10.4; por lo tanto la formulación #6 sigue presentando la mejor eficiencia antiespumante y la mejor actividad desespumante a largo plazo.

El comportamiento mostrado por las formulaciones antiespumantes, se puede explicar en términos de los valores de la tensión superficial e interfacial. Sin embargo esta conducta también se puede explicar por el valor del HLB de la formulación antiespumante. Por lo tanto esto se puede interpretar con el análisis diseño factorial 2³.

10.3 ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA EFICIENCIA ANIESPUMANTE Y LA ACTIVIDAD DESESPUMANTE

Se observó que la eficiencia antiespumante disminuye al aumentar la temperatura de 25 a 40 °C. Esto se puede explicar de la siguiente manera:

Al aumentar la temperatura del sistema espumante el antiespumante se satura más rápido con las moléculas del medio y por lo tanto su eficiencia disminuye.

También se observó que la actividad desespumante aumentó al aumentar la temperatura del sistema, dicho en otras palabras, la velocidad de destrucción de la espuma aumenta al aumentar la temperatura, este resultado puede ser explicado en términos de la tensión superficial e interfacial, dados por el coeficiente de entrada y de extensión.

Considerando las ec. (6) y (7) del capítulo IV, donde se definieron el coeficiente de entrada (E) y el coeficiente de extensión (S):

Coefficiente de entrada:

$$E = \gamma_m + \gamma_{im} - \gamma_0 \quad y$$

Coefficiente de extensión:

$$S = \gamma_m - (\gamma_0 - \gamma_{im})$$

Para que el proceso ocurra espontáneamente E y S deben ser > 0 . Entonces al aumentar la temperatura E y S también aumentan puesto que se observó experimentalmente que la velocidad de destrucción de espuma aumenta.

Siendo γ_m , la tensión superficial del medio a 25°C al aumentar la temperatura la tensión superficial disminuye a γ_m .

La tensión superficial del antiespumante γ_0 , no se modifica, ya que este se adicionó a la temperatura ambiente. Sin embargo la tensión interfacial γ_{int} se modifica sensiblemente, de un valor de γ_{int} , a 25°C disminuye drásticamente a γ_{int} , a 40°C. Aun cuando el antiespumante se agregue a 25°C al sistema espumante a 40°C, la cantidad de antiespumante es tan pequeña que puede llegar al equilibrio térmico instantáneamente, por lo tanto $\gamma_{int} \rightarrow 0$ y la ec. (6) y (7) se reducen a:

$$E = \gamma_m - \gamma_0 \quad y$$

$$S = \gamma_m - \gamma_0$$

Ahora encontramos que E y S son iguales y cuando esto sucede la extensión del líquido antiespumante en el líquido espumante es instantánea. Lo que coincide con las observaciones realizadas de las velocidades de destrucción de espuma (V_d), siendo mayor a 40 que a 25°C

10.4 ANALISIS DE LOS RESULTADOS DEL DISEÑO FACTORIAL 2³

10.4.1 ANALISIS DE LA EFICIENCIA ANTIESPUMANTE

Para este análisis, se consideró como variable de respuesta la altura máxima de espuma. Esta variable corresponde a F_m , que es cuando se adicionó antiespumante al sistema espumante, por medio de esta variable, se midió la capacidad de la formulación antiespumante para

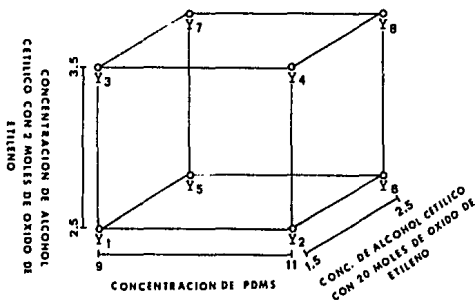
prevenir la formación de espuma.

Primero se calculó el efecto individual de los tres factores al pasar de un nivel (-) a un nivel (+). Después se calculó la interacción de dos factores y finalmente se calculó la interacción de tres factores.

El cálculo de los efectos y de las interacciones se puede ejemplificar con la disolución de teñido a 25 °C. En la tabla 10.4 se resumen los resultados del análisis de diseño factorial 2³.

En la figura 10.1 se muestra una representación del diseño factorial 2³.

FIGURA 10.1 REPRESENTACION DE DISEÑO FACTORIAL 2³



1) Medida individual de cambiar la concentración de PDMS de 9 a 11 %.

Condiciones en las que se hace la comparación.

	Concentración B	Concentración C
Y - Y = 22.0 - 19.5 = 2.5	2.5	1.5
Y - Y = 22.5 - 17.5 = 5.0	3.5	1.5
Y - Y = 20.5 - 16.5 = 4.0	2.5	2.5
Y - Y = 20.0 - 15.5 = 4.5	3.5	2.5

Efecto principal de cambiar la conc. de PDMS de 9 a 11% = 4.0

2) Medida individual del efecto de cambiar la concentración de alcohol cetílico con 2 moles de óxido de etileno de 2.5 a 3.5 %.

Condiciones en las que se hace la comparación.

	Concentración A	Concentración C
$Y_1 - Y_3 = 22.0 - 22.5 = 0.5$	9.0	1.5
$Y_2 - Y_4 = 19.5 - 17.5 = 2.0$	11.0	1.5
$Y_3 - Y_7 = 20.5 - 20.0 = 0.5$	9.0	2.5
$Y_8 - Y_6 = 16.5 - 15.5 = 1.0$	11.0	2.5

Efecto principal de cambiar la conc. de alcohol cetílico con 2 moles de o.e. de 2.5 a 3.5% = 0.75

3) Medida individual de cambiar la concentración de alcohol cetílico con 20 moles de óxido de etileno de 1.5 a 2.5%.

Condiciones en las que se hace la comparación

	Concentración A	Concentración B
$Y_1 - Y_3 = 22.0 - 20.5 = 1.5$	9.0	2.5
$Y_2 - Y_6 = 19.5 - 16.5 = 3.0$	11.0	2.5
$Y_3 - Y_7 = 22.5 - 20.0 = 2.5$	9.0	3.5
$Y_4 - Y_8 = 17.5 - 15.5 = 2.0$	11.0	3.5

Efecto principal de cambiar la conc. de alcohol cetílico con 20 moles de o.e. = 2.25

EFFECTO DE LAS INTERACCIONES

4) Interacción PDMS x Alcohol cetílico con 20 moles de o.e.

$$= \frac{Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8}{4} - \frac{Y_2 + Y_4 + Y_7 + Y_5}{4} \quad (30)$$

$$= \frac{19.5 + 17.5 + 20.5 + 20.0}{4} - \frac{22.0 + 22.5 + 16.5 + 15.5}{4}$$

=- 0.25

5) Interacción PDMS x Alcohol cetílico con 2 moles de o.e.

$$= \frac{Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8}{4} - \frac{Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7}{4} \quad (31)$$

$$= \frac{19.5 + 22.5 + 16.5 + 20.0}{4} - \frac{22.0 + 17.5 + 20.5 + 15.5}{4}$$

=- 0.75

6) Interacción Alcohol cetílico con 2 moles de o.e. x Alcohol cetílico con 20 moles de o.e.

$$= \frac{Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8}{4} - \frac{Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6}{4} \quad (32)$$

$$= \frac{22.5 + 17.5 + 20.5 + 16.5}{4} - \frac{22.0 + 19.5 + 20.0 + 15.5}{4}$$

= 0.0

7) Interacción de tres factores

7.1) Interacción de PDMS x Alcohol cet. 2 mol de o.e con Alcohol cet. 20 mol. de o.e.(+).

$$= \frac{(Y_4 - Y_2) - (Y_8 - Y_6)}{2} = \frac{(20.0 - 15.5) - (20.5 - 16.5)}{2} = 0.25 \quad (33)$$

7.2) Interacción PDMS x Alcohol cet. 2 mol. de o.e. con Alcohol cet. de 20 mol. de o.e. (-).

$$= \frac{(Y_4 - Y_2) - (Y_7 - Y_1)}{2} = \frac{(22.5 - 17.5) - (22.0 - 19.5)}{2} = 1.25 \quad (34)$$

Interacción PDMS x Alcohol cet. 2 mol. x Alcohol cet. 20 mol=0.50

En la Tabla 10.5 se resumen los resultados.

TABLA 10.5 EFECTOS PRINCIPALES

EFFECTOS PRINCIPALES (CAMBIO DE LA CONCENTRACION)	
PDMS	4.0
Alcohol cet. con 2 mol. de o.e.	0.75
Alcohol cet. con 20 mol. de o.e.	2.25
INTERACCION DE DOS FACTORES	
PDMS x Alcohol cet. con 2 mol. de o.e	0.75
PDMS x Alcohol cet. con 20 mol. de o.e.	0.25
Alcohol cet. con 2 mol. de o.e. x Alcohol cet. 20 mol.o.e.	0.00
INTERACCION DE TRES FACTORES	
PDMS x Alcohol cet. 2 mol. x Alcohol cet. 20 mol.	0.50

Un cálculo análogo se puede hacer para todas las variables de respuesta, en la tabla 10.6 se muestran los resultados de los calculos para el líquido de teñido y para el líquido de referencia a 25 y 40°C.

TABLA 10.6 VARIABLE DE RESPUESTA F_m , EFICIENCIA ANTIESPUMANTE A LOS 10 MIN.

EFECTO	DISOLUCION DE TEÑIDO		DISOLUCION DE (DSS)	
	25°C	40°C	25°C	40°C
PDMS	4.0	3.37	5.0	1.37
Alcohol cet. 2 mol de o.e	0.75	-2.87	-2.5	-2.62
Alcohol cet. 20 mol de o.e	2.25	3.37	7.75	1.37
PDMSxAlcohol con 20 mol.o.e.	-0.25	-0.37	1.25	1.12
PDMSxAlcohol con 2 mol.o.e.	-0.75	1.12	-1.0	2.12
Alcol 2 mol.x Alcohol 20 mol.	0.00	-2.62	0.75	-0.37
PDMSxAlcohol 2molxAlcohol 20mol	0.50	1.37	2.25	1.12

10.4.2 INTERPRETACION DE RESULTADOS

El efecto principal de una variable debe ser interpretada individualmente sólo cuando no haya evidencia de que esa variable interacciona con otra. Cuando hay evidencia de una o más interacciones, las variables que interaccionan se deben interpretar conjuntamente.

En la Tabla 10.6 observamos que hay un efecto grande de la concentración de PDMS (4). El efecto principal de la concentración del alcohol cetílico con 20 moles es (2.25) y el efecto principal de la concentración del alcohol cetílico con 20 moles es (0.75). Aunque no hay evidencia de interacción de dos factores, si hay interacción de tres factores; por lo tanto los resultados deben ser interpretados en términos de los tres factores.

En la Tabla 9.5 podemos observar que un aumento en la concentración de alcohol cetílico de 2.5 a 3.5% dió un resultado negativo en la eficiencia antiespumante, esto se puede interpretar en términos del valor de HLB de la formulación.

Con una concentración de 2.5% de alcohol cetílico con 2 moles y 1.5% de alcohol cetílico con 20 moles se obtuvo un valor de HLB=9.2, al aumentar la concentración de 2.5 a 3.5% , manteniendo constante la concentración de alcohol cetílico con 20 moles en 1.5%, el valor de HLB disminuye a 8.4.

Esta disminución en el valor de HLB originó que las formulaciones fueran menos eficientes en la prevención de la formación de espuma.

Esto se puede atribuir a que la formulación de HLB=8.4 mostró poca dispersión en el medio espumante, por lo tanto el antiespumante presentó poca actividad superficial y permaneció en forma de aglomerados en el sistema.

Analizemos ahora el efecto de la concentración del alcohol cetílico con 20 moles. En la Tabla 9.5 podemos observar que el aumento en la concentración de este alcohol de 1.5 a 2.5% tuvo un efecto positivo en la eficiencia antiespumante.

Esto se puede atribuir a que al pasar de un valor de HLB de 8.4 o 9.2 a un valor de HLB de 10.5, el antiespumante se dispersa mejor en el sistema y es superficialmente más activo.

También podemos observar que a un valor de HLB constante y un porcentaje de emulsificantes también constante en la formulación, un aumento en la concentración de PDMS tiene un efecto positivo, esto es, mejora la prevención de la formación de espuma.

Entonces podemos decir que la tendencia es que un aumento en el valor de HLB de la formulación mejora la eficiencia antiespumante.

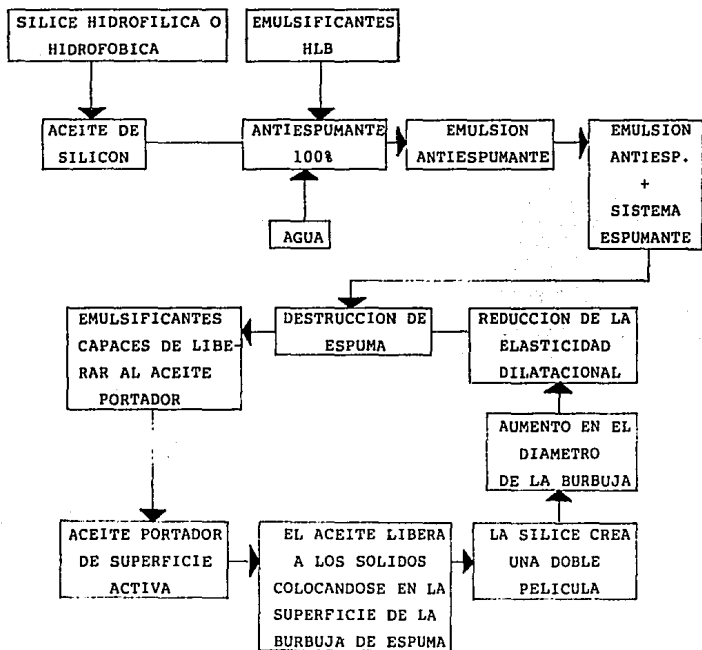
Sin embargo este valor tiene un límite. De acuerdo con Ross (16) una emulsión antiespumante no puede ser tan soluble en el medio espumante, debido a que este podría perder su eficiencia por la rápida saturación con el medio espumante.

En la escala HLB este valor debe ser menor a 11. En el presente estudio se encontró que los mejores resultados se obtuvieron con un valor de HLB = 10.5, lo cual coincide con el planteamiento de Sydney Ross. Otra manera de explicar este comportamiento es de la siguiente forma:

El mecanismo mostrado en la Figura 10.2 se puede explicar como sigue:

La sílice hidrofílica o hidrofóbica se mezcla con el aceite de silicón, la mezcla resultante se emulsiona con agentes emulsificantes (alcoholes cetílicos etoxilados) y agua, esta emulsión antiespumante se adiciona al sistema espumante. Los emulsificantes deben ser capaces de liberar al aceite portador y este efecto se favorece al aumentar el HLB sin pasar del valor de 11, el aceite portador de superficie activa se coloca en la superficie de la burbuja y libera a la sílice hidrofóbica, la sílice crea una doble película que origina un aumento en el diámetro de la burbuja, con lo cual se reducen las propiedades de elasticidad superficial y de elasticidad dilatacional de la película, lo cual conduce a la destrucción de la espuma.

FIGURA 10.2 DIAGRAMA DE FLUJO PARA EXPLICAR EL MECANISMO DE LA ACCION ANTIESPUMANTE



10.3 ANALISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL "UN FACTOR CADA VEZ"

De acuerdo con la tendencia encontrada en el análisis de los resultados del diseño factorial 2^3 , donde relacionamos la actividad superficial con la eficiencia antiespumante, encontrando que a medida que aumenta la actividad superficial de la formulación aumenta la

eficiencia antiespumante.

Mediante este diseño experimental "un factor cada vez", se estudió cómo afecta el cambio en la concentración de cada variable a la actividad superficial de la formulación. Este comportamiento se puede describir en términos de los valores de la tensión superficial de la disolución espumante cuando está presente un antiespumante. Recordando que en el Capítulo I se mencionó que un antiespumante será superficialmente más activo a medida que disminuya la tensión superficial de la disolución espumante.

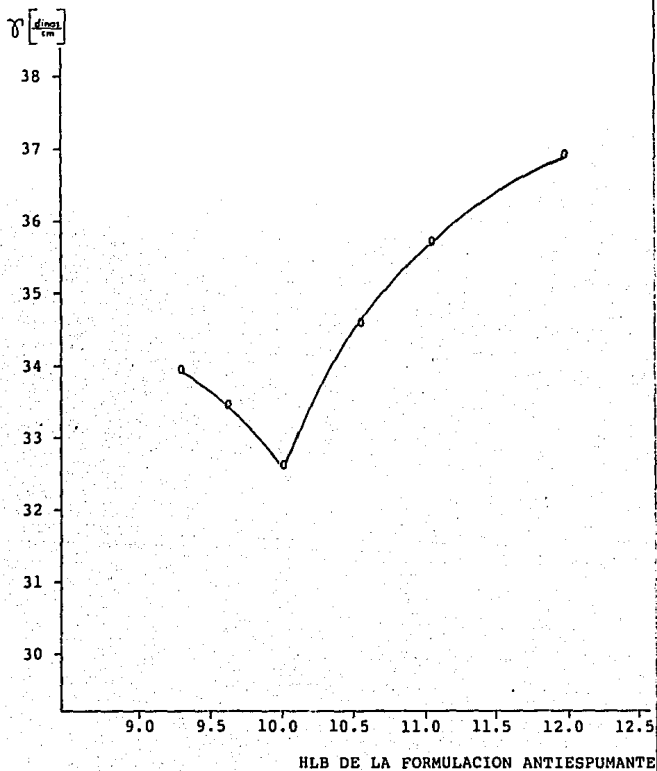
En la Figura 9.1 podemos observar que el efecto de aumentar la concentración de polidimetilsiloxano de 9 a 13% es disminuir la tensión superficial de la disolución de teñido, se encontró que a una concentración de 13% la formulación antiespumante es superficialmente más activa ya que en esta concentración se obtuvo un valor de tensión superficial de 32.79 dinas/cm. Entonces el comportamiento del PDMS es de la siguiente forma:

El aumento en la concentración de PDMS, aumenta la actividad superficial de la formulación antiespumante y por lo tanto este tiene mayor eficiencia.

En la Figura 9.2 podemos observar que en el intervalo de concentración de 1.5 a 3% la tensión superficial de la solución de teñido disminuye, llegando a un valor mínimo en 3% y en el intervalo de 3 a 4.5% la tensión superficial aumenta. Entonces encontramos que una concentración de 3% de este alcohol hace que la formulación antiespumante pueda disminuir la tensión superficial de la solución de teñido a un valor mínimo de 32.59 dinas/cm. y por lo tanto en este valor de concentración de este alcohol la formulación muestra la mayor actividad superficial. Este comportamiento se puede atribuir a valor del HLB de la formulación antiespumante. Si ahora se grafica la tensión superficial de la disolución de teñido vs el HLB de la formulación antiespumante, encontramos el comportamiento mostrado en la Figura 10.3. En esta Figura podemos observar que en el valor de $HLB=10.0$ se obtiene un mínimo en el valor de la tensión superficial en la disolución de teñido. En este valor la formulación muestra la mayor actividad superficial.

En la Figura 9.3 podemos observar un comportamiento similar al de

FIGURA 10.3 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TERIDO CON EL HLB DE LA FORMULACION ANTIESPUMANTE AL VARIAR LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO CON 2 MOL. DE O.E.



la Figura 9.2. En la Figura 9.3, en el intervalo de concentración de 1.5 a 2.0% de alcohol cetílico con 20 moles de óxido de etileno la tensión superficial de la disolución de teñido disminuye, llegando a una valor mínimo en 2% y en el intervalo de 2 a 4% la tensión superficial aumenta, encontrando que una concentración de 2% de este alcohol hace que la formulación antiespumante pueda disminuir la tensión superficial de la disolución de teñido a un valor mínimo de 37.4 dinas/cm y por lo tanto en este valor de concentración la formulación antiespumante muestra la mayor actividad superficial. Nuevamente el comportamiento se puede atribuir al valor del HLB de la formulación. De igual manera se grafica la tensión superficial de la disolución de teñido vs el HLB de la formulación antiespumante, en la Figura 10.4 se muestra esta gráfica.

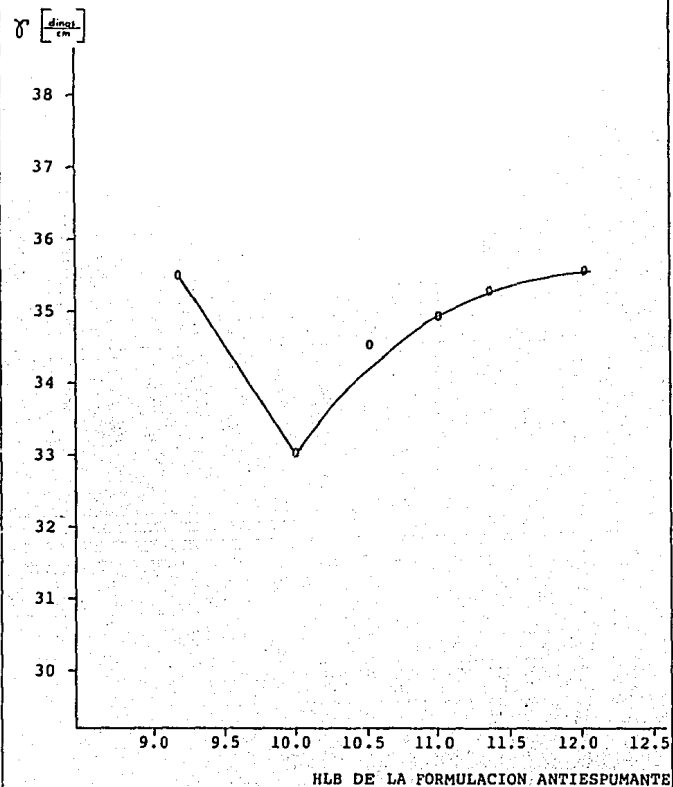
En esta gráfica podemos observar que nuevamente en el valor de HLB=10.0 se obtiene el mínimo valor de la tensión superficial.

10.6 ANALISIS DE LA VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA

En la Figura 9.4 se representa el comportamiento de la tensión superficial al incrementar la temperatura del sistema de 20 a 60°C. La curva #1 es para la disolución de teñido sin antiespumante. La curva #2 es para una disolución de alcohol cetílico con 2 moles de o.e. al 0.1% en peso. La curva #3 es para la disolución de teñido con 0.2% de la formulación #6. (esta formulación corresponde a la formulación #6 obtenida en el diseño factorial 2³, ya que esta formulación mostró la mejor eficiencia antiespumante y desespumante). La curva #4 corresponde a una disolución al 0.1% de alcohol cetílico con 20 moles de o.e. y la curva #5 es para el PDMS al 100% (este líquido corresponde a una mezcla de PDMS y silice hidrofóbica).

En este análisis se obtuvieron las ecuaciones que representan el comportamiento de la tensión superficial al variar la temperatura, con el objetivo de conocer el comportamiento y poder estimar la tensión superficial de la solución de teñido con y sin antiespumante a 120°C y determinar bajo qué condiciones reales de tensión superficial se opera en el proceso de teñido de fibras acrílicas.

FIGURA 10.4 VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DE LA DISOLUCION DE TEÑIDO CON EL HLB DE LA FORMULACION ANTIESPUMANTE AL VARIAR LA CONC. DE ALCOHOL CETILICO CON 20 MOL. DE O.E.



De la ecuaciones que se utilizan para ajustar datos experimentales, se tienen las siguientes:

- a) Ecuación de Ramsay-Shield
- b) Ecuación de Katayama
- c) Ecuaciones empíricas

Se seleccionó una ecuación empírica, ya que esta ecuación sólo tiene dos constantes que se pueden determinar con los datos experimentales.

El ajuste de datos de la ecuación se puede ejemplificar con los datos de tensión superficial de la solución de teñido.

Ecuación empírica (26)

$$\gamma = \gamma_0 (1 - c \cdot T) \quad (35)$$

en donde:

γ : es la tensión superficial (dinas/cm)

γ_0 : es la tensión superficial en $T=0^\circ\text{C}$

c : es una constante adimensional evaluada experimentalmente

T : es la temperatura en $^\circ\text{C}$

Si comparamos la ecuación (35) con la ecuación de una línea recta, tenemos:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 (1 - c \cdot T) \\ y &= mx + b \end{aligned} \quad (36)$$

$$\gamma = \underbrace{-\gamma_0 \cdot c \cdot T}_m + \underbrace{\gamma_0}_b$$

por lo tanto:

$$m = -\gamma_0 \cdot c \quad y$$

$$b = \gamma_0$$

Haciendo una regresión lineal se pueden determinar los valores de m y b.

$$m = -0.27009 \text{ y } b = 49.1551$$

$$\gamma_0 = 49.1551 \text{ y}$$

$$c = \frac{-0.27009}{-49.1551} = 5.495 \cdot 10^{-3}$$

Conocidos γ_0 y c se obtiene la siguiente ecuación:

$$\gamma = 49.1551 (1 - 5.495 \cdot 10^{-3} T) \text{ (dinas/cm)}$$

Se puede dar un tratamiento análogo para todos los sistemas. En la Tabla 10.7 se muestra la ecuación de correlación y el coeficiente de correlación para todos los sistemas.

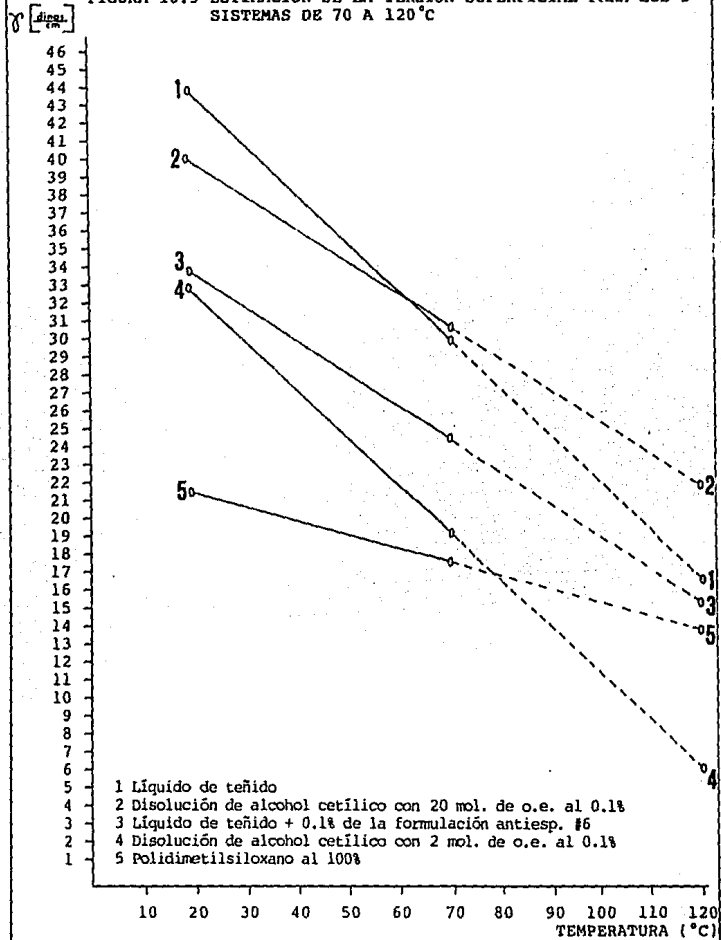
TABLA 10.7 ECUACION DE CORRELACION Y COEFICIENTE DE CORRELACION

SISTEMA	ECUACION DE CORRELACION	COEF. DE CORRELACION
Solución de teñido	$\gamma = 49.1551 \cdot (1 - 5.495 \cdot 10^{-3} T)$	0.98552
Solución de alcohol cetílico con 2 mol. de o.e. al 0.1%	$\gamma = 38.1704 \cdot (1 - 6.935 \cdot 10^{-3} T)$	0.97225
Solución de teñido + 0.2% de antiespumante	$\gamma = 37.3062 \cdot (1 - 4.692 \cdot 10^{-3} T)$	0.9989
Solución de alcohol cetílico con 20 mol. de o.e. al 0.1%	$\gamma = 43.4486 \cdot (1 - 4.000 \cdot 10^{-3} T)$	0.9958
PDMS al 100%	$\gamma = 22.8848 \cdot (1 - 3.039 \cdot 10^{-3} T)$	0.9933

En la Figura 10.5 se muestra la estimación de la tensión superficial de 70 a 120°C para los 5 sistemas.

Como se observa en la Figura 10.5 la tensión superficial de la disolución de teñido a 120°C es 16.74 dinas/cm y la tensión superficial de la disolución de teñido con la formulación antiespumante #6 a 120°C es 16.30 dinas/cm.

FIGURA 10.5 ESTIMACION DE LA TENSION SUPERFICIAL PARA LOS 5 SISTEMAS DE 70 A 120°C



Restando ambos valores se obtiene el abatimiento de la tensión superficial, originado por la presencia del antiespumante.

$$\text{Entonces } 16.74 - 16.30 = 0.44 \text{ dinas/cm.}$$

El antiespumante sólo disminuyó la tensión superficial en 0.44 dinas/cm. A pesar de esta pequeña diferencia comparada con el abatimiento de la tensión superficial que se obtiene a 25 °C (9.64 dinas/cm), el antiespumante continuará funcionando pero con menor eficiencia por la cercanía de estos valores.

También esto se puede explicar en términos de los coeficientes de entrada y de extensión E y S.

A 120 °C la tensión superficial de la disolución de teñido γ_m , prácticamente es igual a la tensión superficial del líquido antiespumante γ_0 , y la tensión interfacial $\rightarrow 0$, el coeficiente de entrada y de extensión $\rightarrow 0$, cuando esto sucede hay poca eficiencia antiespumante.

$$E = \gamma_m + \gamma_{im} - \gamma_0 \quad \text{y} \quad S = \gamma_m - \gamma_0 - \gamma_{im}$$

$$\gamma_0 = \gamma_m \quad \text{y} \quad \gamma_{im} = 0$$

Por lo tanto:

$$E=0 \text{ y } S=0$$

Puede suceder que E y S sean < 0 , cuando esto sucede no hay eficiencia antiespumante.

Se puede observar que el comportamiento de las disoluciones de los alcoholes puros, corresponde a substancias superficialmente activas. El abatimiento de la tensión superficial del agua fue mayor con el alcohol cetílico con 2 moles de óxido de etileno que con el alcohol cetílico con 20 moles de óxido de etileno.

Esto se puede explicar de la siguiente forma :

El alcohol cetílico, con 2 moles de o.e. es poco soluble en agua y permanece anclado en la superficie de esta, mientras que el alcohol cetílico con 20 moles es totalmente soluble y este se encuentra en el seno del líquido.

El polidimetilsiloxano al 100% muestra poca variación de la tensión superficial con la temperatura, sin embargo, este silicón ya tiene un valor bajo de tensión superficial.

CONCLUSIONES

Se encontró que la eficiencia antiespumante y la actividad desespumante son afectadas por la concentración de PDMS, la conc. de alcohol cetílico con 2 moles de óxido de etileno y la conc. de alcohol cetílico con 20 moles de óxido de etileno. Un aumento en la concentración de PDMS aumenta la eficiencia antiespumante. El efecto del cambio en la concentración de los alcoholes se puede englobar en el concepto del HLB. Se encontró inicialmente que en el valor de HLB de 10,5 se obtuvieron buenos resultados de la eficiencia antiespumante y de la actividad desespumante, esto se obtuvo con los resultados del diseño factorial 2^3 , sin embargo debido a que este diseño factorial sólo muestra tendencias y no indica el comportamiento de cada variable, este valor no se puede considerar como el óptimo.

Mediante el diseño experimental "un factor cada vez", se encontró que el valor óptimo del HLB es de 10.0, este valor se comprobó por dos caminos análogos.

También se encontró que la concentración total de los emulsificantes en la formulación afecta a la eficiencia antiespumante, se encontró que el porcentaje óptimo es de 5%.

La eficiencia de un antiespumante se puede ver afectada por los siguientes factores:

- 1) Temperatura del sistema espumante.
- 2) Concentración del soluto de superficie activa disuelto en el sistema, que genera la espuma y por la cantidad de espuma generada por este soluto.
- 3) Condiciones de agitación en el proceso.
- 4) Tiempo de operación del proceso.

Se encontró que tanto eficiencia antiespumante como la actividad desespumante dependen principalmente de 4 factores:

- 1) Concentración de polidimetilsiloxano en la formulación.
- 2) Valor del HLB de la formulación.
- 3) Concentración total de emulsificantes en la formulación.
- 4) Estructura química de los emulsificantes.

La actividad desespumante, es decir la velocidad de destrucción de espuma (espuma de previa existencia), aumenta al aumentar la temperatura y la eficiencia antiespumante disminuye al aumentar la temperatura.

La tendencia encontrada de la eficiencia de un antiespumante es la siguiente:

Un antiespumante será más eficiente a medida que aumente el abatimiento de la tensión superficial del líquido espumante, es decir el efecto del antiespumante es disminuir la tensión superficial del líquido espumante y a medida que reduzca más la tensión superficial del líquido espumante será más eficiente.

Sin embargo el abatimiento de la tensión superficial se ve afectado por la temperatura del sistema espumante. Se encontró que un aumento en la temperatura del sistema espumante, disminuye el abatimiento de la tensión superficial y con esto la eficiencia de la formulación antiespumante.

Se aplicó un método de prueba (ASTM D 3519-88) para evaluar la eficiencia antiespumante y la actividad desespumante con buenos resultados.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Literatura Técnica, Antiespumantes de Silicona
Wacker Mexicana, 1992.
- 2.-Michael J. Owen, Defoamers, Encyclopedia Kirk-Othmer, vol 7,
p. 928-945, 1993
- 3.-J.C. Colbert, Foam and Emulsion Control Agents and Processes,
Recent Developments, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 1981.
- 4.-H.T. Kermer, Foam Control Agents, Noyes Data Corp., Park Ridge
N.J. 1976.
- 5.-Bikerman, Foams, Theory and Industrial Applications, Reinhold,
N.J. 1953.
- 6.-Morrison and Boyd, Química Orgánica, Editorial Mc Graw Hill,
México 1990
- 7.-N.F. Chinoy, S.W. Dean, Jr., and R. Derby, The Role of
Acetylenic Glycols in the Growth of Water Based Coatings,
Air Products Technical Paper 120-123, Air Products and
Chemicals Inc. Allentown Pa. 1979
- 8.-Michael J. Owen, in J.I. Kroschwitz, ed., Encyclopedia of Polymer
Science and Engineering, Vol. 2, 2nd ed., John Wiley Sons, Inc.
New York., 1985, pp 59-72
- 9.-U.S. Pat. 4,082,690 (Apr. 4, 1978), K.W. Farminer
(to Dow Corning Corp.).
- 10.-Literatura Técnica, Acido Silícico Hidrófobo

Wacker Mexicana, 1991.

- 11.-Literatura Técnica, Aerosil Fumed Sílica, Degussa Corp.,1985
- 12.-Sydney Ross and Gary Nishioka, Monolayer of Silica/Polydimethylsiloxane, J. of Colloid and Interface Science Vol.65, No.2, p.216, 1978
- 13.-Crosfiel Chemicals, Warrington, England, Technical Publication No. 25
- 14.-Buist, G.J., Burton, J.S., and Elvidge. J.A. J. Pharm. Pharmac. 25,854,1973
- 15.-Literatura Técnica, Fluidos Baysilona M, Bayer de Mexico, 1981
- 16.-Measurement of Film-Breaking Ability of Antifoaming Agents, H. Tsuge, J. Ushida, and S.I. Hibino, J. of Colloid and Interface Science, Vol. 10, No.1, p.175, 1984
- 17.-Michael J. Owen, The Surface Activity of Silicones, A Short Review, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 1, No. 1, pp.97-103, 1980.
- 18.-Zisman W. A. Adv. Chem. Ser. 1964 No. 43,1
- 19.-Hoernsmechmeyer, D.J. Phys. Chem. 1966, 70, 2628.
- 20.-Fowkes, F.M. Ind. Eng. Chem. 1964, 56,40.
- 21.-Voronkov, M.G.; Mileshevich, V.P.; Yuzhelevskii, Yu. A. "The Siloxane Bond; Livak, J., Transl., Consultants Bureau N.J. 1978
- 22.-Jarvis, N.L. J. Phys Chem. 1966, 70, 3027.
- 23.-Bikerman y Egloff, Emulsions and Foams, Reinhold, N.J. 1941.
- 24.-Robert H. Perry; Cecil H. Chilton., Manual del Ingeniero Químico Mc Graw Hill, Quinta Edición, Sección XVIII, pag. 18-105, 1982.
- 25.-S. Ross, Mechanisms of Foam Stabilization and Antifoaming Action Chem. Eng. Prog. Vol. 63. No. 9. 1967.
- 26.-Maria Teresa Toral, Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos, Editorial Urmos, México 1962
- 27.-S. Ross and P. Becher, The History of the Spreading Coefficient, J. of Colloid and Interface Science, Vol.149, No.2, 575, 1992
- 28.-Robinson, J. V., and W. W. Woods, J. Soc. Chem. Idn. (London), 67, p. 361 (1948).
- 29.-Griffin, W. C., J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, p. 311 (1949);

- J. Soc. Cosmetic Chemists, 4, p. 1 (1954)
- 30.-Michael J.Owen, Antifoaming Agents, Polymer Science, p. 59 (1985)
- 31.-A. Prins, Paper 539, presented at 59th ACS Colloid and Surface Symposium, June, 1985
- 34.-Literatura Técnica, El Sistema HLB, ICI Americas Inc. 1991
- 35.-Literatura Técnica, Silicone antifoaming agents 60-1E ICI Americas Inc. Speciality Chemicals, 1992
- 36.-Senner, Paul. La Técnica de los Procesos en el Acabado Textil. Ediciones Cedel, (1985), Viladrau (Gerona)
- 37.-Lorenz, RRC. Yarn Twisting, The Textile Institute, Textile Progress, Vol. 16, Number 1/2, (1987)
- 38.-George E. P. Box, William G. Hunter, J. Stuart H. Estadística para Investigadores. Introducción al Diseño de Experimentos, Editorial Reverte, (1988)
- 39.-ASTM. Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Method for Foam in Aqueous Media (ASTM D 3519-88 Blender Test), Standard Test Method for Meassumerent Surface Tension in Watter (D 1519-77).