



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

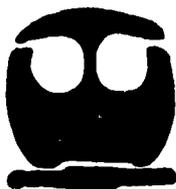
**PROCESOS DE SEPARACION POR
RECTIFICACION DE ESPUMAS**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

OSCAR ERICH MAYA ALCARAZ



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. GARFIAS AYALA FRANCISCO JAVIER.

VOCAL: Prof. GRACIA FADRIQUE JESUS.

SECRETARIO: Prof. GARCIA CHARRETON ALMA ROSA.

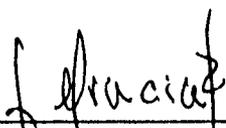
1er. SUPLENTE: Prof. VERDEJO COSS Y LEON JOSEFINA ADRIANA.

2do. SUPLENTE: Prof. PADILLA RAMIREZ AMANDO JOSE.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:



Oscar Erich Maya Alcaraz

Los primeros hombres creados y formados se llamaron el Brujo de la Risa Fatal, el Brujo de la Noche, el Descuidado y el Brujo Negro...Estaban dotados de inteligencia y consiguieron saber lo que hay en el mundo. Cuando miraban, veían al instante todo lo que estaba a su alrededor, y contemplaban sucesivamente el arco del cielo y el rostro redondo de la tierra...(Entonces el creador dijo): "Lo saben ya todo...¿que vamos hacer con ellos? Que su vista alcance solo a lo que está cerca de ellos, que sólo puedan ver una pequeña parte del rostro de la tierra...¿No son por su naturaleza simples criaturas producto de nuestras manos? ¿Tienen que ser también dioses?"

Popol-Vuh (Mayas-quiché)

Por que nosotros somos la encarnación local del Cosmos que ha crecido hasta tener consciencia de sí. Hemos empezado a contemplar nuestros orígenes: sustancia estelar que medita sobre las estrellas; conjuntos organizados de decenas de miles de billones de billones de átomos que consideran la evolución de los átomos y rastrean el largo camino a través del cual llegó a surgir la consciencia, por lo menos aquí. Nosotros hablamos en nombre de la tierra. Debemos nuestra obligación de sobrevivir no sólo a nosotros sino también a este Cosmos, antiguo y vasto, del cual procedemos.

Carl Sagan

Agradecimientos

Con palabras no puedo expresar el agradecimiento y admiración que siento por ustedes hoy y siempre : Oscar, Gabriela, Giselle y Alinne. Los quiero!

A toda la familia gracias!

A Dulce por todo.

A mis casi hermanos Julio, Bernardo, Gerardo, Manuel, Fernando y Pablo con respectivas familias, gracias ahora y siempre!

A las familias Gadea (las dos), Grasa, Perez, Gomez y Ruiz.

A mis compañeros y maestros del CIE.

A los viejos de la Fac. Pepe, Juanjo, Lou, Mauricio, Fernando, Paty, Lupita, Sandy, Pablo, Andrey, Toño, Polo, Carlos, Roberto, Lobsang, Mike, Jorge, Alito, Leo, Omhar, Monica, Lala, Manueloco, Ricardo, Alois, etc... Siempre los recuerdo.

Con cariño a los Polímeros.

A todos los integrantes del laboratorio de Termofísica. Que gran equipo!

A la Facultad de Química.

A la U.N.A.M. Un orgullo ser PUMA!

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por la amistad y conocimientos que me ofreció durante mi estancia en el laboratorio.

A los profesores Francisco Javier Garfias y Alina Rosa Garcia Charreton por su ayuda y comentarios en la realización de este trabajo.

INDICE

Introducción

Capítulo 1: Físicoquímica de Superficies.

1.1 Físicoquímica de superficies	1
1.2 Tensión superficial	2
1.3 Tratamiento termodinámico de una superficie	3
1.4 Energías termodinámicas superficiales	6
1.4.1 Energía interna	6
1.4.2 Energía libre de Helmholtz	7
1.4.3 Entalpía	8
1.4.4 Energía libre de Gibbs	8
1.4.5 Ecuación de Gibbs - Duhem	9
1.5 Ecuaciones de superficie	11
1.5.1 Ecuación de adsorción de Gibbs	11
1.5.2 Superficies curvas	14
1.5.3 Ecuación de Young - Laplace	15
1.6 Tensoactivos	18

Capítulo 2 : Espumas

2.1 Espumas	21
2.2 Bordos de Plateau	24
2.3 Estabilidad de espumas	27
2.3.1 Modulo de elasticidad de Gibbs	27
2.4 Flujo Marangoni	30
2.5 Otros factores que influyen en la estabilidad de la espuma	31
2.6 Antiespumantes	33
2.7 Predicción de espumas	36

Capítulo 3 : Separación por Rectificación de Espuma

3.1 Adsorción en burbuja	41
3.2 Rectificación en espuma	45
3.3 Modelos de operación	48
3.4 Otros modelos de operación	50

Capítulo 4 : Desarrollo Experimental	
4.1 Desarrollo experimental	54
4.1.1 Descripción	54
4.1.2 Modo de operación	58
4.2 Mediciones efectuadas	59
4.2.1 Tensión superficial	59
4.2.2 Tiempo de residencia	59
4.2.3 Volumen recolectado	60
4.3 Variables utilizadas	60
4.3.1 Variación del volumen de la solución base	60
4.3.2 Variación de la alimentación de Nitrógeno	61
4.4 Tensoactivos utilizados	62
4.4.1 Nonil Fenol Etoxilado	62
4.4.2 Lauril Sulfato de Sodio	64
4.4.3 Cloruro de Alquildimetilbenzilamonio	66
Capítulo 5 : Resultados y Análisis.	
5.1 Procedimiento de calculo	67
5.1.1 Balance de materia	67
5.1.2 Velocidad de espumación	67
5.2 Análisis de resultados NFE 6M	70
5.2.1 Resultados	72
5.3 Análisis de resultados NFE10M	77
5.3.1 Resultados	79
5.4 Análisis de resultados NFE 30M	84
5.4.1 Resultados	86
5.5 Análisis de resultados Lauril Sulfato de Sodio	97
5.5.1 Resultados	99
5.6 Análisis de resultados Cloruro de Alquildimetilbenzilamonio	103
5.6.1 Resultados	105
Conclusiones	109
Bibliografía	111

INTRODUCCION

Una espuma es un sistema que comprende burbujas de gas dispersas en un líquido. Las burbujas se encuentran separadas por una delgada capa o película llamada lamela que proporciona estabilidad temporal a la espuma y que en su mayoría es agua, en tal relación que su densidad es más cercana al gas que al líquido. Las propiedades fisicoquímicas de las burbujas, en el seno del líquido, permiten utilizarlas en diferentes tipos de tratamientos de separación por adsorción ya sea en burbuja o espuma que se diferencian en términos de procedimiento para colectar la interfase enriquecida. En la industria química es a veces necesaria la espuma para llevar a cabo ciertas operaciones pero, en algunas ocasiones, puede interferir con el proceso y entonces es necesario recuperarla, tratarla o eliminarla según sea el caso. Por ejemplo, en la industria metalúrgica se generará espuma para separar partículas por medio de flotación, resultado de la diferencia de densidades, o en la industria alimentaria donde es empleada en la separación de proteínas de sueros lácteos por medio de la concentración de las proteínas en la fase líquido-aire. En algunas otras industrias, como la petrolera, es la causa de un sin número de problemas como la disminución en la capacidad de planta, debido a la entrada de gas o aire en equipos provocando cavitación y ocupando espacio, con lo cual se elevan los costos de operación y mantenimiento, además del aumento de inversión en control de la espumación por medio de agentes antiespumantes.

Uno de los tratamientos utilizados para el control de la espumación es el de la separación por fraccionación de uno o más solutos en la superficie de las burbujas de gas que se hacen crecer a través de una solución. Un líquido puro no puede generar espuma por lo que, para llevar a cabo este proceso, es necesario el uso de agentes tensoactivos que disminuyen la tensión superficial y faciliten la espumación al crear burbujas, o al aumentar la superficie, por medio del suministro de aire o gas en la

solución donde será adsorbido el tensoactivo, de acuerdo con la ecuación de adsorción de Gibbs, en el trayecto del nacimiento de la burbuja hasta la superficie. Estas burbujas cuya elasticidad es producida por la adsorción del tensoactivo en la región inhomogénea forman, al concentrarse en la superficie del líquido, la espumación. La espuma es relativamente rica en material adsorbido, por lo que cuando ésta crece, se lleva a cabo un drenado de líquido y material, debido a la gravedad, presión hidrostática y efectos capilares, provocando el colapso o rompimiento de la espuma superior, ya que la presión interior de la espuma es mayor a la atmosférica y la pérdida de material tensoactivo produce un decaimiento en la elasticidad, enriqueciendo a la espuma creciente. Al separar la espuma, enriquecida, se realizó una separación de material tensoactivo de la solución

El objetivo de este trabajo es la recuperación de soluto mediante el uso de este método de separación en una columna de espumación, medida por medio de la diferencia de la tensión superficial de la solución antes y después de la espumación, e introduciendo cambios en las variables que afectan directamente al proceso (alimentación, concentración y volumen base) que pueden producir cambios en la velocidad de espumación y recuperación del material. Para este trabajo son utilizados, tensoactivos de tres diferentes familias: no iónicos, aniónicos y catiónicos, en base al comportamiento espumante que presentan cada uno de ellos. Se utilizará un modelo de predicción de separación donde el líquido que drena a contracorriente por las lamelas, y que produce la rectificación, crea redes de películas no en forma de monocapa, por lo que se propone la forma de una bicapa en la lamela y en el modelo, mostrando a la concentración micelar crítica como la zona de mayor recuperación.

Capítulo 1 Físicoquímica de Superficies.

1.1 Físicoquímica de Superficies.

La región existente entre el seno de dos o más fases volumétricas en contacto es denominada interfase. Un requisito general para la existencia de una interfase, estable, es que la energía libre de formación de ésta sea mínima. Si fuera negativa o igual a cero, el efecto de la interacción entre las moléculas en las dos fases, sería la continua expansión de la región superficial conduciendo a una completa dispersión de una de las fases en la otra. Así la físicoquímica de superficies estudia los fenómenos relacionados con ésta región.

Los tipos de interfases posibles pueden ser resumidos en términos de los tres estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso).

Gas-sólido

Gas-líquido

Líquido-líquido

Líquido-sólido

Sólido-sólido

La interfase en un sistema gas-líquido suele denominarse superficie.⁽²⁾⁽³⁾

1.2 Tensión Superficial

Si consideramos una gota de líquido, en equilibrio con su vapor y en ausencia de fuerzas externas, una gota tenderá a la forma esférica que es el estado de mínima energía.

Para incrementar la superficie de una gota, es necesario aplicar un trabajo contrario a la fuerza que impide este aumento. Este trabajo por unidad de superficie equivale a la tensión superficial.

En un líquido las moléculas permanecen unidas ya que, una molécula en el seno de un líquido tiene una mayor energía potencial que una molécula de vapor por lo que es necesario requerir de energía para desplazar a una molécula del seno del líquido y depositarla en el vapor. Cuando una molécula se encuentra en la superficie de un líquido su estado de energía es intermedio entre las moléculas libres (vapor) y las moléculas del seno (Líquido). Esta molécula se ubicará entre fuerzas atractivas que dan como resultado una atracción perpendicular a la superficie y dirigida hacia el seno del líquido, creando una tensión superficial expresada en energía por unidad de área (erg/cm^2 .) como se observa en la Figura 1. ⁽²⁾⁽⁴⁾⁽¹⁹⁾

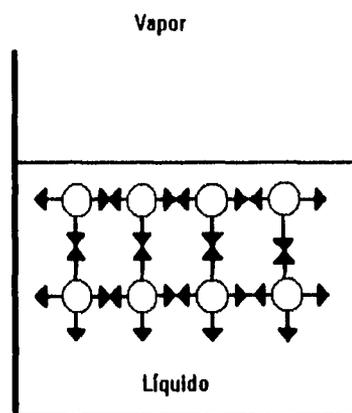


Figura 1. Fuerzas de atracción entre moléculas en un líquido

1.3 Tratamiento Termodinámico de una Superficie.

Se ha definido como interfase a la frontera entre dos fases volumétricas en contacto, pero es difícil localizar en donde se encuentra el límite entre una fase volumétrica y la interfase de ella. Esto dependerá básicamente de las fluctuaciones entre las fuerzas intermoleculares y las fuerzas de van der Waals. Estas fuerzas disminuyen en términos de $10E7$ al alejarlas una distancia intermolecular. Una molécula, experimentará fuerzas simétricas una vez que se encuentre unos diámetros alejada de la superficie adoptando una figura esférica (mínima energía), mientras que las moléculas situadas en la superficie adoptarán una forma elipsoidal al no sufrir interacciones simétricas. Por eso al acercarse a la superficie va existiendo un cambio gradual en el medio y podemos distinguir entre las propiedades de la fase volumétrica y las propiedades de la interfase.

La superficie, será definida como una fase que tendrá un volumen y espesor finito. Termodinámicamente ésta puede ser expresada como cualquier otra fase pero teniendo en cuenta que se debe incluir el término de tensión superficial.⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹⁹⁾

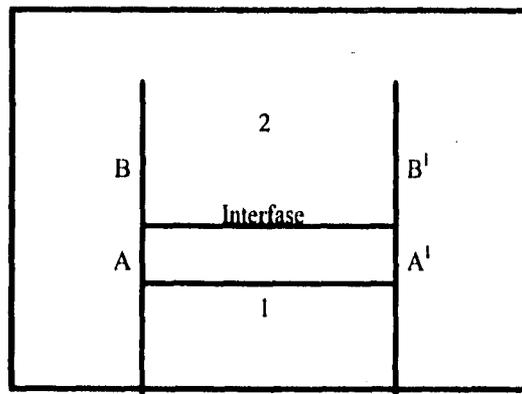


Figura 1.1 Caso Real

La figura 1.1 representa al modelo real que muestra a dos fases homogéneas bien definidas (Regiones 1 y 2) separadas por interfase que tiene un espesor arbitrario no menor a un diámetro molecular. La fase 1 es homogénea hasta el límite AA^1 y la fase 2 hasta BB^1 .

Gibbs, sugirió otro modelo para representar la interfase, donde es considerada como un plano matemático que da una separación a las fases (Figura 1.2) en el cual las propiedades cambian bruscamente de una fase a otra.

La superficie divisora está denotada como SS^1 y tiene un valor de cero en espesor y volumen, encontrándose en una posición arbitraria.

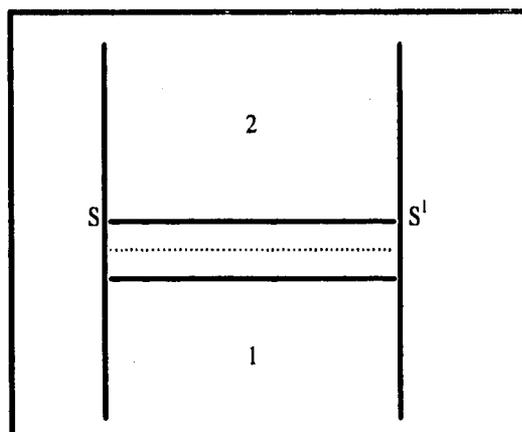


Figura 1.2 Caso ideal (Gibbs)

Una mejor manera de representar estos dos modelos es por medio de un perfil de densidades, dando a la fase 1, un espacio entre la altura 0 y Z_0 , y la fase 2, de Z_0 a Z . La interfase estará localizada en Z_0 . Figura 1.3.

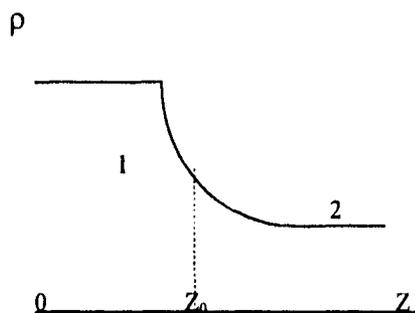


Figura 1.3 Perfil de densidades (Caso real)

Si la densidad de la especie 1 se indica como una función en la posición, en la región cercana a Z_0 , la densidad cambiara desde ρ_1 , que es el seno de la fase 1, hasta la densidad ρ_2 del seno de la fase 2. (Figura 1.3.)

Este perfil corresponde al modelo donde la interfase presenta un volumen y espesor finito. Si se considera que el cambio de densidad no es gradual, sino abrupto en Z_0 el perfil obtenido será como el de la Figura 1.4.

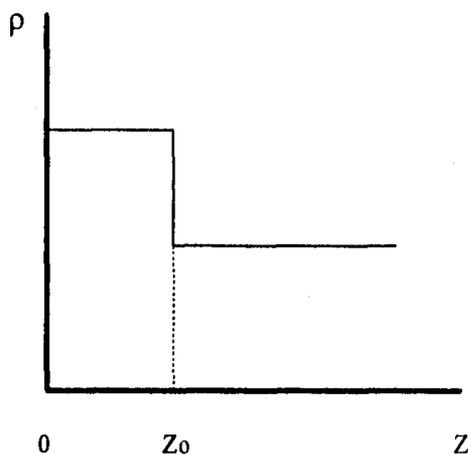


Figura 1.4 Perfil de densidades (caso Gibbs) ideal

1.4 Energías Termodinámicas Superficiales.^(4,3,20,19,2)

1.4.1 Energía Interna.

Para la termodinámica clásica cuando existe un cambio diferencial en un sistema de dos fases en equilibrio, en un sistema cerrado, la energía interna es definida como:

$$U = dQ + dW \quad (1)$$

Donde Q = calor y W = trabajo. Al encontrarse en equilibrio los cambios diferenciales son reversibles por lo que a partir de la definición de entropía:

$$dQ = TdS \quad (2)$$

Donde S = Entropía y T = Temperatura absoluta del sistema.

y cuando el trabajo realizado sobre el sistema en el momento que el volumen del gas cambia en dV en contra de una presión externa P_{ex} (reversibilidad) se define como:

$$dW = -PdV \quad (3)$$

Donde V = Volumen y P = Presión

Al sustituir (1.2) y (1.3) en (1.1) obtenemos:

$$dU = TdS - PdV \quad (4)$$

Si el sistema es abierto y multicomponente se deben representar los potenciales químicos y el número de moles que intervienen.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

Ahora, si el trabajo desarrollado por el sistema aumenta, el volumen cambiará así como el área superficial de la superficie del líquido extendido, por lo que se necesitará aplicar un trabajo positivo al sistema el cual será proporcional a la cantidad de área que sea aumentada.

$$dW = -PdV + \sigma dA \quad (6)$$

Siendo σdA el trabajo superficial.

Sustituyendo la ecuación (6) en la ecuación en la ecuación (1.5) obtenemos:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

Que es la Primera ecuación de superficies.

1.4.2 Energía Libre de Helmholtz.

La expresión de la energía libre de Helmholtz para un sistema cerrado con un componente es:

$$A = U - TS \quad (8)$$

Diferenciando esta expresión obtenemos:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (9)$$

Sustituyendo (9) en (7) tenemos la expresión para la energía libre de Helmholtz en superficies.

$$dA = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i n_i \quad (10)$$

1.4.3 Entalpía.

La definición termodinámica está dada por la siguiente expresión:

$$H = U + PV \quad (11)$$

Diferenciando esta expresión obtenemos:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (12)$$

Sustituyendo la ecuación (12) en la ecuación (7) obtenemos la expresión para la entalpía en superficies.

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i n_i \quad (13)$$

1.4.4 Energía Libre de Gibbs.

La expresión que nos define a la energía libre de Gibbs es:

$$G = U + PV - TS \quad (14)$$

Derivando esta expresión obtenemos:

$$dG = dU + PdV + VdP + TdS + SdT \quad (15)$$

Sustituyendo la ecuación (15) en (7) obtenemos la expresión de la energía libre de Gibbs en superficies:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (16)$$

1.4.5 Ecuación de Gibbs-Duhem.

Al considerar una fase que forma parte de un sistema heterogéneo, como un sistema abierto homogéneo utilizamos la ecuación (7).

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (17)$$

Al integrar esta ecuación por ser extensiva resulta:

$$U = TS - PV + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (18)$$

Diferenciando la ecuación (1.18)

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (19)$$

Sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación (7) obtenemos la ecuación de Gibbs-Duhem para superficies:

$$SdT - VdP + Ad\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (20)$$

Considerando Gibbs a la interfase solo como una línea de separación entre fases donde, a condiciones isotérmicas, el volumen superficial $V^s = 0$

1.5 Ecuaciones de superficie.

1.5.1 Ecuación de Adsorción de Gibbs.

La ecuación de adsorción de Gibbs es una herramienta útil en la medición de la adsorción de soluto en la superficie y las consecuencias que esto acarrea (Disminución de la tensión superficial, etc...) comparando las características de la superficie con las del bulto.

Partiendo de la ecuación (20) de superficies:

$$S^S dT - V^S dP - A d\sigma + \sum_i n_i^S \mu_i = 0$$

Definimos la concentración de superficie como el número de moléculas por unidad de área.

$$\Gamma_i = n/A \quad (21)$$

Sustituyendo la ecuación (21) en la ecuación (20)

$$S dT - V dP + d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (22)$$

La temperatura es constante y de acuerdo a Gibbs $V^S = 0$, entre las dos fases:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (23)$$

El potencial químico ideal se representa como:

$$\mu_i^B = \mu_i^{0B} + RT \ln X_i \quad (24)$$

El abatimiento de tensión superficial es el resultado de la concentración de las especies en la superficie.

$$\mu_i^B = \mu_i^S \quad (25)$$

Para dos componentes

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (26)$$

Pero el componente 1 es el disolvente puro, por lo que $\Gamma_1 = 0$. Y la ecuación anterior es representada ahora como:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (27)$$

En el equilibrio los dos potenciales tienen el mismo valor expresándose esta ecuación como:

$$d\mu_i = RT d \ln X_i \quad (28)$$

Sustituyendo la ecuación (27) en la ecuación (28) obtenemos:

$$-d\sigma = \Gamma_2 RT d \ln X_i \quad (29)$$

Despejando de la ecuación (29) la concentración del soluto obtenemos:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln X_i} \right)_T \quad (30)$$

Que es la ecuación que representa la adsorción de soluto en la superficie del solvente expresada por Gibbs. Rearreglando esta ecuación:

$$\Gamma_2 = -\frac{X_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dX_i} \right)_T \quad (31)$$

Que es la expresión usada como ecuación de adsorción de Gibbs en términos de tensión superficial. Al agregar tensoactivo, al solvente, este tenderá a concentrarse en la superficie aumentando la presión superficial en ella, por lo que la presión superficial es inversamente proporcional a la caída de la tensión superficial. Sustituyendo el término de presión superficial en la ecuación (31) obtenemos la ecuación:

$$\Gamma_2 = \frac{X_i}{RT} \left(\frac{d\Pi}{dX_i} \right)_T \quad (32)$$

1.5.2 Superficies Curvas.

En una superficie plana, la presión de las fases que actúan en el sistema es la misma, pero en el caso de superficies curvas, se tienen que hacer diferentes consideraciones empezando por la contribución de energía interna de cada una de las fases incluyendo a la interfase.

$$dU = TdS - P_1dV_1 - P_2dV_2 + \sigma dA \quad (33)$$

Esta ecuación puede expresarse finalmente:

$$dU = TdS - P_1dV + (P_1 - P_2)dV_2 + \sigma dA \quad (34)$$

Considerando una gota de radio R donde P_1 es la presión externa y P_2 es la presión

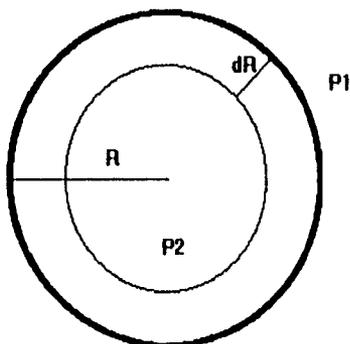


Figura 1.5 Esquema de una gota

interna, si la entropía total y el volumen externo permanecen constantes $dS = 0$, $dV_1 = 0$ y como en el equilibrio $dU = 0$, la ecuación 35, se expresará:

$$(P_1 - P_2)dV_2 + \sigma dA = 0 \quad (35)$$

Al área, de una esfera es, $A = 4\pi R^2$ y el volumen $V = 4/3\pi R^3$. Si existiera una diferencial de radio en la esfera $dA = 8\pi R dR$ y $dV = 4\pi R^2 dR$, que al sustituir en la ecuación (35) da como resultado:

$$4(P_1 - P_2)\pi R^2 dR = -8\pi\sigma R dR \quad (36)$$

Ordenando la ecuación (1.36) obtenemos finalmente:

$$P_2 = P_1 + \frac{2\sigma}{R} \quad (37)$$

Que nos expresa el aumento de la presión, respecto al exterior, a medida que disminuya el radio o aumente la curvatura de la gota.^(2x1)

1.5.3 Ecuación de Young-Laplace.

Esta ecuación puede derivar explícitamente las condiciones para el equilibrio mecánico en una superficie curva entre dos fases. La figura 1.6 ilustra a una superficie esférica con un radio de curvatura r . Considerando un elemento dA en la superficie y las fuerzas que actúan sobre él. La presión (fuerza por unidad de área) sobre el elemento δA es $P^{II} - P^I$, entonces la fuerza actuando sobre ella es $(P^{II} - P^I)\delta A$. El componente de fuerza en la dirección Z es $(P^{II} - P^I)\delta A \cos\alpha = (P^{II} - P^I)\delta A^I$. Este componente de fuerza en Z es la fuerza sumada sobre toda el área de la capa esférica, entonces, $(P^{II} - P^I)\pi a^2$. La tensión superficial ejerce una fuerza σdl en cada

elemento dl de la circunferencia de la base de la capa interior, y el componente de ésta fuerza a lo largo de CZ es $\sigma \cos\beta \, dl$. La fuerza total F en dirección CZ y debido a la fuerza de tensión superficial se convierte en $-\sigma \cos\beta(2\pi a)$ o, desde $\beta = a/r$, $F = -2\pi\sigma a^2/r$. Porque el sistema es simétrico en CZ, todas las fuerzas normales a CZ, sumadas deben de dar cero. La condición para el equilibrio es que:

$$(P^{II} - P^I)\pi a^2 - ((2\pi\sigma a^2)/r) = 0 \quad (38)$$

Que arreglando términos expresa a la ecuación de Young-Laplace.

$$P^{II} - P^I = 2\sigma/r \quad (39)$$

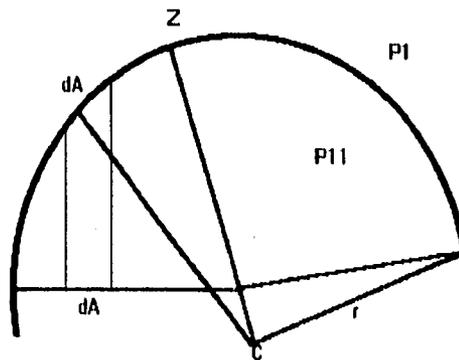


Figura 1.6 Derivada de la ecuación de Young-Laplace

Esta ecuación especifica que en consecuencia de la existencia de una tensión superficial en una superficie de curvatura r , el equilibrio mecánico es mantenido entre dos fluidos a diferentes presiones P^{II} y P^I (Hay que notar que en el lado cóncavo de la superficie está a una presión P^{II} , que es más grande que P^I en el lado convexo). En el caso de una superficie plana el radio de curvatura tiende a infinito y

la condición de equilibrio es simple $P^{II} = P^I$. Una superficie cualquiera requiere ser caracterizada por dos radios de curvatura en cualquier punto r_1 y r_2 que en este caso, la ecuación de Young-Laplace, tomará la forma:⁽⁴⁾

$$P^{II} - P^I = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (40)$$

1.6 Tensoactivos.

Un tensoactivo es todo componente, formado de una parte hidrofóbica (Parte hidrocarbonada) y una hidrofílica (Parte liofilica), que tiende a localizarse en la superficie de un solvente polar por la tendencia de la parte hidrofóbica a separarse de las moléculas del solvente, adoptando una nueva orientación (mostrada en la figura 1.5) y creando una reducción drástica de la tensión superficial, disminuyendo el trabajo mínimo para expandir una superficie. ^(2x3x20)

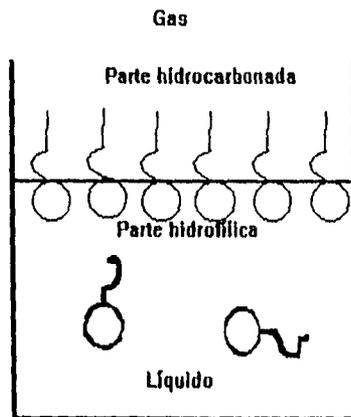


Figura 1.7 Tensoactivo en un solvente

Si la tensión superficial disminuye con el aumento de la concentración significa que hay un aumento de soluto en la intercara, pero si la tensión superficial crece, con el incremento de soluto, existirá una adsorción en exceso negativa.

Algunos ejemplos de productos que crean esta adsorción negativa son las sales inorgánicas como Hidróxido de sodio, cloruro de potasio, cloruro de sodio, etc... y compuestos orgánicos como la sacarosa, glicerina, silicones, etc... figura 1.8

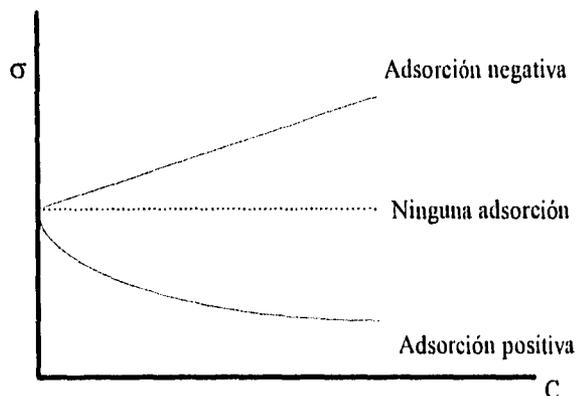


Figura 1.8 Tensión superficial con diferentes especies en la superficie

Al alcanzar la máxima concentración de tensoactivo, en la superficie, se observa (figura 1.9) que la tensión superficial es abatida hasta un límite en el que la

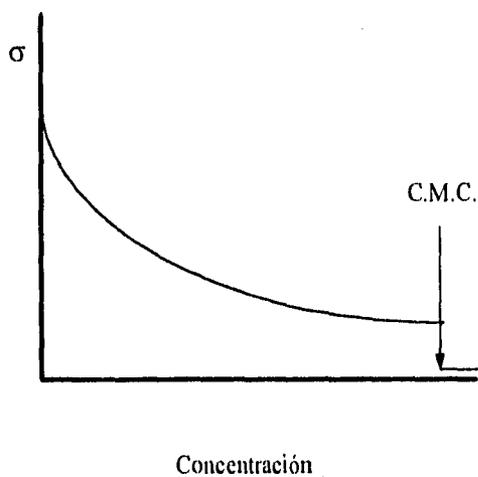


Figura 1.9 Disminución de la tensión superficial con respecto a la concentración de tensoactivo

concentración del soluto disperso, en el seno del solvente, encuentra otra salida energética, requerida por la parte hidrocarbonada del tensoactivo, llamada micela. Las micelas son agregados moleculares del mismo soluto, con la cadena

hidrocarbonada dirigida hacia el centro y en contacto con la cadena hidrocarbonada de otras moléculas del tensoactivo, en forma de esfera como se observa en la figura 1.7, dejando a los grupos polares en la superficie que estabilizan a la micela en el solvente.⁽²⁾⁽²⁰⁾⁽¹⁹⁾

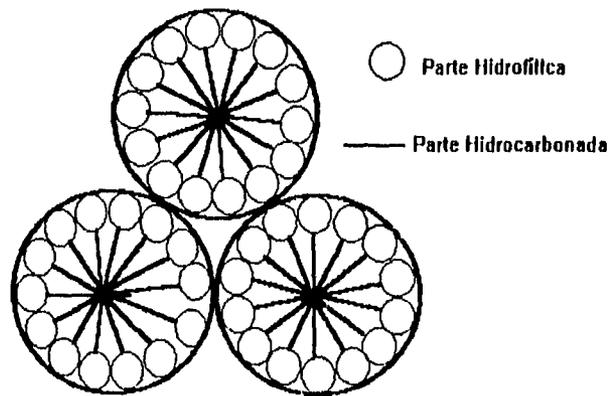


Figura 1.9 Micelas

Al realizarse cambios en la temperatura, concentración del tensoactivo, etc., pueden cambiar el tamaño, forma y número de agregados en la micela. Generalmente en concentraciones mas elevadas de 10 veces la C.M.C. las micelas adoptan una forma de empaquetamiento también mostrado en la figura 1.9.

Capítulo 2. Espumas

2.1 Espumas.

Frecuentemente en los procesos industriales se puede encontrar el fenómeno de la espumación. En algunas ocasiones esto puede ser benéfico y hasta necesario para cumplir los objetivos como en el caso de la separación por espumación de minerales ó separación de proteínas por burbujeo, etc... en otros casos la espumación crea problemas y efectos adversos en costos y realización del proceso. Ejemplos de esto son: la destilación, etc...que para ser evitados se requiere la ayuda de antiespumantes. Por lo que es necesario el identificar los procesos para poner definir a la espumación como necesaria ó problemática.

La espuma es definida como el gas disperso en burbujas separadas por películas de líquido, en relación tal que su densidad es más cercana a la del gas que a la del líquido. Por lo que, teniendo en cuenta estas características, también es reconocida como un sistema coloidal.

Un líquido puro no forma espuma cuando se le agrega gas (Por medio de agitación, introduciendo un flujo de gas o por reacción química). Esto es debido a que no existe variación de la tensión superficial con respecto al área producida por la dispersión de gas en el líquido. Por lo que es necesario algún componente que disminuya la tensión superficial, establezca la dispersión gas-líquido, y evite la colapsación de la espuma en el líquido. Este componente es un tensoactivo.

Al producir burbujas estas se encuentran separadas por una delgada pared o película que en un 5% (según experimentos) esta formada por soluto que estabiliza a la burbuja. Esta película recibe el nombre de lamela.

La lamela de la espuma es rodeada de capas exteriores y capas interiores que están formadas por líquido de bulto. En esta lamela se llevara a cabo el drenaje de líquido, que es una barrera energética para cada película, por diferentes factores que se verán mas adelante, ocasionando primero el adelgazamiento y después el colapso de la burbuja, concluyendo que es un factor de la estabilidad de la espuma.

La difusión de gas entre burbujas es un importante fenómeno por el cual la distribución de tamaño de burbujas cambia espontáneamente. Este cambio marca, con el tiempo, una significativa reducción en el número de burbujas presentes y en el colapso de la espuma. La diferencia de presión para una superficie curva es debida a la tensión superficial y es explicada en la ecuación de Young-Laplace (Ecuación No.39).

$$\Delta P = 2\sigma/R$$

En esta ecuación se obtiene que una burbuja pequeña, debido a la curvatura que presenta, tiene una presión interna mayor que la presión exterior. Un ejemplo que explica esto es cuando dos burbujas (una pequeña con una grande) están en contacto; la burbuja pequeña al tener una presión mayor donara parte de su presión a la mayor haciendo que esta crezca aún más por medio de la difusión. De lo anterior obtenemos que en la espuma, las burbujas de mayor radio creceran a costa de las más pequeñas.

La espuma como ninguna otra forma de materia mantiene su conformación solo cuando no puede transformarse, ella misma, dentro de un arreglo de menor energía. En el caso de una burbuja la energía incluye la energía del gas contenido en las burbujas de la espuma, la energía química de las sustancias en la película de líquido que forman las paredes de la burbuja, y la más notable: la energía de las superficies de la película.

Cada molécula en la superficie representa mayor energía que las moléculas en lo profundo de la película, por lo que cada superficie es desfavorable termodinamicamente. La espuma siempre buscará ajustar su estructura en alguna forma de minimizar la expansión total de las películas.^(16,21,15)

2.2 Bordes de Plateau

Plateau explicó, mediante sus investigaciones las leyes de la geometría de las burbujas, basado en la minimización del área de las películas que son resultado de la tensión superficial.

Las leyes son las siguientes:

- 1) Tres, y solo tres, lamelas de espuma se encuentran en un borde. Los ángulos coplanares de inclinación son aproximadamente iguales entre ellos (120°).
- 2) Cuatro, y solo cuatro, de estos bordes se encuentran en un punto. Los ángulos son iguales que los ángulos de un tetraedro.

Estos bordes son conocidos como bordes de Plateau y son una parte de la explicación del drenaje de líquido en la película de las burbujas.

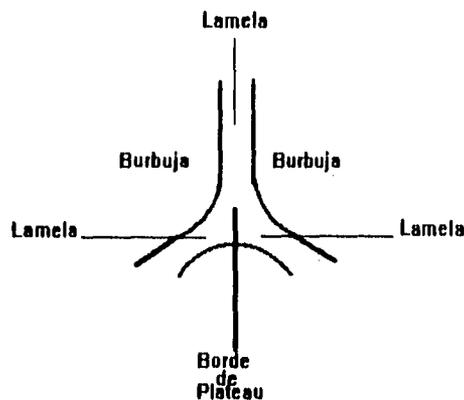


Figura 2.1 Borde de Plateau

En la figura 2.1 se observa que la curvatura de la Lamela es superior en la sección denominada borde de Plateau por lo que, explicado anteriormente en la ley de Young- Laplace, existe en esta región una diferencia de presión a través de la interfase. Dentro de cada celda, en el borde de Plateau, la presión del gas P_0

es la misma, la presión del líquido dentro de las zonas adyacentes del borde de Plateau P, es menor e igual a la presión del interior de las burbujas. Figura 2.2 Esta diferencia de presión causa drenaje de líquido de la Lamela adelgazando la película y aumentando el volumen de la burbuja.

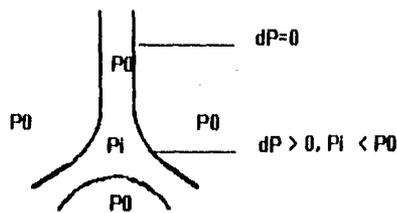


Figura 2.2 Presiones en el borde de Plateau

Al iniciarse la espumación las burbujas se encuentran en el seno del líquido por lo que se encuentran húmedas. Esto hace que las Lamelas tengan un espesor grande, aunque estén drenando contienen mucho líquido, y las burbujas son pequeñas y esféricas. El flujo hidrodinámico de líquido, causado por la formación de grandes cantidades de burbujas, sucede durante el proceso de expansión de las burbujas y el aumento de área total de la superficie del líquido. A este tipo de burbujas se les denomina en alemán Kugelschaum o espuma húmeda. Como se muestra en la figura 2.3.

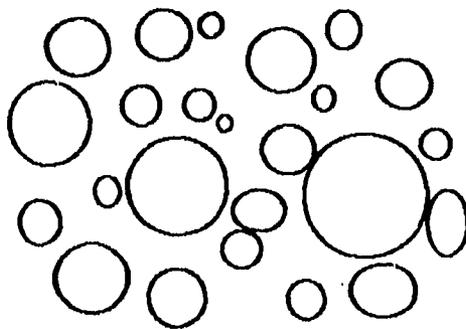


Figura 2.3 Espuma húmeda.

Al ir creciendo la espuma con el tiempo, aumenta la altura de las burbujas y también el drenado del líquido. Además del efecto de drenado en el borde de Plateau cabe mencionar que existen la presión hidrostática y la gravedad que provocan también la pérdida de líquido en las Lamelas. Las burbujas en este punto contienen una cantidad mínima de líquido por lo que solo una pequeña película rodea a éstas formando poliedros como se muestra en la figura 2.4. El nombre de esta espuma es Polyederschaum o espuma poliédrica.

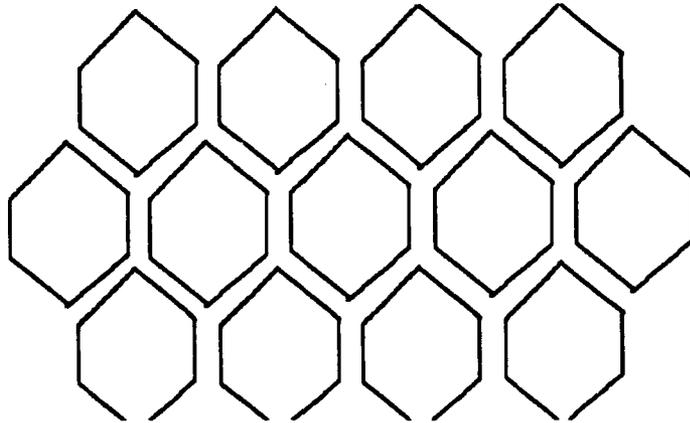


Figura 2.4 Espuma poliédrica

Al no alcanzar el equilibrio por la gran cantidad de energía superficial las burbujas son termodinámicamente inestables y colapsarán en forma de gota.⁽¹³⁾⁽²¹⁾⁽¹¹⁾

2.3 Estabilidad de la Espuma.

2.3.1 Modulo de elasticidad de Gibbs.

La estabilidad de la película que separa las burbujas y, por lo tanto los sistemas de espumas, dependen de la resistencia al adelgazamiento de la película. Uno de los mecanismos primarios que se cree es de los responsables, de esta resistencia, es el incremento de la tensión superficial del tensoactivo en la película sobre el adelgazamiento de esta.

La elasticidad de la película parte de la redistribución del tensoactivo, aunque se encuentre en un proceso de adelgazamiento. Cuando el área superficial de una película es incrementada, el tensoactivo que se ubicaba en el bulto de la película, se establece ahora en la superficie tratando de recobrar el equilibrio. La cantidad total de tensoactivo es constante, por lo tanto la concentración en el bulto, así como en la superficie eventualmente ira decreciendo, y la tensión superficial aumentará. Si esto ocurre en una cierta región de la película, el incremento de la tensión superficial originará un flujo de Marangoni hacia la región con adelgazamiento evitándolo.

Gibbs notó esta resistencia mecánica, por lo que consideró la propiedad de elasticidad por parte de la película. Partiendo de la ecuación de Young-Laplace (39):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R}$$

Con una variación en la presión existirá, una variación del radio de curvatura:

$$\frac{d\Delta P}{dR} = \frac{2}{R} \frac{d\sigma}{dR} - 2 \frac{\sigma}{R^2} \quad (41)$$

Existe una relación inversa entre la presión y el radio de curvatura. Al aumentar el radio de curvatura disminuye la presión y al disminuir el radio de curvatura aumenta la presión en la burbuja. Por lo que en el equilibrio la ecuación anterior se expresa.

$$\frac{d\Delta P}{dR} < 0 \quad (42)$$

Sustituyendo la ecuación (42) en la (41):

$$\frac{1}{R} \frac{d\sigma}{dR} - \frac{\sigma}{R^2} < 0 \quad (43)$$

Rearreglando la ecuación (43):

$$\frac{d\sigma}{dR} < \frac{\sigma}{R} \quad (44)$$

$$\frac{d\sigma}{d \ln R} < \sigma \quad (45)$$

El modulo de elasticidad de Gibbs es:

$$E = \frac{d\sigma}{d \ln R} \quad (46)$$

Sustituyendo el área por el radio en la ecuación (46) obtenemos:

$$E = 2 \frac{d\sigma}{d \ln a} \quad (47)$$

Ahora la definición de presión superficial es la tensión superficial del solvente puro menos la tensión superficial del solvente en cualquier punto:

$$\Pi = \sigma^0 - \sigma \quad (48)$$

A temperatura constante $d\sigma^0 = 0$. La derivada de la presión superficial es:

$$d\Pi = -d\sigma \quad (49)$$

El área aparente puede ser sustituida por el área superficial de la burbuja. Esta puede ser sustituida como el inverso de la concentración en la superficie $A = 1/\Gamma$, y el inverso de la concentración es la cantidad de espacios vacíos, en la superficie, por molécula de tensoactivo $\Gamma = 1/\theta$. Por lo que la ecuación (47) puede ser escrita:

$$E = 2 \frac{d\Pi}{d \ln \theta} \quad (50)$$

La elasticidad es una medida de la habilidad de la película para ajustar su tensión superficial en momentos de expansión de la burbuja. Si la superficie debe expandirse la tensión superficial local crecerá, pero también empezará a aumentar la concentración de tensoactivo en la superficie, por lo que la burbuja queda protegida nuevamente de colapsarse. Para líquidos puros esto no sucede por lo que es acorde

que no forme espumas. El mecanismo de la elasticidad se basa, en lo anterior, en dos fundamentos:

- 1) Decremento de la tensión superficial de la película así como el aumento de la concentración del tensoactivo
- 2) Tiempo en recuperar el equilibrio.

Estas variables determinan el comportamiento de la elasticidad como la variación de la tensión superficial con la extensión o compresión de la película.⁽⁶⁾

2.4 Flujo Marangoni

El hecho que las moléculas viajen del seno a la superficie, cuando hay un aumento de tensión superficial, nos muestra que existe algún mecanismo capaz de realizar este transporte de material para recuperar el equilibrio en dos pasos.

- 1) Difusión de las moléculas de tensoactivo desde el seno de la película hasta la capa superior a la superficie de la película.
- 2) Adsorción de moléculas en la superficie.

En donde se puede observar que la difusión o la adsorción serán los mecanismos claves para controlar la velocidad del transporte, teniendo en cuenta que según la cantidad de moléculas de tensoactivo que llegue a la superficie efectuaran la adsorción.

Al ser la difusión el mecanismo controlante, en el tiempo 0, la superficie estará libre de manera que las moléculas encontrarán una gran cantidad de espacios vacíos para efectuar la adsorción sin problemas y mantenerse en equilibrio. Al ser mas lenta la difusión, el aumento de la tensión superficial con respecto al aumento del área, dará como resultado también un aumento en la elasticidad de la película. Este incremento del área será producido por el drenaje de líquido que a la vez producirá un aumento

en la tensión superficial al disminuir la concentración superficial. Pero si la difusión fuera aún más lenta el incremento de la tensión superficial en un lugar específico generaría una diferencia de tensiones en la superficie antes de encontrar el equilibrio, provocando un flujo de líquido de zonas con menor tensión superficial a zonas con mayor tensión superficial regenerándose la capa alrededor de la burbuja evitando que esta colapse al seguir aumentando el área.

Si la velocidad de difusión es muy rápida la cantidad de moléculas de tensoactivo rápidamente acudirían a la superficie al aumentar el área de la burbuja, pero esto también implica que el drenaje se efectúa aceleradamente produciendo un adelgazamiento de la película.

La elasticidad dependerá de la variación de la tensión superficial, realizada por la difusión de tensoactivo, en las lamelas. Al encontrarse en el seno del líquido las burbujas adsorben tensoactivo hasta la zona de formación de la espuma. El tiempo de residencia debe ser el suficiente para que el tensoactivo adsorbido encuentre el equilibrio y aumente la elasticidad de la burbuja. Por lo que se concluye que el flujo de Marangoni es creado por gradientes en la tensión superficial que provocan el transporte de material del seno de la película a través de gradientes de difusión y adsorción.⁽¹⁶⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾

2.5 Otros Factores que Influyen en la Estabilidad de la Espuma.

La estabilidad de la espuma puede ser explicada por la viscosidad, adsorción y estructura superficial. El concepto que la superficie de una solución con algún tensoactivo puede tener propiedades mecánicas diferentes a las del bulto fue dado por Plateau, quien dio a conocer que el factor más importante para la formación de burbujas estables es la existencia de películas adsorbentes, plásticas o elásticas que implican a la viscosidad de la solución.

Al tener una burbuja una alta viscosidad indica también una alta elasticidad por lo que es más retardado el tiempo de colapsación. Entonces se puede suponer que al tener una variación en la temperatura encontraremos una mayor o menor tendencia al rompimiento de las paredes de la burbuja. A altas temperaturas disminuye la viscosidad, así como aumenta la difusión del tensoactivo a las superficies expandidas. El exceso de concentración en la superficie es inversamente proporcional a la temperatura, por lo que al aumentar la temperatura, disminuye la estabilidad de la espuma, pero habría que considerar también el factor solubilidad.

En la superficie, por estar en contacto con el aire, la viscosidad de superficie será diferente a la del seno del líquido. Al formarse una burbuja en el seno del líquido se transportará a la superficie adsorbiendo tensoactivo según la viscosidad del líquido y por lo tanto varias capas de burbujas pueden formarse antes de agotarse el tensoactivo.

Varios métodos se han utilizado para obtener la viscosidad superficial. Recientemente se ha diseñado un viscosímetro por disco oscilatorio o viscosímetro superficial rotatorio a temperatura constante que, a partir de la resistencia de la película a la acción rotatoria del aparato, muestra digitalmente el valor de la viscosidad.⁽¹²⁾

La viscosidad de superficie reduce las pérdidas de líquido de las películas delgadas. Brown, Thurman y McBain⁽¹²⁾ mediante el uso del viscosímetro superficial, demostraron que deben actuar un par de constituyentes o solutos del detergente en la solución para obtener una alta estabilidad en la espumación (El caso estudiado por ellos fue con Lauril Sulfato de Sodio, actuando como par el alcohol laúrico y el sulfato de sodio). El constituyente mayor tiene alta solubilidad, pero muestra una baja tensión superficial, y el menor que aunque tiene una baja solubilidad es capaz de aumentar la viscosidad de la solución. La solubilidad del mayor constituyente proveerá de material de reserva para la espuma; la estabilidad de la espuma

dependerá del segundo constituyente y su capacidad de mezclar eficazmente la película superficial adsorbida.

En algunas ocasiones, las superficies que forman la pared de la lamela entre las burbujas, tienen cargas diferentes creándose una repulsión entre superficies y evitando la colapsación de la espuma ya que al evitar el acercamiento no existe un adelgazamiento de la burbuja. Este fenómeno es llamado efecto de doble capa eléctrica.

La difusión determinará la variación de la tensión superficial y esta, a la vez, determinará la elasticidad de la burbuja. A medida que se aumente la cantidad de burbujas, en este caso un aumento de flujo de gas en la solución, también aumentarán la cantidad de moléculas adsorbidas produciendo más espuma. Las burbujas se unirán entre ellas para formar burbujas con mayor tamaño pero menos estables, por lo que es recomendable un flujo bajo para mayor estabilidad.⁽¹⁹⁾

2.6 Antiespumantes

El costo que puede causar la espuma en algún proceso puede ser demasiado caro pero también se puede perder dinero por comprar agentes antiespumantes inapropiados. El costo efectivo de un antiespumante deberá compararse con su capacidad de inhibir y destruir la espuma. Por lo que existen diferentes tipos de antiespumantes para diferentes tipos de procesos. Por estos factores es de gran importancia tener conocimiento de estos agentes antiespumantes.

A los antiespumantes se les puede definir generalmente como agentes aditivos que destruyen o inhiben el proceso de espumación. Por contraste estos agentes nos muestran una actividad superficial contraria a disminuir la tensión superficial, sino incrementando la tensión superficial de los líquidos mientras que se concentran en el bulto del líquido. Un tensoactivo normal muestra una pendiente negativa en el cambio de tensión superficial con respecto a la concentración ($d\sigma/dC$) y la

espumación se lleva a cabo. Contrariamente con un antiespumante (inactivador superficial) generará una pendiente positiva inhabilitando la espumación.

Una reducción en la tensión superficial no es suficiente para producir la espumación. La adsorción llevada a cabo por la capa superficial es también importante. La espuma no puede ser producida solo con un tensoactivo, requiere de estabilidad para determinar la formación o la destrucción de la espuma. Cuando el antiespumante actúa como destructor de espuma lo hace reduciendo la tensión superficial en las áreas expandidas de las burbujas, disminuyendo los flujos de Marangoni y causando que las películas entre las burbujas se contraigan rápidamente aumentando el drenaje y colapsando a la burbuja. Al tratar la solución con inhibidores, estos previenen la formación de la espuma, creando una superficie con una tensión superficial constante, evitando una expansión de área y por consiguiente no produciendo la espuma. Existen agentes que disminuyen la solubilidad del tensoactivo provocando variaciones en la CMC y disminución en la capacidad de espumar.

La destrucción mecánica, como los sprays, actúa después que la espuma ha sido formada pero no previene la formación de espuma después del tratamiento. La destrucción química puede ser llevada a cabo al mismo tiempo de la formación de la espuma, destruyéndola y manteniendo el equilibrio. En conclusión un buen antiespumante destruye la generación de espuma y evita la generación previa manteniéndose en equilibrio.

Un agente antiespumante debe tener grupos activos como: COOH , SO_3H y NH_2 en la forma de sales para poder atacar las moléculas de tensoactivo, pero lo más importante de todo en materia de estos agentes es conocer el punto de adición del

antiespumante en el proceso produciendo la mayor destrucción del fenómeno de espumación y evitar problemas posteriores.⁽⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾

2.7 Predicción de Espumas

Gibbs estableció el concepto de elasticidad para superficies fluidas a partir que la diferencia de presiones entre dos fases que producen una curvatura en un líquido. Entonces la diferencia de presiones es dos veces la tensión de la tensión de intercara que existe sobre toda la curvatura esférica. Si sabemos que la presión interfacial es $\Pi = \sigma^o - \sigma$ y que el área superficial la podemos relacionar con la cantidad de espacios cubiertos obtenemos la ecuación (50):

$$E = 2 \frac{d\Pi}{d \ln \theta} \quad (50)$$

Esta nueva representación del modulo de elasticidad de Gibbs nos puede ayudar a explicar la relación de presión superficial y fracción superficial de Gibbs, através de diferentes relaciones o ecuaciones superficiales de estado.

El comportamiento ideal esta definido de la siguiente manera:

$$\pi a = RT \quad (51)$$

El inverso del área total es $1/\Gamma_2$.

$$\pi = \Gamma_2 RT \quad (52)$$

Ahora $\theta = \Gamma_2/\Gamma_s$. Despejando Γ_2 obtenemos:

$$\pi = \Gamma_s RT \theta \quad (53)$$

A dilución infinita el reparto de bulto-superficie $\theta = \beta x$

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (54)$$

Sustituyendo la ecuación (54) en la ecuación (50) y realizando las derivadas correspondientes obtenemos:

$$E = 2 \Gamma_s RT \beta x \quad (55)$$

ó sustituyendo θ

$$E = 2 \Gamma_s RT \theta \quad (56)$$

Las ecuaciones (55) y (56) señalan la elasticidad o la estabilidad que se presenta en la zona de dilución infinita, proporcional a la composición de bulto de una espuma tipo ideal. Prediciendo solo un cierto rango de comportamiento de la espuma que es el ideal.

$$\Pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (57)$$

La relación de la concentración en la superficie y en el bulto es obtenida a partir de la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (58)$$

o sustituyendo θ en la ecuación (57).

$$\Pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad (59)$$

Sustituyendo la ecuación (58) en la ecuación (59) obtenemos:

$$E = 2\Gamma_s RT \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (60)$$

Pero esta ecuación, según el modelo de Langmuir, vuelve a tomar la forma ideal de la ecuación (55) que es el caso ideal, por lo que los valores de θ serán menores que uno. La explicación que se puede dar a estas representaciones es que todas las ecuaciones utilizadas para obtener una predicción establecen el uso de una monocapa superficial en las burbujas y la estructura de las espumas nos muestran una situación distinta a la monocapa. En una columna la espuma en contacto con su propia solución es separada por una película de espesor infinito. A medida que aumenta la altura de la espuma se establece un drenaje de líquido a contracorriente por las lamelas y al colapsarse la espuma se crea un enriquecimiento de las películas creando una rectificación. Por lo anterior las películas que forman las redes asemejan una bicapa y no una monocapa. Se propone utilizar un modelo con una extensión a multicapa propuesta por J.Gracia.⁽⁸⁾

$$\Pi = \Gamma_s RT \ln \left(\frac{1 - x + \beta x}{1 - x} \right) \quad (61)$$

El modelo de elasticidad que debemos cumplir es:

$$E = 2\theta \left(\frac{d\Pi/dx}{d\theta/dx} \right) \quad (62)$$

Que es la relación de la primera y segunda derivada en π . Con la ecuación (61) solo nos falta obtener la forma de θ . A partir de la ecuación de adsorción de Gibbs (32) en términos de θ :

$$\theta = \frac{X_2}{\Gamma_s RT} \left. \frac{d\Pi}{dx} \right)_T \quad (63)$$

Tomando la derivada de Π con respecto a x de la ecuación (61) y sustituyendo en la (63) obtenemos:

$$\theta = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (64)$$

Esta ecuación es la isoterma de adsorción de BET que es usada en sistemas de adsorción multicapa ahora la dilución es válida para $\theta = 1$. Ahora se pueden efectuar las derivadas correspondientes de las ecuaciones (61) y la (64).

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{\beta(1-x^2+\beta x^2)}{(1-x)^2(1-x+\beta x)^2} \quad (65)$$

$$\frac{d\Pi}{dx} = \frac{\beta}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (66)$$

El modulo de elasticidad de Gibbs o estabilidad en términos de espuma es:

$$E = 2\Gamma_s RT \frac{\beta x}{1-x^2+\beta x^2} \quad (67)$$

A dilución infinita

$$\lim_{x \rightarrow 0} E = 2\Gamma_s RT \beta x \quad (68)$$

La ecuación (67) presenta un máximo:

$$X_{\max} = (\beta - 1)^{-1/2} \quad (69)$$

Cuando se llega a la CMC, θ toma el valor de 1, la ecuación (64) se representa:

$$\beta = \frac{(1 - X_{CMC})^2}{X_{CMC}^2} \quad (70)$$

Y en términos de β

$$X_{CMC} = \frac{1}{\sqrt{\beta + 1}} \quad (71)$$

Cuando $\beta > 1$, se obtiene comparando las ecuaciones (69) y (71), el máximo de espumación cuando la superficie está saturada ó en la concentración micelar crítica. Sustituyendo en la ecuación de Szyszkowski-Langmuir obtendremos:

$$\Pi_s = \Gamma_s RT \ln \left(1 + \frac{1 - X_{CMC}}{X_{CMC}} \right) \quad (72)$$

Sustituyendo:

$$\pi_s = RT \ln X_{CMC} \quad (73)$$

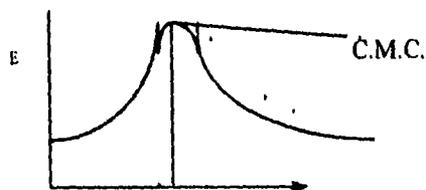


Figura 2.5 Elasticidad de la burbuja en el modelo propuesto.

Capítulo 3 Separación por Rectificación de Espuma

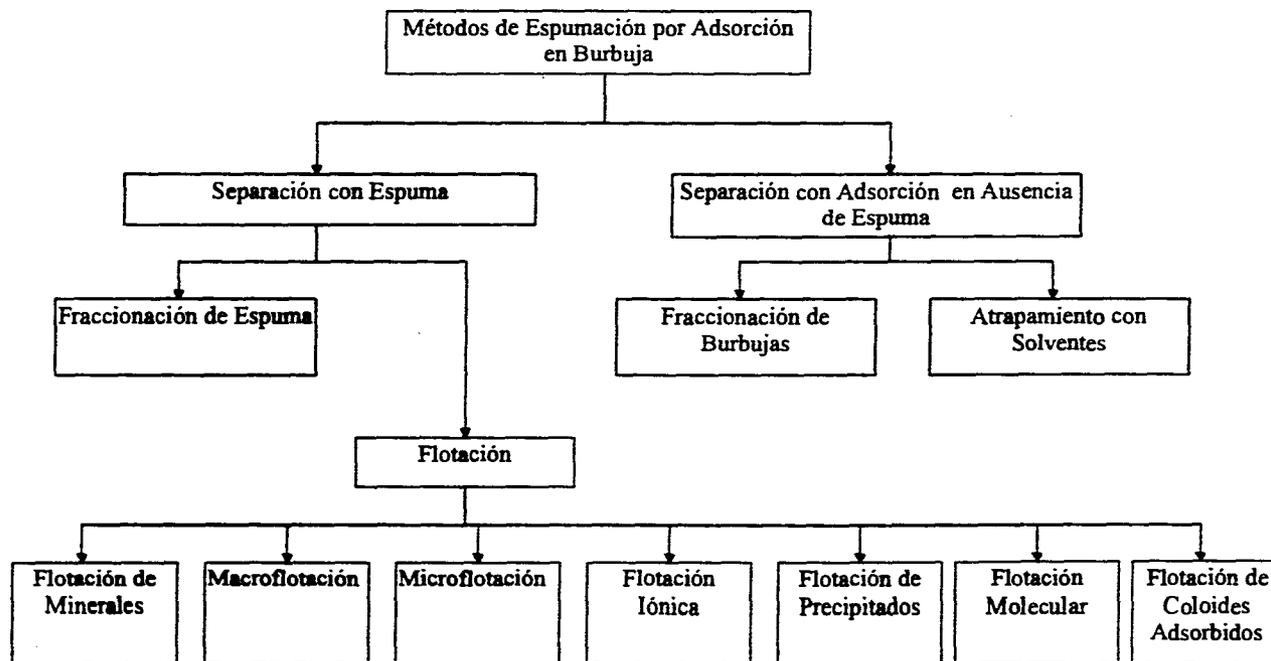
3.1 Adsorción en Burbuja

En los últimos años el interés por la separación de materiales, a través de la espumación, ha ido en aumento. También se han incrementado técnicas para aplicar este proceso. Ejemplos de estos procesos compuestos son: metales, aniones orgánicos, detergentes, proteínas, enzimas y algunos compuestos orgánicos e inorgánicos. En los casos anteriores existe un común denominador que es la adsorción selectiva de uno o más solutos, por lo que estos métodos son llamados como: métodos de separación por adsorción en burbuja o fraccionación de espuma.

El fraccionamiento de la espuma está basado en la adsorción selectiva, de uno o más solutos, en la superficie de las burbujas a través de una solución. Para definir la adsorción se ha observado que las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de insaturación, lo cual es válido también para las fuerzas situadas en la superficie de un sólido, donde las moléculas o iones no se encuentran completamente en equilibrio atrayendo a las moléculas de los gases u otras sustancias que se ponen en contacto. La sustancia atraída hacia la superficie se le denomina fase adsorbida mientras que la superficie es el adsorbente.⁽¹³⁾

En la figura (3.1) se representa un diagrama con las divisiones de la separación por adsorción en burbujas en términos del procedimiento para colectar la interfase enriquecida. Si la espumación está envuelta en el proceso se le denominará separación por espumación.

La separación por espumación debe ser subdividida en términos de la naturaleza de las sustancias que van a separarse. Si la sustancia(s) que van a separarse son parte de una solución homogénea, entonces, se debe utilizar el término de



fraccionación de espuma. Este será el caso de, por ejemplo, remover agentes tensoactivos.

Si las sustancia(s) a separar del bulto de la solución son partículas insolubles, entonces, se debe utilizar el término de flotación por espumación. La flotación por espumación es subdividida en siete partes como se muestra en la figura (3.1). La flotación de minerales es un proceso de separación importante en la industria metalúrgica; la macroflotación y la microflotación remueven partículas como sus nombres respectivos señalan; la flotación iónica, a través del uso de tensoactivos, remueve iones de la superficie -inactiva produciendo una sustancia insoluble; en la flotación de precipitados el agente precipitante es un tensoactivo y por último la flotación de coloides adsorbidos remueve el material adsorbido en partículas coloidales.

En la parte de separación en ausencia de espuma se presentan dos categorías: atrapamiento con solvente y fraccionación de burbujas. El atrapamiento con solventes envuelve la recuperación del material enriquecido en la superficie de la burbuja en un líquido inmisible encima del líquido en el bulto. La recuperación se da en la superficie por medio de las burbujas.

Debido a la adsorción que se lleva a cabo en las burbujas, a través de su recorrido en una torre, el material es transportado en la superficie de la burbuja hacia la parte superior de la columna. Al existir un gradiente de concentración se produce una separación parcial, por lo que la remoción del producto enriquecido en la superficie puede ser fácilmente llevada a cabo. Este proceso es utilizado básicamente para materiales débiles en actividad superficial y agentes tensoactivos de baja concentración. Este proceso se muestra en la figura 3.2 en forma continua, batch y en forma de cascada.

Concluyendo, algunas separaciones pueden realizarse sin la ayuda de la espumación, utilizando únicamente el paso de las burbujas en un líquido enriquecido por algún material que puede ser adsorbido en el bulto y separado en la superficie. ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

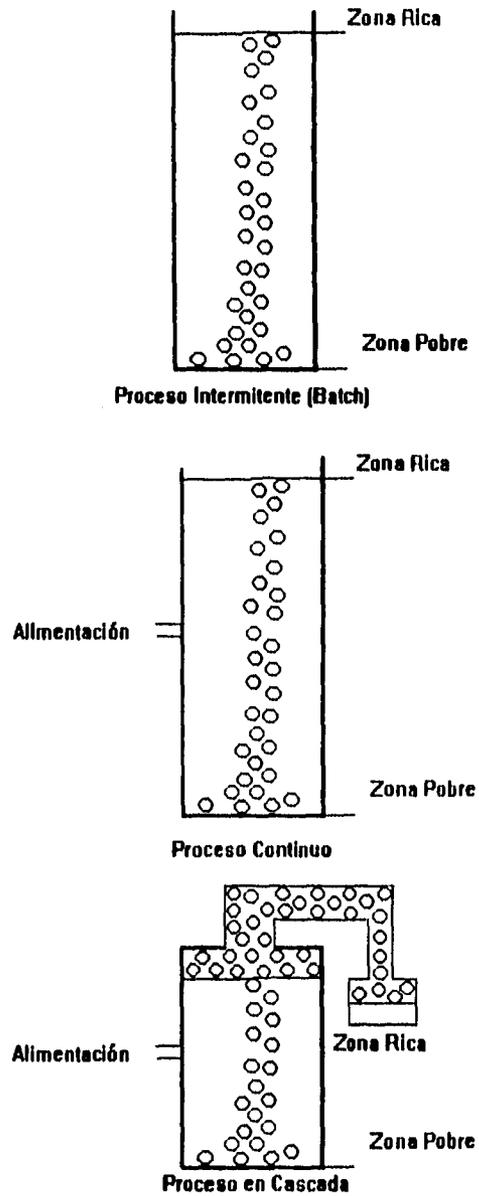


Figura 3.2 Procesos de Adsorción en Burbuja

3.2 Rectificación en Espuma

La fraccionación de espumas, como se explicó anteriormente, está basada en la adsorción selectiva de uno o varios solutos en la superficie de las burbujas en el bulto de una solución. Al llegar a la superficie, estas burbujas se aglomeran y dan paso a la formación de la espuma que estará compuesta con una cierta cantidad del material adsorbido por éstas. Por lo que al recuperar esta espuma, se estará realizando una separación parcial del material disuelto en el bulto. Esto se puede observar en las figuras (3.3) y (3.4) que muestran dos procesos para la recuperación de soluto a partir de la espumación.

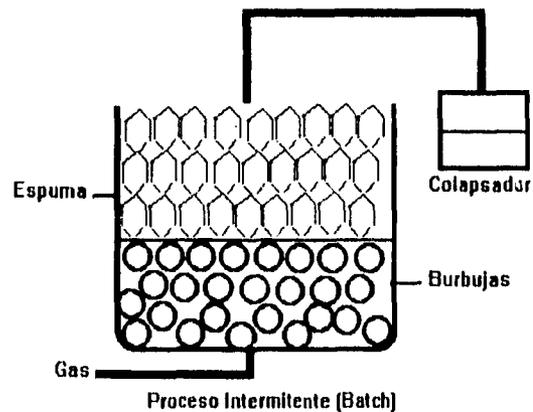
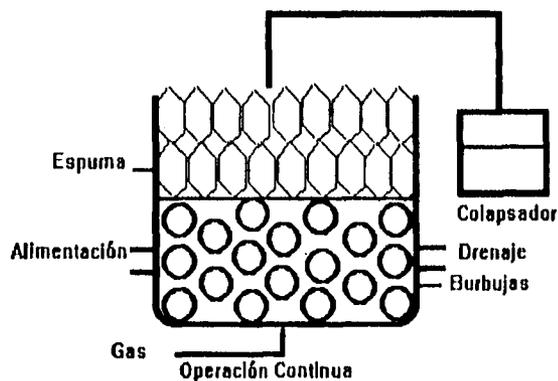


Figura 3.3 y 3.4



Se recolecta la espuma obtenida y se colapsa para tener un líquido que contiene material del soluto.

Las burbujas son frecuentemente producidas por dispersión. Pero la fraccionación de espuma se puede llevar a cabo incidentalmente cuando soluciones espumables son agitadas o por la liberación de gas disuelto. Pero siempre en cualquier proceso de espumación existirá una separación de componentes.

La fraccionación de la espuma no debe ser confundida con desorción gaseosa. La formación de las burbujas está basada en la adsorción superficial de material generalmente no volátil. Esto último basado en la adsorción de material volátil al interior de la burbuja. Aún más, la fraccionación de la espuma puede enriquecerse también como el agotamiento. Generalmente sólo la desorción se agota.

Estudios han mostrado que aún los componentes sin actividad superficial (moleculares o iónicos) pueden ser removidos de la solución si es añadido un material apropiado con actividad superficial para que así sean adsorbidos en la superficie de las burbujas. Esto puede ocurrir aún a través de la formación de un quelato (molécula con carga que secuestra al material iónico) u otro compuesto o a través de atracción electrostática por la capa de tensoactivo adsorbida en la superficie, o por ambos tipos de mecanismo. El componente sin actividad superficial removido se le llama colectado, mientras que el tensoactivo añadido con el efecto de remoción se le llama colector.

Bajo condiciones de equilibrio, la adsorción de especies del bulto de la solución con una interfase gas-líquido puede ser descrita cuantitativamente por la ecuación de adsorción de Gibbs (31). En la figura 3.5 se muestra una gráfica de tensión superficial vs. Concentración donde se muestran tres zonas de adsorción en la superficie. En la zona A, la tensión superficial es muy parecida a la del solvente bajo concentraciones aproximadamente de $10E-7$ moles o menos, muy poca adsorción puede ocurrir. Sólo se encuentran algunas moléculas de tensoactivo por lo que habrá muy poca actividad superficial provocando una adsorción mínima de material en la

superficie de las burbujas ya que la mayoría de este material se alojará en la superficie. Entre las zonas A y B, a condiciones intermedias, la tensión superficial disminuye mientras que se incrementa la concentración en el bulto. Una adsorción selectiva empieza entre las especies con actividad superficial en la interfase líquido-vapor. El coeficiente de distribución del tensoactivo se vuelve constante, independientemente de la concentración en el bulto. En cualquier caso, la distribución así como la separación de material con actividad superficial de la fase acuosa del bulto pueden ser utilizadas para lograr la separación por adsorción en burbujas. El rango de concentración en esta zona va de $10E-7$ a $10E-3$ moles. Se debe indicar que para obtener espuma estable se debe concentraciones de tensoactivo en el final de esta zona.

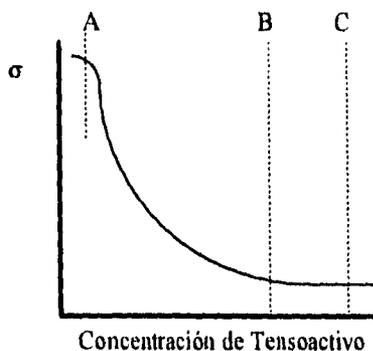


Figura 3.5 Adsorción a partir de la disminución de σ

En la región después de B la pendiente es prácticamente constante y cercana a cero. Esta es la zona de formación de micelas llamada concentración micelar crítica. De acuerdo con la ecuación de adsorción de Gibbs, el coeficiente de distribución tiende a cero y no puede ocurrir un proceso de adsorción en burbujas. Pero en realidad, las espumas se generan mejor en la zona micelar y puede ser llevada a cabo la remoción de material. Por lo que el manejo de columnas de espumación se lleva a cabo en la zona micelar.⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾

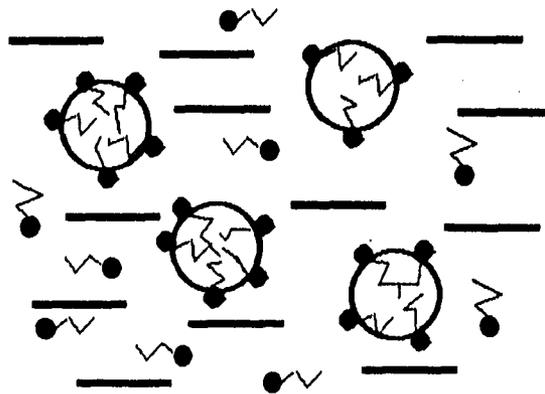


Figura 3.6 Tensoactivo adsorbido en la superficie de las burbujas

3.3 Modelos de Operación

En la figura 3.4 y 3.5 se muestra una torre de fraccionación de espuma de modo simple. En la espuma, el tensoactivo se encontrará, parte adsorbido en la superficie de las burbujas y parte en el líquido drenado entre las lamelas (Intersticial). La superficie estará, esencialmente, en equilibrio con el líquido intersticial. Este líquido es casi idéntico al del bulto. Igualando $\Gamma = \Gamma_w$ el balance de materia queda dado por la siguiente ecuación:

$$\Gamma_w G \frac{6}{d} + C_w Q = C_Q Q \quad (74)$$

Que nos muestra la ubicación del tensoactivo distribuido entre el líquido intersticial y en la superficie de las burbujas. La concentración del tensoactivo será:

$$\Gamma_w = \frac{(C_Q - C_W)Q_d}{6G} \quad (75)$$

Donde:

C_Q = Concentración de la espuma colapsada. (gmol/cm³).

G = Flujo volumétrico de gas. (cm³/seg).

$d/6$ = Relación área superficial / volumen de una burbuja esférica.

área/volumen = $d/6$.

Q = Flujo volumétrico de la espuma. (cm³/seg)

C_W = Concentración del tensoactivo en el bulto. (gmol/cm³)

Γ_w = Concentración superficial en exceso. (gmol/cm²).

La columna debe actuar como plato teórico. Esto quiere decir que debe establecerse un equilibrio del tensoactivo entre ambas fases. Si no actúa de ese modo la ecuación (74) no funciona ya que la coalescencia sin la formación de espuma debe de evitarse o mantenerse al mínimo.

Al sufrir el rompimiento la burbuja, el material adsorbido caerá entre las lamelas de la espuma que va creciendo. Este drenaje actúa como un reflujo que enriquece los bordes de Plateau. Pero el reflujo es indeseable ya que hace fallar a la ecuación (75) en los valores que se obtengan de Γ_w .⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾

Para poder minimizar el rompimiento de las burbujas se debe emplear un mayor flujo de gas. Esto hará que el líquido formador se mantenga en las burbujas manteniendo un grosor de las lamelas y evitando el rompimiento de éstas.

Al obtener la espuma y colapsarla el líquido obtenido se puede reciclar para mantener la concentración del bulto conservando la operación de forma constante. Pero esto puede causar algunos problemas por que las micelas, formadas en el receptor de espuma, no pueden disolverse fácilmente en el bulto de la solución. La solución para este problema es la utilización de un sistema continuo. Utilizando el

balance de materia de la ecuación (74) junto con el balance total de la columna se obtiene:

$$F C_F = F C_W + \Gamma_w G \frac{6}{d} \quad (76)$$

Donde:

F es la alimentación (ml/seg)

C_F es la concentración de la alimentación (gmol/cm³)

C_W es la concentración de salida de la solución.

Arreglando para la concentración en exceso de la superficie en forma continua, de la ecuación (76); obtenemos:

$$\Gamma_w = \frac{(C_F - C_W)_F}{G} \frac{d}{6} \quad (77)$$

Cuando Γ_w es conocida, y el proceso continúa en forma continua; se pueden calcular C_Q y C_W .

$$C_Q = C_W + \frac{6G\Gamma_w}{Qd} \quad (78)$$

$$C_W = C_F + \frac{6G\Gamma_w}{Fd} \quad (79)$$

3.4 Otros modelos de operación

Como otros procesos de separación, como la destilación o la extracción líquida, la fraccionación por espumación no se limita a un plato teórico. En la figura 3.7 se muestran otros modelos para su comparación.

En el proceso de sustracción, la alimentación entra a cierta altura arriba de la alberca de la solución. Esto hace que el líquido escurra a través de la espuma creciente. Con suficiente altura en la alimentación, la concentración del líquido intersticial es sustituida por la concentración de la alimentación.

En el modo simple, a diferencia, el incremento de adsorción se obtiene a costa del material atrapado en el líquido intersticial que no es reemplazado por una alimentación más rica.

En el proceso de enriquecimiento, la espuma recuperada y colapsada sirve como reflujó y drena a través de la espuma creciente. El resultado de este contacto contracorriente es el enriquecimiento del líquido intersticial y enriquecimiento de la superficie., a menos que la superficie este saturada ya con el tensoactivo usado. De cualquier forma el resultado es el enriquecimiento de la espuma creciente. El reflujó puede ser externo o interno que es resultado del colapso de las burbujas en la parte alta del interior de la columna. Por lo que la importancia del reflujó es también, rectificar continuamente.

Es evidente que los métodos por adsorción en burbuja ofrecen garantía para remover material presente en muy pequeñas concentraciones en grandes volúmenes de líquido. Bajo estas condiciones, los métodos por adsorción en burbuja, compiten con cualquier otro proceso. Por ejemplo: aunque solo haya una pequeña concentración de material presente, la filtración requiere que toda la solución sea forzada a pasar por el medio filtrante. Esto hace que los sólidos queden atrapados en el medio filtrante separándolos de la solución. En cambio los procesos de flotación tratan pasivamente a la solución separando pequeñas cantidades de sólidos en la superficie. Si tenemos ahora material disuelto, en bajas concentraciones en la solución, es viable la utilización de la fraccionación por espumación o flotación iónica que pueden competir con el intercambio iónico o la adsorción por cama.

Los métodos por adsorción en burbuja pueden también ser utilizados para separar componentes de ciertos sistemas que no son de muy fácil manejo y separación por

técnicas y procesos convencionales. Sustancias que difieren en sus características superficiales también pueden ser separados.⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁹⁾

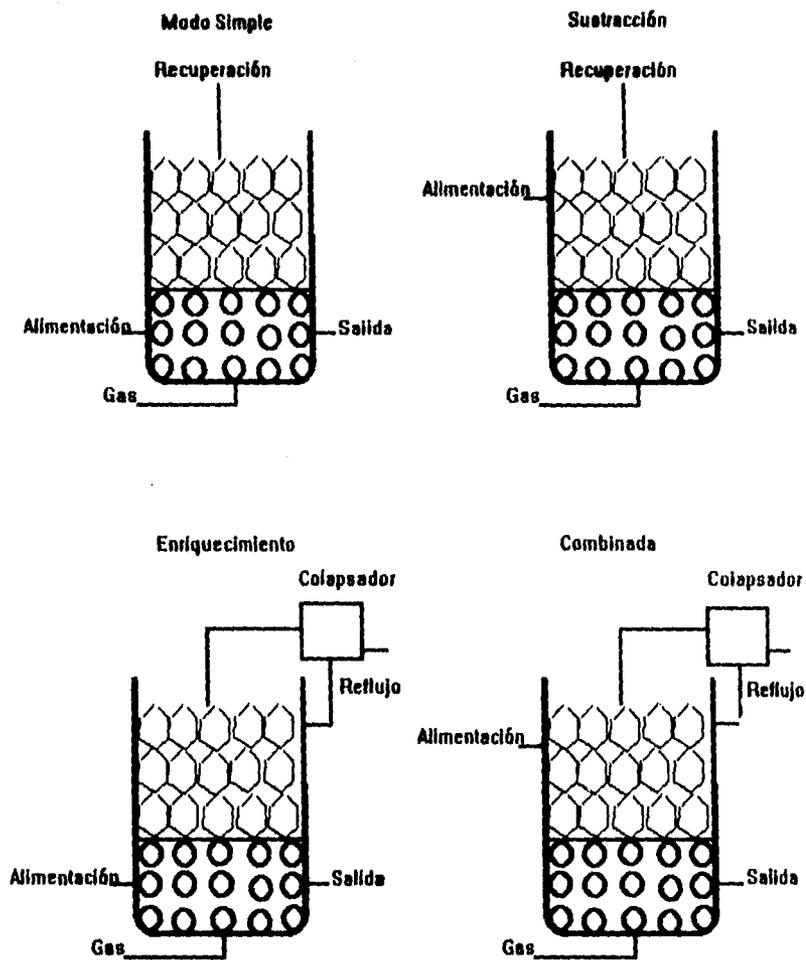


Figura 3.7 Modelos de fraccionación de espuma en forma continua

En los últimos años ha ido en aumento la publicación de la descripción de nuevas técnicas de espumación y separaciones de diferentes materiales. Ejemplo de esto, es la separación selectiva de colorantes, iones y materiales radioactivos que debido a la baja concentración de estos sería difícil utilizar otro tipo procesos. Cabe también mencionar la separación de compuestos importantes para el área de farmacia como puede ser: albúmina, globulinas, recuperación de proteínas de algunas frutas y verduras así como de productos lácteos. En conclusión, este es un proceso que va en ascenso en uso por el desarrollo continuo que ha tenido por varios autores en diferentes campos y que puede generar un sin número de beneficios en las industrias y en el medio ambiente.⁽¹³⁾

Capitulo 4. Desarrollo Experimental.

4.1 Desarrollo Experimental.

Teniendo en cuenta lo visto anteriormente, el objetivo de este trabajo es comprobar el proceso de separación por rectificación de espuma. Esta espuma se generará creando superficie en un líquido (Burbujas), donde el tensoactivo sea adsorbido, y que presentando cierta elasticidad provocará estabilidad en estas. Al separar la espuma, compuesta por una cierta cantidad de tensoactivo, se provocará una separación de este material de la solución propiciando la fraccionación de espuma. Entre los diferentes modos de operación (pag 52) en este trabajo fué adoptado para la realización de este trabajo el proceso intermitente o Batch ya que se adecua a las necesidades requeridas para la recuperación de tensoactivo.

4.1.1 Descripción.

La columna de espumación es de vidrio transparente, con una altura de 1.80 m. y un diámetro de 2 pulg., con un cabezal en la parte superior de vidrio. Un tanque de nitrógeno grado 2 de 30 kg. de capacidad, alimenta la torre por la parte baja de la torre pasando antes por un rotámetro marca Gilmount (C217) para controlar la entrada de gasto en la columna. Para calibrar el rotámetro se utilizó un medidor de flujo digital Humanics modelo optiflow 520. En la parte baja de la torre y conectado a la alimentación se encuentra un vidrio poroso de 3/4 de pulg. que se encargará de dispersar el nitrógeno dentro de la solución para provocar el burbujeo y posteriormente la espumación. En el cabezal de la torre, la espuma será succionada por vacío hacia un tren de 5 vasos Kitasato Pyrex de 500 ml. por un espacio de 30 min. y que colapsará durante un día para hacer las mediciones en el líquido restante.

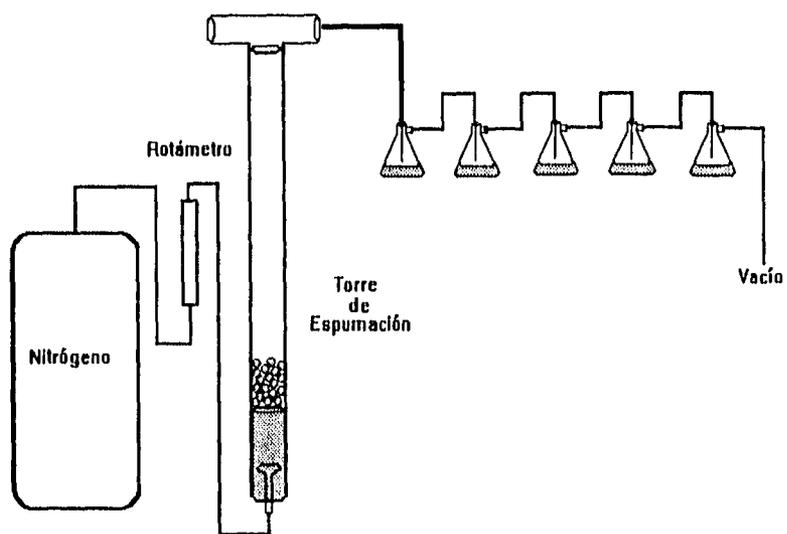


Figura 4.1 Diagrama de Columna de Espumación Intermitente (Batch)

figura 4.1. Se utilizaron 5 cajas petri de 50ml. para la posterior medición de tensión superficial, una probeta de 100 ml. Pirex Para medir la cantidad de volumen recolectado y un cronómetro digital CASIO .

Para la medición de tensión superficial se utilizó el método del anillo de Dünmoüy (Marca CENCO No. de catalogo 70535). En él se mide la fuerza necesaria para levantar y separar un anillo de alambre Platino-Yridio colocado en la superficie del líquido. Este líquido se coloca en un objeto amplio y poco profundo, como una caja petri dejándolo caer hasta tocar su superficie centrada respecto a la caja petri. Después se comienza a tocar el alambre al mismo tiempo que el contenedor del líquido se hace descender lentamente de forma de que el brazo de torsión permanezca siempre a noventa grados, respecto a la superficie de contacto. Esta operación se continua hasta lograr que la tensión en el brazo se iguale con la de la superficie y se separan las dos superficies. Figura 4.2 La calibración del aparato se operó en base a la norma ASTM D 971-50 . Para los resultados obtenidos se pueden tener desviaciones de hasta un 30% del valor real por lo que es una medida necesaria la calibración del aparato.

La calibración del aparato consta según la norma de lo siguiente: Colocar el anillo en el brazo del tensiómetro y después hacer girar el brazo hasta que la aguja , que indica la posición del brazo, coincida con la marca de equilibrio, para tener la escala fija en cero, esto elimina el peso del anillo. Se verifica la posición adecuada colocando un cierto peso entre 500 y 1000 mg sobre la base del anillo y la lectura que se obtenga en el instrumento debe coincidir con el resultado de la siguiente ecuación:

$$m = \frac{2\rho L}{g} \quad (80)$$

g = Valor de la aceleración de la gravedad (cm/s).

L = Es la medida de la circunferencia media del anillo que se emplea (cm).

P = Lectura del aparato en Dinás/cm.⁽²⁵⁾

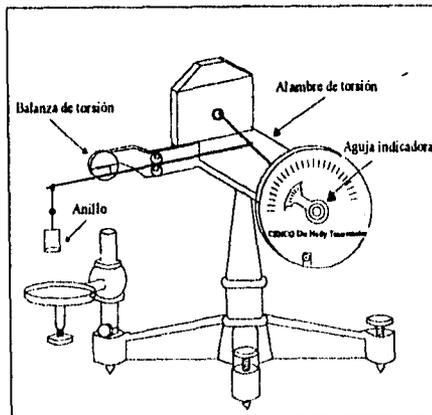


Figura 4.2 Tensiómetro de Anillo de Dunnoüy

La desventaja de este método es la necesidad de correcciones subsecuentes de los valores obtenidos, debido al volumen desprendido por la circunferencia del anillo. Esto provoca un aumento en la fuerza del tensiómetro dando medidas inexactas de las soluciones. Harkins y Jordan encontraron este error mediante análisis adimensionales en las relaciones R/r , R^3/V y $D-d$. Por lo que diseñaron una tabla de correcciones para encontrar un valor más exacto de la tensión superficial experimentalmente medida y, desde este momento, el método del anillo ingresó a los métodos internacionales.⁽²⁷⁾ El modo de obtención de estas correcciones se encuentra primeramente multiplicando la medición obtenida por los dos perímetros que tenemos (Externos e Internos) de donde obtendremos una fuerza en dinas:

$$f \times 2 \times (2\pi R) = F \text{ (Dinas)} \quad (81)$$

Como se sabe la definición de fuerza es:

$$F = mg \quad (82)$$

Donde $g = 977.9414 \text{ cm/seg}^2$. De esta ecuación podemos obtener la masa. También por definición se sabe que:

$$\rho = m/v \quad (83)$$

La densidad a tan bajas concentraciones puede ser considerada como la del agua de donde se obtiene el volumen arrastrado por el anillo y por el cual, multiplicado por el factor, se obtiene la corrección con las relaciones antes mencionadas.

4.1.2 Modo de operación.

De cada tensoactivo se utilizaron 3 concentraciones diferentes. La primera antes de la CMC, la segunda en la CMC y por último después de la CMC. La solución se preparaba en un recipiente Pyrex de 2 litros bajo agitación 30 min. antes de la espumación, introduciendo la solución por la parte baja de la torre. Se utilizaban 2 diferentes volúmenes de 900 y 300 ml para cada tensoactivo (Excepto en el Nonil Fenol Etoxilado 30M donde también se utilizaron dos volúmenes más de 1500 y 2000 ml) con 2 diferentes alimentaciones de nitrógeno (500 ml/min y 300 ml/min). Se tomó el tiempo desde el nacimiento de la espuma hasta su recolección en el cabezal de la torre. Durante 30 minutos se recolectó la espuma, ubicándose en los matraces, por medio de vacío. El tiempo para colapsar la espuma fue de 24 hrs, dentro de los matraces, para obtener un volumen apreciable. Se midió el volumen obtenido de la espuma colapsada. Se colocó, en las cajas petri, un volumen suficiente para la medición de la tensión superficial de la solución antes y después de espumar así como el volumen de la espuma colapsada.

Donde $g = 977.9414 \text{ cm/seg}^2$. De esta ecuación podemos obtener la masa. También por definición se sabe que:

$$\rho = m/v \quad (83)$$

La densidad a tan bajas concentraciones puede ser considerada como la del agua de donde se obtiene el volumen arrastrado por el anillo y por el cual, multiplicado por el factor, se obtiene la corrección con las relaciones antes mencionadas.

4.1.2 Modo de operación.

De cada tensoactivo se utilizaron 3 concentraciones diferentes. La primera antes de la CMC, la segunda en la CMC y por último después de la CMC. La solución se preparaba en un recipiente Pyrex de 2 litros bajo agitación 30 min. antes de la espumación, introduciendo la solución por la parte baja de la torre. Se utilizaban 2 diferentes volúmenes de 900 y 300 ml para cada tensoactivo (Excepto en el Nonil Fenol Etoxilado 30M donde también se utilizaron dos volúmenes más de 1500 y 2000 ml) con 2 diferentes alimentaciones de nitrógeno (500 ml/min y 300 ml/min). Se tomó el tiempo desde el nacimiento de la espuma hasta se recolección en el cabezal de la torre. Durante 30 minutos se recolectó la espuma, ubicándose en los matraces, por medio de vacío. El tiempo para colapsar la espuma fue de 24 hrs, dentro de los matraces, para obtener un volumen apreciable. Se midió el volumen obtenido de la espuma colapsada. Se colocó, en las cajas petri, un volumen suficiente para la medición de la tensión superficial de la solución antes y después de espumar así como el volumen de la espuma colapsada.

4.2 Mediciones Efectuadas.

Se determinó tensión superficial, tiempo de residencia y Volumen de espuma colapsada recolectada.

4.2.1 Tensión Superficial

La tensión superficial de una solución es medida en energía (ergios) por unidad de área (cm^2). Como se observó en la sección 1.6 la tensión superficial de un líquido puro decaerá debido al aumento de la concentración de tensoactivo en la superficie (Gibbs). Esta medición, durante el desarrollo de este trabajo, será la más importante, ya que determinará el grado de rectificación o separación de tensoactivo de la solución.

Se determinó la curva de tensión superficial para cada tensoactivo utilizado en el desarrollo experimental, de forma independiente, para encontrar las concentraciones de las zonas deseadas. Se midió, previo a la espumación, la tensión superficial de las concentraciones antes, en la y después de la concentración micelar crítica. Después de la espumación se midió la tensión superficial del volumen recuperado de la espuma colapsada, esto con el fin de saber la cantidad de material separado por el proceso de espumación. Posteriormente de la espumación se midió la tensión superficial a la solución base para encontrar la concentración de tensoactivo separado de ella después de realizada la espumación.

4.2.2 Tiempo de Residencia

Se entiende por tiempo de residencia como la cantidad de reacción o transformación de materia que se llevará a cabo en un espacio determinado y durante un tiempo arbitrario que depende de variables involucradas directamente en el proceso.

$$\tau = V/Q$$

donde: V = volumen y Q = alimentación .

En este trabajo, se pueden observar 2 tiempos de residencia. El primero es el tiempo de residencia de la burbuja desde que nace hasta alcanzar la superficie, adsorbiendo material tensoactivo en todo el trayecto. El segundo tiempo de residencia es medido desde que nace la espuma hasta alcanzar el cabezal de la torre, de donde se puede obtener el grado de rectificación dependiendo del volumen de la solución a espumar y la velocidad del flujo de entrada. Así en cabezal de la columna se recuperará espuma con una menor cantidad de líquido, por el drenaje de líquido entre las lamelas, con una cierta concentración de tensoactivo.

4.2.3 Volumen Recolectado.

La cantidad de volumen recolectado, de la espuma colapsada, estará dada por la capacidad de espumación de los tensoactivos, la concentración de la solución espumante, el tiempo de residencia en la columna, así como de las variables utilizadas en el proceso. Este volumen se midió después de 30 min. de recolectar la espuma.

4.3 Variables Utilizadas.

Los parámetros sujetos a variación que se utilizarán durante el proceso básicamente fueron la variación de volumen en la solución base, el gasto de nitrógeno en la columna y la concentración de la solución base ,como se muestra a continuación.

4.3.1 Variación del Volumen de la Solución Base.

Se espumaron 2 volúmenes diferentes de cada tensoactivo, 300 y 900 ml, (en el NFE 30M adicionalmente 1500 y 2000 ml) con el fin de observar la diferencia de tiempo de residencia en la columna y la cantidad de material tensoactivo separada. La diferencia de volúmenes afectará la cantidad de espuma dentro de la columna así como el tiempo de agotamiento de la espuma ya que al tener un volumen bajo, el tiempo de residencia de la burbuja, en el seno de la solución base, será menor afectando la capacidad espumante y la cantidad de material adsorbido.

4.3.2 Variación de la alimentación de Nitrógeno.

Se manejarán 2 flujos de nitrógeno en la alimentación para la producción de espuma (500 y 300 ml/min). Con esto también se modificará el tiempo de residencia de la burbuja dentro del seno de líquido y el tiempo de la espuma en la columna, ya que varía la cantidad de burbujas producidas, adsorbiendo diferentes cantidades de tensoactivo en la solución y separando, en lo alto de la torre, el agente superficial de la solución.

4.4 Tensoactivos Utilizados.

Los tensoactivos utilizados para la realización de este trabajo fueron: Nonilfenol etoxilado 6, 10 y 30 moles, Laurilsulfato de sodio y Cloruro de Alquildimetilbenzilamonio. Con el fin de contar con diferentes grados de espumación se utilizaron 3 familias de tensoactivos (Aniónicos, No-iónicos y catiónicos), ya que su capacidad espumante nos permitirá observar el desarrollo de los objetivos planteados. A continuación se hará referencia de estos materiales para tener un mayor conocimiento de su capacidad y uso.

4.4.1 Nonilfenol Etoxilado.

Los nonilfenol etoxilados pertenecen al grupo de los tensoactivos no iónicos que tienen como característica principal la solubilidad causada por la solvatación de la porción hidrofílica (número de partes etoxiladas) y no se ionizan en solución. La estructura molecular de estos tensoactivos se muestra en la figura 4.1 donde

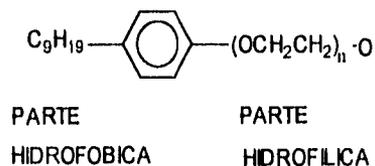


Figura 4.3 Nonilfenol Etoxilado

La parte hidrofílica es la cadena de óxido de etileno y el grupo hidroxilo, mientras que la hidrofóbica es la cadena de nueve carbonos (nonil) y el anillo aromático. Las características específicas de este tensoactivo dependerán de la longitud de la cadena que varían de uno a cien moles de óxido de etileno. Un ejemplo es la solubilidad de este tensoactivo en un solvente que es directamente proporcional al número de óxidos de etileno. En general cuando un nonilfenol tiene un bajo número de óxidos de etileno presenta muy poca solubilidad en el agua además de una inmiscibilidad parcial.

Para $n > 8$ solubles en agua

Para $n \leq 8$ solubles en aceites

Esto es el resultado de la hidratación de las uniones éter que pertenecen a la cadena polietoxilada. Al ocurrir esto la porción hidrofílica forma puentes de hidrógeno con el agua lo que hará que la solubilidad se vea incrementada con aumentar los grupos éter. En consecuencia al depender de los puentes de hidrógeno la solubilidad se verá afectada al incrementar la temperatura separando la solución en dos fases. Esta temperatura es llamada de enturbiamiento o cloud point. Los tensoactivos de este grupo presentan una gran estabilidad química en medios extremadamente ácidos y alcalinos, así como en altas temperaturas.

Para abatir la tensión superficial de un solvente se requieren concentraciones del orden de 1×10^{-4} molar. Al disminuir el número de óxidos de etileno se abatirá en mayor cantidad la tensión superficial, ya que de lo contrario, se promoverá una mayor solubilidad en el solvente perdiendo el poder tensoactivo. Al presentar una porción hidrofílica mayor que la hidrofóbica la CMC se presenta antes que otros tensoactivos. Pero irá aumentando según crezca el número de óxidos de etileno, ya que al aumentar la solubilidad será más difícil que inicien el estado de micelización. La velocidad de adsorción, de estos tensoactivos, en la superficie a concentraciones menores a la CMC está controlada por efectos difusionales. Al pasar la CMC estos efectos desaparecen encontrándose el equilibrio rápidamente. Pero al aumentar la temperatura y romperse los puentes de hidrógeno aumenta la tendencia hidrofóbica del tensoactivo abatiendo más la tensión superficial y aumentando la CMC. Los nonilfenol etoxilados producen una moderada espumación teniendo un máximo de estabilidad entre el 75 y el 80%.⁽¹⁸⁾⁽²²⁾ Pero la estabilidad decae al acercarse al punto de enturbiamiento al igual que al aumentar la temperatura.⁽⁵⁾

Para la fabricación del nonilfenol se requiere fenol y noneno (trímero de propileno). Después se hace reaccionar con óxido de etileno para la formación del nonilfenol etoxilado. Generalmente este último proceso se realiza en secuencias intermitentes para poder controlar la cantidad de óxido de etileno adicionado a la solución.

Los tensoactivos utilizados para la espumación fueron:

TENSOACTIVO	ESTRUCTURA
Nonilfenol Etoxilado 6 Moles	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_6-OH$
Nonilfenol Etoxilado 10 Moles	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{10}-OH$
Nonilfenol Etoxilado 30 Moles	$C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{30}-OH$

Los usos de estos tensoactivos son los siguientes:

NFE 6M-Emulsificante de silicones, emulsificante, detergente y dispersante para aceites de petróleo.

NFE 10M-Detergente textil altamente eficiente en medios neutros, ácidos o alcalinos, tensoactivo soluble en agua. y tensoactivo para detergentes industriales y caseros.

NFE 30M-Detergencia general y acción dispersante, Emulsificante de aceites, grasas y ceras y estabilizante para resinas sintéticas.

Estos tensoactivos fueron producidos en Stepan de México S.A. de C.V.

4.4.2 Lauril Sulfato de Sodio.

El lauril sulfato de sodio utilizado para la espumación es producido por Merck grado analítico para fines bioquímicos y tiene la siguiente fórmula molecular:



ó

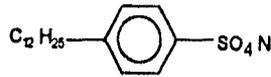


Figura 4.4 Lauril Sulfato de sodio.

Este agente superficial pertenece al grupo de los tensoactivos aniónicos cuya principal característica es la ionización de su grupo hidrófobo, en solución, que queda cargado negativamente.⁽¹⁸⁾ El lauril sulfato de sodio en agua es uno de los sistemas más estudiados en zonas de baja concentración. La habilidad de espumación del lauril sulfato de sodio fue estudiada por Bikerman⁽⁹⁾ en donde una de las pruebas efectuadas fue la agitación de la cual concluyó que los volúmenes máximos de espuma están en función de los números de carbonos y de la temperatura que disminuye el volumen de la espuma al aumentar ésta. Otra prueba realizada, para la espuma producida por el lauril sulfato de sodio, es la de vertido que consiste en la medición de la concentración, temperatura de la prueba, el grado de dureza del agua y la altura inicial de la espuma por medio de dos pipetas que llevarán a cabo pruebas específicas para encontrar estos valores.⁽²⁴⁾ Los resultados obtenidos muestran un incremento en el volumen de espuma al aumentar la concentración hasta la CMC ya que después permanece constante.⁽⁹⁾⁽²³⁾

Respecto a la estabilidad, de la espuma, del lauril sulfato de sodio es menor que la de otros estearatos como el laurato de sodio. Pero al agregar NaCl en la solución se alcanza una mayor estabilidad y tiempo de vida media de la espuma. Alrededor de la CMC se han encontrado propiedades viscoelásticas que son de gran importancia para la estabilidad de la espuma. La viscosidad y la elasticidad se incrementan al aumentar la concentración de lauril sulfato de sodio en la solución hasta la CMC de donde el comportamiento, en adelante, será de disminución hasta volverse constante⁽²³⁾.

4.4.3 Cloruro de Alquildimetilbenzilamonio

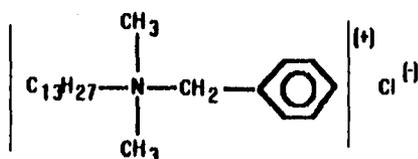


Figura 4.5 Cloruro de alquildimetilbenzilamonio.

Cuando se habla de tensoactivos catiónicos se refieren a compuestos orgánicos derivados de ácidos fáticos o productos petroquímicos que tienen una gran capacidad de adsorción debido a su cabeza hidrofílica compensada por su larga cola hidrofóbica ya que estos se ionizan en solución y el grupo hidrófobo adquiere carga positiva. Esto es de gran ayuda para la extracción de minerales en una interfase con agua. El paso para lograr esta separación, del mineral, por espumación del mineral se debe a la transformación de la superficie del mineral de hidrofílico a hidrofóbico separándolo del agua.

Al igual que los tensoactivos aniónicos, los catiónicos, tienen la capacidad de reducir la tensión superficial al petróleo y al agua mostrando su capacidad de adsorción en la superficie. Estos tensoactivos se les puede encontrar en detergentes comerciales y agentes limpiadores donde son mezclados con otros tipos de tensoactivos. La producción de los tensoactivos catiónicos representa el 6% de la producción de agentes con energía superficial, en tanto que los no iónicos y los aniónicos representan el 25 y el 66% respectivamente.⁽²⁶⁾

Capítulo 5. Resultados y Análisis.

5.1 Procedimientos de cálculo.

5.1.1 Balance de materia

Las gráficas, utilizadas en este capítulo, fueron diseñadas por medio de la hoja de cálculo Origin 3.0 para Windows.

Los balances de materia vistos en la sección 3.3 no pueden ser utilizados como procedimiento de cálculo para los resultados del experimento ya que son modelos de operación de tipo continuo por lo que, para este proceso semi-batch, se requiere de otro procedimiento para encontrar la concentración de el volumen recolectado. Debido a que ya se tienen las curvas de tensión superficial vs concentración de tensoactivo, para cada tensoactivo, se pueden calcular las concentraciones a partir de la medición de la tensión superficial de los volúmenes iniciales y residuales de la solución base. Utilizando un balance simple de materia (Ecuación 84) se puede encontrar la concentración de la espuma colapsada.

$$V_0C_0 = V_{EC}C_{EC} + V_R C_R \quad (84)$$

Donde:

V_0 = Volumen Inicial.(ml)

C_0 = Concentración Inicial.(g/ml)

V_{EC} = Volumen de la Espuma Colapsada.(ml)

C_{EC} = Concentración de la Espuma Colapsada.(g/ml)

V_R = Volumen Residual.(ml)

C_R = Concentración Residual.(g/ml)

5.1.2 Velocidad de Espumación (m/min)

El modelo propuesto, para este trabajo, predice un máximo de espumación en la concentración micelar crítica, por lo que también se predice un máximo en la velocidad de espumación en este punto.

$$v = \left(\frac{D}{T} \right) \quad (85)$$

D = Distancia del volumen al cabezal de la torre. (m)

T = Tiempo en alcanzar la espuma el cabezal de la torre. (min) Dado en los resultados de cada tensoactivo.

Volumen (ml)	Distancia al cabezal de la torre (m)
0	1.94
300	1.80
900	1.52
1500	1.24
2000	1.04

Velocidad de Espumación ($V_0 = 300\text{ml}$)

	Antes C.M.C.		En la C.M.C.		Después C.M.C.	
	Q=300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min
NFE 6M	0.15	0.31	0.38	0.34	0.16	0.45
NFE 10M	0.17	0.29	0.18	0.46	0.17	0.45
NFE 30M	-----	0.32	0.25	0.37	0.23	0.4
LSS	-----	-----	0.2	0.25	0.19	0.46
ADBA	-----	0.15	0.16	0.28	0.18	0.41

Velocidad de Espumación ($V_0 = 900\text{ml}$)

	Antes C.M.C.		En la C.M.C.		Después C.M.C.	
	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min
NFE 6M	0.16	0.34	0.18	0.41	0.17	0.39
NFE 10M	0.19	0.45	0.19	0.48	0.18	0.46
NFE 30M	-----	0.26	0.24	0.35	0.18	0.38
LSS	-----	-----	0.21	0.29	0.2	0.51
ADBA	0.13	0.28	0.19	0.35	0.19	0.43

Velocidad de Espumación ($V_0 = 1500\text{ml}$)

	Antes C.M.C.		En la C.M.C.		Después C.M.C.	
	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min
NFE 30M	0.19	0.44	0.21	0.48	0.19	0.47

Velocidad de Espumación ($V_0 = 2000\text{ml}$)

	Antes C.M.C.		En la C.M.C.		Después C.M.C.	
	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min	Q= 300 ml/min	Q= 500 ml/min
NFE 30M	0.19	0.42	0.26	0.47	0.23	0.45

Tabla 5.1 Velocidades de espumación

Tiempos de Residencia (min)

Los tiempos de residencia registrados en esta tabla muestran el tiempo invertido en alcanzar la superficie, por parte de una burbuja, desde su formación en el seno del líquido. (Observar gráficas 5.5, 5.10, 5.22, 5.23, 5.27 y 5.31).

$$T = \left(\frac{V}{Q} \right)$$

Donde:

V= Volumen (ml)

Q= Gasto de alimentación (ml/min)

$$T_1 = 300/500 = 0.6 \text{ min}$$

$$T_2 = 300/300 = 1 \text{ min}$$

$$T_3 = 900/500 = 1.8 \text{ min}$$

$$T_4 = 900/300 = 3 \text{ min}$$

$$T_5 = 1500/500 = 3 \text{ min}$$

$$T_6 = 1500/300 = 5 \text{ min}$$

$$T_7 = 2000/500 = 4 \text{ min}$$

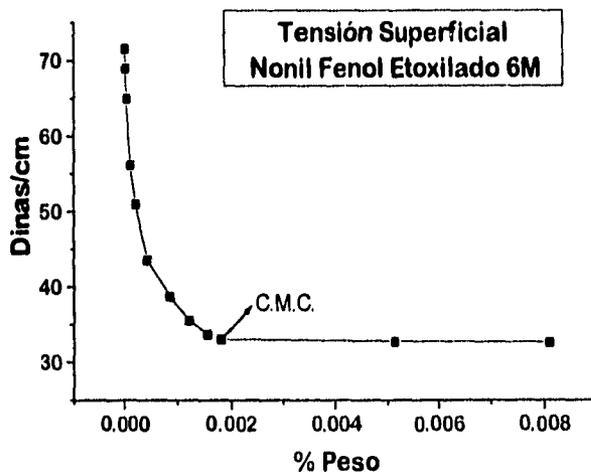
$$T_8 = 2000/300 = 6.66 \text{ min}$$

5.2 Análisis de Resultados.

Nonil Fenol Etoxilado 6M.

El nonil fenol etoxilado 6M presenta baja capacidad de espumación debido a su pequeña cadena etoxilada. Por esto, fue necesario que la concentración de la solución antes de la concentración micelar crítica fuera muy cercana a la concentración de saturación para poder generar espuma que alcanzara la altura de la columna y fuera recuperada en el cabezal de la torre. Así, fue recuperado poco volumen de líquido con baja alimentación de nitrógeno, ya que la espuma se encontraba demasiado seca debido al drenaje de líquido entre las Lamelas en un mayor tiempo de residencia dentro de la columna. Esto hacía , como se muestra en algunos resultados obtenidos, que hubiera separación sin recuperar volumen de espuma colapsada, quedando el material separado en las paredes de la torre y en las mangueras que lo conducen a los matracas de recepción. Al aumentar el flujo, disminuye el tiempo de residencia obteniendo espuma más húmeda y por consiguiente, mayor volumen de espuma colapsada.

Se observa que la mejor separación se efectúa en la concentración micelar crítica (Figuras 5.2 y 5.3) y que después de ésta, baja considerablemente la eficiencia de la separación. Esto puede ser debido a la poca solubilidad de este tensoactivo en altas concentraciones que provoca un efecto antiespumante separando muy poca cantidad del material solubilizado en el seno. La velocidad de espumación aumenta hacia menores tiempos de residencia (figura 5.5).



X	Y*
0.0081	32.6
0.005	32.8
0.0019	36
0.00156	33.7
0.00121	35.6
0.00086	38.7
0.00045	43.6
0.00023	50.9
0.00012	56.1
0.00004	65
0.00002	69
0.00001	71.6

Figura 5.1 Tensión Superficial Nonil Fenol Etoxilado 6M

*Media de 3 lecturas con corrección (ver pags. 57-58)

5.2.1 Resultados

Nomenclatura:

0 -Solución base antes de la espumación (Inicial).

1 -Solución obtenida después de la separación (Espuma Colapsada).

2 -Solución base después de la espumación (Residual).

Tensión Superficial $V_0 = 300$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	34.6	-----	50.8	34.5	-----	41.5
En la C.M.C.	33.3	-----	56.23	33.4	-----	44.2
Después C.M.C.	33.6	34	35	33.2	-----	34

 $V_0 = 900$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	34.6	-----	49.5	34.5	-----	38.2
En la C.M.C.	33.3	-----	52	33.4	-----	40.1
Después C.M.C.	33.6	33.5	35.6	33.2	-----	34.3

Estabilidad
(Tiempo en alcanzar la altura máxima de la torre)

Muestra	(min.) Vol. de 300 ml. Flujo de 500ml/min.	(min) Vol. de 900 ml. Flujo de 500ml/min	(min) Vol. de 300ml. Flujo de 300ml/min	(min) Vol. de 900ml. Flujo de 300ml/min
Antes C.M.C.	5.66	4.42	11.98	9.05
En la C.M.C.	5.35	3.73	10.73	8.36
Despues C.M.C.	5.516	3.85	10.86	8.56

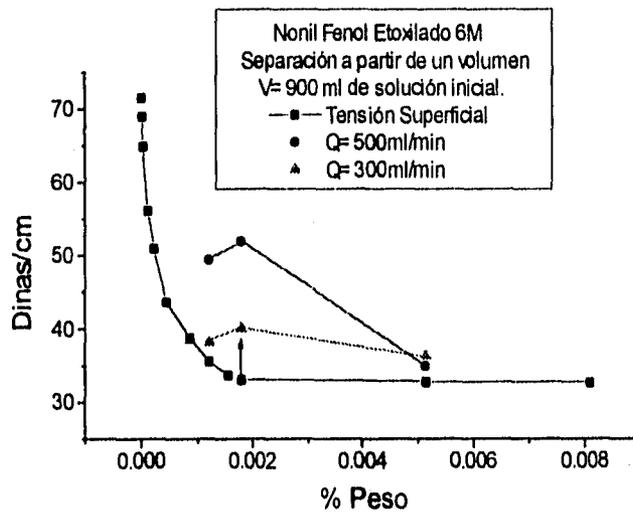
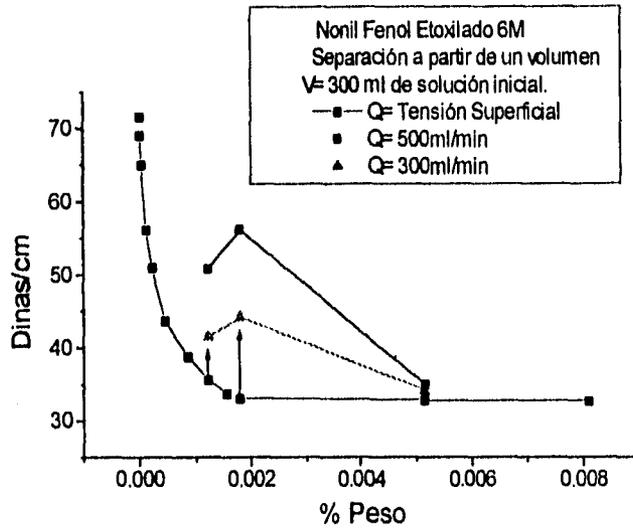
Volumen de la Espuma Obtenido
(30 minutos de colección)

Flujo 500 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 300 ml.	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 900 ml.
Antes C.M.C.	-----	3
En la C.M.C.	1	7
Despues C.M.C.	19	40

Flujo 300 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 300 ml	Volumen obtenido a partir de un Volumen de 900 ml.
Antes C.M.C.	-----	-----
Despues C.M..C.	-----	-----
Despues C.M.C.	-----	1



Figuras 5.2 y 5.3 Separación medida a partir de la solución residual.

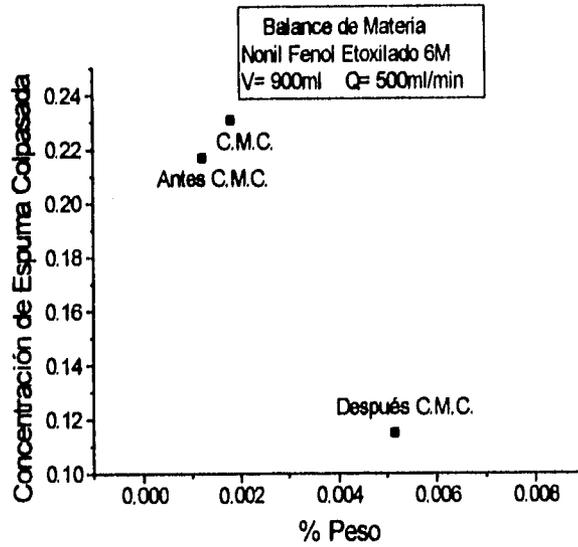


Figura 5.4 Concentración de la espuma colpasada a partir del balance de materia Nonil Fenol Etoxilado 6M con un volumen de 900ml y una alimentación de 500ml/min.

% Eficiencia de la separación

$$E = \left(\frac{C_0 - C_F}{C_0} * 100 \right)$$

Solución	V= 300ml Q=500ml/min	V= 300ml Q=300ml/min	V= 900ml Q=500ml/min	V= 900ml Q=300ml/min
Antes C.M.C.	76.9	69.2	74.2	65.4
En la C.M.C.	88.9	83.3	81.6	72.8
Después C.M.C.	69.2	67.3	71.2	67.3

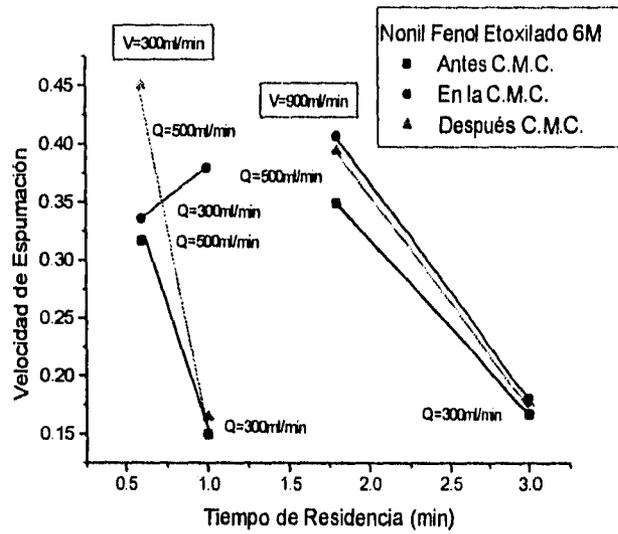


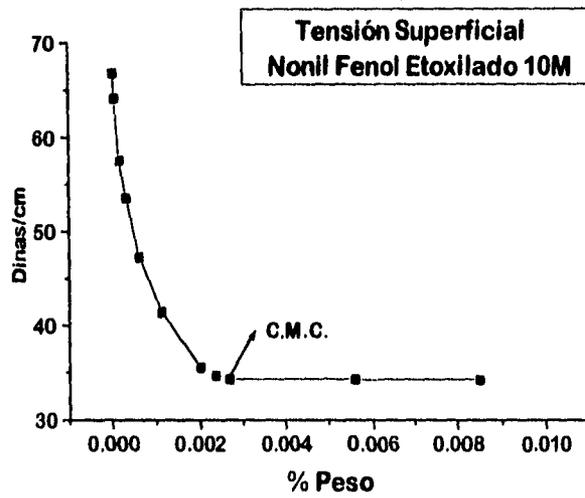
Figura 5.5 Velocidad de Espumación VS Tiempo de Residencia de la burbuja en el líquido.

5.3 Análisis de Resultados.

Nonil Fenol Etoxilado 10M.

Se observa una mayor cantidad de volumen de espuma recuperada. Se encontró una mayor separación que la observada en el nonil fenol etoxilado 6M en la solución después de la concentración micelar crítica, así como una disminución, de material separado, en la solución antes de la concentración micelar crítica (Gráficas 5.7 y 5.8). No se pudo obtener un volumen de la espuma colapsada debido a la poca humedad de la espuma al llegar al cabezal de la columna, quedando el líquido separado, en la columna o en las mangueras de recolección.

La mayor separación se realizó en la concentración micelar crítica como se observa en las gráficas (5.7 y 5.8). Se observa una mayor velocidad de espumación cuando los tiempos de residencia son pequeños (Gráficas 5.10).



X	Y*
0.0085	34.2
0.0056	34.3
0.00269	34.3
0.00237	34.7
0.00201	35.5
0.00114	41.4
0.00061	47.3
0.00032	53.5
0.00016	57.5
0.00007	64.1
0.00003	66.8

Figura 5.6 Tensión Superficial Nonil Fenol Etoxilado 10M

* Media de 3 lecturas con corrección (ver pags. 57-58)

5.3.1 Resultados

Tensión Superficial $V_0 = 300 \text{ ml.}$

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	37.1	-----	41	35.4	-----	41.9
En la C.M.C.	34.5	-----	41.1	34	-----	42.5
Despues C.M.C.	34.3	34.2	36.9	34.1	35.03	36.6

 $V_0 = 900 \text{ ml.}$

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	37.2	-----	44.1	35.4	-----	41
En la C.M.C.	34.6	34.8	47.5	34	-----	42.9
Despues C.M.C.	34.3	34.3	36.9	34.1	34.3	37.8

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Estabilidad
(Tiempo en alcanzar la altura de la torre)

Muestra	(min) Vol.300ml y flujo de 500ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 500ml/min.	(min) Vol.300ml y flujo de 300ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 300ml/min.
Antes C.M.C.	6.02	3.37	10.316	7.115
En la C.M.C.	3.95	3.20	10.083	7.80
Despues C.M.C.	4	3.30	10.5	8.33

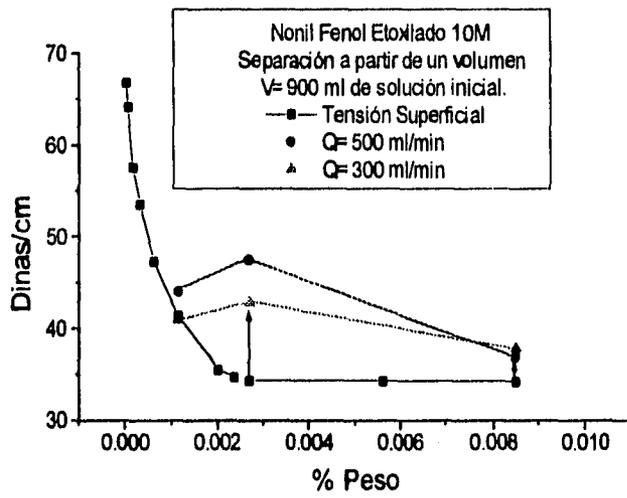
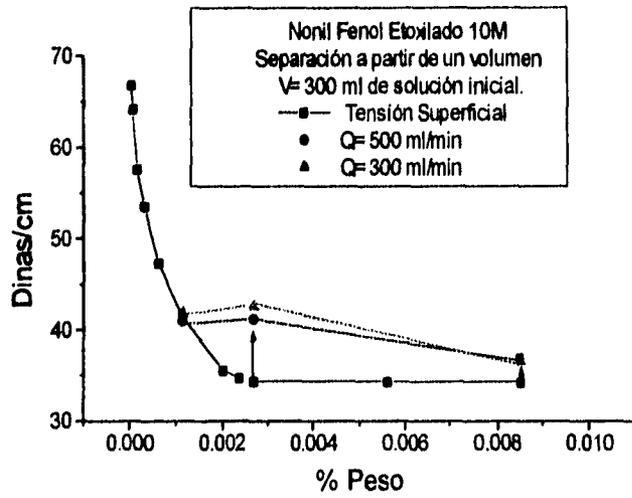
Volumen de la Espuma Obtenido
(30 Minutos de recolección)

Flujo 500 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a Partir de un Volumen de 300 ml	Volumen Obtenido a Partir de Un volumen de 900 ml
Antes C.M.C.	-----	1
En la C.M.C.	2	20
Despues C.M.C.	121	381

Flujo 300 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a Partir de un Volumen de 300 ml.	Volumen Obtenido A partir de un Volumen de 900ml.
Antes C.M.C.	-----	-----
En la C.M.C.	-----	2
Despues C.M.C.	17	71



Figuras 5.7 y 5.8 Separación medida a partir de la solución residual.

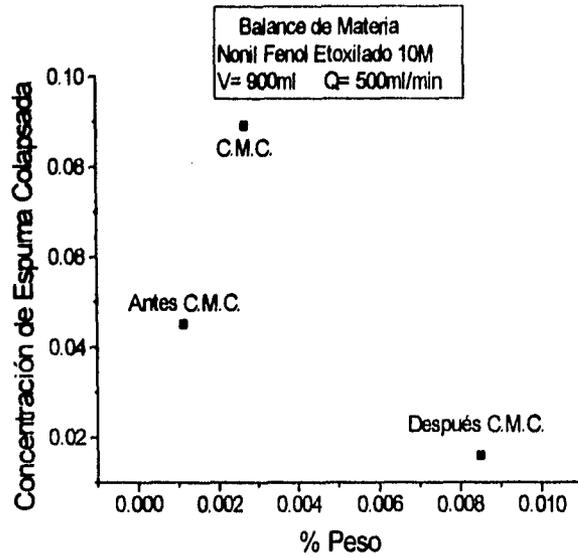


Figura 5.9 Concentración de la espuma colapsada a partir del balance de materia del Nonil Fenol Etoxilado 10M

% Eficiencia de la separación

$$E = \left(\frac{C_0 - C_F}{C_0} * 100 \right)$$

Solución	V= 300ml Q=500ml/min	V= 300ml Q=300ml/min	V= 900ml Q=500ml/min	V= 900ml Q=300ml/min
Antes C.M.C.	28.6	44.4	30.8	28.5
En la C.M.C.	66.7	67.9	71.4	64.3
Después C.M.C.	60.2	59.6	61.8	60

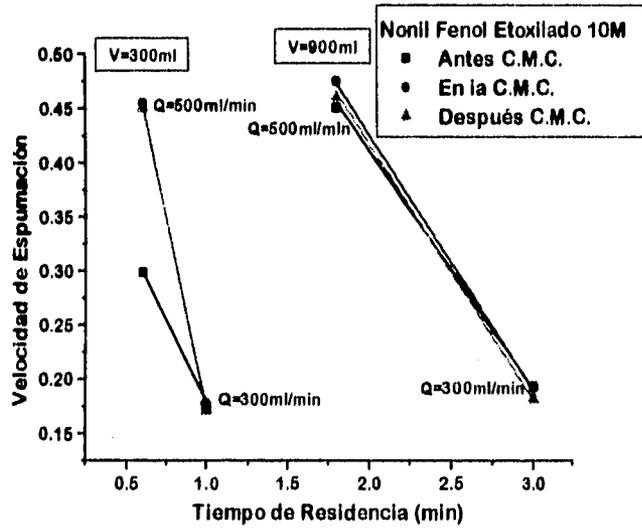


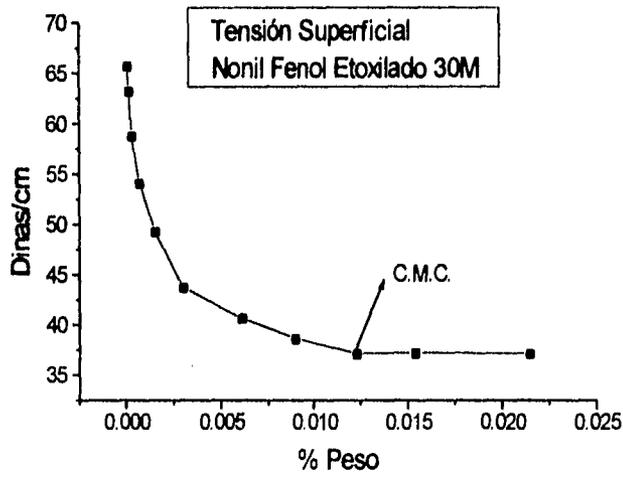
Figura 5.10 Velocidad de Espumación VS Tiempo de Residencia de la Burbuja en el Líquido

5.4 Análisis de Resultados.

Nonil Fenol Etoxilado 30M

Este tensoactivo obtuvo la mayor separación, por medio de la espumación, al igual que un máximo de eficiencia de todos los tensoactivos usados en el proceso. La espuma generada fue la suficiente para tener constantemente inundada la columna durante todo el proceso. Los volúmenes de espuma colapsada fueron altos, por lo que la espuma que fue separada, llevaba una gran cantidad de agua y tensoactivo. Aún así en concentraciones bajas se obtuvo separación del tensoactivo sin la recuperación de volumen de espuma colapsada, quedando el material en las paredes de la columna o en las mangueras del cabezal (figuras 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15).

Se observó un incremento en la eficiencia después de la concentración micelar crítica así como una disminución, de esta eficiencia, al ir aumentando el volumen inicial en concentraciones menores a la de saturación. La eficiencia máxima fue observada en la concentración micelar crítica, por lo que también la mayor separación se realizó en esta concentración (figuras 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, y 5.21). Se debe mencionar que la eficiencia de la concentración después de la c.m.c. obtuvo también un gran aumento. Se mantiene la tendencia de mayor velocidad de espumación en tiempos de residencia pequeños (figuras 5.22 y 5.23).



X	Y*
0.0215	37.1
0.0154	37.2
0.0123	37.1
0.009	38.6
0.0061	40.6
0.003	43.7
0.0015	49.3
0.0007	54.1
0.0003	58.8
0.00015	63.2
0.00007	65.7

Figura 5.11 Tensión Superficial del Nonil Fenol Etoxilado 30M.

*Media de 3 lecturas con corrección (ver pags. 57-58)

5.4.1 Resultados.

Tensión Superficial $V_0 = 300$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	45.9	-----	53.2	50.4	-----	50.2
En la C.M.C.	37.3	37.5	55.1	37.2	37.1	52.2
Despues C.M.C.	37.5	37.4	51.2	37.2	38.1	49.7

 $V_0 = 900$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	45.9	37.1	57.1	50.4	-----	53.1
En la C.M.C.	37.3	37.4	58.2	37.2	37.5	55.9
Despues C.M.C.	37.5	37.5	47	37.2	38.1	50.1

Estabilidad
(Tiempo en alcanzar la altura de la torre)

Muestra	(min) Vol.300ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.300ml y flujo de 300 ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 300 ml/min.
Antes C.M.C.	5.58	4.65	-----	-----
En la C.M.C.	4.83	4.35	7.12	6.33
Despues C.M.C.	4.5	3.97	7.57	8.2

Volumen de la Espuma Obtenido
(30 minutos de colección)

Flujo 500 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 300 ml.	Volumen Obtenido a partir de un volumen de 900 ml.
Antes C.M.C.	5	40
En la C.M.C.	40	156
Despues C.M.C.	121	353

Flujo 300 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 300 ml.	Volumen Obtenido a partir de un Volumen 900 ml
Antes C.M.C.	-----	-----
En la C.M.C.	17	38
Despues C.M.C.	71	240

Tensión Superficial

$V_0 = 1500$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	47	38.2	55.2	46.9	37.5	57
En la C.M.C.	37.3	37.5	54.2	37.2	37.6	56.4
Despues C.M.C.	37.5	37.4	47	37.4	38.5	45.7

$V_0 = 2000$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	49.2	38.2	58	46.1	38.5	52.1
En la C.M.C.	37.4	37.5	51.1	37.5	37.3	50.6
Despues C.M.C.	37.2	37.3	45.2	37.5	38.5	46.5

Estabilidad
(Tiempo en alcanzar la altura de la torre)

Muestra	(min) Vol.1500ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.2000ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.1500ml y flujo de 300 ml/min.	(min) Vol.2000ml y flujo de 300 ml/min.
Antes C.M.C.	2.8	2.43	6.25	5.4
En la C.M.C	2.65	2.21	5.8	4.06
Despues C.M.C.	2.63	2.26	6.42	4.5

Volumen de la Espuma Obtenido
(30 minutos de colección)

Flujo 500 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 1500 ml.	Volumen Obtenido a partir de un volumen de 2000 ml.
Antes C.M.C.	33	153
En la C.M.C.	209	240
Despues C.M.C.	800	680

Flujo 300 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 1500 ml.	Volumen Obtenido a partir de un Volumen 2000 ml
Antes C.M.C.	47	44
En la C.M.C.	169	260
Despues C.M.C.	570	601

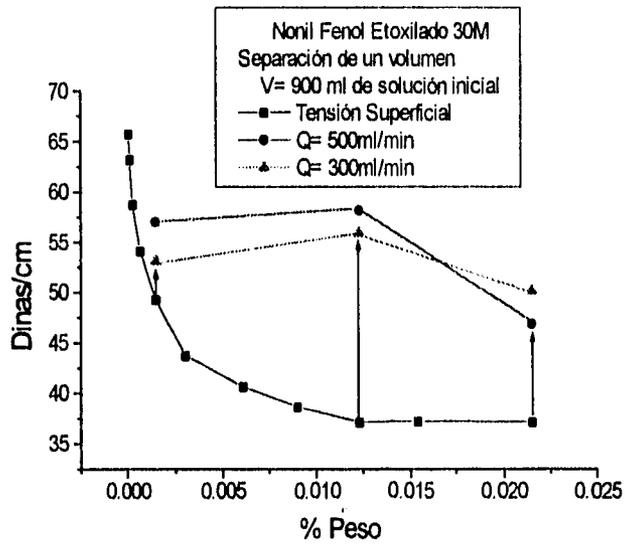
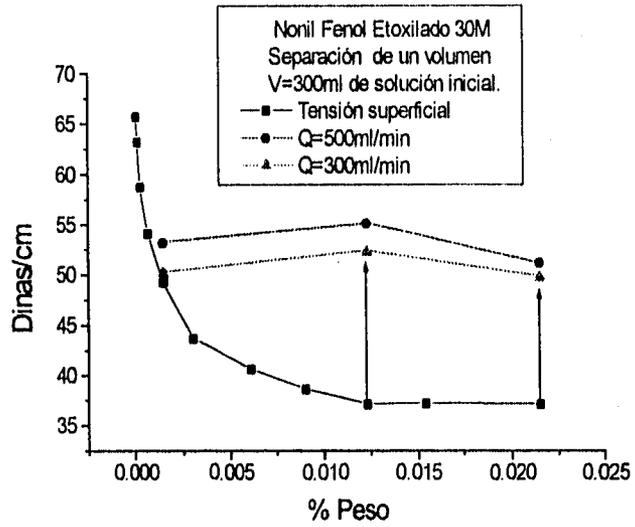


Figura 5.12 y 5.13 Separación medida a partir de la solución residual.

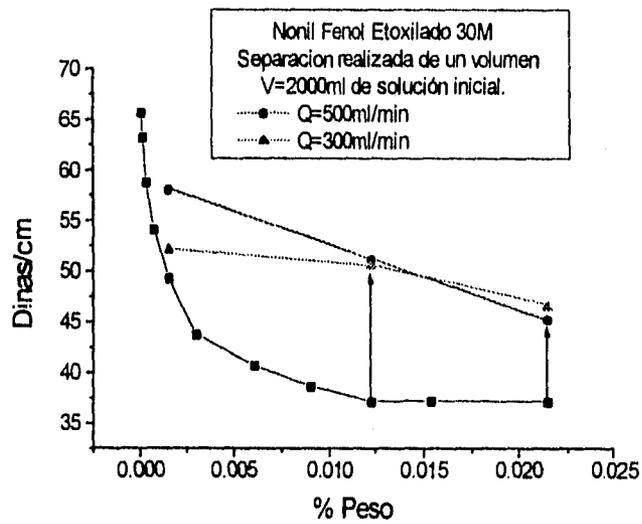
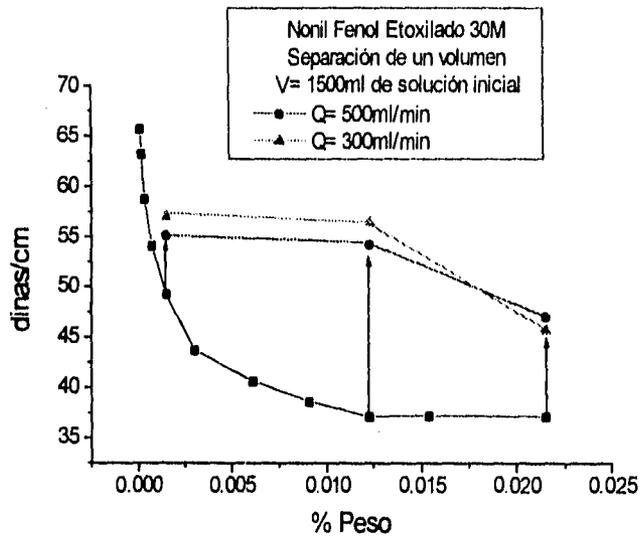


Figura 5.14 y 5.15 Separación medida a partir de la solución residual.

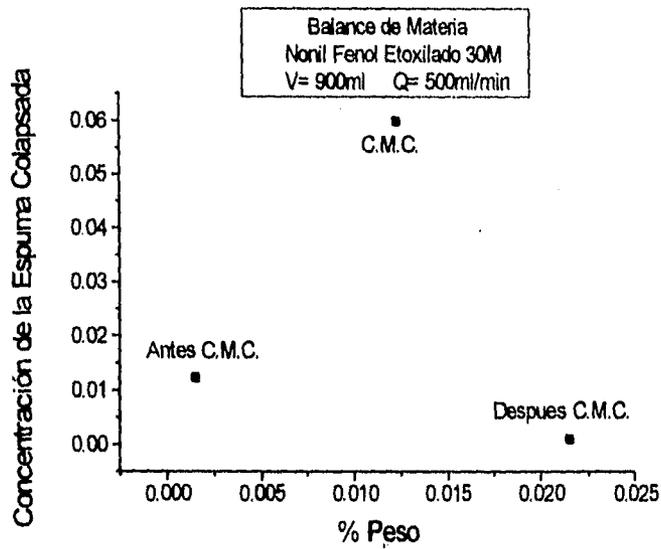
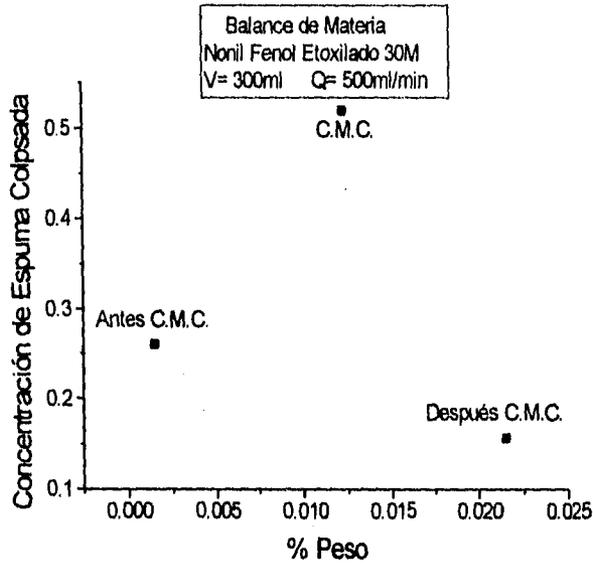
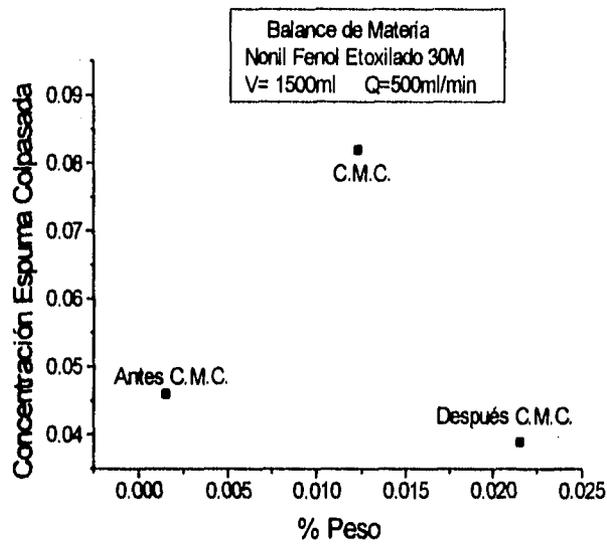
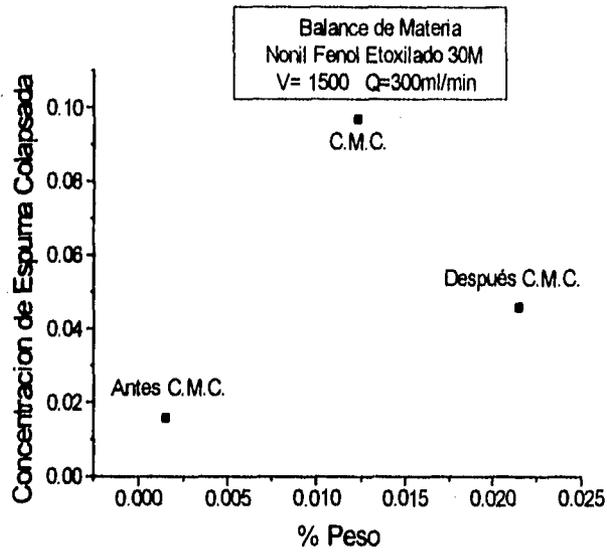
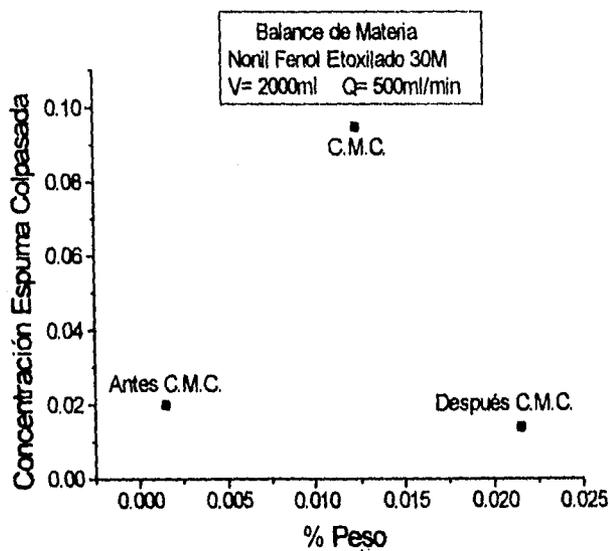
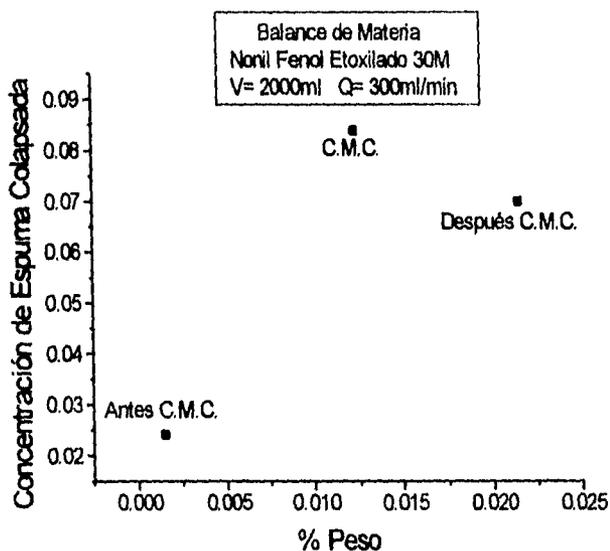


Figura 5.16 y 5.17 Concentración de la espuma colapsada a partir del balance de materia del Nonil Fenol Etoxilado 30M.



Figuras 5.18 y 5.19 Concentración de la espuma colapsada a partir del balance de materia del Nonil Fenol Etoxilado 30M.



Figuras 5.20 y 5.21 Concentración de la espuma colapsada a partir del balace de materia del nonil fenol etoxilado 30M.

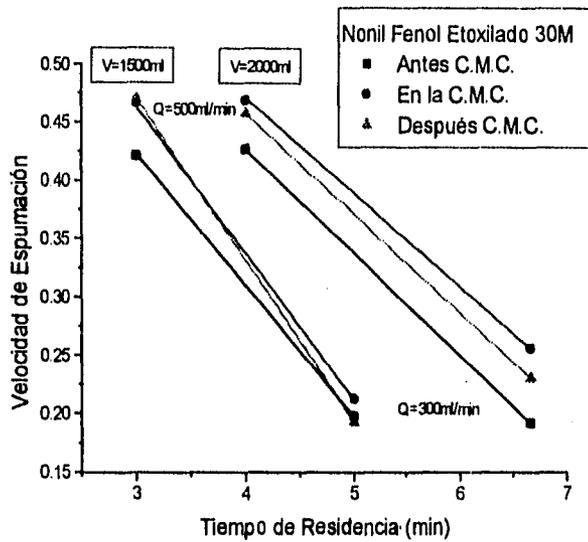
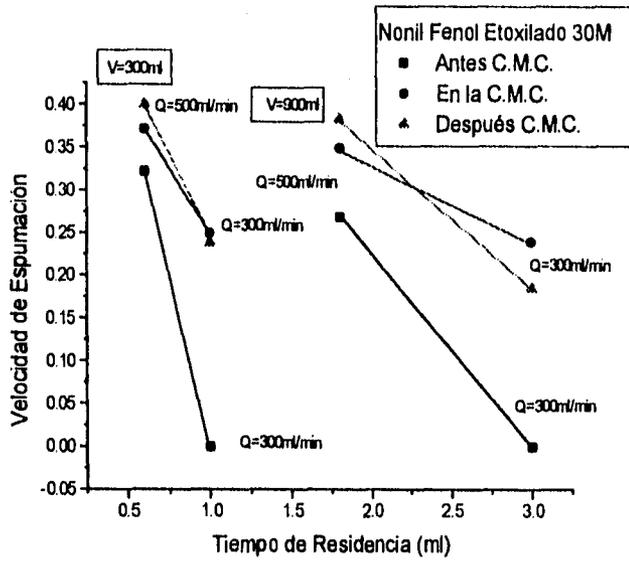
% Eficiencia de la separación

$$E = \left(\frac{C_0 - C_F}{C_0} * 100 \right)$$

Solución	V= 300ml Q=500ml/min	V= 300ml Q=300ml/min	V= 900ml Q=500ml/min	V= 900ml Q=300ml/min
Antes C.M.C.	33.3	7.2	66.7	23.1
En la C.M.C.	94	88.7	94.66	93.3
Después C.M.C.	90.7	83.9	88.6	89.5

% Eficiencia de la separación

Solución	V= 1500ml Q=500ml/min	V= 1500ml Q=300ml/min	V= 2000ml Q=500ml/min	V= 2000ml Q=300ml/min
Antes C.M.C.	65	64.7	58.8	41.2
En la C.M.C.	92	94.4	89.6	88
Después C.M.C.	88.6	88.3	85.7	86.2

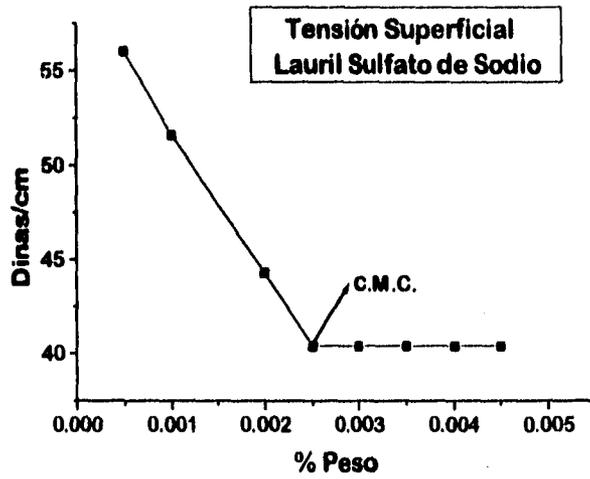


Figuras 5.22 y 5.23 Velocidad de Espumación VS Tiempo de Residencia de la burbuja en el Líquido.

5.5 Análisis de Resultados.

Lauril Sulfato de Sodio.

El Lauril Sulfato de Sodio muestra también una alta solubilidad y una gran capacidad de espumación después de la c.m.c. pero a bajas concentraciones se muestra como un precipitado blanco que produce poca espumación. Después de la espumación, la concentración en la zona anterior de la concentración micelar crítica (Baja concentración) se observa que tiene una disminución de la tensión superficial en lugar de un aumento. Debido a esto no se pudo realizar el balance de materia, ya que no se obtuvo volumen de espuma colapsada antes de la c.m.c. La disminución de la tensión superficial, después de la separación, se puede explicar como una interacción del alcohol láurico en la solución, afectando la tensión superficial a bajas concentraciones y mostrándose como un precipitado en la solución. La separación de material sin la recuperación de volumen se explica, como la pérdida del tensoactivo en las paredes de la columna y en las mangueras de la torre. La eficiencia máxima se encuentra en la concentración micelar crítica pero muy cercana a la después de la saturación Figuras (5.25 y 5.26). El mismo efecto del alcohol láurico se ve en la velocidad de espumación, que muestra ahora, una disminución a tiempos de residencia pequeños (figura 5.27).



X	Y*
0.0005	56
0.001	51.6
0.002	44.3
0.0025	40.4
0.003	40.4
0.0035	40.4
0.004	40.4
0.0045	40.4

Figura 5.24 Tensión Superficial del Lauril Sulfato de Sodio

* Media de 3 lecturas con corrección (ver pags. 57-58)

5.5.1 Resultados.

Tensión Superficial $V_0 = 300$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	56	-----	56	54.5	-----	49.5
En la C.M.C.	40.6	-----	52.1	40.6	-----	54
Despues C.M.C.	40.2	34.2	46.1	40.5	36.6	52

 $V_0 = 900$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/Min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	56	-----	56.5	54.5	-----	53.7
En la C.M.C.	40.6	-----	50.3	40.5	-----	47
Despues C.M.C.	40.2	34.1	43.2	40.5	34.23	46.5

Estabilidad (Tiempo en alcanzar la altura de la torre)

Muestra	(min) Vol.300ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.300ml y flujo de 300 ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 300 ml/min.
Antes C.M.C.	-----	-----	-----	-----
En la C.M.C.	7.23	5.23	9.07	7.15
Despues C.M.C.	3.9	2.93	9.22	7.55

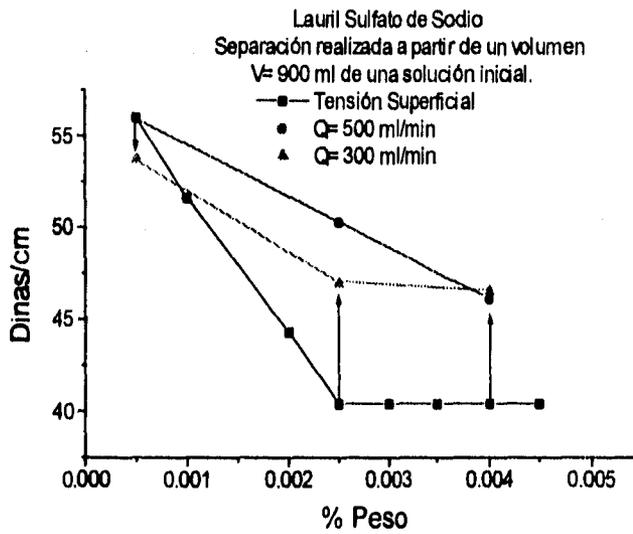
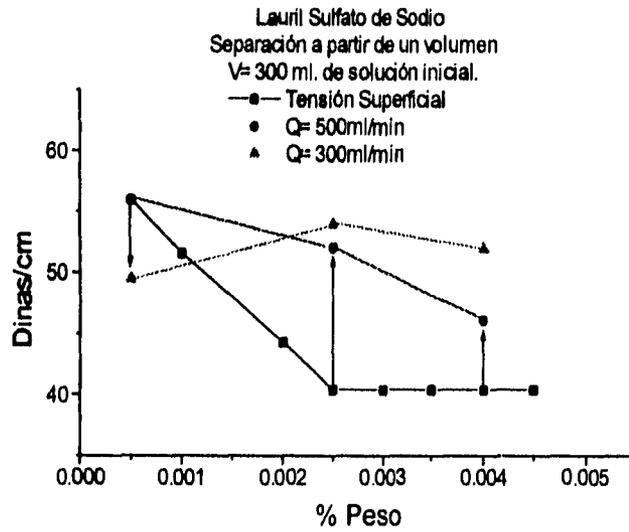
Volumen de la Espuma Obtenido

Flujo 500 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un volumen de 300 ml.	Volumen Obtenido a partir de un volumen de 900 ml
Antes C.M.C.	-----	-----
En la C.M.C.	1	12
Despues C.M.C.	110	450

Flujo 300 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a Partir de un volumen de 300 ml.	Volumen obtenido a partir de un volumen de 900 ml.
Antes C.M.C.	-----	-----
En la C.M.C.	0.5	12
Despues C.M.C.	29	371



Figuras 5.25 y 5.26 Separación medida a partir de la solución residual.

% Eficiencia de la separación

$$E = \left(\frac{C_0 - C_F}{C_0} * 100 \right)$$

Solución	V= 300ml Q=500ml/min	V= 300ml Q=300ml/min	V= 900ml Q=500ml/min	V= 900ml Q=300ml/min
Antes C.M.C.	0	-160	4.3	- 50
En la C.M.C.	56	52	64	47
Después C.M.C.	52.5	50	55	46.53

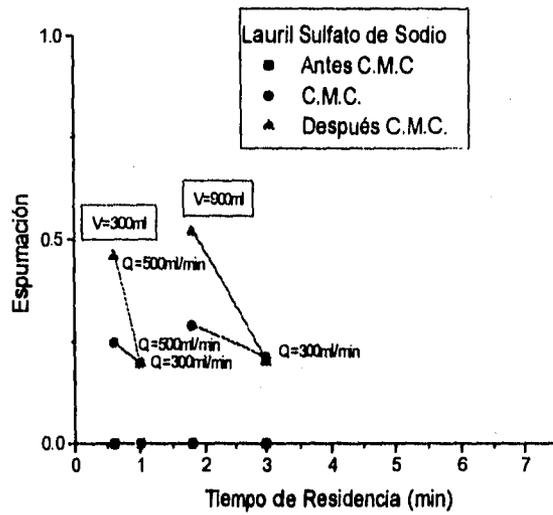


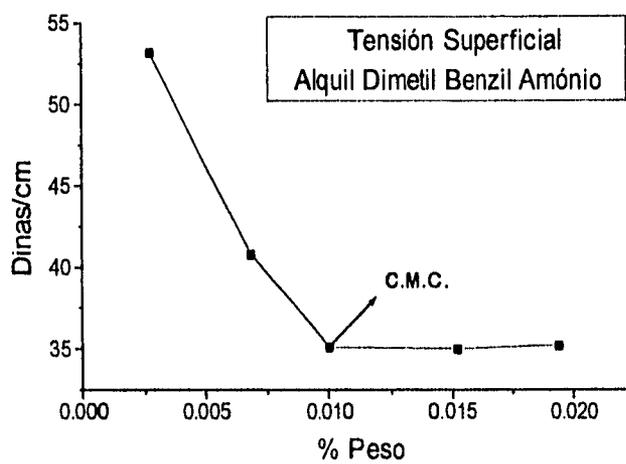
Figura 5.27 Velocidad de Espumación VS Tiempo de residencia de la Burbuja en el Líquido.

5.6 Análisis de Resultados.

Cloruro de Alquildimetilbencilamonio.

Debido a la capacidad hidrofóbica y el carácter catiónico, la capacidad de espumación de este tensoactivo es muy baja. Esto se refleja en la obtención de volumen de espuma colpasada que fue mínima ocasionando problemas en el balance de materia. En algunos de los resultados obtenidos se muestra separación sin haber recuperado volumen alguno. Esto es debido a que la espuma no alcanzó la altura de la columna, quedando el tensoactivo a lo largo de las paredes de la torre pero en el caso de alcanzar el cabezal se encuentra una espuma muy seca por lo que el líquido pudo quedar en las mangueras que lo transportan al tren de matraces de almacenamiento.

La eficiencia mostrada por este tensoactivo fue muy baja reportando su mejor espumación con volúmenes iniciales altos y flujos altos en la solución después de la concentración micelar crítica. Aún así, la mejor separación se llevó a cabo en la concentración de saturación "c.m.c." (figuras 5.29 y 5.30). Tampoco se pudo realizar el balance de materia debido a que no se obtuvo volumen alguno de espuma colpasada en las soluciones menores a la c.m.c. La velocidad de espumación es mayor con espuma seca y con tiempos de residencia, de la burbuja en el líquido, pequeños.



X	Y*
0.00271	53.2
0.00684	40.8
0.01004	35
0.0194	35.2

Figura 5.28 Tensión Superficial del Cloruro de Alquildimetilbenzilamonio

*Media de 3 lecturas con corrección (ver pags. 57-58)

5.6.1 Resultados

Tensión Superficial $V_0 = 300$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	39.2	-----	42.8	39	-----	42
En la C.M.C.	34.6	-----	39.7	35.1	-----	40.4
Despues C.M.C.	34.4	-----	40.4	35	-----	39

 $V_0 = 900$ ml.

Muestra	Dinas/cm (Promedio) Flujo de 500 ml/min.			Dinas/cm (Promedio) Flujo de 300 ml/min.		
	0	1	2	0	1	2
Antes C.M.C.	39.2	-----	45	39.03	-----	41.5
En la C.M.C.	34.6	-----	41.5	35.13	-----	42.2
Despues C.M.C.	34.4	-----	43.2	35	-----	39.8

Estabilidad
(Tiempo en alcanzar la altura de la torre)

Muestra	(min) Vol.300ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 500 ml/min.	(min) Vol.300ml y flujo de 300 ml/min.	(min) Vol.900ml y flujo de 300 ml/min.
Antes C.M.C.	11.88	5.27	-----	11.52
En la C.M.C.	6.35	4.3	11.53	8.15
Despues C.M.C.	4.35	3.48	9.88	7.93

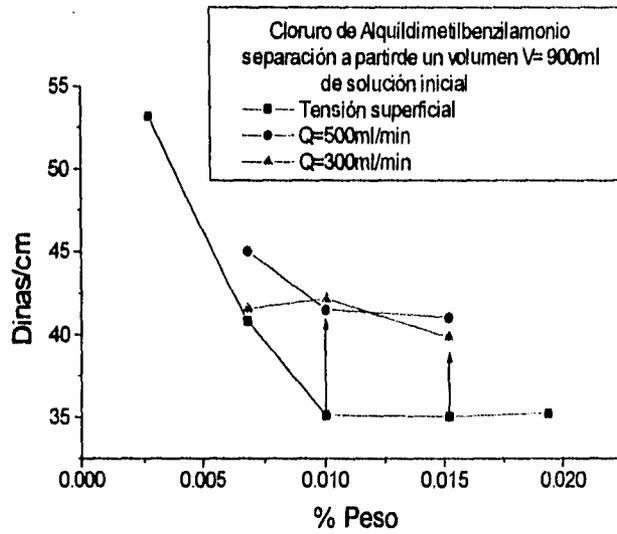
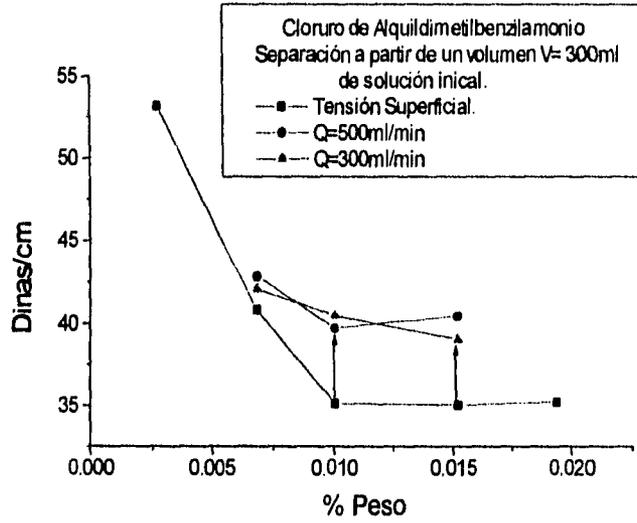
Volumen de la Espuma Obtenido
(30 minutos de recolección)

Flujo 300 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 300 ml.	Volumen Obtenido a partir de un volumen de 900 ml.
Antes C.M.C.	-----	-----
En la C.M.C.	-----	0.9
Despues C.M.C.	2	4

Flujo 500 ml/min.

Muestra	Volumen Obtenido a partir de un Volumen de 300 ml.	Volumen Obtenido a partir de un Volumen 900 ml
Antes C.M.C.	-----	-----
En la C.M.C.	0.3	3.3
Despues C.M.C.	2.7	12.1



Figuras 5.29 y 5.30 Separación medida a partir de la solución residual.

% Eficiencia de la separación

$$E = \left(\frac{C_0 - C_F}{C_0} * 100 \right)$$

Solución	V= 300ml Q=500ml/min	V= 300ml Q=300ml/min	V= 900ml Q=500ml/min	V= 900ml Q=300ml/min
Antes C.M.C.	14	15.4	26.7	20
En la C.M.C.	25	35	40	43.7
Después C.M.C.	50	40	40	39.4

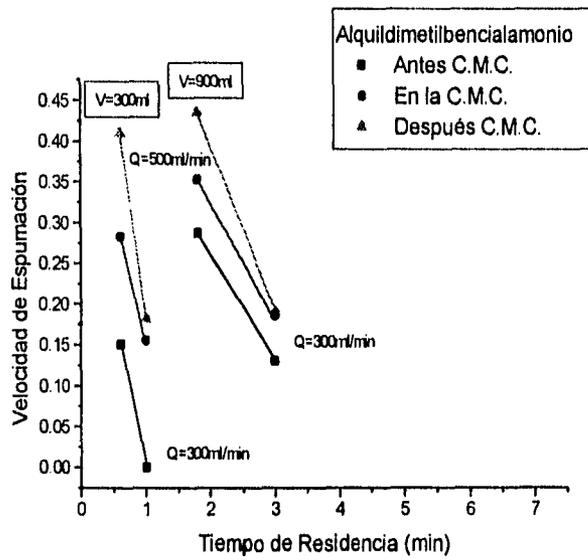


Figura 5.31 Velocidad de Espumación VS Tiempo de Residencia de la Burbuja en el Líquido.

Conclusiones:

Los resultados muestran la existencia de rectificación en la espumación en todo el ámbito de concentraciones (antes, en la y después de la c.m.c.) de los tensoactivos bajo estudio.

La capacidad máxima de espumación, medida en términos de velocidad de espumación, se presentó en la concentración micelar crítica (ver tabla 5.1 pags. 68 - 69 y Gráficas 5.5, 5.10, 5.22, 5.23, 5.27 y 5.31).

La máxima rectificación o separación de material, en diferentes grados de eficiencia para cada tensoactivo, se presenta en la c.m.c. (Gráficas 5.2, 5.3, 5.7, 5.8, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.25, 5.26, 5.29 y 5.30).

Estos resultados concuerdan con las predicciones del modelo, a partir de una ecuación multicapa y el módulo de elasticidad de Gibbs, propuesto en el capítulo 2.

El caso del nonil fenol etoxilado, al aumentar el número de moles de óxido de etileno la capacidad de espumación aumenta con el incremento de la c.m.c. ya que permite, al tensoactivo, una mayor solubilidad en la zona de saturación y después de ésta generando mayor separación del material tensoactivo (gráficas 5.2, 5.3, 5.7, 5.8, 5.12, 5.13, 5.14 y 5.15); apareciendo la máxima eficiencia de separación y de espumación en el nonil fenol etoxilado 30M. Así también se muestra un aumento del volumen recuperado en la c.m.c después de la zona de saturación, esto debido también al aumento de solubilidad. La capacidad de espumación mostrada por el lauril sulfato de sodio y del cloruro de alquildimetilbencilamonio mostró un crecimiento con respecto al aumento de la concentración de tensoactivo pero en una cantidad menor que la familia no-iónica.

En el lauril sulfato de sodio se obtuvo una recuperación negativa antes de la c.m.c. al parecer como consecuencia de la interacción del alcohol Láurico que ofrece una mayor actividad superficial en la solución base. Esto afecta la operación de manera contraria respecto a elevar la tensión superficial, separando el tensoactivo de la

solución (gráficas 5.25 y 5.26). El cloruro de alquildimetilbencilamonio presentó, junto al nonil fenol etoxilado 6M, la más baja eficiencia de separación y de espunación al no generar la cantidad suficiente de espuma (gráficas 5.29 y 5.30).

En todos los casos la mayor separación se realiza en la c.m.c. como se muestra en los balances de material realizados en cada tensoactivo (gráficas 5.4, 5.9, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 y 5.21). Este balance fue realizado solo en las concentraciones donde se obtuvo volumen de espuma colapsada. Debido a esto en el lauril sulfato de sodio y en el cloruro de alquildimetilbencilamonio no se realizó el balance de material ya que no fue posible la recolección de volumen colapsado antes de la c.m.c.

Respecto a la velocidad de espunación (gráficas 5.5, 5.10, 5.22, 5.23, 5.27 y 5.31) se observó que decae al aumentar tanto el volumen de la solución base como la concentración del tensoactivo o, de manera equivalente, disminuye al tener un mayor tiempo de residencia la burbuja en el seno del líquido. Con el aumento de volumen se incrementan los tiempos de residencia de la burbuja en el líquido, generando espuma húmeda, más lenta por la cantidad de líquido transportada por las lamelas. El tensoactivo que presenta diferencias con este panorama general es el lauril sulfato de sodio (Gráfica 5.27), mostrando menor velocidad a menores volúmenes, causada probablemente por la actividad superficial del alcohol láurico.

Bibliografía

- 1° **Toral, M.T.** "Fisicoquímica de Superficies y Sistemas dispersos" 1ª Edición, Ed. Urmo. España 1973.
- 2° **Adamson, Arthur W.** "Physical Chemistry Surfaces." Ed. John Wiley and Sons. Canada, 1976.
- 3° **Castellan, Gilbert.** "Fisicoquímica." Fondo Educativo Interamericano. 1971.
- 4° **Moore, Walter J.** "Physical Chemistry." 5ª Edición, Editorial Longmans, Inglaterra. 1974.
- 5° **Khoulouheris, A. P.** "Foam Destruction and Inhibition." *Chemical Engineering* July 27, pag. 143, 1970.
- 6° **Havazelet, B. and Abraham, M.** "Gibbs Elasticity of Soap Bubbles." *Journal of Colloids and Interface Science* 158, pag 295, 1993.
- 7° **Lalchev, Z. and Exerowa, D.** "Concentration of Proteins by Foaming" *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. XXIII, Pag 669, 1981.
- 8° **Gracia Fadrique, Jesús.** "Transiciones de Superficies y Espumas Transitorias." Tesis (Doctorado Facultad de Química) UNAM, México 1991.
- 9° **Bikerman, J.J.** "Foam Fractionation and drainage." *Separation Science* 7(6), pag. 647, 1972.
- 10° **Nishioka, Gary and Ross, Sidney.** "A New Method and Aparatus for Measuring Foam Stability." *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 81, No. 1, pag 1, Mayo 1981.
- 11° **Roos, Sidney.** "Bubbles and Foam." *Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 61, No. 10, Octubre 1969.
- 12° **Brown, A.G. and Thuman W.C.** "The Surface Viscosity of Detergent Solutions as a Factor of Foam Stability." *American Chemical Society*
- 13° **Lemlich, K.** "Selective Adsorption on Bubble Surfaces." *Industrial Engineering Chemistry* Vol. 60, No. 10, Pag 17, Octubre 1968.
- 14° **Haas, P. A. and Johnson, H. F.** "Foam Columns for Countercurrent Surface." *A.I.Ch.E. Journal* Vol. 11, No. 2, Pag. 319, Marzo 1965.

- 15° **Karger, B.L. and Devivo, D.G.** "General Survey of Adsorptive Bubble Separation Processes." *Separation Science* 3(5), Pag. 393, Octubre 1968.
- 16° **Kouloheris, A.P.** "Foam: Friend and Foe." *Chemical Engineering* Pag. 88, Octubre 1987.
- 17° **McGee, Jamie.** "Selecting Chemical Defoamers and Antifoams." *Chemical Engineering* Pag. 131, Abril 1989.
- 18° **Barragan Velazquez, A.M. y Vale Espejel, D.E.** "Nonilfenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulto." Tesis (Licenciatura Facultad de Química) UNAM, México, 1988.
- 19° **Chavez Garcia, M.G.** "Recuperación de Suero Lacteo por Espumación." Tesis (Licenciatura Facultad de Química) UNAM, México, 1984.
- 20° **Aviña Guerrero, C.B.** "Ecuaciones de Estado no Emprícas en Superficies Flúidas." Tesis (Licenciatura Facultad de Química) UNAM, México, 1995.
- 21° **Aubert, J.H., Kraynik, A.M. and Rand, P.B.** "Aqueous Foams." *American Scientists*. pag. 126, 1982.
- 22° **Schick, M.J.** "Nonionic Surfactants." Ed. Marcel Dekker, New York, 1967.
- 23° **Vazquez Galicia, S.** "Habilidad y estabilidad de espuma del dodecil sulfato de sodio." Tesis (Licenciatura Facultad de Química) UNAM, México 1995.
- 24° **ASTM D 1173-53** "Standar test method for foaming properties of surface-active agents" 1975.
- 25° **Trujillo Palacios, J.E.** "Tiempo de vida media de emulsiones lubricantes." Tesis (Licenciatura Facultad de Química) UNAM, México, 1994.
- 26° **Rubingh, N.D. and Holland, P.M.** "Cationic Surfactants" *Surfactant Science Series*. Vol. 37. Ed. Dekker, U.S.A., 1991.
- 27° **Harkins, W.D. and Jordan, H.F.** "A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring" *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 52, pag 1751, 1930.