



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio sobre la coalescencia entre burbujas
en presencia de anfifilos con enfoque en la
enfermedad por descompresión

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA
Rafael del Río Arrillaga



CDMX

2020



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.

*Dedicado a
la curiosidad.*

Asesor

Arturo Antonio García Figueroa

Supervisor técnico

Jose Luis López Cervantes

Sustentante

Rafael Del Río Arrillaga

Agradezco a

Mi familia, amigos y profesores pues este trabajo es un pequeño reflejo de lo que hemos vivido.

Agradezco oficialmente a

La Universidad Nacional Autónoma de México

Al programa UNAM-PAPIIT con número de proyecto: IN 113918

Y a mis sinodales:

Presidente: Dr. Jesus Gracia Fadrique

Vocal: Mtra. Maria Guadalupe Lemus Barajas

Secretario: Mtro. Arturo Antonio Garcia Figueroa

1^{er} Suplente: Dra. Laura Dominguez Dueñas

2^{do} Suplente: Dr. Jose Luis Lopez Cervantes

Índice general

1. Introducción	2
2. Enfermedad por descompresión	3
2.1. Buceo	3
2.2. Enfermedad por descompresión (ED) en el buceo SCUBA	4
2.2.1. Prevención y tratamientos	5
2.3. Medio sanguíneo	7
2.3.1. Composición	7
3. Burbujas	9
3.1. Formación y tamaño	9
3.2. Crecimiento de burbujas	9
3.2.1. Maduración de Ostwald	9
3.2.2. Coalescencia	10
3.2.3. Inhibición por tensoactivos	12
3.2.4. Inhibición por moléculas neutras y no anfífilas	16
4. Objetivo e hipótesis	18
4.1. Objetivo	18
4.2. Hipótesis	18
5. Metodologías de medición	19
5.1. Tensión superficial mediante el método del anillo.	19
5.2. Medición de coalescencia	20
5.2.1. Coalescencia estática con celda	21
5.2.2. Coalescencia dinámica con columna	22
6. Mediciones de coalescencia y tensión superficial	27
7. Análisis de Resultados	34
7.1. Tensión superficial	34
7.1.1. Γ_m , A_m , β y ΔG_{ad}^o mediante el modelo lineal	35
7.1.2. Elasticidad de Gibbs	36
7.1.3. Coeficiente de actividad a disolución infinita γ^∞	38
7.1.4. Resultados de $-\Delta G_{ad}^o$, Γ_m , β , A_m , γ^∞ , $\left(\frac{E_d^d}{x}\right)$ y $\left(\frac{E_m^m}{x}\right)$	38
7.2. Coalescencia con celda	39
7.3. Coalescencia con columna	41
7.4. Relación entre la tensión superficial y la coalescencia	44
7.4.1. Relación de σ y la coalescencia estática.	44
7.4.2. Relación entre la tensión superficial y la coalescencia con columna.	46
7.5. Relación entre los resultados de celda y columna	58

8. Conclusiones	61
9. Tablas, gráficas, memorias de cálculo diagramas anexados	63
9.1. Memorias de cálculo de Γ , β , ΔG_{ad}^o , A_s , E_G , y γ^∞ ; Ejemplo con fenol	63
9.2. Tensión superficial	65
9.2.1. Resultados de tensión superficial	65
9.2.2. Ajuste lineal de zona diluida de la gráfica π contra x	68
9.2.3. Ajuste lineal de zona media de la gráfica π contra X	69
9.2.4. Ajuste lineal de zona diluida de la gráfica π contra $\ln(x)$	69
9.3. Ajuste lineales de los resultados con la celda de coalescencia para los compuestos con resultados no constantes.	69
9.4. Tablas ajuste de los resultados con columna de coalescencia de caras planas . . .	70
9.4.1. Gráficas de resultados	74

Símbolos

Compuestos

AS	—	Ácido salicílico
F	—	Fenol
HB	—	Ácido benzoico
BNa	—	Benzoato de sodio
G	—	Guaiacol
ClB	—	Cloruro de benzalconio
N_2	—	Nitrógeno molecular

Parámetros de tensión superficial.

σ	—	Tensión superficial.
σ^*	—	Tensión superficial del disolvente puro.
π	—	Presión superficial.
π^*	—	Presión superficial reducida.
π_m	—	Presión superficial máxima.
x	—	Fracción molar.
Γ	—	Concentración superficial .
Γ_m	—	Concentración superficial máxima.
β	—	Coefficiente de reparto superficie-disolución.
A_m	—	Área en la superficie.
A_m	—	Área mínima en la superficie.
ΔG_{ad}^0	—	Energía estándar de adsorción
γ^∞	—	Coefficiente de actividad a disolución infinita.
E_g	—	Elasticidad de Gibbs.

Parámetro de coalescencia estática.

t_p	—	Tiempo promedio de inhibición.
-------	---	--------------------------------

Parámetros de coalescencia dinámica.

p	—	Menos logaritmo de la fracción molar ($\log_{10}(x)$)
A_1	—	% máximo de inhibición.
A_2	—	% mínimo de inhibición.
p_0	—	El valor de p en el centro de la sigmoide.
$A_1^B - A_1^A$	—	Cambio en el número de burbujas en la zona de la restricción a disoluciones concentradas.

$A_2^B - A_2^A$	—	Cambio en el número de burbujas en la zona de la restricción a disoluciones diluidas.
$p_0^B - p_0^A$	—	Cambio en el número de burbujas en la zona de la restricción a disoluciones de concentración media.
$A_1^B - A_1^A - A_2^B - A_2^A$	—	Diferencia entre el cambio del número de burbujas en la zona de la restricción entre las disoluciones concentradas y las diluidas.
$A_1^A - A_2^A$	—	Diferencia entre la inhibición de disoluciones concentradas y disoluciones diluidas en la parte alta del sistema.
$A_1^B - A_2^B$	—	Diferencia entre la inhibición de disoluciones concentradas y disoluciones diluidas en la parte baja del sistema.

Índice de figuras

2.1. Proceso por el cual se produce la enfermedad por descompresión en el buceo SCUBA	5
3.1. Diagrama de la Maduración de Oswald.	9
3.2. Proceso de coalescencia entre dos burbujas. Imagen modificada de Langevin (2015) [1].	10
3.3. Porcentaje de inhibición de coalescencia entre dos burbujas en función de la concentración de distintas sales. Se observa un cambio abrupto de inhibición a una concentración determinada para cada especie. El 0% de inhibición corresponde al valor del agua pura y el de 50% corresponde a el valor de transición de la inhibición del agua pura a disoluciones concentradas de las distintas sales. La concentración esta dada en $\log_{10}(x)$ siendo x la fracción mol de soluto. Imagen modificada de Lessard & Zieminski (1971) [2].	11
3.4. Ejemplos de los distintos tipos de iones (α y δ) y su ubicación relativa seno-superficie. Los α -aniones y δ -cationes son afines a la superficie y los α -cationes y δ -aniones son afines al seno de la disolución. Imagen modificada de Henry et al. [3] con diseño inspirado en la fuente [4].	12
3.5. Esquema de partición iónica en el cual se posicionan a los iones entre la superficie y el seno de la disolución. Los α -cationes y los α -aniones se encuentran principalmente en el seno, mientras que los δ -cationes y los δ -aniones se acumulan en la superficie. La mezcla de los electrolitos $\alpha\alpha$ y $\delta\delta$ inhiben la coalescencia y la mezcla de electrolitos $\alpha\delta$ y $\delta\alpha$ no la inhiben. Imagen modificada de Henry & Craig (2010) [4]	12
3.6. Tiempo de coalescencia entre dos burbujas de nitrógeno de tamaño similar contra concentración de lauril sulfato de sodio (LSS) y laurilbencenosulfonato de sodio (LBSS). El tiempo esta señalado en segundos y la concentración esta dada en $\log_{10}(x)$ siendo x la fracción molar de soluto. Imagen modificada de Yang & Maa (1984) [5]	13
3.7. Efecto Gibbs-Marangoni en una bicapa. Imagen modificada de Salager et. al. [6]	13
3.8. Electroviscosidad superficial. Imagen modificada de Salager et. al. [6]	14
3.9. Mecanismo de inhibición de coalescencia mediante fuerzas electrostáticas. Imagen modificada de Salager et. al. [6]	14
3.10. Esquema de variaciones de la presión disyuntiva (Pd) contra el grosor de la lamela (h). Las líneas discontinuas horizontales corresponden a diferentes valores de presión cuyos grosores (h_1 y h_2) están al equilibrio. Imagen modificada de P. Somasundaran [7]	15

3.11.	Esquema de energía contra distancia de las interacciones en la teoría DLVO. (a) Las superficies se repelen fuertemente; pequeñas partículas coloidales permanecen “estables”. (b) Las interacciones entre las superficies se mantienen en un equilibrio cinéticamente estable en un mínimo secundario de energía. (c) Las superficies llegan a un mínimo secundario no muy estable en el cual los coloides se desestabilizan lentamente.(d) Se tiene una concentración crítica de coagulación en la cual los coloides pueden quedarse en el mínimo secundario o desestabilizarse rápidamente. (e) Las superficies y los coloides coalescen rápidamente. Imagen modificada de Jacob N. Israelachvili [8]	16
3.12.	Inhibición de coalescencia contra concentración en disoluciones de distintas moléculas neutras no anfífilas. Donde la concentración esta dada en $\log_{10}(x)$ siendo x la fracción molar de soluto, el 100 % de inhibición esta dado por la mayor inhibición obtenida en las disoluciones de sacarosa y el 0 % esta dado por el valor resultante con agua pura. El sistema utilizado mide la unión de burbujas de tamaños parecidos inyectadas en un columna de coalescencia. Imagen modificada de Henry & Craig (2009) [9].	17
5.1.	Instrumentos utilizados para medir de la σ	19
5.2.	Celda de coalescencia trabajando.	21
5.3.	Secciones de la celda de coalescencia con las medidas en centímetros.	22
5.4.	Columna de coalescencia trabajando.	23
5.5.	Columna de coalescencia.	24
5.6.	Contraflujo en columna plana.	25
6.1.	a) Estructura de ácido salicílico. b) Curva de tensión superficial del AS a 25 °C con una $R/r = 59,53$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d) Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.	28
6.2.	a) Estructura del fenol. b) Curva de tensión superficial del fenol a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d)Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.	29
6.3.	a) Estructura del ácido benzoico. b) Curva de tensión superficial del ácido benzoico a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d)Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.	30
6.4.	a) Estructura del benzoato de sodio. b) Curva de tensión superficial del benzoato de sodio a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d)Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.	31
6.5.	a)Estructura del guaiacol. b) Curva de tensión superficial del guaiacol a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d)Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.	32

6.6.	a)Estructura del cloruro de benzalconio. b) Curva de tensión superficial del cloruro de benzalconio a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d)Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.	33
7.1.	Diferencias entre anfilos de líquidos puros y anfilos tensoactivos.	35
7.2.	Ejemplos de los tres perfiles obtenidos en las mediciones de la coelescencia estática en columna. Se tienen a) gráfica del CLB con un perfil inclinado, b) gráfica del BNa con un perfil de valores constantes y c) gráfica de HB con un punto de inflección.	40
7.3.	Descripción gráfica de la función sigmoide donde a) muestra la curva sugmoide y b) muestra la curva sigmoide con sus respectivos parámetros.	41
7.4.	Sistema de caras planas utilizado para medir coalescencia dinámica.	42
7.5.	Ajuste sigmoidal para el ácido benzóico.	42
7.6.	Proceso de coalescencia con sus combinaciones.	44
7.7.	Gráficas que muestran las comparaciones realizadas entre el orden de los parámetros obtenidos con el análisis de la σ (Tabla 7.1) y el tiempo promedio de coalescencia estática (t_p) para cada compuesto. En cada subfigura se comparan distintos parámetros con respecto a t_p siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x)	45
7.8.	Gráficas de comparación entre los valores del parámetro A_1^A obtenidos con la columna de coalescencia y los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a A_1^A siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto en A_1^A	48
7.9.	Γ_m contra A_1^A exeptuando el valor corresponente a HB.	49
7.10.	Gráficas de comparación entre los valores del parámetro $A_1^B - A_1^A$ obtenidos con la columna de coalescencia contra los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a $A_1^B - A_1^A$ siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a $A_1^B - A_1^A$	50
7.11.	Esquema que muestra como cambia la cantidad de burbujas en cada proceso siendo en a) coalescencia y en b) ruptura.	51
7.12.	Ajustes no lineales para los puntos de (E_g^m/x) y γ^∞ con respecto a $A_1^B - A_1^A$	51
7.13.	Ruptura de una burbuja y sus distintas etapas en la restricción del sistema de columna.	52
7.14.	Comportamiento de los anfilos y la tensión superficial en al proceso de ruptura de una burbuja.	52
7.15.	Proceso de coalescencia y sus etapas en el sistema de columna.	53
7.16.	53
7.17.	Estructura e interacciones del ión benzalconio en una disolución acuosa	55
7.18.	Orden de los compuestos acorde al flujo.	55

7.19. Gráficas de comparación entre los valores del parámetro $A_2^B - A_2^A$ obtenidos con la columna de coalescencia y los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a $A_2^B - A_2^A$ siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a $A_2^B - A_2^A$	56
7.20. Gráficas de comparación entre los valores del parámetro $A_1^A - A_2^A$ obtenidos con la columna de coalescencia y los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a $A_1^A - A_2^A$ siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a $A_1^A - A_2^A$	58
7.21. Comparación entre los perfiles de coalescencia estática y dinámica mas comunes obtenidos en este proyecto. Donde a) corresponde al perfil de coalescencia estática generalizado y b) corresponde al perfil de coalescencia dinámica generalizado. . .	59
7.22. Gráficas de comparación entre los valores de los parámetros obtenidos con la columna de coalescencia y el tiempo de coalescencia promedio (t_p) de la celda de coalescencia para los distintos compuestos. En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a t_p siendo en a) A_1^A y $A_1^A - A_2^A$ y en b) $A_1^B - A_1^A$ y $A_2^B - A_2^A$. Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a t_p	59
7.23. Ajustes no lineales para los puntos de A_1^A y $A_1^A - A_2^A$ con respecto a t_p	60
8.1. Moléculas anfifílicas no tensoactivas propuestas para inhibir la coalescencia. . . .	62
9.1. Gráficas de coalescencia estática ajustadas.	74
9.2. Gráficas de coalescencia dinámica ajustadas.	75

Índice de cuadros

6.1. Solubilidad de los compuestos analizados. Los valores fueron transformados a $\log_{10}(x)$ tomando el valor de 1 g/mL como la densidad de la disolución en todos los casos y los moles totales como los moles de agua.	27
7.1. Valores de los parámetros obtenidos con el uso de los valores σ obtenidos. Donde F = fenol, G = guaiacol, BNa = benzoato de sodio, AS = ácido salicílico, HB = ácido benzóico y ClB = cloruro de benzalconio.	38
7.2. Orden de mayor a menor de los compuestos según el valor del parámetro correspondiente. Donde F = fenol, G = guaiacol, BNa = benzoato de sodio, AS = ácido salicílico, HB = ácido benzóico y ClB = cloruro de benzalconio.	39
7.3. Valores de coalescencia con celda.	39
7.4. Orden de los compuestos de mayor a menor según su valor de t_p	40
7.5. Parametros Alta	43
7.6. Parámetros Baja	43
7.7. Parámetros comparados de alta y baja.	43
7.8. Orden de mayor a menor de los valores obtenidos con la celda de coalescencia.	45
7.9. Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ	45
7.10. Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ	46
7.11. Parámetros obtenidos en la zona alta de la columna de coalescencia.	46
7.12. Parámetros obtenidos en la zona baja de la columna de coalescencia.	46
7.13. Parámetros obtenidos comparando la zona alta y la zona baja del sistema.	47
7.14. Orden de los compuesto según su valor de A_1^A	47
7.15. Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ	47
7.16. Orden de mayor a menor de los compuestos según su valor de $A_1^B - A_1^A$	49
7.17. Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ	49
7.18. Valores de las variables en los ajustes correspondientes.	51
7.19. Agrupaciones de los compuestos utilizados según su naturaleza	53
7.20. Clasificación de las moléculas según su carga.	54
7.21. Orden de mayor a menor de los compuestos según su valor de $A_2^B - A_2^A$	55
7.22. Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ	56
7.23. Orden de mayor a menor de los compuestos según su valor de $A_1^A - A_2^A$	57
7.24. Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ	57
7.25. Valores de las variables de los ajuste de la Figura 7.23.	60
9.1. Datos de la curva de σ contra concentración del ácido salicílico.	65
9.2. Datos de la curva de σ contra concentración del fenol.	66
9.3. Datos de la curva de σ contra concentración del ácido benzóico.	66
9.4. Datos de la curva de σ contra concentración del del benzoato de sodio.	67
9.5. Datos de la curva de σ contra concentración del guaiacol.	67
9.6. Datos de la curva de σ contra concentración del cloruro de benzalconio con masa molar de 354g/mol.	68

9.7. Valores del ajuste lineal π contra x en la zona diluida.	68
9.8. Valores del ajuste lineal π contra x en la zona media.	69
9.9. Valores del ajuste lineal π contra $\ln(x)$ en la zona diluida.	69
9.10. Ajuste lineal de HB a $\log_{10}(x) \leq 4,1$	69
9.11. Ajuste lineal del cloruro de benzalconio con masa molar de 354 g/mol	69
9.12. Ajuste sigmoidal para el ácido salicílico en la zona alta del sistema.	70
9.13. Ajuste sigmoidal para el ácido salicílico en la zona baja del sistema.	70
9.14. Ajuste sigmoidal para el fenol en la zona alta del sistema.	70
9.15. Ajuste sigmoidal para el fenol en la zona baja del sistema.	71
9.16. Ajuste sigmoidal para el ácido benzóico en la zona alta del sistema.	71
9.17. Ajuste lineal para el ácido benzóico en la zona alta del sistema.	71
9.18. Ajuste sigmoidal para el ácido benzóico en la zona baja del sistema.	71
9.19. Ajuste lineal para el ácido benzóico en la zona baja del sistema.	72
9.20. Ajuste sigmoidal para el benzoato de sodio en la zona alta del sistema.	72
9.21. Ajuste sigmoidal para el benzoato de sodio en la zona baja del sistema.	72
9.22. Ajuste sigmoidal para el guaiacol en la zona alta del sistema.	72
9.23. Ajuste sigmoidal para el guaiacol en la zona baja del sistema.	73
9.24. Ajuste sigmoidal para el cloruro de benzalconio con masa molar de 354 g/mol en la zona alta del sistema.	73
9.25. Ajuste sigmoidal para el cloruro de benzalconio con masa molar de 354 g/mol en la zona baja del sistema.	73

Capítulo 1

Introducción

La enfermedad por descompresión (ED) es provocada por un cambio de presión negativo súbito, el cual produce burbujas dentro del cuerpo humano. Este accidente suele sucederle a personas que realizan actividades como buceo, minería y viajes a la extratósfera. En los últimos 10 años, el estudio sobre la ED se ha enfocado en cuatro líneas de investigación: los daños que esta produce, el estudio de los factores que la rigen, el comportamiento de las burbujas que la provocan y el uso de sustancias para su tratamiento. En esta última rama principalmente se han estudiado compuestos con propiedades antiinflamatorias y/o antiplaquetarios [10, 11]. Éstas moléculas ofrecen resultados favorables, aunque no siempre pueden ser utilizadas; ya que al ocurrir una ED (o junto con esta) se pueden producir hemorragias internas en el cuerpo. Las sustancias anfífilas son una posible alternativa en el tratamiento de la ED [12] por su capacidad de inhibir la coalescencia entre burbujas y en consecuencia su crecimiento. Los compuestos estudiados en este trabajo poseen propiedades anfífilas y son miembros de una familia homomorfa guiada por la estructura del ácido salicílico (AS), el cual es un anfífilo que (por sus propiedades antiplaquetarias [13]) es utilizado en el tratamiento de la ED.

La tensión superficial, la coalescencia estática y la coalescencia dinámica son parámetros medibles utilizados para analizar el fenómeno de coalescencia. En este documento se muestra como se realizaron las medidas de tensión superficial utilizando el anillo de Du Noüy y la obtención de los valores de coalescencia estática y dinámica mediante sistemas originales (inspirados en los trabajos de Sayantan & Pallab y Herny et al. [14, 3]). Los resultados obtenidos señalan la existencia de una relación entre los valores de la elasticidad de Gibbs y la coalescencia, así como la capacidad de inhibir a la coalescencia por parte del cloruro de benzalconio (un tensoactivo) y el guaiacol (anfífilo polar no tensoactivo).

Capítulo 2

Enfermedad por descompresión

2.1. Buceo

“Un barco se encuentra a salvo en puerto, pero eso no es para lo que se construyen los barcos.”

Traducido de:
-William G.T. Shedd

La teoría de una vida originada en las profundidades del protoocéano de la Tierra Hedeana [15] o la existencia de nuestros ancestros filogenéticos en los antiguos océanos [16] señalan una fuerte relación entre el humano y el mundo subacuático; aunque tal vez esta relación se demuestra de mejor manera señalando el parentesco químico entre nuestra composición sanguínea y la de aguas marinas [17, 18]. Hoy en día utilizamos nuestro ingenio para regresar a las profundidades acuáticas y nombramos a esta actividad “bucear”. Para lo cual, el humano ha determinado tres modalidades distintas; cuyas diferencias dependen del equipo empleado [19].

1. Buceo libre: Se realiza sin equipo especializado utilizando la técnica de apnea, la cual se refiere a retener el aire inhalado al sumergirse.
2. Buceo no autónomo: Se utiliza una fuente de aire externa que le suministra aire al buzo desde la superficie para que este pueda inhalar.
3. Buceo autónomo: La persona sumergida lleva consigo una cierta cantidad de aire en un envase apropiado evitando así la necesidad de un apoyo externo. Dentro de este tipo de buceo se tienen varios estilos como los son el buceo en submarino y el buceo “SCUBA” (Self Contained Underwater Breathing Apparatus).

Al bucear nos encontramos en un ambiente cuyos factores pueden llegar a ser dañinos y/o fatales si este no se realiza adecuadamente. En el buceo autónomo y el no autónomo, el sistema que se utiliza en cada caso comúnmente suministra aire a la misma presión a la que se encuentra el ambiente. Por lo que cuando se sumerge en agua, el aire que inhala se encuentra a mayor presión que el aire en la superficie. Esta acción puede dar lugar a una serie de “accidentes” de distinta índole los cuales clasificamos como barotraumas (guiados por la relación entre presión y volumen [20]), envenenamiento por gases y enfermedad por descompresión.

2.2. Enfermedad por descompresión (ED) en el buceo SCUBA

En el buceo SCUBA, el cuerpo del buceador se somete a una mayor presión por lo que se le suministra aire comprimido para que este pueda inhalar. La ley de Henry señala que la concentración de los gases disueltos dentro de un cuerpo es directamente proporcional a la presión de los gases sobre el mismo [21]; por lo que al inhalar aire comprimido mayor cantidad de gas se absorberá en el cuerpo (suceso ejemplificado en el Cuadro 2.1). Esto no ocurre al instante ya que este fenómeno depende de factores cinéticos de absorción y difusivos por lo que la concentración del gas dentro del cuerpo aumentará conforme más tiempo se encuentre este en contacto con el gas hasta llegar al equilibrio. Cuando la presión sobre un cuerpo saturado disminuye lentamente, ocurre una desaturación de gases el cual se libera mediante exhalaciones, sin provocar daños. Este proceso también está afectado por un factor cinético ya que el gas tiene que llegar a los pulmones para ser liberado de manera segura. Si la presión sobre el cuerpo disminuye súbitamente como ocurre al ascender rápidamente de una inmersión profunda, el cuerpo se sobresatura de gas y este se libera de los tejidos sin poder llegar a los pulmones [19, 17]. Ésto produce burbujas dentro del cuerpo y la llamada enfermedad por descompresión (ED). Al ocurrir esto la víctima puede presentar uno o varios de los siguientes síntomas: dolor, disfunción, parálisis, pérdida de sensibilidad, afectación en uno o varios sentidos, pérdida de control de esfínteres, erupciones en la piel, problemas respiratorios y necrosis [19]. La etapa más grave de la ED se caracteriza por una inestabilidad vasomotora que puede llegar al colapso circulatorio, “shock” y coma [22]. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del proceso por el cual se produce este evento en el buceo SCUBA.

Cuadro 2.1: Concentración al equilibrio de $N_{2(g)}$ en sangre a distintas presiones [23].

Profundidad [m]	Presión [atm]	Presión de N [atm]	Concentración [mmol/l]
0	1.00	0.78	0.51
2	1.20	0.93	0.61
4	1.40	1.09	0.71
6	1.60	1.24	0.81
8	1.80	1.40	0.91
10	1.99	1.55	1.01
12	2.19	1.70	1.12
14	2.40	1.86	1.22
16	2.60	2.02	1.32
18	2.78	2.17	1.42
20	2.98	2.33	1.52

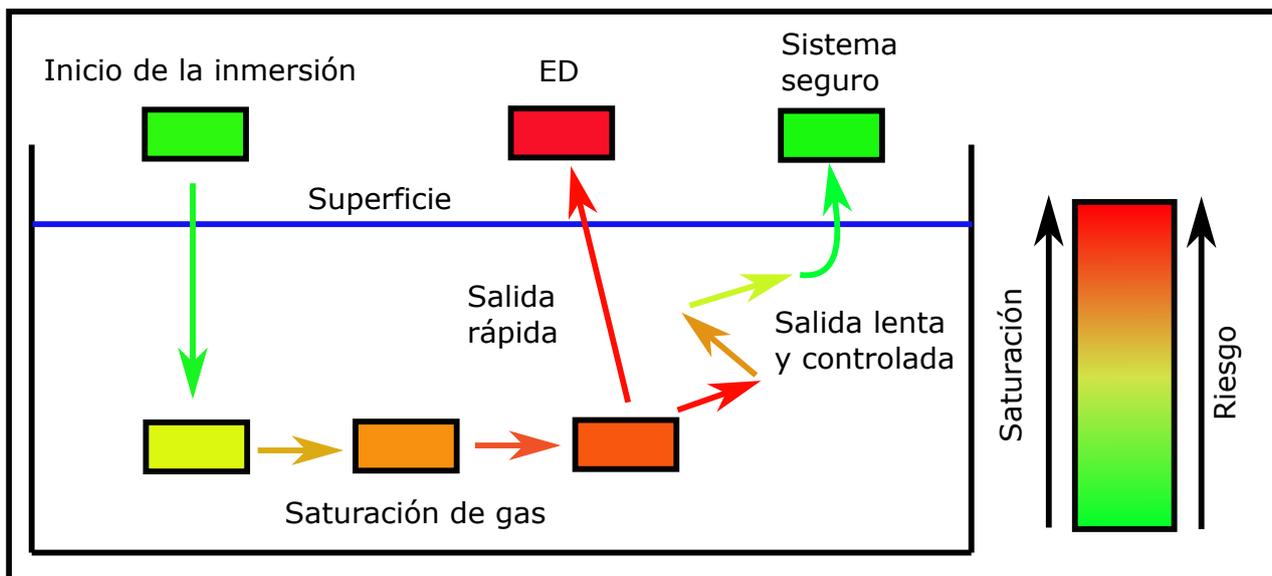


Figura 2.1: Proceso por el cual se produce la enfermedad por descompresión en el buceo SCUBA

2.2.1. Prevención y tratamientos

Prevención

La única forma de evitar por completo que ocurra una enfermedad por descompresión (ED) es no someter al cuerpo a cambios de presión negativos lo cual puede llegar a ser complicado en diversas actividades. A lo largo de la historia se han reconocido distintos factores los cuales, al controlarlos, pueden prevenir este accidente. Algunos de estos se señalan a continuación:

1. Temperatura del agua [24].

Si se realiza una inmersión con sensación de frío, las venas y arterias se contraen enviando a la sangre a los vasos centrales, lo cual inhibe a la liberación de gas. Esto puede provocar una ED o aumentar el daño provocado por una. En aguas frías existen diversos trajes que evitan la pérdida de calor como los “wetsuits” de distintos grosores y los “drysuits” que mantienen al cuerpo seco, controlando este factor.

2. Límites de tiempo y profundidad [19].

La absorción de gas dentro del cuerpo depende de diversos factores, los cuales incluyen la presión del gas y el tiempo de contacto. Actualmente se tiene una buena idea de los tiempos máximos a los que se puede someter al cuerpo humano a ciertas profundidades sin que se produzca una ED. Esta información se encuentra en las “Tablas de buceo” y se basa en la teoría de Haldane, el cual propone una fórmula para calcular la presión de gas en un tejido a lo largo de una inmersión. La teoría se encuentra descrita por J. V. Dwyer en el “Navy Experimental Diving Unit” [25].

3. Paradas de seguridad [19].

La parada de seguridad consta en detener el ascenso por unos minutos para que se libere mayor cantidad de gas de manera segura antes de llegar a la superficie. Estas comúnmente se realizan a los 3 o 5 metros de profundidad, ya que en los últimos metros del ascenso en una inmersión conllevan un mayor cambio porcentual de presión.

4. Hidratación [24].

Estar deshidratado altera a la circulación sanguínea y puede propiciar una mala liberación del gas y, por lo tanto, una ED. Es recomendable estar bien hidratado tomando agua antes de realizar una inmersión.

5. Velocidad de ascenso [19].

Al ascender rápidamente, se propicia una sobresaturación local en el cuerpo posibilitando una ED. Es recomendable ascender a una velocidad igual o menor a un pie por segundo, o mas lento que las burbujas pequeñas observables.

6. Mezclas de gases

En el buceo se pueden utilizar distintas mezclas de gases en las cuales se sustituye el nitrógeno molecular (causante principal de la ED) con gases que se puedan metabolizar como el oxígeno y/o gases que se liberen mas rápidamente, agilizando la desaturación, como el hidrógeno, helio, etc. La liberación de los gases dentro del cuerpo depende de un proceso pasivo llamado difusión, por el cual las moléculas se desplazan de una zona de mayor concentración a una de menor concentración hasta llegar al equilibrio [26]. La determinación de un posible gas para sustituir el nitrógeno en la mezcla por su velocidad de difusión se hace con base en la ley de difusión de Graham. Ésta relaciona la velocidad de difusión, la masa molecular y la solubilidad de las moléculas [26].

7. Presión atmosférica [27].

Al finalizar una inmersión la presión sobre el cuerpo del buzo corresponderá a la presión atmosférica. Si tras una inmersión el sujeto se traslada a un lugar de mayor altura la presión atmosférica disminuirá propiciand o agravando una ED. Por esta razón, no es recomendable trasladarse a zonas elevadas o tomar un vuelo tras realizarse una inmersión.

Tratamientos

Al ocurrir una enfermedad por descompresión (ED), existen diversos métodos para evitar o disminuir los daños en la víctima. Algunos de estos se muestran a continuación:

1. Cámara hiperbárica [19].

La víctima en peligro de una ED o que la este presentando, se coloca dentro de un cuarto a una mayor presión para re-disolver el gas. Posteriormente se disminuye la presión de manera controlada para desaturar al cuerpo sin provocar una ED.

2. Administrar aire con la menor concentración de nitrógeno disponible [19].

Al suministrar aire con la menor concentración de nitrógeno, la presión parcial de este disminuye en los pulmones y se propicia su liberación de manera adecuada y a mayor velocidad. Comúnmente se busca suministra oxígeno al 100 %.

3. Resumergir

La víctima en peligro de una ED, se resurge hasta llegar, por lo menos, a la presión a la que se encontraba. Posteriormente, el sujeto asciende de manera controlada evitando una ED. Este tratamiento solo se recomienda en situaciones muy particulares ya que una dificultad como un sangrado o un colapso puede llegar a ser mortal.

2.3. Medio sanguíneo

Aunque la enfermedad por descompresión (ED) puede ocurrir localmente en los distintos medios líquidos y sólidos del cuerpo humano, las burbujas causantes de esta enfermedad comúnmente se encuentran en la sangre. La razón de esto es que en la sangre el gas se absorbe con mayor velocidad que en los demás tejidos llegando antes a la saturación. Es necesario conocer las distintas características de este ambiente para entender los sucesos que rigen a la ED y poder construir modelos adecuados que los simulen.

2.3.1. Composición

La sangre es un sistema complejo que consiste básicamente de células y fragmentos de células en una disolución acuosa constituyendo el 8 % de la masa corporal [18]. Este sistema contiene elementos que son asociados a diversos subconjuntos como lo son el plasma, el suero y los lípidos sanguíneos.

1. Composición del plasma

El plasma es una porción de la sangre la cual no contiene células y que consta de una solución acuosa de electrolitos, nutrientes, metabolitos, proteínas, vitaminas, elementos traza y sustancias de señalización. En los Cuadros 2.2 a 2.4 se muestran algunas moléculas contenidas en este medio.

Cuadro 2.2: Componentes del plasma sin carga [18]

Metabolito	Concentración [mmol/l]
Glucosa	3.6 - 6.1
Lactato	0.4 - 1.8
Piruvato	0.07 - 0.11
Urea	3.5 - 9.0
Ácido Úrico	0.18 - 0.54
Creatinina	0.06 - 0.13
Aminoácidos	2.3 - 4.0
Amoniaco	0.02 -0.06

Cuadro 2.3: Grasas del plasma [18]

Metabolito	Concentración [g/l]
Lípidos totales	5.5 - 6.0
Triglicéridos	1.0 - 1.3
Colesterol	1.7 - 2.1

Cuadro 2.4: Iones del plasma [18]

Metabolito	Concentración [mmol/l]
Na^+	136 - 145
K^+	3.5 - 5.0
Ca^{2+}	2.1 - 2.6
Mg^{2+}	0.6 - 1.0
HCO_3^-	24 - 28
Cl^-	100 - 110
HPO_4^{2-}	1.1 - 1.5
SO_4^{2-}	0.3 - 0.6

2. Suero

La parte fluida de la sangre coagulada es conocida como suero. La composición de este es parecida a la del plasma excepto por su falta de fibrina y otras proteínas coagulantes por lo que es menos opaco que el plasma [18].

3. Lípidos en sangre

La sangre contiene lípidos cuya mayoría es poco solubles en agua y otros tienen carácter anfífilo. En el caso de los lípidos anfífilos, estos se pueden depositar en las membranas celulares y romperlas, por lo que su transporte en sangre en algunos casos es auxiliado. Por ejemplo, los ácidos grasos de cadena larga se juntan a la albúmina (proteínas) y los ácidos grasos de cadena corta se disuelven en el plasma.

Capítulo 3

Burbujas

3.1. Formación y tamaño

La formación de burbujas en una enfermedad por descompresión (ED) inicia en hendiduras hidrofóbicas del cuerpo sólido donde se deposita gas insoluble formando precursores en forma de núcleos de gas [28]. Estos núcleos crecen hasta tener cierto tamaño y liberarse del sólido pasando a un medio líquido en forma de burbujas. Este proceso está guiado por la disminución en la presión que se encuentra sobre el tejido vivo como lo demostró Robert Boyle en 1670 [29]. El tamaño de las burbujas en la sangre es una variable importante que puede determinar que tan dañinas pueden llegar a ser y esto depende de la temperatura, la presión ambiental, la cantidad de material, la presión de Young-Laplace entre otras variables [30]. Además, el material de dos o más burbujas puede unirse para formar una de mayor tamaño. Los mecanismos principales por los cuales esto ocurre son la Maduración de Ostwald y la coalescencia, los cuales se describen a continuación con mayor énfasis en la coalescencia.

3.2. Crecimiento de burbujas

3.2.1. Maduración de Ostwald

La Maduración de Ostwald (Figura 3.1) es el proceso mediante el cual el gas de una burbuja de menor tamaño se disuelve y transfiere a una burbuja con un mayor tamaño [1]. Este proceso está guiado por la ecuación de Young-Laplace, la cual determina la tendencia del gas de cada burbuja a disolverse en el medio; siendo ésta inversamente proporcional a su radio [30]. El resultado del proceso es una reducción en el área total de un sistema disperso y, por lo tanto, en la energía asociada a la superficie [31].

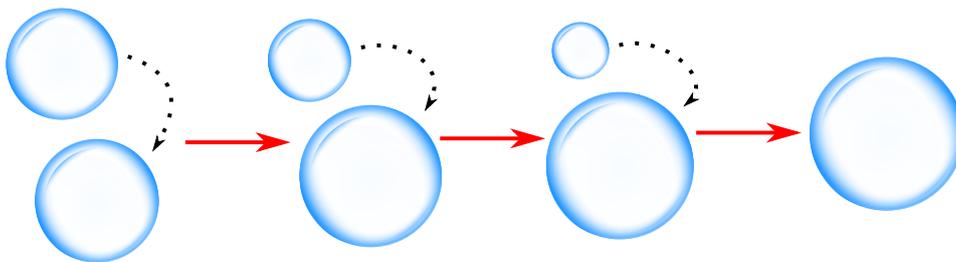


Figura 3.1: Diagrama de la Maduración de Ostwald.

3.2.2. Coalescencia

La coalescencia es un proceso en donde se forma una película de líquido interburbuja, o lamela, la cual se drena hasta llegar a un grosor crítico tras el cual se rompe formando una nueva burbuja. Este procedimiento da como resultado la unión del gas de dos burbujas mediante el contacto entre ellas (Figura 3.2).

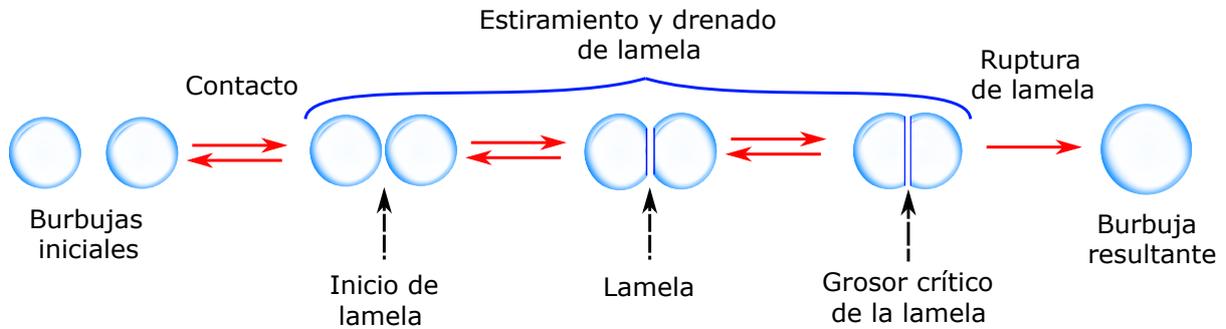


Figura 3.2: Proceso de coalescencia entre dos burbujas. Imagen modificada de Langevin (2015) [1].

La ruptura de la lamela es un paso crítico en este proceso y puede ser inhibido por factores como la presencia de anfífilos o promovido por fluctuaciones en la temperatura, la presencia de partículas que desestabilicen esta película y la fricción entre las burbujas [1].

Inhibición por electrolitos

Se ha visto que las disoluciones de sal en agua tienden a estabilizar mayor cantidad de espuma que el agua pura; lo cual señala que la presencia de sales inhibe al proceso de coalescencia. En estudios realizados por Lessard & Zieminski (1971) [2] se realizan mediciones comparando la concentraciones de sales y el abatimiento de la coalescencia en los cuales se observa un cambio abrupto a ciertos valores de concentración, Figura 3.3.

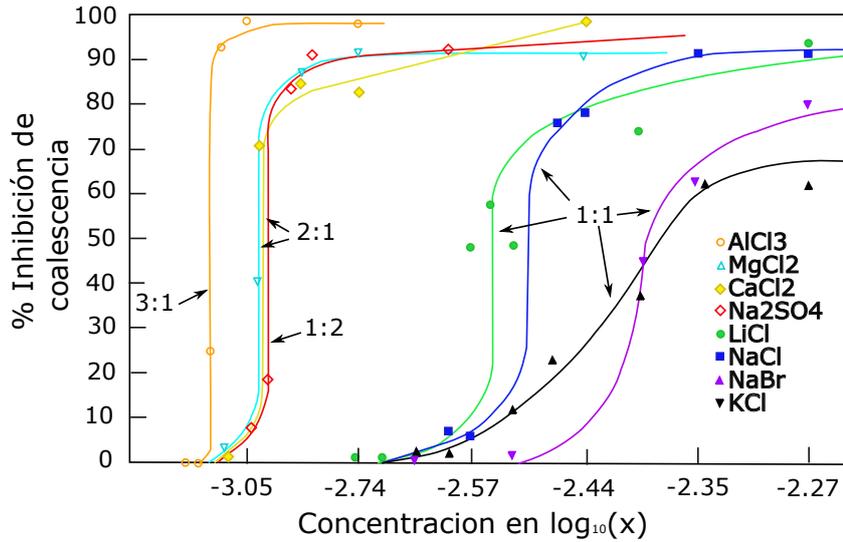


Figura 3.3: Porcentaje de inhibición de coalescencia entre dos burbujas en función de la concentración de distintas sales. Se observa un cambio abrupto de inhibición a una concentración determinada para cada especie. El 0% de inhibición corresponde al valor del agua pura y el de 50% corresponde a el valor de transición de la inhibición del agua pura a disoluciones concentradas de las distintas sales. La concentración esta dada en $\log_{10}(x)$ siendo x la fracción mol de soluto. Imagen modificada de Lessard & Zieminski (1971) [2].

Craig et al. (1993) muestran resultados que ejemplifican este fenómeno, los cuales denotan que algunas combinaciones de iones pueden llegar a inhibir la coalescencia y otras pueden no hacerlo [32]. Henry et al. (2007) retoman estos datos y comparan un mayor número de iones (Cuadro 3.1), distinguiendo entre los α -aniones y δ -cationes con una afinidad por la superficie y los α -cationes y δ -aniones con una afinidad por el seno de la disolución (Figura 3.4). La hipótesis señala que la combinación de los iones inhibirá la coalescencia siempre y cuando se encuentren en zonas distintas entre superficie y seno [3].

Cuadro 3.1: Comparación entre los distintos tipos de iones, donde \checkmark señala la inhibición de la coalescencia y \times señala la no inhibición de la coalescencia. Se simplificó amina primaria por AP, amina secundaria por AS, amina terciaria por AT y amina cuaternaria por AC. Tabla extraída y modificada de Henry et al. (2007) [3].

Iones	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}	NH_4^+	H^+	AP	AS	AT	AC
Clasificación	α	α	α	α	α	α	α	δ	δ	δ	δ	δ
OH^-	α	\checkmark	\checkmark					\times				
Cl^-	α	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark		\times	\times	\times	\times	\times
Br^-	α	\checkmark	\checkmark	\checkmark				\times				\times
NO_3^-	α	\checkmark	\checkmark	\checkmark		\checkmark		\times				
SO_4^{2-}	α	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark			\times				
$(COO_2)^{2-}$	α		\checkmark					\times				
IO_3^-	δ	\checkmark										
ClO_3^-	δ	\times										
ClO_4^-	δ	\times			\times		\times	\checkmark				
CH_3COO^-	δ	\times	\times	\times	\times		\times	\checkmark				\checkmark
SCN^-	δ	\times										

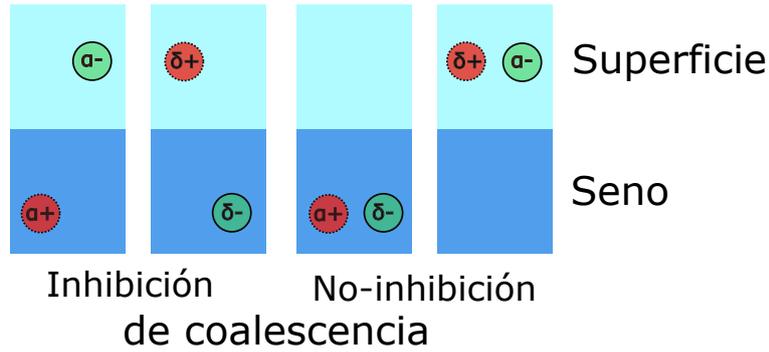


Figura 3.4: Ejemplos de los distintos tipos de iones (α y δ) y su ubicación relativa seno-superficie. Los α -aniones y δ -cationes son afines a la superficie y los α -cationes y δ -aniones son afines al seno de la disolución. Imagen modificada de Henry et al. [3] con diseño inspirado en la fuente [4].

En una publicación posterior Henry & Craig (2010) [4] se contradicen al utilizar el modelo de particionamiento de solutos, el cual determina la posición de los iones α y δ en la superficie y el seno de la disolución (Figura 3.5). Con este modelo se determina que la posición de los iones es distinta a la señalada en los artículos anteriores, concluyendo que la inhibición de la coalescencia ocurrirá cuando los iones se encuentren en la misma zona, ya sea en la superficie o en el seno.

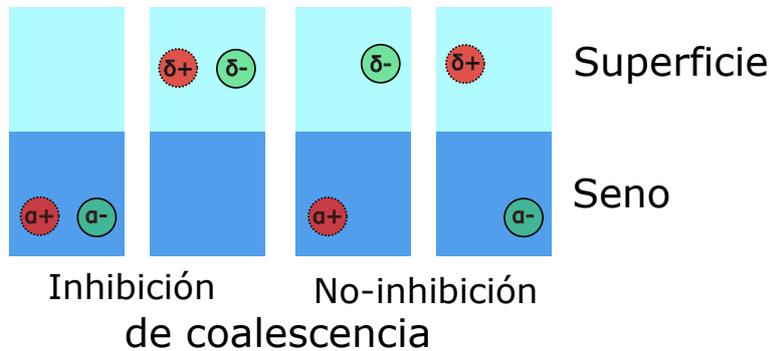


Figura 3.5: Esquema de partición iónica en el cual se posicionan a los iones entre la superficie y el seno de la disolución. Los α -cationes y los α -aniones se encuentran principalmente en el seno, mientras que los δ -cationes y los δ -aniones se acumulan en la superficie. La mezcla de los electrolitos $\alpha\alpha$ y $\delta\delta$ inhiben la coalescencia y la mezcla de electrolitos $\alpha\delta$ y $\delta\alpha$ no la inhiben. Imagen modificada de Henry & Craig (2010) [4].

3.2.3. Inhibición por tensoactivos

La coalescencia entre dos burbujas ocurre cuando el contacto entre ellas es el suficiente para drenar el líquido que las separa. El uso de tensoactivos en disolución inhibe este proceso [33] (Figura 3.6) y lo puede hacer de distintas maneras. A continuación se muestran algunos modelos por los cuales se inhibe la coalescencia en presencia de tensoactivos.

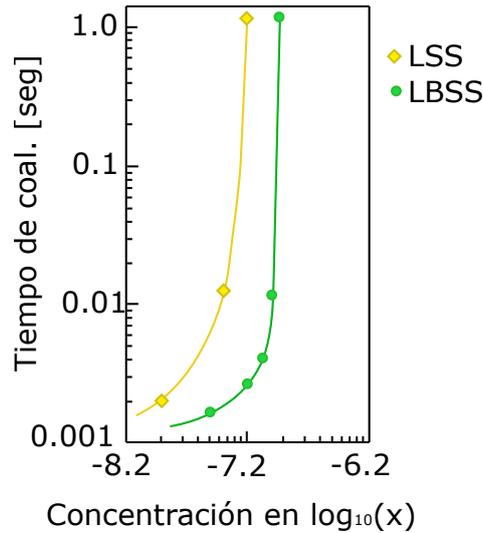


Figura 3.6: Tiempo de coalescencia entre dos burbujas de nitrógeno de tamaño similar contra concentración de lauril sulfato de sodio (LSS) y laurilbencenosulfonato de sodio (LBSS). El tiempo está señalado en segundos y la concentración está dada en $\log_{10}(x)$ siendo x la fracción molar de soluto. Imagen modificada de Yang & Maa (1984) [5]

Efecto Gibbs-Marangoni-Plateau

En el proceso de coalescencia entre dos burbujas se forma una lamela la cual aumenta su superficie. En consecuencia las moléculas tensoactivas adsorbidas migran a esta nueva zona acarreando moléculas de disolvente e inhibiendo el adelgazamiento de la lamela. [6]. Este fenómeno se muestra en la Figura 3.7.

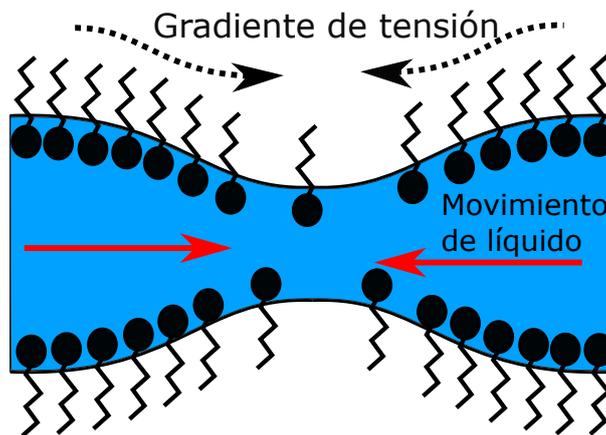


Figura 3.7: Efecto Gibbs-Marangoni en una bicapa. Imagen modificada de Salager et. al. [6]

Viscosidad superficial

En el proceso de coalescencia se crea una lamela entre las burbujas la cual se drena hasta llegar a un grosor crítico tras el cual se rompe. Ya que este movimiento ocurre en la superficie o cerca de ella se puede tener un valor de viscosidad local que abata este drenado inhibiendo la coalescencia. Un ejemplo de viscosidad superficial es la electroviscosidad superficial, en la cual se tiene la presencia de una doble capa eléctrica donde los iones se encuentran distintamente

localizados entre la superficie y el seno de la disolución. Cuando ocurre el desplazamiento del líquido este arrastra a los iones no adsorbidos sin afectar a los iones adsorbidos. Esto provoca una deslocalización de carga lo cual induce un potencial de flujo que ejerce una fuerza sobre los iones desplazados para regresarlos a su posición original y en consecuencia a las moléculas de líquido que estén interactuando con estos. Este fenómeno se muestra en la Figura 3.8 [6].

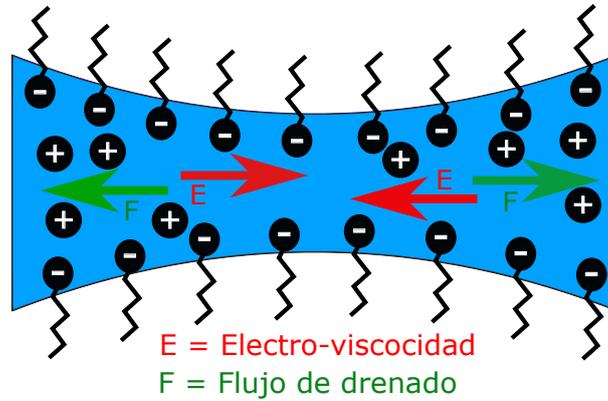


Figura 3.8: Electroviscosidad superficial. Imagen modificada de Salager et. al. [6]

Repulsión electrostática

En el proceso de coalescencia se tienen dos superficies (una frente a la otra) cuyo material adsorbido tiene la posibilidad de interactuar. Estas interacciones puede ser atractivas o repulsivas dependiendo de las propiedades de las moléculas. En el caso en el que las fuerzas sean principalmente de repulsión, el contacto entre las superficies es desfavorecido, dando como resultado la inhibición de la coalescencia [6]. Este fenómeno se muestra en la Figura 3.9.

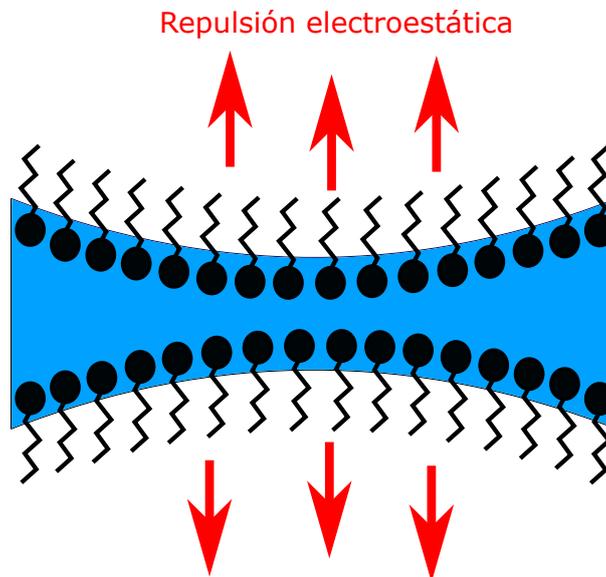


Figura 3.9: Mecanismo de inhibición de coalescencia mediante fuerzas electrostáticas. Imagen modificada de Salager et. al. [6]

Teoría DLVO

La teoría DLVO se basa en asumir que las fuerzas que se encuentran entre partículas coloidales es la suma de la fuerzas atractivas de van der Waals y las repulsivas de la doble capa

[1, 34]. Cuando 2 burbujas que adsorbieron moléculas anfífilas se encuentran cerca, se pueden producir situaciones con mínimos de energía los cuales se explican con la teoría DLVO (Figura 3.10). A continuación se mantiene el término coloide ya que las burbujas son un sistema disperso.

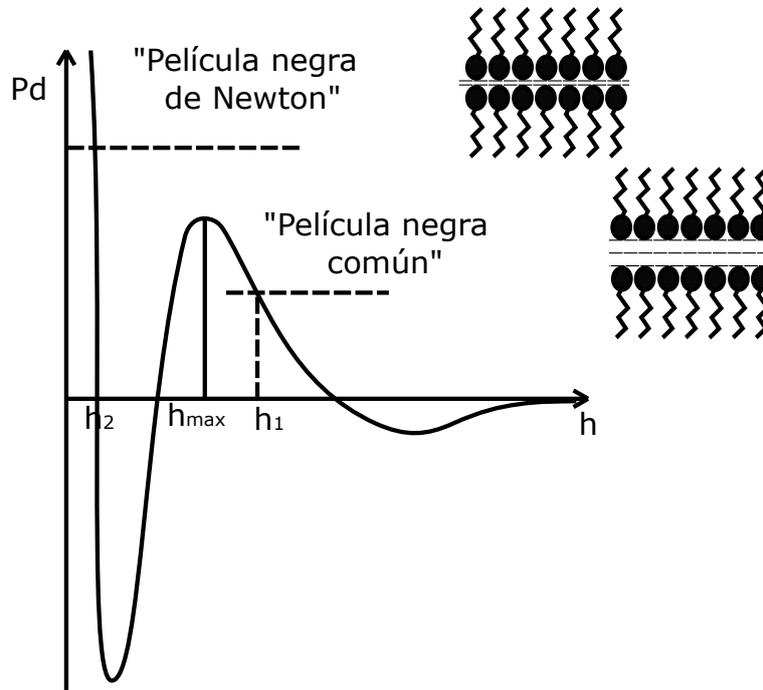


Figura 3.10: Esquema de variaciones de la presión disyuntiva (P_d) contra el grosor de la lamela (h). Las líneas discontinuas horizontales corresponden a diferentes valores de presión cuyos grosores (h_1 y h_2) están al equilibrio. Imagen modificada de P. Somasundaran [7]

Dependiendo de la concentración de electrolitos y de la densidad de carga de las superficies o potencial, alguno de los siguientes casos puede ocurrir [8]:

1. Para superficies altamente cargadas con una concentración diluida en el seno de la disolución, existe una fuerte repulsión de largo alcance la cual tiene un máximo en alguna distancia la cual normalmente se encuentra entre 1 y 4 nm. Esto se ilustra en la Figura 3.11 (a).
2. El potencial mínimo de energía al contacto entre las capas es conocido como mínimo primario. En disoluciones concentradas de electrolitos comúnmente existe un segundo mínimo alrededor de los 3 nm (Figura 3.11 cuadro en la zona superior derecha). EN este sistema (aunque el equilibrio termodinámico se encuentre en el mínimo primario) la barrera de energía para alcanzarlo puede ser demasiado grande para que las partículas pueden sobrepasarla en un tiempo razonable. Al suceder esto, las partículas se mantienen en un mínimo secundario (cinéticamente estable) o se encuentran dispersas en la disolución.
3. Para superficies con una baja densidad de carga o potencial, la barrera de energía comúnmente será más baja (Figura 3.11 (c)). Esto da paso a una lenta agregación la cual se conoce como coagulación o floculación. Sobre algunas concentraciones de electrolitos, a las cuales se les conoce como concentraciones críticas de coagulación, la barrera cae hasta tener un valor menor que el cero en energía (Figura 3.11 (d)) y las partículas coagulan rápidamente. En este momento se le refiere al coloide como termodinámica y cinéticamente inestable.

4. Mientras la densidad de carga superficial o potencial se acerca a cero la curva de interacción se acerca a la curva ideal de van der Waals en donde las dos superficies son ahora atraídas fuertemente inhibiendo la separación (Figura 3.11 (e)).

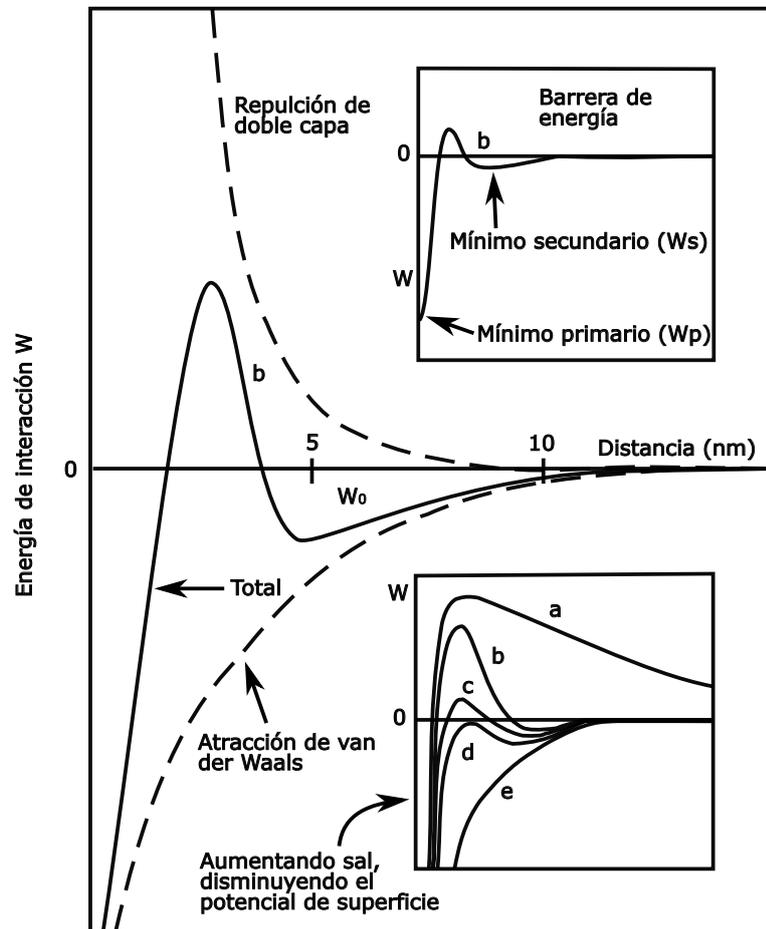


Figura 3.11: Esquema de energía contra distancia de las interacciones en la teoría DLVO. (a) Las superficies se repelen fuertemente; pequeñas partículas coloidales permanecen “estables”. (b) Las interacciones entre las superficies se mantienen en un equilibrio cinéticamente estable en un mínimo secundario de energía. (c) Las superficies llegan a un mínimo secundario no muy estable en el cual los coloides se desestabilizan lentamente. (d) Se tiene una concentración crítica de coagulación en la cual los coloides pueden quedarse en el mínimo secundario o desestabilizarse rápidamente. (e) Las superficies y los coloides coalescen rápidamente. Imagen modificada de Jacob N. Israelachvili [8]

3.2.4. Inhibición por moléculas neutras y no anfílicas

No es necesario que las moléculas en disolución estén cargadas o tengan una preferencia por la superficie para inhibir la coalescencia. Algunas de las moléculas de este ámbito que se han estudiado son azúcares como la sacarosa, lactosa, manosa, fuctosa, galactosa, arabinosa, maltosa y glucosa [9]. Los resultados de coalescencia para disoluciones de algunos de estos

compuestos se muestran en la Figura 3.12. En este caso el mecanismo por el cual se inhibe la coalescencia no ha sido mayormente estudiado.

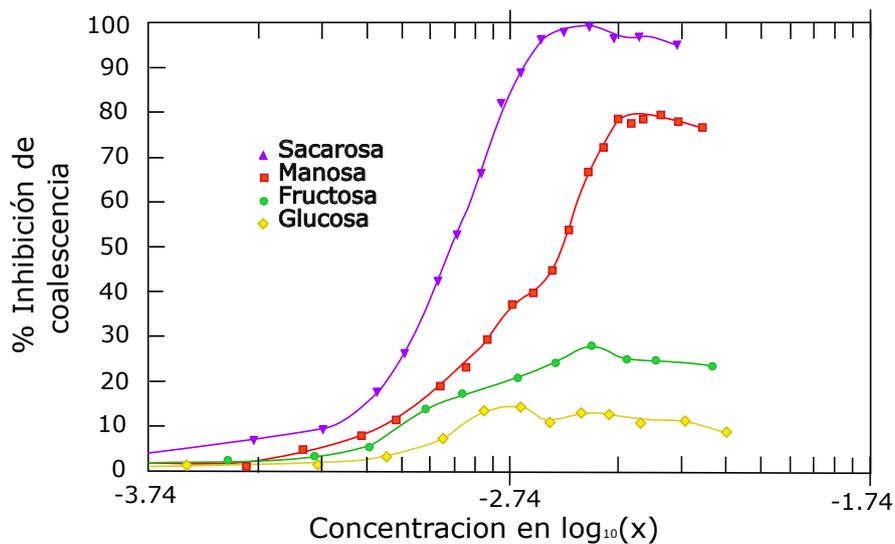


Figura 3.12: Inhibición de coalescencia contra concentración en disoluciones de distintas moléculas neutras no anfifílicas. Donde la concentración está dada en $\log_{10}(x)$ siendo x la fracción molar de soluto, el 100% de inhibición está dado por la mayor inhibición obtenida en las disoluciones de sacarosa y el 0% está dado por el valor resultante con agua pura. El sistema utilizado mide la unión de burbujas de tamaños parecidos inyectadas en un columna de coalescencia. Imagen modificada de Henry & Craig (2009) [9].

Capítulo 4

Objetivo e hipótesis

4.1. Objetivo

Analizar la coalescencia entre burbujas de aire en disoluciones acuosas de anfifilos homomorfos basados en la estructura del ácido salicílico.

4.2. Hipótesis

Existen relaciones cuantificables entre la inhibición de la coalescencia entre burbujas de aire, la tensión superficial y la presencia de distintos grupos funcionales en las moléculas disueltas.

Capítulo 5

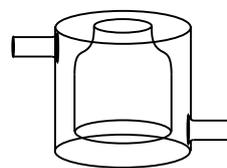
Metodologías de medición

5.1. Tensión superficial mediante el método del anillo.

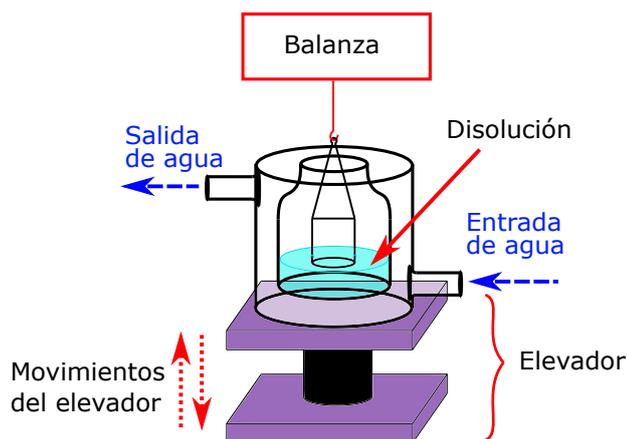
La caracterización de los anfifilos y la obtención de parámetros moleculares sobre su actividad superficial se realizó mediante la medición de la tensión superficial (σ). En la construcción de las curvas de σ en función de la concentración se utilizó el método del anillo, también llamado método de Du Nouy. En este se fijó la temperatura con el uso de una celda conectada a un baño térmico modelo PolyScience 4L (Figura 5.1b) a 25,00 °C, puesto que esta era comúnmente la temperatura ambiental en donde se realizaron los experimentos de coalescencia. Las medidas de la masa se obtuvieron mediante el uso de una balanza analítica OHAUS modelo PA64C. El sistema completo se muestra en la Figura 5.1c.



(a) Anillo de Du Nouy.



(b) Celda de control de temperatura



(c) Sistema completo utilizado para medir σ

Figura 5.1: Instrumentos utilizados para medir de la σ

La medición de la tensión superficial (σ) es muy sensible a los contaminantes principalmente cuando estos tienen propiedades anfifílicas. Por lo que todos los instrumentos utilizados fueron lavados con agua de la llave, después con etanol desnaturalizado y posteriormente enjuagados

vigorasamente tres veces con agua destilada. El procedimiento por el cual se realizaron las mediciones se muestra a continuación:

1. Revisión del equipo
Se arma el sistema como se muestra en la Figura 5.1c y se analiza que se encuentre en buen estado, limpio y en la posición correcta, de no ser así se corrige.
2. Tara el sistema
Se lleva a cero el valor marcado por la balanza.
3. Esperar al equilibrio y realizar mediciones.
Antes de realizar las medidas, se esperó un tiempo mínimo de media hora y máximo de siete horas para que la disolución llegara al equilibrio de temperatura y de adsorción. Este equilibrio se comprobó realizando tres medidas consecutivas en las cuales los valores se mantuvieron en un intervalo menor a una milésima de gramo.
4. Desmontar el equipo
Se desmonta el equipo cuidando que las distintas secciones que lo conforman se mantengán en buen estado para la siguiente medición.

Los valores experimentales con este método están en unidades de masa, por lo que se utilizó la ecuación (5.1) para obtener los valores de tensión superficial. El factor de corrección se calcula utilizando la ecuación (5.2).

$$\sigma = \frac{mgf}{4\pi R} \quad (5.1)$$

Donde m es la masa registrada, g es gravedad, R es el radio del anillo, σ es la tensión superficial y f es el factor de corrección el cual se define de la siguiente manera [35]:

$$f = a + \sqrt{\frac{4bmg}{\pi^3 R^3 4\Delta\rho}} + c \quad (5.2)$$

$$c = 0,04534 - 1,679 \left(\frac{r}{R}\right) \quad (5.3)$$

Donde a es igual a 0,725, b es igual a 0,0009075 [s^2/cm], el perímetro del anillo es igual a 5,992 [cm] (o 6,126 [cm]), $\left(\frac{R}{r}\right)$ es igual a 53,6 (o 59,53), la gravedad (g) es igual a 977,9416 [cm/s^2], $\Delta\rho$ es la diferencia entre los valores de densidad de la disolución y del aire, ρ_{aire} es igual a 0,0013 [g/cm^3] y ρ_{agua} es igual a 0,9970 [g/cm^3]

5.2. Medición de coalescencia

La coalescencia entre burbujas depende de las interacciones entre las moléculas presentes en las interfases gas-líquido, fluctuaciones térmicas en la lamela, vibraciones en la interfase, la viscosidad de la lamela, el tamaño de las burbujas y cualquier otro factor que pueda afectar a la estabilidad de la película que separa a las fases gaseosas. El primer método empleado por Mysels y Jones [36] para medir la coalescencia medía la fuerza a la que se podía someter una película de líquido. Sin embargo, este tipo de instrumentos forzan un drenado hacia los bastidores y no se tienen los efectos que ocasiona el drenado hacia una fase volumétrica. A continuación se exponen los diseños construidos para medir la coalescencia en este proyecto.

5.2.1. Coalescencia estática con celda

La celda de coalescencia (Figura 5.2 y 5.3) es un sistema contruido en el laboratorio utilizado para medir la coalescencia de una burbuja cuando esta se encuentra formando una lamela en un estado aparentemente estático. Esta celda se construyó particularmente para evitar los cambios de tres variables que pueden afectar a la coalescencia: la temperatura, las vibraciones y las corrientes de aire. Por lo cual, el sistema consta de un soporte antivibraciones, una celda con chaqueta para mantener la temperatura utilizando un baño de agua modelo Lauda RA, y una estructura semi-cerrada para evitar las corrientes de aire dentro del sistema. A lo largo de los experimentos se encontró que si alguna de estas características no se cumplía las desviaciones de los valores obtenidos aumentaba.

Este sistema asemeja la coalescencia entre dos burbujas de tamaños distintos en el que la curvatura de la burbuja de mayor tamaño parecería nula comparada con la curvatura de la burbuja pequeña. La medición de cada burbuja se inicia inyectando aire por una pipeta Pasteur modificada en el seno de la disolución, la cual tras separarse del capilar viaja a la superficie hasta formar una lamela (Figura (5.2)). En este momento se inicia el conteo del tiempo, el cual se termina al ver coalescer a la burbuja con la superficie. En cada disolución se midieron 30 burbujas y el número de disoluciones para cada compuesto varió dependiendo de su solubilidad y su poder inhibidor de la coalescencia.

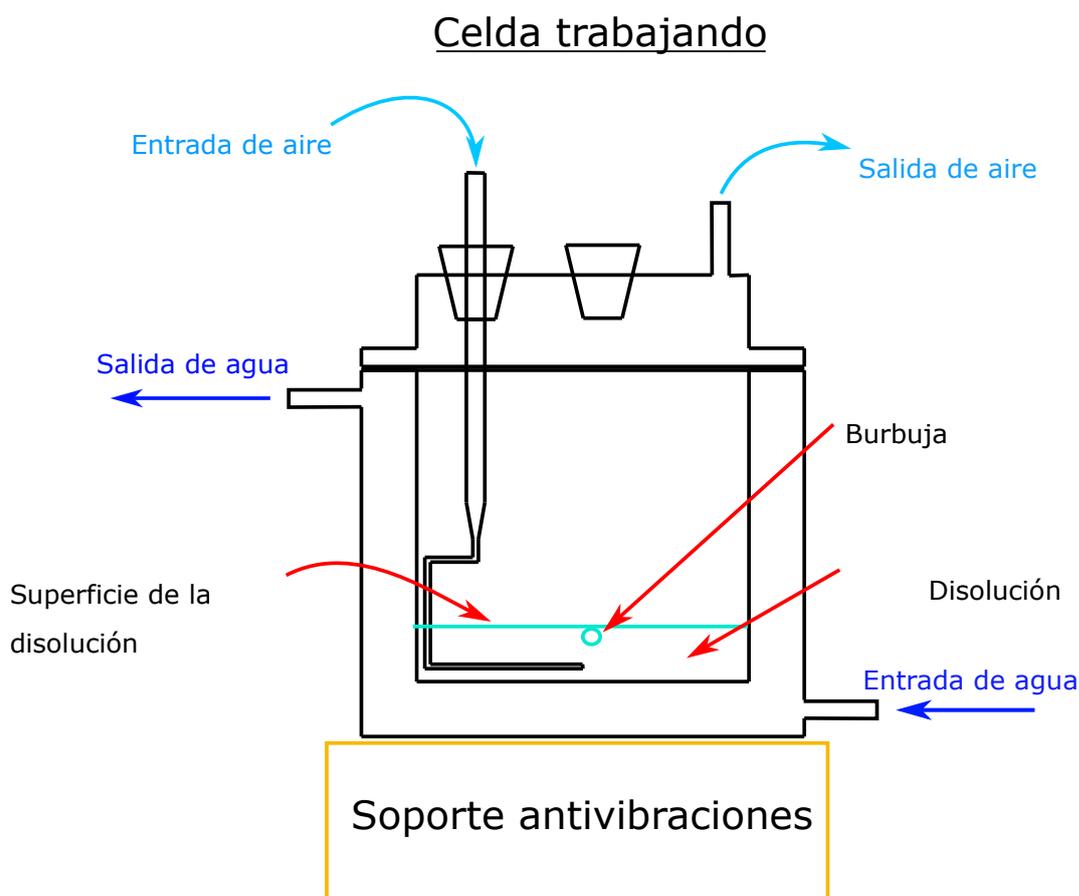


Figura 5.2: Celda de coalescencia trabajando.

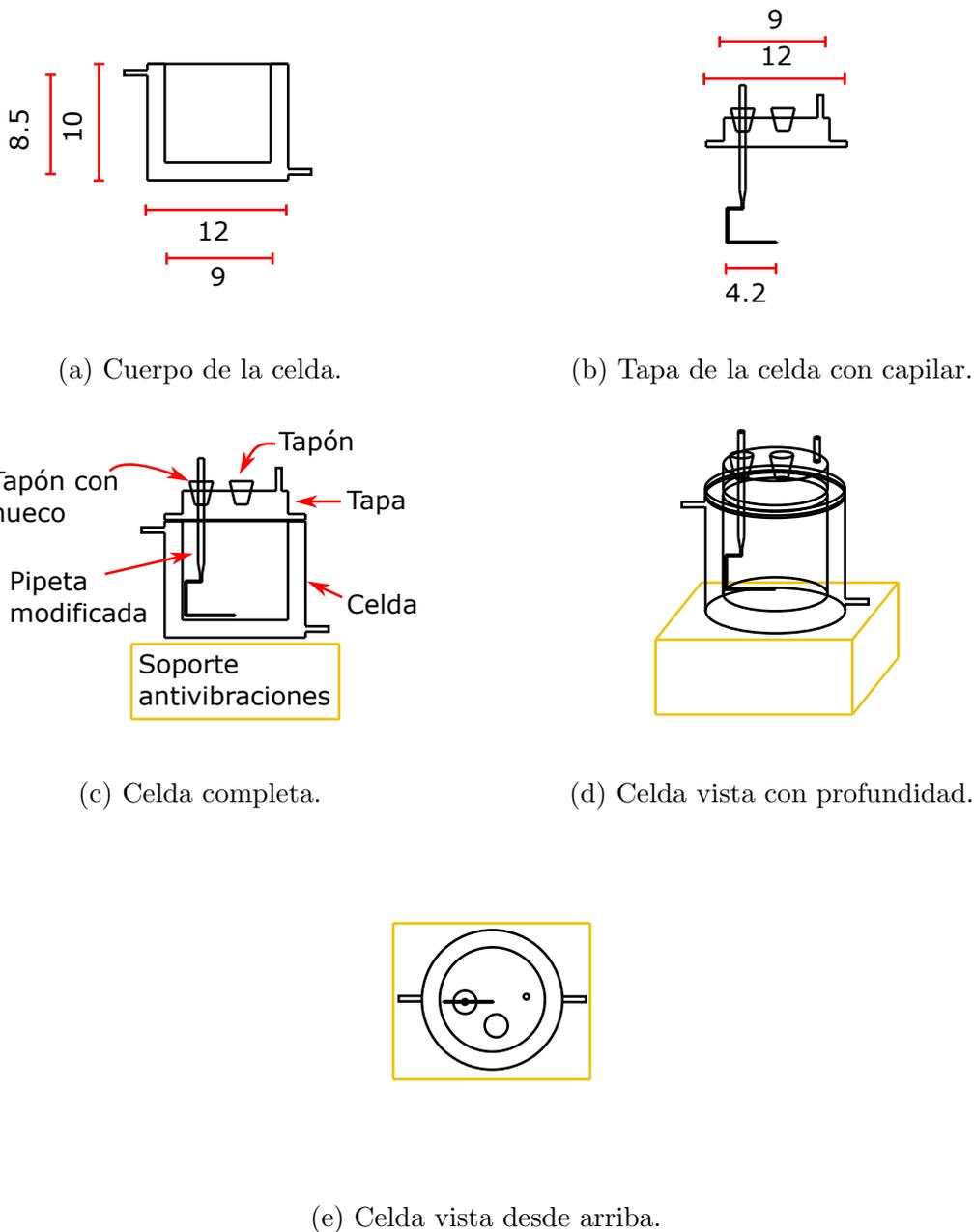


Figura 5.3: Secciones de la celda de coalescencia con las medidas en centímetros.

5.2.2. Coalescencia dinámica con columna

La columna de coalescencia (Figura 5.4 y 5.5) es utilizada para medir indirectamente la coalescencia entre burbujas que se encuentran en movimiento. Ésta consta de un prisma rectangular con un compartimiento para espuma, barreras de flujo, una restricción y un difusor, como se muestra en la Figura 5.5a. El sistema fue diseñado para colocar una disolución dentro de éste y con el uso del difusor (en la base de la estructura de la columna) inyectar aire creando un sistema disperso. En este se estudian dos procesos de coalescencia separados, los cuales ocurren en secciones distintas. El primero ocurre en la zona cercana al difusor en la cual existen fricciones entre las burbujas que nacen y las que se liberan. El segundo ocurre en la zona de la restricción (a una altura media del sistema) en la cual se fuerza el choque entre las burbujas.

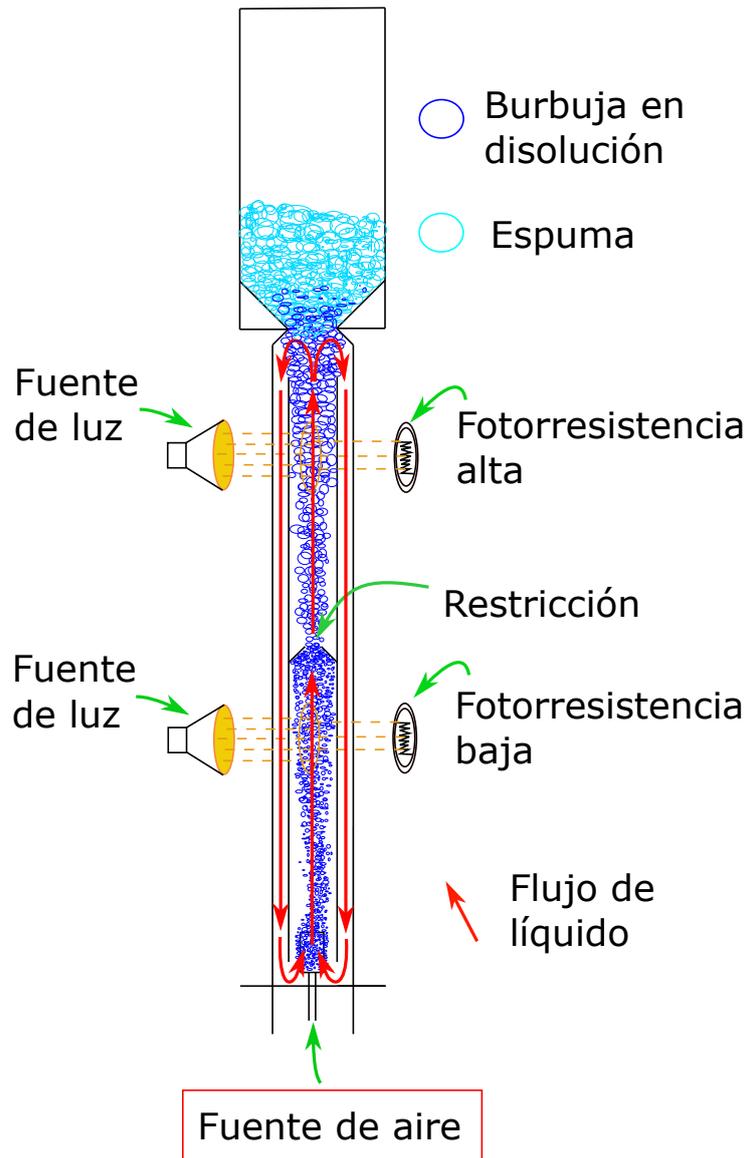
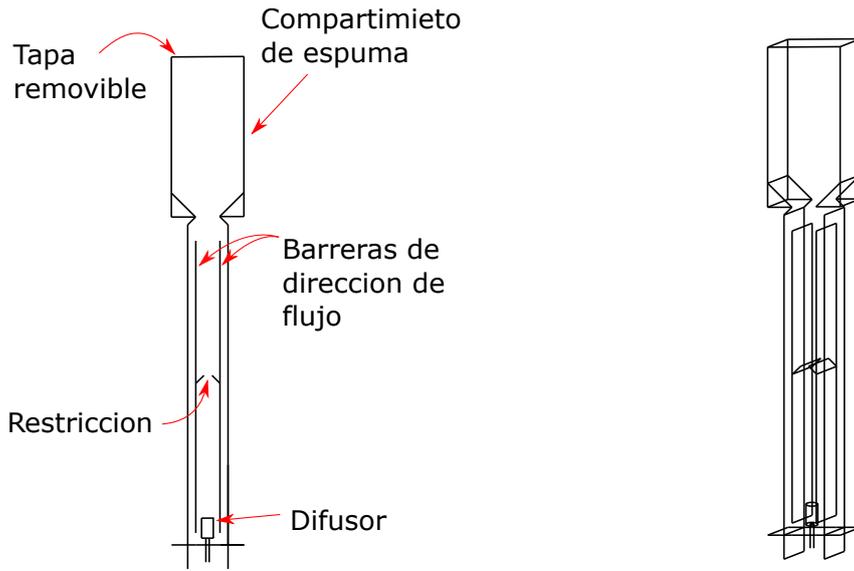


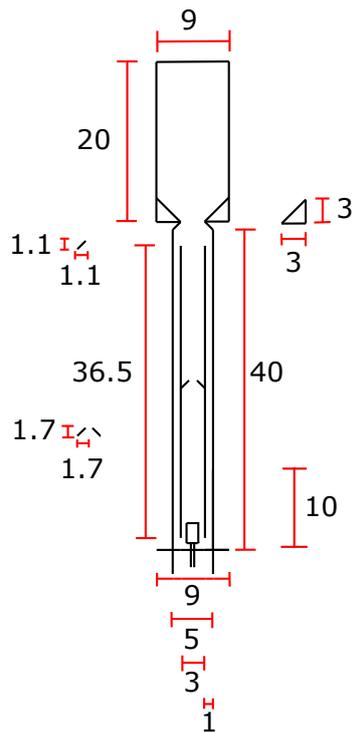
Figura 5.4: Columna de coalescencia trabajando.

El sistema de detección de coalescencia está conformado por dos fuentes de luz, una antes de la restricción y otra después, junto con un par de fotorresistencias en el lado opuesto de la columna como se muestra en la Figura 5.4. Estas fotorresistencias se encuentran conectadas a un multímetro el cual registra electrónicamente los valores de resistencia. En este sistema se mide directamente la intensidad con la que un haz de luz llega a una fotorresistencia tras pasar a través de una disolución con burbujas en movimiento. El valor de resistencia resultante de este proceso será acorde a las características de dicha población de burbujas (cantidad, forma y tamaño) y, por lo tanto, a los procesos de coalescencia previos a ese instante. La relación entre el haz de luz, las burbujas y la fotorresistencia se basa en el principio de refracción, el cual dice que cuando un haz de luz pasa de un material a otro su velocidad y dirección cambian [37]. Esto da como resultado que el haz de luz se disperse al cruzar el sistema disperso resultando en un valor de resistencia determinado.



(a) Zonas de la columna.

(b) Columna vista con profundidad.



(c) Medidas de la columna en centímetros.

Figura 5.5: Columna de coalescencia.

En este sistema ocurre un flujo de líquido provocado por el empuje de las burbujas. Ya que el líquido no escapa como lo hace el aire, el flujo de líquido dentro del sistema conlleva un contraflujo. El resultado de esto es que algunas burbujas son atrapadas en éste y alejadas de la superficie, manteniendolas a una altura media. Estas burbujas pueden intervenir el paso de luz alterando el valor de la resistencia. Para prevenir esto, el diseño de la columna contiene barreras de flujo las cuales direccionan a las burbujas atrapadas en el contraflujo evitando el haz de luz (Figura 5.6).

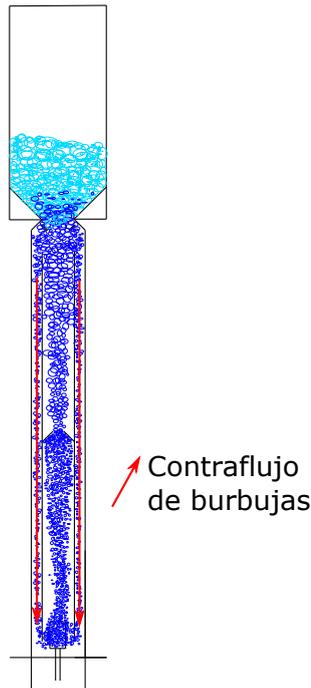


Figura 5.6: Contraflujo en columna plana.

Cuando el espacio entre la barrera y la pared del sistema es reducido (alrededor de 2 cm^2), el contraflujo de líquido puede llegar a empujar de tal grado a algunas burbujas que vence a la fuerza boyante y las regresa a la zona más baja del sistema, tras la cual repiten el recorrido (Figura 5.6). Esto es causante de un error que queda a consideración del operador.

Tratamiento de datos de la coalescencia con columna

Los datos crudos de resistencia del multímetro se transforman a % de inhibición para graficarlos. El manejo de los datos fué el siguiente:

1. Al tener el sistema completamente armado, pero sin flujo de aire se midieron los valores de las resistencia en la parte alta y en la parte baja del sistema (valores R_0). Estos resultaron ser cercanos pero distintos entre si, aunque los focos eran de la misma marca y modelo.
2. El menor valor R_0 obtenido entre los distintos días fué de $33,1\Omega$, por lo que este se tomo como valor de referencia para el cero. En consecuencia a cada valor de R_0 obtenido se le restó el valor de $33,1\Omega$ como una forma de referenciar un cero en los valores.
3. El resultado de la operación anterior es la diferencia que existe entre el valor inicial (R_0) y el valor de referencia ($33,1\Omega$). En consecuencia esta diferencia se le restó al valor resultante de la medida de cada disolución (M) para obtener el valor de resistencia corregido (C), cf. ecuación (5.4)

$$C = M - (R_0 - 33,1) \quad (5.4)$$

Donde C es el valor corregido, M es la medida promedio experimental y R_0 es el valor de la resistencia en ausencia de flujo del experimento a realizar.

Los valores de % de inhibición se obtuvieron de los resistencia mediante una expresión lineal. Para esto se realizaron una serie de mediciones con agua destilada las cuales dieron como resultado corregido (C) un valor de resistencia de $34,96\Omega$, al cual se le atribuyó el valor de 0 % de inhibición de la coalescencia. El otro punto de la recta fué el de 100 % de inhibición de la coalescencia, el cual corresponde al valor corregido (C) del lauril sulfato de sodio a una concentración de $0,123\%m/m$. La función lineal resultante del procedimiento se muestra en la ecuación (5.5).

$$\%in = 5,7737 * C - 201,85 \quad (5.5)$$

Donde $\%in$ es el porcentaje de inhibición resultante del tratamiento y C es el valor corregido producto de la ecuación 5.4.

Los datos de la desviación estándar (d) para cada medición fueron tratados multiplicándolos por la pendiente de la ecuación 5.5. De esta manera, se transformaron a unidades de % de inhibición. Este tratamiento se muestra en la ecuación 5.6.

$$\%D = 5,7737 * d \quad (5.6)$$

Donde $\%D$ es la desviación estándar de los valores de $\%in$ y d es el valor de la desviación estándar de los datos crudos en unidades de resistencia.

Capítulo 6

Mediciones de coalescencia y tensión superficial

En este capítulo se muestra los resultados de tensión superficial, coalescencia estática en celda y coalescencia dinámica en columna de los distintos compuestos estudiados en disoluciones acuosas. Los límites de concentración superiores se determinaron con base en los valores de solubilidad de los solutos (Cuadro 6.1) y el alcance de los sistemas de medición propuestos. El límite inferior de los intervalos de concentración se determinó para cada compuesto al momento de mostrar un valor constante en por lo menos 3 valores consecutivos. Los valores graficados de los distintos experimentos se muestran de la Figura 6.1 a la 6.6. En las distintas figuras el valor de la concentración se encuentra en forma de $\log_{10}(x)$ siendo x la fracción molar. Los datos numéricos de las gráficas mostradas en esta sección son señalados en la sección de tablas, gráficas, memorias de cálculo y diagramas anexados.

Cuadro 6.1: Solubilidad de los compuestos analizados. Los valores fueron transformados a $\log_{10}(x)$ tomando el valor de 1 g/mL como la densidad de la disolución en todos los casos y los moles totales como los moles de agua.

Compuesto	Solubilidad [g/L]	Solubilidad en $\log_{10}(x)$
Ácido Salicílico (AS)	2 a 20 °C [38]	-1.44
Fenol (F)	90 a 20 °C [39]	0.21
Ácido benzoico (HB)	3,5 a 25 °C [40]	-1.20
Benzoato de Sodio (BNa)	660 a 20 °C [41]	1.08
Guaiacol (G)	23,3 a 25 °C [42]	-0.38
Cloruro de benzalconio (CIB)	28 a 25 °C [43]	-0.30

Ácido Salicílico

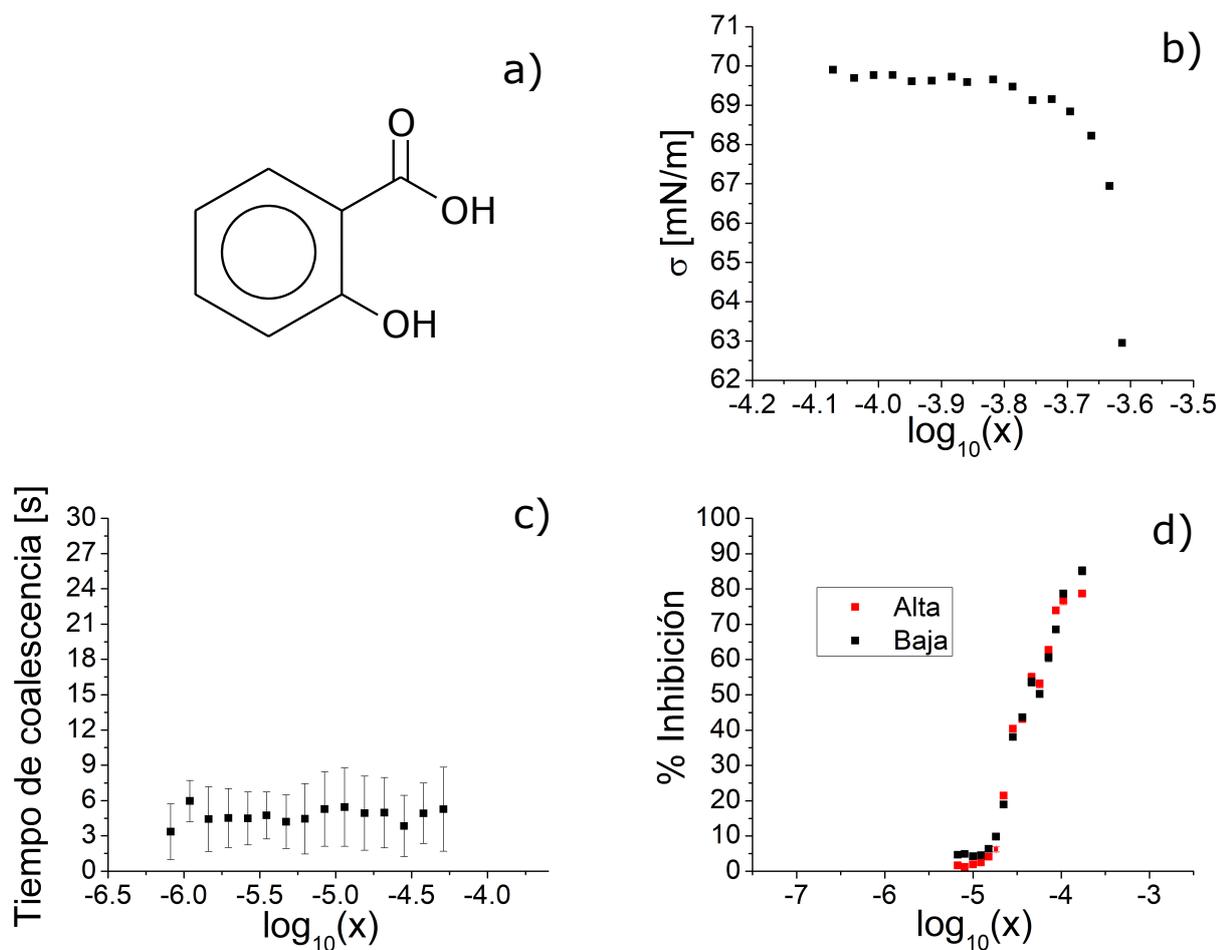


Figura 6.1: a) Estructura de ácido salicílico. b) Curva de tensión superficial del AS a 25 °C con una $R/r = 59,53$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d) Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.

Fenol

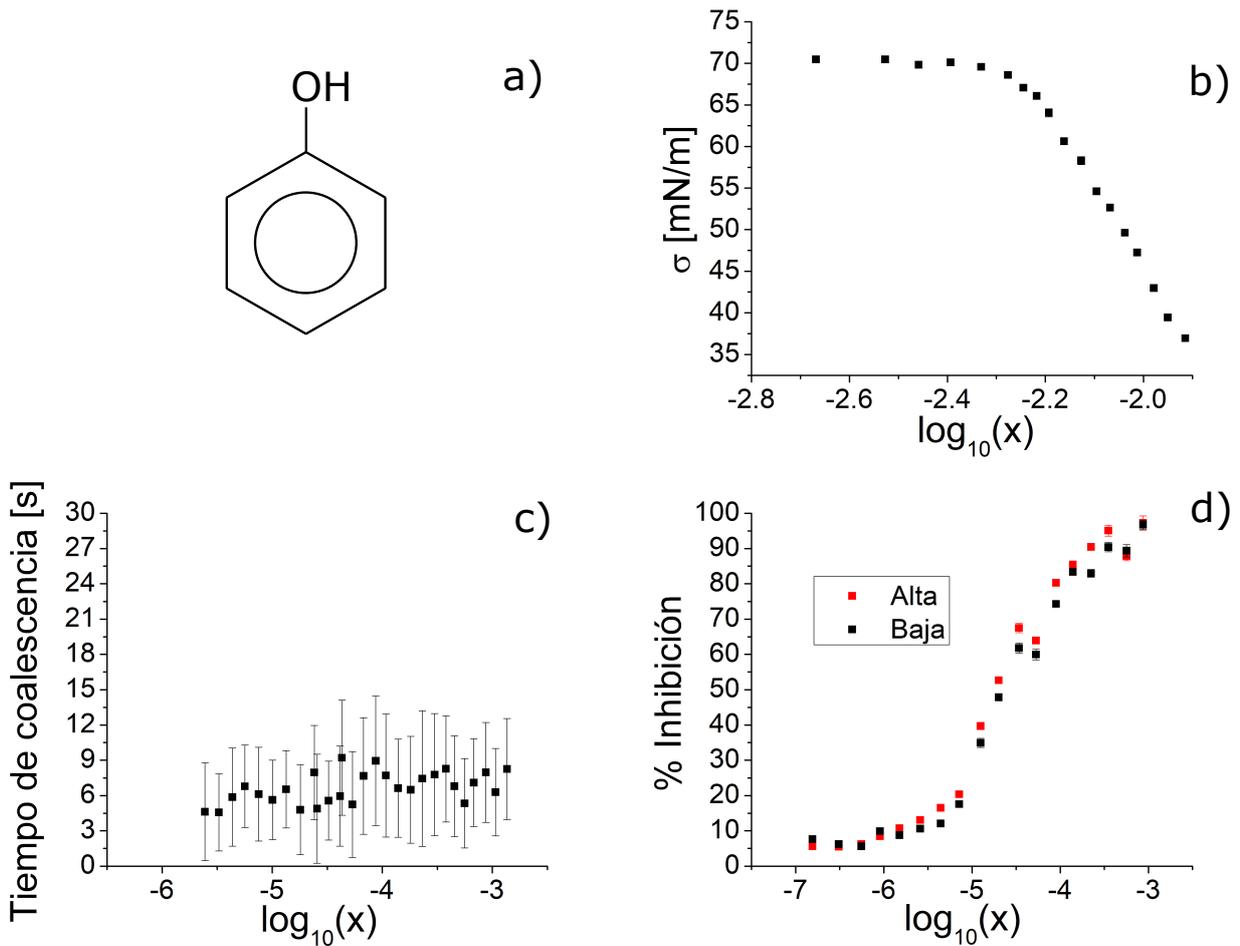


Figura 6.2: a) Estructura del fenol. b) Curva de tensión superficial del fenol a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d) Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.

Ácido Benzóico

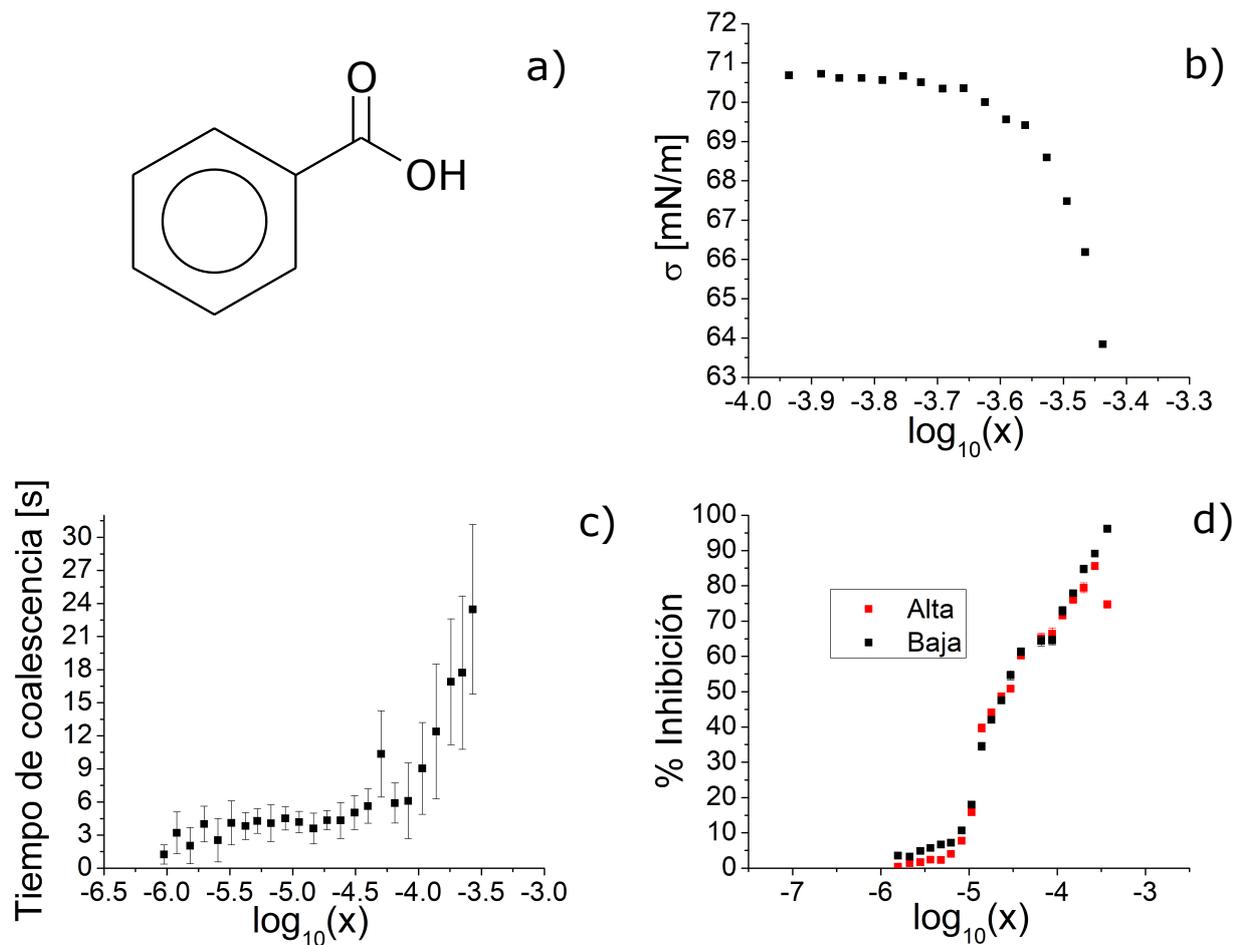


Figura 6.3: a) Estructura del ácido benzóico. b) Curva de tensión superficial del ácido benzóico a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d) Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.

Benzoato de Sodio

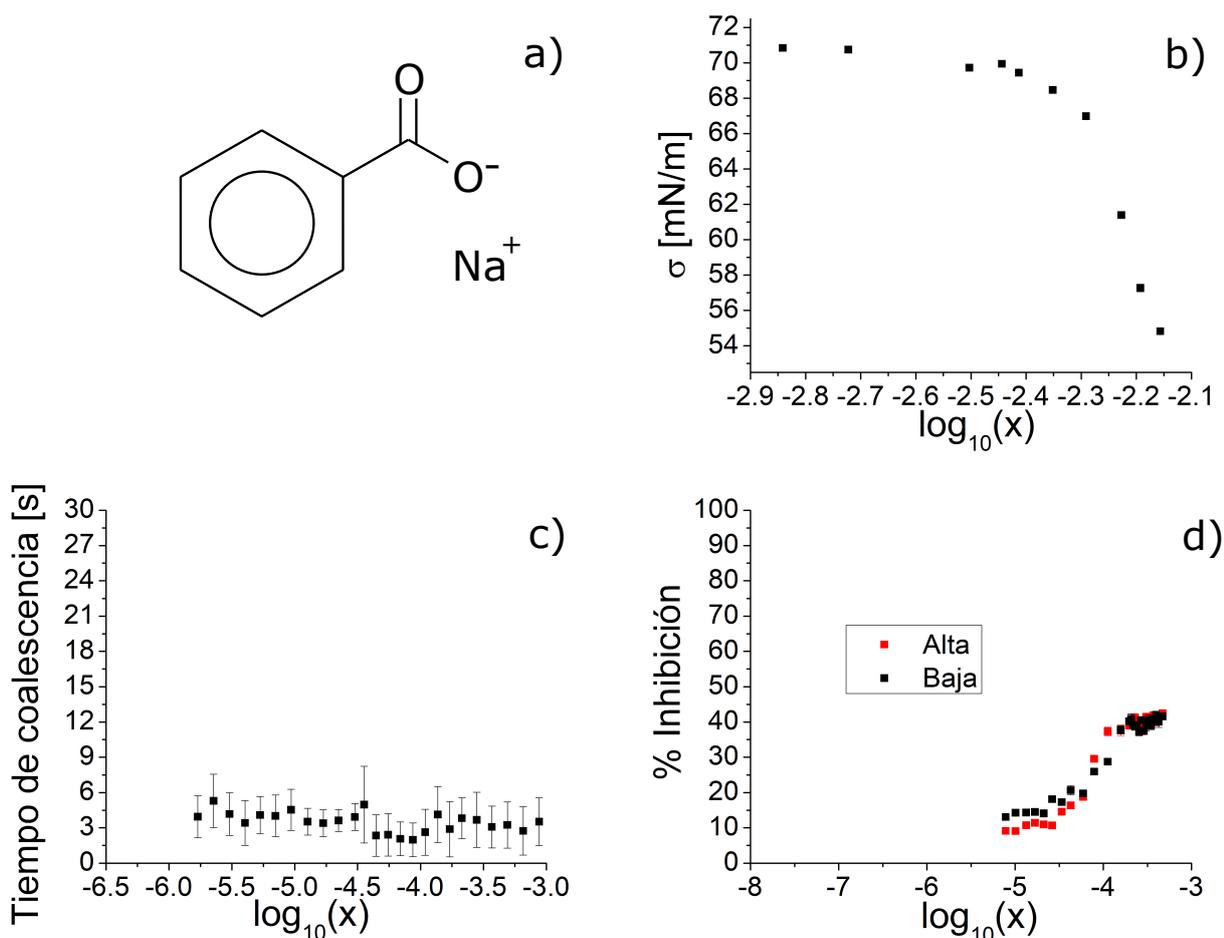


Figura 6.4: a) Estructura del benzoato de sodio. b) Curva de tensión superficial del benzoato de sodio a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d) Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.

Guaiacol

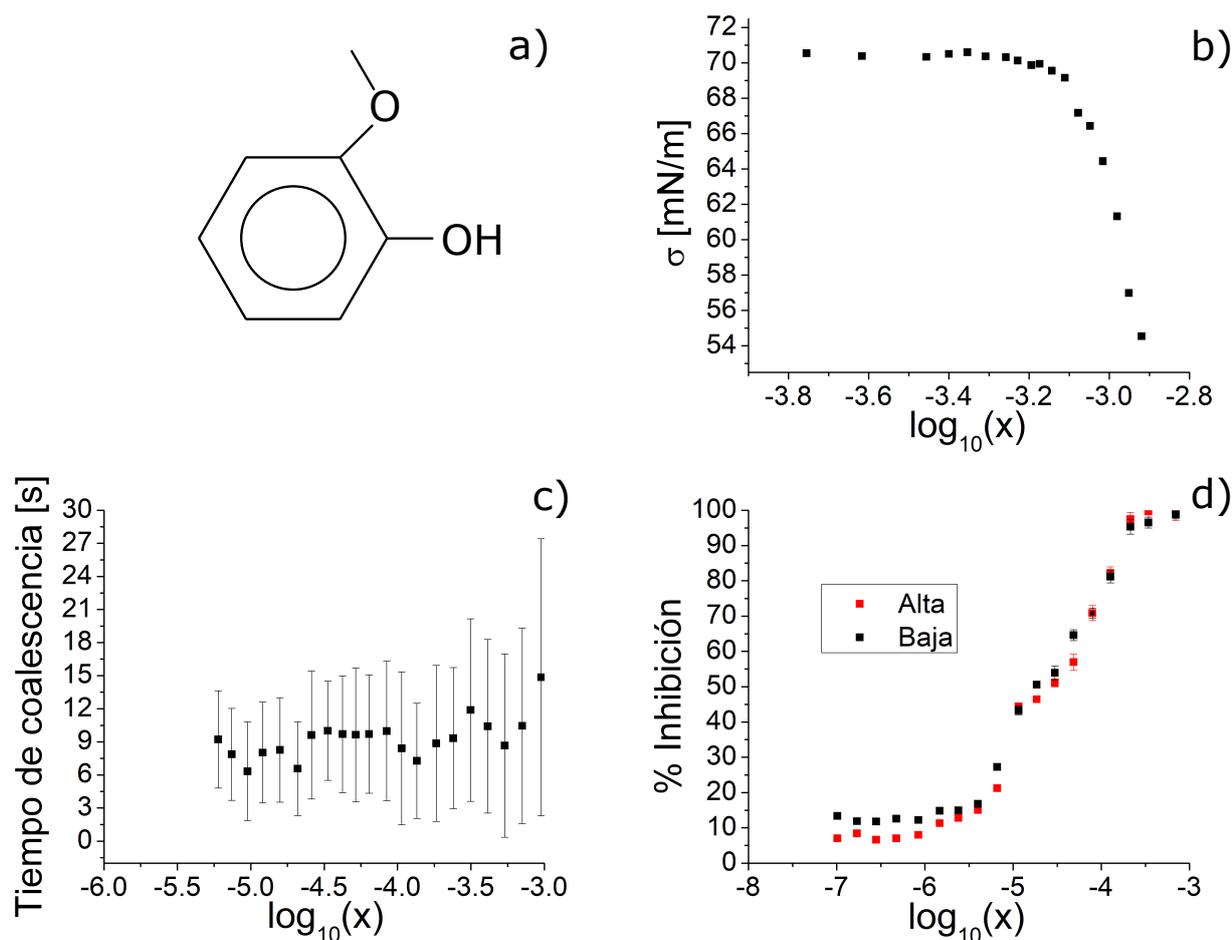


Figura 6.5: a) Estructura del guaiacol. b) Curva de tensión superficial del guaiacol a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d) Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.

Cloruro de Benzalconio

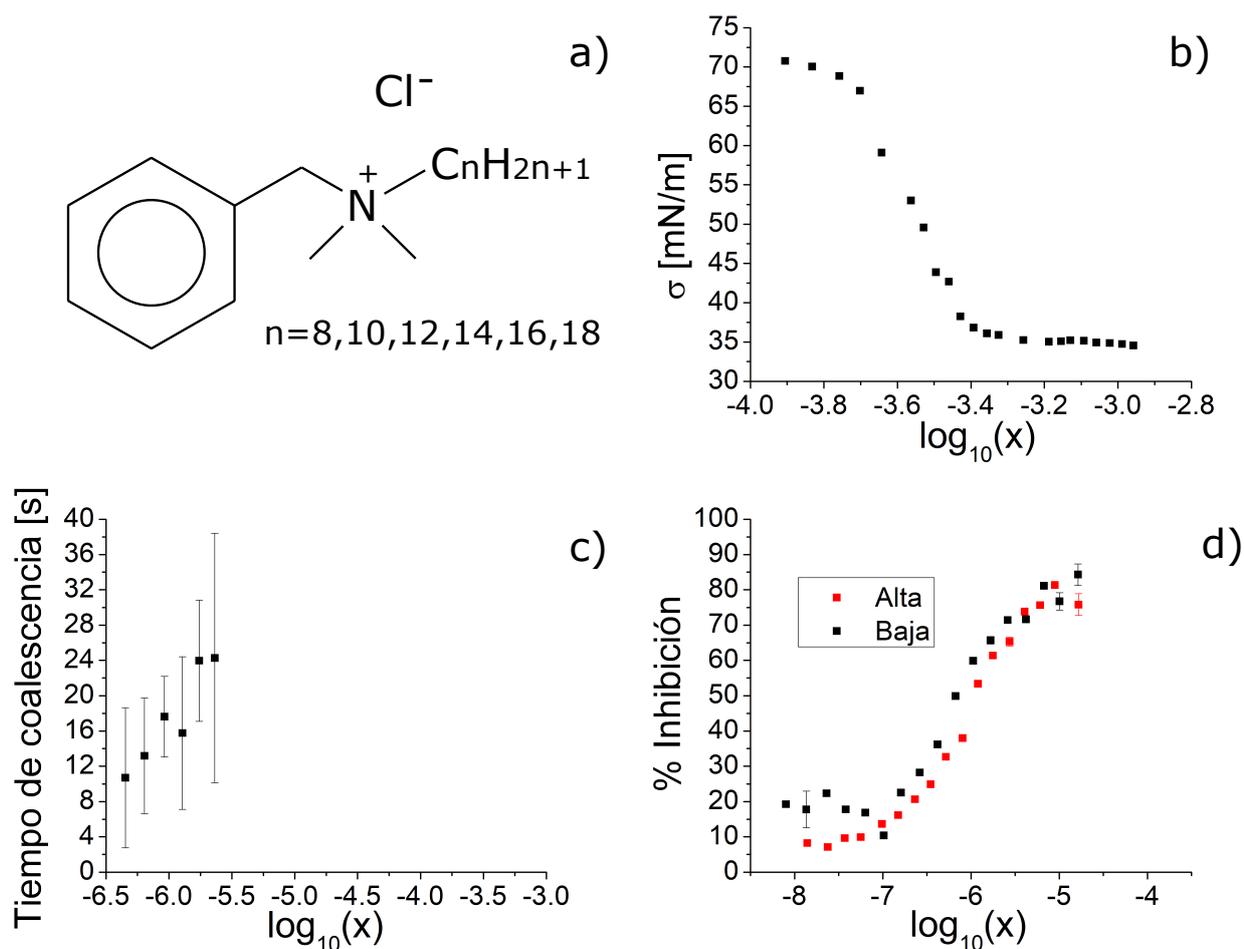


Figura 6.6: a) Estructura del cloruro de benzalconio. b) Curva de tensión superficial del cloruro de benzalconio a 25 °C con una $R/r = 53,6$. c) Gráfica de tiempo de coalescencia contra concentración con celda de coalescencia. d) Gráfica de inhibición de la coalescencia contra concentración con columna. “Alta” se refieren a los valores obtenidos en la zona después de la restricción y “Baja” a los obtenidos en la zona antes de la restricción.

Capítulo 7

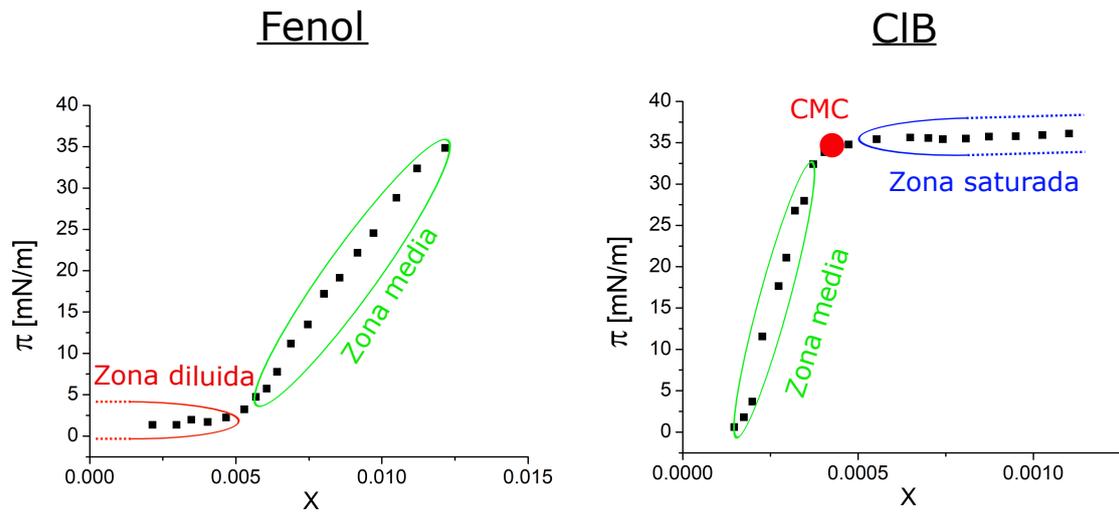
Análisis de Resultados

7.1. Tensión superficial

La coalescencia entre dos burbujas ocurre cuando la película de líquido que las separa (lamela) alcanza un grosor crítico tras el cual se rompe. Esta lamela está constituida por dos superficies cuyas propiedades afectan directamente al proceso de coalescencia.

La tensión superficial (σ) señala interacciones intermoleculares en la superficie, por lo que es una de las medidas experimentales más utilizadas para estudiar los fenómenos relacionados con esta parte del sistema. Entre otros factores, la presencia de moléculas en la disolución puede llegar a alterar la σ siendo las de carácter anfífilo las que lo hacen de mayor manera, pues estas tienden a migrar a la superficie. Los compuestos analizados en este proyecto para inhibir la coalescencia entran dentro de esta clasificación, por lo que se busca una relación entre los parámetros obtenidos con las medidas de σ y las medidas de coalescencia en un intervalo de concentración menor a la solubilidad y comparable entre los distintos compuestos.

Dentro de las 6 moléculas anfífilas estudiadas en este proyecto se diferencian dos grupos cuyo carácter en disolución es distinto. El primer grupo se refiere al de tensoactivos, cuyo único integrante en este caso es el cloruro de benzalconio (ClB). Estos compuestos poseen la capacidad particular de formar micelas, por lo que sus gráficas muestran una zona saturada a concentraciones mayores a la concentración micelar crítica (CMC). El segundo grupo está compuesto por anfífilos no tensoactivos cuyos integrantes son el guaiacol (G), el fenol (F), el ácido salicílico (AS), el ácido benzoico (HB), y el benzoato de sodio (BNa). Estos compuestos suelen abatir en menor cantidad la σ y no son capaces de formar micelas.



(a) Ejemplo de un anfifilo de líquido puro; π contra X del fenol en agua
 (b) Ejemplo de un tensoactivo; π contra X del CIB en agua

Figura 7.1: Diferencias entre anfifilos de líquidos puros y anfifilos tensoactivos.

7.1.1. Γ_m , A_m , β y ΔG_{ad}^o mediante el modelo lineal

Mediante una isoterma de adsorción se pueden obtener distintos parámetros que nos hablan del comportamiento del anfifilo en disolución; algunos de estos son la concentración superficial máxima (Γ_m), el área mínima en la superficie (A_m), el coeficiente de reparto superficie-disolución (β) y la energía estándar de adsorción (ΔG_{ad}^o). En este caso adoptamos un modelo que se basa en asumir una función lineal entre la concentración superficial (Γ) y a la variación de la presión superficial (π) respecto a la concentración de la disolución (x) como se muestra en la ecuación 7.1.

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (7.1)$$

Donde π esta dado por la tensión superficial del disolvente puro (σ^*) menos la tensión superficial de la disolución (σ), x es la concentración de soluto, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Determinación de Γ_m

Experimentalmente el valor de Γ alcanza un valor máximo (Γ_m) el cual corresponde a $x = x_m = 1$ para líquidos puros y $x = x_m = x_{sat}$ para tensoactivos. Γ_m se puede obtener mediante valores experimentales utilizando la ecuación 7.2.

$$\Gamma_m = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_m, T} \quad (7.2)$$

Determinación de β

Habiendo obtenido Γ_m y analizando el regimen diluido podemos obtener el coeficiente de reparto superficie-disolución β (también llamado parámetro liofóbico) mediante la ecuación 7.3.

$$\beta = \left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Gamma_m RT}\right) \quad (7.3)$$

Determinación de A_m

El area del adsorbato en la superficie A_m corresponde al recíproco de Γ , llegando a un mínimo A_m cuando $\Gamma = \Gamma_m$, ecuación 7.4.

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_m} \quad (7.4)$$

Determinación de ΔG_{ad}^o

La energía estándar de adsorción de Gibbs (ΔG_{ad}^o) mide la tendencia que un compuesto tiene de migrar del seno de la disolución a la interfase y se obtiene mediante la ecuación 7.5.

$$\Delta G_{ad}^o = -RT \ln \left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0, T} \quad (7.5)$$

La determinación de estos parámetros se encuentra descrita en la fuente [44, 45, 46] y un ejemplo de la obtención de estos parámetro para el fenol se encuentra en la sección 9.1.

7.1.2. Elasticidad de Gibbs

Por el proceso de coalescencia antes definido se determina que la ruptura de una lamela procede del adelgazamiento de ésta. El fenómeno Gibbs–Marangoni–Plateau nos habla que durante este adelgazamiento la lamela o parte de esta tiene un mayor valor de tensión superficial lo cual impide el estiramiento de la superficie previniendo su adelgazamiento. Para este sistema Gibbs define una elasticidad de lamela (E_g) la cual esta dada por la ecuación 7.6 [47].

$$E_g = \frac{2d\sigma}{d \ln A} \quad (7.6)$$

Donde el factor de 2 representa las dos superficies que se tienen en este sistema y A corresponde a un valor de área. Utilizando la regla de la cadena, la ecuación 7.6 nos queda como la ecuación 7.7.

$$E_g = \frac{2Ad\sigma}{dA} \quad (7.7)$$

Tomando el area (A) como el area especifica de cada molécula (A_s) y sabiendo que este valor es el inverso de Γ se puede realizar la siguiente deducción [48]:

$$E_g = \frac{2Ad\sigma}{dA} = \frac{2A_s d\sigma}{dA_s} = \frac{2}{\Gamma} \left(\frac{d\sigma}{d\left(\frac{1}{\Gamma}\right)}\right) = \frac{2}{\Gamma} \left(\frac{d\sigma}{\left(\frac{-1}{\Gamma^2}\right) d\Gamma}\right) = -2\Gamma \frac{d\sigma}{d\Gamma} \quad (7.8)$$

Dando como resultado la ecuación (7.9)

$$E_g = -2\Gamma \frac{d\sigma}{d\Gamma} \quad (7.9)$$

El valor de $d\sigma/d\Gamma$ necesario para la determinación de E_g utilizando un modelo lineal, de tensión superficial en función de la concentración, resulta ser constante (con un valor de RT). Esto se demuestra pues sabemos que la ecuación 7.10 modela una recta de σ con respecto de x por lo que $d\sigma/dx$ tiene un valor constante (C).

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_T = -\frac{x}{RT} C \quad (7.10)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dx} \right) = C \quad (7.11)$$

Reconociendo lo anterior retomamos la ecuación 7.10 y derivamos Γ con respecto a x , obteniendo un valor constante:

$$\frac{d\Gamma}{dx} = -\frac{1}{RT} C \quad (7.12)$$

Por regla de la cadena tenemos que:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right) \left(\frac{d\Gamma}{dx} \right) \quad (7.13)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Gamma} = \left(\frac{d\sigma}{dx} \right) \left(\frac{d\Gamma}{dx} \right)^{-1} = -C \frac{RT}{C} \quad (7.14)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Gamma} = -RT \quad (7.15)$$

Por lo que la ecuación 7.9 queda como la ecuación 7.16 en la que E_g es directamente proporcional a Γ con una pendiente de $2RT$.

$$E_g = 2\Gamma RT \quad (7.16)$$

La comparación entre los valores de E_g de las disoluciones con distintos compuestos se hace mediante los valores de las pendientes de sus gráficas de E_g contra fracción molar. En la obtención de estas gráficas se debe de diferenciar entre la zona diluida y la zona media ya que $d\sigma/dx$ es distinta y en consecuencia la relación entre x y Γ también lo es (ec. 7.10). De esta manera se diferencian E_g^d para la zona diluida y E_g^m para la zona media. Sustituimos en la ecuación 7.16 la ecuación 7.17 con la pendiente adecuada de la zona diluida o la zona media resultando en la ecuación 7.18.

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) = -\frac{x}{RT} C \quad (7.17)$$

$$E_g = 2x \left(\frac{d\pi}{dx} \right) = -2xC \quad (7.18)$$

Los valores de esta elasticidad se mostraran en forma de E_g/x por lo que el cálculo se simplifica resultando en las ecuaciones 7.19 y 7.20 cuyos superíndices d y m señalan a la zona diluida y a la zona media correspondientemente.

$$\frac{E_g^d}{x} = 2 \left(\frac{d\pi}{dx} \right)^d = -2C^d \quad (7.19)$$

$$\frac{E_g^m}{x} = 2 \left(\frac{d\pi}{dx} \right)^m = -2C^m \quad (7.20)$$

7.1.3. Coeficiente de actividad a disolución infinita γ^∞

El coeficiente de actividad a disolución infinita (γ^∞) [49] de un soluto nos habla de su comportamiento no ideal y su carácter liofóbico al interpretarlo en el contexto de bulto-superficie. Éste es una alternativa para entender la estructura interfacial y las fuerzas relacionadas con esta. En la ecuación 7.21 podemos denotar que el valor de γ^∞ puede ser calculado con valores experimentales y es constante. En el modelo de Volmer el valor de π_m corresponde al valor de π máximo y el valor de la presión superficial reducida (π^*) corresponde a π/π_m .

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \frac{\pi_m - \pi}{\Gamma_m RT} + \ln \gamma^\infty \quad (7.21)$$

Reorganizando a la ecuación 7.21 obtenemos la ecuación 7.22 con la cual podemos obtener γ^∞ directamente.

$$\gamma^\infty = \frac{\pi^*}{x \exp\left(\frac{\pi_m - \pi}{\Gamma_m RT}\right)} \quad (7.22)$$

Si se evalúa la ecuación 7.22 en condiciones de saturación, tenemos que $\pi = \pi_m$ obteniendo la ecuación 7.23.

$$\gamma^\infty = \frac{1}{x_m} \quad (7.23)$$

La obtención de x_m para realizar este cálculo (en este proyecto) se realiza mediante la ecuación 7.24 en la cual se sustituye Γ_m y se reorganiza obteniendo la ecuación 7.25 recordando que el superíndice “m” señala que estamos en la zona media.

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx}\right) \quad (7.24)$$

$$x_m = \Gamma_m RT \left(\left(\frac{d\pi}{dx}\right)^m\right)^{-1} \quad (7.25)$$

7.1.4. Resultados de $-\Delta G_{ad}^o$, Γ_m , β , A_m , γ^∞ , $\left(\frac{E_g^d}{x}\right)$ y $\left(\frac{E_g^m}{x}\right)$

Mediante los valores experimentales obtenidos con anterioridad y utilizando los modelos anteriormente descritos se obtuvieron los parámetros $-\Delta G_{ad}^o$, Γ_m , β , A_m , γ^∞ , $\left(\frac{E_g^d}{x}\right)$ y $\left(\frac{E_g^m}{x}\right)$ para cada compuesto; estos son señalados en el Cuadro 7.1. En el Cuadro 7.2 se muestra el orden de los compuestos de mayor a menor con respecto a cada parámetro obtenido.

Cuadro 7.1: Valores de los parámetros obtenidos con el uso de los valores σ obtenidos. Donde F = fenol, G = guaiacol, BNa = benzoato de sodio, AS = ácido salicílico, HB = ácido benzoico y ClB = cloruro de benzalconio.

Comp.	$-\Delta G_{ad}^o$ [$\frac{J}{mol}$]	Γ_m [$\frac{mol}{m^2}$]	β	A_m [$\frac{m^2}{mol}$]	γ^∞	$\left(\frac{E_g^d}{x}\right)$ [$\frac{mN}{m}$]	$\left(\frac{E_g^m}{x}\right)$ [$\frac{mN}{m}$]
F	14483.9	0.016	8.7	62.4	122.1	689.7	9709.5
G	15794.4	0.014	17.4	73.5	1038.0	1170.2	69987.9
BNa	15666.4	0.016	13.9	61.8	167.2	1111.3	13417.5
AS	19600.0	0.018	60.2	55.0	4371.8	5432.4	394331.6
HB	20216.3	0.009	153.3	109.1	3047.0	6965.8	138475.3
ClB	s. i.	0.018	s.i.	56.1	3604.7	s. i.	318524.0

Cuadro 7.2: Orden de mayor a menor de los compuestos según el valor del parámetro correspondiente. Donde F = fenol, G = guaiacol, BNa = benzoato de sodio, AS = ácido salicílico, HB = ácido benzoico y ClB = cloruro de benzalconio.

Comp.	$-\Delta G_{ad}^o$	Γ_m	β	A_m	γ^∞	$\left(\frac{E_g^d}{x}\right)$	$\left(\frac{E_g^m}{x}\right)$
1	HB	AS	HB	HB	AS	HB	AS
2	AS	ClB	AS	G	ClB	AS	ClB
3	G	BNa	G	F	HB	G	HB
4	BNa	F	BNa	BNa	G	BNa	G
5	F	G	F	ClB	BNa	F	BNa
6		HB		AS	F		F

7.2. Coalescencia con celda

Las gráficas resultantes de las mediciones de coalescencia estática muestran 3 perfiles distintos; los cuales corresponden a las distintas propiedades de los compuestos en disolución. El perfil que se muestra en la Figura 7.2a) corresponde a los valores obtenidos con las disoluciones de cloruro de benzalconio (único tensoactivo analizado). En este caso se observa que el tiempo de coalescencia aumenta con el aumento de la concentración. El siguiente perfil (Figura 7.2b)) esta asociado a las disoluciones iónicas de anfifilos de no tensoactivo. En este caso se observan gráficas que mantienen el valor de tiempo de coalescencia constante en el intervalo de concentraciones medido. El tercer y último perfil corresponde a los valores obtenidos con las disoluciones de ácido benzoico (Figura 7.2c)). En este se combinan los perfiles anteriormente descritos, pues se tiene un intervalo con valores constantes y otro con valores determinados por una pendiente. Curiosamente el punto de inflexión de esta gráfica corresponde con el pka del compuesto, separando a la forma desprotonada (valores constantes) y a la protonada (valores determinados por una pendiente). Cabe destacar que este es el único compuesto cuyo pka se encuentra dentro del intervalo de concentración medido.

Tomando en cuenta los distintos perfiles obtenidos para cada compuesto nos enfocamos en los intervalos con valores constantes (si es que existen). Estos valores son promediados para cada compuesto dándonos un valor numérico al cual llamamos tiempo promedio o t_p (Cuadro 7.3) con el cual caracteriza a la coalescencia estática. Ordenando los compuestos según los valores señalados en el Cuadro 7.3 obtenemos el Cuadro 7.4.

Cuadro 7.3: Valores de coalescencia con celda.

Compuesto	t_p (s)
F	6.66
G	9.29
Bna	3.5
AS	4.72
HB	4.19

Cuadro 7.4: Orden de los compuestos de mayor a menor según su valor de t_p

Orden	Compuestos
1	G
2	F
3	AS
4	HB
5	Bna

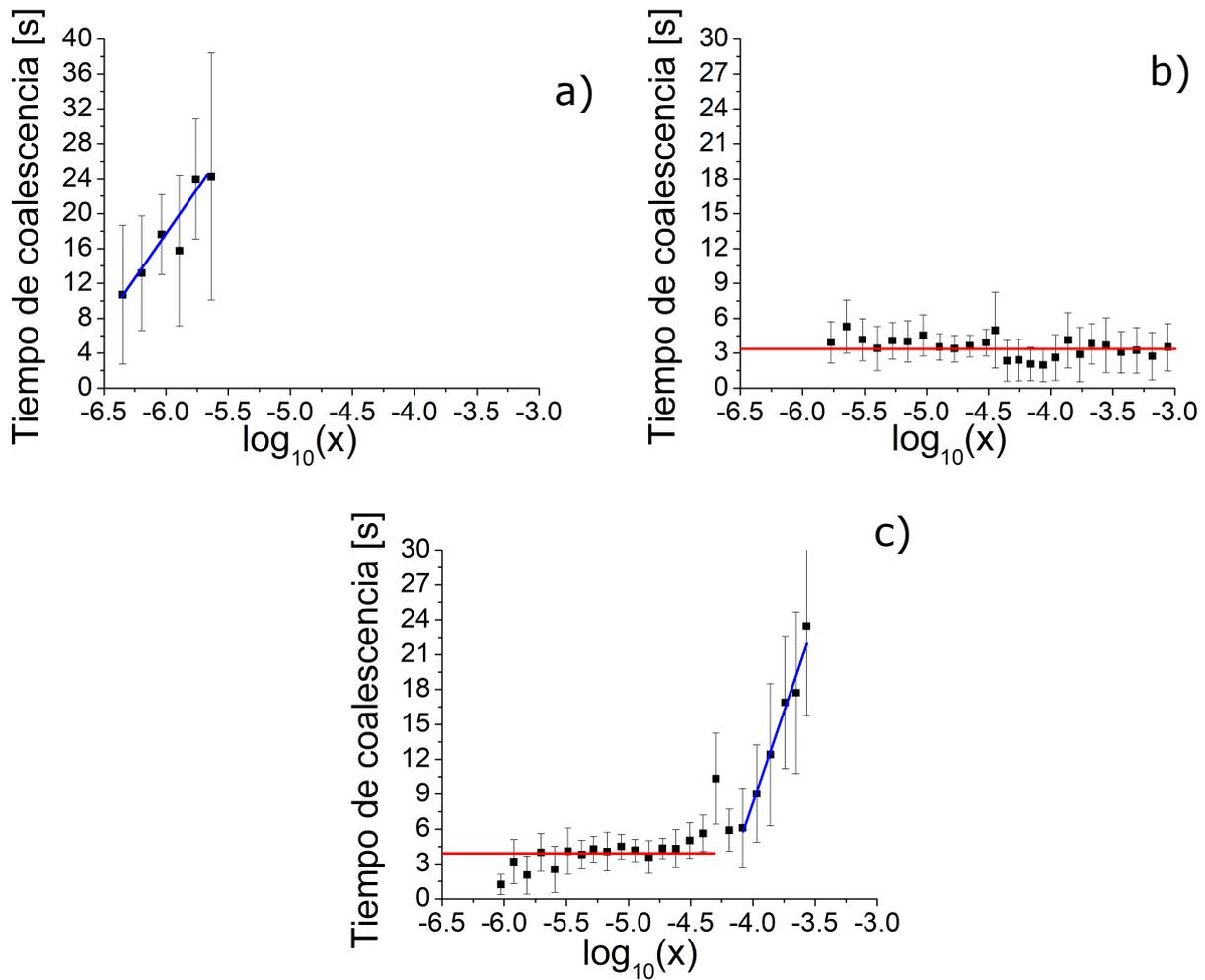


Figura 7.2: Ejemplos de los tres perfiles obtenidos en las mediciones de la coalescencia estática en columna. Se tienen a) gráfica del ClB con un perfil inclinado, b) gráfica del BNa con un perfil de valores constantes y c) gráfica de HB con un punto de inflección.

7.3. Coalescencia con columna

Las gráficas resultantes de las mediciones con la columna de coalescencia poseen un perfil en forma de "S" también llamado sigmoide (Figura 7.3a)). Se encontró que dentro del programa OriginPro 8.5 la función que representa mejor a los datos obtenidos es la señalada por la ecuación 7.26, cuyos parámetros son señalados en la Figura 7.3b).

$$\%in = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p-p_0}{dp}} \quad (7.26)$$

Donde $\%in$ es el porcentaje de inhibición de coalescencia, A_1 es el valor máximo de inhibición de coalescencia, A_2 es el valor mínimo de inhibición de coalescencia, p_0 corresponde al valor de $\log_{10}(x)$ en la zona central de la sigmoide y dp corresponde a $d(\log_{10}(x))$ señalando el cambio en la sigmoide.

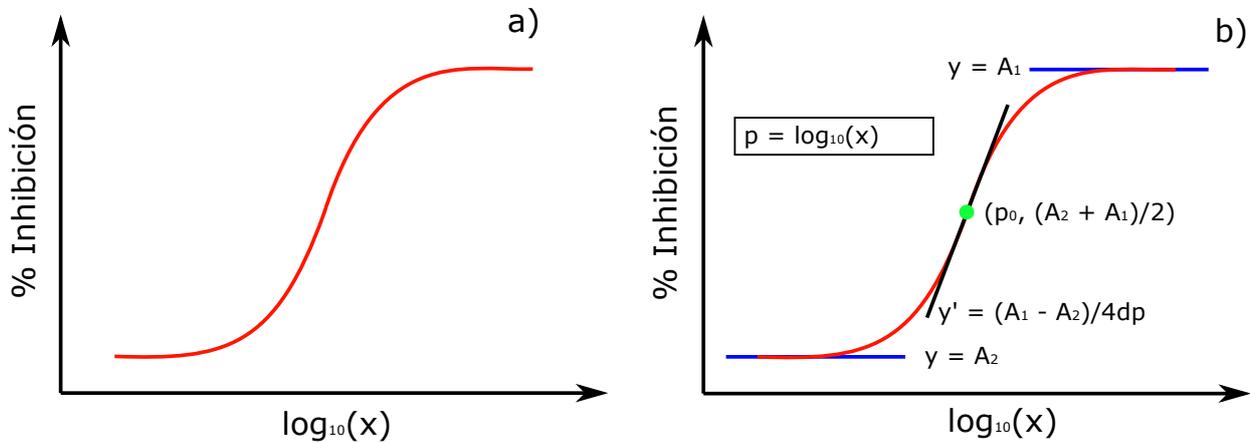


Figura 7.3: Descripción gráfica de la función sigmoide donde a) muestra la curva sigmoide y b) muestra la curva sigmoide con sus respectivos parámetros.

El diseño del sistema de coalescencia en columna (Figura 7.4) se construyó de tal manera que se tienen dos zonas distintas en las cuales ocurre un proceso de coalescencia. El primero ocurre cuando las burbujas están siendo inyectadas al sistema y se encuentran muy cercanas o pegadas al difusor. En esta zona se tienen distintos choques ya que las velocidades de las burbujas son distintas. El segundo proceso de coalescencia ocurre a una altura media donde se encuentra una restricción cuyo propósito es cambiar la dirección de algunas burbujas propiciando choques entre estas. Tomando esto en cuenta, se midió la coalescencia antes y después de la restricción, por lo que se tienen dos curvas para los valores obtenidos con las disoluciones de cada compuesto.

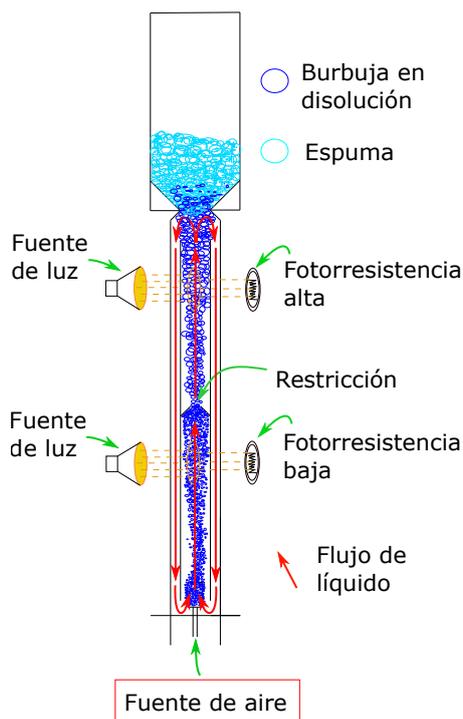


Figura 7.4: Sistema de caras planas utilizado para medir coalescencia dinámica.

Al realizar los ajustes correspondientes a las curvas de los distintos compuestos nos encontramos con una peculiaridad en las gráficas del ácido benzoico. En estas, al ajustar la curva sigmoide (Figura 7.5) los datos de la zona concentrada no corresponden con la función. En las Figuras 7.5a) y b) denotamos un cambio en la tendencia en los datos obtenidos para este compuesto el cual ocurre en el valor del pka ; señalando un comportamiento distinto entra la forma protonada y la forma desprotonada del compuesto. Los valores de la función sigmoide utilizados para este compuesto corresponden a los de la Figura 7.5a).

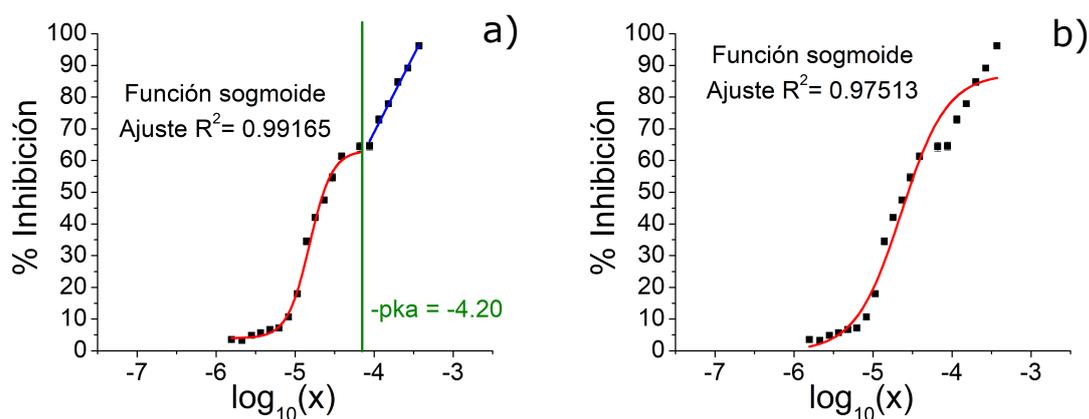


Figura 7.5: Ajuste sigmoial para el ácido benzoico.

Tomando en cuenta lo analizado con anterioridad se obtuvieron los parámetros de los ajustes de las curvas sigmoide en las zonas bajas (antes de la restricción) y altas (después de la restricción) para cada compuesto. Estos resultados se muestran en los Cuadros 7.5 y 7.6. Además se realizaron una serie de comparaciones entre estos parámetros las cuales se muestran en el Cuadro 7.7.

Cuadro 7.5: Parametros Alta

Compuesto	A_1^A	A_2^A	p_0^A	dp^A
F	93.42312	5.71216	-4.66179	0.35278
G	101.14549	6.04086	-4.58454	0.42202
BNa	40.63589	10.13451	-4.15896	0.13925
AS	77.26961	-2.78337	-4.4967	0.1663
HB	60.21589	0.89758	-4.85617	0.12344
ClB	85.62081	7.43057	-6.02366	0.37584

Cuadro 7.6: Parámetros Baja

Compuesto	A_1^B	A_2^B	p_0^B	dp^B
F	91.65363	6.25398	-4.59092	0.34369
G	98.79996	10.94664	-4.5632	0.38313
Bna	41.91318	14.16331	-4.03412	0.19362
AS	84.81596	-0.2473	-4.40922	0.2099
HB	63.95396	3.899	-4.81141	0.14485
ClB	77.53246	16.77321	-6.18923	0.22785

Cuadro 7.7: Parámetros comparados de alta y baja.

Compuesto	$A_1^B - A_1^A$	$A_2^B - A_2^A$	$p_0^B - p_0^A$	$A_1^B - A_1^A - A_2^B + A_2^A$	$A_1^A - A_2^A$	$A_1^B - A_2^B$
F	-1.76949	0.54182	0.07087	-2.31131	87.71096	85.39965
G	-2.34553	4.90578	0.02134	-7.25131	95.10463	87.85332
Bna	1.27729	4.0288	0.12484	-2.75151	30.50138	27.74987
AS	7.54635	2.53607	0.08748	5.01028	80.05298	85.06326
HB	3.73807	3.00142	0.04476	0.73665	59.31831	60.05496
ClB	-8.08835	9.34264	-0.16557	-17.43099	78.19024	60.75925

7.4. Relación entre la tensión superficial y la coalescencia

El proceso de coalescencia entre dos burbujas dentro de un medio continuo se encuentra descrito por tres pasos comúnmente diferenciados entre la formación de la lamela, el estiramiento de la lamela y la ruptura de esta (7.6). Al estudiar la tensión superficial (σ) en este contexto, estudiamos principalmente al periodo de estiramiento de la lamela [5] ya que en este existe un aumento en la superficie. Distintos investigadores como Henry & Craig (2007) han trabajado buscando la existencia de una relación entre los valores de la σ y la coalescencia sin encontrar alguna [3]. En este trabajo retomamos estas ideas y buscamos una posible relación entre los parámetros que nos hablan del comportamiento de las moléculas en contexto seno-superficie (como lo son Γ_m , A_m , β , ΔG_{ad}^o , E_g y γ^∞) y los valores de coalescencia obtenidos.

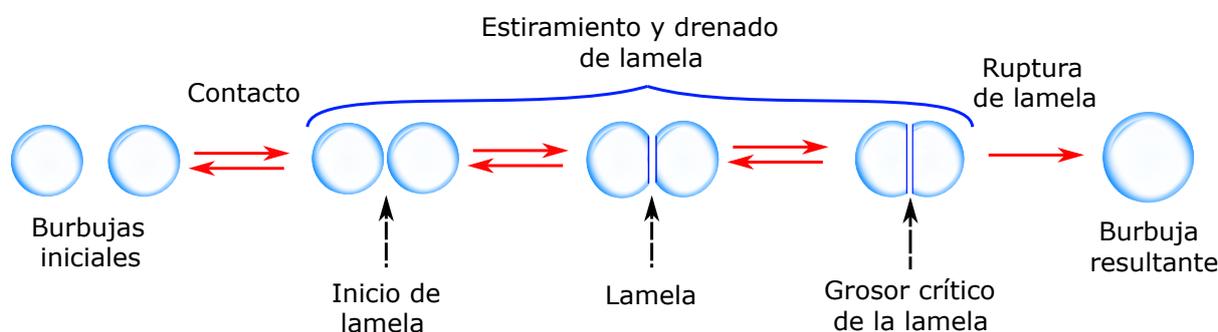


Figura 7.6: Proceso de coalescencia con sus combinaciones.

7.4.1. Relación de σ y la coalescencia estática.

El diseño del sistema de coalescencia estática se basó en controlar la mayor cantidad de perturbaciones mecánicas posibles; aún así, existen algunas perturbaciones propias de la coalescencia que no se pueden suprimir. Estas perturbaciones pueden llegar a afectar los arreglos intermoleculares del sistema incluyendo los de la superficie y, por lo tanto, al valor de la σ durante la coalescencia. En la Figura 7.7 se realizan comparaciones entre los valores de coalescencia obtenidos en este sistema contra parámetros obtenidos con una σ medida al equilibrio.

El orden de los compuestos en los valores señalados en la Figura 7.7 se muestra en los cuadros 7.8 y 7.9. Analizando los valores obtenidos podemos denotar que para los compuestos iónicos (BNa, HB y AS) existe una relación directa de tp con los valores de γ^∞ (Figura 7.7b)) y los valores de E_g^m/x (Figura 7.7 d)).

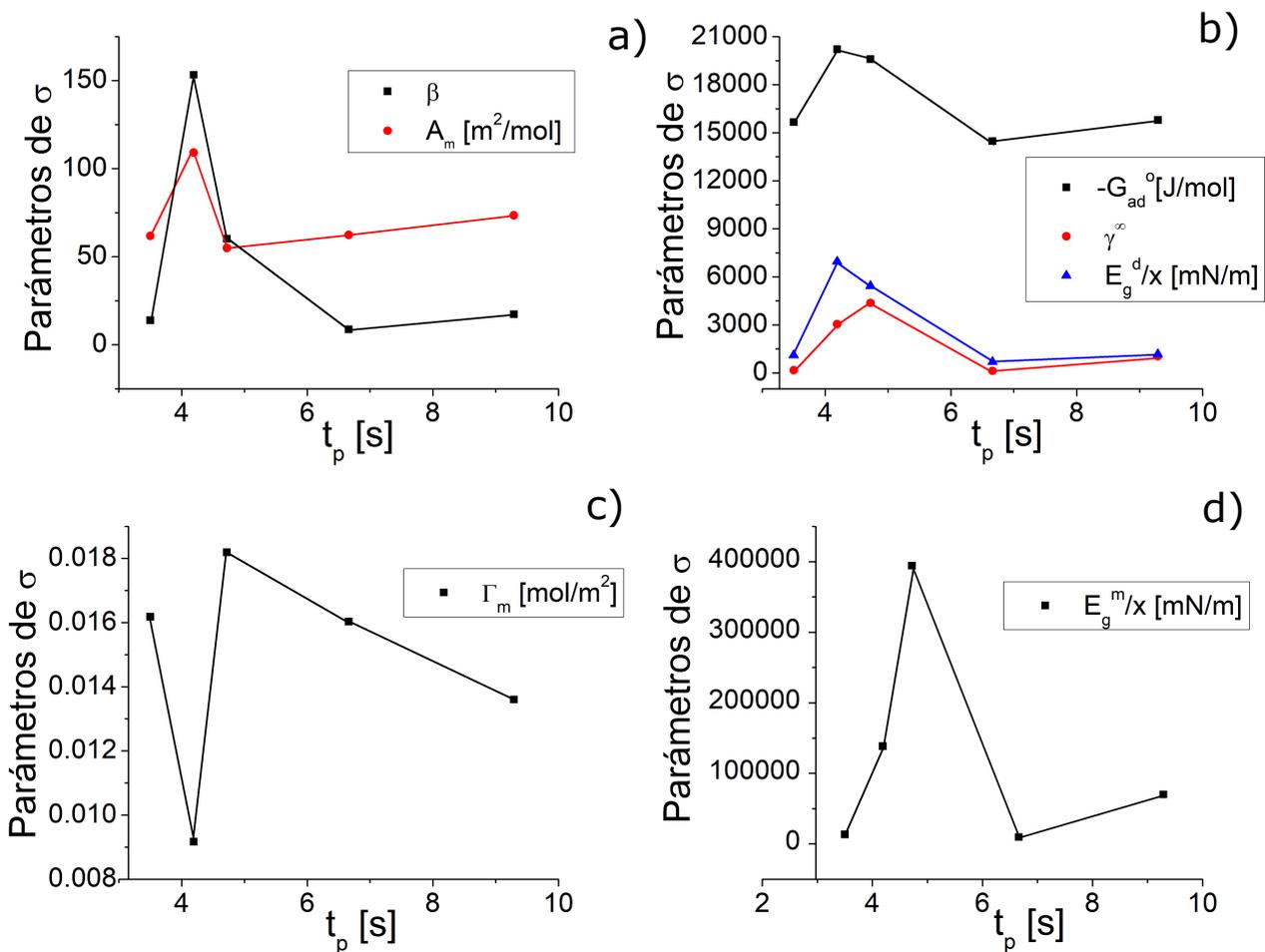


Figura 7.7: Gráficas que muestran las comparaciones realizadas entre el orden de los parámetros obtenidos con el análisis de la σ (Tabla 7.1) y el tiempo promedio de coalescencia estática (t_p) para cada compuesto. En cada subfigura se comparan distintos parámetros con respecto a t_p siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) .

Cuadro 7.8: Orden de mayor a menor de los valores obtenidos con la celda de coalescencia.

Orden	t_p (s)
1	G
2	F
3	AS
4	HB
5	BNa

Cuadro 7.9: Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ

Orden	$-\Delta G_{ad}^o$	Γ_m	β	A_m	γ^∞	$\frac{E_g^d}{x}$	$\frac{E_g^m}{x}$
1	HB	AS	HB	HB	AS	HB	AS
2	AS	BNa	AS	G	HB	AS	HB
3	G	F	G	F	G	G	G
4	BNa	G	BNa	BNa	BNa	BNa	BNa
5	F	HB	F	AS	F	F	F

7.4.2. Relación entre la tensión superficial y la coalescencia en columna.

El proceso de coalescencia dentro del sistema de coalescencia en columna o coalescencia dinámica es altamente caótico, ya que la fase gaseosa y la fase líquida dentro de este se encuentran en constante movimiento. Este cúmulo de perturbaciones en el sistema afectan a los arreglos intermoleculares incluyendo a los de las superficies y, por lo tanto, al valor de σ desviándolo del equilibrio. En las Figuras 7.8, 7.10, 7.19 y 7.20 se realizan comparaciones entre los valores de coalescencia obtenidos en este sistema contra parámetros obtenidos con una σ medida al equilibrio.

Aunque todos los parámetros obtenidos de la coalescencia en columna en su forma de función sigmoide fueron comparados utilizando los Cuadros 7.10, 7.11, 7.12 y 7.13 no todos los parámetros fueron comparados utilizando gráficas ya que no todos son de nuestro interés. Los parámetros de coalescencia seleccionados fueron A_1 , $A_1^B - A_1^A$, $A_2^B - A_2^A$ y $A_1^A - A_2^A$ por la distinta información que nos otorga cada uno, la cual es señalada en cada caso.

Cuadro 7.10: Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ

Orden	$-\Delta G_{ad}^o$	Γ_m	β	A_m	γ^∞	$\frac{E_g^d}{x}$	$\frac{E_g^m}{x}$
1	HB	AS	HB	HB	AS	HB	AS
2	AS	CIB	AS	G	CIB	AS	CIB
3	G	BNa	G	F	HB	G	HB
4	BNa	F	BNa	BNa	G	BNa	G
5	F	G	F	CIB	BNa	F	BNa
6		HB		AS	F		F

Cuadro 7.11: Parámetros obtenidos en la zona alta de la columna de coalescencia.

Orden	A_1^A	A_2^A	p_0^A	dp^A
1	G	BNa	BNa	G
2	F	CIB	AS	CIB
3	CIB	G	G	F
4	AS	F	F	AS
5	HB	HB	HB	BNa
6	BNa	AS	CIB	HB

Cuadro 7.12: Parámetros obtenidos en la zona baja de la columna de coalescencia.

Orden	A_1^B	A_2^B	p_0^B	dp^B
1	G	CIB	BNa	G
2	F	BNa	AS	F
3	AS	G	G	CIB
4	CIB	F	F	AS
5	HB	HB	HB	BNa
6	BNa	AS	CIB	HB

Cuadro 7.13: Parámetros obtenidos comparando la zona alta y la zona baja del sistema.

Orden	$A_1^B - A_1^A$	$A_2^B - A_2^A$	$p_0^B - p_0^A$	$A_1^B - A_1^A - A_2^B + A_2^A$	$A_1^B - A_2^B$	$A_1^A - A_2^A$
1	AS	CIB	BNa	AS	G	G
2	HB	G	AS	HB	F	F
3	BNa	BNa	F	F	AS	AS
4	F	HB	HB	BNa	CIB	CIB
5	G	AS	G	G	HB	HB
6	CIB	F	CIB	CIB	BNa	BNa

Comparación con A_1^A

El parámetro A_1 se refiere al valor la inhibición de coalescencia más alto alcanzado. En este caso el superíndice “A” en el parámetro A_1^A señala que las medidas fueron realizadas en la parte “alta” del sistema. El orden de los valores resultantes de los parámetros obtenidos en el análisis de σ y el de los valores de A_1^A son señalados en los Cuadros 7.14 y 7.15, además de ser comparados entre ellos en la Figura 7.8.

Cuadro 7.14: Orden de los compuesto según su valor de A_1^A .

Orden	A_1^A
1	G
2	F
3	CIB
4	AS
5	HB
6	Bna

Cuadro 7.15: Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ

Orden	$-\Delta G_{ad}^o$	Γ_m	β	A_m	γ^∞	$\frac{E_g^d}{x}$	$\frac{E_g^m}{x}$
1	HB	AS	HB	HB	AS	HB	AS
2	AS	CIB	AS	G	CIB	AS	CIB
3	G	BNa	G	F	HB	G	HB
4	BNa	F	BNa	BNa	G	BNa	G
5	F	G	F	CIB	BNa	F	BNa
6		HB		AS	F		F

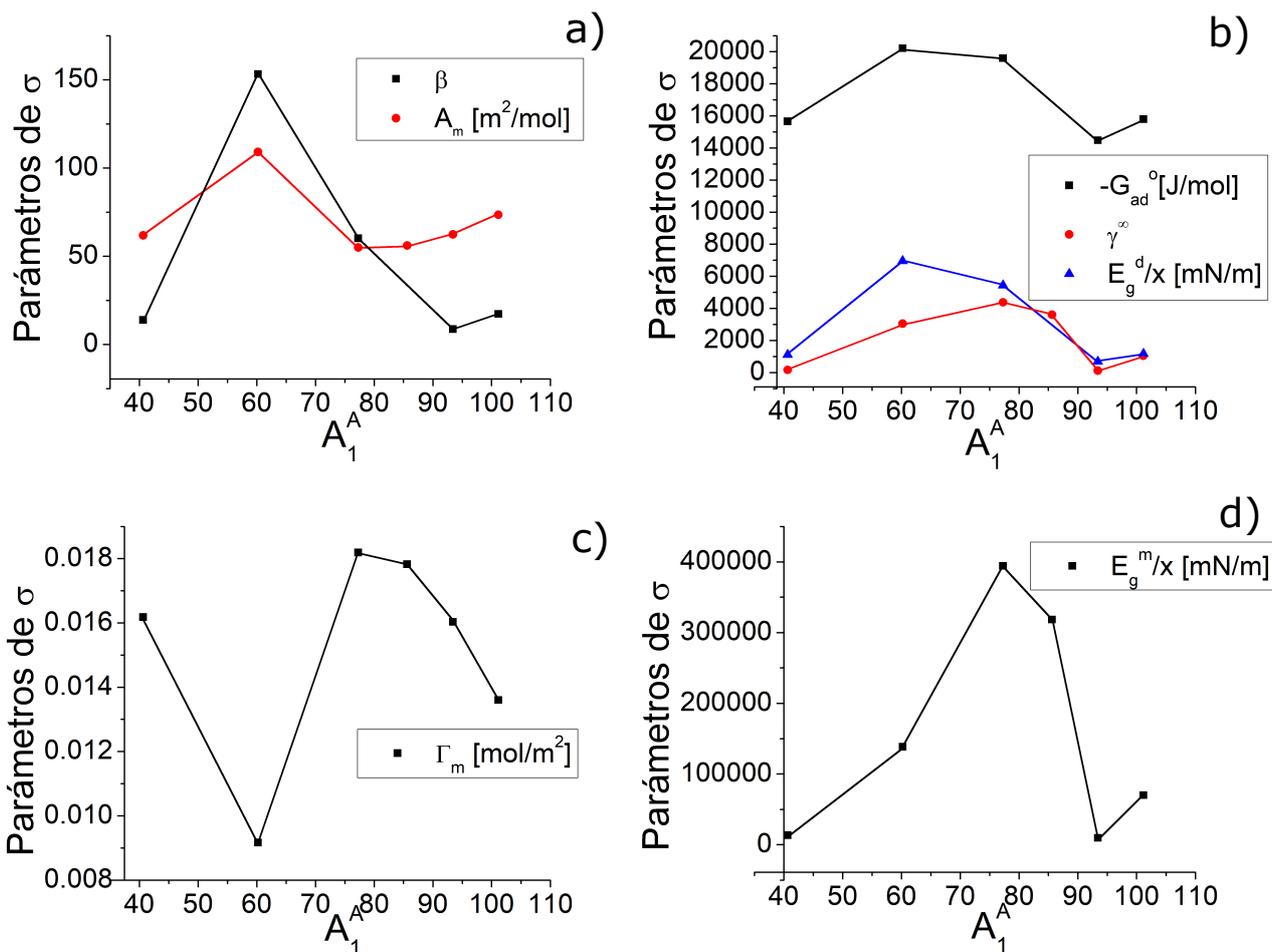


Figura 7.8: Gráficas de comparación entre los valores del parámetro A_1^A obtenidos con la columna de coalescencia y los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a A_1^A siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto en A_1^A .

Observando las gráficas anteriores (Figura 7.8), encontramos algunas tendencias que, aunque no se cumplen para todos los puntos, vale la pena mencionar. En este caso tenemos que las gráficas de A_m y Γ_m (cuyos valores se encuentran relacionados) tienen todos exceptuando uno de sus puntos formado una curva. El punto que en este caso se sale de la tendencia corresponde al ácido benzóico, cuyo valor es afectado por la protonación del compuesto a concentraciones altas. Si retiramos este punto de la gráfica c) obtenemos la Figura 7.9 la cual pareciera contener una tendencia.

El otro caso que observamos en la Figura 7.8 es el de las gráficas b) y d), en las cuales pareciera existir una serie de curvaturas en los distintos parámetros en donde los puntos que salen de la tendencia corresponden al fenol y al guaiacol (los de mayor valor en A_1^A). Esto pudiera deberse a que son las únicas moléculas neutras en disolución puesto que se está utilizando la curva sigmoide del ácido benzóico disociado.

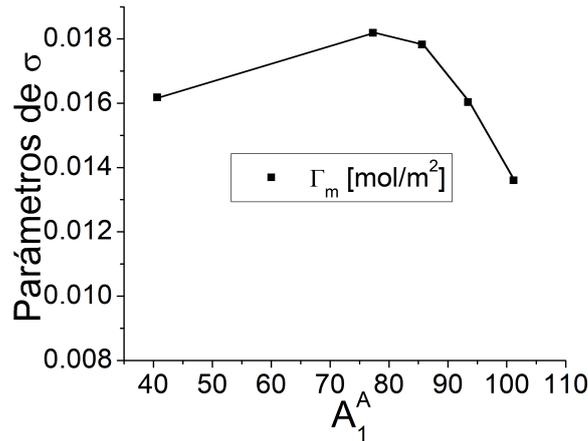


Figura 7.9: Γ_m contra A_1^A expeptuando el valor correspondiente a HB.

Comparación con $A_1^B - A_1^A$

El parámetro $A_1^B - A_1^A$ es la diferencia entre los valores obtenidos antes y después de la restricción. Lo cual nos habla directamente del cambio en el número de burbujas provocado por esta restricción. En este caso los superíndices “A” y “B” en los valores A_1^A y A_1^B señalan que las medidas fueron realizadas en la parte “alta” y en la parte “baja” del sistema respectivamente. El orden de los valores resultantes de los parámetros obtenidos en el análisis de σ y el de los valores de $A_1^B - A_1^A$ son señalados en los Cuadros 7.16 y 7.17, además de ser comparados entre ellos en la Figura 7.10.

Cuadro 7.16: Orden de mayor a menor de los compuestos según su valor de $A_1^B - A_1^A$.

Orden	$A_1^B - A_1^A$
1	AS
2	HB
3	Bna
4	F
5	G
6	ClB

Cuadro 7.17: Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ

Orden	$-\Delta G_{ad}^o$	Γ_m	β	A_m	γ^∞	$\frac{E_g^d}{x}$	$\frac{E_g^m}{x}$
1	HB	AS	HB	HB	AS	HB	AS
2	AS	ClB	AS	G	ClB	AS	ClB
3	G	BNa	G	F	HB	G	HB
4	BNa	F	BNa	BNa	G	BNa	G
5	F	G	F	ClB	BNa	F	BNa
6		HB		AS	F		F

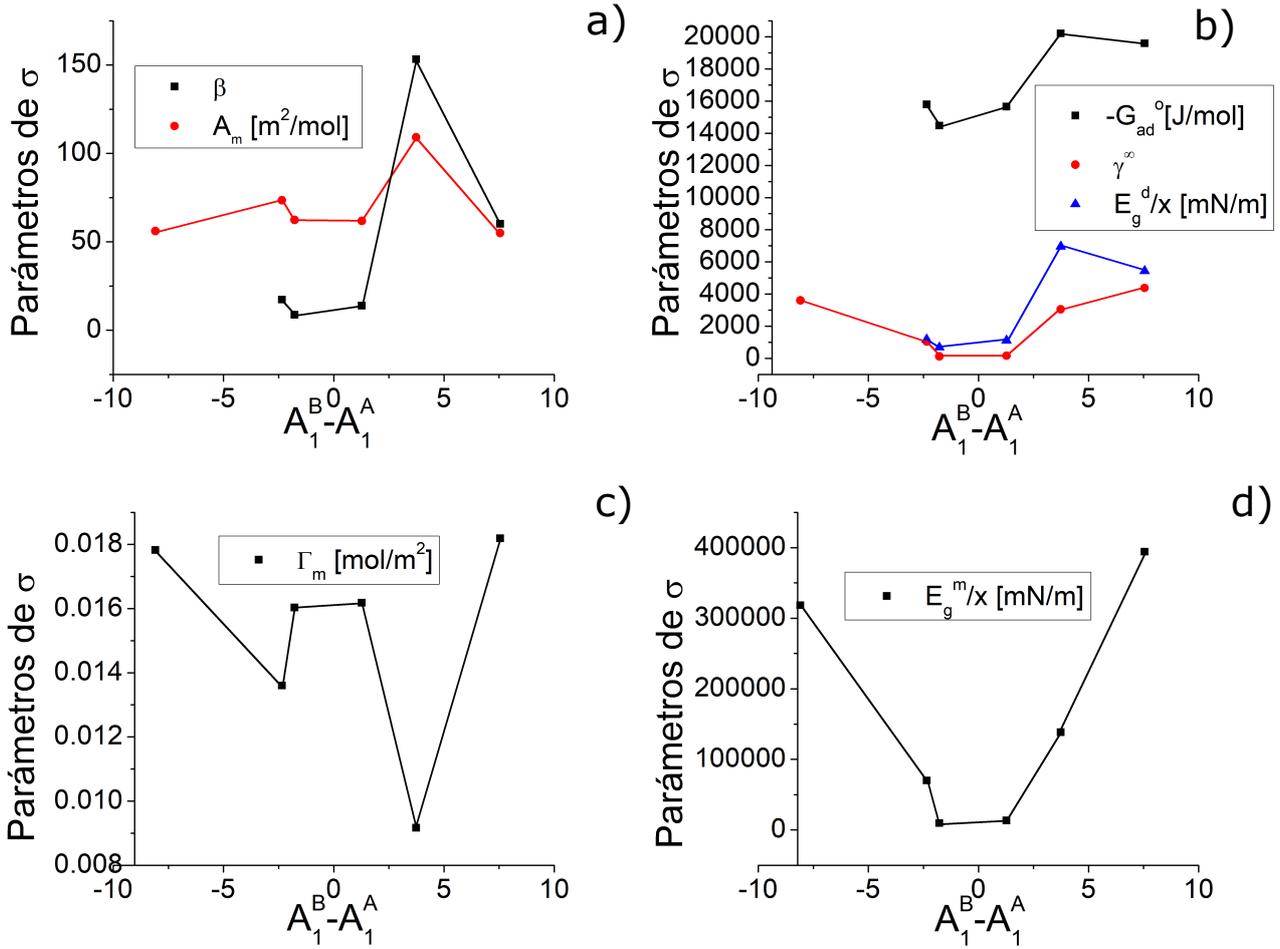


Figura 7.10: Gráficas de comparación entre los valores del parámetro $A_1^B - A_1^A$ obtenidos con la columna de coalescencia contra los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a $A_1^B - A_1^A$ siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a $A_1^B - A_1^A$.

Dentro de los resultados obtenidos para $A_1^B - A_1^A$ tenemos valores positivos y negativos señalando la existencia de dos procesos distintos. Mientras que los valores positivos en el parámetro $A_1^B - A_1^A$ están señalando que la cantidad de burbujas disminuye tras hacerlas pasar por la restricción (proceso de coalescencia), los valores negativos en este parámetro marcan un aumento en la cantidad de burbujas. Estos valores negativos, suponiendo que el valor de resistencia sea solo función del número de burbujas, se deben a una “ruptura” de las burbujas que pasan por esta restricción. Ambos procesos se esquematizan en la Figura 7.11.

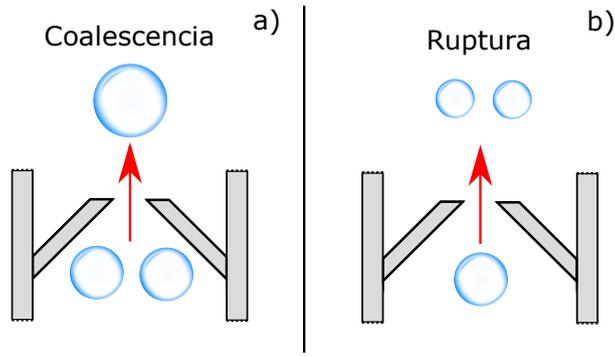


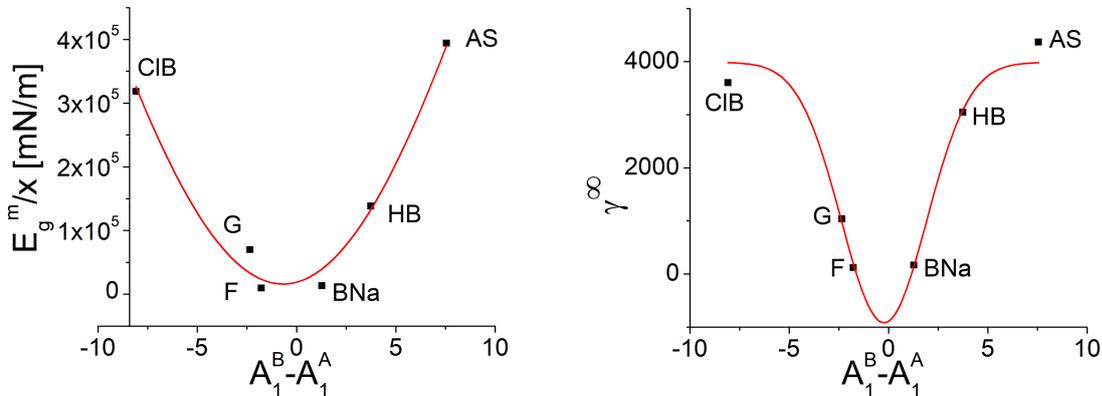
Figura 7.11: Esquema que muestra como cambia la cantidad de burbujas en cada proceso siendo en a) coalescencia y en b) ruptura.

Al definir los fenómenos involucrados en los distintos valores de $A_1^B - A_1^A$ iniciamos el análisis de la gráficas en la Figura 7.10. En estas, γ^∞ y E_g^m/x poseen tendencias relativamente claras. Estas muestran una curvatura cuyo valor mínimo se encuentra cercano al cero del eje de $A_1^B - A_1^A$ y poseen un crecimiento similar en sentido positivo y negativo. Estas curvas se ajustaron mediante el programa OriginPro 8.5 con el modelo de Gauss (ecuación 7.27). Los valores de las variables del ajuste realizado y la grafica de este se encuentran en el Cuadro 7.18 y la Figura 7.12 respectivamente.

$$y = y_0 + \left(\frac{a}{w * \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \right) * \exp \left(-2 * \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right) \quad (7.27)$$

Cuadro 7.18: Valores de las variables en los ajustes correspondientes.

	Valor E_g^m	Valor γ^∞
Ajuste de R^2	0.95603	0.955
y_0	1.89E+06	3.99E+03
x_c	-0.67974	-0.22588
w	24.6348	4.30635
a	-5.78E+07	-2.65E+04



(a) Ajuste de los puntos (E_g^m/x) con respecto a $A_1^B - A_1^A$ (b) Ajuste de los puntos γ^∞ con respecto a $A_1^B - A_1^A$

Figura 7.12: Ajustes no lineales para los puntos de (E_g^m/x) y γ^∞ con respecto a $A_1^B - A_1^A$.

El valor de los parámetros (E_g^m/x) y γ^∞ no determina si el valor de $A_1^B - A_1^A$ es negativo o positivo. Lo que estos valores señalan es la magnitud con la que los procesos están sucediendo. En este contexto el fenómeno de ruptura y de coalescencia son opuestos por su efecto en el número de burbujas. Lo que no quiere decir que si sucede uno no esté sucediendo el otro. Se propone que los valores positivos y negativos de $A_1^B - A_1^A$, no señalan un cierto proceso sino que un equilibrio entre estos y que el resultado negativo o positivo señala cual prevalece. Analizando estos procesos por separado, a continuación se muestran esquemas (Figuras 7.13 y 7.15) en los que se deconstruyen en sus distintas etapas.

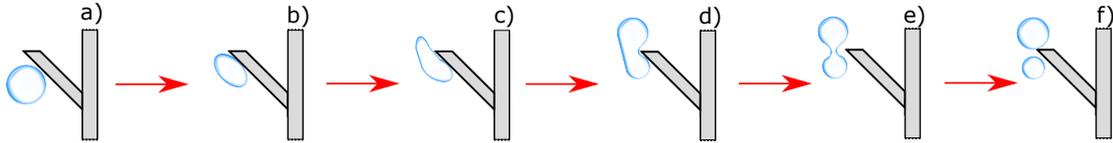


Figura 7.13: Ruptura de una burbuja y sus distintas etapas en la restricción del sistema de columna.

En el proceso de ruptura esquematizado en la Figura 7.13, se observa que la causa de este es una deformación en el cuerpo de la burbuja, el cual es guiado por la fuerza boyante y la fuerza normal de una de las barreras pertenecientes a la restricción. Esta deformación aumenta cuando el contacto entre la burbuja y la restricción es parcial (Figura 7.13 c) a e)) ya que la fuerza normal sola afecta directamente a una fracción de la burbuja. El resultado de esto es un aumento en el área y un adelgazamiento de la burbuja en su zona media. En el caso de que la disolución contenga anfifilos, el aumento del área provocara un cambio en el valor de la tensión superficial por la disminución de estas moléculas en la superficie. En la Figura 7.14 se esquematiza el comportamiento de los anfifilos y los valores de la tensión superficial en una burbuja deformada.

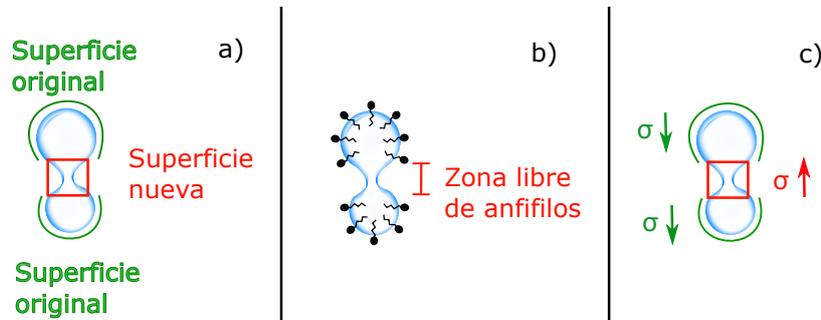


Figura 7.14: Comportamiento de los anfifilos y la tensión superficial en el proceso de ruptura de una burbuja.

En el caso de ocurrir un proceso de coalescencia, nos encontramos con una deformación de las burbujas al formarse la lamela y por lo tanto un aumento en el área. En este caso el aumento de la superficie no conlleva un adelgazamiento radical de la fase gaseosa pero si facilita el adelgazamiento de la fase líquida que se encuentra entre las burbujas, cf. Figura 7.15.

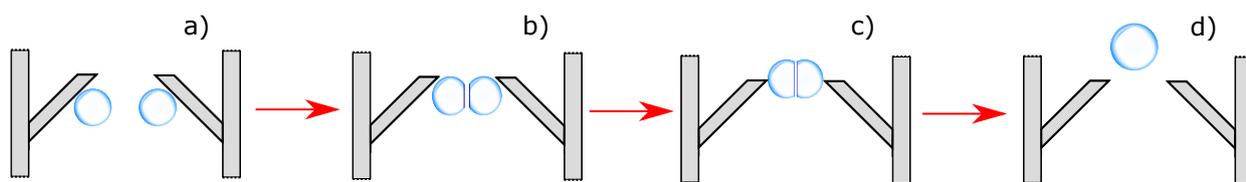


Figura 7.15: Proceso de coalescencia y sus etapas en el sistema de columna.

Parecido al proceso de ruptura, cuando existe coalescencia en un ambiente con anfifilos en disolución, el cambio en el área afectará a la tensión superficial aumentándolo, Figura 7.16. El resultado de esto será que el adelgazamiento de la lamela será inhibido por el efecto Gibbs-Marangoni.

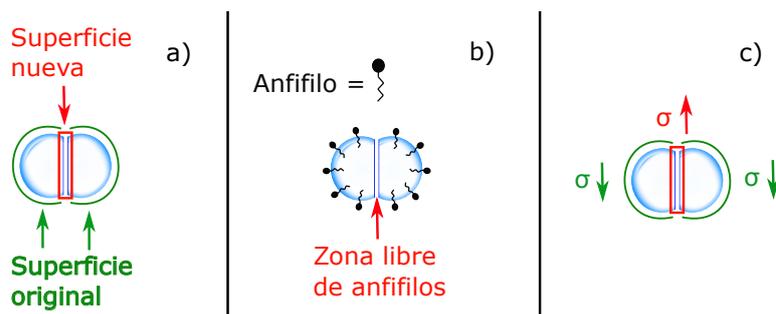


Figura 7.16

Como se vió con anterioridad en ambos procesos (ruptura y coalescencia) existe un incremento en el área del cual depende el adelgazamiento de la fase líquida o de la fase gaseosa en cada caso. Ya que al incrementarse el área, la concentración de anfifilos en la superficie disminuye y la tensión superficial aumenta, este fenómeno se puede estudiar mediante la elasticidad de Gibbs, dado que esta tiene una relación directa con el valor de $(d\pi/dx)$. Esto señala que el valor de este parámetro se encuentra involucrado en los procesos señalados. El valor de γ^∞ nos habla de la desviación del comportamiento del soluto en disolución de un cierto estado estandar, refiriéndose a la tendencia que tiene un soluto en disolución a formar dos fases. Esto nos habla de las interacciones soluto disolvente y los arreglos intermoleculares que se tienen en el sistema.

Mientras que los valores de E_g^m/x y γ^∞ nos hablan de los arreglos intermoleculares en las superficies implicadas en los proceso aquí estudiados. Existe otra característica de las disoluciones que determina si predomina la coalescencia o la ruptura. Buscando este parámetro observamos la posición de las moléculas en las gráficas de la Figura 7.12 y las diferenciamos en tres grupos como se muestran en el Cuadro 7.19.

Cuadro 7.19: Agrupaciones de los compuestos utilizados según su naturaleza

Grupo	Líquidos puros iónicos	Líquidos puros neutros	Tensoactivos
Compuestos	AS	G	ClB
	HB	F	
	BNa		

Una de las diferencias que denotamos de entre las moléculas de las distintas agrupaciones señaladas, es el tipo y la cantidad de interacciones que tendrían estas moléculas con el agua. Estas interacciones determinan el comportamiento del anfifilo en la disolución y en un proceso

dinámico, esto esta principalmente relacionado con su movilidad. El análisis de esta propiedad se puede realizar desde distintos enfoques siendo uno de estos el estudio de la difusión. Este es una medida del movimiento de una cierta sustancia de una zona de mayor concentración a una zona de menor concentración. La determinación cuantitativa de esta medida se realiza mediante la primera ley de Fick (cf. 7.28) de la cual el coeficiente de difusión de puede determinar mediante las ecuaciones 7.29 y 7.30 [50].

$$J = -D_0 \frac{dC}{dL} \quad (7.28)$$

Donde J es el flujo de masa por unidad de área, L es la distancia, C es la concentración y D_0 es el coeficiente de difusión molecular el cual se encuentra afectado por el tamaño de la molécula de la siguiente manera:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu r_0} \quad (7.29)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, μ es la viscosidad dinámica del líquido, r_0 es el radio del soluto. Además, D_0 se encuentra afectado por la carga de la molécula de la siguiente manera:

$$D_0 = \frac{RT}{F^2} \frac{\lambda}{|z|} \quad (7.30)$$

Donde R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday y z es la valencia del ion. Analizando las ecuaciones 7.28,7.29 y 7.30 se determina que el valor de J es menor al tener moléculas de mayor tamaño y/o de mayor carga. El sentido de esto se basa en la magnitud y la cantidad de interacciones soluto-disolvente que se tengan en cada caso. Analizando las moléculas estudiadas, podemos distinguir entre las iónica y las polares (Cuadro 7.20) por lo que el valor de J para AS,HB, BNa y ClB será menor que para F y G por la distintas interacciones que cada tipo de compuesto realiza.

Cuadro 7.20: Clasificación de las moléculas según su carga.

Clasificación	Moléculas iónicas	Moleculas polares
Compuestos	AS	F
	HB	G
	BNa	
	ClB	

En el caso del cloruro de benzalconio tenemos una molécula bastante mas grande que el AS, el HB, el BNa, el F o el G y que posee un carga en disolución. Esto, según las determinaciones anteriores, resultaría en una molécula con una difusión muy baja, pero esta molécula posee una particularidad. A diferencia de las demás moléculas aqui estudiadas el ClB tiene una estructura con propiedades principalmente hidrofóbicas, por lo que la mayoría de sus interacciones en disolución son desfavorables 7.17. Esto da como resultado que el valor de su J sea mayor de entre los compuestos aqui estudiados. Esto no quiere decir que una molécula con una estructura hidrofóbica mayor tenga un valor de J mayor, lo que quiere decir es que una molécula con un carácter más hidrofóbico tendrá un mayor valor de J que una de carácter menos hidrofóbico (mas hidrofílico). Tomando esto a consideración podemos deducir que el orden del flujo de masa por unidad de área para los compuestos es el mostrado en la Figura 7.18.

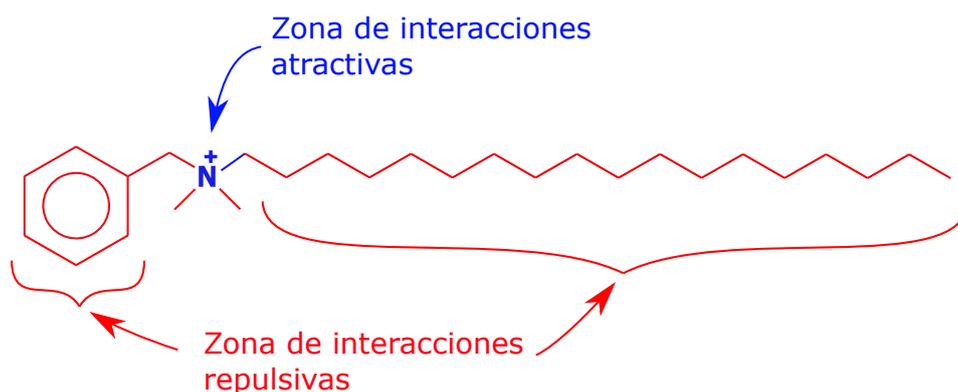


Figura 7.17: Estructura e interacciones del ión benzalconio en una disolución acuosa

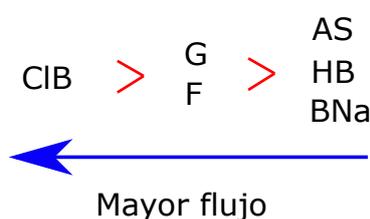


Figura 7.18: Orden de los compuestos acorde al flujo.

Ya que los modelos numéricos aquí estudiados no toman a consideración la presencia de las contraiones, las interacciones intramoleculares y las estructuras no esféricas de los compuestos se entiende que los resultados de la Figura 7.18 son una aproximación. Sin embargo, los resultados aquí mostrados se relacionan con los valores de $A_1^B - A_1^A$ obtenidos para los compuestos. Basándonos en esta se determina que las moléculas con mayor flujo en disolución promueven la ruptura de las burbujas en el sistema aumentando el número de burbujas y/o que las moléculas de menor flujo inhiben en menor cantidad a la coalescencia disminuyendo el número de burbujas.

Comparación con $A_2^B - A_2^A$

El parámetro $A_2^B - A_2^A$ es la diferencia que tienen las gráficas antes y después de la restricción en la zona diluida. Lo cual nos habla directamente de la coalescencia provocada por esta restricción. En este caso los superíndices “A” y “B” en los valores A_2^A y A_2^B señalan que las medidas fueron realizadas en la parte “alta” y en la parte “baja” del sistema respectivamente. El orden de los valores resultantes de los parámetros obtenidos en el análisis de σ y el de los valores de $A_2^B - A_2^A$ son señalados en los Cuadros 7.21 y 7.22, además de ser comparados entre ellos en la Figura 7.19.

Cuadro 7.21: Orden de mayor a menor de los compuestos según su valor de $A_2^B - A_2^A$.

Orden	$A_2^B - A_2^A$
1	CIB
2	G
3	Bna
4	HB
5	AS
6	F

Cuadro 7.22: Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ

Orden	$-\Delta G_{ad}^o$	Γ_m	β	A_m	γ^∞	$\frac{E_g^d}{x}$	$\frac{E_g^m}{x}$
1	HB	AS	HB	HB	AS	HB	AS
2	AS	CIB	AS	G	CIB	AS	CIB
3	G	BNa	G	F	HB	G	HB
4	BNa	F	BNa	BNa	G	BNa	G
5	F	G	F	CIB	BNa	F	BNa
6		HB		AS	F		F

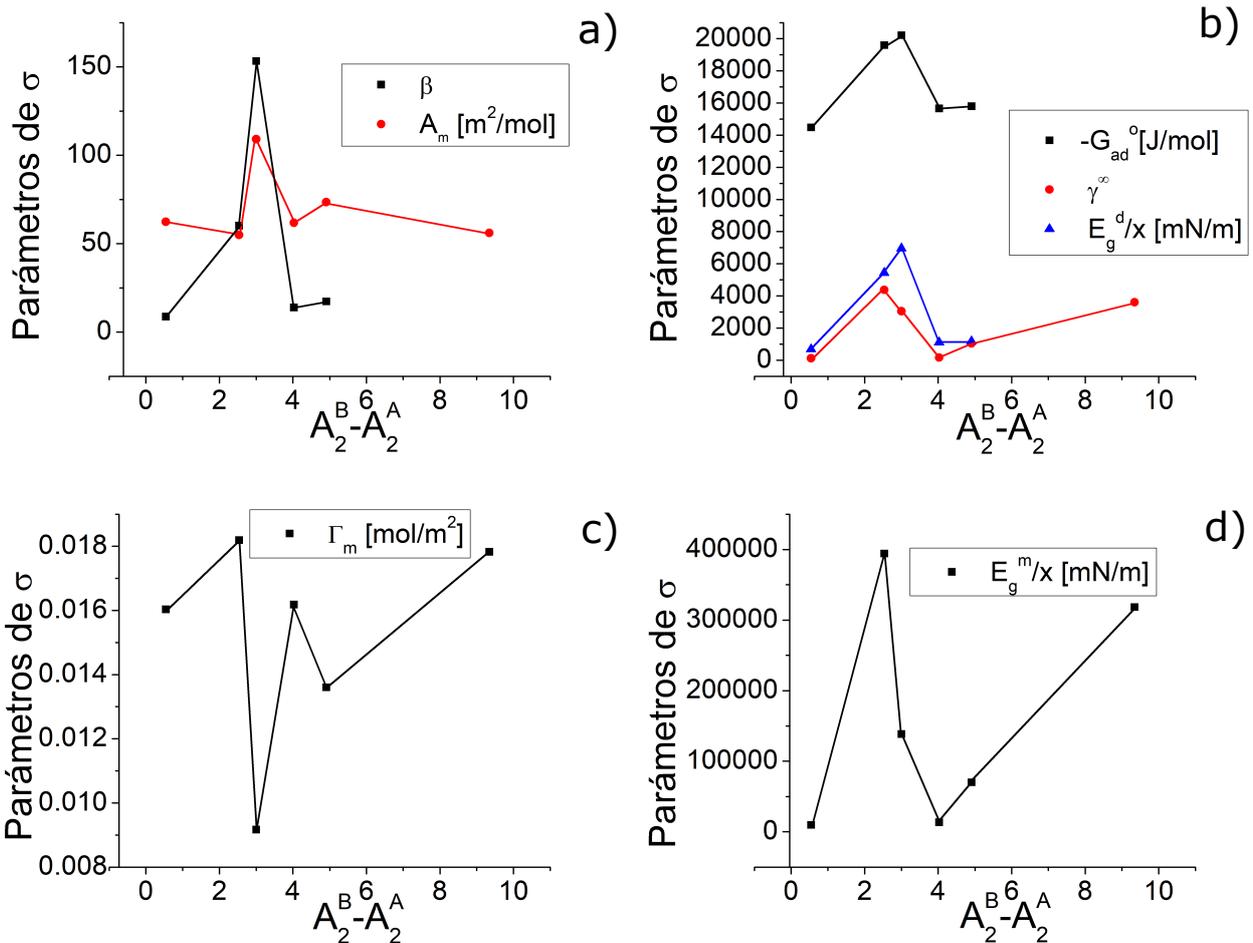


Figura 7.19: Gráficas de comparación entre los valores del parámetro $A_2^B - A_2^A$ obtenidos con la columna de coalescencia y los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a $A_2^B - A_2^A$ siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a $A_2^B - A_2^A$

Analizando las gráficas de la Figura 7.19 no encontramos tendencia alguna que sea lo suficientemente clara para poder mencionarla. Esto puede ser por la inexistencia de una o resultado de las complicaciones que se tienen al trabajar en un sistema diluido al cual se le esta inyectando aire sin una filtración previa, el cual arrastra una cierta cantidad de contaminantes a lo largo de las mediciones.

Comparación con $A_1^A - A_2^A$

El parámetro $A_1^A - A_2^A$ se refiere a la amplitud que tiene la función sigmoideal; lo cual corresponde a la diferencia entre el valor máximo (zona concentrada) y el mínimo (zona diluida) de la inhibición de la coalescencia. En este caso el superíndice “A” en los valores A_1^A y A_2^A señala que las medidas fueron realizadas en la parte “alta” del sistema y los subíndices “1” y “2” señalan a la zona concentrada y la zona diluida respectivamente. El orden de los valores resultantes de los parámetros obtenidos en el análisis de σ y el de los valores de $A_1^A - A_2^A$ son señalados en los Cuadros 7.23 y 7.24 y estos son comparados en la Figura 7.19.

Cuadro 7.23: Orden de mayor a menor de los compuestos según su valor de $A_1^A - A_2^A$.

Orden	$A_1^A - A_2^A$
1	G
2	F
3	AS
4	CIB
5	HB
6	BNa

Cuadro 7.24: Orden de mayor a menor de los parámetros obtenidos mediante el análisis de la σ

Orden	$-\Delta G_{ad}^o$	Γ_m	β	A_m	γ^∞	$\frac{E_g^d}{x}$	$\frac{E_g^m}{x}$
1	HB	AS	HB	HB	AS	HB	AS
2	AS	CIB	AS	G	CIB	AS	CIB
3	G	BNa	G	F	HB	G	HB
4	BNa	F	BNa	BNa	G	BNa	G
5	F	G	F	CIB	BNa	F	BNa
6		HB		AS	F		F

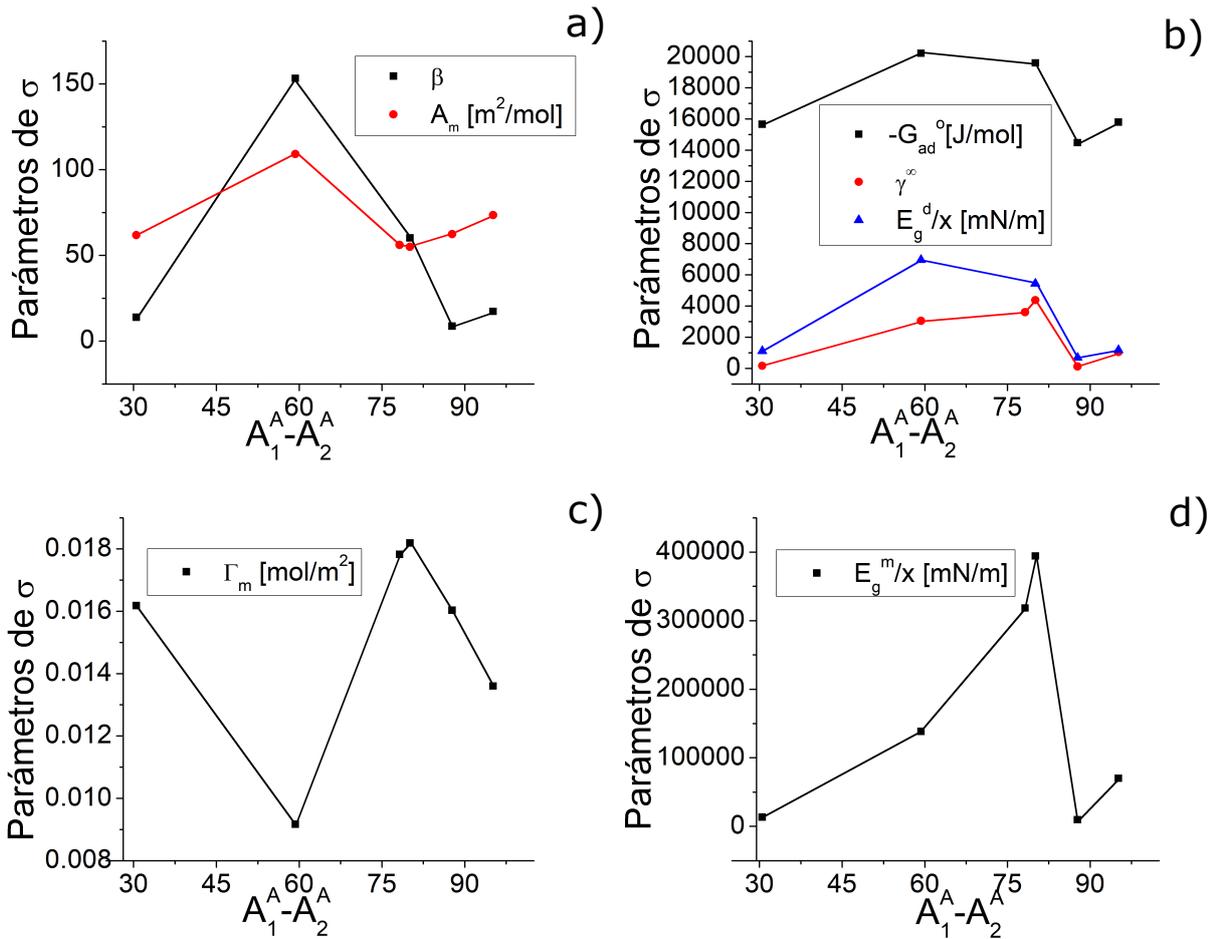


Figura 7.20: Gráficas de comparación entre los valores del parámetro $A_1^A - A_2^A$ obtenidos con la columna de coalescencia y los parámetros obtenidos en el análisis de la σ . En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a $A_1^A - A_2^A$ siendo en a) β y A_m , en b) $-\Delta G_{ad}^o$, γ^∞ y (E_g^d/x) , en c) Γ_m y en d) (E_g^m/x) . Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a $A_1^A - A_2^A$

Analizando las gráficas de la Figura 7.20 se encontró que puede existir posibles tendencias que no se cumplen para todos los puntos. En este caso tenemos que la gráfica en d) parecieran contener alguna tendencias a formar una curva y cuyos puntos que se desvían son los correspondientes al fenol y al guaiacol. Estos son los únicos compuestos polares no iónicos aquí estudiados, por lo que se señala que existe una diferencia entre el mecanismo de inhibición de los compuestos iónicos y los polares en disolución.

7.5. Relación entre los resultados de celda y columna

La principales diferencias entre la coalescencia en en celda (estática) y la coalescencia en columna (dinámica) son las perturbaciones en el sistema al ocurrir el proceso de coalescencia. Mientras que en el sistema de coalescencia estática las perturbaciones mecánicas son inhibidas lo mayor posible, en el sistema de coalescencia dinámica la fase líquida y la fase gaseosa se encuentran en constante movimiento. Esta diferencia determina los distintos perfiles que muestra cada sistema, cf. Figura 7.21.

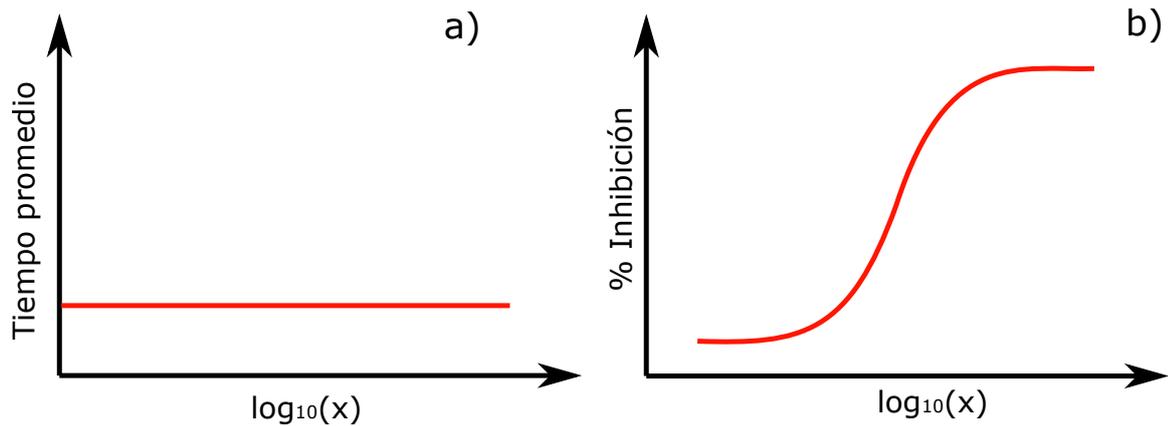


Figura 7.21: Comparación entre los perfiles de coalescencia estática y dinámica mas comunes obtenidos en este proyecto. Donde a) corresponde al perfil de coalescencia estática generalizado y b) corresponde al perfil de coalescencia dinámica generalizado.

Aunque todos los parámetros obtenidos de la coalescencia en columna en su forma de función sigmoide fueron comparados con los de coalescencia estática utilizando los Cuadros 7.10, 7.11, 7.12 y 7.13 no todos los parámetros fueron comparados utilizando gráficas ya que no todos son de nuestro interés. Los parámetros de coalescencia dinámica comparados fueron seleccionados por la distinta información que nos otorga cada uno siendo A_1 la inhibición máxima, $A_1^B - A_1^A$ la diferencia tras la restricción del sistema en disoluciones concentradas, $A_2^B - A_2^A$ la diferencia tras la restricción del sistema en disoluciones diluidas y $A_1^A - A_2^A$ la diferencia entre el valor máximo y mínimo de la inhibición.

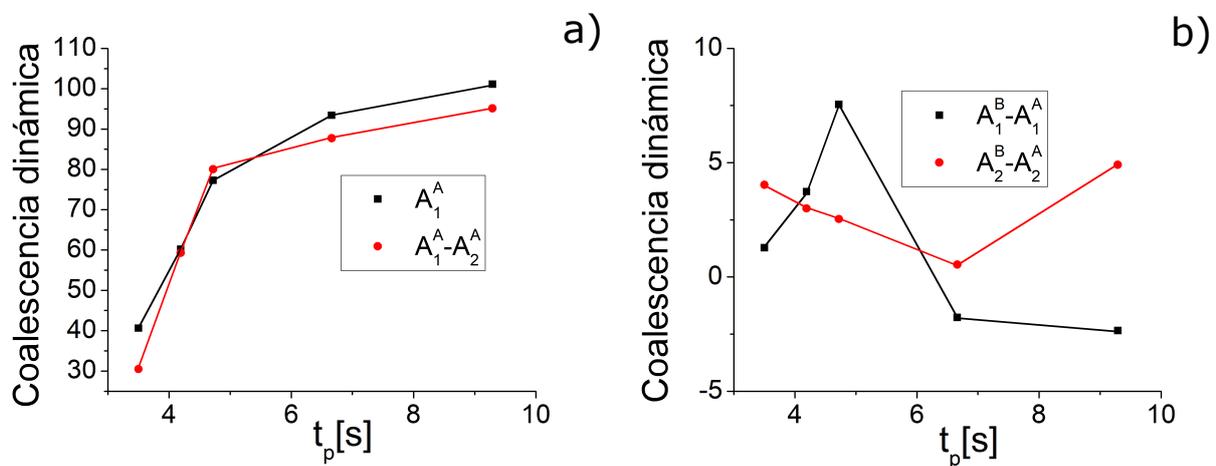


Figura 7.22: Gráficas de comparación entre los valores de los parámetros obtenidos con la columna de coalescencia y el tiempo de coalescencia promedio (t_p) de la celda de coalescencia para los distintos compuestos. En cada subfigura se grafican distintos parámetros con respecto a t_p siendo en a) A_1^A y $A_1^A - A_2^A$ y en b) $A_1^B - A_1^A$ y $A_2^B - A_2^A$. Además, las líneas marcadas entre los puntos de cada gráfica señalan el orden de los valores de los punto con respecto a t_p

En la Figura 7.22 los puntos de las gráficas de a) muestran una relación directa para los parámetros A_1^A y $A_1^A - A_2^A$ reflejando una concordancia entre los distintos experimentos. Realizando un ajuste mediante el programa OriginPro 8.5 con la ecuación ExpDec1 (ec. 7.31) señalamos la relación existente la cual tiene un valor en el ajuste de R^2 mayor a 0,96. Basándonos en estos resultados, decimos que los experimentos se validan entre si.

$$y = R * \exp\left(\frac{-x}{p_1}\right) + y_0 \quad (7.31)$$

Cuadro 7.25: Valores de las variables de los ajuste de la Figura 7.23.

Valor	A_1^A	$A_1^A - A_2^A$
Ajuste de R^2	0.99	0.97
y_0	102.13	93.41
R	-630.09	-2475.70
p_1	1.51	0.96

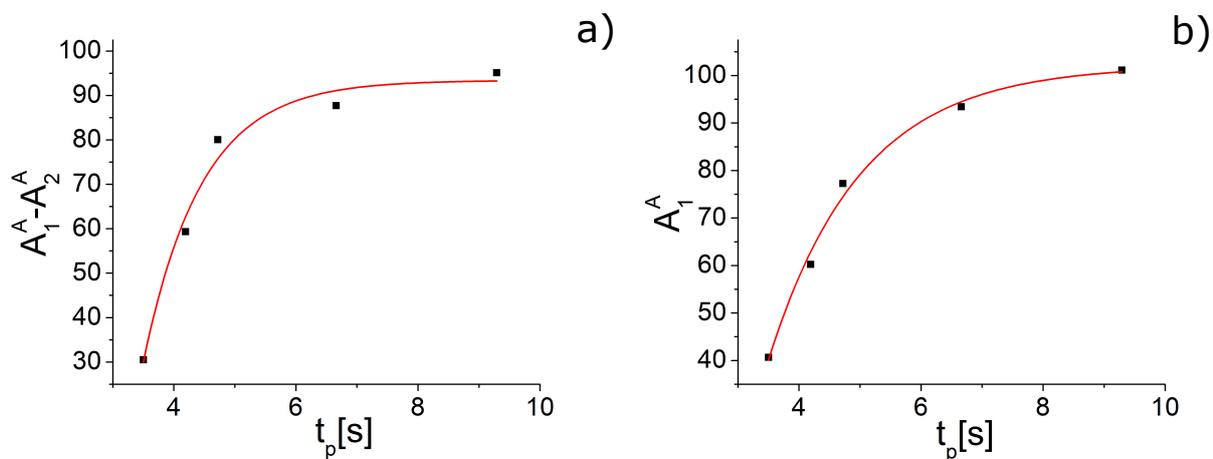


Figura 7.23: Ajustes no lineales para los puntos de A_1^A y $A_1^A - A_2^A$ con respecto a t_p .

Capítulo 8

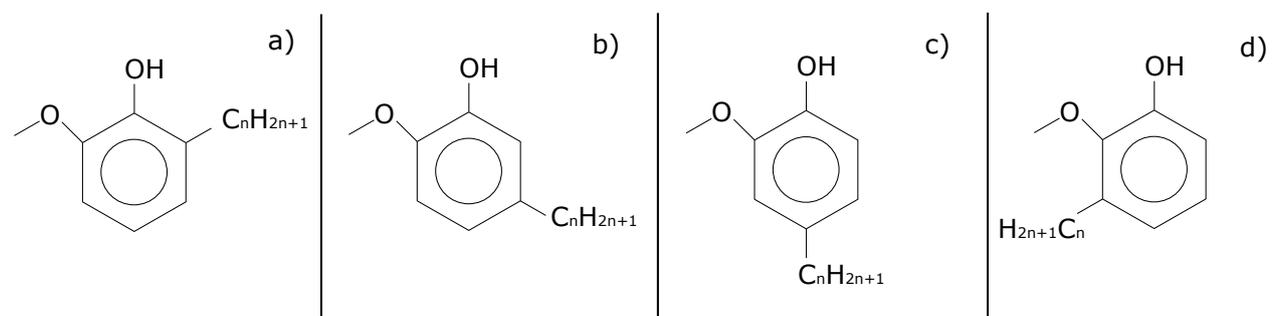
Conclusiones

Se construyeron dos sistemas para medir coalescencia, uno en celda (coalescencia estática) y otro en columna (coalescencia dinámica), con los cuales se midió la coalescencia entre burbujas de aire en disoluciones acuosas. Para ambos sistemas señalados, las moléculas en disolución fueron las mismas, pero los resultados obtenidos muestran perfiles distintos señalando las diferencias que posee cada sistema.

Se compararon los resultados de los experimentos de coalescencia y los parámetros obtenidos del estudio de la tensión superficial ($-\Delta G_{ad}^o$, Γ_m , β , A_m , γ^∞ , (E_g^d/x) y (E_g^m/x)) en búsqueda de relaciones. Se encontró que en la zona de la restricción del sistema en columna, la población de las burbujas cambia aumentando o disminuyendo ($A_1^B - A_1^A$) según los valores de (E_g^m/x) y γ^∞ . Además se observó que el tiempo promedio (t_p) de la coalescencia estática tiene una relación con el valor de la inhibición de la coalescencia dinámica en la zona saturada (A_1^A) y la diferencia de los valores de inhibición entre la zona diluida y la zona saturada ($A_1^A - A_2^A$). Por otro lado, el valor de (E_g^m/x) se encuentra relacionado con el valor de t_p y el valor ($A_1^A - A_2^A$) para compuestos iónicos, demostrando una conexión entre distintos experimentos.

En este proyecto se estudió el poder inhibidor de la coalescencia de una familia de moléculas anfífilas aromáticas homomorfas conformada por el ácido salicílico, el fenol, el ácido benzóico, el benzoato de sodio, el guaiacol y el cloruro de benzalconio. A concentraciones diluidas se observó que el cloruro de benzalconio es la molécula con mayor poder inhibidor dentro de las estudiadas. Esto se esperaba, ya que este es el único tensoactivo utilizado y estos suelen ser utilizados como espumantes. Por otro lado, a concentraciones relativamente altas, se identificó que el guaiacol inhibió de mayor manera a la coalescencia; señalando que el grupo funcional éter metilado promueve la inhibición de la coalescencia en este conjunto de sustancias de mayor manera que la carencia de él o la sustitución de este por un grupo iónico.

El uso de anfífilos pudiera llegar a ser un tratamiento alternativo o un apoyo al tratamiento de la enfermedad por descompresión puesto que estos inhiben la coalescencia de las burbujas y por lo tanto su crecimiento. Existen diversas limitaciones relacionadas con la toxicidad de estos compuestos como lo es que los tensoactivos a cierta concentración dentro del cuerpo rompen las membranas celulares. Tomando esto a consideración se deduce que un anfífilo con una estructura hidrofóbica que no altere las membranas celulares, junto con un grupo éter metílico y un hidroxilo en sustituciones orto pudiera ser candidato adecuado. Algunas propuestas se muestran en la imagen 8.1, de las cuales se esperaría una inhibición parecida a la del guaiacol a concentraciones más bajas.



Donde $n = 1, 2$ o 3

Figura 8.1: Moléculas anfífilas no tensoactivas propuestas para inhibir la coalescencia.

Capítulo 9

Tablas, gráficas, memorias de cálculo diagramas anexados

9.1. Memorias de cálculo de Γ , β , ΔG_{ad}^o , A_s , E_G , y γ^∞ ; Ejemplo con fenol

Determinación de Γ_m

La obtención de Γ_m se realiza mediante la ecuación 9.1, para la cual se utiliza la pendiente señalada en la gráfica .

$$\Gamma_m = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_m} \quad (9.1)$$

En este caso el valor de la pendiente es de $29,27[mN/m]$ y sustituyendo los valores nos queda que:

$$\Gamma_m = 29,27[mN/m] \left(\frac{1}{8,31[J/molK] * 298,15[K]} \right) = 0,016[mol/m^2] \quad (9.2)$$

Determinación de β

Habiendo obtenido Γ_m y analizando el regimen diluido utilizamos la ecuación 9.3 y la pendiente señalada en la gráfica se obtiene el valor de β .

$$\beta = \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Gamma_m RT} \right) \quad (9.3)$$

En este caso el valor de dicha pendiente es de $344,83$ por lo que al sustituir obtenemos:

$$\beta = 344,83[mN/m] \left(\frac{1}{0,01604[mNmol/Jm]8,314[J/molK]298,15[K]} \right) = 8,675 \quad (9.4)$$

Determinación de A_m

El area del absorbato en la superficie A_s corresponde al recíproco de Γ por lo que se sustituye el valor de Γ_m en la ecuación 9.5.

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_m} \quad (9.5)$$

Por lo que el valor de A_m queda como:

$$A_m = \frac{1}{0,016[mNm\text{ol}/Jm]} = 62,362[m^2/mol] \quad (9.6)$$

Determinación de ΔG_{ad}^o

La energía estandar de adsorción de Gibbs (ΔG_{ad}^o) se obtiene mediante la ecuación 9.7.

$$-\Delta G_{ad}^o = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (9.7)$$

La pendiente requerida para este cálculo se obtuvo con anterioridad y se muestra en la gráfica dando un valor de 344.828 mN/m. Esto da como resultado:

$$-\Delta G_{ad}^o = 8,314[J/molK]298,15[K] \ln (344,83[mN/m]) = 14483,86[J/mol] \quad (9.8)$$

Elasticidad de Gibbs

La energía de elasticidad de Gibbs (E_g) se puede medir en las distintas zonas de la gráfica de presión contra composición. En ambos casos se utiliza la ecuación (9.9).

$$\frac{E_g}{x} = 2 \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (9.9)$$

Los valores de las pendientes son 344,83[mN/m] y 4854,76[mN/m] para las zonas diluida y media respectivamente por lo que al sustituir quedán:

$$\frac{E_g^d}{x} = 2 * 344,83[mN/m] = 689,66[mN/m] \quad (9.10)$$

$$\frac{E_g^m}{x} = 2 * 4854,76[mN/m] = 9709,51[mN/m] \quad (9.11)$$

Coefficiente de actividad a disolución infinita γ^∞

El coeficiente de actividad a disolución infinita (γ^∞) se puede calcular mediante la ecuación 9.12

$$\gamma^\infty = \frac{1}{x_m} \quad (9.12)$$

La obtención de x_m para realizar este cálculo se obtiene mediante la ecuación 9.13 utilizando la Γ_m obtenida con anterioridad con un valor de 0.016 [mNmol / Jm].

$$x_m = \Gamma_m RT \left(\frac{d\pi}{dx} \right)^{-1} \quad (9.13)$$

Al obtener el valor de x_m tenemos:

$$x_m = \frac{0,016[mNm\text{ol}/Jm]8,314[J/molK]298,15[K]}{4854,76[mN/m]} = 0,008 \quad (9.14)$$

Por lo que el resultado de γ^∞ es:

$$\gamma^\infty = \frac{1}{0,008} = 122,136 \quad (9.15)$$

9.2. Tensión superficial

9.2.1. Resultados de tensión superficial

Ácido salicílico

x	σ [mN/m]	Desviación estandar de σ [mN/m]
2.44E-04	62.95	0.02
2.33E-04	66.95	0.05
2.18E-04	68.22	0.03
2.02E-04	68.84	0.03
1.88E-04	69.16	0.01
1.76E-04	69.13	0.04
1.63E-04	69.48	0.04
1.52E-04	69.66	0.03
1.38E-04	69.59	0.02
1.31E-04	69.73	0.01
1.22E-04	69.63	0.03
1.13E-04	69.61	0.03
1.05E-04	69.77	0.01
9.82E-05	69.76	0.04
9.15E-05	69.69	0.02
8.47E-05	69.91	0.04

Cuadro 9.1: Datos de la curva de σ contra concentración del ácido salicílico.

Fenol

x	σ [mN/m]	Desviación estandar de σ [mN/m]
1.22E-02	36.96	0.06
1.12E-02	39.44	0.04
1.05E-02	42.99	0.18
9.72E-03	47.27	0.24
9.16E-03	49.64	0.30
8.55E-03	52.66	0.30
8.02E-03	54.61	0.37
7.46E-03	58.30	0.47
6.89E-03	60.63	0.11
6.41E-03	64.05	0.48
6.06E-03	66.07	0.29
5.69E-03	67.07	0.24
5.29E-03	68.58	0.07
4.67E-03	69.56	0.05
4.04E-03	70.11	0.05
3.48E-03	69.83	0.04
2.97E-03	70.46	0.01
2.15E-03	70.46	0.01

Cuadro 9.2: Datos de la curva de σ contra concentración del fenol.

Ácido benzóico

x	σ [mN/m]	Desviación estandar de σ [mN/m]
3.65E-04	63.84	0.03
3.42E-04	66.19	0.03
3.20E-04	67.48	0.01
2.98E-04	68.60	0.02
2.75E-04	69.42	0.01
2.57E-04	69.56	0.01
2.37E-04	70.00	0.02
2.20E-04	70.36	0.01
2.03E-04	70.35	0.02
1.88E-04	70.51	0.01
1.76E-04	70.67	0.02
1.63E-04	70.56	0.01
1.51E-04	70.62	0.04
1.39E-04	70.62	0.02
1.30E-04	70.72	0.02
1.16E-04	70.68	0.04

Cuadro 9.3: Datos de la curva de σ contra concentración del ácido benzóico.

Benzoato de sodio

x	σ [mN/m]	Desviación estandar de σ [mN/m]
6.97E-03	54.82	0.11
6.42E-03	57.27	0.21
5.93E-03	61.39	0.04
5.11E-03	66.99	0.03
4.45E-03	68.46	0.05
3.86E-03	69.45	0.03
3.60E-03	69.95	0.04
3.14E-03	69.73	0.04
1.89E-03	70.75	0.05
1.44E-03	70.84	0.02

Cuadro 9.4: Datos de la curva de σ contra concentración del del benzoato de sodio.

Guaiacol

x	σ [mN/m]	Desviación estandar de σ [mN/m]
1.200E-03	54.54	0.09
1.120E-03	56.99	0.09
1.050E-03	61.32	0.17
9.64E-04	64.45	0.21
8.96E-04	66.44	0.13
8.37E-04	67.17	0.14
7.75E-04	69.16	0.07
7.19E-04	69.56	0.03
6.70E-04	69.94	0.01
6.40E-04	69.87	0.02
5.91E-04	70.13	0.16
5.52E-04	70.31	0.01
4.92E-04	70.36	0.03
4.43E-04	70.60	0.00
3.98E-04	70.50	0.01
3.50E-04	70.34	0.01
2.42E-04	70.38	0.01
1.76E-04	70.55	0.02

Cuadro 9.5: Datos de la curva de σ contra concentración del guaiacol.

Cloruro de benzalconio

x	σ [mN/m]	Desviación estandar de σ [mN/m]
1.100E-03	34.56	0.02
1.030E-03	34.74	0.02
9.50E-04	34.87	0.02
8.73E-04	34.93	0.05
8.08E-04	35.17	0.03
7.42E-04	35.23	0.02
7.00E-04	35.10	0.03
6.49E-04	35.04	0.05
5.53E-04	35.24	0.01
4.73E-04	35.90	0.01
4.40E-04	36.10	0.03
4.05E-04	36.83	0.03
3.73E-04	38.26	0.10
3.47E-04	42.69	0.01
3.20E-04	43.89	0.02
2.96E-04	49.56	0.02
2.73E-04	53.00	0.02
2.28E-04	59.09	0.04
1.99E-04	66.97	0.03
1.75E-04	68.85	0.01
1.47E-04	70.06	0.01
1.24E-04	70.77	0.02

Cuadro 9.6: Datos de la curva de σ contra concentración del cloruro de benzalconio con masa molar de $354g/mol$.

9.2.2. Ajuste lineal de zona diluida de la gráfica π contra x .

Compuesto	$(d\pi/dx)$ [mN/m]	Error estandar [mN/m]	Ajuste R^2
Ácido Salicílico	2.72E+03	1.03E+03	4.29E-01
Fenol	3.45E+02	1.23E+02	6.33E-01
Ácido Benzoico	3.48E+03	7.08E+02	7.44E-01
Benzoato de Sodio	5.56E+02	1.00E+02	8.82E-01
Guaiacol	5.85E+02	3.46E+02	2.11E-01
Cloruro de Benzalconio	s. i.	s. i.	s. i.

Cuadro 9.7: Valores del ajuste lineal π contra x en la zona diluida.

9.2.3. Ajuste lineal de zona media de la gráfica π contra X .

Compuesto	$(d\pi/dx)$ [mN/m]	Error estandar [mN/m]	Ajuste R^2
Ácido Salicílico	1.97E+05	7.81E+04	7.29E-01
Fenol	4.85E+03	9.64E+01	9.95E-01
Ácido Benzoico	6.92E+04	9.00E+03	9.51E-01
Benzoato de Sodio	6.71E+03	4.76E+02	9.85E-01
Guaiacol	3.50E+04	2.59E+03	9.68E-01
Cloruro de Benzalconio	1.59E+05	9.79E+03	9.78E-01

Cuadro 9.8: Valores del ajuste lineal π contra x en la zona media.

9.2.4. Ajuste lineal de zona diluida de la gráfica π contra $\ln(x)$.

Compuesto	$(d\pi/d\ln(x))$ [mN/m]	Error estandar [mN/m]	Ajuste R^2
Ácido Salicílico	3.30E-01	1.30E-01	4.02E-01
Fenol	1.09E+00	4.20E-01	5.82E-01
Ácido Benzoico	5.50E-01	1.30E-01	6.95E-01
Benzoato de Sodio	1.36E+00	2.60E-01	8.69E-01
Guaiacol	1.80E-01	1.20E-01	1.42E-01
Cloruro de Benzalconio	s. i.	s. i.	s. i.

Cuadro 9.9: Valores del ajuste lineal π contra $\ln(x)$ en la zona diluida.

9.3. Ajuste lineales de los resultados con la celda de coalescencia para los compuestos con resultados no constantes.

Modelo	Lineal	
Ecuación	$y = a + b * p$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.97912	
a	133.13	7.96
b	31.17	2.03

Cuadro 9.10: Ajuste lineal de HB a $\log_{10}(x) \leq 4,1$.

Modelo	Lineal	
Ecuación	$y = a + b * p$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.83911	
a	140.23	23.68
b	0.44	3.93

Cuadro 9.11: Ajuste lineal del cloruro de benzalconio con masa molar de 354 g/mol.

9.4. Tablas ajuste de los resultados con columna de coalescencia de caras planas

En estos resultados se utiliza el valor de p , el cual corresponde al $\log_{10}(x)$ donde x es la fracción molar.

Ácido Salicílico

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.97353	
A_1	77.27	4.47
A_2	-2.78	3.63
p_0	-4.50	0.03
dp	0.17	0.03

Cuadro 9.12: Ajuste sigmoidal para el ácido salicílico en la zona alta del sistema.

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.96952	
A_1	84.82	8.29
A_2	-0.25	3.84
p_0	-4.41	0.05
dp	0.21	0.05

Cuadro 9.13: Ajuste sigmoidal para el ácido salicílico en la zona baja del sistema.

Fenol

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.98805	
A_1	93.42	3.45
A_2	5.71	1.69
p_0	-4.66	0.05
dp	0.35	0.04

Cuadro 9.14: Ajuste sigmoidal para el fenol en la zona alta del sistema.

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.99084	
A_1	91.65	3.00
A_2	6.25	1.17
p_0	-4.59	0.05
dp	0.34	0.04

Cuadro 9.15: Ajuste sigmoidal para el fenol en la zona baja del sistema.

Ácido benzóico

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.9807	
A_1	60.22	2.86
A_2	0.90	1.36
p_0	-4.86	0.02
dp	0.12	0.02

Cuadro 9.16: Ajuste sigmoidal para el ácido benzóico en la zona alta del sistema.

Modelo	Lineal	
Ecuación	$y = a + b * p$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.99299	
a	221.71	6.10
b	38.18	1.60

Cuadro 9.17: Ajuste lineal para el ácido benzóico en la zona alta del sistema.

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.99285	
A_1	63.95	1.84
A_2	3.90	0.77
p_0	-4.81	0.02
dp	0.14	0.01

Cuadro 9.18: Ajuste sigmoidal para el ácido benzóico en la zona baja del sistema.

Modelo	Lineal	
Ecuación	$y = a + b * p$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.98974	
a	263.00	8.22
b	48.54	2.21

Cuadro 9.19: Ajuste lineal para el ácido benzóico en la zona baja del sistema.

Benzoato de sodio

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.99061	
A_1	40.64	0.49
A_2	10.13	0.54
p_0	-4.16	0.02
dp	0.14	0.02

Cuadro 9.20: Ajuste sigmoidal para el benzoato de sodio en la zona alta del sistema.

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.98114	
A_1	41.91	1.15
A_2	14.16	0.74
p_0	-4.03	0.03
dp	0.19	0.03

Cuadro 9.21: Ajuste sigmoidal para el benzoato de sodio en la zona baja del sistema.

Guaiacol

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.96845	
A_1	101.15	7.72
A_2	6.04	1.69
p_0	-4.58	0.09
dp	0.42	0.06

Cuadro 9.22: Ajuste sigmoidal para el guaiacol en la zona alta del sistema.

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.98246	
A_1	98.80	4.44
A_2	10.95	1.19
p_0	-4.56	0.07
dp	0.38	0.04

Cuadro 9.23: Ajuste sigmoidal para el guaiacol en la zona baja del sistema.

Cloruro de Benzalconio

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.9972	
A_1	85.62	1.86
A_2	7.43	1.02
p_0	-6.02	0.03
dp	0.38	0.03

Cuadro 9.24: Ajuste sigmoidal para el cloruro de benzalconio con masa molar de $354g/mol$ en la zona alta del sistema.

Modelo	Boltzmann	
Ecuación	$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + \exp \frac{p - p_0}{dp}}$	
	Valor	Error estandar
Ajuste R^2	0.96567	
A_1	77.53	3.52
A_2	16.77	1.71
p_0	-6.19	0.06
dp	0.23	0.05

Cuadro 9.25: Ajuste sigmoidal para el cloruro de benzalconio con masa molar de $354g/mol$ en la zona baja del sistema.

9.4.1. Gráficas de resultados

Ajustes de los datos de coalescencia estática

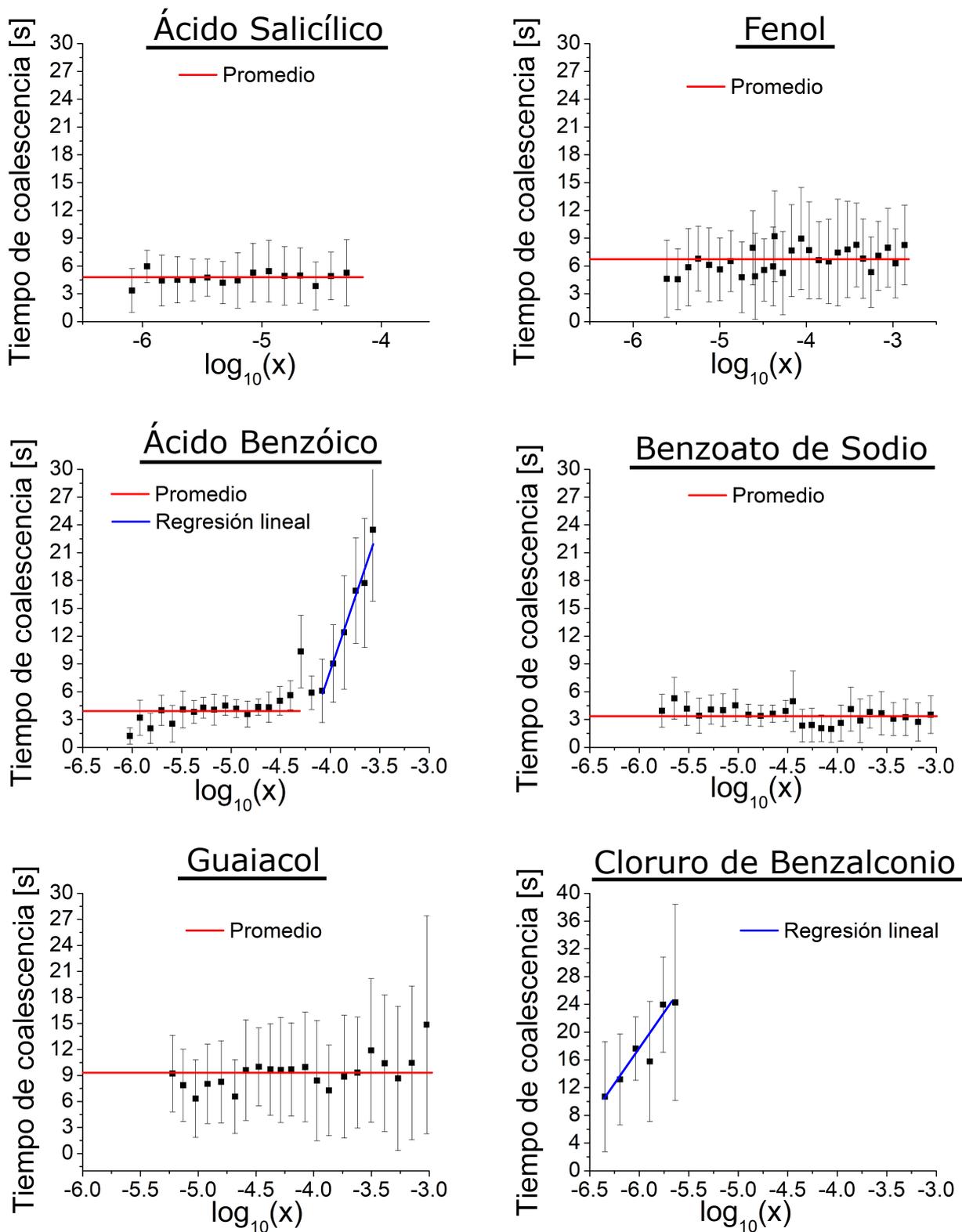


Figura 9.1: Gráficas de coalescencia estática ajustadas.

Ajustes de los datos de coalescencia dinámica

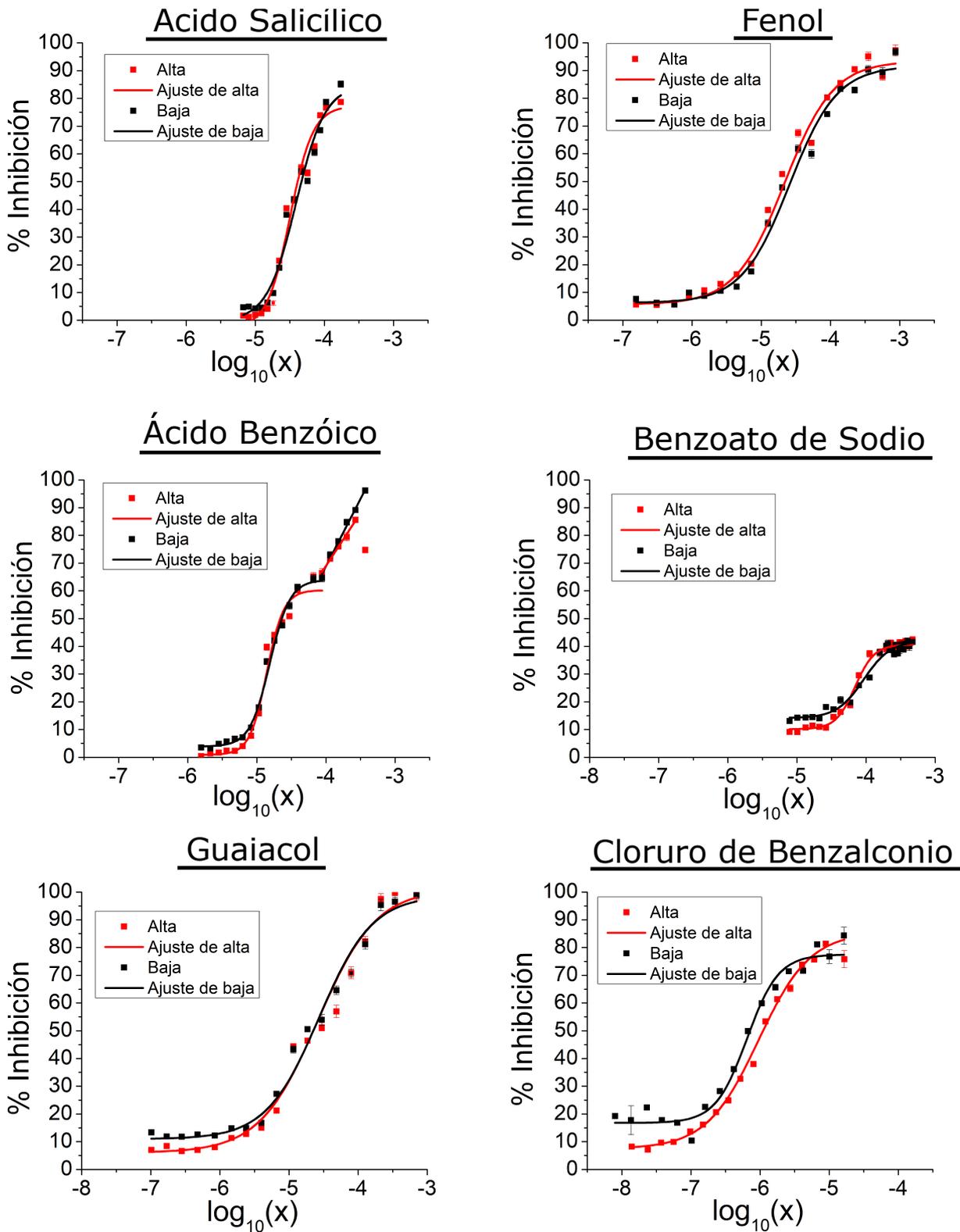


Figura 9.2: Gráficas de coalescencia dinámica ajustadas.

Bibliografía

- [1] Dominique Langevin. Foams and emulsions: Coalescence. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pages 2837–2851. Taylor & Francis, 2015.
- [2] Richard R. Lessard and Stefan A. Zieminski. Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolytic solutions. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 10(2):260–269, May 1971.
- [3] Christine L. Henry, Casuarina N. Dalton, Lehoa Scruton, and Vincent S. J. Craig. Ion-specific coalescence of bubbles in mixed electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. C*, 111(2):1015–1023, January 2007.
- [4] Christine L. Henry and Vincent S. J. Craig. The link between ion specific bubble coalescence and hofmeister effects is the partitioning of ions within the interface. *Langmuir*, 26(9):6478–6483, May 2010.
- [5] Yu Min Yang and Jer Ru Maa. Bubble coalescence in dilute surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 98(1):120–125, March 1984.
- [6] Jean-Louis Salager, José Andérez, and Ana Forgiarini. Influencia de la formulación sobre espumas. Technical report, FIRP, January 1999.
- [7] P. Somasundaran. Encyclopedia of surface and colloid science, third edition. In *Foams and Emulsions Coalescence*, Print Version, page 2842. CRC Press, 3 edition, 2015.
- [8] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*, pages 248–249. Colloid Science. Academic Press, 2 edition, 1992.
- [9] Christine L. Henry and Vincent S. J. Craig. Inhibition of bubble coalescence by osmolytes: Sucrose, other sugars, and urea. *Langmuir*, 25(19):11406–11412, October 2009.
- [10] Jiang Z. Ning X. Yu X. Xu J. Buzzacott P. & Xu W. Zhang, K. Endothelia-targeting protection by escin in decompression sickness rats. *Scientific Reports*, 7:41288, 2017.
- [11] Kate Lambrechts, Sébastien de Maistre, Jacques H. Abraini, Jean-Eric Blatteau, Jean-Jacques Risso, and Nicolas Vallée. Tirofiban, a glycoprotein iib/iii_a antagonist, has a protective effect on decompression sickness in rats: Is the crosstalk between platelet and leukocytes essential? *Frontiers in physiology*, 9(30050468):906–906, July 2018.
- [12] Sotiris P. Evgenidis, Nikolaos A. Kazakis, and Thodoris D. Karapantsios. Bubbly flow characteristics during decompression sickness: Effect of surfactant and electrolyte on bubble size distribution. *4th International Workshop*, 365(1):46–51, August 2010.
- [13] Kate Lambrechts, Jean-Michel Pontier, Aleksandra Mazur, Michaël Theron, Peter Buzzacott, Qiong Wang, Marc Belhomme, and François Guerrero. Mechanism of action of antiplatelet drugs on decompression sickness in rats: a protective effect of anti-gpii_b/iii_a therapy. *Journal of Applied Physiology*, 118(10):1234–1239, September 2015.

- [14] Sayantan Samanta and Pallab Ghosh. Coalescence of air bubbles in aqueous solutions of alcohols and nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science*, 66(20):4824–4837, October 2011.
- [15] Isabelle Daniel, Philippe Oger, and Roland Winter. Origins of life and biochemistry under high-pressure conditions. *Chem. Soc. Rev.*, 35(10):858–875, October 2006.
- [16] Casey W. Dunn. Evolution: Out of the ocean. *Current Biology*, 23(6):R241–R243, March 2013.
- [17] Luis Ávila, Recatero. *Por debajo de la cota cero*. Hispano Europea, 1997.
- [18] Klaus-Heinrich Roehm Jan Koolman. *Color Atlas of Biochemistry*. 2005.
- [19] Baron Tapia Jackson. *El Acuonauta Universitario Manual de buceo UNAM*. UNAM, 2018.
- [20] Carlos Gracia Muñoz Santiago Burbano Ercilla, Enrique Burbano García. *Física General*. Tébar, 32 edition, 2011.
- [21] Gary W. Heinke J. Glynn Henry. *Ingeniería Ambiental*. Prentice Hall, 1999.
- [22] José María Cirtéz Díaz. *Seguridad e higiene del trabajo*. Tébar, 2007.
- [23] Ísmail Tosun. *The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria*. Elsevier, 1 edition, 2013.
- [24] Dr. Antonio Felmer Aichele. *Mi experiencia en buceo*. Universitaria, 2014.
- [25] J. V. Dwyer. Calculation of air decompression tables. *Navy Experimental Diving Unit*, 1955.
- [26] O. de León A. Gómez-Luque A. Montero Luis M. Torres J. L. Aguilar, J. A. de Andrés. *Tratado de anestesia y reanimación*. Arán, 2001.
- [27] J. R. Brown and M. D. Melchor J. Antuñano. Tiny bubbles, big troubles. *FAA Aviation News: A DOT/FAA Flight Standards Safety*, 1996.
- [28] Kenneth G. Ikels. Production of gas bubbles in fluids by tribonucleation. *Journal of Applied Physiology*, 28(4):524–527, September 1970.
- [29] Charles W. Shilling Catherine B. Carlston Rosemary A. Mathias (eds.) Charles W. Shilling, R. W. Hamilton (auth.). *The Physician's Guide to Diving Medicine*. Springer US, 1 edition, 1984.
- [30] Michael Kappl Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley, 2003.
- [31] Professor Peter W. Voorhees (auth.) Professor Dr. Lorenz Ratke. *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*. Engineering Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 2002.
- [32] Vincent S. J. Craig, Barry W. Ninham, and Richard M. Pashley. The effect of electrolytes on bubble coalescence in water. *J. Phys. Chem.*, 97(39):10192–10197, September 1993.
- [33] Z. Jávör, N. Schreithofer, and K. Heiskanen. Multi-scale analysis of the effect of surfactants on bubble properties. *Minerals Engineering*, 99:170–178, December 2016.

- [34] Terence Cosgrove. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, page 345. Wiley-Blackwell, 2 edition, 2010.
- [35] H. Zuidema and George Waters. Ring method for the determination of interfacial tension. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13(5):312–313, May 1941.
- [36] Karol J. Mysels and Malcolm N. Jones. Direct measurement of the variation of double-layer repulsion with distance. *Discussions of the Faraday Society*, 1966.
- [37] F. Bueche. *Ciencias físicas*. Reverté, 2004.
- [38] Carl Roth GmbH + Co KG Schoemperlenstr. 3-5 D-76185 Karlsruhe. Salicylic acid , ph. eur., usp. Technical report, ROTH, 2015.
- [39] Fenol. Technical report, Escuela de Química, 2016.
- [40] Carl Roth GmbH + Co KG Schoemperlenstr. 3-5 D-76185 Karlsruhe. Benzoic acid, p.a., acs. Technical report, ROTH, 2019.
- [41] Carl Roth GmbH + Co. KG Schoemperlenstraße 3-5 76185 Karlsruhe. Benzoic acid sodium salt. Technical report, ROTH, 2014.
- [42] Guayacol. Technical report, Karal, 2019.
- [43] Cloruro de benzalconio. Technical report, Grupo Transmerquim, 2014.
- [44] Arturo Antonio Garcia Figueroa. Diagramas pseudo-ternarios hidrocarburo, agua, alcohol y tensoactivo. Master's thesis, UNAM, 2016.
- [45] Arturo Antonio Garcia Figueroa. Remoción de compuestos con actividad superficial en medio acuoso por rectificación en espuma. Master's thesis, UNAM, 2018.
- [46] Federico D. Sandoval-Ibarra, José L. López-Cervantes, and Jesús Gracia-Fadrique. Ecuación de langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26(4):307–313, October 2015.
- [47] E. Lucassen-Reynders, Alain Cagna, and J. Lucassen. Gibbs elasticity, surface dilatational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 186:63–72, July 2001.
- [48] Oscar Saavedra and Jesus Gracia Fadrique. Surface tension and foam stability prediction of polydimethylsiloxane polyol systems. *Open Journal of Physical Chemistry*, 02:189–194, January 2012.
- [49] Josefina Viades-Trejo and Jesús Gracia-Fadrique. A new surface equation of state: Hydrophobic-hydrophilic contributions to the activity coefficient. *Fluid Phase Equilibria*, 264(1):12–17, March 2008.
- [50] Markus Flury and Thomas Gimmi. 6.2 solute diffusion. pages 1323–1351. January 2002.