

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE SILICONES
ANTIESPUMANTES SUS USOS Y APLICACIONES

M O N O G R A F I A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A

ALEJANDRO GONZALEZ DEL SOLAR

MEXICO, D. F.

1980

M-19128



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE.

PRESIDENTE: Quin Julio Terán Zavala.
VOCAL: I.Q. Antonio Reyes Chumacero.
SECRETARIO: I.Q. Fernando Iturbe Hermann
1 SUPLENTE: I.Q. Rolando A Barron Rufz
2 SUPLENTE: I.Q. Margarita González Terán.

Sitio donde se desarrollo el tema:
Facultad de Química Universidad Nacional
Autonoma de México, Ciudad Universitaria.

A MIS MAESTROS.

A MIS PADRES.

A MI ESPOSA.

SUMARIO GENERAL DE LA MONOGRAFIA.

	PAG.
<u>INTRODUCCION</u>	8
 <u>CAPITULO I</u>	
<u>PROPIEDADES DE LOS SILICONES</u>	11
1.1.- Antiespumantes de Silicón.....	16
1.2.- Repelentes al agua.....	19
1.3.- Pulimentos de silicón.....	23
1.4.- Agentes antiflotantes.....	23
 <u>CAPITULO II</u>	
<u>SINTESIS INDUSTRIAL DEL POLIDIMETILSILOXANO</u> ..	
2.1.- Síntesis a partir del metilclorosilano.....	25
2.2.- Propiedades físicas.....	16
 <u>CAPITULO III</u> ✓	
<u>TEORIA GENERAL DE LOS ANTIESPUMANTES</u>	29
3.1.- Tensión superficial e interfacial.....	29
3.2.- Variación de la tensión superficial con la temperatura.....	30
3.3.- Medida de la tensión superficial o interfacial.....	30
3.3.1.- Método de la elevación capilar.....	30
3.3.2.- Método de la placa de Wilhemy.....	31
3.3.3.- Método del volúmen y peso de la gota.....	33

3.4.- Rompimiento de una espuma..... 35

3.4.1. Coeficientes finales..... 39

3.4.2.- Mecanismo de Ross para el rompimiento
de una espuma..... 39

CAPITULO IV

CONTROL DE ESPUMAS EN SISTEMAS ACUOSOS Y NO ACUOSOS

4.1.- Producción de emulsiones acuosas, conteniendo
aceites de polidimetilsiloxano para ser utili-
zados como inhibidores de espuma en sistemas-
acuosos.....41

4.2.- Siloxanos conteniendo azufre.....43

4.3.- Antiespumantes de polidimetilsiloxano y sílice.....47

4.4.- Organoaminopólisiloxanos.....48

4.5.- Antiespumante de polidimetilsiloxano, resina de
siloxano y sílice aerogel..... 50

4.6.- Líquido orgánico, sílice y agente dispersor.....52

4.7.- Sílice y un polialquilenglicol..... 53

4.8.- Antiespumante de óxidos alquilénicos
conteniendo aminas combinadas con -
silicones..... 55

CAPITULO V

MÉTODOS MECÁNICOS DE CONTROL DE ESPUMAS.

5.1.- Aparato para el control de espumas en

5.2.- Aparato para poder de espumar reacciones en fase líquida.....	60
5.3.- Control de una espuma en un reactor agitado.....	63
5.4.- Rompimiento de una espuma haciéndola pasar por una masa permeable.....	67

CAPITULO VI ✓

INHIBICION DE ESPUMAS EN LUBRICANTES, GASOLINAS Y

LIQUIDOS ORGANICOS..... 70

6.1.- Antiespumante de silicón para aditivos de aceite.....	70
6.2.- Gasolina conteniendo cianoalquilpolisixanos.....	72
6.3.- Aceites lubricantes con organosilicato irradiado.....	74
6.4.- Inhibición de espumas en solventes con tierra de diatomáceas.....	77

CAPITULO VII ✓

PREVENCION DE ESPUMAS EN LA PRODUCCION DE PAPEL Y

LA PULPA.

7.1.- Mezclas de sílice e hidrocarburos con licores negros.....	80
7.2.- Antiespumante a base de un silicoaluminato alcalino terreo.....	81

CAPITULO VIII ✓

REDUCCION DE ESPUMAS EN LATEX Y PINTURAS.....85

8.1.- Tratamiento de sistemas espumantes con
 polímeros de fluorosilicato.....85

BIBLIOGRAFIA.....88

INTRODUCCION

Cuando en el año de 1940, Frederic Stanley Kipping (1893-1949) sintetizó los primeros compuestos de silicón, intentando en ellos reproducir la química del carbono, abrió para la ciencia un nuevo y bastísimo campo de investigación, ya que a través de la cuarzita muy pura, llegó a obtener los silanos, los glicosilicarbanoles o silanodíoles, los silicantrioles y los siloxanos. Compuestos estos últimos de cualidades únicas, entre las cuales podemos mencionar como propiedades más destacadas; su total inercia química, su total incombustibilidad, una gran estabilidad entre amplios intervalos de temperatura y presión, buena repelencia al agua y entre otras cosas, debido a su baja tensión superficial son, genericamente hablando, los mejores antiespumantes conocidos.

Ahora bien, ya que los silicones poseen un campo de aplicación tan extenso y tan nuevo, resulta comprensible que las fuentes de información sean escasas y a veces difíciles de obtener, teniendo el investigador mexicano que recurrir a fuentes de información en el extranjero, habiendo de esperar hasta meses para poder tener el material en sus manos.

No sería posible el reunir o recopilar en un trabajo bibliográfico a nivel de grado de licenciatura, toda la química del silicio, ya que saldría del contexto del mismo, y si así se-

hiciese el trabajo sería muy incompleto, debido a su extensión y complejidad.

Considerando la importancia que tiene en México, la química de los antiespumantes de silicón, en casi todas las industrias de transformación es el propósito de ésta Monografía hacer una revisión bibliográfica del material publicado a la fecha, utilizando para ello las siguientes fuentes básicas de información: las notas y referencias publicadas en el Chemical Abstracts de los años 1945 a 1976; así como numerosos artículos publicados en el Chemical Engineering, Journal of Chemical Education, Journal of Colloid Science, Journal of Physical Chemistry y sobre todo al reporte técnico # 10 de T.G. Rubel, publicada por el Chemical Engineering Progress, el cual sirvió el capítulo de los mecanismos y aparatos, para la aplicación de los antiespumantes. Asimismo se obtuvo numerosa información técnica de varias firmas comerciales.

Esta Monografía consta de 9 capítulos básicos, comenzando con una breve descripción de los polisiloxanos (específicamente del polidimetilsiloxano) su estructura química y posteriormente, se hace una descripción de su obtención industrial y de sus aplicaciones. En el capítulo IV, se hace el desarrollo del marco teórico de los antiespumantes, su efecto en la tensión interfacial, y se explica el modelo de Ross para la ruptura

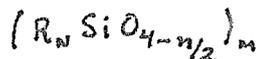
ra de las burbujas. Del capítulo V al IX, se hace mención de -- las diferentes patentes que se han obtenido, para diversos procesos. Esta parte fué desarrollado básicamente de información directa e indirecta del Chemical Abstracts. Se incluye además, un capítulo completo para la descripción de los diversos aparatos y sistemas para el control de espumas, así como un índice y una -- lista de materias, con el fin de poder ayudar al consultor a encontrar más fácilmente la información requerida.

CAPITULO I

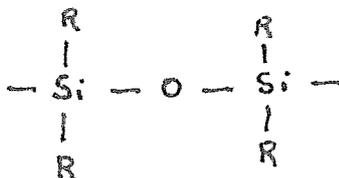
PROPIEDADES DE LOS SILICONES

La palabra Silicón no tiene cabida dentro de la nomenclatura científica, fué introducida por Kipling, bajo la suposición de que estos polímeros tenían una estructura cetónica, de allí el nombre de silicona y ahora silicón.

Estos polímeros poseen la siguiente formula condensada:



En la cual "n" tiene un valor entre 0 y 3 y "m" posee un valor igual o mayor de 2. El grupo "R" es un radical, el cual puede ser: alquil, fluoroalquil, fenil, vinil o bien simplemente hidrogeno. Esta estructura está caracterizada por tener un átomo de síicio unido a un átomo de oxígeno y este a su vez unido a otro átomo de silício, quedando en la periferia los grupos "R", unidos al átomo de silicio, de la siguiente manera:



A éste grupo se le conoce en la literatura científica como polisiloxano. El miembro más destacado de esta serie es el Polidimetilsiloxano ó como algunos autores le llaman: el dimetil

polisiloxano. Su fórmula estructural es la siguiente:



Sus propiedades más destacadas són las de los polisiloxanos, esto es: poseen una casi total inercia química, baja tensión superficial y una total incombustibilidad.

A primera vista estas propiedades no serían de sorprender, ya que los polisiloxanos poseen una estructura muy semejante a la del cuarzo, sin embargo al realizar un estudio más profundo, se puede uno dar cuenta que la cantidad de grupos orgánicos que existen en la molécula es bastante significativa y no nos debería de sorprender que estos grupos se comportaran como si estuviesen ligados a átomos de carbono, formando un "poliéter de silicón"; la alta electronegatividad del oxígeno frente al silicio, causa que este forme un fuerte dipolo y este a su vez, induce un dipolo frente al átomo de carbono, obteniéndose un mayor momento dipolar en los enlaces C-H, por lo cual los enlaces son más difíciles de romper y por esta razón esta molécula resulta más estable frente a su homólogo orgánico. Se ha encontrado ya evidencia de esto porque (4) en la región de infrarrojo, las bandas de

absorción de los grupos metílicos son más débiles, que cuando se hallan unidos a un esqueleto carbónico, o dicho de otra manera, al tener los enlaces metílicos una menor vibración (resultado del alto momento dipolar) las bandas de los enlaces C-H se presentan más débiles de lo usual.

Estos dipolos de siloxano, tienden a compensarse internamente, haciendo que la molécula adopte la forma espiral.

Por otro lado, al hallarse la molécula de siloxano compensada eléctricamente, causa que la energía de enlace o asociación con otras moléculas sea pobre, pudiéndose observar las siguientes propiedades:

- a) Una baja tensión superficial.
- b) Un punto de ebullición bajo, comparado con su homólogo orgánico.
- c) Una fuerza tensil pobre de los elastómeros de silicón.
- d) Relativamente baja adhesión de las resinas de silicón.
- e) Una baja energía de activación para los fluidos viscosos.

Para que la molécula de polisiloxano sea helicoidal, debe de ser muy flexible. Se han hecho estudios (19) de la energía de activación para la rotación de los grupos metílicos y se

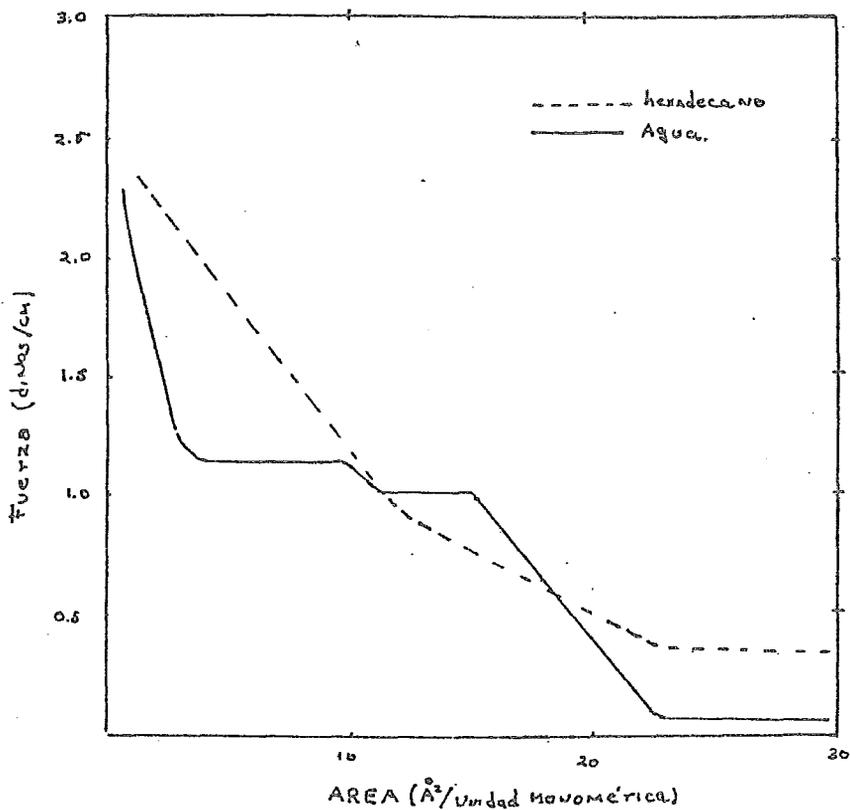
ha encontrado que esta es muy baja; asimismo la difracción de los electrones indica que los grupos metílicos se mueven como una sombrilla, indicando que existe una gran libertad de movimiento (1). Esta libertad de movimiento, se ve complementada por el hecho de que la unión Si-O-Si, forma un ángulo de 110°

El modelo helicoidal de la molécula de siloxano, puede explicar su comportamiento en agua (23) y en sustratos no acuosos (3). La figura 1, muestra el comportamiento del polidimetilsiloxano en agua y hexadecano en un diagrama de fuerza - área.

Cuando el polidimetilsiloxano se halla en agua, la molécula adquiere la posición horizontal. Al empezarse a comprimir la película, se forma una monocapa con un grosor de 5.7 \AA . Posteriormente al continuarse la compresión, las moléculas se enciman unas con otras, haciendo que el grosor aumente hasta 7.9 \AA correspondiente a una área de $16.9 \text{ \AA}^2/\text{u.}$, monomérica. En este estado los oxígenos se orientan hacia la interfase aire - agua, haciendo que la molécula se vuelva más flexible, pudiéndose doblar sin generar tensiones. Al continuarse la compresión de la película y alcanzar ésta los 12 \AA de espesor, la fuerza se mantiene constante debido a que los grupos hidrofílicos se hallan protegidos dentro de la hélice por los grupos metílicos hidrofóbicos. Al continuarse aún más la compresión, se abre la -

Figura 1

Comportamiento del polidimetilsiloxano en agua
y en sustratos no acuosos.



hélice y es entonces cuando los grupos hidrofílicos pueden actuar, aumentando la presión interfacial.

Banks (B) Ellison y Zissmann (17) investigaron el comportamiento de capas monomoleculares de polidimetilsiloxano en hexadecano, encontrando que su comportamiento era muy similar al de la película en agua. Sin embargo, al poseer la molécula de polisiloxano grupos liofílicos, estas tienden a adherirse hacia la superficie del hexadecano, retardándose el colapso de la película. (debe de hacerse notar, que en este momento la molécula de siloxano no tiene la forma helicoidal). Este retardo en la formación de la hélice, es una medida de la tensión interfacial.

La poderosa actividad superficial que presentan los silicones, permite que sean utilizados como antiespumantes, repelente al agua, así como aditivos para pulimentos y agentes anti-flotantes, entre otras cosas.

1.- ANTIESPUMANTES DE SILICON.

La excelente acción antiespumante de los silicones los ha hecho encontrar aplicación en industrias muy diversas. Algunos de sus usos más destacados, se hallan en la industria del papel, deshidratación y enlatado de alimentos, cocimiento de barnices y manufactura de aceites lubricantes.

La gran ventaja que presentan los antiespumantes de silicón, sobre los demás, es su universalidad de aplicación, ya que tienen muy poca tendencia a asociarse con otras moléculas, sean estas polares o no; razón por la cual no son eluidas de la interfase líquido - aire en la burbuja de espuma. Además, su baja tensión superficial y su alto coeficiente de dispersión, permite que se difundan rápidamente en la mayor parte de las superficies.

En la tabla I, se muestra el efecto de la tensión superficial e interfacial a diversas viscosidades. (Debe de notarse, que la viscosidad es función del grado de polimerización de la molécula).

El polidimetilziloxano, posee un alto coeficiente de entrada, pero un bajo coeficiente de dispersión, (el coeficiente de entrada es la capacidad que tiene el antiespumante para entrar y colocarse en la interfase aire líquido, y el coeficiente de dispersión es la capacidad que tiene para difundirse a través de la superficie. Ver capítulo IV), debido a que este presenta una barrera energética para su dispersión (debido a la poca tendencia a asociarse con otras moléculas). Sin embargo, ya dispersos, los polisiloxanos muestran una excelente acción anti espumante.

Generalmente se agrega un relleno muy fino ej.: sílice,

al antiespumante con el fin de aumentar la superficie de contacto, o bien se puede agregar un solvente dispersante.

La tabla 2, muestra cómo la tensión interfacial, entre una dispersión de un compuesto de silicón y el agua, dependen de la elección del solvente dispersante. Nótese que existe poco cambio en la tensión superficial pero sí la hay en la tensión interfacial.

Ross (37) ha propuesto un mecanismo, para la acción de un antiespumante, en una solución que forme espuma; el cual consta de los siguientes pasos:

- 1.- El antiespumante se difunde entre las dos burbujas desplazando al líquido original.
- 2.- La tensión superficial del líquido es abatida por el antiespumante y los radios de las burbujas aumentan desarrollandose puntos débiles en sus paredes.
- 3.- Al aumentar los radios de las burbujas, se adelgaza aún más la película de la interfase, la cual termina por romperse a través de sus puntos débiles.

Es interesante el hacer notar que las soluciones solubles de silicón forman frecuentemente espumas estables, sin embargo, cuando las soluciones se sobresaturan, van a actuar como antiespumantes (42). Este fenomeno se aplica en la estabili

zación de espumas de poliuretano, haciendo que el silicón actúe de dos maneras; decrementando ó disminuyendo el tamaño inicial de las burbujas y retardando el rompimiento de las espumas mayores (19).

2.- Repelentes al agua.

Los polidimetilsiloxanos, son también poderosos repelentes al agua bajo una gran variedad de sustratos, y aunque algunos hidrocarburos llegan a presentar también el mismo ángulo de contacto, el poder de retención es menor. Existen varias teorías para tratar de explicar esta propiedad, siendo las más destacadas:

- 1.- El puente de hidrógeno que se establece entre los hidróxilos de la superficie del sustrato, y los oxígenos del siloxano; ya que al formarse éste, el sustrato queda cubierto ó protegido por una capa hidrofóbica. Este efecto también se puede lograr por:
 - 2.- Reacción química entre el enlace silicio - hidrógeno y el grupo hidróxilo, del sustrato.
 - 3.- Condensación de hidróxilos de superficie, con los hidrógenos alquilénicos del siloxano.

Sin embargo, la característica general, es que el siloxa

no parece orientarse hacia el sustrato, de tal manera que los grupos hidrofóbicos quedan expuestos hacia la superficie.

Hunter et al. (27) estudiaron los clorosilanos y los sixnos como repelentes al agua, encontrando que a medida que el peso molecular de los grupos alquilo aumentaba, el ángulo de contacto era mayor y el coeficiente de fricción menor, obteniéndose en muchos casos ángulos de contacto de 90° a 110° .

Debe de hacerse notar, que para que la acción del repelente sea efectiva, debe de estar precedida por una cura térmica, con el fin de fijar (sea cual fuere el mecanismo) mejor la molécula de siloxano en el sustrato.

La mayor aplicación de los repelentes al agua, es en la industria textil, y es posible ahora encontrar en el mercado muchos productos disponibles a base de silicón para aplicarse a sustratos, como la lana, la celulosa, el rayón o el terilene. Estos productos son soluciones o emulsiones acuosas, que normalmente emplea algún tipo de curado a alta temperatura, con el fin de que puedan desarrollar su máxima repelencia.

Los silicones presentan además la ventaja de permitir el libre paso del agua y el vapor a través del tejido, debido a que por su baja tensión intermolecular no forman puentes entre las fibras.

Cuando se emplea el polidimetilsiloxano como un repelen-

TABLA I

Efecto de la viscosidad y la tensión superficial del polidimetilsiloxano en el agua (25°C).

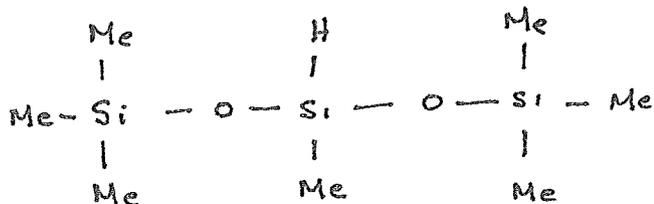
Viscosidad	Tensión superficial	Tensión interfacial
cst	din/cm	din/cm
0.65	15.9	38.5
5.0	19.6	30.6
10.0	20.2	29.4
50.0	20.7	26.6
100.0	20.9	26.6
1000.0	21.1	26.6
100,000.0	21.3	-

TABLA II

Efecto del solvente en la tensión interfacial de un despumante de sílice - polidimetilsiloxano en el agua.

Solvente	Tensión superficial	Tensión interfacial
Ninguno	23,8 din/cm	39.8 din/cm
Tetracloruro de carbono	24,8 din/cm	39,8 din/cm
Agurras	23.2 din/cm	42.5 din/cm
Benceno	22.0 din/cm	24.5 din/cm

te al agua, las condiciones de curado son muy críticas (2 a 3 horas a 250°C). Este hecho, llevó al empleo del polimetilsiloxano, en vez del polidimetilsiloxano. Su estructura molecular es la siguiente:



Utilizando el polimetilsiloxano, en vez del polidimetilsiloxano, las condiciones de curado son mucho más benévolas, (5 minutos a 150°C) siendo posible el reducir aún más estas condiciones empleando catalizadores organometálicos y óxidos de circonio, los cuales permiten una mayor polimerización del siloxano.

Fortess (21) trató acetato de celulosa con un polidimetilsiloxano, extrayendo posteriormente la fibra con acetona y microfotografiando el residuo. Estas microfotografías revelaron la existencia de fundas de polidimetilsiloxano, por lo cual se piensa que el mecanismo de acción para la formación de la película es el siguiente: las moléculas de polidimetilsiloxano rodean a la fibra formando una funda, de tal manera que los átomos de oxígeno se orientan hacia el sustrato y los grupos-

hidrofóbicos hacia el exterior; actuando como repelante al agua y protegiendo de esta manera la fibra.

3.- Pulimentos de Silicón.

Los silicones, tienen así mismo una gran aceptación como pulimentos, acaparando en la actualidad cerca del 80 % del mercado mundial. Se les puede emplear en: pisos, muebles, vidrios, metales y automóviles.

Estos pulimentos emplean generalmente una base de polidimetilsiloxano, En este caso las propiedades más importantes son la resistencia a la luz solar, su baja tensión superficial y su solubilidad en ciertos solventes. La baja tensión superficial del polidimetilsiloxano, facilita la difusión de la cera y su insolubilidad asegura que esta no se reblandezca.

Los silicones se pueden emplear en las ceras, como el ingrediente principal, o bien como un complemento de estas. En el primer caso se obtiene un brillo durable y resistente y en el segundo caso un mejor brillo así como una mayor facilidad de aplicación.

4.- Agentes antiflotantes.

Los silicones son también muy empleados como agentes antiflotantes en la industria de las pinturas; se ha demostra-

do que pequeñas cantidades de fluidos de silicón aplicados a -
la superficie de las pinturas, pueden suprimir su apariencia -
irregular.

CAPITULO II

SINTESIS INDUSTRIAL DEL POLIDIMETILSILOXANO

2.1.- Síntesis a partir del metilclorosilano

Para la producción industrial del polidimetilsiloxano, es necesario partir de los metilclorosilanos, los cuales se sintetizan a su vez, por la reacción del cloruro de metileno con silíce utilizando cobre como catalizador. Esta reacción se debe de llevar a cabo a una temperatura de 300°C exactamente (38) debiendose tener mucho cuidado en este último punto, porque se forman subproductos. Es recomendable con el fin de poder controlar la temperatura, el uso de reactores de lecho fluidizado o reactores agitados, para el mejor control de la reacción. (40,39,47).

Esta reacción produce básicamente clorosilanos y cloro disilanos, así como numerosos hidrocarburos y compuestos complejos de silicón. Sin embargo, es posible bajo condiciones muy controladas, el llegar a obtener una conversión de alrededor del 85 %.

Ahora bien, para poder separar toda esta gama de siloxanos e hidrocarburos, es necesario el empleo de columnas de destilación en serie con el fin de poder separar cada uno

de los compuestos (41, 20).

Una vez que se ha obtenido el diclorodimetilsilano muy puro, se puede proceder a la polimerización.

En el proceso continuo, (24) (ver figura 2) se hace pasar el diclorodimetilsilano (con una pureza no menor del 99 %) a través de una bomba y se mezcla en un aro de vidrio con una solución al 22 % de ácido clorhídrico; posteriormente se extrae del tubo una mezcla del polímero y el ácido, la cual se lleva a un tanque separador quedando el ácido en la parte inferior y el polidimetilsiloxano en la parte superior. A través de la válvula inferior del tanque, se extrae entonces el ácido y se lleva a una pequeña torre de destilación en donde se reduce su concentración para ser reutilizado (el exceso de ácido clorhídrico, se utiliza para la síntesis del cloruro de metileno mezclándolo con metanol).

Por otro lado el polidimetiloxano, se lleva a un tanque lavador y neutralizador, para ser posteriormente almacenado y utilizado.

2.2.- Propiedades físicas del polidimetilsiloxano.

1.- Cuando la viscosidad es menor a 1000 cps., el comportamiento de los fluidos de polidimetiloxano es Newtoniano (10) (La viscosidad es constante dentro de un amplio intervalo-

de esfuerzos al cortante).

2.- La fuerza requerida para la compresión de una menoscapa, es función del pH. Teniendo una tensión interfacial con el agua de 42 din/cm. (34,22)

3.- El Polidimetilsiloxano es un buen lubricante hidrodinámico, pero un pobre deslizante para la fricción (8).

4.- Los fluidos de polidimetilsiloxano, son transparentes a la luz solar o visible así como a la radiación ultravioleta, y tienen muchas bandas selectivas en la región del infrarrojo debido a la estructura helicoidal de la molécula.

5.- La velocidad del sonido a 30°C es de 873.2 m/seg. - (48)

6.- Las solubilidades del aire, nitrógeno y dióxido de carbono son respectivamente 0.17, 0.17 y 1.00 cm³/cm³ a 1 atm y 25°C (31).

7.- El fluido es miscible en benceno, éter dimetílico, metiletilcetona, tetracloruro de carbono o queroseno. Es algo soluble en acetona, etanol, propanol y butanol y es totalmente insoluble en agua, metanol y etilén glicol. (46, 14).

CAPITULO III

TEORIA GENERAL DE LOS ANTIESPUMANTES

3.1. - Tensión superficial e interfacial.

Cuando una molécula se halla inmersa en el seno de un líquido, experimenta fuerzas de atracción con otras moléculas, debido a la atracción de Van der Waals. Ahora bien, los fenómenos de tensión superficial e interfacial pueden ser explicados en función de ésta propiedad, ya que las moléculas que se hallan en la superficie del líquido, tienen una fuerza resultante hacia el interior de éste, mientras que aquellas que ya se hallan dentro de él la resultante es omnidireccional. De esta manera, las moléculas sobre la superficie ejercen una tensión hacia el centro del líquido, creando el fenómeno de la tensión superficial (16).

La tensión superficial de un líquido, se define como la fuerza en dinas, que actúa perpendicularmente a cualquier línea de un centímetro de longitud. Sus unidades son dina/cm.

Estas mismas consideraciones, se pueden aplicar a la interfase entre dos líquidos, Aquí hay de nuevo un desequilibrio de fuerzas intermoleculares, pero de menor magnitud. Los valores de tensiones interfaciales se hallan generalmente en--

tre las de los líquidos puros.

3.2.- Variación de la tensión superficial con la temperatura.

Al aumentar la temperatura de un líquido, la tensión superficial disminuye debido a que la distancia intermolecular aumenta. Esta disminución es prácticamente lineal y tiende a cero al acercarse a la temperatura crítica. (la temperatura crítica es aquella en la cual todo el líquido, pasa a la fase gaseosa, sin importar a la presión a la que se halle sometido).

Se han propuesto varias ecuaciones empíricas, que relacionan la tensión superficial y la temperatura, de las cuales la de Ramsay y Shields, parece la más satisfactoria.

$$\gamma \left(\frac{Mx}{e} \right)^{2/3} = K (T_c - T - \theta) \quad (1)$$

Donde "M" es la masa molecular, "e" es la densidad, "x" es el grado de asociación y Tc es la temperatura crítica.

3.3.- Medida de la tensión superficial e interfacial.

3.3.1.- Método de la elevación capilar.

Para la deducción de la fórmula de la tensión superficial, por el método de la elevación capilar, se debe de considerar un tubo capilar fino de radio "r", inmerso en un reci-

piente conteniendo el líquido al cual se le desea medir su tensión superficial. La situación se ilustra en la figura 3.

Al humedecerse el capilar, la altura del nivel del líquido en el capilar aumenta, debido a la tensión superficial.- Esta fuerza de ascensión vertical esta dada por.

$$f_1 = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (2)$$

En el equilibrio, esta fuerza se balancea con la presión hidrostática, la cual es:

$$f_2 = \pi r^2 h \rho g \quad (3)$$

de tal manera que;

$$2\pi r \gamma \cos \theta = r^2 h \pi \rho g \quad (4)$$

y entonces la tensión superficial será:

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \theta} \quad (5)$$

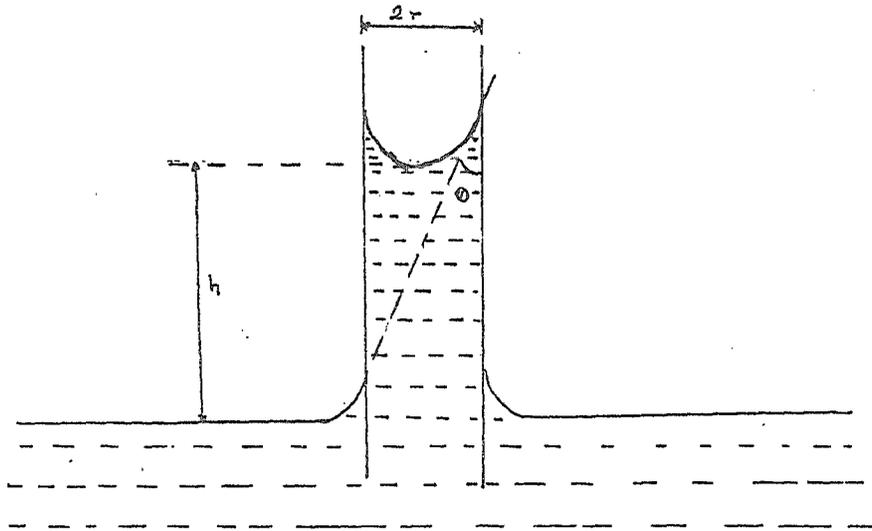
En donde "r" es el radio del capilar, "h" la altura sobre el nivel del líquido, " ρ " la densidad y "g" es la aceleración de la gravedad.

3.3.2.- Método de la placa de Wilhemy.

Consiste en colgar una placa de mica e vidrio, perfec-

Figura 3

Elevacion Capilar



tamente limpia y pesada, del brazo de una balanza, y sumergirla en el líquido a la cual se le va a determinar la tensión superficial.

Posteriormente se va bajando lentamente el recipiente del líquido, anotandose el tirón sobre la balanza en el punto de despegue.

Para la lámina rectangular de longitud x y anchura y , se tiene la ecuación:

$$\gamma = W_{des} - W = 2(x + y) \quad (6)$$

El método de la palanca de Wilhemy, se puede también aplicar como un método estático para la medida de los cambios en la tensión superficial; midiendose en éste caso, la variación de la fuerza necesaria para tener la palanca a un nivel de inmersión determinado.

3.3.3.- Método de volumen y peso de una gota.

Si consideramos una gota de líquido que sale de la punta de un tubo estrecho, con un diámetro igual a $2r$, la tensión de adhesión entre el líquido y el vidrio está dada por:

$$T = 2\gamma\pi r \quad (7)$$

Por otro lado, el peso de la gota es de:

$$T = Mg \quad (8)$$

Igualando el peso de la gota, con la tensión de adhesión, tiene que:

$$2 \gamma \pi r = Mg \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{Mg}{2\pi r} \quad (10)$$

En la práctica, este valor se debe de corregir por un factor ϕ , debido a los siguientes factores.

- a).- La gota formada, no se desprende completamente del tubo.
- b).- Las fuerzas de tensión superficial no actúan verticalmente.

Depende del cociente $(r/V)^{0.3}$. Harkings y Brown (26) han hecho determinaciones empíricas de estos valores, encontrando que los valores más adecuados, son los comprendidos entre 0.6 y 1.2. La tabla 8 ilustra una serie de valores de $(r/V)^{0.3}$.

Los aparatos de volúmen de gota más adecuados, para determinar las tensiones superficiales e interfaciales, utilizan puntas cuidadosamente pulidas, así como jeringuillas micro métricas. La punta del tubo debe de estar completamente mojada y el montaje completamente libre de vibraciones; debiéndose

formar el último 10 % de la gota muy lentamente (alrededor de un minuto).

3.4.- Rompimiento de una espuma.

Analizando los vectores de fuerza, que existen alrededor de las tensiones superficiales involucradas en el rompimiento de una espuma; se puede demostrar que bajo condiciones adecuadas, las gotas de antiespumante, se colocan en la película líquida que existe entre las burbujas. Este requisito se cumple siempre que:

$$\gamma_F + \gamma_{D'F'} > \gamma_D \quad (11)$$

Donde γ_F , $\gamma_{D'F'}$ y γ_D son respectivamente las tensiones superficiales del líquido espumante, del líquido antiespumante y de los líquidos saturados.

Robinson y Woods (36) han definido un coeficiente de entrada "E" por la expresión siguiente:

$$E = \gamma_F + \gamma_{DF} - \gamma_D$$

Cuando los valores de "E" son positivos, el antiespumante se coloca en la interfase de la burbuja en donde puede difundirse para colocar la espuma.

En cambio, cuando el coeficiente de entrada tiene un-

valor negativo, el líquido antiespumante es expulsado fuera de la película si por casualidad ha llegado allí durante la adición.

Según Ross (39) es adecuado seguir el tratamiento de Robinson y Woods, y definir asimismo tres coeficientes diferentes de entrada los cuales serían: $E_{D'F}$, E_D , E_F y E_{DF} siendo los coeficientes inicial, semi-inicial y final respectivamente.

$$E_{DF} = \gamma_F + \gamma_{D'F'} - \gamma_D$$

$$E_{D'F} = \gamma_F + \gamma_{D'F'} - \gamma_{D'} \quad (13)$$

$$E_{D'F'} = \gamma_{F'} + \gamma_{DF} - \gamma_D$$

Según Ross el coeficiente inicial existe cuando el agente antiespumante acaba de ser añadido a la solución. El coeficiente semi-inicial de entrada (sic) se presentaría, cuando las gotas de agentes antiespumantes insoluble se han saturado por el líquido espumante, y el coeficiente final, se alcanzaría al saturarse ambos.

Otra condición muy importante para que el antiespumante pueda actuar, es que primero se pueda difundir. Esto se cumple solo si.

$$\gamma_F > \gamma_{D'F'} + \gamma_D \quad (14)$$

Asimismo Harkings (29) ha definido los coeficientes -
iniciales, semi-iniciales y finales de difusión como:

$$\begin{aligned} S_{DF} &= \gamma_F - \gamma_{D'F'} - \gamma_D \\ S_{D'F} &= \gamma_F - \gamma_{D'F'} - \gamma_{D'} \\ S_{D'F'} &= \gamma_{F'} - \gamma_{D'F'} - \gamma_{D'} \end{aligned} \quad (16)$$

Cuando S_{DF} posee un valor positivo, el antiespumante-
se puede difundir, no así cuando es negativo.

La relación entre los coeficientes de entrada y difu-
sión, se obtienen combinando ambos grupos de ecuaciones.

$$\begin{aligned} E_{DF} &= 2 \gamma_{D'F'} + S_{FD} \\ E_{D'F} &= 2 \gamma_{D'F'} + S_{FD'} \\ E_{D'F'} &= 2 \gamma_{D'F'} + S_{F'D'} \end{aligned} \quad (17)$$

Suele suceder que el coeficiente de entrada es positi-
vo y el coeficiente de difusión negativo, sobre todo cuando -
ambos líquidos poseen una alta tensión interfacial. En cambio
cuando, ambas tensiones son bajas, el coeficiente $2 D'F'$ es pe-
queño y entonces:

$$E_{DF} = S_{FD}$$

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

- 1.- El coeficiente de entrada debe de ser positivo para que el antiespumante sea absorbido por la película líquida de la burbuja.
- 2.- El coeficiente de difusión, deberá de ser también positivo para que el antiespumante se difunda como una película entre dos burbujas.

Las siguientes combinaciones de coeficientes son posibles:

- 1.- E es negativo; por la ecuación 16 si el coeficiente de entrada es negativo, el coeficiente de difusión también lo es. En tal caso, el antiespumante no puede entrar a la película y consecuentemente no tendrá oportunidad de actuar como tal.
- 2.- E es positivo, s negativo. Este es el caso en el cual las tensiones interfaciales son altas, pero el coeficiente de difusión es negativo y el material entra a la interfase pero no se difunde como una doble capa, manteniéndose como una lente o gota en equilibrio. En este caso la acción anti-espumante es poco efectiva.

3.- E y S son positivos. Esta es la situación óptima - ya que el de-espumante entra a la película y se difunde como una doble capa, produciendo la ruptura - de la burbuja según el mecanismo de Ross (ver más - adelante).

3.4.1.- Coeficientes Finales.

Según Harkings, (29) los coeficientes finales de difu-- sión son siempre negativos, debido a que con el tiempo, el - antiespumante se va a saturar con moléculas de líquido espuman-- te, haciendo que se pierda mucho de su efectividad. Experimen-- talmente ha sido posible el verificar este hecho; un caso espe-- cífico se trata más adelante en el capítulo de látex y pinturas (ver tratamiento de látex de estireno - butadieno con polidime-- tilsiloxano, sílice e hidróxido de potásio).

3.4.2.- Mecanismo de Ross para el rompimiento de una espuma (39)

Cuando un agente antiespumante se difunde a través de - la película entre dos burbujas, se desplaza al líquido origi-- nal que hay entre ellas. Al mismo tiempo, la presencia de una - película doble, abate la tensión superficial de la película - original, produciendo un aumento en el radio de curvatura de - las burbujas, lo que a su vez desplaza aún más líquido y adel-

gaza la película, la cual termina por romperse a través de sus puntos débiles.

CAPITULO IV

CONTROL DE ESPUMAS EN SISTEMAS ACUOSOS Y NO ACUOSOS

4.I.- Producción de emulsiones acuosas, conteniendo aceites de polidimetilsiloxano para ser utilizados como inhibidores de espuma en sistemas acuosos (34)

Este proceso, hace posible la producción de emulsiones conteniendo aceites de polidimetilsiloxano, los cuales forman emulsiones estables y al mismo tiempo, tienen una excelente actividad inhibidora de espumas.

Esta mezcla consiste de un 96 % de polidimetilsiloxano, un 3 % de ácido salicílico y un 1 % de éter oléico poliglicólico. La cual se deberá diluir con 5 volúmenes de agua.

Posteriormente a la dilución, la mezcla se hace pasar a través de un molino coloidal de alta velocidad, con el fin de obtener una fina suspensión.

Si se desea mejorar su acción antiespumante, esta mezcla podrá tratarse, con un 0.5 % a un 5 % de un poliéter cuya fórmula genérica es:



En donde R es un átomo de hidrógeno o bien un radical alquilo con menos de 7 átomos de carbono, el grupo $-(R'-O)_n-$ es una cadena de poliéteres cuyo peso molecular fluctúa entre 100-

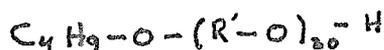
y 200 y tiene iguales proporciones de grupos etilénicos y propilénicos, R' representa un átomo de hidrógeno.

Este éter se deberá de añadir, una vez que la emulsión ya ha sido lograda.

Ejemplo I.- Se pasan 3 gramos de ácido salicílico finalmente divididos y se suspenden en 77 gramos de polidimetilsiloxano. Esta suspensión se agrega a una solución compuesta de 0.4 gr. de éter oléico poliglicólico y 80 gr de agua.

Posteriormente, se hace pasar la mezcla a través de una máquina homogenizadora y se recircula el producto varias veces, hasta obtener una buena homogenización.

Después de haberse logrado esta buena homogenización, se añade un 3 % de un polieter de fórmula:



En el cual la cadena $-O-(R'-O)_{20}$ estaba formada por iguales proporciones de grupos etílicos y propílicos.

Para medir la capacidad inhibidora de esta mezcla, se adaptó a un frasco de 3 cuellos, un condensador con reflujo, un termometro y un tubo de vidrio, cubierto en su parte inferior con fibra de vidrio.

Se vaciaron en el matraz 250 cc de agua con un 1 % de un sulfonato de alquilo, el cual actuaba como tensoactivo y un 0.5 % del antiespumante bajo prueba. Se fijó la temperatura -

de la muestra en 25°C.

A través del tubo de vidrio se aplicó un vacío equivalente a 100 mmHg.

El parámetro que aquí se midió, fué el tiempo que se requirió para que se produzca una área libre de espuma de 1 cm². - Este tiempo, se tomó a partir de el momento en que se estableció la presión de vacío de 100 mmHg.

Esta misma experiencia se repitió a 50 y 70°C.

Los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes:

5 segundos a 25°C.

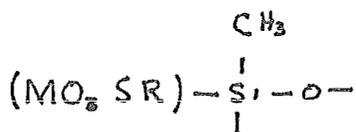
50 segundos a 50°C.

80 segundos a 70°C.

Además se realizaron otra serie de experiencias, pero - en este caso, se le añadió al antiespumante, un 3 % de éter butilpolipropílico, encontrandose por contraste, que el tiempo - en este caso fué cero en todos los casos; por lo cual se puede concluir, que la acción antiespumante es mucho más efectiva con el éter que sin el.

4.2.- Siloxanos conteniendo azufre.- (21)

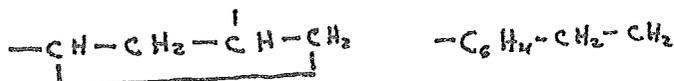
Este antiespumante es un copolimero, el cual consta de un 1.5 % de un polímero cuya fórmula monomérica es:



y de un 98.5 % de un polidimetilsiloxano.

"M" puede ser un radical amonio,, un metal alcalino o bien simplemente un hidrógeno. "R" es un hidrocarburo divalente, el cual es un radical alquilénico de 2 a 30 átomos de carbono, o bien un radical cicloalquilénico de 4 a 18 átomos de carbono. El azufre deberá de estar unido al átomo de carbono, o por lo menos en el segundo átomo.

Algunos ejemplos de radicales adecuados serían:



Para su preparación, simplemente se calienta el sulfoalquil o sulfocicloalquilsiloxano a una temperatura de 125°C.

Una vez que se ha hecho la mezcla, se le puede añadir un 10 % de relleno, siendo este carbón negro o bien sílice precipitada.

Según se han hecho pruebas, esta mezcla es compatible con inhibidores de corrosión, pigmentos y antioxidantes.

Para su aplicación, simplemente se agrega al sistema

TABLA 3

EFICIENCIA DE UN ANTIESPUMANTE CONTENIENDO AZUFRE

	PH	Conc (PRM)	Tiempo (días)					
			0		3		7	
			V	T	V	T	V	T
Muestra A	1.2	33.3	30	9	50	60	100	60
Muestra A	7.0	40.0	20	60	30	60	40	60
Muestra A	12.0	40.0	20	60	40	60	30	60

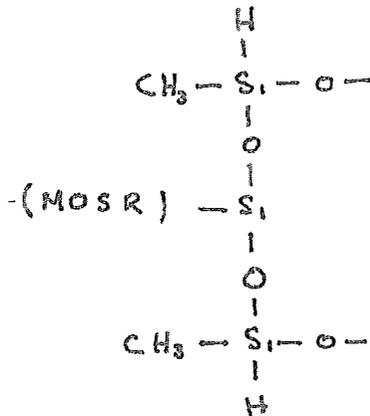
V = Volúmen

T = Tiempo

acuoso donde se desea aplicar, previniendo y combatiendo las espumas ya existentes.

La concentración requerida para destruir o prevenir la espuma, depende del sistema en el cual se vaya a aplicar; así como de las condiciones de operación. Sin embargo, en el peor de los casos, no es necesario emplear una cantidad superior a las 700 ppm, y en muchos casos 1 ppm es suficiente.

Ejemplo I.- Se pesaron 1.5 gramos de sulfofenilpropil--siloxano y se mezclaron con 50 gramos de polidimetilsiloxano.- Esta mezcla se calentó a 125°C con agitación, hasta que la solución se tornó clara, obteniéndose el siguiente copolímero:



La eficiencia antiespumante de este copolímero, se probó agitando 100 gramos de una solución al 0.1 de disulfato de dodecildifenilo, a diferentes concentraciones de antiespumante.

te en una probeta graduada, la cual se agitó 10 veces en cada ocasión.

Los resultados se muestran en la tabla (3).

4.3.- Antiespumante de polidimetilsiloxano y sílice. (45)

Este antiespumante, consiste de una mezcla íntima de goma de polidimetilsiloxano y una sílice que contenga por lo menos $50 \text{ m}^2/\text{gr}$ de superficie y que además posea, grupos hidroxilo en su superficie. posteriormente esta mezcla se debe de diluir en fluido de polidimetilsiloxano.

Para preparar la sílice (32), se pone en contacto sílice fumante o sílice aerogel, con un clorosilano o un silanol y se eleva la temperatura hasta 100°C por 4 horas. La fijación de los grupos hidroxilo, puede llevarse a cabo, antes de la mezcla en un tanque separado o bien mezclado todos los componentes.

Las proporciones relativas de cada componente pueden variar, pero el contenido de sílice deberá de estar entre un 3 y un 7 % del compuesto total.

Ejemplo I.- se pesaron 100 partes de goma de polidimetilsiloxano, 5 partes de sílice con una area de $225 \text{ m}^2/\text{gr}$ y 22 partes de fluido de polidimetilsiloxano. Se mezclaron to--

dos estos componentes y se calentaron a 175°C por 3 horas.

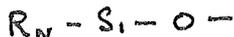
Este antiespumante se probó de la siguiente manera:

En una botella de 8 onzas, se vertieron 100 cc de una solución de tween 80, (un tensoactivo comercial). Se tapó y agitó la botella 10 veces, posteriormente se abrió y se dejó caer una gota del antiespumante preparado, midiéndose el tiempo en el cual la espuma se colapsaba; lo cual ocurrió a los 5 segundos demostrando la efectividad de la formulación.

4.4.- Organoaminopolisiloxanos (29).

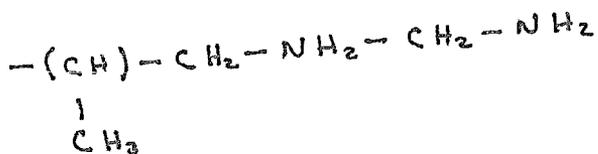
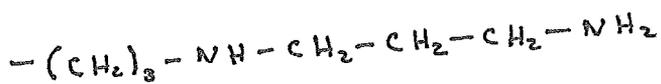
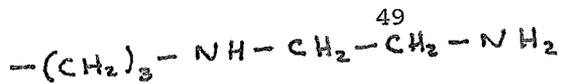
Se ha encontrado que los organoaminopolisiloxanos monoalquilsustituidos y poliamino alquil sustituidos, o bien sus sales son eficientes agentes antiespumantes.

Estos organopolisiloxanos, son polímeros esencialmente lineales y pueden variar en consistencia, desde líquidos poco viscosos, hasta materiales tan viscosos como la goma; su fórmula general es:



En donde "n" tiene generalmente un valor de 2 y consta de radicales poliaminoalquilo, en el cual el grupo amino está separado del átomo de silicio por lo menos en 3 átomos de carbono.

Algunos de estos ejemplos podrían ser:



Estos antiespumantes, son aplicables en la prevención o reducción de espumas en un medio acuoso, y se recomienda emulsificarlas antes de su uso, para facilitar su dispersión.

Cuando se utilizan sistemas catiónicos o no iónicos, se puede mejorar su uso, añadiéndoles hasta un 70 % de sílice.

Asimismo, la concentración del antiespumante depende del sistema en el cual se vaya a usar. Para la mayoría de los casos, la concentración va de 100 a 500 ppm.

Ejemplo I.- Se preparó un copolímero conteniendo 95 % de polidimetilsiloxano, con un 5 % de metilgammaaminopropilsiloxano.

Se prepararon varias muestras diferentes concentraciones de antiespumante en agua y se probaron contra una solución de 0.1 % de palmitato de sodio, encontrándose que la concentración mínima fué de 225 ppm.

4.5.- Antiespumante de polidimetilsiloxano, resina de siloxano y sílice aerogel.

Otro copolímero muy eficiente en la reducción de espumas, es el formado por fluido de polidimetilsiloxano, con una viscosidad inferior a los 1500 cst a 25°C y una resina de polidimetilsiloxano.

Este copolímero se puede mezclar posteriormente con sílice aerogel, con el fin de aumentar el área de contacto y abaratar el producto.

Tanto el fluido como la resina de polidimetilsiloxano, son materiales muy comerciales, que se preparan por la hidrólisis y condensación de dimetilclorosilanos. (ver capítulo IV).

La sílice es sílice aerogel; y puede prepararse, desplazando el agua del hidrogel con alcohol o éter etílico, y posteriormente metiendo la gel en una autoclave, con el fin de evaporar el solvente.

El procedimiento de preparación del antiespumante es muy simple. Se pone el fluido y la resina de polidimetil en un recipiente con agitador, y se eleva la temperatura hasta los 100°C durante 2 horas. Posteriormente se añade la sílice y se vuelve a elevar la temperatura, esta vez hasta los 150°C usando una suave agitación.

Las proporciones más adecuadas de cada componente son: -

1000 partes de fluido, 100 partes de sílice y 20 partes de resina.

La concentración a la cual deberá utilizarse este antiespumante es de alrededor de una gota por cada 100 ml de solución. Sin embargo, esta concentración depende del sistema que se trate; así como de las condiciones de operación.

Ejemplo I.- 100 partes de un fluido de polidimetilsiloxano, con una viscosidad de 350 cst y 10 partes de una resina de polidimetilsiloxano, se colocaron en un frasco de tres cuellos con termómetro y agitador.

Se elevó la temperatura hasta 100 °C con agitación y se mantuvo a esta temperatura por 2 horas, añadiéndose posteriormente la sílice y continuándose la agitación por 2 horas más, a una temperatura de 150°C.

Para probar este antiespumante, se preparó una solución al 1 % de derivado polialquilénico de sorbitán (un tensoactivo comercial), la cual se colocó en una botella de 8 onzas. Se dejó caer una pequeña gota de antiespumante en el centro y se agitó la botella, determinándose el tiempo en el cual se colapsaba la espuma, lo cual ocurrió a los 5 segundos, lo que demuestra que este es un buen antiespumante.

4.6.- Líquido orgánico, sílice y agente dispersor. (9)

Un antiespumante barato y efectivo, se puede preparar, utilizando aceite naftalénico con alrededor de 20 % de sílice hidrofóbica finamente dividida y alrededor de un 0.5 % a un agente dispersor como el ácido esteárico.

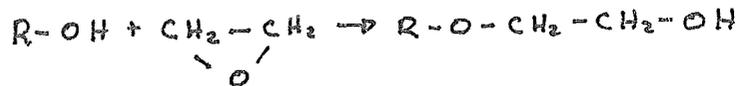
La sílice hidrofóbica, se puede preparar a partir de la sílice aerogel, de la sílice fumante (obtenida por la quema del silicón), o bien de la sílice precipitada (por la desestabilización de la sílice soluble en agua, bajo condiciones que la hacen flocular, tales como la adición de iones sodio).

Para lograr una buena sílice hidrofóbica, (normalmente es hidrofílica), se le rocía con aceite de silicón, (polidimetilsiloxano) y se le calienta a 250°C, por una hora. La cantidad de polidimetilsiloxano, debe ser de alrededor de un 10% del peso de la sílice.

Se debe utilizar algún agente dispersor, con el fin de que los líquidos insolubles se puedan difundir a través de la interfase aire - agua. Existen tres tipos de agentes dispersores, estos son aniónicos, catiónicos o bien no-ionicos.

Los dispersores aniónicos, son ácidos grasos de 12 a 22 átomos de carbono como el ácido esteárico, láurico o bien jabones de estos ácidos, como la trietanol amina.

Un ejemplo de un dispersor catiónico sería: el acetato de oleilamina. Un ejemplo de un dispersor no ionico, son los productos de condensación de un alcohol graso con óxido de etileno, de la siguiente manera:



En general, las eficiencias de los antiespumantes aumentan con la proporción de sólidos, sin embargo cuando esta es muy alta, se encuentran dificultades en el manejo del material, debido a su alta viscosidad. Por lo cual esta proporción no deberá de exceder al 20 %.

Es importante, el hacer notar que el tamaño de la partícula de sílice, no deberá de ser mayor de 5 micrones, ya que se pueden presentar problemas de floculación.

4.7.- Sílice y un polialquilenglicol. (46)

Cuando se mezcla un polialquilenglicol y una sílice que tenga en su superficie grupos organsilicíclicos, o bien grupos alcóxidos, se puede obtener un buen antiespumante.

Según Sullivan, la mezcla deberá calentarse hasta una temperatura tal que sea posible el extraer el agua de la sílice, pero que al mismo tiempo no se descomponga el alcóxido o-

el grupo organosilicífico, según sea.

Experimentalmente, se ha determinado que el contenido de la sílice deberá de estar comprendido, entre un 2 y un 7 % basado en el peso total del antiespumante y asimismo poseer una superficie mínima de $50 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Algunos ejemplos específicos de glicoles que se pueden emplear son: polipropilenglicol, polibutilenglicol o bien simplemente polietilenglicol.

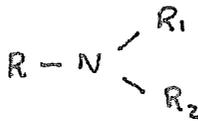
Ejemplo I. Se preparó una mezcla conteniendo 194 gr., de polipropilenglicol, con un peso molecular de 2990 y 6 gr., de sílice con una superficie de $225 \text{ m}^2/\text{gr}$. Inicialmente la mezcla resultó ser tixotrópica (la viscosidad varia con el esfuerzo cortante y con el tiempo) posteriormente, cuando la mezcla se agitó durante 3 horas a 125°C , la mezcla así tratada resultó ser un buen antiespumante, con una viscosidad final de 400 cp.

Ejemplo 2. Se mezcló polibutilenglicol, con un peso molecular de 2000, con 12 gr., de sílice teniendo $225 \text{ m}^2/\text{gr}$. Esta mezcla resultó ser tixotrópica también con una viscosidad inicial de 20000 cp; pero al agitarse la viscosidad se redujo hasta 1700, teniendo una buena acción antiespumante.

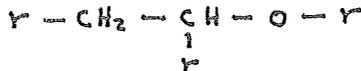
4.8.- Antiespumantes de óxido alkilénicos conteniendo aminas - combinadas con silicones (31)

Este antiespumante consta, de un óxido alkilénico amina do y un organopolisiloxano.

El óxido alkilénico que se usa, posee la siguiente fórmula estructural.



En donde "R" es un hidrocarburo alifático, de 8 a 18 átomos de carbono y "R"₁ es el siguiente radical:



En el cual "r", puede ser hidrógeno o bien un grupo metilico o etílico.

El compuesto de silicón que adicionalmente se usa, puede ser polidimetilsiloxano o metilfenilopolisiloxano, pero en cualquier caso su viscosidad deberá de estar comprendida entre 300 a 1000 cst.

Ejemplo I.- Se preparó una solución conteniendo 1 % de un tensoactivo comercial (sulfonato de tetrapropileno).- Esta solución se dividió en 4 partes, y cada una de estas partes se trató con 4 diferentes antiespumantes, los cuales fueron:

- 1.- C - 120 Silicone (polidimetilsiloxano puro).
- 2.- Propomeen C/25 (polipropilencetilamina).
- 3.- 3 partes de Propomeen C/25, más una de C - 120 Silicone.
- 4.- 4 partes de Propomeen C/25 y una de C - 120 Silicone.
- 5.- No se adiciono nada (testigo).

Se determinó la altura de la espuma tabulándose los resultados en la tabla 4.

Se puede concluir de esta tabla que el óxido alquilénico aminado, tiene poca acción antiespumante cuando se halla solo, pero que mejora el tiempo de rompimiento de la espuma cuando se halla mezclado con polidimetilsiloxano. Es también de hacer notar que al exceder un cierto valor de concentración del antiespumante, la espuma tiende a estabilizarse en vez de colapsarse (caso 4).

TABLA 4

Altura y tiempo de rompimiento de una espuma
tratada con cuatro diferentes deespumantes.

Deespumante	Concentración del deespumante gr/MI	Altura cm	Tiempo seg.
1	0.5648	3	45
2	0.7698	40	700
3	0.5648	2	10
4	0.825	3	85
5	-	85	750

CAPITULO V

METODOS MECANICOS DE CONTROL DE ESPUMAS

5.1.- Aparato para el control de espumas en fermentaciones (II)

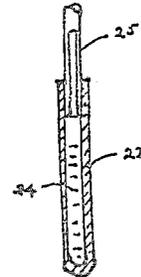
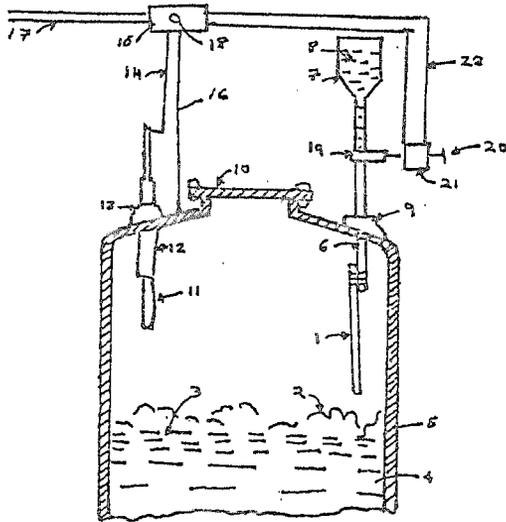
En ciertos procesos es necesario un estricto control de espumas, y cuando tal es el caso, el aparato de la figura 4 se puede aplicar.

Este aparato tiene un aplicador de antiespumante, el cual esta hecho de cerámica porosa. Unido a este aplicador hay un tubo alimentador (6) que pasa a través de un retén (7) y llega al depósito de antiespumante (8). Este tanque normalmente se halla cerrado, pero para propósitos de limpieza, puede tener un agujero de hombre.

En su forma más simple, el aparato opera de la siguiente manera: el aplicador de antiespumante se halla normalmente saturado de una cierta cantidad de solución. Cuando se está produciendo una fermentación en el tanque (5), se produce espuma (2), que se elevará de la superficie del líquido (3), cuando la espuma toca la punta del aplicador, una cierta cantidad de antiespumante se difundirá a través de la superficie de la espuma, produciendo su colapso. Después de un cierto período, la efectividad del antiespumante tenderá a desaparecer y es entonces, cuando la espuma se vuelve a desarrollar repitiendose el ciclo.

FIG 4

APARATO PARA EL CONTROL DE ESPUMAS EN FERMENTACIONES



Debido a que el antiespumante se puede terminar sin que el operador se dé cuenta, se deberá de utilizar una alarma. - Esto es especialmente adecuado, cuando se empleen muchos tanques o estos deban de permanecer cerrados. Una alarma muy simple, consiste en una barra de acero inoxidable, que se pasa a través del tanque (5), y que se aísla del mismo, por un material aislante. La barra se conecta a una alarma (15), la cual a su vez también se halla conectada directamente al tanque metálico, a la fuente de energía y a un foco. Su funcionamiento es sorprendentemente simple. La barra y el tanque se hallan normalmente aislados, pero cuando la espuma alcanza a tocar la barra guía, se cierra el circuito, la alarma suena y el foco se prende.

La parte baja del aplicador, deberá de ponerse a corta distancia del nivel del líquido. Esta altura será la máxima altura que se pueda permitir en este caso.

Este aparato, se puede aplicar en muchos procesos, pero es especialmente adecuado para el control de espumas en fermentaciones de penicilina o tetracilina.

5.2.- Aparato para poder deespumar reacciones en fase líquida

R.C. Carter y F.T. Parkinson inventaron un aparato para poder deespumar reacciones en fase líquida (12). El cual -

se muestra en la figura 5.

Este método se basa en la disminución del volumen de la mezcla de reacción.

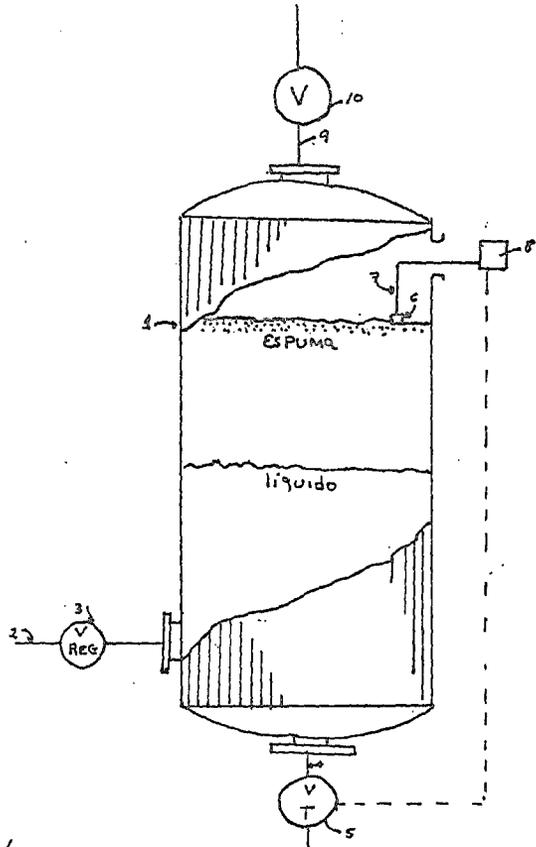
El apartado consta de un reactor (1) Una entrada de líquido (2), una línea de salida (4), una línea de venteo de gases (9). Las líneas 2 y 9, tienen válvulas para el control manual de los líquidos; mientras que la línea 4, tiene una válvula neumática (5). En el interior del reactor hay un flotador (6) sostenido del brazo 7, cuyo movimiento acciona un controlador externo (8) que se halla conectado a la valvula neumática (5). Su funcionamiento es muy simple; al iniciarse la reacción, se va formando espuma, la cual asciende. Al llegar a un cierto nivel, el flotador (6) actuará sobre el controlador de la valvula (8), la cual se abrirá; y al hacerlo, la mezcla de reacción sale y por tanto el nivel de la espuma desciende y cierra la valvula de nuevo; de esta manera es posible el tener un volúmen constante de espuma.

Las líneas de vento 9 y 10 se pueden utilizar dependiendo del tipo de reacción que se lleve a cabo.

Existen muchas reacciones en las cuales este proceso es aplicable, pero es especialmente adecuada para la oxidación continua de p.xileno a ácido tolúico.

Ejemplo I.- A un reactor de 130 ft^3 de volúmen y sec-

FIG 5



62

APARATO PARA DEASUMAR REACCIONES QUE SE ENCUENTRAN EN FASE LIQUIDA

ción 7 ft², se le inyectó inicialmente p. xileno, con una determinada cantidad de toluato de cobalto. Se cargó el reactor hasta tener un volumen líquido de 50 ft³.

El contenido del reactor se calentó hasta 140°C y 150 - psig, haciéndole pasar aire a través de la mezcla a razón de - 800 scfm. Cuando se alcanzó la concentración de 200 mg/ml de ácido tolúico, se empezó a formar la espuma, la cual al elevarse accionó la válvula de salida e hizo descender el nivel de - la espuma.

No se presentó en ningún momento, problema de sobreflujo y el volumen del líquido varió desde 50 hasta 80 ft³.

La oxidación del p.xileno, es una de las muchas reacciones en las cuales este aparato es aplicable, y de hecho, casi cualquier reacción química en fase líquida y caracterizada por la introducción continua de un reactivo es viable de ser controlada por este medio.

5.3.- Control de una espuma en un reactor agitado. (4)

Otro método para el control de una espuma en un medio reaccionante, se basa en obtener una señal eléctrica producida por la resistencia mecánica de la espuma y aplicarla a una válvula dosificadora de antiespumante.

Una ilustración de este método, se presenta en la figu-

Figura 6

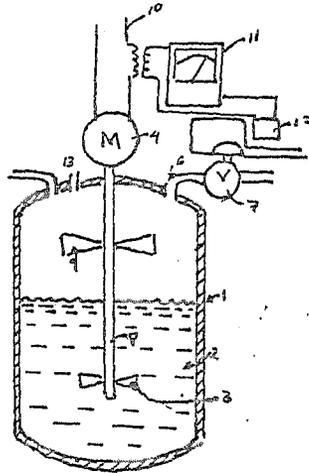


FIG 6A

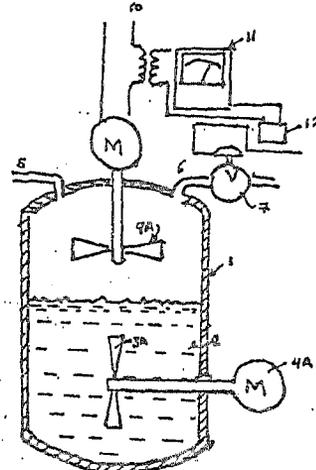


FIG 6B

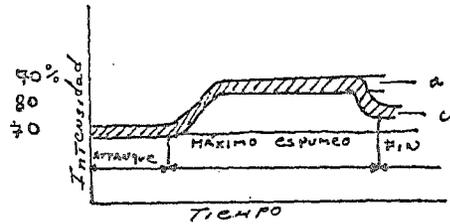


FIG 6C

Control de una espuma en un reactor agitado

ra 6a mientras que la figura 6c, muestra la variación de la corriente eléctrica del motor impulsor a través de todo el proceso.

El equipo consiste en sí de un vaso de reacción (1) en donde se halla uno de los reactivos (2), el cual va a reaccionar con el otro que entra a través de la línea (13). Como agitador se halla la hélice (3), que es impulsada por un motor eléctrico (4). Debido a la agitación se produce espuma, la cual aumenta el esfuerzo cortante a través de la hélice rompedora de espuma (9 y 9a), al aumentar el esfuerzo cortante, se produce un aumento en la intensidad de la corriente del motor impulsor, la cual es detectada a través del controlador neumático (11) que hace actuar la valvula dosificadora de antiespumante (7).

El flujo de corriente eléctrica del motor, no tan sólo varía con el grado de espumeo, sino que también lo hace por las variaciones en la viscosidad y densidad que se presentan en el seno de la reacción. Estas variaciones en la intensidad de la corriente se ilustra en el figura 6c, En esta gráfica, el tiempo de reacción se halla indicado en la abcisa, mientras que el flujo total de corriente, se indica en la ordenada.

Al principio de la reacción, generalmente no existe es

puma y el flujo de corriente se halla en alrededor del 70 % - del total (punto b). A medida que la reacción avanza y aumenta la resistencia al movimiento (detectada a través de la hélice 9 a 9a). El flujo de corriente aumenta hasta un 80 % - (punto a). Al final de la reacción ya no hay espuma, pero el producto final es más denso y la carga de corriente es ligeramente mayor que al principio (punto c).

Es importante el hacer notar, que en este proceso, el valor a - c debe de ser bastante grande, ya que de otra manera no serían detectables las variaciones de corriente, producidas por un proceso de formación de espumas, y se podrían - confundir con los cambios producidos por la variación de las propiedades físicas del sistema al estar reaccionando. (viscosidad o densidad).

Ejemplo I.- Se produjo ácido glutámico, en el aparato de la figura 6a. La hélice rompedora tenía un diametro de 3-metros y un accionador eléctrico de 75 h.p.

La cantidad de corriente que se consumió al empezar la reacción fué de 9 amperios y durante el período de máximo espumeo aumento hasta los 11 amperios.

Al final de esta experiencia, se encontró que la cantidad total de antiespumante que se gastó, fué de 6 kg., en vez de los 30 kg., usuales. Lo cual demuestra que esta técnica -

es en verdad efectiva, pues además se logró el mismo grado de conversión.

5.4.- Rompimiento de una espuma haciendola pasar a través de una masa permeable. (13)

Cuando se desea reducir el grado de espumeo de un tanque que se esta llenando, se puede hacer pasar el fluido a través de una masa permeable que se halle muy cerca de la superficie del líquido, ya que debido al contacto de la espuma con el material poroso, las burbujas se rompen por el esfuerzo mecánico.

Algunos materiales que se podrían emplear para este proceso serian: el poliuretano, esponjas naturales, esponjas metálicas o bien cualquier material que forme una estructura abierta.

En muchas ocasiones, es posible formar una estructura abierta en un polímero que originalmente no la tiene, utilizando sales solubles en agua y posteriormente cuando el polímero ya se ha formado, lixiviarlo con agua. Si se desea que esta masa sea rígida, se podra en algunos casos (depende del monómero) utilizar un exceso de reactivo, o bien algún agente que produzca entrecruzamiento de las cadenas (también depende del caso).

Un material resilente es aquel que se deforma con la pre

sión. El diametro y el volúmen del poro, se pueden regular con las condiciones de reacción.

Esta masa resilente deberá de ser además hidrofílica, - con el fin de poder mejorar el paso de la solución acuosa. Es to se puede lograr en el caso del poliuretano, agitándolo con acetona por espacio de 30 minutos.

Es importante además el hacer notar, que esta masa permeable, debe de colocarse cerca del nivel del líquido, para evitar que vuelva a espumar.

Ejemplo I.- Se quitó la parte baja de una caja de madera de 3" x 3" x 4" y se colocó una reja con aperturas de 1/4". La caja se rellenoó con poliuretano no rígido teniendo un tamaño de poro de 0.5 mm.

La estructura total se colocó sobre la superficie de una solución al 2 % de metilcelulosa (normalmente esta solución espumea mucho) contenida en un tanque de acero. El tubo de descarga se colocó a una altura de 3 pulgadas sobre el nivel de la caja, se dejó caer el líquido a razón de 10 gal/min. Cuando la solución se descargó sobre la espuma de poliuretano, se formó espuma, pero al atravesar la masa permeable, la espuma se rompió y salió una solución clara y transparente.

Esta experiencia también se llevó a cabo utilizando cajas de vidrio y fibra de acero y en ambos casos, el resultado-

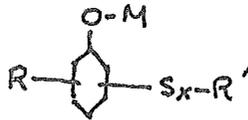
fué siempre el mismo, una solución clara y sin espuma.

CAPITULO VI

INHIBICION DE ESPUMAS EN LUBRICANTES, GASOLINAS
Y LIQUIDOS ORGANICOS6.I.- Antiespumante de silicón para aditivos de aceite. (45)

Con el fin de que un aceite tenga una acción limpiadora sobre las partes que lubrica, frecuentemente se le añade un detergente, el cual generalmente es un sulfonato metálico que se obtiene por tratamiento de aceites de petróleo con ácido sulfúrico fumante.

La fórmula genérica de estos aditivos, es la siguiente:



en el cual "M" representa un metal, como el sodio, potasio o magnesio. "R" es un grupo alquilo 5 a 20 átomos de carbono; "R'" es un aril, aralquil o un alquil aril; siendo "x" un número del 1 al 5.

Estos aditivos detergentes, tienden a formar espuma y para evitar que esta se forme, se puede tratar con una mezcla de polidimetilsiloxano y algún material polar.

Los materiales polares que se pueden emplear, suelen ser hidrocarburos alifáticos de 8 a 40 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, con terminación de grupos alcohol, aldehido o ácido.

Por otra parte, se ha determinado que los materiales polares más adecuados, resultan ser los de cadena más larga, ya que presentan una mejor solubilidad en el polidimetilsiloxano - ej: 2 hexadecanol, 1 octadecilalcohol, 1 hexacosanol (26 átomos de carbono), 1 metilicosanol (20 átomos de carbono) 1 triacontanol (30 átomos de carbono), aldehidos como el hexadecanal (16 átomos) y ácidos como el palmítico, esteárico y linoléico.

Ejemplo I.- Se llevó a cabo una serie de pruebas, usando un aceite con un 9 % de aditivo. Este consistía de un 65 % de aceite mineral y un 35 % de nonilfenol sulfuro de bario.

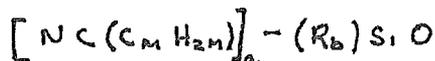
Se midieron 10 ml de este aceite y se agitaron durante un minuto en un vaso de precipitados. Posteriormente se dejó caer una gota de polidimetilsiloxano, determinandose el tiempo en el cual se destruía la espuma. Se repitió la experiencia anterior, pero esta vez se utilizó ácido linoléico. En ambos casos se encontró que la acción antiespumante era pobre, más sin embargo se combinaron ambos antiespumantes, y su efectividad aumentó mucho.

Ejemplo 2.- Se realizaron una serie de pruebas, utilizan

do diferentes materiales polares con diferentes pesos moleculares y se comprobó que la mejor mezcla correspondía a aquella que tenía el peso molecular más alto, que en este caso era la del octanol.

6.2.- Gasolina conteniendo cianoalquilpolisiloxanos (7)

Cuando se deba de inhibir o evitar la formación de espuma en gasolinas para avión (turbosina), se puede emplear un cianoalquilpolisiloxano, cuya fórmula estructural sea la siguiente:



En el cual "R" es un radical hidrocarburo monovalente-halogenado ej: clorofenil, cloropropil, clorotolil etc., ó bien un hidrocarburo alifático como un alquenil o alquiniil. El número "m" representa un número entero del 1 al 5.

Además de ser altamente eficientes como inhibidores de espumas en gasolinas para avión, los cianoalquilpolisiloxanos han demostrado ser buenos antiespumantes en general.

La concentración más adecuada se halla entre 10 y 10000 ppm, dependiendo del sistema que se trate.

Para su aplicación, se puede añadir directamente a la gasolina o bien se puede disolver previamente en parte de es-

ta y después incorporarlo a la masa total.

Preparación del Betacionalquilpolisiloxano.

Se mezclan 387.0 gramos de dimetildiclorosilano con 81.4 gramos de trimetilclorosilano en 2.0 litros de agua. A esta solución se le añade lentamente 81.0 gramos de beta cianoetil--polisiloxano y se agita la mezcla durante 2 horas.

Posteriormente, se extrae la emulsión con un litro de - benceno y se lava con bastante agua en un tubo de separación, - dejándose secar con CaCl_2 . Posteriormente se evaporó el benceno y el aceite se filtro y devolatilizo a 200°C .

Mediante este procedimiento, se prepararon muestras de - antiespumantes con 10, 15 y 20 % mol de cianoetilpolisiloxano - y se les designo como A, B y C.

Ejemplo I.- Se burbujeó nitrógeno en un cilindro que con tenía gasolina para avión, regulandose el gasto para producir - una espuma con una altura de 1.5 a 20 pulgadas. Se añadió pos- teriormente el fluido "A" y se observo que manteniendo el flujo de nitrógeno constante, la altura de la espuma se reducía hasta 1/4 de pulgada, desapareciendo totalmente al suspenderse el flujo de nitrógeno.

Se aprobaron entonces, los fluídos B y C a una concentración similar y con igual gasto de aire, observandose que la al-

tura de la espuma era de 1/8 y 1/16 de pulgada respectivamente.

Se puede concluir de este experimento, que el abatimiento de la espuma corresponde a un aumento en la proporción de - cianoetilpolisiloxano en la formulación del antiespumante y - que consecuentemente este mejora la calidad de la mezcla original.

6.3.- Aceites lubricantes con organósilicato irradiado.

En ciertos casos, la adición de antiespumantes pueden - llegar a alterar las propiedades físicas del aceite. Si tal - es el caso, se puede utilizar un organosilicato irradiado, el - cual debido a la baja concentración en la que se emplea no pro - duce cambios apreciables en las propiedades lubricantes del - mismo.

Este organosilicato, se deberá de irradiar por un tiempo suficiente, para que absorba por lo menos 5.8 Megarads de ra diación (El rad es la cantidad de radiación que se deposita irra diando con una intensidad de 100 ergs/g de material. Su nombre se deriva de las palabras inglesas "radiation absorbed dose").

Durante este proceso de irradiación, el material se calienta y es necesario el remover este calor de alguna manera, - ya que el material puede llegarse a descomponer. Existen dos - técnicas para ello; la primera consiste en sacar el material -

TABLA 6

Comparación de las propiedades físicas de un aceite mineral altamente refinado, antes y después de la adición de un antiespumante irradiado.

Composición	A. Mineral	A. Mineral más antiesp.
Peso específico	0.885	0.886
Viscosidad		
a 100°F	1169.0 cp.	1167 cp.
a 210°F	100.0 cp.	100.0 cp.
Índice de Visc.	101.0	102.0
Punto de Flash	570°F	565°F
Punto de fuego	625°F	625°F
Punto de escurrimiento	0°F	0°F
Color según ASTM	3-	3-
% de cenizas	.01 %	.01 %

del sitio donde se esta irradiando y la segunda consiste en -
colocar espirales de enfriamiento alrededor de este.

Es importante el considerar que para poder optimizar -
este proceso, la temperatura deberá de ser lo más alta posi--
ble, sin llegar a la descomposición térmica, de tal manera -
que los tiempos de irradiación sean lo más bajos posibles con
el fin de poder obtener una buena producción.

Para la irradiación se puede emplear cobalto 60'o bien
estrónicio 90.

La concentración más adecuada se halla generalmente -
entre las 5 a 100 ppm., llegando a veces a ser suficiente uni
camente 0.05 ppm., lo cual es realmente poco y permite que al
utilizarse a esta concentración, las propiedades varíen real-
mente muy poco.

Para su aplicación, se deberá de disolver todo el an--
tiespumante en una pequeña cantidad de aceite, para después -
incorporarlo a la masa total del mismo.

Posteriormente se hace pasar todo el aceite a través:-
de un molino coloidal, hasta obtener un tamaño de particula -
que este entre los 0.3 y 2.0 micrones. Obteniendose así un -
aceite con una fina dispersión de antiespumante, el cual con-
serva sus propiedades por mucho tiempo.

Ejemplo I.- Se prepararon cuatro muestras de antiespumante (diisobutilcarbinilsilicato) irradiados a 0, 5, 8, 24 y 48 megarads respectivamente y se disolvieron al 5 % en un aceite mineral a 75°F. Posteriormente se repitió la prueba, pero con aceite a 200°F. Los resultados se hallan en la tabla 5.

Como podrá verse en esta tabla, los aceites con antiespumantes se compararon contra uno que no lo tenía, demostrando una clara tendencia a la reducción en el volúmen de la espuma a ambas temperaturas.

Posteriormente, se hizo un análisis físico del aceite - antes y después de la adición de antiespumante, encontrándose que las propiedades habían variado muy poco. Estos resultados se hallan en la tabla 6.

6.4.- Inhibición de espumas en solventes con tierra de diatomeas. (5)

Algunas veces, en determinados procesos, es posible que se presenten problemas de espumeo. Para el tratamiento de estos casos, existen varias referencias bibliográficas al respecto, como el libro "Emulsion and Foams" de S. Berkman y G. Egloff (18), así como "Foams theory and industrial applications" de J.J. Bikermann (6). Este último libro contiene una amplia explicación del uso de los silicones, como antiespumantes.

tes y cita específicamente el caso de la destilación del 1-3-hexaclorobutadieno, el cual tiende a formar espuma y en ocasiones impide el funcionamiento de la torre de destilación; - más sin embargo, cuando se le adiciona a esta mezcla un 0.4 % de tierra de diatomitas, se suprime por completo la espuma. - (Las Diatomitas son un tipo de roca suave, compuesta de esqueletos silíceos de pequeñas plantas acuáticas llamadas diátomas. Su composición química es la siguiente:

SiO₂ 82.99 %; Al₂O₃ 2.32 %; óxido férrico 1.28 %; CaO 3.92 %; K₂O 3.58 % y agua 4.89 %).

TABLA 5

Abatimiento de una espuma de aceite con un antiespumante sometido a diversas dosis de radiación.

Conc. de aceite	100	99.95	99.95	99.95	99.96
Dosis (Mrads)					
0.00	-	0.05	-	-	-
5.82	-	-	0.05	-	-
23.28	-	-	-	0.05	-
48.50	-	-	-	-	0.05

79

Volúmen de la espuma a los 5 minutos después de la adición (c.c.)

75 °F	420	230	170	210	180
200 °F	130	410	50	50	45



CAPITULO VII

PREVENCION DE ESPUMAS EN LA PRODUCCION DEL
PAPEL Y LA PULPA7.1.- Mezclas de sílice e hidrocarburos en licores negros.

Muchas veces en la fabricación del papel, se pueden llegar a presentar problemas de espumeo. Para evitar esto R. Liebling y N.M. Canaris (30) desarrollaron una formulación antiespumante, la cual esta compuesta de un 3 a 10 % de sílice precipitada e hidrofóbica, así como de un 90 a 97 % de un hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático el cual contenga no menos de 6 átomos de carbono.

Este tipo de antiespumantes se pueden aplicar directamente y sin mezclado, ya que en sí el aceite hidrocarbonado actúa como un agente dispersor sobre la superficie del licor negro.

Normalmente la sílice precipitada es algo hidrofílica, y para que se pueda mantener sobre la superficie del licor, deberá ser totalmente hidrofóbica, por lo que se recomienda rociarla previamente con un aceite de polidimetilsiloxano y posteriormente calentarla hasta 150°C durante media hora. Este calentamiento tiene por objeto el orientar los grupos hidrofílicos del aceite de silicón y fijarlo más firmemente, ya que -

de lo contrario, podrían ser eluidos de la superficie (ver capítulo 2). No es necesario que este aceite sea un polidimetil siloxano, sino que también puede ser un alquil, aril o bien un aralquilsiloxano, preferentemente con una viscosidad de 40 a 100 centristokes a 25°C.

La cantidad que se deberá rociar, esta entre un 0.5 y un 20 % basado en el peso de la sílice precipitada. Esta sílice hidrofóbica, posteriormente se dispersa en el hidrocarburo, el cual podrá ser; alifático, alicíclico o aromático, con una viscosidad entre 30 y 400 segundos universales saybolt. Su punto de ebullición mínimo deberá ser por lo menos 150°F. Algunos de los aceites que se ajustan a estas especificaciones son: benceno, hexano, heptano, octano, aceite mineral de foca, nafta y aceites parafínicos en general. En la practica, como ya se mencionó, este componente forma alrededor del 90 al 97 % de la formulación.

Normalmente, cuando se añade este líquido hidrocarbonado a la sílice hidrofóbica, se forma una estructura gel, por lo que es necesario el romper la gel por medio de una homogenización vigorosa a 500 psi.

7.2.- Antiespumante a base de un silicoaluminato alcalino terreo.

Otro antiespumante bastante efectivo, es el propuesto -

por G.C. Harrison y A.J. Stump (27), el cual consta de un 70 a 95 % de un hidrocarburo o halohidrocarburo, con alrededor de un 5 a 30 % de un silicoaluminato alcalino terreo hidrofóbico, el cual deberá tener un tamaño medio de partícula de 200 milimicrones.

Para convertir el silicoaluminato alcalino terreo, en una sustancia hidrofóbica, se puede añadir un 15 % de algún halosilano ej: clorosilano y posteriormente se pasa la mezcla por un homogeneizador.

La mezcla final se deberá de ajustar a un pH de 7, con el fin de neutralizar el haloácido formado en la reacción del halosilano con el silicoaluminato.

Este proceso, lo más bien dicho, ésta formulación depende del silicoaluminato que se emplee. La tabla 7 ilustra algunas de las propiedades de los silicoaluminatos más comerciales que son adecuados en este proceso.

Para su aplicación, el antiespumante simplemente se mezcla y agita convenientemente en la solución que se desee, con el fin de obtener una óptima dispersión.

La concentración generalmente más adecuada es de 5 a 50 ppm., dependiendo del sistema que se trate, así como de las condiciones de operación.

Ejemplo I.— Se pasaron 3 gramos de dimetildiclorosilano

TABLA 7

Análisis y propiedades de algunos silico aluminatos alcalinos-
y alcalino terreos.

	Sílico aluminato		sílico alum. cálcico	
<u>Análisis quím.</u>	Zeolex 23	Zeolex 7	Zeolex 7A	Nopack
SiO ₂	68-70	66-68	72-75	47-50
Al ₂ O ₃	10-12	11-13	9-11	6-7
Na ₂ O	5-7	5-7	4-6	-
CaO	-	-	-	29-31
Pérdida en ignición	7-9	11-13	9-11	11-13
<u>Propiedades físicas</u>				
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Diametro (Milimic.)	40	22	13	30-80
Residuo a través de malla 322	0.1 %	0.1 %	0.5 %	0.1 %
Absorción de aceite.	125	135	160.0	230.0
p.H.	10	7	7	9-10
Densidad esp.	2.1	2.1	2.05	2.1
<u>Forma</u>	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
Densidad de bulo				
Aereado	3	3	3	3
Empacado	10-20	18-20	18-20	14-16

y 77 gramos de un aceite mineral parafínico y ambos se mezclaron con 20 gramos de silicoaluminato de sodio ($\text{NaH}_2\text{AlSiO}_7$), el cual tenía un tamaño medio de partícula de 40 milimicrones. Esta mezcla se homogenizó y se le añadieron 6 gramos de sosa cáustica al 45 %. Se calentó la mezcla hasta 65°C durante 15 minutos, y posteriormente se le dejó enfriar; quedando entonces lista para poderse emplear como antiespumante.

Ejemplo 2.- En una probeta graduada, se vaciaron 100 ml., de licor negro a 140°F y se añadieron 0.05 ml., de la composición antiespumante anterior. Se tapó la probeta con un tapón y se agitó durante 10 segundos con el fin de tratar de formar una espuma, obteniéndose un resultado negativo, por lo cual se consideró que este antiespumante era bastante efectivo.

CAPITULO VIII

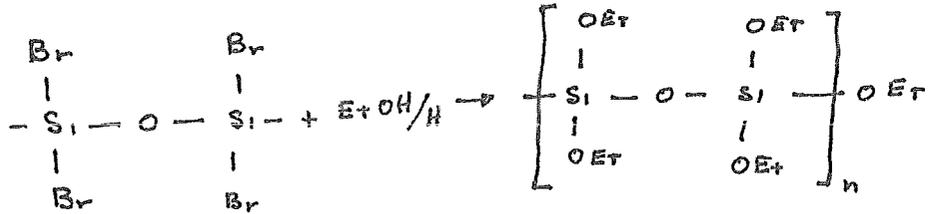
REDUCCION DE ESPUMAS EN LATEX Y PINTURAS

8.1.- Tratamiento de sistemas espumantes con polímeros de fluorosilicato.

Los productos poliméricos fluorosilicados, tienen en la actualidad una gran utilidad en el control de agua de calderas, emulsiones para la industria de los taninos y en la inhibición de la espuma en la industria de los látex de hule. Una composición adecuada es la propuesta por E. Damba (14) que es el producto de la reacción de un telómero (un telómero es un polímero que consta de 4 ó 5 unidades monoméricas) de tetrafluoroetileno, con un silicato de polietilo.

El politetrafluoroetileno es un sólido grasoso y tiene un tamaño medio de partícula de más de un micrón. Comercialmente se le conoce con el nombre de "Vidax", y se vende como una suspensión en tricloroetano al 30 %.

El otro reactivo, es un silicato de polietilo, con un peso molecular de 300 a 2000. Estos polisilicatos se derivan de la hidrólisis controlada de los tetrahaluros de polisiloxano en una solución acuoetanólica. La reacción es la siguiente:



en donde "n" es un número de 4 a 15 y "et" es el grupo etano.

El contenido de polisilicato se puede expresar en términos del contenido de sílice.

Un silicato de polietilo que se ha encontrado muy adecuado para este proceso, se le conoce comercialmente como Etilsilicato 40.

La composición de antiespumante se prepara simplemente mezclando y calentando los reactivos bajo condiciones de agitación a 140°C durante 5 horas.

Ejemplo I.- Se cargó un reactor con 100 libras de "Vidax" (solución al 20 % en tricloroetano) y 300 libras de silicato de etilo 40. Después de haberse mezclado bien, se inyectó vapor en la camisa del reactor. El hidrocarburo halogenado empezó a destilar a los 45°C. Se continuó esta destilación, hasta que no se notó más destilado, aplicándose entonces un vacío de 150 mm de mercurio y se elevó la temperatura hasta 145°C. Esta temperatura se mantuvo hasta que cesó totalmente la producción de destilado, considerándose que la mezcla esta-

ba totalmente libre de solventes.

Esta mezcla que se obtuvo, se deberá tratar con hidróxido de sodio, tal como ya se dijo y se deberá además calentar a 180°C., durante una hora y media; con el fin de que el hidróxido de sodio se fije al sustrato de sílice e impida su floculación en un medio alcalino. Con efecto de poder medir la capacidad inhibidora de espuma de esta solución, se vertieron en una probeta graduada 49.9 gramos de látex de butadieno-estireno con un 48.8 % de sólidos y 0.01 gramos de antiespumante y se agitaron 25 veces, dejándose reposar durante un minuto, al cabo del cual, se midió el volumen de la espuma. Posteriormente, se guardó la probeta durante toda una semana, al cabo de la cual se sacó y se volvió a agitar, encontrándose que en este caso, el volumen final de la espuma era de 9,0 cc en vez de los 5.0 cc que se habían medido hacía una semana.

Esta misma experiencia, se repitió con otro antiespumante al cual no se le había añadido hidróxido de sodio y se encontró que daba un volumen de 3.0 cc antes del envejecimiento y 2.1 después de haber transcurrido también una semana.

Se puede concluir, que la adición del hidróxido de sodio aumenta la eficiencia del antiespumante, sobre todo a largo plazo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Aston R. "Source of thermodynamic data"-Industr. Eng. Chem.-
1942. 24,514.
- 2.- Awe R.W., D.R. Pail y G.L. Axon - U.S. pat 3 355 395, expedida el 28 de Noviembre de 1967 a la Dow Corning Corporation y citada en el reporte tecnico de T.G. Rubel # 10, publicado por el "Chemical Engineering Progress"
- 3.- Banks E.-"An study of polidimetilsiloxane in hexadecane,"-2nd Int Congress on surfactivity.-1957 vol I. pag 16
- 4.- Barry A.J. y H.N. Beck.-"Silicon Polymers, Inorganic polimers." Acad. Press Inc.-New york 1962.
- 5.- Beard W.Q. U.S. Pat 3 355 366, expedida el 28 de Noviembre -- de 1967 a la Ethyl Corporation y mencionado en el libro - - "Foams" pag 144, publicado por la Mc Graw Hill en 1970 siendo su autor Ross E.
- 6.- Bikermann J.J., Perry J.M., Booth R.B. y Curie C.C.-"Foams - Theory and Industrial Applications"-1953.Reinhold Publishing Corporation.
- 7.- Bluestein B.A. y Sober A.F.-U.S. Pat 2 992 083, expedida el II de Junio de 1961, asignada a la General Electric Company y mencionada en el reporte tecnico # 10 de T.G. Rubel y publicado por el Chemical Engineering Progress.
- 8.- Bondi A.A.-"Physical Chemistry of lubricating oils".-Reinhold Publishing Company, New York 1951.

- 9.- Boylan B.J.- U.S. Pat 3 076 768, expedida el 5 de Febrero de 1953 a la Hercules Powder Company y mencionada en el articulo "Propierities of mixtures of organosilicons with silica".- J. Chem. Physics,41,176 (1965)
- 10.- Bridgemann P.W.-"Thermodinamic propierities of polidimetil -- silicon." Proc.Am.Acad.Art. Sc. 77,129 (1949)
- 11.- Browne E.G. y Sofield C.R.-U.S. Pat 2 981 693 expedida el 25 de Abril de 1961 y mencionada en el reporte tecnico #10 de -- T.G. Rubel, pag 131 Chemical Engineering Progress. 1963.
- 12.- Carter R.C. y Parkingson F.T.- U.S. Pat 3 154 577, expedida -- el 27 de Octubre de 1964 y asignada a la Hercules Powder Com- pany, mencionada también en el mismo reporte tecnico.
- 13.- Damoa E.-U.S. pat 3 359 224, expedida el 19 de Diciembre de - 1967 y asignada a la Nalco Chemical Company mencionada en el- articulo "A new way to control foams". Ind. Eng. Chem. 1973 69,781.
- 14.- Damoa E.-U.S. Pat 2 972 579; expedida el 19 de Diciembre de - 1967 a la Nalco Chemical Company y citada también en el arti- culo "A new way to control foams" Ind. Eng. Chem. 1973 69,782.
- 15.- Delfel N.E.- U.S. Pat 2 972 579, expedida el 15 de Febrero de 1961 asignada a la Esso Research and Engineering Company y -- mencionada en "Propierities of organosilicons with silica" de C. Rhym,J,Chem. Physics 41,176 (1965).
- 16.-Duncan J. Shaw.-"Introducción a la química de superficies y co loides,"Cap.4 pag 57,2a edición española, Editorial Alhambra.

- 17.- Ellison B., Zissman L.H.-"Monomolecular layers of polydimethyl siloxane in water,".-J. Physical Chemistry 1956,60,416.
- 18.- Emulsion and Foams.-Berkmann S. y Egloff G.- 1941 Reinhold-Publishing Co.
- 19.- Fordham S.-"Silicons".-Philosophical Library,New York,1960.
- 20.- Frensdorff B.-"Silicone manufacture". Rubber Age,August - - 1958 812.
- 21.- Fortress A.-"Water repellency of cellulose acetate",Industr. Eng. Chem. 1954,46,2325
- 22.- Fox F.W.,Taylor R.A.-"Polyorganosiloxane surface activity - properties", Ind. Eng. Chem. 1947, 39, 1401
- 23.- Fox F.W.,Taylor R.A.-"Polyorganosiloxane surface activity - properties". Ind.Eng.Chem. 1947,39,1401.
- 24.- Guttoff. Silicone Manufacture.-Ind. Eng. Chem. 49,1807,(1957)
- 25.- Harkings G.C.-"Diffusion of monomolecular layers in liquids". J. Chem. Phys. 9, 552 (1941).
- 26.- Hunter H. Gordon, R.J. Barry, J.H. Hyde D. y Heiderich R.B. "Properties of polyorganosiloxane on glass". Ind. Eng. -- Chem. 38,416,1947.
- 27.- Harrison G.C. Jr y Stumpe A.J.-U.S. Pat. 3 573 222; expedida el 30 de Marzo de 1971 y citada en el artículo "A new -- way to control foams" C. Menasse. Ind. Eng. Chem. 1973 69, 782.

- 28.- Leyson K. y Cooper K.C.-U.S. Pat 3 207 678; expedida el 21 - de Septiembre de 1968, para la Midland Silicones Limited, -- Inglaterra, y citada en el articulo "Propierities of mixtu-- res of organosilicones with silica". J. Chem.Physics.41,176 (1965) de Johnson A.
- 29.- Liebling R.Canaris N.N.- U.S. Pat 3 395 102; expedida el 30- de Julio de 1968 y asignada a la Norco Chemical Company y -- citada en la revista "Pulp and Paper" de Febrero de 1970 ba- jo el titulo "Foam control in black liqueurs" de R. Liebling
- 30.- Marsh B.E., Berenschot D.J. y Wiley C.H.-U.S. Pat 3 336 231 expedida el 15 de Agosto de 1967 y citada en el papel tecni- co #10 de T.G. Rubel, publicado por la Chemical Eng.Progress.
- 31.- Mc Gregor R.A.- "Silicons". Mc Graw Hill Book Co.Inc.New - - York 1959.
- 32.- Newing A.-Trans.Faraday Soc. #Some infrared studies of poli- dimetilsiloxane" 1950,46,613, op cit R.L. Bass" Surface acti- vity of organo silico compounds". Chem. and Industr. de - - Abril de 195
- 33.- Noll W. and Schürbush K.-U.S. Pat. 3 250 727; expedida el -- 10 de Mayo de 1966 para la Farbenfabriken Bayer Aktiengesell- schaft de Alemania. y citada en el reporte tecnico #10 de T.G. Rubel de la Chemical Eng. Progress.
- 34.- Noll W.-U.S. Pat 3 455 839 expedida el 15 de Julio de 1969 - a la Dow Corning Corp:

- 35.- Rayner L.A.- U.S. Pat 3 455 839 expedida el 15 de Julio de -
1969 a la Dow Corning Corp.
- 36.- Robinson E. y Woods B.- "Thermodynamic behavior of monomole-
cular layers" Natl. Advisory Comitee of Aeronautics; reporte-
tecnico #1025 (1946). También se encuentra en el Journal of-
Chemical Society tomo 67,361,1948.
- 37.- Ross A.J.-"Foam Breaking"J. of Phys. Chem. 1956,60,416.
- 38.- Rochow C.E. y Coe J.T.- U.S. Pat 2 389 461 expedida el 3 de
1967 a la General Electric Co. y citada en el Chemical. Enci-
clopedia de Kirk Ottmer.
- 39.- Read C.E. y Coe J.T.- U.S. Pat 2 389 931 expedida el 15 de -
Agosto de 1948 a la General Electric Co. y citada en el arti-
culo de K.Menasse "A new way to control foams". Ind. Eng. --
Chem. 1973 69, 782.
- 40.- Sellers J.E. y Davis L.E.- U.S. Pat 2 449 829 expedida en --
Noviembre de 1954 a la General Electric Co. y citada en el--
libro" Silicones" de S. Fordham pag 210, Phylosofical Libra-
ry, New York 1960.
- 41.- Shearer R.A. y Akers J.T.- J. Phys. Chem 1958,62,1264, citada
en el articulo "surface activity of organo silicon compounds"
de R.L. Bass Chemistry no Industry. Abril de 1959, pag 912
- 42.- Schubert A.E. y Reed C.E.- U.S. Pat 2 563 557, expedida en -
Agosto de 1951 a la General Electric Co. y citada en el li-
bro "Silicons" de S. Fordham pag 210, Phylosofical Library,
New York 1960.

- 43.- Sullivan R.B.- U.S. Pat 3 304 266; expedida el 14 de Mayo de 1968 a la Dow Corning Corporation y citada en la Chemical Enciclopedia de Kirk Ottmer.
- 44.- Sullivan R.B.- U.S. Pat 3 304 266; expedida el 14 de Febrero de 1967 a la Dow Corning Corporation y citada también en la Chemical Enciclopedia de Kirk Ottmer.
- 45.- Trautmann C.E.- U.S. Pat 3 308 155, expedida el 8 de Mayo de 1972 y asignada a la Gulf Research Company y citada en el -- Chemical Abstracts 1972.
- 46.- Vogel C.E. y Staris F.O.- J. Chem. Eng. Data; 5,236 (1960) * citada en "Surface activity of organo silico compounds" de - R.L. Bass Chem. and Industry, Abril de 1959.
- 47.- Weaver D.G. y O'Connors R.J.- "Manufacture of basic silico - compounds." Ind. Eng. Chem. 50 132 (1958) citada en el artículo "Surface Activity of organo silico compounds" de R.L. Bass Chemistry and Industry Abril de 1959 pag 912
- 48.- Wessler A.J.- "Ultrasonic Investigations of molecular properties of liquids linear polidimetilsiloxanes". Am.Chem.Soc. 71,93 (1949)
- 49.- Wright C.H. y Hunter B.L.- "Organosilicon polymers III, - - - infrared spectra of metil polisiloxanes." J. Amer.Chem.Soc. 1947,69,803.
- 50.- Yamashita S. Lida Y. Mirukawa y Y Kameyama I.- U.S. Pat - - 3 317 435, expedida el 2 de Mayo de 1968 a la Ajinomoto Com-

pany Inc. Japón y citada en el papel tecnico #10 de T.G. --
Rubel publicado por la Chemical Eng. Progress, Noyes Data -
Corporation, New York 1972.