



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES
"HABILIDAD Y ESTABILIDAD DE LA
ESPUMA DE DODECIL SULFATO DE SODIO
CON TERCEROS COMPONENTES".

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA.
P R E S E N T A :
Hilda Margarita / Alfaro López .



MÉXICO, D.F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS AYALA.
VOCAL: Prof. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES.
SECRETARIO: Prof. JESUS GRACIA FADRIQUE.
1er. SUPLENTE: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.
2do. SUPLENTE: Prof. ALMA ROSA GARCIA CHARRETON.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:



DR. JESUS GRACIA FADRIQUE.

SUPERVISOR TECNICO:



DR. LUIS MIGUEL TREJO CANELAS.

SUSTENTANTE:



HILDA MARGARITA ALFARO LOPEZ.

A Jehová:
**Por darme paz y bienestar día
con día, guiar mis pasos y fortalecerme
en momentos difíciles.**

A mi madre:
**Por ser la mejor amiga y compañera,
la mujer más cariñosa, quien ha iluminado
con su presencia mi vida en todo momento.**

A mi padre:
**Por compartir afectuosamente la semilla
de su esfuerzo, hasta obtener con gozo y
paciencia el fruto de mis metas.**

A mis hermanos:
**Marco, Flora y Olivia, que me han demostrado
que no existe pretexto alguno para no superarse
en la vida.**

A mis sobrinos:
**Irán, Daniel y Moisés esperando ser para
ustedes una guía más.**

A mis amigos:
**Elizabeth Buendía, Alberto Telléz y Patricia
Ramírez que me brindaron su amistad e
hicieron más llevadera mi vida estudiantil.**

**A mis asesores:
Jesús Gracia y Luis Miguel Trejo por
brindarme su amistad y guiarme con
certeza hacia el conocimiento.**

**Al jurado:
Por revisar y mejorar éste trabajo.**

**Al departamento de Español de la Facultad de Química:
que con amabilidad optimizaron el texto de la tesis.**

**A la U.N.A.M.:
Porque en ella adquirí el conocimiento para
lograr un lugar en el campo laboral.**

**A mis compañeros del laboratorio de
Termofísica que me apoyaron en cuestiones
técnicas.**

**Al Colegio de Bachilleres y en especial a
Guadalupe Silva, que me han asesorado y
apoyado cuando lo he solicitado.**

**A todos los mencionados y, a los que omití
sin querer, mi más profundo agradecimiento.**

Hilda Margarita Alfaro López.

RESUMEN.

La destrucción de la espuma o la desespumación se logra por medios físicos o químicos normalmente.

La destrucción física de la espuma se fundamenta en el cambio de la elasticidad de la película por impacto mecánico. La película queda impactada al rociar agua, cambiar repentinamente la temperatura o aplicar ondas de sonido sobre la espuma hasta su abatimiento total. Desafortunadamente, la realización de éstos mecanismos no siempre es satisfactoria en cuanto a costos del equipo y eficiencia.

La otra forma de desespumación emplea un agente químico (como es el caso de ésta tesis) cuya adición permite la inhibición total o temporal de la espuma, así como la destrucción de la espuma ya generada y, depende principalmente del tipo y dosificación del agente utilizado. De esta manera, el requisito indispensable es determinar si el desespumante químico seleccionado inhibe o no la espuma y la concentración óptima para el proceso requerido.

Se han realizado varios estudios sobre la destrucción de las espumas persistentes debido a que provocan problemas de cavitación en las bombas y, por ende, aumento en los costos de operación y mantenimiento; por otra parte, dentro del área ecológica, la destrucción de espumas de productos de limpieza no degradables u otros productos, abre el campo de estudio para los desespumantes químicos con la condición de que su acción sea eficiente, permanente y anticontaminante.

INDICE.

Introducción.

Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1 Espumas	1
1.1.1 Características	1
1.1.2 Clasificación	2
1.2 Formación de la Espuma Persistente	4
1.3 Estabilidad de la Espuma Persistente	6
1.4 Medición de la Habilidad y Estabilidad de las Espumas Persistentes	6
1.5 Tensoactivos	8
1.5.1 Descripción	8
1.5.2 Clasificación	10
1.5.3 Balance Hidrofílico-Lipofílico	10
1.5.4 Concentración Micelar Crítica	12
1.5.4.1 Mecanismos de Relajación Micelar	14
1.5.5 Desespumantes y Antiespumantes	16
1.5.5.1 Elección, uso y tipos de desespumantes	16
Capítulo 2. Termodinámica Superficial	21
2.1 Tensión Superficial	21
2.2 Formulación Termodinámica	22
2.2.1 Energía Interna	22
2.2.2 Entalpía	24
2.2.3 Energía de Helmholtz	25
2.2.4 Energía Libre de Gibbs	25
2.2.5 Ecuación de Gibbs-Duhem	26
2.3 Ecuación de Adsorción de Gibbs	27
2.4 Ecuación de Young-Laplace y algunos efectos relacionados	31
2.4.1 Bordes de Plateau	33
2.4.2 Gravedad y Capilaridad	34

2.5	Elasticidad Superficial	35
2.5.1	Elasticidad de Gibbs	35
2.5.2	Flujo Marangoni	37
2.5.3	Factores Estabilizadores	39
Capítulo 3. Estudios Previos sobre Dodecil Sulfato de Sodio		40
3.1	Dodecil Sulfato de Sodio	40
3.2	Dodecil Sulfato de Sodio en Agua	42
3.3	Comportamiento de la Espuma formada a partir del sistema DSS-Agua	44
Capítulo 4. Desarrollo Experimental		50
4.1	Descripción y operación del equipo	50
4.1.1	Metodología Experimental	51
4.2	Reactivos	52
4.2.1	Preparación de Soluciones	53
Capítulo 5. Resultados y Análisis		54
5.1	Habilidad de la Espuma de DSS 20 mM	54
5.2	Decaimiento de la Espuma de DSS 20 mM	56
5.3	Sistemas DSS 20 mM-Desespumante	59
5.3.1	Habilidad y decaimiento de la espuma de DSS utilizando reactivos clásicos como antiespumantes	59
5.3.1.1	Sistemas DSS 20 mM-Poliéteres 0.1%	62
5.3.1.2	Sistemas DSS 20 mM-Ésteres 1%	68
5.3.2	Habilidad y estabilidad de la espuma de DSS 20 mM adicionando tensoactivos como antiespumantes	71
5.3.2.1	Sistemas DSS 20 mM-Span 80 1% y DSS 20 mM-Tween 80 1%	71
5.3.2.2	Sistemas DSS 20 mM-NF's 1%	74
5.3.2.3	Sistemas DSS 20 mM-Brij's 1%	77

Conclusiones	84
Bibliografía	86
Anexo 1.	
Datos sobre habilidad y estabilidad de la espuma de DSS 20 mM a diversos flujos	A1
Anexo 2.	
Datos sobre habilidad y decaimiento de sistemas DSS 20 mM-Reactivos clásicos 0.1% a 100 cm ³ /min y DSS 20 mM-Poliéteres 1% a varios flujos	A2
Anexo 3.	
Datos de habilidad y decaimiento de sistemas DSS 20 mM-Ésteres 1% y DSS 20 mM-Derivados de sorbitán 1% a 100 cm ³ /min	A3
Anexo 4.	
Datos de habilidad y estabilidad de sistemas DSS 20 mM-NF's 1% a 100 cm ³ /min	A4
Anexo 5.	
Datos de habilidad y decaimiento de sistemas DSS 20 mM-Brij's 1% a 100 cm ³ /min	A5

INTRODUCCIÓN.

Los objetivos de ésta tesis son caracterizar el comportamiento de la espuma de la solución de Dodecil Sulfato de Sodio (DSS) 20 mM, mediante los parámetros de habilidad y estabilidad a 25°C y, determinar la acción contraespumante de diversos tensoactivos adicionados a la solución.

Para determinar los parámetros fue seleccionado un método neumático; en éste se suministra aire a través de un vidrio poroso a la solución de DSS 20 mM. La caracterización de la habilidad se logra a partir del volumen producido de espuma en cierto tiempo y, la estabilidad se registra como el tiempo de vida media de las espumas formadas en el experimento de habilidad.

Así pues, éste trabajo pretende describir la desespumación por medio de la adición de un tercer componente, mediante la modificación de las pendientes ya caracterizadas en la estabilidad de la espuma de DSS 20 mM, sin embargo en la habilidad no se logra significativamente tal objetivo.

En general éste trabajo está formado por cinco capítulos.

El primer capítulo describe en forma simple los conceptos básicos sobre espumas y tensoactivos, con sus respectivas clasificaciones.

El segundo capítulo presenta los conceptos básicos termodinámicos relacionados con el tema y la formulación matemática que permite explicar cada uno de los fenómenos que ocurren en las espumas.

El tercer capítulo hace referencia a los estudios previos relacionados con el DSS como reactivo, en solución acuosa y en la formación de espuma.

El cuarto capítulo describe detalladamente el procedimiento de cada experimento, el equipo empleado, y las características de los reactivos y las soluciones preparadas.

En el quinto capítulo se presentan los resultados obtenidos en forma de gráficas las cuales se explican y analizan cuidadosamente.

Después se concluye con los resultados más sobresalientes.

Por último, las referencias bibliográficas se presentan por autor y por orden alfabético.

Al final se localizan los anexos con todos los resultados experimentales de éste trabajo.

CAPITULO 1.

ANTECEDENTES.

En la vida cotidiana es probable que no reconozcamos la presencia e importancia de las espumas; en algunas ocasiones son benéficas y en otras indeseables. Las espumas benéficas son usadas en diversos productos comerciales; ejemplo de ello, es el uso de las espumas en la extinción del fuego, en productos de cuidado personal como cremas de afeitado o champúes; en la comida: en los helados, cremas batidas o bebidas espumosas; en procesos industriales para flotar minerales, recubrir electrofóticamente metales o tratar efluentes de desecho. Por otra parte, es indeseable encontrarse con espumas en los procesos industriales, tal es el caso, de la fabricación de azúcar, papel, aceite lubricante, o específicamente en la torre de destilación y fraccionamiento, lo que hace difícil el proceso y empeora la calidad del producto.

1.1 Espumas.

1.1.1 Características.

En el campo fisicoquímico las espumas son clasificadas como sistemas coloidales, constituidas por dos fases: la fase dispersa o de aire u otro gas y la fase continua o de líquido; de esta manera cuando la concentración de la fase dispersa es mayor, se producen una serie de burbujas separadas por películas delgadas llamadas lamelas. La figura 1 presenta una forma general de la espuma en dos dimensiones, considera a cada fase existente en el sistema y se amplifica una lamela, formada por dos películas y entre ellas líquido.

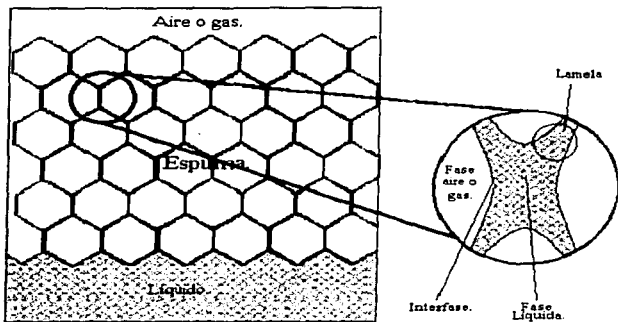


Figura 1. Esquema general de la espuma (Schramm, 1994).

En general, las espumas acuosas contienen, 95 % de aire y sólo 5% de líquido, de este líquido 99% es agua y el 1% restante algún tensoactivo. Es importante señalar que los líquidos puros no tienen la capacidad de formar espumas, esto se debe a que no forman lamelas estables, ni presentan gradientes en la tensión superficial (Aubert y col, 1986).

1.1.2 Clasificación.

Las espumas acuosas se clasifican en dos grupos:

- 1) El tiempo de vida de la espuma.
- 2) El grado de humectación de las lamelas ó la morfología de las burbujas.

Por el tiempo de vida de la espuma se dividen en:

Espumas persistentes.

Son espumas que después de suspender el flujo de aire o la agitación constante no se abaten y permanecen largos periodos sin colapsarse Ejemplo de este tipo de espumas son las soluciones acuosas que contienen tensoactivos (Kitchener, 1961).

Espumas transitorias.

Son espumas que se abaten inmediatamente después de suspender el suministro de aire. La importancia de su estudio se refleja en las pruebas hechas por Ross (1975,1979), Gracia (1986) y Elizalde (1988).

La otra clasificación sobre el grado de humectación de las lamelas o la morfología que presentan las burbujas se divide en: (Garret,1993)

Espuma Húmeda o Esférica.

Cuando las burbujas comienzan a formarse en el bulto del líquido y migran hacia la superficie, llevan una cantidad considerable de líquido y al juntarse unas con otras, presentan geometría esférica. Estas espumas se caracterizan por tener lamelas gruesas con curvatura mínima. La forma geométrica que presentan estas espumas se debe al líquido interlamelar, ya que la tensión superficial induce a la contracción de la superficie.

Espumas Secas o Poliédricas.

Después de formar la columna de espuma, las lamelas se adelgazan y forman conjunciones de tres lamelas o bordes de Plateau con ángulos de 120 grados. El arreglo estructural de la espuma, se remite a repeticiones de poliedros regulares o irregulares.

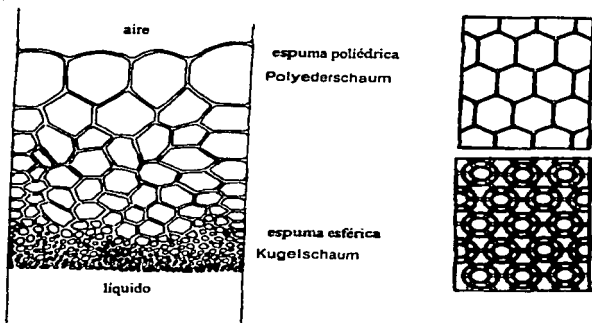


Figura 2. Columna con diferentes tipos de espuma (Garret, 1993).

En la figura 2 se observa la diferencia entre una espuma húmeda y una espuma seca, presentes en la misma columna con sus términos clásicos, espuma esférica (*Kugelschaum*) y espuma poliédrica (*Polyederschaum*).

1.2 Formación de la Espuma Persistente.

La espumabilidad o habilidad para espumar se define como la capacidad que posee una solución para formar espuma y su medición se basa en el volumen máximo de espuma producida, cuando es aplicado un trabajo sobre la disolución (Bikerman, 1973). La espumabilidad depende principalmente de la composición química y las características de las moléculas de tensoactivo. Además, es influenciada por la proporción de adsorción de tensoactivo desde la solución a la interfase líquido-gas, la reología de la capa adsorbente, la difusión gaseosa fuera y dentro de las burbujas, el tamaño de distribución de las burbujas, la tensión

superficial y viscosidad del líquido, la microestructura de la solución espumante, la temperatura y presión externa (Oh, 1991).

La figura 3 representa la producción de espuma desde el seno del líquido a la superficie. Como se observa, el proceso de formación de espuma, se genera por medios químicos o mecánicos de introducción de un gas en un líquido, así la interfase aire/solución tensoactiva se expande y forma burbujas que migran hacia la superficie del líquido, por diferencia de densidad y viscosidad entre las fases presentes.

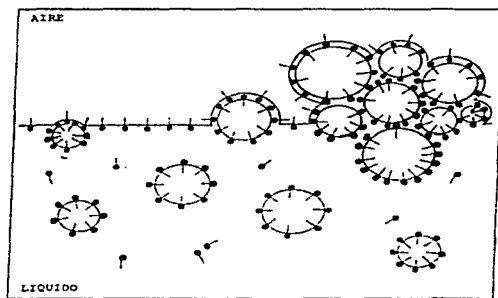


Figura.3. Inducción de espuma dentro de una solución tensoactiva, a partir de la inyección de un gas (Sanchez, 1993).

1.3 Estabilidad de la Espuma Persistente.

La estabilidad de la espuma se refiere al tiempo de vida de la misma y se mide después de retirar el medio mecánico que la producía, a partir del tiempo en que la espuma decae totalmente (Bikerman, 1973). En general, se ha observado que la estabilidad de la espuma depende de las propiedades de la solución tensoactiva, que permiten la disminución de la tensión superficial y el aumento de la viscosidad superficial (Oh, 1991).

1.4 Medición de la Habilidad y Estabilidad de las Espumas Persistentes.

Para medir la habilidad y la estabilidad de espumación, se describen los siguientes métodos.

Los métodos para medir la habilidad son (Schramm, 1994):

1) El tiempo de vida de simples burbujas en el bulbo líquido.

Consiste en la inyección de un gas en un líquido a través de un capilar o a partir de la agitación, posteriormente se mide el volumen alcanzado en cierto tiempo. Mediante éste método es muy difícil aportar datos reproducibles, ya que la influencia de vibraciones ambientales, perjudican la habilidad evaluada.

2) Volumen de la espuma bajo condiciones dadas de flujo de gas (Dinámico).

En la prueba de espuma dinámica (habilidad), se suministra aire a la solución tensoactiva por medio de un vidrio poroso y se mide el tiempo desde la formación de burbujas hasta el volumen máximo de espuma. Figura-4.

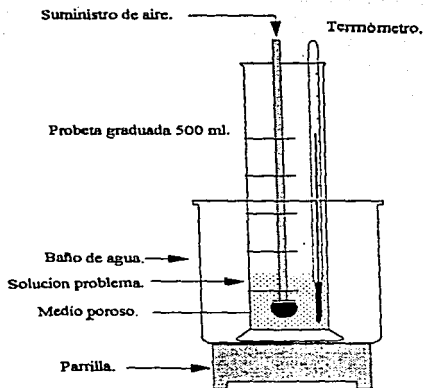


Figura 4. Aparato típico para medir espumas dinámicas (Schramm, 1994).

Para medir la estabilidad existen dos métodos:

1) *Volumen de la espuma bajo condiciones dadas de suministro de gas.*

Al igual que en la habilidad, con este método también es factible evaluar la estabilidad de las espumas persistentes. Después de la espumación se interrumpe el flujo de aire y se evalúa el tiempo de abatimiento total.

2) *Decaimiento de una columna espuma (Estática).*

Este ensayo fue propuesto por Ross y Miles, actualmente se utiliza como método estandar (Norma ASTM D 1173-53) para determinar estabilidad de la espuma. La figura 5 presenta el sistema que se utiliza para la prueba, que consiste en llenar una pipeta con la solución tensoactiva hasta cierto volumen, después se vierte una

cantidad de solución en otro recipiente (se utiliza en cada ensayo la misma distancia entre la pipeta y el recipiente), y se mide el volumen de la espuma al inicio y a los 5 min.

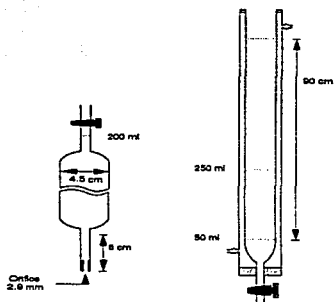


Figura 5. Prueba de vertido propuesta por Ross Miles (Schramm, 1994).

1.5 Tensoactivos.

1.5.1 Descripción.

Los tensoactivos son agentes con actividad superficial de modo que, abaten o cambian la tensión superficial de un líquido. Estructuralmente los tensoactivos son compuestos anfífilos, es decir, que tienen radicales afines al medio no polar (cadena hidrocarbonada con una longitud de al menos ocho grupos metileno o grupo hidrofóbico cuando se disuelve en agua) y radicales afines al medio polar como el agua (grupo polar o grupo hidrofílico). Figura 6.

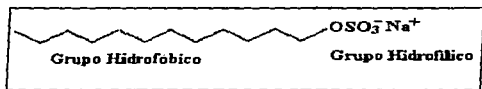


Figura 6. Estructura molecular de Dodecil Sulfato de Sodio.

Energéticamente, la parte más favorable de residencia de las moléculas de tensoactivo, es el líquido de la lamela o la interfase aire/solución tensoactiva. La orientación de las moléculas de tensoactivo depende principalmente de la afinidad de los grupos que la constituyen, de tal forma que las moléculas tensoactivas o monómeros forman una monocapa en la interfase y agregados en el líquido (Schramm, 1994) Figura 7.

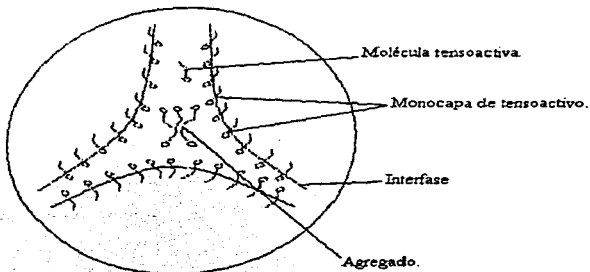


Figura 7. Localización de las moléculas de tensoactivo en la lamela.

1.5.2 Clasificación.

Los tensoactivos se clasifican de acuerdo a la naturaleza de su parte hidrofílica o hidrofóbica.

El grupo hidrofílico o cabeza de grupo puede ser:

- a) *Aniónico*.- grupos funcionales de ácidos carboxílicos ($-\text{CO}_2^-$), sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) o sulfatos ($-\text{OSO}_3^-$), con el contraión típico Na^+ .
- b) *Catiónico*.- sales cuaternarias de amonio o los compuestos de alquil piridinio, con el contraión Cl^- .
- c) *No iónico*.- compuestos etoxilados o compuestos semipolares como óxidos de aminas, sulfóxidos y óxidos de fosfina.
- d) *Anfotérico*.- betaínas o sulfobetáínas (Clint, 1992), (Schramm, 1994).

El grupo hidrofóbico o cola puede ser:

- 1) *Alquilo*.- cadena de carbonos lineal o ramificada.
- 2) *Alquilo lineal- benceno*.- cadena lineal de carbonos que presenta una ramificación benceno.
- 3) *Alquil- arilo*.- cadena hidrocarbonada que se interrumpe con el anillo aromático (Kouleheris, 1987).
- 4) *Oleina*.- insaturaciones en la cadena hidrocarbonada, en la posición α (Clint, 1992).

A partir de una serie de combinaciones entre las dos clasificaciones, podemos generar varias estructuras que se caracterizan por tener propiedades superficiales y solubilidad diferentes.

1.5.3 Balance Hidrofílico- Lipofílico (HLB).

El HLB o Balance Hidrofílico-Lipofílico de un tensoactivo es la expresión del porcentaje del tamaño y fuerza de los grupos hidrofílicos y lipofílicos. Particularmente en la industria que produce emulsificantes, existe el sistema denominado HLB que caracteriza al tensoactivo. En éste método un número HLB es

asignado a cada tensoactivo y se relaciona con una escala de aplicaciones propias para emulsificar. Como el balance representa el tamaño y la fuerza del grupo con mayor importancia, para los de carácter lipófilo se asignó un valor de HLB bajo (menos de 9) y los de carácter hidrófilo un valor de HLB alto (arriba de 11). En valores intermedios entre 9 y 11 se maneja una gama de dispersabilidad. La tabla 1 muestra la aplicación del emulsificante con respecto al HLB, y la tabla 2 muestra la gama de dispersabilidad en agua con sus valores respectivos (Becher, 1965), (ICI, 1980).

Intervalo.	Aplicaciones.
3 - 6	Emulsificante W/O.
7 - 9	Agente de mojado.
8 - 18	Emulsificante O/W.
13 - 15	Detergente.
15 - 18	Solubilizado.

Tabla 1. Intervalos de HLB y su aplicación industrial (Becher, 1965).

Gama de dispersabilidad en agua.	Intervalo de HLB.
No dispersable en agua	1 - 4
Dispersión Pobre.	3 - 6
Dispersión lechosa después de agitación vigorosa	6 - 8
Dispersión lechosa estable.	8 - 10
De traslúcida a dispersión clara.	10 - 13
Solución clara	13+

Tabla 2. Intervalos de HLB aproximados por solubilidad en agua (Becher, 1965).

1.5.4. Concentración Micelar Crítica (CMC).

Cuando algún tensoactivo es diluido en un medio acuoso, puede actuar como un electrolito común, pero a concentraciones específicas el resultado de su comportamiento es diferente. Éste comportamiento es explicado en términos de la formación de agregados o micelas que contienen alrededor de 100 moléculas de tensoactivo; en éstos casos la parte lipófila se ubica hacia el interior de la estructura y la parte hidrófila, al exterior con el medio acuoso rodeada por una doble capa difusa de contraiones. La forma geométrica que pueden presentar las micelas es esférica, elipsoidal o cilíndrica (Oh,1992). La figura 8 muestra la formación de una micela en medio acuoso.

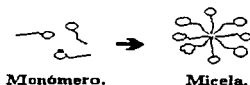


Figura. 8 Formación de micela.

La concentración en que la formación de micelas llega a ser importante es denominada Concentración Micelar Crítica (CMC). Los intervalos de concentración micelar crítica molar de algunos tensoactivos oscilan para los aniónicos entre 10^{-3} a 10^{-2} M, en los no iónicos de 10^{-5} a 10^{-4} M y los anfotéricos de 10^{-3} a 10^{-1} M.

En la figura 9 se presenta una gráfica de la tensión superficial en función del logaritmo de la concentración de tensoactivo, se muestra que a medida que la concentración de tensoactivo se incrementa, la tensión superficial disminuye hasta ser constante, a partir de la CMC (Schramm,1994).

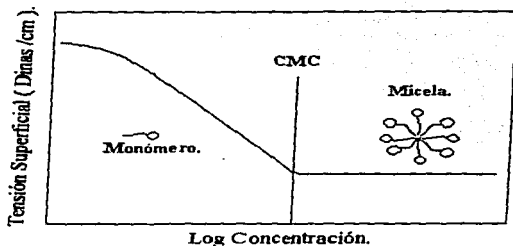


Figura 9. Comportamiento de los tensoactivos en solución.

La CMC es una propiedad del tensoactivo que puede ser modificada por otras propiedades. La disminución de la CMC se produce, por el incremento de la masa molecular de la parte lipófila del monómero o la disminución de la temperatura. De hecho, el comportamiento del incremento de solubilidad-micelación existe a la temperatura (T_k) (característica para cada tensoactivo iónico), determinada por el punto de Krafft. Como observa en la figura 10, a temperaturas por debajo del punto de Krafft, la solubilidad del tensoactivo es inferior y la solubilidad sólo determina la concentración monómero-tensoactivo. Cuando aumenta la temperatura, la solubilidad se incrementa hasta que en T_k la CMC se prolonga; en esta temperatura una gran cantidad de tensoactivo se organiza en micelas y aumenta más la solubilidad. Sobre el punto de Krafft, se observa la reducción máxima en la tensión superficial que se debe a la presencia de micelas.

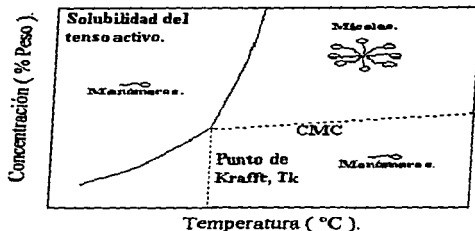


Figura 10. Conducta de la solubilidad-micelación de tensoactivos en solución (Schramm, 1994).

En tensoactivos no iónicos no se observa puntos de Krafft y la solubilidad decrece al aumentar la temperatura, en éste caso el tensoactivo pierde sus propiedades superficiales sobre la transición de temperatura asignada al punto nube. La pérdida de solubilidad ocurre por la separación de los monómeros de las micelas.

1.5.4.1 Mecanismos de Relajación Micelar.

Las micelas son especies dinámicas que buscan el equilibrio, ya que sus monómeros se unen y se separan por medio de dos mecanismos conocidos como tiempo de relajación micelar rápido (τ_1) y tiempo de relajación micelar lento (τ_2). El tiempo de relajación micelar rápido (τ_1) se relaciona con el intercambio de monómeros entre las micelas y la solución, es decir, el tiempo de residencia de los monómeros en la micela. El tiempo de relajación micelar lento (τ_2) es asociado con

la ruptura y formación de micelas, determinado específicamente, por tiempo de vida micelar o el tiempo de vida micelar promedio. El efecto de éstos mecanismos se observa cuando los monómeros antes de la CMC tienen mayor actividad superficial, pero a medida que la concentración aumenta hasta la CMC la solubilidad es mayor. (Shah, 1993).

1.5.5 Desespumantes y Antiespumantes.

Un desespumante o antiespumante es un aditivo que minimiza la elasticidad de la películas de la espuma, porque se extiende encima de, o se mezcla con las monocapas de tensoactivo, lo que produce el abatimiento repentino. Su estructura es tal, que no contribuye con la estructura de la película o la viscosidad de la superficie.

Se juzga también que la insolubilidad es una propiedad esencial. Un inhibidor de espuma es insoluble, su efecto moderado se encontraría dentro de lo dispersable y los aditivos más solubles realmente no tendrían efecto (Enc.Chem.Tec.,1993).

Antiespumante implica prevenir la espuma y desespumante se refiere a un aditivo que abate la espuma existente: aparentemente la diferencia entre ellos radica en la habilidad de esparcimiento, ya que un desespumante debe esparcirse rápidamente en la espuma, para actuar en un determinado momento u operación del proceso y un antiespumante se mezcla previamente para que la espuma no se forme. (Enc.Food.Tec.,1974), (Enc.Chem.Proc.Des.,1982).

1.5.5.1 Elección, uso y tipos de desespumantes.

En el mercado se encuentran disponibles un gran número de agentes químicos designados por sus proveedores como antiespumantes o desespumantes.

Para escoger un desespumante óptimo se debe considerar que la solubilidad y la tensión superficial sean menores, con respecto a la solución espumante. Por otra parte, los efectos de temperatura, pH, reactividad química, dispersabilidad, control de la actividad de la espuma, remoción y toxicología son criterios reelevantes de elección.

Los aditivos que se usan para destruir la espuma se basan en la disminución de la elasticidad de las lamelas (Kouloheris,1970,1987). Por lo tanto, los reactivos desespumantes más utilizados son:

Aceites y grasas : Químicamente, son glicéridos, ésteres de glicol con cadena larga saturada, ácidos monobásicos insaturados, ácidos grasos o fragmentos de aceite mineral. El aceite natural común se usa como antiespumante (por ejemplo aceite de nuez de tierra), y puede mezclarse otro antiespumante en concentraciones bajas, como el silicón para mejorar el control de la espuma. En particular los reactivos más comunes son acetato de etilo, isovalerato de isoamilo y monoestearato de glicerilo. Estos se aplican en la fabricación de papel, pinturas latex, en la producción de levadura y en productos proteicos (Gaden,1956), (Enc.Chem.Proc.Des.,1982), (Enc.Chem.Tec.,1993).

El mecanismo más aceptado de inestabilidad de la espuma en presencia de aceite como desespumante, fue propuesto por Robinson y Woods (Ross,1967), como la introducción de una gota de aceite en el líquido de la lamela y el esparcimiento de ésta en la interfase aire/agua de las películas. Ellos definieron dos coeficientes, un coeficiente de entrada E y un coeficiente de extensión S, que provienen del cambio de energía libre cuando la gota de aceite entra o se extiende en la interfase. Estos coeficientes son determinados por las siguientes expresiones:

$$E = \gamma_{w/a} + \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a} \quad (1)$$

y

$$S = \gamma_{w/a} - \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a} \quad (2)$$

donde $\gamma_{w/a}$ y $\gamma_{o/a}$ son las tensiones superficiales de la fase agua y aceite respectivamente, y $\gamma_{w/o}$ es la tensión interfacial agua-aceite. El mecanismo de desestabilización se explica de la siguiente forma:

Si $E > 0$, la gota de aceite entra a la interfase aire/agua de la película. Y si $S > 0$, la gota de aceite se extiende como una doble película sobre la interfase.

Prins (Lobo y Wasan, 1992) señaló que cuando la gota de aceite se extiende sobre la interfase aire/agua la velocidad de drenado y ruptura se acelera.

Desafortunadamente, la teoría de esparcimiento ha sido probada con diversos estudios, donde se han encontrado muchas contradicciones entre la teoría y la experimentación. Tsuge, Ross y Mc Bain, Robinson y Woods modificaron la teoría para considerar el tamaño de la gota de aceite y relacionaron las propiedades reológicas del sistema (Ross, 1967), (Lobo y Wasan, 1992). Ellos notaron que la introducción de la gota de aceite en la lamela no sólo puede producir desestabilización en la estructura, en otras pruebas el tensoactivo formó junto con la gota de aceite una "pseudoemulsión" o agregados que estabilizaban la espuma por periodos mayores a su tiempo de vida natural.

En realidad, el control químico de la actividad espumante nunca es permanente, ya que el tensoactivo puede emulsificar o solubilizar al desespumante.

Alcoholes : los alcoholes de peso molecular alto como el octanol, son los más útiles en la fabricación del papel, fermentaciones, destilaciones acuosas, fabricación de jabón, en la industria fotográfica y de cerámica, para inhibir o controlar la espumación (Gaden, 1956), (Enc.Chem.Proc.Des., 1982).

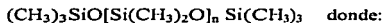
Fosfatos : fosfato de tributilo, ésteres de ácido fosfórico, trioctilato de potasio, etilen fosfato y difosfato, también se utilizan en las mencionadas industrias (Enc.Chem.Proc.Des., 1982).

Sulfatos y Sulfonatos : son las sales de ácido sulfónico y sales de metales alcalinos de alcoholes sulfonados. Estudios hechos por Varadaraj y col., sostienen que los sulfatos producen alturas considerables de espuma por debajo de la CMC, pero el

porcentaje de reducción de la altura medida durante 15 min. muestra que la eficiencia de desespumación es del 60% (Varadaraj y col,1990).

Poliamidas :son poliamidas y polialquilenos que se añaden a calderas y ebulliciones como antiespumantes (Gaden,1956).

Silicones : Los silicones son propiamente dimetilpolisiloxanos, son líquidos incoloros con viscosidades entre 1 y 1 millón de centistokes. Su estructura general es :



n es de 0 a 2500.

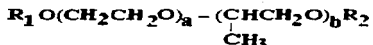
La tensión superficial de éstos polímeros es aproximadamente 21 dinas/cm y la tensión interfacial con el agua es 42 dinas/cm. Debido a que el coeficiente de extensión es bajo no controla la espuma en sistemas acuosos.

Los antiespumantes con base silicón, contienen además aditivos que substancialmente mejora la acción desespumante; la magnitud de la mejora, depende principalmente de las características físicas del silicón y el excedente incluye sólo hidrofiliad a la molécula.

La dispersabilidad de este tipo de compuestos mejora más, al emulsificarse con tensoactivos y estabilizadores, como los productos DB-31 emulsión de Dow Corning Co. y SAG 10 de Unión Carbide Co. (Enc.Chem.Proc.Des.,1982), (Enc.Chem.Tec.,1993).

Derivados de Sorbitan : son monolaurato de sorbitán (Span 20), triestearato de sorbitán (Span 65) o trioleato de sorbitán (Span 85) utilizados como antiespumantes de baja toxicidad (Enc.Chem.Tec.,1993).

Copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno : estos comprenden un grupo muy grande de polímeros y copolímeros de óxido de etileno y de propileno, generalmente se usan como antiespumantes los polímeros lineales, con la siguiente estructura general:



R1 y R2 son grupos alquil o hidrógeno, b es cualquier número más grande que cero, si b = 0, el compuesto será un polietileno que es soluble en agua y no tendrá algún control antiespumante. Cuando a = 0, el producto es un polipropileno y funcionará como antiespumante. Uno de los copolímeros típicos es el denominado Pluronic serie BASF-Wyandotte S.A.

Aunque en realidad, muchos de estos antiespumantes orgánicos son específicos para una espuma determinada, lo más adecuado es realizar ensayos para el problema propio (Enc.Chem.Proc.Des.,1982).

Derivados Ramificados : muchos estudios han determinado la acción desespumante de reactivos lineales, en otras ocasiones el uso de la misma familia, pero ramificada actúa con mayor eficiencia. Estudios hechos por Varadaraj y col. con reactivos y tensoactivos de alta espuma, demostraron que los sulfatos y compuestos etoxilados ramificados presentan un abatimiento mayor, con porcentajes de 59 a 66% de decaimiento en 15 min. y señalan que el factor de inestabilidad depende del incremento de la tensión superficial (Varadajy col.,1990).

CAPITULO 2. TERMODINAMICA SUPERFICIAL.

La interfase se localiza entre la fase dispersa y la fase continua. A menudo, la termodinámica clásica considera sólo a la interfase visible, es decir, a la interfase líquido-líquido, líquido-sólido, y sólido-sólido. Cuando se estudian las interfases gas-líquido o gas-sólido se ubican en la termodinámica superficial.

2.1 Tensión superficial.

La tensión superficial es definida como la fuerza necesaria para expandir el área superficial de un líquido (Castellan, 1983), (Aubert, 1986). La tensión superficial se describe de la manera siguiente: cuando las moléculas de agua, son atraídas mutuamente en todas direcciones por fuerzas de van der Waals, estas fuerzas atractivas opuestas se anulan (figura 18A); pero en la superficie, las moléculas sufren un desbalance (Figura 18B), que se debe a la atracción hacia el interior del líquido y forma una aparente membrana rígida. Esta propiedad superficial también se observa en gotas y burbujas.

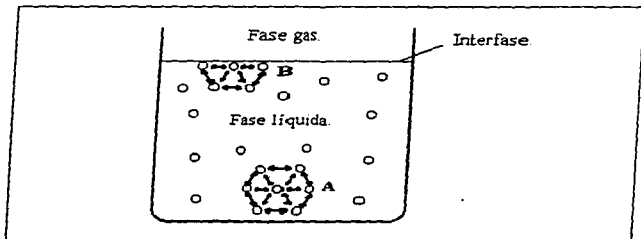


Figura 18. Representación de la tensión superficial.

A partir de la definición termodinámica, matemáticamente la tensión superficial se expresa como:

$$W = \gamma l \, dx \quad (3)$$

ó

$$f \, dx = \gamma \, dA \quad (4)$$

donde f es la fuerza necesaria para expandir la superficie, dx es la diferencial de longitud, γ es la tensión superficial y dA es la diferencial de área. Así, la tensión superficial tiene unidades de energía por unidad de longitud. (Maron, 1984).

Específicamente en una lamela existen dos interfaces, cada interfase tiene su propia tensión superficial y el término película tensión es común. La película tensión es igual para la doble tensión superficial de las películas, pero no es igual para la superficie de la solución, a menos que la lamela sea muy gruesa; sin embargo, después de cierto tiempo difiere por adelgazamiento (Schramm, 1994).

2.2 Formulación Termodinámica.

2.2.1 Energía Interna.

Para un sistema cerrado de dos fases en equilibrio, la primera ley de la termodinámica se define como:

$$\Delta U = Q + W \quad (5)$$

ó

$$U = dQ + dW \quad (6)$$

donde ΔU es la energía interna cuando existe un cambio diferencial, Q el calor transferido al sistema y W el trabajo hecho en el sistema. Si se parte de la segunda ley de la termodinámica, la entropía se define como,

$$dQ = T dS \quad (7)$$

cuando los cambios diferenciales son reversibles S representa a la entropía y T a la temperatura absoluta del sistema.

Si a partir de un trabajo cambia diferencialmente al volumen en contra de la presión externa, este trabajo reversible se expresa como:

$$dW = - P dV \quad (8)$$

donde P es la presión y V el volumen.

Al diferenciar la ecuación (2.6) y sustituir la ecuación (2.7) y (2.8) se obtiene:

$$dU = T dS - P dV \quad (9)$$

Para sistemas abiertos multicomponentes:

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

donde μ_i es el potencial químico y n_i es el número de moles íesimos que intervienen.

Si cuando se realizó el trabajo diferencial de volumen, aumentó el área superficial, entonces la representación de este trabajo se define por la ecuación (2.5) y al sustituir este trabajo a la ecuación (2.8) tenemos:

$$dW = - P dV + \gamma dA \quad (11)$$

Para finalizar, al sustituir la ecuación (2.11) en la ecuación (2.10), queda representada la *ecuación fundamental de superficies*:

$$dU = T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (12)$$

2.2.2 Entalpia.

Termodinámicamente es definida como:

$$H = U + PV \quad (13)$$

y al diferenciar tenemos:

$$dH = dU + P dV + V dP \quad (14)$$

si sustituimos la ecuación (2.12) en la ecuación (2.14) obtenemos la *ecuación de entalpia superficial*:

$$\begin{aligned} dH &= T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + P dV + V dP \\ dH &= T dS + V dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (15)$$

2.2.3 Energía de Helmholtz.

Su expresión termodinámica es:

$$A = U - TS \quad (16)$$

al diferenciar obtenemos:

$$dA = dU - T dS - S dT \quad (17)$$

Si se sustituye la ecuación (2.12) en la ecuación (2.17) se obtiene la *ecuación de la energía de Helmholtz superficial*:

$$dA = T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i - T dS - S dT$$

$$dA = -P dV - S dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (18)$$

2.2.4 Energía Libre de Gibbs..

La función que representa la energía libre de Gibbs es :

$$G = U + PV - TS \quad (19)$$

al diferenciar obtenemos:

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT \quad (20)$$

y cuando sustituimos la ecuación (2.12) en la ecuación (2.20) tenemos la *expresión de la energía libre de Gibbs superficial*:

$$dG = T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = V dP - S dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (21)$$

2.2.5 Ecuación de Gibbs-Duhem.

Si consideramos un sistema heterogéneo de una fase, como un sistema abierto homogéneo, al integrar la ecuación (2.12) obtenemos la siguiente expresión:

$$U = T dS - P dV + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (22)$$

y al derivar toda la expresión :

$$dU = T dS + S dT - P dV - V dP + \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (23)$$

Si sustituimos la ecuación (2.23) en la (2.12) se obtiene la *ecuación de Gibbs-Duhem superficial*:

$$T dS + S dT - P dV - V dP + \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

$$= T dS - P dV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$S dT - V dP + A d\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (24)$$

(Castellan,1983), (Maron & Prutton,1984), (Mortimer,1993).

2.3 Ecuación de Adsorción de Gibbs.

Apartir de la ecuación (2.24) de superficies tenemos que :

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

Si dividimos todo entre el área superficial :

$$S dT - V dP - d\gamma + \sum_i n_i/A d\mu_i = 0 \quad (25)$$

y como la concentración de superficie es:

$$\Gamma_i = (n_i/A) \quad (26)$$

resulta:

$$S dT - V dP - d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (27)$$

A temperatura constante y $V = 0$ entre las dos fases tenemos:

$$- d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (28)$$

Cuando existe una determinada concentración de soluto en la superficie entonces se produce un abatimiento de la tensión superficial expresado por:

$$\mu_i^B = \mu_i^S \quad (29)$$

Para dos componentes:

$$- dy = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (30)$$

Si ajustamos $\Gamma_1 = 0$ para un componente puro la ecuación queda reducida a:

$$- dy = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (31)$$

Cuando el potencial químico es ideal :

$$\mu_i^B = \mu_i^{oB} + RT \ln X_i \quad (32)$$

En el equilibrio los potenciales del bulto y superficie tienen el mismo valor, entonces :

$$d\mu_i = RT \ln X_i \quad (33)$$

al sustituir la ecuación (2.33) en la (2.31) tenemos:

$$- dy = \Gamma_2 RT \ln X_i \quad (34)$$

Si de la ecuación anterior despejamos la concentración del soluto obtenemos:

$$\Gamma_2 = -1/RT (dy/d\ln X_i)_T \quad (35)$$

Finalmente tenemos la ecuación de adsorción de Gibbs (Garret, 1956):

$$\Gamma_2 = -X_i/RT \left(dy/dX_i \right)_T \quad (36)$$

En la ecuación, X_i es la concentración de la solución, T la temperatura absoluta, R la constante de los gases, y (dy/dX_i) es la velocidad de variación de la tensión superficial de la solución con respecto a la concentración. Cuando (dy/dX_i) es positivo, entonces Γ_2 es negativa y el bulto de la solución es más rico en soluto que la superficie, (electrolitos fuertes). Cuando (dy/dX_i) es negativo y Γ_2 es positivo, la superficie contiene más moléculas del soluto que la solución (solutos tensoactivos). De esta forma, la actividad superficial positiva se relaciona con la adsorción de la moléculas de soluto en la superficie y la actividad superficial negativa con la expulsión del soluto de la superficie (Maron, 1984).

Lo que expresa la ecuación de adsorción de Gibbs se observa cuando las fuerzas moleculares superficiales del líquido se encuentran bajo un estado de insaturación, entonces al depositar una fuerza que anula dicha fuerza contráctil, la superficie se determinada por la concentración de la sustancia líquida denominada *fase adsorbente*, y la adherida *fase adsorbida*, fenómeno denominado *adsorción*.

El efecto que causan las sustancias disueltas es el cambio en la tensión superficial, como se observa en la figura 19, la curva a) muestra el incremento de la tensión superficial al ser adicionado un electrolito fuerte. En la curva b) la presencia de un electrolito débil, produce una pequeña disminución de la tensión superficial y por último en la curva c) el abatimiento de la tensión superficial es inducido por la adición del tensoactivo. Esto explica, que los solutos con actividad superficial pueden neutralizar a las fuerzas superficiales (Gaden, 1956).

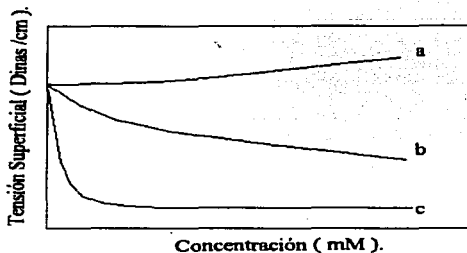


Figura 19. Comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración de soluto: a) electrolito fuerte, b) electrolito débil y c) tensoactivo (Maron, 1984).

Los solutos que conducen a la reducción de la tensión superficial cuando aumenta la concentración, se dice que presentan actividad superficial positiva y los que aumentan dicha tensión tienen actividad superficial negativa (Maron, 1984).

2.4 Ecuación de Young-Laplace y algunos efectos relacionados.

En espumas surge una distinción clara entre una espuma húmeda y una espuma seca. En la espuma húmeda es posible observar lamelas sumamente gruesas que definen la forma de cada una de las burbujas. La superficie de estas burbujas se encuentra regida por dos tipos de presiones, la presión en el interior de la burbuja o presión del gas P_g y la presión de líquido P_l . Estas presiones son diferentes y la presión $P_g > P_l$, expresadas como:

$$\Delta P = P_g - P_l \quad (37)$$

para burbujas esféricas de radio R , donde $R = R_1 = R_2$ y es posible relacionar a esta diferencia de presión con la γ , entonces:

$$P \, dV = \gamma \, dA \quad (38)$$

El volumen de una esfera es:

$$V = 4/3 \pi R^3 \quad (39)$$

al diferenciar:

$$dV = 4 \pi R^2 \quad (40)$$

El área de una circunferencia es:

$$A = 4 \pi R^2 \quad (41)$$

al derivar:

$$dA = 8 \pi R \quad (42)$$

Al sustituir la ecuación (2.40) y (2.42) en la ecuación (2.38) obtenemos la *ecuación de Young-Laplace*:

$$\Delta P = 8\pi R / 4\pi R^2$$

ó

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (43)$$

Para burbujas que se encuentran en la transición a espumas secas o con geometría más compleja, entonces los dos radios principales de curvatura R_1 y R_2 se usan de la siguiente forma:

$$\Delta P = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (44)$$

Mientras para una superficie cilíndrica $R_1 = \infty$ y :

$$\Delta P = \gamma/R_2 \quad (45)$$

Finalmente, para superficies planas $R_1 = R_2 = \infty$ y $\Delta P = 0$.

La ecuación de Young-Laplace en sus dos primeras expresiones también se conoce como *flujo de Laplace o flujo capilar* (Schramm, 1994).

2.4.1 Bordés de Plateau.

La característica principal de una espuma seca, es la complejidad de su forma geométrica, y los principios físicos que determinan su geometría emergen de observaciones hechas por el físico Joseph A.F. Plateau.

Plateau realizó dos observaciones:

- 1) Explicó que la película individual que forma las paredes de las celdas de las burbujas son superficies planas o curvas uniformes. Una película es plana sólo cuando la presión en las dos celdas adyacentes es igual. Una película curva significa que existe diferencia de presión entre celdas adyacentes y la presión es mayor en la celda del lado concavo de la curva.
- 2) El líquido en una espuma seca se distribuye entre las películas y los bordes de Plateau, definidos como canales o conjunciones de tres lamelas. La curvatura de los bordes de Plateau, indican que la presión dentro de ellos es menor en relación a las celdas y películas. El efecto se relaciona con un tipo de succión que desestabiliza a la estructura espumada y provoca la salida de flujo líquido de las lamelas (Aubert y col.,1986).

La figura 20 presenta la diferencia de presión que existe en un borde de Plateau.

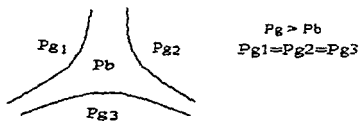


Figura 20. Borde de Plateau.

Dentro de cada borde de Plateau existe un balance de fuerzas que sostienen la estructura de la espuma, por lo que cuando tres películas producen estos bordes, los ángulos entre ellos son iguales (120°). Otro balance semejante se da en cuatro películas reunidas con ángulos de 90° y así sucesivamente.

Argumentos matemáticos complejos demuestran que todos los bordes de Plateau deben constar sólo de tres películas para minimizar de la energía y balancear las fuerzas que actúan sobre todo el sistema. La minimización de la energía y el balance de fuerzas dictan un tercer principio que gobierna la geometría de la espuma poliédrica:

La conjunción de cuatro bordes de Plateau debe formar un ángulo entre dos bordes de 109° (Aubert y col., 1986).

2.4.2 Gravedad y Capilaridad.

Después de la generación de la espuma, inmediatamente el líquido localizado entre las lamelas tiende a drenar debido a la fuerza de gravedad; esta fluidez descendente induce a otro tipo de fuerza desarrollada dentro de los bordes de Plateau, denominada fuerza capilar. El punto en que las fuerzas capilares y la fuerza de gravedad llegan a competir en los bordes de Plateau, se determina cuando la interfase líquido-gas es tan curva, que genera una región de baja presión en el área de Plateau. Esta depresión origina el arrastre de líquido hacia los bordes de Plateau y el adelgazamiento de las lamelas, de tal manera que este desenfrenado proceso, causa la ruptura de las películas (Djabbarah, 1985).

2.5 Elasticidad Superficial

2.5.1 Elasticidad de Gibbs.

Si una lamela se encuentra estabilizada por un determinado número de moléculas tensoactivas, como se observa en la figura 21 a) y súbitamente se somete a una expansión (fig. 21 b), entonces la porción expandida de la lamela refleja un bajo grado de adsorción tensoactiva.

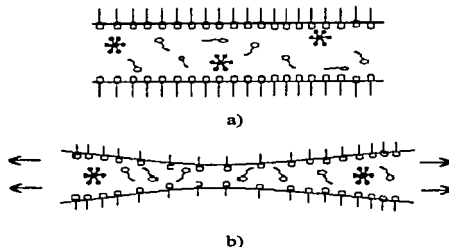


Figura. 21 a) Lamela estable. b) Lamela expandida.

La expansión de la lamela experimenta entonces, un incremento local de tensión superficial, que sólo puede ser equilibrado por las fuerzas viscosas del líquido interlamelar y la difusión de los flujos Marangoni (Aubert, 1986).

El argumento que explica la capacidad de una película a expandirse y restaurarse es la elasticidad de Gibbs. A partir de la ecuación de Young-Laplace, ecuación (2.43) tenemos:

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

Si se considera un cambio en la presión, entonces el radio de curvatura cambiará y tendremos:

$$\frac{d\Delta P}{dR} = \frac{2}{R} \frac{d\gamma}{dR} - 2 \frac{\gamma}{R^2} \quad (46)$$

Cuando se eleva el radio de curvatura la presión disminuye, por lo tanto existe una relación inversa entre estas variables y entonces la ecuación anterior se expresa como:

$$d\Delta P/dR < 0 \quad (47)$$

Al sustituir la ecuación (2.47) en la (2.46) tenemos:

$$\frac{1}{R} \frac{d\gamma}{dR} - \frac{\gamma}{R^2} < 0 \quad (48)$$

Reordenando:

$$\frac{d\gamma}{dR} < \frac{\gamma}{R} \quad (49)$$

$$\frac{d\gamma}{d \ln R} < \gamma \quad (50)$$

En equilibrio la superficie elástica esta definida por el *módulo de elasticidad de Gibbs*:

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln R} \quad (51)$$

Si se sustituye el área por el radio de curvatura en la ecuación (2.51) obtenemos:

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (52)$$

donde γ es la tensión superficial y A es el área geométrica de la superficie.

Para una lamela, existen dos superficies y la elasticidad es:

$$E = 2 \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (53)$$

La elasticidad de Gibbs sucede en muchas películas delgadas donde el número de moléculas de tensoactivo es tan bajo, que no puede restaurar la concentración superficial, después de la deformación.

La elasticidad depende de la tensión o fuerza aplicada al sistema y generalmente, se incrementa conforme se incrementa la concentración de tensoactivo en la interfase. Desde este punto de vista se podría pensar que a medida que la concentración es mayor la elasticidad también, pero se ha observado que después de la CMC las películas no tienen elasticidad (Havazclet, 1993).

2.5.2 Flujo Marangoni.

Posterior a la expansión de la película o lamela, la contracción de la superficie induce al flujo líquido a drenar de la región de baja tensión a la región de alta tensión, lo que permite la restauración móvil de tensoactivo a lo largo de la interfase. Este transporte de líquido es debido fundamentalmente a los gradientes de tensión superficial condicionados por el efecto de Marangoni, los cuales proveen la fuerza que restaura a la película y desaparecen cuando aparece el equilibrio de adsorción, proceso que puede ocurrir en segundos o en un periodo más largo. En lamelas

gruesas, la restauración casi es inmediata y en lamelas delgadas la carencia de tensoactivo retarda el proceso e induce a la difusión de líquido de partes lejanas.

De esta manera el efecto Gibbs-Marangoni provee fuerzas que contrarrestan la ruptura de la película y son más significantes, cuando las deformaciones son muy rápidas. En muchas soluciones tensoactivas la conducta de la tensión superficial es dinámica y ayuda que el área superficial pueda expandirse y contraerse con mucha facilidad, en un tiempo muy corto (Ross, 1967), (Aubert, 1986).

2.5.3 Factores Estabilizadores.

Otra propiedad que contribuye a la estabilidad de la espuma es la viscosidad. La alta viscosidad interfacial, promueve la estabilidad de la espuma, ya que disminuye la velocidad de drenado, adelgazamiento, unión y deformación de la burbujas. En películas gruesas la ruptura tarda más tiempo en llegar, pero si además se eleva la viscosidad, el retardo y la estabilidad será mayor, y entonces el colapso dependerá directamente de la temperatura. En algunos estudios se ha observado, que cuando se combinan tensoactivos se logran superficies muy viscosas. La adición de una pequeña cantidad de tensoactivo no iónico en una solución de tensoactivo aniónico, mejora la estabilidad de la espuma debido a que la capa superficial se forma de una fase superficial líquido-cristal, en equilibrio con una fase solución isotrópica. En general, algunas lamelas muy estables se forman de este tipo de sistemas, pero si sólo se presenta la fase líquido-cristal, la espuma no es estable.

Un efecto superficial estudiado se encuentra en las paredes que forman a las lamelas, a éste efecto lo determinan las cargas iguales que provocan repelencia entre capas y evitan la colapsación de la espuma. La explicación del efecto es la formación de una doble capa eléctrica, que consiste de:

Una capa interna que incluye iones adsorbidos y una capa difusa, donde los iones se distribuyen de acuerdo a la influencia de las fuerzas eléctricas y el movimiento térmico.

Finalmente, el tamaño de celda de las burbujas también es importante en la estabilidad, ya que cuando la distribución es homogénea las diferencias de presión son mínimas (Garret, 1993).

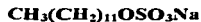
CAPITULO 3.

ESTUDIOS PREVIOS SOBRE DODECIL SULFATO DE SODIO.

Para tener antecedentes sólidos que permitan explicar con mayor detalle la contraespumación, este capítulo muestra las propiedades físicas y el comportamiento del Dodecil Sulfato de Sodio en solución acuosa; además se enfatiza la conducta de la espuma formada a diversas concentraciones.

3.1 Dodecil Sulfato de Sodio (DSS).

El DSS se clasifica como tensoactivo aniónico y su característica principal se basa en la ionización del grupo hidrófobo, cuando se encuentra en solución (Barragan, 1988). Su estructura y fórmula general se representa en la figura 22.



ó



Figura 22. Dodecil Sulfato de Sodio.

El peso molecular de este compuesto es 288.38 g/mol. Con respecto a sus propiedades físicas, es un polvo fino blanco, con punto de fusión entre 204 y 207°C. Toxicológicamente, al estar en contacto con este reactivo, la inhalación puede provocar irritación en las membranas mucosas o en el tracto respiratorio, la

absorción cutánea causa dermatitis, al ingerirlo provoca náuseas, dolor de cabeza, irritación y tos, y por contacto óptico causa ardor. El estar expuesto por un tiempo prolongado a éste reactivo (además de todas las molestias ya indicadas) puede provocar alergias y efectos crónicos que persisten por más de 2 años. Para manejar este reactivo, es necesario utilizar medidas mínimas de seguridad, tales como el uso de la bata y el cubreboca, ventilar el área de trabajo y limpiar aquellos derramamientos que pudieran existir. La forma de desecho, consiste en su disolución y luego vía drenaje o incineración (Merck Index).

3.2 Dodecil Sulfato de Sodio en Agua.

Uno de los sistemas tensoactivos más estudiados, es el sistema Dodecil Sulfato de Sodio en Agua. A 25°C su micelación crítica se presenta en la concentración 8 mM. Algunas propiedades de la solución se modifican cuando se llega a la CMC, como la solubilidad en agua, el porcentaje de contracciones por micela y la viscosidad (Shah, 1993).

La figura 23 presenta el diagrama de fases del sistema DSS en agua, en él se observa la región diluida, la curva de solubilidad e intersectando en la temperatura de 9°C, el punto de Krafft. Debajo de este punto no existe formación de micelas, sólo monómeros y baja solubilidad; arriba de éste mismo punto la CMC se localiza a 25°C y 8 mM (20%), alrededor de éste punto se observa el incremento de la solubilidad. En la región de alta concentración coexisten cristales hidratados a temperaturas medias y a temperaturas mayores cristales líquidos isotrópicos (Clint, 1992 y Shah, 1993).

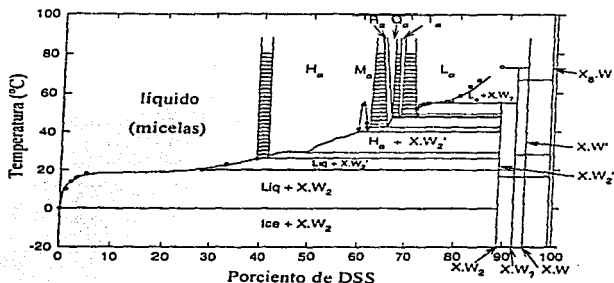


Figura 23. Diagrama de fases del sistema DSS en agua (Kékicheff, 1989).

Un análisis hecho por Preston en 1948, muestra la conducta de varias propiedades de bulo y superficiales en función de la concentración de DSS (figura 24). En cada una de las curvas alrededor de la CMC (8 mM) se presenta un cambio importante asociado a la aparición de micelas (Preston, 1948; Oh, 1991 y 1992).

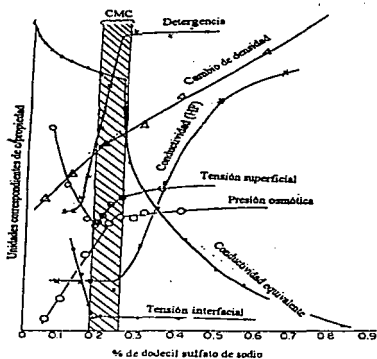


Figura 24. Grafica de propiedades en función de la concentración de DSS, en el intervalo de temperatura de 25 a 38°C (Preston, 1948).

3.3. Comportamiento de la Espuma formada a partir del sistema DSS-Agua.

El planteamiento de diferenciar el comportamiento del sistema de DSS-Agua en solución y como espuma, se deriva de la localización de los monómeros o micelas, de tal manera que, en solución pueden estar en el bulto o en la superficie y en la espuma, además de enriquecerse de esta solución por capilaridad estas moléculas o agregados pueden situarse dentro de la lamela o en la interfase aire/agua, lo que determina la estabilidad de la misma. Así pues, la forma de correlacionar la espuma con la concentración y a su vez con otras propiedades, es a partir de los parámetros de habilidad y estabilidad.

Con respecto a la habilidad de espumación, en una prueba de vertido (Figura 25) se reporta que en el sistema DSS-Agua, el volumen de espuma formada aumenta conforme se incrementa la concentración hasta la CMC y después se comporta en forma constante. La altura máxima alcanzada en estos experimentos, ocurre a la temperatura de 46°C y a la concentración 5 mM, el intervalo en donde el comportamiento es constante, abarca desde 5 a 15 mM (Dreger, 1944).

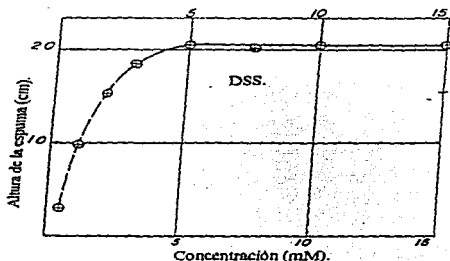


Figura 25. Habilidad de espumación de DSS a partir de la prueba de vertido (Dreger, 1944).

También, se reportó una prueba de agitación con sulfatos de alquilo, el volumen máximo es relacionado con el número de carbonos y la temperatura. En este experimento se observa que para el DSS el volumen máximo disminuye a medida que aumenta la temperatura (Figura 26).

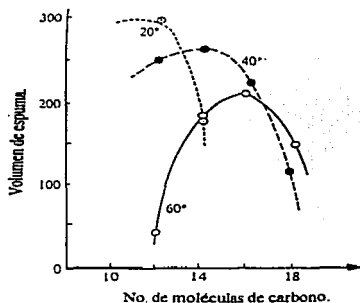


Figura 26. Habilidad por agitación de sulfatos de alquilo (Bikerman, 1973).

Los diversos estudios hechos sobre la habilidad de espumas de alquil sulfatos en agua, coinciden en señalar que la habilidad de espumación se incrementa con la concentración en valores pequeños y alcanza un máximo o un valor constante alrededor de la CMC. Ejemplo de ello, es un estudio que utilizó un método neumático, en el se asignó a la altura máxima (h) y al suministro de aire a flujo constante (v), de tal forma que, relacionaron h/v como la medida de habilidad espumante. Para la solución de DSS 1 mM el resultado de la relación fué 2 minutos y a 7 mM, 30 minutos (Bikerman, 1973).

Dentro de los métodos neumáticos recientemente se demostró que la habilidad de la espuma de DSS, depende del flujo de aire. En este estudio se midió el volumen en un tiempo determinado y sobre un intervalo de concentraciones (4 a 18 mM). Para un flujo de $90 \text{ cm}^3/\text{min}$ el volumen de la espuma se incrementó antes y después de la CMC (4 y 14 mM) y se encontró el valor máximo de volumen (950 cm^3) a 14 mM para un flujo inyectado durante 10 min (Figura 27), (Vázquez, 1995).

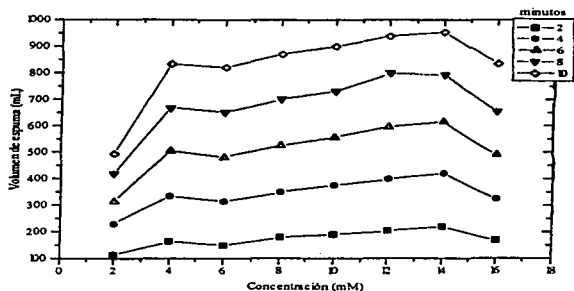


Figura 27. Habilidad de la espuma de soluciones de DSS, alrededor de la primera CMC para un flujo de $90 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Vázquez, 1995).

Uno de los primeros estudios hechos sobre la estabilidad de la espuma de DSS a 25°C (Figura 28), demostró que antes de la CMC (8mM) la estabilidad de la espuma es frágil, pero a medida que se incrementa la concentración de alcohol láurico la altura y la estabilidad de la espuma aumenta. Por otra parte, después de la CMC la altura de la espuma de DSS es mayor y la estabilidad también se incrementa conforme aumenta la concentración de alcohol láurico, sin embargo, la eficiencia del alcohol láurico, aporta mayor estabilidad antes de la CMC (Brown, 1953).

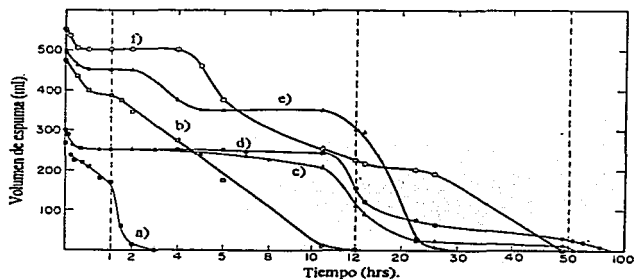


Figura 28. Tiempo de vida de mezclas de soluciones de DSS y alcohol láurico. Puntos sólidos DSS antes CMC, puntos abiertos después CMC. Concentraciones de alcohol láurico: a),b) 0%, c)0.001%, d)0.003%, f)0.005%, e)0.015%

Otro análisis (Figura 29), demostró que el DSS, alrededor de la CMC presenta un incremento en el tiempo de vida media desde 4 hasta 10 mM a un flujo de 90 cm^3/min y 25 $^\circ\text{C}$. La estabilidad resultó mayor después de la CMC y alcanzó un máximo relativo en 10 mM con tiempo de vida media de 70 min. Posteriormente, disminuyó y volvió a alcanzar la estabilidad máxima en 20 mM con tiempo de vida media de 90 min (Vázquez, 1995).

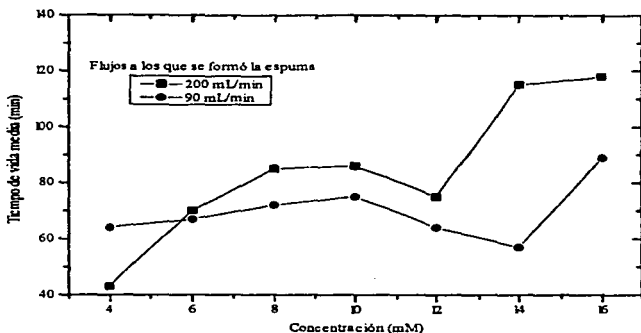


Figura 29. Estabilidad de la espuma de soluciones acuosas de DSS en el intervalo de 4 a 20mM (Vázquez, 1995).

Por último, un estudio hecho sobre la estabilidad de simples burbujas adheridas a un tubo de vidrio, descritas como lamelas sencillas, reporta para el DSS y mezclas con alcohol láurico a diversas concentraciones, lo siguiente:(Figura 30)

La distribución de burbujas en función del tiempo mostraron dos etapas. En la primera etapa, el adelgazamiento de la lamela es causado por la gravedad y la segunda etapa es consecuencia de la ruptura real de la espuma por efectos capilares. Por otra parte, las observaciones llevan a concluir que el alcohol láurico prolonga el tiempo de drenado (Djabbarah, 1985).

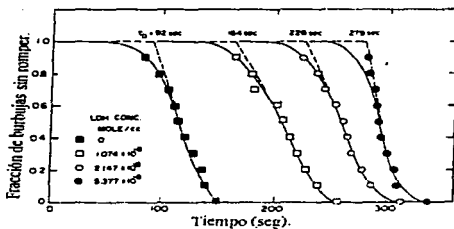


Figura 30. Fracción de burbujas sin romper en función del tiempo para DSS y mezclas con diferentes concentraciones de alcohol láurico.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En la parte experimental, se utilizaron soluciones de dodecil sulfato de sodio con una concentración 20 mM. Inicialmente se caracterizó la habilidad y el decaimiento de la espuma. Para determinar estos dos efectos, se utilizó un método neumático, con el cuál fue posible cuantificar y observar claramente los dos fenómenos estudiados y algunas otras características de la espuma. En la segunda parte experimental también fue utilizado este método, en él se determinó la habilidad y la estabilidad de la espuma, a partir de la adición de 1% en volumen de reactivos típicos y emulsificantes usados como antiespumantes.

4.1 Descripción y operación del equipo.

Para determinar la habilidad y estabilidad de la espuma se seleccionó el método neumático propuesto por Oh (Oh,1991). Se suministró un gasto de aire constante a la solución de estudio, después se midió el volumen de espuma por intervalos de tiempo hasta el volumen límite (1000 cm^3), con una precisión de $\pm 0.005 \text{ L}$. Los volúmenes se midieron a flujos de 100, 150, 200, 250 y $300 \text{ cm}^3/\text{min}$. Para ello se usó un espumómetro que consiste de un cilindro de vidrio(1) de 5 cm de diámetro interno de 1000 cm^3 de capacidad y con graduaciones cada 5 cm^3 , en la parte externa contiene una chaqueta para el control de temperatura y como parte adicional consta de un tapón de vidrio(2), constituido por una conexión para el suministro de aire y un vidrio poroso del No.1 (diámetro de poro de 100 hasta 160 mm nominal). La temperatura de trabajo se mantuvo en $25^\circ\text{C} \pm 0.2$, controlada a partir de un recirculador Colora (3), se registró por medio de un termopar y un termómetro digital Cole Parmer modelo 8112-20. El flujo de aire fue generado con una bomba de aire Aquarium 3000 cc.(4), controlado con una válvula y un rotámetro calibrado, ambos marca Gilmont (con graduación de 1 a $300 \text{ cm}^3/\text{min}$) (5). Posterior a la

espumación límite, la determinación del decaimiento de la espuma se cronometró por lapsos de 5 minutos hasta el tiempo de vida media y en algunas ocasiones hasta el abatimiento total. La figura 31 muestra la conformación de equipo descrito.

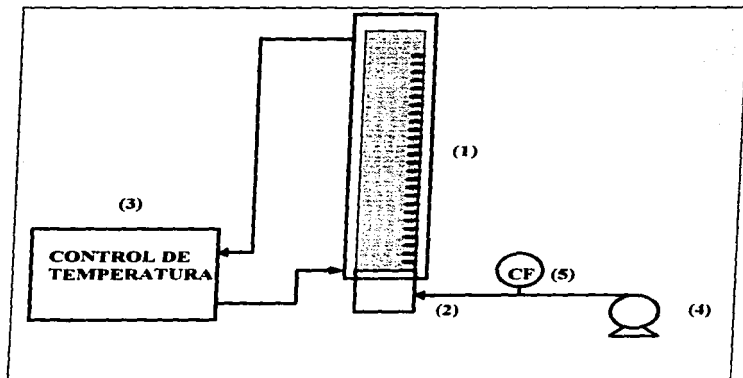


Figura 31. Equipo para determinar la habilidad y estabilidad de la espuma.

4.1.1 Metodología Experimental.

Al empezar cada experimento de habilidad espumante se derramaron 20 ml de la solución por las paredes del espumómetro, para humectar la columna, se dejó estabilizar por 3 minutos y se inició la espumación. Cuando la bomba suministró aire, se reguló el flujo deseado y en el mismo instante se cronometró el tiempo de espumación. se anotaron lecturas por intervalos de medio minuto hasta 1000 cm³. Para el decaimiento de la espuma, se burbujeó de la misma manera que en la

habilidad hasta 1000 cm³; apartir de este momento se inició el cronometraje del colapsamiento por períodos de 5 minutos hasta el abatimiento medio (500 cm³) y en algunos casos al abatimiento total.

En la experimentación de habilidad y estabilidad de espumación con la adición de antiespumantes se opero de la misma forma, y la única modificación realizada fué la preparación de las soluciones.

4.2 Reactivos.

El tensoactivo estudiado fue dodecil sulfato de sodio, CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na, Merck con una pureza de 99%, peso molecular 288.38 g/mol. Como disolvente se usó agua destilada con resistividad especifica de $1.1 \cdot 10^{-4} \Omega$.

En la segunda parte de la experimentación fueron utilizados como antiespumantes típicos los siguientes reactivos: 1-Octanol 99.7 % Aldrich Chemical Co., Acetato de etilo 99.6% Merck Co., 1-Metoxi-2-propanol 98% Aldrich Chemical Co., Éter monometil de tripropilenglicol 98% Aldrich Chemical Co, 1-Terbutoxi-2-propanol 98% Fluka, Ácido oléico Productos Químicos Monterrey, Ácido esteárico de Distribuidora Tacher. Y los emulsificantes utilizados como estabilizadores o desespumantes con pureza general de 99% fueron: Polioxietileno Sorbitan Monooleato (Tween 80) Sigma Chemical Co., Sorbitan Monooleato (Span 80) Sigma Chemical Co.; Nonil Fenol-5 (Igepal CO-520), Nonil Fenol-12 (Igepal CO-720), Nonil Fenol-40 (Igepal CO-890) todos de Aldrich Chemical Co., Crisanol Nonil Fenol-10000 Chritianson S.A., Polioxietileno 4-Lauril Éter (Brij 30), Polioxietileno 9-Lauril Éter (Brij 32), Polioxietileno 23-Lauril Éter (Brij35), Polioxietileno 2-Cetil Éter (Brij52), Polioxietileno 10-Cetil Éter (Brij 56) y Polioxietileno 20-Cetil Éter (Brij58) de Sigma Chemical Co.

4.2.1 Preparación de soluciones.

Solución Patrón.

Las soluciones de DSS 20 mM fueron elaboradas en matraces de 25 ml con incertidumbre de ± 0.01 mM, lavados previamente con agua destilada, acetona y etanol. El soluto fue pesado en una balanza analítica METTLER AT250 con precisión de ± 0.1 mg. La solución se diluyó con un agitador magnético marca Thermoline, tipo 1000 stir plate durante 10 minutos, sin provocar la formación de burbujas, finalmente reposó 30 minutos.

Sistemas DSS-reactivo adicionado.

Después de haber elaborado las soluciones patrón de DSS 20 mM, se adicionó a 5 de ellas, los antiespumantes típicos recomendados en la literatura como fueron, 1-Octanol, Acetato de etilo, y poliéteres como :1-Metoxi-2-propanol, Éter monometil de tripropilenglicol y 1-Terbutoxi-2-propanol 0.1% en volumen; se observó que los que presentaban mayor efecto en el abatimiento de la espuma eran los poliéteres y a partir de esta observación los sistemas se elaboraron 1% en volumen agitados hasta la dilución máxima. En algunos reactivos o tensoactivos de las familias de los brij's y nonilfenoles el estado físico era sólido, entonces hubo que disolver el reactivo con la mínima cantidad de agua y calentar. Después se dejó reposar y se adicionó 1% en volumen a la solución patrón. En general, cada solución reposó 24 horas con la finalidad de obtener una solución estable; nuevamente se agitó 10 minutos, antes de iniciar la experimentación formal.

CAPITULO 5. RESULTADOS Y ANALISIS.

5.1 Habilidad de la espuma de DSS 20 mM.

En la figura 32 se muestra la espumación de la solución de DSS 20 mM; a flujos de aire de 100, 150, 200, 250 y 300 cm^3/min . Se midieron volúmenes de la columna de espuma cada 30 segundos hasta alcanzar 1000 cm^3 .

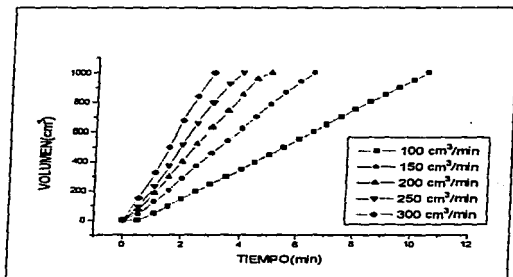


Figura.32 Habilidad de la espuma de DSS 20 mM a diversos flujos.

Al principio de cada recta existe un tiempo de relajamiento de medio minuto (tiempo de la adsorción de monómeros en las películas de las burbujas), después, la tendencia de cada sistema es lineal. Al calcular las pendientes de cada recta, se obtuvo lo siguiente:

Tabla 3.

Gasto Experimental (cm ³ /min).	Gasto Teórico (cm ³ /min).
100	100.58
150	162.85
200	214.54
250	268.09
300	341.42

Como se observa en la tabla 3, la diferencia entre el gasto teórico y el gasto experimental (evaluado como pendiente), tiene mayor significado a medida que el flujo se incrementa. Esto nos hace suponer, que aunque la habilidad depende del flujo, la desviación demuestra que el volumen de las burbujas crece más allá del suministro de aire.

Si comparamos la espuma producida a 100 cm³/min con el flujo a 300 cm³/min, los efectos serán diferentes. A un flujo de 100 cm³/min la formación de burbujas en el seno del vidrio poroso ocurre lentamente, esto ayuda al tensoactivo a adherirse a la superficie de las películas y propicia otros efectos colaterales como, la humectación interlamelar y el tamaño homogéneo de las burbujas. Por lo contrario, en la columna de espuma formada a 300 cm³/min, la producción de burbujas es instantánea y causa otros efectos, como: adsorción parcial del tensoactivo en las películas, diferencia de tamaño entre burbujas, humectación mínima, difusión gaseosa de las burbujas pequeñas a las grandes y depresiones en los bordes de Plateau. Éstas presiones capilares son la causantes de la expansión de las burbujas y por ello, los flujos teóricos y experimentales no coinciden en sus valores. Cabe señalar que el tamaño de las burbujas aumenta, a medida que la altura de la espuma asciende, debido a que disminuye la presión a la que están expuestas; fenómeno percibido con mayor facilidad en la espuma producida a flujos mayores

Además, a flujos menores de aire, el tamaño de la celda es menor y la distribución de éstas homogénea, así se crea una red más densa en términos de celda por unidad de volumen.

5.2 Decaimiento de la espuma de DSS 20 mM.

La figura 33 representa el decaimiento de la espuma producida a partir de la solución de DSS 20 mM, se le suministró aire a 100, 150, 200, 250 y 300 cm^3/min hasta alcanzar un volumen de 1000 cm^3 ; posteriormente se retiró el flujo y se cronometró por intervalos de 5 minutos hasta el abatimiento medio.

En cada curva del sistema, existe un tiempo de relajamiento de 5 minutos, después se presenta un ligero abatimiento seguido de un abatimiento drástico.

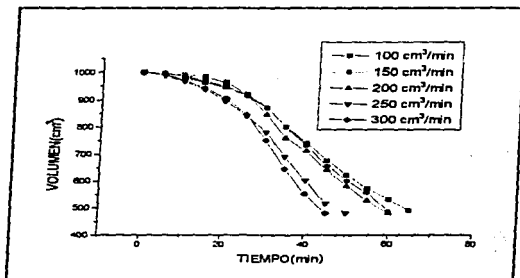


Figura 33 Decaimiento de la espuma de la solución de DSS 20 mM a diversos flujos.

Para observar mejor la tendencia que presentan estas curvas, la figura 34 muestra el \ln del volumen con respecto al tiempo; y para distinguir con mayor claridad los dos tipos de decaimiento de la espuma la figura 35 los muestra.

En el primer decaimiento se observa que la pendiente en relación a la segunda es menor y en todos los sistemas el punto de inflexión promedio, se localiza a 22.176 minutos.

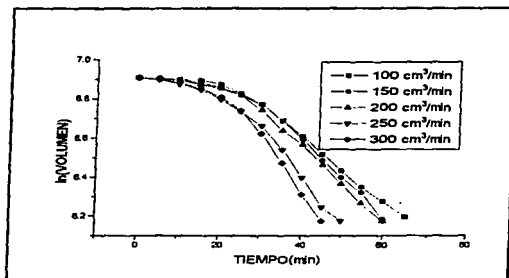


Figura 34. Decaimiento de la espuma de DSS 20 mM

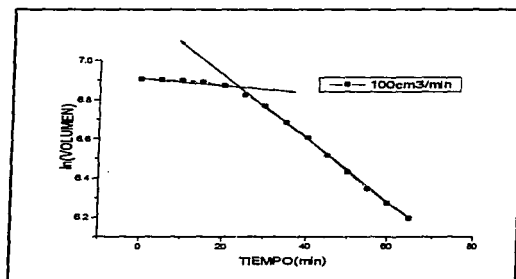


Figura 35. Etapas de decaimiento.

El primer decaimiento producido por efecto de la gravedad, causó la ruptura de la espuma superficial en aproximadamente 22 minutos. En todos los sistemas el fenómeno de drenado por gravedad es característico y el decaimiento es mínimo.

El efecto de éste drenado ascendente permite que la espuma sea más densa a menor altura, lo que produce rectificación humectante o enriquecimiento interlamelar.

El segundo decaimiento consecuencia del primero, inicia con el drenado del líquido por capilaridad hacia a los bordes de Plateau, de esta manera las lamelas se adelgazan y conducen al abatimiento con mayor rapidez. Experimentalmente se observó que el factor que determinó el colapsamiento en la segunda etapa, fue el espesor de las lamelas, ya que en el caso de la espumación producida a $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, el espesor de éstas fue considerable. A $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, las lamelas presentaron clara concavidad y adelgazamiento, esto creó inestabilidad en la espuma y colapsamiento repentino.

5.3 Sistemas DSS 20 mM-Desespumante.

5.3.1 Habilidad y decaimiento de la espuma de DSS, utilizando reactivos clásicos como antiespumantes.

Inicialmente se utilizaron los típicos reactivos desespumantes de las familias de los ésteres, alcoholes y poliéteres. En la figura 36 se representa la espumación de la solución DSS 20mM como patrón de comparación y con la adición de 0.1% en volumen de cada reactivo (octanol, acetato de etilo, 1-metoxi-2- propanol y éter monometil de tripropilenglicol). Se suministró un flujo de aire a $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ hasta alcanzar un volumen de espuma de 1000 cm^3 , y se tomaron lecturas de los volúmenes por lapsos de medio minuto. Es de notarse que en el primer medio minuto existe un tiempo de relajamiento en todos los sistemas, después toman tendencias lineales con mínimas elevaciones, para los poliéteres que oscilan dentro del intervalo de confianza del 95%.

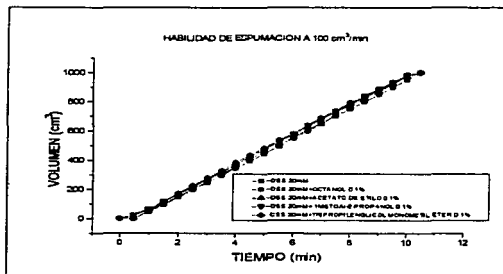


Figura 36. Habilidad de espumación de sistemas DSS 20 mM-Desespumante al 0.1%.

En el caso del decaimiento se experimentó a las mismas condiciones, es decir, se prepararon cinco soluciones, una sirvió como patrón de comparación (DSS 20 mM) y a las otras se les añadió 0.1% en volumen de octanol, acetato de etilo, 1-metoxi-2-propanol y éter monometil de tripropilenglicol (un reactivo por cada solución). Se suministró un gasto de aire a 100 cm³/min, hasta alcanzar 1000 cm³; se tomó éste momento como tiempo cero, para reportar volúmenes por intervalos de 5 minutos hasta el volumen medio. En la figura 37 se muestra el ln del volumen vs. el tiempo; el efecto de cada uno de éstos reactivos tiene mayor notoriedad en la zona de decaimiento por capilaridad, el punto de inflexión para estos sistemas se localiza a los 22 minutos, después de este punto, la espuma de cada sistema decae en forma independiente.

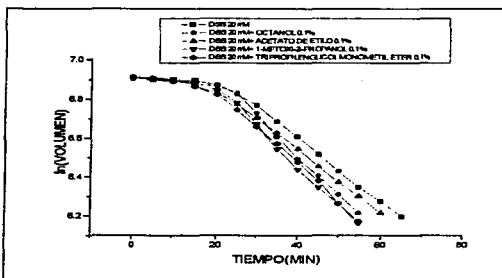


Figura 37. Decaimiento de la espuma de de sistemas DSS 20 mM-Desespumante al 0.1%

El calculo de cada una de las pendientes de la segunda etapa, se reporta en la siguiente tabla:

Tabla 4

Soluciones de Estudio.	Pendiente.
DSS 20 mM	-0.01567
DSS 20 mM+Acetato de Et Io 0.1%	-0.01572
DSS 20 mM+Octanol 0.1%	-0.01888
DSS 20 mM+1-Metoxi-2-Propanol 0.1%	-0.02011
DSS 20 mM+ Éter monometil de tri-propilenglicol 0.1%	-0.02024

En la tabla 4, los reactivos que presentan pendientes mayores, son los poliéteres. Como se observa en la gráfica, los poliéteres disminuyeron el tiempo de vida media con respecto a la curva patrón 10 minutos

5.3.1.1 Sistemas DSS 20 mM-Poliéteres 0.1%

Al tomar en consideración los resultados anteriores, se juzga que los reactivos que funcionan mejor como desespumantes son el éter monometil de tripropilenglicol y el 1-metoxi-2-propanol a una concentración de 0.1% en volumen. Para tener una idea del efecto que producen éstos reactivos a los diversos flujos, las figuras 38 y 39, representan la espumación de los sistemas DSS-éter monometil de tripropilenglicol y DSS-1-metoxi-2-propanol, a flujos de aire de 100, 200 y 300 cm^3/min . Se anotaron valores del volumen cada medio minuto, hasta llegar a 1000 cm^3 .

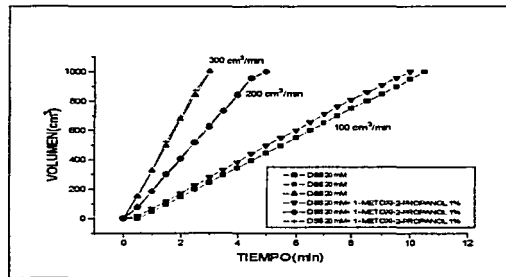


Figura 38. Habilidad espumante del sistema DSS 20 mM-1-Metoxi-2-propanol a varios flujos.

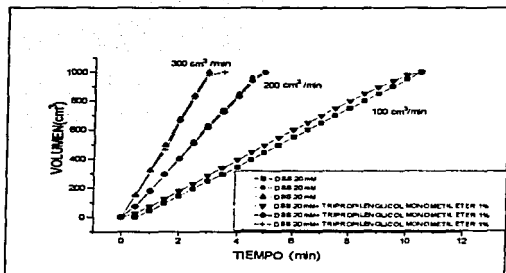


Figura 39. Habilidad de la espuma del sistema DSS 20 mM-Éter monometil de tripropilenglicol 1%

Se compararon las tendencias de los sistemas con poliéteres y las tendencias de la solución de DSS 20 mM a las mismas condiciones. En éstos resultados el comportamiento de la habilidad con antiespumante, no presenta cambios importantes, la tendencia lineal a los distintos flujos y los cambios de pendiente sólo se relacionan con el flujo.

Derivado de las representaciones anteriores, se presentan las figuras 40 y 41, en éstas se observa el decaimiento de la espuma de DSS 20 mM con la adición de los poliéteres antes mencionados y a las mismas condiciones; se anotaron valores del volumen abatido por intervalos de 5 minutos hasta la mitad de la espuma (500 cm^3).

El decaimiento de la espuma con la adición de éter monometil de tripropilenglicol y 1-metoxi-2-propanol al 1% en volumen, demostró que el colapsamiento es independiente del flujo de aire, pero dependiente de la concentración de desespumante. Esto se puede observar en la figura 40, (Sistema DSS 20 mM-1-metoxi-2-propanol) la zona de decaimiento por gravedad no se ve afectada, pero en

la zona de decaimiento por capilaridad, la pendiente aumenta y entonces el tiempo de abatimiento medio disminuye 20 minutos.

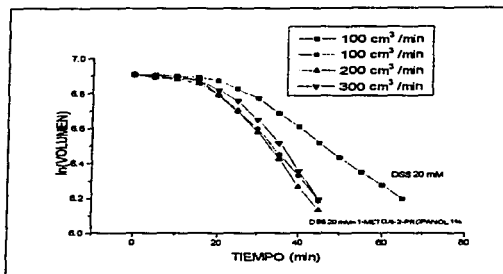


Figura 40 Decaimiento de la espuma del sistema DSS 20 mM-1-Metoxi-2-Propanol 1%

En la figura 41 se distingue el decaimiento de la espuma con adición de éter monometil de tripropilenglicol al 1% en volumen; en las dos etapas de decaimiento se presentan pendientes mayores; de esta manera la primer etapa de decaimiento se reduce 15 minutos (punto de inflexión), y en la segunda etapa, el tiempo de ruptura media, disminuye 30 minutos. Como se observa, el abatimiento del sistema DSS-éter monometil de tripropilenglicol es más rápido. Así podemos asegurar que a pesar de que ambos reactivos son poliéteres, la cadena del éter monometil de tripropilenglicol es más larga y tiene mayor efecto en el drenado del líquido lamelar.

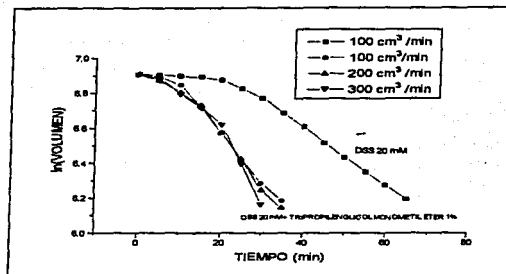


Figura 41. Decadencia de la espuma del sistema DSS 20 mM- Éter monometil de tripropilenglicol

El estudio de la habilidad y el decaimiento de la espuma de DSS 20 mM con los poliéteres ramificados es de gran relevancia y para ello las siguientes representaciones muestran los efectos. En la figura 42 se observa la habilidad de espumación de cuatro soluciones de DSS 20 mM, una de ellas sólo como referencia y a las otras se les adicionó éter monometil de tripropilenglicol, 1-metoxi-2-propanol y 1-terbutoxi-2-propanol, todas al 1% en volumen (un reactivo en cada solución), se produjo espuma a $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se determinó el volumen por periodos de medio minuto hasta un volumen de 1000 cm^3 . De ésta figura como en anteriores casos, existe un tiempo de relajamiento de medio minuto y las tendencias son lineales, con ligeras elevaciones en las pendientes de las soluciones que contienen poliéteres

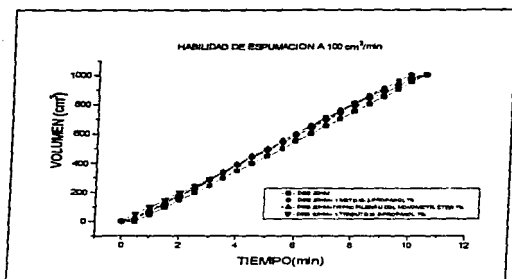


Figura 42. Espumabilidad de sistemas DSS 20 mM-poliéteres lineales y un ramificado al 1% en volumen.

En la figura 43 se aprecia el decaimiento de la espuma de las soluciones de DSS 20 mM con los poliéteres ya mencionados. Se produjo espuma a las mismas condiciones, pero se anotaron observaciones a partir de un volumen 1000 cm³ por intervalos de 5 minutos hasta el abatimiento medio.

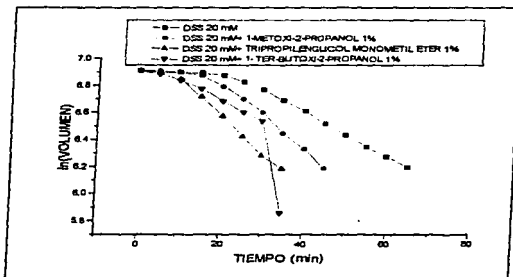


Figura 43 Decaimiento de la espuma de sistemas DSS 20 mM-Poliéteres lineales y un ramificado al 1% en volumen.

La tabla 5 reporta las pendientes de la segunda etapa de decaimiento. El sistema DSS-1-Terbutoxi-2-Propanol presenta dos pendientes en el decaimiento por capilaridad.

Tabla 5

Soluciones de Estudio.	Pendiente.
DSS 20 mM	-0.01567
DSS 20 mM+1-Metoxi-2-Propanol 1%	-0.02455
DSS 20 mM+Etermonometil de tri-propilenglicol 1%.	-0.02705
DSS 20 mM+1-Terbutoxi-2-Propanol 1%.	-0.01543
	-0.13575

La tendencia del sistema DSS-1-terbutoxi-2-propanol, inicia con la ruptura de la espuma superficial al igual que el sistema DSS-éter monometil de tripropilenglicol, el punto de inflexión se localizó a los 15 minutos. En la segunda etapa de decaimiento por capilaridad, la pendiente disminuyó y después la espuma colapsó repentinamente más allá de la mitad de la espuma. También se observó una tercera etapa de decaimiento por drenado total, con pendiente de -0.13575 , etapa que los otros sistemas no presentaron. Experimentalmente la segmentación de la espuma, provocó la desestabilización y descomposición de la estructura; además es importante mencionar que sólo la segmentación se presentó a los 30 minutos en 300 cm^3 , seguido del colapsamiento, y después se reprodujo el mismo fenómeno hasta el abatimiento total.

Es conveniente resaltar, que en estudios anteriores la adición de un desespumante ramificado propicia el aumento de la tensión superficial, lo que conlleva al colapsamiento en un periodo muy corto.

5.3.1.2 Sistemas DSS 20 mM-Ésteres.

Otros antiespumantes que probablemente son los más conocidos y utilizados por su bajo costo y abundancia son los ácidos grasos y en éste estudio fue analizado su efecto. A continuación se presenta la habilidad de espumación de soluciones de DSS 20 mM con adición del 1% en volumen de ácido oleico y ácido esteárico (uno por cada solución), se produjo espuma a un gasto de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se midió el volumen cada medio minuto hasta 1000 cm^3 .

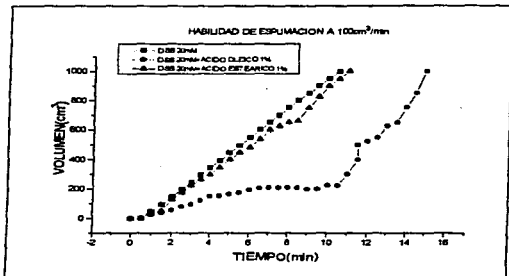


Figura 44. Habilidad de la espuma de sistemas DSS 20 mM-Ésteres 1%.

Por medio, de la figura 44 se observa la solución de DSS 20 mM como patrón de comparación, de esta manera el sistema con ácido esteárico muestra inicialmente un tiempo de relajamiento de medio minuto, aumenta mínimamente el volumen en el siguiente medio minuto, vuelve a tomar medio minuto como tiempo de estabilización; posteriormente se habilita linealmente hasta 700 cm^3 , durante los

siguientes 100 cm^3 la habilidad disminuye y por último en los 200 cm^3 restantes repite la tendencia de la pendiente inicial.

En el caso de la solución donde se adicionó ácido oleico, la habilidad no tiene un comportamiento definido, debido a que, en los primeros 11 minutos, el incremento del volumen es suave, y constante en los siguientes minutos. En otros intervalos decae ligeramente y después crece variablemente, hasta 1000 cm^3 , su retraso con respecto al tiempo de referencia fue 6 minutos. Con éstos resultados podemos indicar que el ácido oleico, puede funcionar como un controlador o inhibidor de espumas a condiciones específicas.

De las soluciones anteriores, posterior a la espumación límite (1000 cm^3), se midieron volúmenes del decaimiento de la espuma, por intervalos de 5 minutos hasta el abatimiento medio.

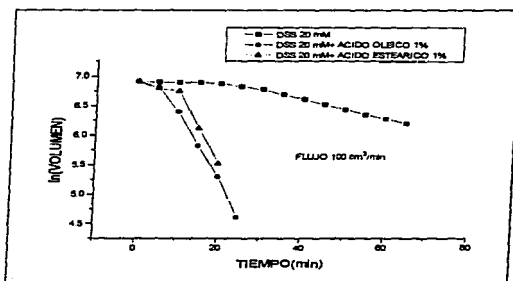


Figura 45. Decadencia de la espuma de sistemas DSS 20 mM- Ésteres 1%.

En la figura 45 se observan las dos etapas de decaimiento; el punto de inflexión para el sistema ácido oleico se localizó a los 5 minutos, la pendiente en la primera y

segunda etapa de ruptura aumentó, lo que demuestra que las dos etapas fueron afectadas por este desespumante, pero fundamentalmente en el decaimiento por capilaridad. El abatimiento se logró en 25 minutos.

En el sistema ácido esteárico, la pendiente del decaimiento por gravedad se semeja a la del ácido oleico, el punto de inflexión se localizó a los 10 minutos y el segundo decaimiento presentó una pendiente mayor en comparación con las otras soluciones. El colapso total se logró en 22.5 min.

Es necesario señalar que la ruptura de la espuma es centro-vertical, por lo tanto, se mide el volumen no cortado, es decir, el abatimiento del centro del cilindro hacia las paredes del vidrio, se denomina cortado. Además, cuando la espuma adherida contiene demasiado líquido entre las películas de las burbujas y la superficie del vidrio, el colapsamiento es heterogéneo, entonces, la espuma central tiene menor humedad y se rompe fácilmente. Mediante la tabla 6 se muestran las pendientes de la etapa de decadencia por capilaridad.

Tabla 6.

Soluciones de Estudio.	Pendiente.
DSS 20 mM	-0.01567
DSS 20 mM+ Ácido Oleico 1%.	-0.1105
DSS 20 mM+ Ácido Esteárico 1%.	-0.12238

El efecto que provoca este tipo de antiespumantes grasos, tanto en la habilidad como en la estabilidad de la espuma, recae en un mecanismo controlado por las dos fases inmersas en las lamelas, de modo que, el mecanismo más aceptado es la introducción de gotas diminutas en el líquido interlamelar. Estas gotas ocasionan presiones de succión, las cuales conllevan al colapsamiento.

5.3.2 Habilidad y estabilidad de la espuma de DSS 20 mM adicionando diversos tensoactivos como antiespumantes.

5.3.2.1 Sistemas DSS 20 mM-Span 80 1% y DSS 20 mM-Tween 80 1%

En la figura 46 podemos visualizar la habilidad de espumación de DSS 20 mM dos soluciones más del mismo, pero con la adición Span 80 y Tween 80 a 1% en volumen, a un gasto de aire de 100 cm³/min hasta espumar un volumen de 1000 cm³. Se reportaron valores de volumen por intervalos de medio minuto. Como se indica, el comportamiento de la habilidad es lineal y existe una ligera elevación de la pendiente de Span 80 1% y una ligera disminución de la pendiente de Tween 80 1%; sin embargo, para éstos casos, el efecto de los tensoactivos es insignificante.

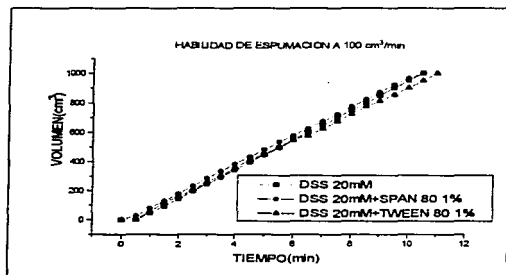


Figura 46 Habilidad de la espuma de sistemas DSS 20 mM-Span 80 1% y DSS 20 mM-Tween 80 1%

Después de estudiar el comportamiento de la habilidad, consecuencia de ésta, en la figura 47 se observa el decaimiento de la espuma utilizando los mismos tensoactivos (Span 80 y Tween 80), a una concentración de 1% en volumen. Se

suministró el mismo flujo y se cronometró a partir de un volumen de 1000 cm³, se midió volúmenes por intervalos de 5 minutos hasta colapsar la mitad de la espuma.

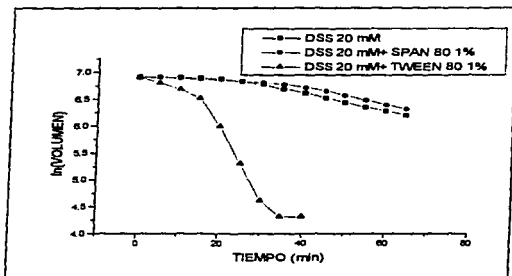


Figura 47. Decaimiento de la espuma de sistemas DSS 20 mM-Span 80 1% y DSS 20 mM-Tween 80 1%

Al parecer el Span 80 en la etapa de decaimiento por gravedad conserva la elevación de la pendiente, pero en la segunda etapa de decaimiento, la pendiente disminuye. En esta ocasión, el tensoactivo retarda el tiempo de drenado del líquido interlamelar, y estabiliza la estructura (experimentalmente se observa una espuma húmeda). En el sistema DSS-Tween 80, se hace notar que en la primera parte del decaimiento, la pendiente aumenta y el punto de inflexión se localiza a los 17 minutos. Posteriormente cae el 90% de la estructura en 35 minutos. La importancia del Tween 80 en esta solución radica en el precoz drenado del líquido lamelar y por ende en la rapidez de ruptura de la espuma.

El fenómeno del sistema DSS-Span 80 se puede considerar como la acción de dos tensoactivos en agua, uno hidrófilo y otro con tendencia hidrofóbica (HLB 4.3, 950-1100cps). Las moléculas del DSS interactúan en su parte anfipática con las

moléculas de Span 80 y forman agregados, constituidos en su parte interna por moléculas de Span y rodeados por moléculas de DSS. Estos agregados se reordenan y permiten la estabilización de las lamelas por el incremento de la viscosidad.

El segundo caso derivado de un efecto entre dos tensoactivos, difiere en el grado de solubilidad con respecto al caso anterior, en este fenómeno la tendencia del Tween corresponde a la hidrofiliidad (HLB 15, 375-480 cps), de tal modo que la estabilidad de la espuma disminuye por efecto de la solubilidad de los tensoactivos. Éste efecto minimiza la actividad superficial, por el incremento de la tensión superficial

5.3.2.2 Sistemas DSS 20 mM-NF's.

Las figura 48 se conformó a partir de la preparación de cinco soluciones de DSS 20 mM, a cuatro de ellas se les adicionó 1% en volumen de las siguientes tensoactivos, NF-5, NF-12, NF-40 y NF-100. Se dotó aire a 100 cm³/min y se midió el volumen cada medio minuto hasta un volumen de 1000 cm³. Dentro de lo observado, en la mayoría de los sistemas (excepto para NF-40 con un minuto de relajamiento), existe un tiempo de relajamiento de medio minuto, para mostrar posteriormente, tendencia lineal, con mayor habilidad en los sistemas DSS-NF-5 y DSS-NF-12 y menor habilidad en los sistemas DSS 20-NF-40 y DSS-NF-100 con respecto a la linea patrón.

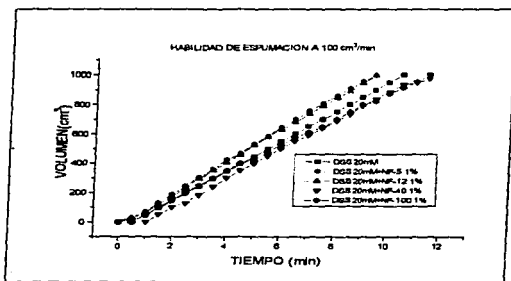


Figura 48. Habilidad de la espuma de sistemas DSS 20 mM-NF's 1%.

En el decaimiento de los sistemas mencionados, se espumó a las mismas condiciones, se determinó el inicio de la medición un volumen de 1000 cm³. Se anotó el volumen abatido por lapsos de 5 minutos. En este grupo de tensoactivos

pertenecientes a la misma familia, no existe un decaimiento diferencial significativo, de modo que no se observa claramente el primer decaimiento por gravedad (figura 49), esto indica que éste tipo de reactivos conllevan al drenado del líquido desde el principio. Así se obtuvo que la pendiente promedio corresponde a -0.104 y el tiempo de abatimiento total promedio a 21.5 min.

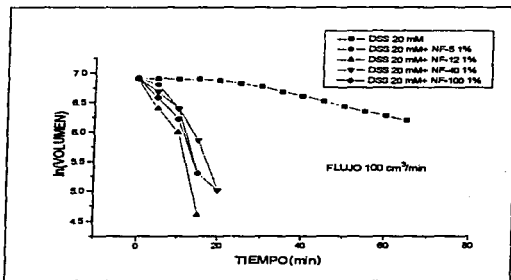


Figura 49. Decaimiento de la espuma de sistemas DSS 20 mM-NF's 1%.

Para el estudio de los tensoactivos nonilfenoles se seleccionó aquellos que tuvieren un carácter hidrofílico tabla 8.

Tabla 8.

Tensoactivo.	HLB
NF-5	10.5
NF-12	13.9
NF-40	17.0
NF-100	19.0

Aunque, algunos de los tensoactivos (como los que tienen mayor número) son sólidos, la solubilidad fue buena y el efecto de abatimiento de la espuma fue semejante en todos los casos.

El mecanismo asociado con el drenado de la espuma, se remite al aumento de la tensión superficial, provocado por dos tensoactivos en competencia.

5.5.2.3. Sistemas DSS 20 mM-Brij's.

A continuación, la figura 50 presenta la habilidad de espumación de soluciones de DSS 20 mM, ésta marco de referencia para las demás que contienen 1% en volumen de BRIJ 30, BRIJ 32 Y BRIJ 35 (un reactivo en cada solución). Se espumó a un flujo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ hasta obtener un volumen de 1000 cm^3 y se tomó cada medio minuto el nivel del volumen. De acuerdo a la figura 50, como en la mayoría de las anteriores habilidades, al inicio del experimento existe medio minuto de relajación y después toman comportamientos lineales.

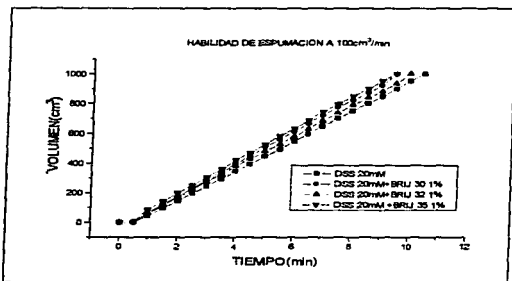


Figura 50. Habilidad de la espuma de sistemas DSS-BRIJ 30's.

En el decaimiento de las soluciones con tensoactivos BRIJ's se observa en la figura 51, que cada punto fue medido cada 5 minutos hasta la mitad de la espuma (500 cm^3).

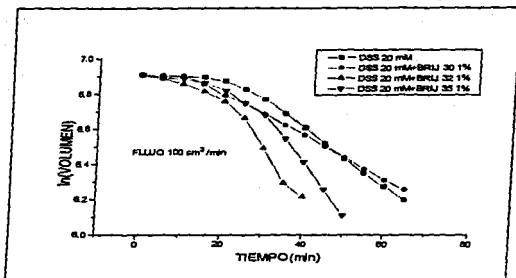


Figura 51. Decadencia de la espuma de sistemas DSS 20 mM-Brij 30's.

Cada sistema presenta a un promedio de 21.1 minutos en el punto de inflexión que indica el cambio de pendiente. El primer decaimiento por gravedad se conserva, sin embargo, en el sistema del DSS-BRIJ 32 la pendiente es más pronunciada. En la segunda etapa las tendencias varían. La tabla 9 reporta las pendientes en la etapa de decadencia capilar y la tabla 10 con sus respectivos HLB.

Tabla 9.

Soluciones de Estudio.	Pendiente.
DSS 20 mM	-0.01567
DSS 20 mM+ Brij 30 1%	-0.01220
DSS 20 mM+ Brij 32 1%	-0.02905
DSS 20 mM+ Brij 35 1%	-0.02412

Tabla 10.

Tensoactivo.	HLB
Brij 30.	9.7
Brij 32.	16.0
Brij 35.	16.9

Ahora analizaremos la habilidad y el decaimiento de soluciones de DSS 20 mM con la adición de BRIJ 52, BRIJ 56 Y BRIJ 58 a una concentración de 1% en volumen (uno por cada solución). Se suministró aire a $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, se tomó observaciones por periodos de medio minuto hasta espumar 1000 cm^3 . Como es de esperarse, en la figura 52 la habilidad de espumación es característica como en otros casos, presentando linealidad después de medio minuto de relajación; en esta familia de tensoactivos se visualiza habilidad mayor en los BRIJ 52 y BRIJ 56, y con respecto al BRIJ 58, habilidad menor en relación con la línea patrón.

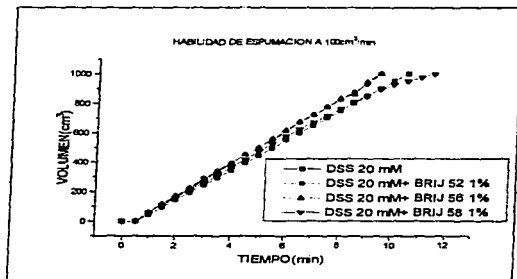


Figura 52. Espumabilidad de sistemas DSS 20 mM-Brij 50's.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Se analizó el decaimiento o estabilidad que producen éstos tensoactivos en la espuma de DSS 20 mM, se tomaron mediciones del volumen abatido cada 5 minutos hasta la mitad de la espuma (500 cm^3). En la figura 53 se observa estabilidad periodica, es decir, el BRLJ 52 conserva durante 1 hora de volumen espumado, experimentalmente se observa como, una espuma húmeda homogénea. El BRLJ 56 sigue las mismas características de la curva de referencia por 30 minutos (punto de inflexión) y decae rápidamente en 40 minutos. Y el BRLJ 58 sólo muestra la segunda etapa de decaimiento con una pendiente dramática de -0.07824 , esto se explica por el drenado de líquido interlamelar desde el inicio, como en el sistema del ácido oleico desde el centro del bulto hacia las paredes del vidrio.

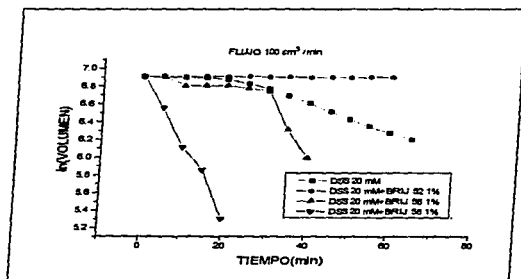


Figura 53 Estabilidad y decaimiento de sistemas DSS 20 mM-Brij 50's.

Como se observa en la tabla 11, el HLB de los BRI'S cetil éter, los sistemas presentan un barrido desde los bri's insolubles o lipofílicos hasta los solubles o hidrofílicos.

Tabla 11.

Tensoactivo.	HLB
Brij 52.	5.3
Brij 56.	12.9
Brij 58.	15.7

El brij 52 es insoluble y ser adicionado a una solución de DSS se dispersa en forma agregados compuestos por moléculas de brij en la parte interior y en la exterior de DSS; esto permite la estratificación de los agregados dentro del líquido lamelar y el retardo del drenado. Por otra parte, el brij-56 presenta en la etapa de abatimiento por gravedad mayor estabilidad, fenómeno relacionado con la formación de agregados que se reestructuran hasta que la misma solubilidad hace los tensoactivos compitan por su localización en la interface aire/agua. Por último, el brij 58 con solubilidad máxima produce el aumento de la tensión superficial hasta la rigidez de la películas.

Pendientes de Habilidad y Estabilidad de DSS 20 mM a Diversos Flujos.

Flujos.	100 cm ³ /min	*	Habilidad.	100.5844
		**	Decaimiento por Gravedad	-0.00101
		***	Decaimiento por Capilaridad.	-0.01567
	150 cm ³ /min	*	Habilidad.	162.85
		**	Decaimiento por Gravedad	-0.00101
		***	Decaimiento por Capilaridad.	-0.01582
	200 cm ³ /min.	*	Habilidad.	214.54
		**	Decaimiento por Gravedad	-0.00151
		***	Decaimiento por Capilaridad.	-0.01646
	250 cm ³ /min.	*	Habilidad.	268.09
		**	Decaimiento por Gravedad	-0.00305
		***	Decaimiento por Capilaridad.	-0.02221
	300 cm ³ /min.	*	Habilidad.	341.42
		**	Decaimiento por Gravedad	-0.00353
		***	Decaimiento por Capilaridad.	-0.02634

'Pendientes de Habilidad y Estabilidad de la Espuma de DSS con Terceros Componentes.

Tercer Componente.	Habilidad	Decaimiento por Gravedad.	Decaimiento por Capilaridad.
Acetato de Etilo 0.1%	100.7058	-0.00255	-0.01572
1-Octanol 0.1%	100.5102	-0.00203	-0.01888
1-Metoxi-2-Propanol 0.1%	100.926	-0.00162	-0.02011
Eter monometil de Tripropilenglicol 0.1%	101.3461	-0.00151	-0.02024
1-Metoxi-2-Propanol 1%	104.4935	No existe	-0.02455
Eter monometil de Tripropilenglicol 1%	100.4009	-0.00619	-0.02705
1-Terbutoxi-2-Propanol 1%	97.21626	-0.00896	-0.01543
			-0.13575
Acido Oleico 1%.	No Lineal	-0.09509	-0.1105
Acido Estearico 1%.	92.38142	-0.01625	-0.12238
Span 80 1%.	100.8713	-0.001005	-0.013634
Tween 80 1%.	97.9249	-0.02594	-0.1143
NF-5 1%.	109.9624	No existe	-0.10597
NF-12 1%.	108.797	No existe	-0.14626
NF-40 1%.	93.88924	No existe	-0.09242
NF-100 1%.	93.86087	No existe	-0.104
Brij 30 1%.	108.0752	-0.005	-0.0122
Brij 32 1%.	102.1429	-0.013	-0.02905
Brij 35 1%.	108.7368	-0.005202	-0.02412
Brij 52 1%.	108.3233	0	0
Brij 56 1%.	108.8486	-0.01054	-0.00572
			-0.07538
Brij 58 1%.	100.8875	No existe	-0.07824

CONCLUSIONES.

En la espumación de la solución de referencia DSS 20 mM, es posible distinguir algunos efectos dependiendo del flujo. A flujos menores de suministro de aire, la espuma presenta las siguientes características: tamaño de burbuja menor, distribución de celda homogénea, y estructura húmeda y estable. A flujos mayores las características de la espuma son contrarias, debido a que cuando la espuma es producida con mayor rapidez, el arrastre de solución tensoactiva interlamelar es menor, ello propicia la succión capilar entre burbujas y por ende, la formación de burbujas con diversos tamaños. Así, los flujos teóricos y experimentales sólo pueden coincidir a flujos menores.

En el mecanismo de decaimiento o estabilidad de la espuma de DSS 20 mM, se presentan dos etapas de ruptura; la primera por efecto de la gravedad, característica en todos los sistemas a los diversos flujos, y la segunda, por efecto de la succión capilar, la cual se agudiza a medida que el flujo aumenta, ya que las diferencias de presión entre burbujas determinan el adelgazamiento de las lamelas hasta la ruptura subsecuente de la espuma. Por ello, se puede aseverar que las condiciones óptimas de estabilidad se remiten al retardo del drenado interlamelar.

Por otra parte, el estudio del sistema DSS 20 mM en presencia de un tercer componente mostró diversas desviaciones en la habilidad y con mayor significado en la estabilidad, según el desespumante seleccionado.

La tendencia de las habilidades de los sistemas DSS-reactivos clásicos, tuvieron desviaciones imperceptibles; sin embargo, en el mecanismo de decaimiento el 1-metoxi-2-propanol y el éter monometil de tripropilenglicol (poliéteres), modificaron la tendencia original en la etapa de decaimiento por capilaridad. De esta manera, el ensayo de los sistemas DSS-poliéteres, demostró que la habilidad es dependiente de el flujo suministrado y el decaimiento de la concentración del tercer componente. Además, conforme la cadena etoxilada aumente y/o se ramifique el decaimiento se facilita dramáticamente como en el caso del éter monometil de tripropilenglicol y 1-terbutoxi-2-propanol.

El comportamiento de espumabilidad de sistemas DSS-ésteres difiere de lo característico, de modo que el ácido oleico tuvo habilidad variable y el ácido esteárico pendiente menor a la pendiente patrón. En cuanto al decaimiento se observaron modificaciones en la dos etapas, principalmente en el decaimiento por gravedad, por efecto de las dos fases inmersas en las lamelas (agua/aceite), que provocaron, mayor drenado en menor tiempo.

Para el sistema DSS 20-Sorbitan monooleato 80, la habilidad es ligeramente mayor a la de referencia y el decaimiento es mínimo, debido a la formación de micelas con el DSS que retardaron la ruptura. El sistema DSS-Polioxietileno sorbitan monooleato 80, presentó habilidad menor a la de referencia y modificó las dos etapas de decaimiento hasta la ruptura; esto predice la solubilización del DSS por efecto del Tween, al no permitir la actividad superficial en las películas.

En sistemas DSS-Nonil Fenoles, conforme la hidrofiliidad aumenta la habilidad disminuye y la etapa de decaimiento por gravedad desaparece, lo que conlleva al drenado en un periodo muy corto.

En los sistemas DSS-Polioxietilenos Lauril y Cetil Éteres la habilidad es mayor en comparación con la de referencia. El decaimiento en los Polioxietilenos Lauril Éter tampoco presentan periodicidad, a pesar de combinar a los tensoactivos hidrófilos; pero la efectividad del decaimiento de estos tensoactivos recae en las dos etapas de decaimiento y principalmente con el Polioxietileno 9-Lauril Éter. En los sistemas DSS-Polioxietileno Cetil Éter, la tendencia refleja que a medida que se usa un tensoactivo hidrófilo la decadencia de la espuma es mayor.

Por último, aunque es difícil afirmar, pues en algunos sistemas no existe periodicidad e independientemente de los fenómenos propios del sistema de referencia, cuando el tercer componente es muy soluble en agua debido al incremento de las moléculas etoxiladas, propicia fenómenos en la lamela que inestabilizan la estructura y colapsan; por lo tanto, para el propósito de la desespumación es necesario utilizar tensoactivos con HLB alto.

BIBLIOGRAFÍA.

- Aubert, J.H., Kraynak A.M. y Rand P.B.** "Aqueous Foams ". Scientific American. 1986.
- Becher, P.** "Emulsions: Theory and Practice". American Chemical Society. 1965.
- Bikerman, J.J.** "Foams". Springer-Verlag Berlin. 1973.
- Brown A.G. y col.** "The Surface Viscosity of Detergent Solutions as a Factor in Foam Stability". *J. Coll. Sci.* Vol.8. p.p.491-507. 1953.
- Castellan, G.W.** "Fisicoquímica". Addison-Wesley Iberoamericana. 1983.
- Clint, J.H.** "Surfactant Aggregation". Blakie & Sons Ltd. 1992.
- Catálogo.** "El Sistema HLB". ICI Americas Inc. 1980.
- Djabbarah, N.F. & Wasan, D.T.** "Foam Stability: The Effect of Surface Reological Properties on the Lamella Rupture". *AIChE. J.* Vol.31. No.6. p.p. 1041-1043. 1985.
- Dreger, E.E. y col.** "Sodium Alcohol Sulfates Properties Involving Surface Activity". *Ind. and Eng. Chem.* Vol.36. No.7. p.p.610-617. 1944.
- Elizalde, F., Gracia, J. y Costas, M.** "Effect of Aggregates in Bulk and Surface Properties, Surface Tension, Foam Stability and Heat Capacities for 2-Butoxyethanol + Water". *J. Phys. Chem.* Vol.92. No. 12. p.p.3565-3568. 1988.
- Encyclopedia of Chemical Process and Design.** "Defoaming". Vol.14 p.p.263-267. 1982.
- Encyclopedia of Chemical Technology.** "Defoamers". Vol.7 John Wiley & Sons. p.p. 928-935. 1993.
- Encyclopedia of Food Technology.** "Foam Phenomena". The Av. Publishing Company. p.p. 429-431. 1974.
- Gaden, E.L. y Kevorkian, V.** "Foams: In Chemical Technology". *Chem. Eng.* p.p.172-184. Oct.1956.
- Garret, P.R.** "Defoaming: Theory and Industrial Applications". Marcel Dekker Inc. 1993.

- Gracia, J., Guerrero, C. Y col.** "Transient Foaminess, Aggregate Formation and Wetting Behavior in Water-Phenol Mixtures". *J. Phys. Chem.* Vol.90. No.7. p.p. 1350-1353. 1986.
- Havazelet, B. & Abraham, M.** "Gibbs Elasticity of Soap Bubbles". *J. Coll and Inter. Sci.* 158. 1993.
- Kitchener, J.A.** "Foams and Free Liquid Films". Recent Progress in Surface Science. Vol. 1. Academic Press. 1961.
- Koczko, K., Lobo, A. & Wasan, D.T.** "Effect of Oil on Foam Stability: Aqueous Foams Stabilized by Emulsions". *J. Coll. and Int. Sci.* Vol.150. No.2. p.p.492-506. May.1992.
- Kouloheris, A.P.** "Foam Destruction and Inhibition". *Chem. Eng.* July 27. p.p.143-146.1970.
- Kouloheris, A.P.** "Foam: Friend and Foe". *Chem. Eng.* Oct.26. p.p.88-97. 1987.
- Maron S.H. & Prutton C.F.** "Fundamentos de Fisicoquímica". Limusa 1984.
- Mortimer, R.** "Physical Chemistry" The Benjamin/Cummings Publishing Company. 1993.
- Oh, S.G. & Shah D.O.** "Relationship between Micellar Lifetime and Foamability of Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecyl Sulfate/1-Hexanol Mixtures". *Langmuir.* Vol 7. No.7. p.p. 1316-1318. 1991.
- Oh, S.G., Klein, S.P. y Shah, D.O.** "Effect of Micellar Life-Time on the Bubble Dynamics in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions". *AIChE. J.* Vol.38. No.1. p.p.149-152. 1992.
- Preston, W.C.** "Some Correlating Principles of Detergent Action". *J. Phys. Coll. Chem.* Vol.52. p.p.84-97. 1948.
- Ross, S.** "Mechanisms of Foam Stabilization and Antifoaming Action". *Chem. Eng. Progress.* Vol.67. No.9. p.p.41-47. Sep. 1967.
- Ross, S. y Nishioka, G.** "Foaminess of Binary and Ternary Solutions". *J. Phys. Chem.* Vol.79. No. 15. p.p. 1561-1565. 1975.
- Sanchez, S.** "Curva de Coexistencia Líquido-Líquido y Propiedades de Superficie del Sistema HEE + Agua". Tesis de Licenciatura, U.N.A.M., Facultad de Química. 1992.

Shah, D.O. "Foam Making and Breaking: Surface Chemistry in Action". University of Florida. 1993.

Schramm, L. "Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry". Advances in Chemistry Series 242. The American Chemical Society. 1994.

Varadaraj, R. y col. "Relationship between Fundamental Interfacial Properties and Foaming in Linear and Brached Sulfate, Ethoxysulfate and Ethoxylate Surfactants". *J. Coll. and Int. Sci.* Vol. 140. No. 1 Nov 1990.

Vázquez, S. "Habilidad y Estabilidad de Espuma de Dodecil Sulfato de Sodio". Tesis de Licenciatura, U.N.A.M., Facultad de Química. 1995.

DSS 20 mM.

Flujo: 100 cm³/min.Flujo: 150 cm³/min.

Habilidad.		Decaimiento		Habilidad.		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000	0	0	0	1000
0,5	0	5	995	0,5	40	5	995
1	45	10	990	1	125	10	990
1,5	95	15	985	1,5	200	15	970
2	145	20	965	2	285	20	950
2,5	195	25	920	2,5	370	25	915
3	245	30	870	3	455	30	870
3,5	295	35	800	3,5	540	35	800
4	345	40	740	4	620	40	730
4,5	395	45	675	4,5	700	45	655
5	445	50	620	5	785	50	600
5,5	495	55	570	5,5	865	55	555
6	550	60	530	6	940	60	485
6,5	600	65	490	6,5	1000		
7	650						
7,5	700						
8	750						
8,5	800						
9	850						
9,5	900						
10	950						
10,5	1000						

DSS 20 mM.

Flujo: 200 cm³/min.Flujo: 250 cm³/min.

Habilidad		Decaimiento		Habilidad		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000	0	0	0	1000
0,5	70	5	995	0,5	90	5	990
1	185	10	985	1	210	10	970
1,5	295	15	965	1,5	370	15	940
2	400	20	945	2	515	20	895
2,5	520	25	915	2,5	655	25	840
3	630	30	845	3	795	30	780
3,5	740	35	760	3,5	925	35	690
4	850	40	710	4	1000	40	600
4,5	960	45	640			45	515
4,7	1000	50	580			50	500
		55	525				
		60	480				

Flujo: 300 cm³/min.

Habilidad		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000
0,5	150	5	990
1	325	10	975
1,5	495	15	945
2	675	20	905
2,5	840	25	845
3	1000	30	750
		35	645
		40	550
		45	480

Flujo: 100 cm³/min.

DSS 20 mM - 1-Octanol 0.1%

DSS 20 mM - Acetato de Etilo 0.1%.

Habilidad		Decaimiento		Habilidad		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	15	5	1000	0.5	0	5	990
1	65	10	990	1	50	10	985
1.5	115	15	970	1.5	100	15	960
2	170	20	960	2	130	20	925
2.5	220	25	925	2.5	205	25	875
3	270	30	835	3	255	30	815
3.5	320	35	740	3.5	305	35	755
4	370	40	660	4	355	40	695
4.5	425	45	605	4.5	410	45	635
5	475	50	550	5	460	50	585
5.5	530	55	500	5.5	510	55	545
6	580	60		6	560	60	500
6.5	630	65		6.5	610		
7	680			7	660		
7.5	730			7.5	710		
8	780			8	765		
8.5	820			8.5	820		
9	880			9	870		
9.5	930			9.5	925		
10	975			10	975		
10.2	1000			10.2	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no están expresados en términos de logaritmo natural.

Flujo: 100 cm³/min.

DSS 20 mM - 1-Metoxi-2-Propanol 0.1%

DSS 20 mM-Eter monometil
de tripropilenglicol 0.1%.

Habilidad.		Decaimiento		Habilidad.		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	25	5	995	0.5	5	5	995
1	65	10	990	1	49	10	985
1.5	115	15	975	1.5	115	15	960
2	165	20	940	2	170	20	920
2.5	215	25	880	2.5	225	25	850
3	270	30	790	3	280	30	780
3.5	315	35	695	3.5	330	35	715
4	370	40	625	4	385	40	650
4.5	425	45	570	4.5	435	45	590
5	475	50	525	5	485	50	525
5.5	525	55	475	5.5	540	55	480
6	580			6	580		
6.5	635			6.5	640		
7	685			7	690		
7.5	735			7.5	740		
8	790			8	795		
8.5	840			8.5	835		
9	890			9	890		
9.5	935			9.5	935		
10	985			10	985		
10.18	1000			10.1	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no están expresados en términos de logaritmo natural.

DSS 20 mM - 1-Metoxi-2-Propanol 1%Flujo: 100 cm³/min.Flujo: 200 cm³/min.

Habilidad		Decaimiento		Habilidad		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	15	5	1000	0.5	80	5	985
1	65	10	990	1	185	10	975
1.5	115	15	965	1.5	305	15	950
2	170	20	890	2	410	20	890
2.5	225	25	810	2.5	515	25	815
3	280	30	735	3	620	30	720
3.5	330	35	630	3.5	735	35	615
4	385	40	560	4	840	40	525
4.5	440	45	485	4.5	955	45	460
5	495			5	1000		
5.5	550						
6	600						
6.5	655						
7	710						
7.5	760						
8	810						
8.5	860						
9	910						
9.5	960						
10	1000						

NOTA: Los valores de decaimiento no están expresados en términos de logaritmo natural.

DSS 20 mM - 1-Metoxi-2-Propanol 1%Flujo: 300 cm³/min.

Habilidad.		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000
0,5	155	5	990
1	325	10	980
1,5	520	15	965
2	690	20	815
2,5	870	25	860
3	1000	30	770
		35	675
		40	575
		45	490

NOTA: Los valores de decaimiento no están expresados en términos de logaritmo natural.

DSS 20 mM - Éter monometil de tripropilenglicol 1%

Flujo: 100 cm³/min.Flujo: 200 cm³/min.

Habilidad.

Decaimiento

Habilidad.

Decaimiento

Flujo: 100 cm ³ /min.	Decaimiento		Flujo: 200 cm ³ /min.	Decaimiento			
Habilidad.	Decaimiento	Habilidad.	Decaimiento	Habilidad.	Decaimiento		
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.3	25	5	985	0.5	75	5	965
1	75	10	940	1	180	10	900
1.5	125	15	825	1.5	295	15	835
2	180	20	715	2	405	20	715
2.5	230	25	615	2.5	510	25	615
3	285	30	535	3	615	30	515
3.5	340	35	485	3.5	725	31	500
4	390			4	835		
4.5	445			4.5	940		
5	495			5	1000		
5.5	550						
6	600						
6.5	650						
7	700						
7.5	750						
8	800						
8.5	850						
9	895						
9.5	940						
10	980						
10.16	1000						

NOTA: Los valores de decaimiento no están expresados en términos de logaritmo natural.

DSS 20 mM - Éter monometil de tripropilenglicol 1%Flujo: 300 cm³/min.

Habilidad		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000
0.5	150	5	975
1	320	10	895
1.5	465	15	825
2	655	20	750
2.5	820	25	600
3	980	30	475
3.5	1000	35	675

NOTA: Los valores de decaimiento no están expresados en términos de logaritmo natural.

DSS 20 mM - 1 Terbutoxi-2-Propanol 1%Flujo: 100 cm³/min.

Habitad.		Decaimiento	
Tiempo (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0	0	0	1000
0.5	50	5	975
1	100	10	930
1.5	145	15	875
2	195	20	800
2.5	240	25	735
3	290	30	690
3.5	335	35	350
4	385		
4.5	435		
5	485		
5.5	535		
6	585		
6.5	635		
7	690		
7.5	735		
8	785		
8.5	835		
9	880		
9.5	925		
10	970		
10.33	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no están expresados en términos de logaritmo natural.

A3.

Flujo: 100 cm³/min.

DSS 20 mM - Acido Oléico 1%.

DSS 20 mM - Acido Esteárico 1%.

Habilidad.		Decaimiento		Habilidad.		Decaimiento	
Tiempo (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0.0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	0	5	910	0.5	0	5	890
1.0	26	10	600	1	30	10	850
1.5	40	15	335	1.5	50	15	500
2.0	55	20	200	2	125	20	250
2.5	80	25	100	2.5	175	25	0
3.0	95	30	0	3	225		
3.5	120			3.5	265		
4.0	150			4	300		
4.5	155			4.5	350		
5.0	165			5	400		
5.5	175			5.5	450		
6.0	195			6	485		
6.5	205			6.5	540		
7.0	210			7	600		
7.5	210			7.5	625		
8.0	210			8	650		
8.5	210			8.5	660		
9.0	200			9	700		
9.5	200			9.5	750		
10.0	225			10	825		
10.5	225			10.5	900		
11	300			11	950		
11.5	400			11.5	1000		
12	500						
12.5	525						
13	550						
13.5	625						
14	650						
14.5	750						
15	850						
15.5	1000						

NOTA: Los valores de decaimiento no se encuentran expresados en términos de logaritmo natural.

A3.

Flujo: 100 cm³/min.

DSS 20 mM - Span 80 1%

DSS 20 mM - Tween 80 1%

Habilidad.		Decaimiento		Habilidad.		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0.0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	25	5	985	0.5	0	5	900
1.0	80	10	965	1	55	10	800
1.5	130	15	950	1.5	120	15	675
2.0	180	20	925	2	160	20	400
2.5	230	25	900	2.5	205	25	200
3.0	285	30	870	3	260	30	100
3.5	335	35	820	3.5	305	35	75
4.0	385	40	770	4	360		
4.5	430	45	710	4.5	410		
5.0	480	50	650	5	450		
5.5	535	55	595	5.5	500		
6.0	580	60	550	6	550		
6.5	625	65	515	6.5	575		
7.0	675	70	485	7	625		
7.5	725			7.5	675		
8.0	775			8	725		
8.5	825			8.5	775		
9.0	870			9	815		
9.5	920			9.5	855		
10.0	965			10	900		
10.5	1000			10.5	950		
				11	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no se encuentran expresados en términos de logaritmo natural.

A.4.

Flujo: 100 cm³/min**DSS 20 mM - NF 5 1%.****DSS 20 mM - NF 12 1%**

Habilidad		Decaimiento		Habilidad		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0.0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	20	5	900	0.5	30	5	600
1.0	70	10	600	1	65	10	400
1.5	130	15	300	1.5	120	15	100
2.0	190	20	150	2	175	20	0
2.5	245	25	0	2.5	230		
3.0	305			3	295		
3.5	360			3.5	350		
4.0	425			4	405		
4.5	470			4.5	460		
5.0	530			5	525		
5.5	585			5.5	580		
6.0	645			6	630		
6.5	700			6.5	680		
7.0	755			7	735		
7.5	810			7.5	790		
8.0	860			8	845		
8.5	910			8.5	890		
9.0	955			9	945		
9.5	1000			9.5	990		
				10	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no se encuentran expresados en términos de logaritmo natural.

A4.

Flujo: 100 cm³/min.

DSS 20 mM - NF 40 1%.

DSS 20 mM - NF 100 1%.

Habilidad.		Decaimiento		Habilidad.		Decaimiento	
Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)	Tiempo. (min)	Volumen. (cm ³)
0.0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	0	5	800	0.5	0	5	725
1.0	0	10	600	1	50	10	500
1.5	50	15	350	1.5	100	15	200
2.0	100	20	150	2	150		
2.5	130			2.5	200		
3.0	185			3	250		
3.5	240			3.5	300		
4.0	300			4	350		
4.5	350			4.5	400		
5.0	400			5	425		
5.5	450			5.5	475		
6.0	500			6	525		
6.5	550			6.5	575		
7.0	590			7	610		
7.5	640			7.5	650		
8.0	690			8	700		
8.5	735			8.5	750		
9.0	790			9	800		
9.5	840			9.5	825		
10	885			10	875		
10.5	935			10.5	915		
11	950			11	955		
11.5	975			11.5	1000		
12	1000						

NOTA: Los valores de decaimiento no se encuentran expresados en términos de logaritmo natural.

Flujo: 100 cm³/min.**DSS 20 mM - Brij 30 1%.****DSS 20 mM - Brij 32 1%.**

Habilidad		Decaimiento		Habilidad		Decaimiento	
Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)
0.0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	0	5	995	0.5	0	5	980
1.0	60	10	995	1	65	10	950
1.5	115	15	950	1.5	120	15	910
2.0	170	20	890	2	175	20	860
2.5	230	25	850	2.5	225	25	780
3.0	285	30	800	3	275	30	660
3.5	340	35	750	3.5	325	35	540
4.0	395	40	710	4	380	40	500
4.5	450	45	665	4.5	430		
5.0	510	50	625	5	480		
5.5	560	55	585	5.5	530		
6.0	615	60	550	6	580		
6.5	670	65	520	6.5	635		
7.0	720	70	490	7	685		
7.5	775			7.5	735		
8.0	825			8	790		
8.5	875			8.5	840		
9.0	925			9	885		
9.5	975			9.5	935		
10	1000			10	990		
				10.5	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no se encuentra expresados en términos de logaritmo natural.

A5.

Flujo: 100 cm³/min.**DSS 20 mM - Brij 35 1%.****DSS 20 mM - Brij 52 1%.**

Habilidad		Decaimiento		Habilidad		Decaimiento	
Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)
0.0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	0	5	985	0.5	0	5	1000
1.0	85	10	980	1	60	10	1000
1.5	140	15	955	1.5	110	15	1000
2.0	200	20	915	2	165	20	1000
2.5	250	25	850	2.5	225	25	1000
3.0	305	30	795	3	290	30	995
3.5	360	35	695	3.5	340	35	995
4.0	420	40	610	4	395	40	990
4.5	470	45	520	4.5	450	45	990
5.0	525	50	450	5	500	50	985
5.5	585			5.5	555	55	985
6.0	635			6	610	60	985
6.5	690			6.5	670		
7.0	745			7	720		
7.5	795			7.5	775		
8.0	850			8	825		
8.5	900			8.5	875		
9.0	955			9	930		
9.5	1000			9.5	980		
				10	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no se encuentra expresados en términos de logaritmo natural.

A5.

Flujo: 100 cm³/min.

DSS 20 mM - Brij 56 1%.

DSS 20 mM - Brij 58 1%.

Habilidad		Decaimiento		Habilidad		Decaimiento	
Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)	Tiempo (min)	Volumen (cm ³)
0.0	0	0	1000	0	0	0	1000
0.5	0	5	1000	0.5	0	5	700
1.0	60	10	900	1	60	10	450
1.5	115	15	900	1.5	110	15	350
2.0	170	20	900	2	160	20	300
2.5	220	25	875	2.5	210	25	0
3.0	275	30	850	3	260		
3.5	335	35	550	3.5	310		
4.0	390	40	400	4	365		
4.5	450			4.5	415		
5.0	500			5	475		
5.5	500			5.5	525		
6.0	615			6	575		
6.5	675			6.5	625		
7.0	725			7	670		
7.5	775			7.5	715		
8.0	835			8	765		
8.5	860			8.5	810		
9.0	945			9	850		
9.5	995			9.5	895		
10	1000			10	925		
				10.5	975		
				11	1000		

NOTA: Los valores de decaimiento no se encuentra expresados en términos de logaritmo natural.