

135

24



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Propiedades lubricantes y superficiales de ésteres de
ácidos grasos”.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

Ana Paula Ponce Abad.



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

263262



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. GARFIAS AYALA FRANCISCO JAVIER.

VOCAL: Prof. GRACIA FADRIQUE JESUS.

SECRETARIO: Prof. CASTRO ACUÑA CARLOS MAURICIO

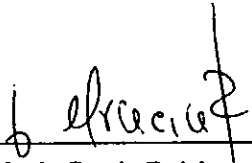
1er. SUPLENTE: Prof. GARCIA CHARRETON ALMA ROSA

2do. SUPLENTE: Prof. TREJO CANDELAS LUIS MIGUEL.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:



Ana Paula Ponce Abad.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Francisco Ponce y Soledad Abad

Por su cariño. Gracias por los sacrificios,
el esfuerzo y el apoyo invaluable que me han brindado
durante toda mi vida.

Al Dr. Jesús Gracia

Por su ayuda y apoyo en todo momento
y por su cooperación y dedicación durante
la realización de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio

Ceci, Yumiko, Lupita, Alejandro,
Mauricio y Juan Manuel,
que hicieron amena y divertida mi estancia
en el laboratorio.

A Francisco Díaz por su ayuda y apoyo incondicionales.

A la Universidad, por todo lo que me brindo.

INDICE

PROPIEDADES LUBRICANTES Y SUPERFICIALES DE ESTERES DE ACIDOS GRASOS.

INTRODUCCION 1

CAPITULO I: TERMODINAMICA DE SUPERFICIE

1.1 Tensión superficial	3
1.1.1. Definición de tensión superficial	3
1.2. Adsorción	4
1.2.1. Adsorción de soluciones	4
1.2.2. Tipos de adsorción	5
1.3.1. Primera ley de la termodinámica	6
1.3.2. Entalpía	7
1.3.3. Energía Libre	8
1.3.4. Ecuación de adsorción de Gibbs	12
1.4. Ecuación de Young-Laplace	18
1.4.1. Curvatura	18
1.4.2. Curvatura de la circunferencia	20
1.4.3. Radio de curvatura	20
1.4.4. Relación entre la tensión superficial y la diferencia de presión a través de una superficie líquida curva	21

CAPITULO II: EMULSIONES

2.1. Definición de emulsión	23
2.2. Terminología de las emulsiones	23
2.3. Estabilidad de las emulsiones	24
2.4. Agentes emulsionantes	25
2.4.1. Básicos requerimientos de estructura para una superficie activa	25
2.4.2. Clasificación de los agentes emulsionantes	27
2.4.3. Clasificación de materiales tensoactivos	28
2.5. Técnica de emulsificación	29

CAPITULO III: LUBRICACIÓN Y PROPIEDADES DE SUPERFICIE

3.1 Fricción	32
3.2 Coeficiente de fricción	33
3.2.1. Ley de Amontons	33
3.3. Lubricación	35
3.3.1. Mecanismos de lubricación	35
3.3.2. Películas lubricantes completas	37
3.3.3. Películas de lubricación de capa límite	38
3.3.4. Lubricación Química	40
3.4. Solubilidad	43
3.4.1. Definición de solubilidad	43
3.5. Espumación	46
3.5.1. Definición de espuma	46
3.5.2. Producción de espuma	46
3.5.3. Actividad superficial	47

CAPITULO IV: ESTERIFICACION

4.1.1. Acidos grasos	49
4.1.2. Propiedades	49
4.2. Polialcoholes	52
4.3. Esterificación	52
4.4.1. Tecnicas de preparación	53

CAPITULO V: DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Reacción	55
5.2 Emulsiones	57
5.3 Lubricación	58
5.4 Tensión superficial	61
5.5 Índice de refracción	63
5.6 Solubilidad	63
5.7 Espumación	63

CAPITULO VI: RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	
6.1. Reacción	65
6.2 Emulsiones	67
6.3 Lubricación	70
6.4 Tensión superficial	74
6.5 Indice de refracción	78
6.6 Solubilidad	81
6.7 Espumación	83
CAPITULO VII: CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFIA	87
ANEXOS	89

INTRODUCCION

El uso de productos emulsificados destinados a la lubricación industrial alcanza actualmente una gran importancia y trascendencia. La elaboración y el análisis de nuevos sistemas dispersos contribuyen al desarrollo de sistemas más económicos y de mejores características. Las emulsiones lubricantes presentan ventajas con respecto a la lubricación con aceites puros; son aceites disueltos en agua lo que les permite disipar rápidamente el calor debido a las propiedades del agua. El uso de emulsiones genera un ahorro económico al reducir la cantidad de aceite utilizado y en lo que respecta a la parte ambiental, la disminución en la cantidad de aceite residual generado contribuye con la industria a producir menos residuos y más en este caso en el que se trata de residuos de riesgo ambiental, lo que actualmente constituye un problema para su tratamiento y disposición.

Las emulsiones lubricantes tienen como objetivo el eludir un contacto áspero entre dos superficies sólidas. Cuando éstas tienden a moverse una sobre otra evitando su desgaste por fricción. Para ello se mantiene una capa adsorbida de un material fácilmente deformable, que reduce las interacciones químicas y físicas entre cada una de las dos superficies sólidas. La capa de material lubricante adsorbida, es altamente dependiente de los fenómenos de superficie como su tensión superficial, y el tamaño de partícula, que proporcionan características importantes al compuesto adsorbido.

Otras propiedades importantes en una emulsión lubricante son su solubilidad, que facilita el empleo del producto con diversos disolventes y para diferentes medios, y su espumación, que en caso de ser excesiva, su control dentro del proceso origina molestias y gastos adicionales.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de productos emulsificados con buenas propiedades lubricantes evaluando sus propiedades principales como son: la estabilidad de las emulsiones, la tensión superficial, la solubilidad, la espumación y el índice de refracción. El primer paso de la presente investigación fue la elaboración y optimización de la esterificación de un polialcohol con un ácido graso, para obtener diferentes productos. Prosiguieron las pruebas con diferentes agentes tensoactivos con el objetivo de lograr emulsiones estables para cada uno de los productos; obtenidas las emulsiones se analizó sus propiedades lubricantes a diferentes concentraciones de tensoactivo, con diversas proporciones de aceite y pruebas a diferente temperatura. Posteriormente se procedió a valorar las propiedades más importantes para cada uno de los productos obtenidos. En el primer capítulo se presentan los conceptos y principios básicos de la termodinámica de superficie.

En el capítulo II se da la definición de emulsión y agentes emulsificantes, así como sus propiedades y caracterización. El capítulo III trata de la lubricación con sus diferentes clasificaciones y de diversas propiedades de superficie. El capítulo IV es el desarrollo experimental del presente trabajo; en el se encuentran las técnicas que se siguieron para la elaboración de las diferentes pruebas. El capítulo V lo constituyen los resultados y su análisis, en donde se muestran tablas y se discuten los resultados obtenidos. En la última parte de este trabajo aparecen las conclusiones a las que se llegaron con el trabajo y las referencias bibliográficas.

CAPITULO I

TERMODINAMICA DE SUPERFICIE

1.1. TENSION SUPERFICIAL

1.1.1. Definición de tensión superficial

La capa límite entre una fase líquida y una fase gaseosa puede ser considerada como una tercera fase con propiedades intermedias entre el líquido y el gas. Una característica común a todas las interfases líquido-gas es la tensión superficial. Dentro del cuerpo de un líquido, alrededor de una molécula actúan atracciones casi simétricas, en cambio estando en la superficie las moléculas se encuentran parcialmente rodeada por otras, experimentando una atracción hacia el cuerpo del líquido. Esta atracción tiende a arrastrar las moléculas superficiales hacia el interior, y al hacerlo el líquido se comporta como si estuviera rodeado por una membrana invisible. Este fenómeno se llama tensión superficial, y se define como la fuerza perpendicular a la superficie del líquido dirigida hacia el seno de este. Esta fuerza tiende a hacer que el líquido asuma un estado de energía mínima, el estado de mínima energía para una gota líquida es el de la mínima superficie.

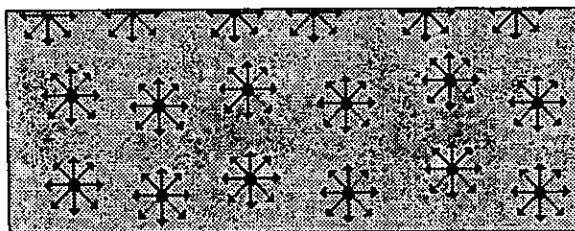


FIGURA 1.1. Tensión superficial

1.2. ADSORCION

La adsorción se define como la acumulación de una sustancia en una superficie; la sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquélla a la cual se adhiere es la adsorbente. Esto ocurre en cualquier tipo de interfase; no obstante las distintas características de las fases sólidas y las líquidas hacen que el análisis del fenómeno sea diferente en cada caso. En los líquidos, las fuerzas moleculares en la superficie se encuentran en un estado de insaturación o desbalanceo, ocasionando la atracción hacia sí de los gases u otras sustancias que se ponen en contacto con ellos, reteniéndolas en su superficie.

La compresión, el manejo, el control de los procesos de adsorción, los efectos eléctricos y termodinámicos de las especies adsorbidas constituyen el fundamento de la tecnología moderna para la estabilidad o inestabilidad coloidal, los fenómenos de humectación, emulsificación y demulsificación, así como para los de formación y destrucción de espumas, adhesión, lubricación, desplazamiento de fluido en sistemas capilares, y en muchas otras áreas.

1.2.1. Adsorción de soluciones

La adsorción en los diferentes tipos de interfases toma lugar cuando una fase líquida entra en contacto con otra fase inmisible, la cual puede ser sólida, líquida o gaseosa. Para que la adsorción ocurra, una o ambas fases deberán contener más de un componente. Las dos fases inmiscibles deben estar en contacto una con otra, de manera que si alguno de esos componentes se acumula en exceso en la región interfacial, el proceso de transferencia del componente del bulto a la superficie continuará hasta encontrar un estado de equilibrio en la adsorción. El componente que preferentemente se acumula en la interfase es llamado adsorbato. Cuando ambos componentes, el soluto y el solvente están en el bulto, compiten uno con el otro por acumularse en exceso en la región interfacial. La región de la superficie

entre las dos fases es delgada, lo que provoca que sea muy sensible a los cambios de las propiedades del bulto. De hecho, la extensión de las propiedades de la región superficial pueden alterarse significativamente por cambios del sistema de bulto. El tipo de la interfase es designado por los nombres de las fases de bulto en contacto, como son aire-agua, benceno-agua, mercurio-agua, o interfases alumina-agua.

El grado de adsorción a una temperatura y concentración dadas, varía con la naturaleza del adsorbente, del adsorbato y del disolvente. La adsorción disminuye al aumentar la temperatura, pero en general este efecto es menor en el caso de soluciones donde no se trate de gases. La solubilidad del adsorbato parece influir en el sentido de que, en cuanto menor es su solubilidad en el disolvente, mayor es su adsorción.

Entre los principios fundamentales del proceso de adsorción y que representan la base del todo el entendimiento del fenómeno se encuentran la ecuación de Gibbs y la ecuación de Young-Laplace.

1.2.2. Tipos de adsorción

Se tiene dos tipos de adsorción, una física o de van der Waals y otra química o activada. Si el adsorbato y la superficie del adsorbente interactúan sólo por medio de fuerzas de van der Waals y las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie, se trata de adsorción física, que se caracteriza por sus energías de adsorción bajas del orden de 10,000 calorías o menos por mol de adsorbato, y por que el equilibrio es reversible y se establece rápidamente. El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

La adsorción activada o química proporciona cambios caloríficos más acentuados, con valores desde 2000 hasta 100,000 calorías. El gas tiene una ligadura más firme a la superficie; como los calores son de igual magnitud que los que tienen lugar en

las reacciones químicas se observa que la adsorción química es una combinación de las moléculas del fluido con la superficie formando un compuesto sobre ésta. La adsorción química no va más allá de una monocapa en la superficie; por esta razón, la isoterma de Langmuir es utilizada para interpretar el fenómeno.

La adsorción química se presenta sólo cuando se puede formar un compuesto en la superficie del adsorbente lo que la hace más específica que la física. En cambio, es posible encontrar una adsorción física fácilmente, puesto que las fuerzas de van der Waals no son de naturaleza específica y se le puede encontrar aun enmascarada por la química que es más fuerte.

1.3.1. Primera ley de la Termodinámica

La primera ley de la termodinámica es el principio de la conservación de la energía: La energía no se crea ni destruye sólo se transforma. Esta primera ley puede expresarse en función de la cantidad de energía transferida como trabajo durante una transacción con el sistema (w) y la energía transferida como calor (q).

Si se designa a la energía que tiene el sistema, energía interna, como U ; la diferencia que se ocasiona en la energía interna debida a la transferencia de energía como trabajo o como calor se escribe como:

$$\Delta U - w = q \quad (1.5)$$

$$\Delta U = q + w \quad (1.6)$$

La ecuación (1.6) es el establecimiento matemático de la primera ley.

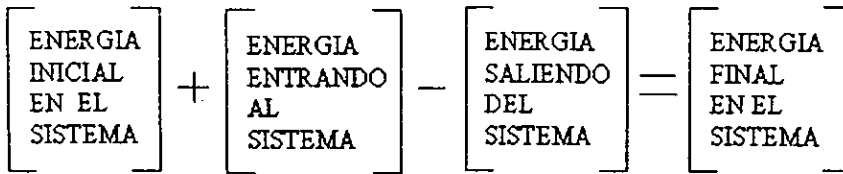


Figura 1.2. Balance de energía.

1.3.2. Entalpía

Cuando una cantidad de energía, q , se transfiere como calor a un sistema abierto a la atmósfera, el cambio en la energía del sistema no es simplemente $\Delta U = q$, porque, simultáneamente, éste pierde algo de energía al empujar la atmósfera. La cantidad que toma en cuenta automáticamente esta pérdida es la entalpía, H . Los experimentos reales se realizan generalmente bajo condiciones de presión constante, así que la función entalpía es muy utilizada y esta definida como:

$$H = U + PV \quad (1.7)$$

donde P y V son la presión y el volumen en el sistema, H es la entalpía y U la energía interna.

Puesto que el volumen y presión de un sistema se determinan únicamente por su estado es U , H son también una función de estado. La forma diferencial de la Ec. (1-7) es:

$$dH = dU + PdV + Vdp. \quad (1.8)$$

Esta ecuación predice la entalpía en sistemas cerrados, si se considera un sistema abierto con actividad en su interfase a la ecuación 1.8, se le agregaría el

término de potencial químico, μ_i , y la actividad superficial γdA que se definirán más adelante:

$$dH = dU + PdV + Vdp. + \gamma dA + \sum \mu_i dni \quad (1.8.1)$$

1.3.3. *Energía libre*

En la naturaleza todos los cambios son ocasionados por la tendencia de los sistemas a alcanzar su equilibrio. Cuando se alcanza el estado de equilibrio se pierde la inclinación del sistema a realizar otro cambio y decimos que el sistema es estable. Conforme el fenómeno se aleja de la condición de estabilidad, la tendencia hacia el equilibrio es mayor. Se efectúa un trabajo cuando el sistema tiende a alcanzar un estado de equilibrio, no obstante ningún proceso puede realizar un trabajo cuando se encuentra en equilibrio. La cantidad de trabajo útil recuperable, depende tanto de la naturaleza, como en la forma en que el sistema realiza el cambio. Para cada proceso particular hay una cantidad máxima de trabajo que se puede llevar a cabo, y éste se toma como una medida de la tendencia del sistema en cuestión a realizar el cambio.

Para que el trabajo asociado a estas variaciones sea máximo es necesario que se efectúen en forma reversible; si no es así, la cantidad de trabajo producido será siempre menor a la máxima alcanzable, y la diferencia entre ambas se transformará en calor.

El trabajo máximo que un proceso puede desarrollar, no es necesariamente igual a la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo, aun cuando el proceso se efectúe en forma reversible. De la cantidad total de trabajo disponible, una parte se emplea para realizar un trabajo de presión-volumen, ya sea a una contracción o expansión del sistema durante el proceso. Cuando éste tiene lugar

reversiblemente a una presión y temperatura constantes se efectúa un cambio de volumen desde V_1 a V_2 , y el trabajo realizado será

$$P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (1.9)$$

Cuando hablamos de interfases este trabajo habla de un fenómeno de solubilidad que se efectúa a expensas del máximo proporcionado por el proceso, aunado a este trabajo de expansión existe un trabajo superficial, γdA , que se refiere a la insolubilidad de las fases, produciendo una competencia entre ambos. El trabajo superficial que se realiza al incrementar el área del sistema es:

$$dW = - P\Delta V + \gamma dA \quad (1.10)$$

Para obtener con mayor precisión el máximo de energía disponible en la interfase de un proceso, se puede definir otra función de estado G , denominada energía libre de Gibbs, mediante la relación

$$G = H - TS \quad (1.11)$$

Donde T es la temperatura y S es la entropía. La diferenciación total de la ecuación (1.11) nos da:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1.12)$$

Pero se puede observar en la ecuación que el término TdS es:

$$TdS = dU - PdV \quad (1.13)$$

Usando la forma diferencial de la ecuación de entalpía (ecuación 1.8) y reemplazando TdS en la ecuación (1.12), se obtiene:

$$dG = dU + PdV + VdP - dU - PdV - SdT \quad (1.14)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.15)$$

Esta ecuación representa la ecuación fundamental para la energía libre para una sustancia pura o para una mezcla de composición fija en un sistema cerrado.

Si varía el número de moles, n_1, n_2, \dots de las sustancias presentes, entonces $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots)$, y la diferencial total es:

$$dG = (dG/dT)_{P, n_i} dT + (dG/dP)_{T, n_i} dP + (dG/dn_1)_{T, P, n_j} dn_1 + (dG/dn_2)_{T, P, n_j} dn_2 + \dots \quad (1.16)$$

donde el subíndice n_i de la derivada significa que todos los números de moles son constantes en la diferenciación y el subíndice n_j significa que T, P y todos los números de moles excepto n_2 , permanecen constante en la diferenciación.

Para simplificar, se define

$$\mu_i = (dG/dn_i)_{P,T,n_j} \quad (1.17)$$

Si el sistema no sufre ningún cambio en su composición, entonces

$$dn_1 = 0, \quad (1.18)$$

$$dn_2 = 0 \quad (1.19)$$

por lo tanto, la ecuación (1.16) se reduce a

$$dG = (dG/dT)_{P,n_i} dT + (dG/dP)_{T,n_i} dP \quad (1.20)$$

Comparando las ecuaciones (1.20) y (1.15) se observa que

$$(dG/dT)_{P,n_i} = -S \quad (1.21)$$

$$(dG/dP)_{T,n_i} = V \quad (1.22)$$

Donde la variable μ_i se denomina potencial químico y expresa el aumento en la energía libre por mol de la sustancia añadida. En razón de las ecuaciones (1.20), (1.21) y (1.22), la diferencial total de G en la ecuación (1.16) se transforma en:

$$dG = -SdT + V dp + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.23)$$

Esta ecuación relaciona el cambio de la energía libre con los cambios de la temperatura, la presión y el número de moles en un sistema abierto.

En una región de interfase, además de los términos anteriores se requiere introducir el incremento de energía libre en el sistema por variación en el área.

$$dG = -SdT + V dp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.23.1)$$

1.3.4 Ecuación de adsorción de Gibbs

En sistemas multicomponentes, las superficies se caracterizan porque las concentraciones de las sustancias disueltas son, en las proximidades de la interfase, diferentes a la de las concentraciones en el seno de las fases. Esto puede explicarse sobre una base molecular por que el campo de fuerzas de Van der Waals actuando sobre una molécula de la superficie del líquido es diferente al de las fuerzas que actúan sobre otra similar dentro del líquido⁽¹⁾. Si esta consideración se extiende a las soluciones, se verá que las moléculas que tienen una energía de interacción más baja que las de la media tenderán a acumularse en la superficie. Esto tendrá el efecto de conservar la energía libre del sistema a un mínimo.

Considerando el sistema del tipo indicado en la figura. (1.3); de dos superficies con una interfase plana entre ellas, como la interfase es plana $p_1 = p_2 = p$, se puede utilizar la función de energía libre será. Si tenemos un sistema multicomponente, el potencial químico de cada compuesto será igual en cada fase y en la interfase. La variación de la energía total del sistema está dada por la siguiente ecuación:

$$dG = -SdT + V dp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (1.24)$$

Los incrementos de energía libre para las dos fases están dados por las siguientes ecuaciones:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{(1)} \quad (1.25)$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{(2)} \quad (1.26)$$

Sustrayendo estas dos ecuaciones a la ecuación (1.24) tenemos:

$$d(G - G_1 - G_2) = -(S - S_1 - S_2)dT + (V - V_1 - V_2) dp + \gamma dA + \sum \mu_i d(n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)}) \quad (1.27)$$

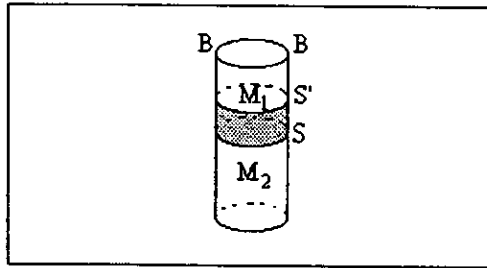


FIGURA 1.3. Desplazamiento de la interfase. Interfase plana

Si la presencia de la interfase no produjera ningún efecto físico, la diferencia entre la energía total, G , y la suma de las energías libres de las fases internas $G_1 + G_2$ sería igual a cero. Como la presencia de la interfase sí produce efectos físicos, se atribuye la diferencia $G - (G_1 + G_2)$ a la presencia de la superficie, la cual se define como la energía libre superficial, G_S . Obsérvese que la presencia de la interfase no

puede afectar la exigencia geométrica según la cual $V = V_1 + V_2$ y la ecuación diferencial se reduce a:

$$dG_s = -S_s dT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^s \quad (1.28)$$

Integrando la ecuación (1.28), suponiendo que el radio del cilindro B aumenta de cero hasta algún valor finito a temperatura, presión y composición constantes, tenemos:

$$G_s = \gamma A + \sum \mu_i n_i^s \quad (1.29)$$

Diferenciando, obtenemos la siguiente ecuación:

$$dG_s = \gamma dA + A d\gamma + \sum \mu_i dn_i^s + \sum n_i^s d\mu_i \quad (1.30)$$

Sustrayendo la ecuación (1.28) de la (1.30), obtenemos:

$$S_s dT + A d\gamma + \sum n_i^s d\mu_i = 0 \quad (1.31)$$

donde S_s es la entropía superficial, A es el área superficial, n_i^s el número de moléculas de especie i en la superficie y μ_i^s el potencial químico superficial de tipos moleculares i .

A temperatura constante, la ecuación (1.24) se reduce a:

$$A d\gamma + \sum n_i^s d\mu_i^s = 0 \quad (1.32)$$

Dividiendo por el área superficial, A obtenemos:

$$d\gamma + n_1^s/A d\mu_1^s + n_2^s/A d\mu_2^s + \dots = 0 \quad (1.33)$$

En su investigación fundamental del equilibrio en sistemas heterogéneos (1875-1878), Gibbs definió una cantidad Γ , llamada el exceso de superficie, que es la concentración de la especie adsorbida en la superficie, expresada en unidades de concentración por unidad de área. Γ tendrá signo positivo en caso de adsorción positiva y, signo negativo en caso de adsorción negativa. En la ecuación (1.29), las distintas fracciones n_i^s/A significan el exceso de superficie Γ_i para cada especie de molécula. Por lo que:

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1^s + \Gamma_2 d\mu_2^s + \dots = 0 \quad (1.34)$$

Por esta definición se notará que los “excesos de superficie” son realmente las cantidades de exceso por unidad de área de la superficie, y no son por esta razón concentraciones en el sentido convencional. Para un sistema de dos componentes la ecuación 1.34 se simplifica a:

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1^s + \Gamma_2 d\mu_2^s = 0 \quad (1.35)$$

En un sistema en equilibrio (a temperatura, presión y área superficial constantes) se puede demostrar que el potencial químico superficial de algún componente es igual al que tiene en la fase de masa líquida, esto es, $\mu^s = \mu$ y la ecuación 1.35 se puede escribir como sigue:

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.36)$$

donde μ_1 y μ_2 se refieren a los potenciales químicos en la solución.

La definición de superficie dada por Gibbs aunque es precisa, es arbitraria, y en el caso de soluciones diluidas, por convención se puede definir que la concentración de exceso de superficie del disolvente Γ_1 es cero. Entonces esto nos lleva a:

$$d\gamma + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (1.37)$$

$$\Gamma_2 = - (d\gamma/d\mu_2) \quad (1.38)$$

En las soluciones líquidas, para un componente y en una mezcla líquida cualesquiera, podemos escribir el potencial químico como

$$\mu_i = g_i(T,P) + RT \ln a_i \quad (1.39)$$

donde $g_i(T,P)$ es una función sólo de la temperatura y la presión mientras a_i es la actividad que es función de la temperatura, de la presión y de la composición. La

equivalencia de la actividad con respecto al potencial químico, expresada como una relación en la ecuación (1.39), es la propiedad fundamental de la actividad.

El sistema $g_i(T,p)$ se puede identificar con el potencial químico del líquido puro, μ_i^0

$$g_i(T,P) = \mu_i^0(T,P) \quad (1.40)$$

Entonces, la ecuación 1.39 es equivalente a la siguiente ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.41)$$

El potencial químico para la ecuación 1.34, se puede cambiar por la ecuación 1.41, en la que μ_i^0 es una constante para una sustancia dada a temperatura constante y a_i es la actividad del soluto.

$$\Gamma_2 = -1/RT \left(d\gamma/d \ln a_2 \right)_T \quad (1.42)$$

$$= -a_2/RT \left(d\gamma/d a_2 \right)_T \quad (1.43)$$

Un material que sea fuertemente adsorbido en la interfase, un material de superficie activa o un tensoactivo, normalmente producirán una dramática reducción en la tensión interfacial con pequeños cambios en la concentración de la fase de bulto. En soluciones diluidas, el coeficiente de actividad de un material, γ_2 , tiene un valor de aproximadamente uno, de manera que el último término en la ecuación 1.39 puede ser sustituido por la concentración molar, c . La aplicación práctica de esta relación es que la adsorción relativa de un material en la interfase y su actividad de

superficie, pueden ser determinadas con la medición de la tensión interfacial como una función de la concentración de soluto.

$$\Gamma_2 = -c/RT (dy/dc)_T \quad (1.44)$$

que es la forma normalmente adaptada de la ecuación de Gibbs, llamada isoterma de adsorción de Gibbs. A partir del método termodinámico de Gibbs para definir la adsorción se puede encontrar la relación entre la concentración de un soluto, c , en el interior de la fase y su concentración o actividad en exceso Γ en la superficie, en el caso más sencillo de un sistema de dos componentes.

1.4. ECUACION DE YOUNG-LAPLACE

Una importante consecuencia de la existencia de la tensión superficial es la diferencia de presión que se produce alrededor de una superficie curva, dando origen al fenómeno conocido como la ecuación de Young-Laplace, que es el fundamento de la teoría de la capilaridad y de los métodos para medir tensión superficial.

1.4.1. Curvatura

La forma de una curva (su cualidad de aguda o achatada) en un punto depende de la razón de la variación de su dirección. Esta razón se llama curvatura en el punto, y se representara con la letra K .

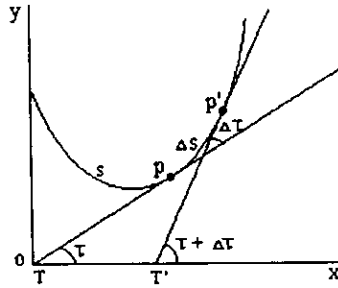


FIGURA 1.4. Definición de curvatura.

En la figura 1.4⁽¹²⁾, sea P' un segundo punto de la curva, próximo a P. El arco de la curva entre P y P' es definido como Δs y el ángulo formado por las tangentes en los punto P y P' es llamado $\Delta\tau$ (a este ángulo se le suele nombrar ángulo de contingencia). Es decir, $\Delta\tau$ es la variación que sufre la inclinación de la tangente.

$$\Delta\tau/\Delta s = \text{curvatura media del arco } PP' \quad (1.45)$$

Se llama curvatura en P ($=K$) al límite de la curvatura media cuando P' tiende a P es decir,

$$K = \lim_{\Delta s \rightarrow 0} \frac{\Delta\tau}{\Delta s} = \frac{d\tau}{ds} = \text{curvatura en P} \quad (1.46)$$

En términos formales, la curvatura es la razón de la variación de la inclinación con respecto al arco.

Puesto que el ángulo $\Delta\tau$ se mide en radianes y la longitud del arco Δs en unidades de longitud, la unidad de curvatura en un punto es un radian por unidad de longitud.

1.4.2. Curvatura de la circunferencia

La curvatura de una circunferencia en un punto cualquiera es igual al recíproco del radio, y, por tanto, es la misma en todos los puntos.

$$\Delta\tau/\Delta s = 1/R \quad (1.47)$$

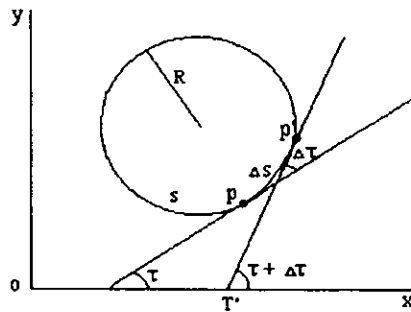


FIGURA 1.5. Curvatura en la circunferencia.

Desde el punto de vista de curvatura, la circunferencia es la curva más sencilla, puesto que un círculo se va curvando de manera uniforme. Evidentemente, la curvatura de una recta es cero en todos sus puntos.

1.4.3. Radio de curvatura

Se llama radio de curvatura R en un punto de una curva, al recíproco de la curvatura en ese punto.

$$R = 1/K \quad (1.48)$$

1.4. 4. Relación entre la tensión superficial y la diferencia de presión a través de una superficie líquida curva.

Si una superficie líquida es curva la presión es mayor en el lado cóncavo que en el convexo, en una proporción que depende de la tensión superficial y la de curvatura. Esto es porque el desplazamiento de una superficie curva, paralela a sí misma, resulta en un incremento en el área debido a que la superficie se mueve en dirección al lado convexo, y el trabajo que se ha estado haciendo incrementa el área. Este trabajo se debe a la diferencia de presión que se mueve en la superficie.

El cálculo puede ser hecho considerando los cambios de energía involucrados en un desplazamiento de la superficie. En la figura 1.6 ABCD se muestra una pequeña parte de la superficie cóncava, con un espesor δn , con las normales a los límites en la posición de desplazamiento A'B'C'D'. Las normales A y B se encuentra en O_1 , y las de B y C en O_2 . Dejando el radio de curvatura del arco AB ser R_1 y el de BC ser R_2 . El ángulo AO_1B es AB/R_1 radianes y BO_2C es BC/R_2 . El área del elemento de superficie ante el desplazamiento es:

$$(AB + AB/R_1 \delta n) (BC + BC/R_2 \delta n), \quad (1.49)$$

o

$$ABCD(1 + \delta n/R_1 + \delta n/R_2) \quad (1.50)$$

El trabajo hecho contra la energía libre o tensión superficial γ de la superficie es

$$\gamma ABCD \delta n (1/R_1 + 1/R_2) \quad (1.51)$$

Si la presión en el lado cóncavo es p_1 y en el convexo p_2 , el trabajo hecho por esta diferencia de presión es:

$$(p_1 - p_2) \delta n_{ABCD} \quad (1.52)$$

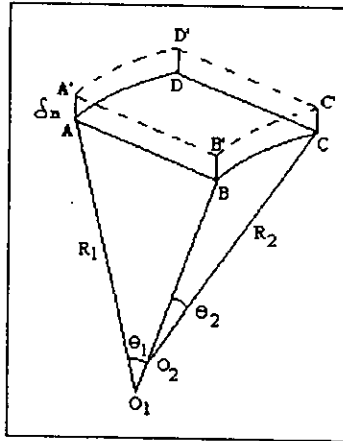


FIGURA 1.6. Superficie curva en la que ocurre una expansión.

Si el trabajo no es hecho por ninguna otra fuerza, entonces estas cantidades son iguales y

$$p_1 - p_2 = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (1.53)$$

$$\Delta P = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (1.54)$$

Esta ecuación llamada de Young-Laplace, permite el cálculo de las formas de los superficies líquidas cuando el peso del líquido no es despreciable.

CAPITULO II

EMULSIONES

2.1 DEFINICION DE EMULSIÓN

Una emulsión puede ser definida como un sistema heterogéneo, que está formado de por lo menos de un líquido inmiscible, íntimamente disperso en otro en forma de gotas, cuyos diámetros, en general, exceden de 0.1μ . Tal sistema posee una estabilidad mínima, definida en un intervalo, el cual puede ser acentuado por aditivos tales como productos tensoactivos sólidos finamente divididos, polímeros, etc. Esta definición excluye a las espumas y los soles de la clasificación de emulsiones, aunque es posible que sistemas preparados como emulsiones puedan ser dispersiones de partículas sólidas o espumas.

2.2 TERMINOLOGÍA DE LAS EMULSIONES

Las emulsiones están formadas por dos fases diferentes. La fase que se encuentra dividida en el medio en forma de gotas se denomina fase dispersa, discontinua o interna, la fase que forma el medio en el que se suspenden las gotas se llama fase continua o externa. Las emulsiones están conformadas por aceite y agua, que se presentan de dos diferentes formas, emulsiones aceite en agua (aceite es la fase dispersa) o emulsiones agua en aceite (el agua es la fase dispersa). Estos dos tipos de emulsiones se abrevian o/w y w/o, respectivamente. Esta terminología también puede ser empleada para emulsiones en donde las fases no son rigurosamente aceite y/o agua.

2.3 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

Las emulsiones son esencialmente sistemas heterogéneos inestables; son en parte dispersiones y en parte coloides. Las propiedades de una emulsión dependen de su composición y de su modo de preparación. Las propiedades físicas como son el tamaño de partícula y la distribución son las variables rigen la estabilidad del sistema.

Hay tres características importantes en una emulsión, factores que deberán ser considerados para la elaboración de una emulsión; la primera es definir cual de las dos fases líquidas será la fase continua, y cual la fase dispersa cuando la emulsión se esté formando, y que variables pueden ser controladas para obtener ese resultado, la siguiente es conocer que factores controlan la estabilidad del sistema; esto es, que circunstancias provocan la sedimentación o el cremamiento de la fase dispersa, coalescencia, floculación, etc. La tercera característica es definir los elementos que controlan la compleja reología de los sistemas emulsificados y como pueden ser controlados efectivamente.

Como ya se menciona, para proporcionar estabilidad a la emulsión se utilizan agentes emulsificantes, los cuales disminuyen la tensión en la interfase, lo que promueve la formación de gotas e impulsan su equilibrio. La estabilidad de las emulsiones esta íntimamente asociadas con la adsorción en la interfase aceite-agua, envolviendo los mecanismos eléctricos o estéricos. Para que las partículas en las emulsiones sean estables necesitan de cierta estructura, por ejemplo, un aceite emulsificado en agua mediante la utilización de algún jabón o compuesto similar que cuente con una parte hidrofílica y otra lipofílica. La primera parte tendrá afinidad a la parte acuosa, mientras que la segunda se verá atraída por el aceite, lo que ocasionará que las moléculas de jabón se encuentren dispersas en la superficie de las

gotas de aceite . Las cabezas polares se encontrarán dispersas en la fase acuosa, mientras que las cadenas de hidrocarburo se sumergirán en el aceite como se observa en la figura 2.1. Las gotas de aceite estarán recubiertas con las moléculas de jabón que están cargadas eléctricamente por los grupos carboxilo ionizados del jabón, ocasionando que las gotas se repelán entre sí antes de chocar, formando una emulsión estable.

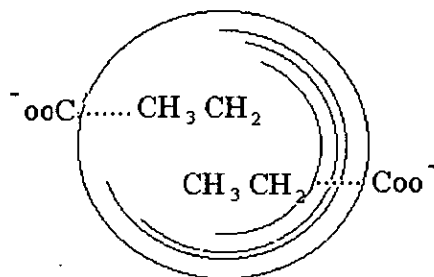


Figura 2.1. Gota de aceite en una emulsión protegida por una capa de moléculas de jabón. Las colas lipofílicas de las moléculas de jabón están sumergidas en el aceite; las cabezas polares se extienden hasta la fase acuosa (medio de dispersión).

2.4 AGENTES EMULSIONANTES

2.4.1. *Básicos requerimientos de estructura para una superficie activa*

Los materiales de superficie activa poseen una estructura química característica formada por componentes moleculares que tendrán poca atracción para el solvente, generalmente llamado grupo hidrofóbico, y unidades químicas que tienen una fuerte atracción para el solvente, llamado grupo hidrofílico (figura 2.2). La actividad superficial es aplicable a cualquier sistema compuesto de al menos por una fase condensada, la información encontrada en la literatura científica y

tecnológica es concerniente a solventes acuosos y sus interacciones con una segunda fase.

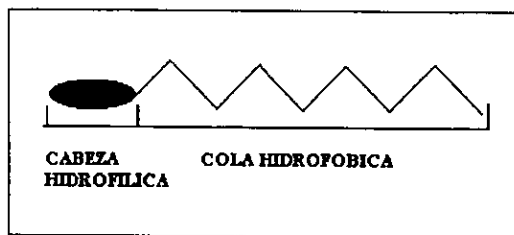


Figura 2.2. Estructura básica molecular de materiales de superficie tensoactiva.

Si un material presenta los dos grupos químicos es llamado anfipático, refiriéndose a su afinidad hacia dos fases que son entre sí inmiscibles. Cuando un material que tiene las características de actividad superficial es disuelto en un solvente (agua o un líquido orgánico), la presencia del grupo hidrofóbico causa una desfavorable distorsión de la estructura del líquido, incrementando la energía libre del sistema. En una solución tensoactiva acuosa, por ejemplo, una distorsión de la estructura del agua por los grupos hidrofóbicos decrece la entropía del sistema. Esta entropía es recuperada cuando las moléculas del tensoactivo son transportadas a la superficie o interfase y la asociación de moléculas de agua son liberadas. El tensoactivo será preferentemente adsorbido en la interfase o utilizado en la formación de micelas, en donde se obtiene un descenso en la energía del sistema. Esta disminución de trabajo es requerida para traer moléculas de tensoactivo a una relativa interfase con moléculas de solvente, la presencia de tensoactivo decrece el trabajo requerido para incrementar el área interfacial.

La estructura anfifílica de las moléculas del tensoactivo no solo resulta en la adsorción de moléculas de tensoactivos en las interfases con la consecuente

alteración de las energías interfaciales, sino que afecta la orientación de las moléculas adsorbidas tales como los grupos liofóbicos que son dirigidos lejos de la fase solvente del bulto (figura 2.3). El resultado de la orientación molecular produce algunos de los más importantes efectos macroscopicos observados en los materiales de superficie activa.

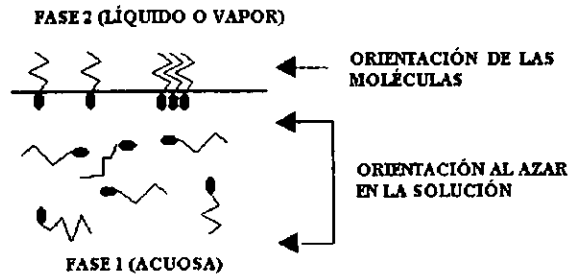


Figura 2.3 Esquema de la orientación preferencial de las moléculas de tensoactivo en la interfase.

2.4.2. Clasificación de los agentes emulsionantes

Las clasificaciones de los agentes emulsionantes son elaboradas de forma arbitraria para su mejor manejo. Una clasificación simple es la de las tres clases principales de agentes emulsionantes: productos tensoactivos, materiales que se presentan en la naturaleza y sólidos finamente divididos. Esta división es sencilla pero no es exacta porque no se tienen límites bien definidos. Por ejemplo, muchos de los materiales tensoactivos se encuentran en la naturaleza. Esta clasificación tiene gran uso cuando se reconoce que el primer grupo lo forman esencialmente los llamados materiales detergentes. El segundo grupo lo conforma materiales tales como el alginato, derivados de celulosa, gomas solubles en agua, lípidos, esteroides, etcétera. El tercer grupo no necesita una preparación específica.

La mayor clase de los emulsificantes es la de los productos tensoactivos, los cuales disminuyen la tensión interfacial, son adsorbidos en la interfase e impulsan a la estabilización de la barrera entre las gotas de la emulsión. Los agentes emulsionantes tensoactivos, en el sentido antes indicado, probablemente representan el tipo principal empleado en la industria. Los tensoactivos son utilizados para la fabricación de una gran diversidad de productos como son cosméticos, detergentes, limpiadores industriales, químicos para la agricultura. Estos son usados como emulsificantes agua y aceite, como agentes humectantes, o para dispersión o desespumantes. Las dos últimas clasificaciones, los materiales que se presentan en la naturaleza y los sólidos finamente divididos, no cuentan con una clasificación tan sistemática como los productos tensoactivos, de los primeros, los elementos que los constituyen ya fueron nombrados arriba y en el caso de los sólidos finamente divididos, se puede incluir a cualquier material que sea lo suficientemente fino dividido e insoluble.

2.4.3. Clasificación de materiales tensoactivos

Para esta clase de emulsionantes existe una clasificación que cubre la gran variedad de materiales utilizables por el formulador de emulsiones. Los agentes de superficie activa están agrupados de acuerdo con los grupos hidrofílicos presentes en su molécula, en cinco diferentes categorías: Aniónicos, Cationicos, No iónicos, Anfóliticos y Agentes emulsionantes insolubles en agua.

Los tensoactivos aniónicos con grupos hidrofílicos contienen una carga negativa tales como son sulfatos, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos alcanos o alquilaromáticos y grupos mixtos aniónicos hidrofílicos⁽²⁷⁾; son muy buenos emulsificantes y agentes humectantes, pero a menudo no ofrecen buena estabilidad en electrolitos. Los agentes emulsionantes aniónicos más conocidos son los jabones.

Los tensoactivos no iónicos donde el hidrófilo no tiene carga pero logran la solubilidad en agua de grupos altamente polares son: el polioxietileno, los grupos polioliol, los enlaces de éster, de amida, múltiples, etc.⁽²⁷⁾; ofrecen buena estabilidad en la fusión e igualmente buena estabilidad mecánica y en electrolitos, actualmente estos agentes tensoactivos son considerados a como el grupo más extenso y de crecimiento más acelerado. Estos materiales no son iónicos y no dependen de la dureza del agua y ni del pH.

Los tensoactivos catiónicos con el hidrófilo soportando una carga positiva, son por ejemplo, sales de aminas, compuestos de amonio cuaternario, bases nitrogenadas, compuestos de fosfonio y sulfonio; se caracterizan por el hecho de que el grupo hidrofóbico se encuentra en el catión. Son agentes emulsificantes muy efectivos y en años recientes, su insensibilidad relativa a la dureza del agua y su efectividad en pH bajos han incrementado su uso, sobretudo en el área de cosmetología.

Los tensoactivos anfóteros lo forman compuestos amino y carboxi, ésteres sulfúrico, ácidos sulfónicos, etc.

2.5 TÉCNICA DE EMULSIFICACIÓN

El método más simple de hacer una emulsión sería agitar juntos a dos líquidos inmiscibles. Al agitar un aceite o benceno con el agua, el líquido aceitoso puede ser ciertamente dispersado en gotas, pero la emulsión no es estable; las gotas fluyen rápidamente a juntarse otra vez y los líquidos se separan en dos capas. Se ha encontrado que la facilidad con la cual dos líquidos inmiscibles se pueden emulsificar, aumenta a medida que las diferencias entre las tensiones superficiales y densidades disminuye. Sin embargo aún escogiendo los casos más favorecedores se encontraría que la emulsión cuenta con poca estabilidad.

Para proporcionar estabilidad a la emulsión se utilizan agentes emulsificantes, los cuales en primera instancia disminuyen la tensión en la interfase, lo que promueve la formación de gotas y posteriormente producen estabilidad a estas. Se cuentan con cuatro diferentes técnicas para la adición del agente emulsificante:

Método de agente en agua. En este método en primera instancia se añade el emulsificante al agua, y después se agrega el aceite utilizando una elevada agitación. Este sistema obtiene directamente emulsiones o/w, si se requiere una emulsión w/o se debe incrementar la cantidad de aceite hasta que se lleve a cabo la inversión.

Método agente en aceite. Se disuelve el agente emulsificante en la fase aceite y se prepara la emulsión. La emulsión se puede crear de dos formas: Agregando directamente la mezcla al agua. Formando espontáneamente una emulsión o/w o añadiendo el agua a la mezcla, en donde se produce una emulsión w/o. Para producir una emulsión o/w por este método, se requiere continuar con la adición de agua hasta invertir la emulsión.

Método del jabón "naciente" ("in situ"). Por este método se estabilizan las emulsiones por medio de jabones y es usado tanto para la preparación de los tipos o/w como para los del tipo w/o. La sección del agente emulsionante que corresponde al ácido graso se disuelve en el aceite y el fragmento de naturaleza alcalina se mezcla en el agua. La formación del jabón en la interfase, produce emulsiones estables.

Método de adición alternada. En este método al agente emulsionante se le agrega alternadamente el agua y el aceite en pequeñas cantidades. El proceso es particularmente apropiado para la preparación de emulsiones de alimentos; tal como, mayonesa, así como para otras emulsiones que contengan aceites vegetales.

Los diferentes tipos de emulsiones o/w y w/o difieren en sus propiedades, muchas de las cuales reflejan la naturaleza de la fase continua: las emulsiones o/w son mucho mejores conductores de electricidad que las de tipo w/o; tienen la

tendencia a una consistencia cremosa mientras la variedad de w/o son usualmente grasientas al tacto. A nivel molecular para escoger un tensoactivo para una aplicación dada se debe tomar en consideración el tipo de emulsión dependiendo de la naturaleza de la fase aceitosa. Como regla general, los tensoactivos solubles en aceite preferentemente producen emulsiones w/o, mientras que los tensoactivos solubles en agua dan como resultado sistemas o/w. El método de agente en agua generalmente proporciona emulsiones bastante toscas con gran diversidad de tamaños de partícula. Estas emulsiones tienden a ser algo inestables. Para proporcionar mejores resultados en esta técnica se puede hacer pasar la emulsión a través de un homogeneizador o molino coloidal. El método de agente en aceite normalmente da como resultado emulsiones uniformes, con un diámetro medio de gota de aproximadamente 0.5μ que probablemente representa el tipo más estable de emulsión.

CAPITULO III

LUBRICACION Y

PROPIEDADES DE SUPERFICIE

3.1 FRICCION

Siempre que la superficie de un cuerpo se deslice sobre la de otro se producen fuerzas tangenciales o fuerzas de fricción, que estarán dirigidas en el sentido opuesto al de su movimiento relativo; Estas fuerzas de fricción se oponen al movimiento. Aun cuando no se produzca un movimiento relativo existen siempre fuerzas de fricción entre ambas superficies. Se tienen dos tipos de fuerzas de fricción: la fuerza necesaria para iniciar el movimiento es la fricción estática, y la necesaria para mantener el movimiento es la fricción cinética. La fricción produce el desgaste y el rompimiento de las partes móviles.

En escala atómica, aun la superficie más finamente pulida está lejos de ser uniforme. Se puede esperar que cuando dos cuerpos se ponen en contacto, el área real microscópica de contacto es mucho menor que el área aparente de contacto macroscópica. La superficie real (microscópica) de contacto es proporcional a la fuerza normal, porque los puntos de contacto se deforman plásticamente bajo los esfuerzos que se desarrollan. Muchos de los puntos de contacto llegan realmente a estar "soldados en frío" entre sí. Este fenómeno, llamado adherencia superficial, se debe a los puntos de contacto entre las moléculas de los lados opuestos de ambas superficies que están cercanas entre sí y que ejercen fuerzas intermoleculares intensas unas sobre las otras.

Cuando un cuerpo se desliza sobre otro, la resistencia de fricción es debida a la ruptura de miles de estas pequeñas soldaduras, que se reproducen al ocurrir nuevos contactos. Los experimentos realizados⁽¹⁵⁾ han demostrado que en el proceso de ruptura, se pueden desprender pequeños fragmentos de una superficie y adherirse

a la otra. Si la rapidez relativa de las dos superficies sobrepasa cierto valor, puede ocurrir una fusión local en algunas áreas de contacto, aunque la superficie completa sólo se sienta moderadamente caliente.

3.2 COEFICIENTE DE FRICCIÓN

3.2.1. Ley de Amontons

Las tres leyes de fricción conocidas como la ley de Amontons, pueden ser definidas como sigue: las fuerzas de fricción son proporcionales a la carga; la fuerza será independiente del área geométrica de contacto entre los dos objetos; y la fuerza de fricción cinética para un sistema será aproximadamente un tercio del valor de la carga normal. Esta tercera ley es mucho muy limitada en su aplicación pero, en ausencia de otro dato, puede ser útil.

Primera ley de fricción. Cuando dos superficies sólidas son frotadas entre si, se experimenta una resistencia al deslizamiento. Esto es expresado como un coeficiente de fricción σ el cual es definido como la relación entre la fuerza de fricción F y la aplicación de una carga W . Entonces

$$\sigma = F/W \quad (3.1)$$

Segunda ley de fricción. La segunda ley de fricción, establece que σ es independiente del área aparente en contacto; esto significa que, con la misma carga, las fuerzas de fricción serán las mismas para el deslizamiento de bloques cuyo contacto difiera en su longitud o anchura. Un corolario es que σ es independiente de la carga. Esto es, si $W_1 = W_2$, entonces $F_1 = F_2$. El hecho de que la fuerza de fricción sea independiente del área de contacto aparente significa, por ejemplo, que la fuerza necesaria para arrastrar un "ladrillo" de metal a lo largo de una mesa es la

misma, sin importar cuál de las caras del ladrillo está en contacto con la mesa. Esto sólo puede entenderse si el área de contacto microscópica es la misma para todas las posiciones del ladrillo y éste es, de hecho, el caso. Cuando es la mayor de las caras la que está hacia abajo, existe un gran número de áreas de contacto relativamente pequeñas soportando a la carga; cuando es la menor de las caras la que se encuentra hacia abajo, hay menor número de puntos de contacto, pero el área de contacto individuales es mayor, por un factor justamente igual, en virtud de la mayor presión que ejerce el ladrillo apoyado, en tal número menor de contactos que soportan a la misma carga.

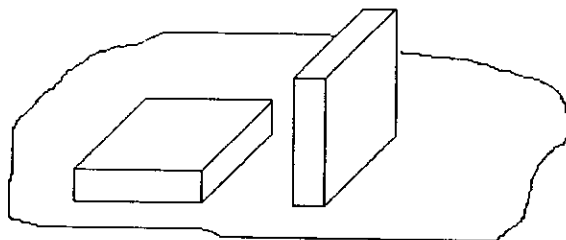


Figura 3.31. La segunda ley de la fricción nos dice que el coeficiente de fricción es independiente del área de contacto.

Tercera ley de fricción. Amontons indicó que el coeficiente de fricción era siempre $1/3$; que en efecto es el valor frecuente, pero el coeficiente de fricción entre superficies realmente limpias puede ser mucho mayor y en el caso de algunos plásticos, este puede ser mucho menor. El coeficiente de fricción depende de muchas variables, tales como la naturaleza de los materiales, el acabado de las superficies, las películas superficiales, la temperatura y el grado de contaminación.

La resistencia por fricción en seco por deslizamiento puede reducirse, en forma considerable, mediante la lubricación.

3.3 LUBRICACIÓN

El objetivo de la lubricación es eludir un contacto áspero entre dos superficies sólidas cuando tienden a moverse una sobre otra, con el fin de evitar su desgaste por fricción. Para ello se mantiene una capa adsorbida de un material fácilmente deformable (usualmente un líquido), que reduce las interacciones químicas y físicas entre cada una de las dos superficies sólidas.

3.3.1. *Mecanismos de lubricación*

El campo de la lubricación se divide convenientemente dentro de cuatro categorías. La primera esta referida a una lubricación hidrodinámica y es aplicada a esas situaciones donde las superficies en movimiento están completamente separadas por una capa de lubricante, a este tipo de lubricación se le llama lubricación completa. Los principios de la mecánica de fluidos son aplicables en este tipo de lubricación.

Cuando la carga es incrementada y la velocidad relativa decrece, la película entre las dos superficies se empieza a adelgazar, incrementando el contacto entre las regiones de superficie. El coeficiente de fricción crece de los más bajos valores de fricción posibles para el fluido a números que usualmente son menores que las superficies sin lubricar. En este tipo de lubricación donde entran en contacto un metal con otro metal, pero las condiciones de deslizamiento son lo suficientemente suaves para que las películas adsorbidas sean capaces de prevenir la soldadura que ocurre cuando las superficies ásperas entran en contacto y la naturaleza de la región superficial es importante es llamada **lubricación de capa límite o incompleta** y forma el segundo tipo de lubricación.

La tercera categoría es similar a la segunda, excepto que las condiciones de deslizamiento son severas y debe ser empleado un lubricante que reaccione químicamente con al menos una de las superficies para proporcionar una monocapa sólida de baja resistencia al corte, que sea lo suficientemente durable para prevenir la soldadura y subsecuentemente el daño y el desgaste en la superficie. Este tercer tipo es llamado lubricación de capa límite extrema o **lubricación química**. Estos dos últimos tipos, la lubricación de capa límite y la química son fenómenos de la química de superficie.

En la literatura en algunas ocasiones no se encuentra esta cuarta clasificación, correspondiente a la lubricación elastohidrodinámica, que se ubica en la región de transición entre la lubricación de capa límite y la completa. Cuando los lubricantes empiezan a disminuir el grosor de su película, se llega a un punto en donde, la película de lubricante esta conformada por unas cuantas moléculas, en esta delgada capa de lubricante empiezan a cambiar las propiedades especiales del bulto del lubricante para obtenerse otras características especiales en el sistema. En esta etapa la delgada película de lubricante puede ser contaminada por gran cantidad de impurezas generadas durante un excesivo desgaste de las superficies. Este comportamiento no corresponde a la de una lubricación hidrodinámica normal, ni a la de una lubricación de capa límite, por lo que es considerado como un régimen intermedio.

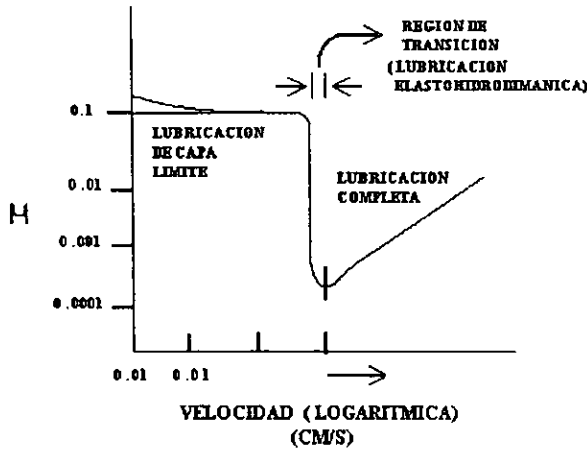


FIGURA 3.3. Representación de las regiones de lubricación de capa límite e hidrodinámica.

3.3.2. Películas lubricantes completas

La teoría de la lubricación completa o de película fue desarrollada por Osborne Reynolds, quien la distinguió netamente de la lubricación de capa límite. Se prefiere esta lubricación a la incompleta (no obstante que con una monocapa se llega a tener un alto grado de lubricación, sobretodo cuando se tienen largas cadenas de hidrocarburos). La película de aceite es gruesa, así que la regiones de superficie son independientes una de la otra, y el coeficiente de fricción depende de las propiedades hidrodinámicas del aceite, especialmente de su viscosidad. Otras propiedades de las que depende el buen mantenimiento de la lubricación completa es la velocidad relativa, la cual es recomendable que se mantenga lo más alta posible, y la carga, que se sugiere sea la menor posible. Comúnmente la carga y la velocidad son variables de operación y su manejo esta limitado por el sistema. Dejando en primera instancia a la viscosidad como una de las propiedades más importantes para el control del problema de fricción. La alta viscosidad del

lubricante, ayuda a la inserción del aceite en los cojinetes; provocando que la única fricción a vencer sea la del líquido. La viscosidad de éste no debe ser más alta de lo necesario para mantener la película completa, guardando un margen de seguridad por el posible descenso de la viscosidad por dilución o descomposición. En muchos casos las partes en funcionamiento trabajan dentro de un intervalo grande de temperaturas y todos los líquidos disminuyen rápidamente de viscosidad al aumentar la temperatura.

Es fundamental el considerar la estabilidad química del aceite en condiciones de alta temperatura y en presencia de oxígeno, en el caso de metales como el cobre que catalizan la oxidación de sustancias orgánicas. Los antioxidantes, como son los jabones de estaño, se introducen en el aceite, para inhibir la oxidación, pues la oxidación en sus últimas etapas puede dar origen a barros alquitranosos o asfálticos que podrían bloquear los filtros e interrumpir el suministro de aceite a los cojinetes. En los motores de combustión interna tienen gran demanda los aceites minerales como lubricantes debido principalmente a su gran estabilidad.

Un lubricante debe de tener además de una alta viscosidad, aceitocidad, que es la propiedad de poder formar una película de capa límite satisfactoria para la lubricación. Von Dallwitz-Wegener (1920) señala que los mejores lubricantes son los que presentan un ángulo de contacto más bajo con los metales; pues un ángulo de contacto bajo ayuda a la lubricación por facilitar la penetración del aceite en canales estrechos. Este hecho, en principio, no afectaría a la lubricación completa; sin embargo, cuanto mayor sea la adherencia menos probable es que la película límite de lubricante se desprenda o volatilice en condiciones rigurosas.

3.3.3. Películas de "Lubricación de capa límite".

La lubricación de capa límite debe ser explicada en términos de películas adsorbidas de lubricantes y suponiendo que la superficie de hidrocarburo de cada

película reducirá los campos de fuerza entre las dos partes⁽⁴⁾. De los estudios acerca de la lubricación de capa límite se deduce que para una buena lubricación es necesaria la orientación simétrica de las moléculas con los grupos polares adheridos a la superficie. Se requiere que transcurra un cierto tiempo hasta alcanzar la lubricación satisfactoria con compuestos que tienen grupos polares, pero no con los hidrocarburos parafínicos, en que ambos extremos son iguales. La principal función de los buenos lubricantes de capa límite es cubrir las superficies con una película adherente que la envuelva completa y permanentemente, lo cual reduce la intensidad de la adhesión entre las superficies al valor más bajo posible. Un recubrimiento permanente no puede ser logrado sin un considerable depósito de lubricante, para restablecer la pérdida por su uso.

Cada superficie contribuye cuantitativamente en la fricción, independientemente de cual sea la otra superficie y el lubricante usado. De manera que cuando las dos superficies sólidas son diferentes, la fricción de las dos superficies de metal lubricadas es la media aritmética de las fricciones observadas en el caso de cada metal consigo mismo. El coeficiente de fricción bajo condiciones de lubricación por capa límite es considerablemente dependiente del estado de la monocapa. Recientemente se encontró que calentando, el valor de σ crecía claramente a una temperatura característica con un cambio de valores alrededor de 0.1 a 0.4. Para hidrocarburos, alcoholes y cetonas, la temperatura de transición fue cerrada a la del punto de fusión del bulto⁽¹³⁾.

Obsérvese la figura 3.3.2, que representa un ejemplo típico en el mecanismo de lubricación de capa límite. Hay dos tipos de contacto entre las dos superficies en la área total de contacto B: el contacto entre las películas del lubricante adsorbido (área αA en la figura) y en el que se encuentra entre las superficies donde la película adsorbida ha sido eliminada (área βA). La situación se puede complicar cuando alguna de las superficies esta lubricada y la otra no. En este caso, a menudo

se encuentra que con cada sección de la superficie no lubricada, alguna cantidad de la película lubricada es transferida a la superficie, dejando espacios en la superficie lubricada.

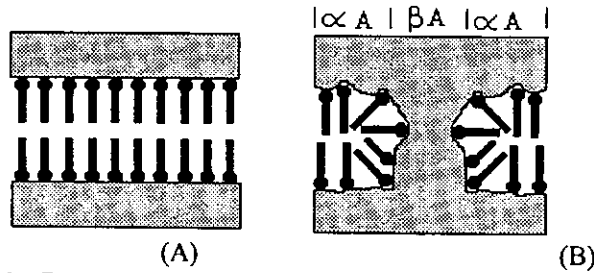


FIGURA 3.3.2. Esquema de la lubricación de capa límite: (a) orientación ideal de las moléculas de lubricante en una superficie lisa; (b) una situación "típica" en superficies rugosas normales.

3.3.4. Lubricación Química

Cuando los lubricantes convencionales no se pueden emplear debido a que sufren alteraciones químicas en sus propiedades lubricantes, provocadas por condiciones extremas de temperatura, presión, velocidad, carga...etc., se utiliza la llamada lubricación de capa límite extrema o lubricación química, que emplea lubricantes sacrificables, los cuales, bajo condiciones extremas, reaccionan con la superficie recién formada, produciendo una nueva capa de compuesto inorgánico que puede ser rota más fácilmente, proporcionando una película protectora que impedirá el daño al material.

El corte de metales por un sencillo instrumento afilado es un conveniente ejemplo del estudio de las propiedades de fricción de los metales en contacto. La viruta cortada del metal por medio del instrumento se desliza a lo largo de la superficie del instrumento. En ausencia de un lubricante eficiente, la superficie

filosa periódicamente se fusiona y separa. Hay transferencia de metal, y un borde puede ser observado en la punta del instrumento cortante. La viruta de metal recientemente producida está en una etapa altamente reactiva; se encuentra limpia y libre de películas de óxido, conteniendo una gran cantidad de tensión interna. La temperatura en la interfase viruta-instrumento frecuentemente excede los 1000°F. Estos factores están conduciendo a una reacción química y a la formación de películas químico-sorbentes.

Los lubricantes convencionales en esta clase de materiales son compuestos que contienen reactivos con grupos de cloro, azufre o fósforos, los cuales reaccionan produciendo metales inorgánicos clorados, sulfurados o fosfatos⁽⁷⁾. Estos lubricantes son generalmente incluidos como aditivos en muchos lubricantes convencionales y son en consecuencia pasivos hasta llegar a condiciones extremas, en donde empiezan a realizar su trabajo. La lubricación química es un mecanismo viable de lubricación para maquinaria que opera bajo condiciones extremas, obteniéndose los efectos benéficos a un precio significativamente bajo. Datos obtenidos del coeficiente de fricción con varios fluidos usados como lubricantes, son reproducidos en la TABLA 3.31. Se sabe que en cada serie homóloga, el coeficiente de fricción decrece con el incremento de la longitud de la cadena de carbonos.

FLUIDO	FORMULA	COEFICIENTE DE FRICCION
Mercaptanos:		
Etil mercaptano	H_5C_2-SH	0.308
Propil mercaptano	H_7C_3-SH	0.276
Butil mercaptano	H_9C_4-SH	0.267
Amil mercaptano	$H_{11}C_5-SH$	0.265
Hexil mercaptano	$H_{13}C_6-SH$	0.262
Disulfuros:		
Metil disulfuro	$H_3C-S-S-CH_3$	0.302
Etil disulfuro	$H_5C_2-S-S-C_2H_5$	0.271
Propil disulfuro	$H_7C_3-S-S-C_3H_7$	0.256
Butil disulfuro	$H_9C_4-S-S-C_4H_9$	0.257
Amil disulfuro	$H_{11}C_5-S-S-C_5H_{11}$	0.250
Alcoholes:		
Alcohol etilico	H_5C_2-OH	0.425
Alcohol hexilico	$H_{13}C_6-OH$	0.320
Alcohol decilico	$H_{21}C_{10}-OH$	0.325
Alcohol undecilico	$H_{23}C_{11}-OH$	0.325
Agua	H_2O	0.690
Aire		0.785

Tabla 3.3.1. Datos de fricción para compuestos orgánicos con deslizamiento en aluminio en acero a alta velocidad (5.5 in/min) ⁽⁷⁾.

3.4 SOLUBILIDAD

3.4.1 Definición de solubilidad

La solubilidad de una sustancia es la cantidad de esa sustancia que se puede disolver en una determinada cantidad de solvente. Existen muchas sustancias que pueden ser mezcladas en proporciones cualesquiera y forman soluciones homogéneas, pero también es muy común que la capacidad de un solvente para disolver un soluto dado sea limitada. Si se coloca un exceso de soluto en un solvente y se mantiene la concentración de soluto constante, entonces el soluto y la solución están en equilibrio y se dice que la solución está saturada. Si se añade más soluto a una solución saturada, éste no se disolverá. La cantidad de soluto necesaria para formar una solución saturada en una cantidad determinada de disolvente, se conoce como la solubilidad de ese soluto. Es posible disolver menor cantidad de soluto que la necesaria para formar una solución saturada. Entonces se dice que la solución está insaturada. Se pueden hacer soluciones que contengan una cantidad mayor de soluto que la necesaria para formar una solución saturada. Se dice que tales soluciones están sobresaturadas. Las soluciones sobresaturadas son inestables y en condiciones apropiadas el soluto cristalizará para dar soluciones saturadas. La solubilidad es una característica del estado de equilibrio entre el soluto y la solución. La solubilidad que tiene un sustancia en otra depende de la naturaleza del soluto y del disolvente, así como de la temperatura y, al menos para los gases, de la presión.

Si hablamos de dos líquidos que forman una solución ideal, estos siempre serán miscibles en cualquier proporción, por lo que se dice que tienen una solubilidad mutua infinita. La razón de esto es, primero a que una solubilidad limitada y una solución saturada resultan únicamente cuando un soluto y su solución alcanzan el equilibrio. Segundo, el estado de equilibrio es una transacción entre una tendencia natural hacia la energía mínima, y el aumento de la entropía. La mezcla

de líquidos ideales no representa un cambio de energía en el proceso lo que significa que la tendencia hacia la energía mínima no restringe el proceso de solución. En la solución las moléculas del soluto están distribuidas al azar por todo el solvente en lugar de estar reunidas en una forma casi compacta como lo están en el soluto puro; la solución tiene una entropía más elevada que el solvente y el soluto puros.

El estudio de muchos pares de sustancias ha llevado a una generalización importante: Las sustancias con fuerzas de atracción similares tienden a ser solubles unas en las otras. Esta generalización se puede expresar de forma sencilla como “lo semejante se disuelve en lo semejante”. Las sustancias no polares son solubles en disolventes no polares; los solutos iónicos y los polares son solubles en los disolventes polares. Los sólidos con redes cristalinas, no son solubles ni en disolventes polares, ni en disolventes no polares debido a las intensas fuerzas dentro del sólido.

Para describir de mejor los fenómenos de disolución es conveniente considerar la presencia de grupos atómicos aislados, que podemos dividir en tres grupos diferentes: Los grupos hidrófilos activos, tales como el -OH, -NH₂, -CONH₂, etc⁽⁵⁾. Se caracterizan por el hecho de que contienen tanto átomos de H que producen asociación como pares electrónicos solitarios. Por ello forman puentes de hidrógeno no sólo con las moléculas de agua, sino entre sí, y en consecuencia son por una parte hidrófilas y por otra parte lipófilas porque las moléculas de las sustancias grasas no pueden separarlas. Los grupos hidrófilos pasivos, tales como el oxígeno de los éteres, cetonas, ésteres, etc., así como el nitrógeno de los nitrilos y las aminas terciarias. Estos grupos atómicos por poseer pares electrónicos solitarios pueden formar con mucha facilidad puentes de hidrógeno con los hidrógenos activos de otras combinaciones (tales como las del agua) y son, por tanto, hidrófilos. Esta posibilidad desaparece en ausencia de

combinaciones que tengan hidrógeno activo, de modo que en este caso únicamente quedan como fuerzas de asociación las fuerzas de Van Der Waals y las fuerzas dipolares. En consecuencia las moléculas de las sustancias que solamente contienen grupos hidrófilos pasivos pueden ser desplazadas también por las moléculas de hidrocarburos. Por ello, al contrario que los grupos atómicos del primer tipo, son no sólo hidrófilas, sino que incluso marcadamente lipófilas, es decir se trata de sustancias que son solubles tanto en agua como en hidrocarburos. Los ácidos carboxílicos pueden saturar por completo sus fuerzas de asociación mediante la formación de las moléculas dobles y por ello se disuelven sin dificultad en los hidrocarburos.

El incremento de la solubilidad de materiales orgánicos en soluciones tensoactivas acuosas es un fenómeno que ha encontrado aplicación en muchas áreas científicas y tecnológicas. Solo hasta ahora se tiene un buen entendimiento de los requerimientos de la estructura para una solubilidad óptima como resultado de extensivos trabajos teóricos y experimentales. Hay algunos desacuerdos en la literatura de los tensoactivos en cuanto a la definición exacta de "solubilidad". Para la presente propuesta, la solubilización puede ser definida como la preparación de una solución termodinámicamente estable, isoentropica de una sustancia (el aditivo) normalmente insoluble o solo parcialmente soluble en un solvente debido a la adición de uno o más compuestos anfífilos superior a su concentración micelar crítica. Para un solvente específico, en agua o en las soluciones acuosas, por ejemplo, hay dos variables que deben ser consideradas en el proceso de solubilización : la naturaleza molecular, pureza, y homogeneidad del tensoactivo y la naturaleza química del aditivo.

3.5 ESPUMACIÓN

3.5.1. *Definición de espuma*

Las espumas son dispersiones en las cuales el aire u otros gases forman la fase dispersa, y un líquido forma la fase continua. Como quiera, un sistema es llamado espuma solo si la concentración de la fase dispersa es bastante alta, así que el sistema consiste de burbujas de gas separadas cada una por delgadas capas de líquido. La distinción no es siempre exacta. Las espumas son cerradamente relativas a la concentración de las emulsiones (cremas), la única diferencia es que en las anteriores la fase dispersa es otro líquido, así que se deben considerar factores como la solubilidad mutua y la solubilidad de los aditivos en cada fase, en cambio, en las espumas la fase dispersa es un gas así que los problemas de solubilidad son menos críticos, la transferencia del gas disperso de una burbuja a otra o dentro de la atmósfera adyacente es importante. Las burbujas en un líquido se deben a una de las tres siguientes causas generales: Se pueden formar por sobresaturación de una solución del gas o por la descomposición de un componente del líquido; por introducción de un gas directamente en un líquido por un aspersor o burbujeador o mediante arrastre mecánico; por desintegración de las burbujas mayores que se encuentren ya en el líquido.

3.5.2. *Producción de espuma*

Para la formación de espuma, un gas tienen que ser mezclado con un líquido. Esto puede ser hecho, por generación química de gas en el líquido o por introducción mecánica en el líquido. Las burbujas se forman en el líquido. Estas burbujas crecen en la superficie del líquido en un intervalo de tamaño y que depende de la viscosidad del líquido y de la diferencia de densidad entre el gas y el líquido. La generación espontánea de burbujas de gas o vapor en un líquido homogéneo es teóricamente

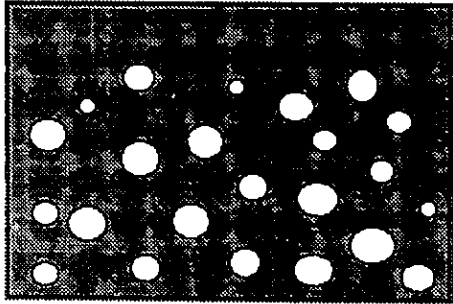
imposible. Una burbuja requiere de un núcleo de gas como vacío en el líquido. El núcleo puede tener la forma de una burbuja pequeña o un sólido que tenga gas absorbido; como ejemplos de este último tenemos las partículas de polvo, las partículas en ebullición y una pared sólida. Un espacio vacío se puede deber a la cavitación, inducida en forma mecánica o acústica.

3.5.3. *Actividad superficial*

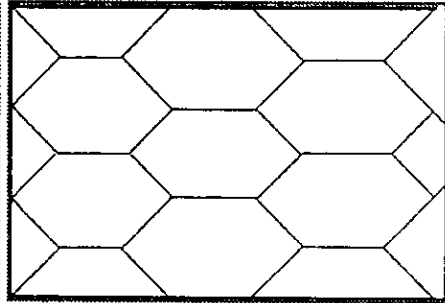
La espuma es un cambio en la energía superficial y en la tensión superficial del líquido. Causado por una diferencia en las condiciones físicas y químicas del líquido o por la adición de un tensoactivo dentro del líquido. Un cambio en la energía de la superficie se puede deber a un incremento o disminución de la tensión superficial del líquido. El que una espuma persista durante un apreciable tiempo siendo una estructura tan débil es una prueba de que es un sistema estable. Por las fuerzas involucradas en su formación y estabilización, las espumas tienen una estructura definida. En una escala macroscópica, si el volumen del líquido en la espuma es relativamente grande con respecto al volumen del gas, las burbujas individuales serán esféricas y no tendrán interacciones entre ellas. Estos sistemas son algunas veces referidos como emulsiones gaseosas. Se nombran espumas "verdaderas", a las burbujas que forman paquetes cerrados en forma de poliedros separados por una delgada bicapa o películas de lamelas de líquidos.

Se ha propuesto la clasificación de espumas dentro de dos clases morfológicas: Espumas esféricas, en una espuma esférica el contenido de líquido es alto, y de manera que las paredes de las celdas son espesas. Como un resultado las celdas están bastante lejos unas de las otras. Las celdas son esféricas, por la misma razón que las gotas de agua son esféricas: la tensión superficial causa la separación de las burbujas (o gotas) dando la forma esférica con la cual minimizan su área superficial; las espumas

poliédricas, las celdas, constituidas por delgadísimas paredes, que tienen influencia unas con otras, lo que ocasiona que las burbujas esféricas se convierten en poliedro. La clasificación morfológica de las espumas es usada porque cada tipo de espuma cambia con el tiempo, colapsa o mantiene una configuración final “persistente”.



ESPUMA ACUOSA ESFÉRICA



ESPUMA ACUOSA POLIEDRICA

Figura 3.7.1. Las dos clases básicas de espumas: (a) espumas esféricas, en la cual la fase continua excede enormemente de la fase dispersa y las burbujas mantienen una esencialmente aislada, estructura esférica. (b) espumas poliédricas, en las cuales la fase dispersa constituye una mayor porción de el sistema.

CAPITULO IV

ESTERIFICACION

Las propiedades de superficie y lubricantes dependen de la estructura molecular de los compuestos; una molécula puede ser disuelta o no en un medio dependiendo si cuenta o no con compuestos afines a él, de igual manera su capacidad de ser adsorbidos en una superficie o la facilidad de ser emulsificado son factores que están relacionados con el tipo de sustancia con la que se este trabajando. El someter a un material a una reacción química provoca transformaciones sobre la estructura de ese compuesto, cambiando sus propiedades al hacer la molécula más hidrofílica o hidrofóbica, lo que proporciona la posibilidad de obtener mejoras en un producto en cuanto a su comportamiento ante algunos fenómenos.

4.1.1 Acidos grasos

Los ácidos grasos son largas cadenas saturadas o insaturadas de ácidos monocarboxílicos, con un número de carbonos de alrededor de 18. Hay cerca de 20 ácidos grasos que son del todo comunes, de los cuales el láurico, palmítico, oleico y esteárico son por mucho los que se encuentran en la naturaleza, en forma de sus correspondientes ésteres de glicerina, constituyen los componentes fundamentales de las grasas vegetales y animales. La oxidación catalítica de las parafinas permite obtener mezclas de ácidos grasos superiores.

4.1.2. Propiedades

Los ácidos grasos inferiores son líquidos de baja viscosidad, los términos medios son líquidos oleosos y los superiores son sólidos cristalinos. El olor de los primeros términos es picante; el de los términos medios rancio repugnante; los términos superiores, a causa de su poca volatilidad, son inodoros. Con el agua son

miscibles en todas proporciones, únicamente los ácidos fórmico, acético y propiónico. En los términos superiores decrece rápidamente la solubilidad, llegando finalmente a ser insolubles. Entre los ácidos carboxílicos saturados y no saturados existe a menudo una diferencia muy marcada en cuanto a su punto de fusión, pues mientras que los ácidos saturados con 10 átomos de carbono y sus homólogos superiores son sólidos a la temperatura ordinaria, en los no saturados se encuentran en estado líquido. Por sus propiedades físicas los ácidos carboxílicos no saturados son muy parecidos a los saturados. Solamente se debe señalar como excepción que el punto de fusión de los ácidos cis, como el de las olefinas cis, es considerablemente más bajo que de los compuestos trans, que se comportan normalmente.

Todos los ácidos grasos saturados de cadena recta y número par de carbonos, comprendidos entre C_4 y C_{26} , han sido encontrados en la Naturaleza como componentes de las grasas. De todos ellos, los más importantes ácidos grasos saturados superiores son el mirístico, láurico, palmítico y el esteárico, con 14, 16 y 18 átomos de carbono, respectivamente. El ácido esteárico se encuentra en proporción relativamente elevada (10-30%)⁽²¹⁾ en las grasas animales; pero, en las grasas vegetales, por lo general sólo se encuentra en cantidades mínimas.

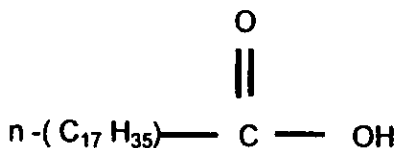


Figura 4.1. Ácido Esteárico

En la Naturaleza se encuentran con frecuencia ácidos carboxílicos no saturados. Entre los ácidos no saturados sencillos son particularmente interesantes

los compuestos que se caracterizan por la gran reactividad que determina la conjugación de los dobles enlaces olefínico y carbonílico.

El más importante de los ácidos carboxílicos no saturados superiores es el ácido oleico, derivado del esteárico, el cual constituye el ácido graso más frecuente. Su doble enlace se encuentra exactamente en el centro de la cadena, entre los carbonos C_9 y C_{10} , corresponde a la forma *cis*. Junto a sus glicéridos, tiene un punto de fusión de $46^\circ C$, por lo que es líquido a temperatura ambiente. Las grasas que lo contienen son tanto más blandas y más fáciles de fundir cuanto más elevada sea la proporción que contenga de este y otros ácidos grasos no saturados. El ácido puro es un líquido oleoso incoloro, que al aire pardea lentamente y se enrancia, su punto de ebullición es de $223^\circ C$.

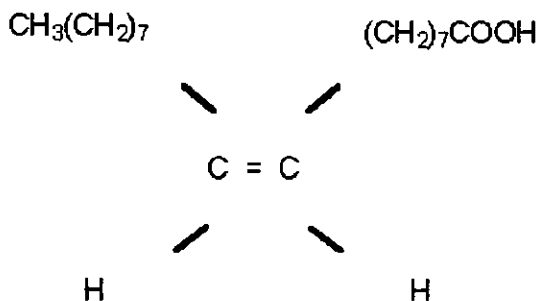


Figura 4.2. Ácido oleico

4.2. Polialcoholes

Se llaman polialcoholes o alcoholes polivalentes a los que contienen dos o más veces la función alcohol. Esta función no se halla repetida en el mismo átomo de carbono, sino en carbonos diferentes, pues los compuestos de más de un oxhidrilo en un mismo carbono no gozan de estabilidad. Su elevado punto de ebullición y la gran solubilidad de los alcoholes polihidroxílicos en agua se debe a los enlaces de hidrógeno que forman los grupos hidroxilo.

Por sus propiedades físicas, los polialcoholes se apartan considerablemente de las de los alcoholes monovalentes por la acumulación de grupos hidroxilos cuya reacción es fuertemente asociante. En particular, los puntos de fusión y de ebullición crecen con rapidez al crecer la magnitud molecular (el número de grupos hidroxilos) y el carácter aceitoso de los términos inferiores de la serie debe atribuirse, a la intensidad de las fuerzas de asociación. En cuanto a su solubilidad, se observa, en relación con los alcoholes sencillos, ante todo un fuerte crecimiento del carácter lipóforo. La nomenclatura que se les da a estos compuestos está relacionada con el número de veces que poseen la función alcohol, nombrados dioles, trioles, tetroles, etc.

4.3. ESTERIFICACIÓN

Se denomina esterificación al proceso de formar un éster a partir de sus componentes, lo cual puede llevarse a cabo haciendo reaccionar una mezcla de ácido, mineral u orgánico, con un alcohol. El alcohol es extraordinariamente poco ionizable; para soltar su grupo hidroxilo necesita tiempo. La pérdida de agua entre alcohol y ácido, es por lo tanto una reacción que requiere un cierto tiempo, por lo que se recomienda el uso de un catalizador.

4.3.1. Técnicas de preparación:

Reacciones directas:

Esterificación según Fischer.

La esterificación no es completa, pues en ella concurre un segundo proceso, la descomposición, del éster o halogenuro de alquilo formado. El proceso de la esterificación es reversible, pertenece a las reacciones limitadas. El método de esterificación introducido por E. Fischer consiste en hervir a reflujo el ácido con un alcohol y en presencia de un 3% de ácido Clorhídrico seco o de ácido Sulfúrico concentrado, como catalizadores. La operación es muy fácil de practicar, produce frecuentemente muy buenos rendimientos en ésteres puros y tiene una aplicación sumamente general. Existen ciertos límites a su empleo, pues se dan casos en que la combinación directa de alcoholes y ácidos se verifica con gran lentitud o en que alcanza un punto de equilibrio en la proporción de éster formando es muy escasa y hasta prácticamente nula. En efecto, bajo condiciones adecuadas, en presencia de catalizadores la rapidez de la reacción depende del tipo de alcoholes a esterificar.

Método de las sales de plata.

En aquellos casos en que la esterificación directa, catalizada por los ácidos, es lenta o ineficaz, suelen obtenerse resultados satisfactorios tratando la sal de plata del ácido, en estado seco un haluro de alquilo. Se desarrolla como un simple intercambio, y no como una adición, ya que no es impedida por la presencia de grupos alquilo ramificados. Las sales de plata se precipitan generalmente disolviendo el ácido en amoníaco acuoso diluido, hirviendo para expulsar el exceso de amoníaco y agregando solución de nitrato argéntico. El método tiene el inconveniente de resultar caro y lento.

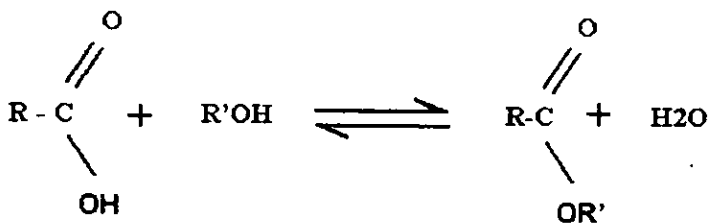


Figura 4.5. Reacción directa

Reacciones indirectas:

El hecho de que la reacción a partir del ácido sea reversible es una desventaja en la preparación directa del éster, se suele utilizar un método con dos etapas, las cuales son irreversibles y se llegan a obtener conversiones completas; en la primera parte se utiliza el ácido carboxílico para producir su cloruro de ácido y en la segunda se elabora el éster.

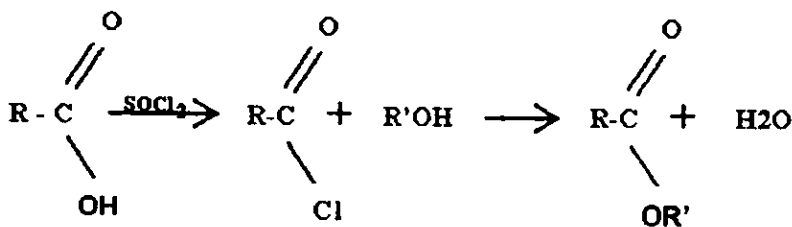


Figura 4.6. Reacción con cloruro ácido.

En muchas ocasiones la esterificación directa puede ser muy útil, ya que es un proceso de una sola etapa. Se recomienda, de acuerdo con la ley de acción de masas, para aumentar la formación de productos y que el equilibrio se desplace a favor de la formación del éster utilizar un gran exceso de alcohol o el ácido en el caso de que alguno de los dos resulte ser barato y fácil de conseguir y mediante la separación de alguno de los productos (normalmente se separa el agua formada en la reacción).

CAPITULO V

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la elaboración del desarrollo experimental del presente trabajo se procedió en el siguiente orden: Como primer paso se llevo a cabo la elaboración de los ésteres de los ácidos grasos, optimizandose las variables del proceso, como son la temperatura, tiempo de reacción y flujo de nitrógeno. Cuando se lograron conversiones aceptables y se dominó el proceso de reacción, se comenzó con la búsqueda de emulsiones estables haciendo pruebas de estabilidad en el tiempo y a temperaturas elevadas con diversos tensoactivos. Con las emulsiones que resultaron más estables se efectuaron pruebas de lubricación con diversos porcentajes de tensoactivos y diferentes cantidades de aceite. En la parte final de la experimentación se procedió a observar la conducta de los ésteres producidos en diferentes propiedades como son: lubricación, tensión superficial, espumación, solubilidad e índice de refracción.

5.1. REACCIÓN

Las reacciones efectuadas consistieron en la esterificación de tres polialcoholes nombrados A,B y C con dos diferentes ácidos grasos, el ácido esteárico y el ácido oleico, formando seis ésteres. En la reacción se ocupó 0.3 % de catalizador debido a que una reacción de esterificación puede tardar mucho tiempo para que llegue al equilibrio.

Para encontrar las mejores condiciones de reacción para los diferentes reactivos, se analizó cada una de las variables en varios intervalos, manteniendo las otras variables fijas. Cuando se encontraba el mejor valor para alguna variable, este se mantenía fijo y se continuaba evaluando las demás. Las combinaciones de los

mejores valores para cada variable se tomaron como las condiciones óptimas para esa reacción.



El equipo empleado para la esterificación consistió de un matraz de tres bocas con capacidad para 250 ml (figura 5.1), en el que se agrega el polialcohol, el ácido graso y el catalizador, previamente medidos en una balanza analítica con una precisión del 0.001; el matraz se coloca dentro de una canastilla conectada a un controlador de temperatura para llevar a cabo la reacción dentro de un intervalo definido de temperatura. Es importante que el sistema se mantenga bien mezclado para obtener una adecuada distribución del calor que mantenga una temperatura uniforme, para lo cual se colocó un agitador magnético dentro del matraz, que gira a la velocidad máxima de una parrilla de calentamiento y agitación (Thermolyne) ubicada debajo de la canastilla.

Uno de los productos de la reacción (ecuación 5.1) es el agua, para obtener mejores rendimientos y con el objetivo de desplazar la reacción hacia el éster, el agua se recolecta en un separador con una salida en la parte inferior, que se conecta a una de las bocas del matraz y en parte superior una columna de refrigeración. La cantidad de agua separada promueve la reacción y permite evaluar el porcentaje de conversión; con el objeto de favorecer el arrastre de agua se inyectó un flujo determinado de nitrógeno por la otra boca del matraz a la solución. La columna de refrigeración se cerró con un tapón con dos orificios, uno conectado al vacío para transportar el agua con el nitrógeno y otro abierto al ambiente, para procurar que se trabaje a presión atmosférica.

Una vez que se obtuvo el éster, se procedió a evaluar la conversión alcanzada en la reacción. La diferencia entre la cantidad del ácido inicial y el ácido residual, proporciona la información necesaria para obtener la conversión alcanzada, mediante el uso del método estándar para el número de ácido (ASTM D1639-83).

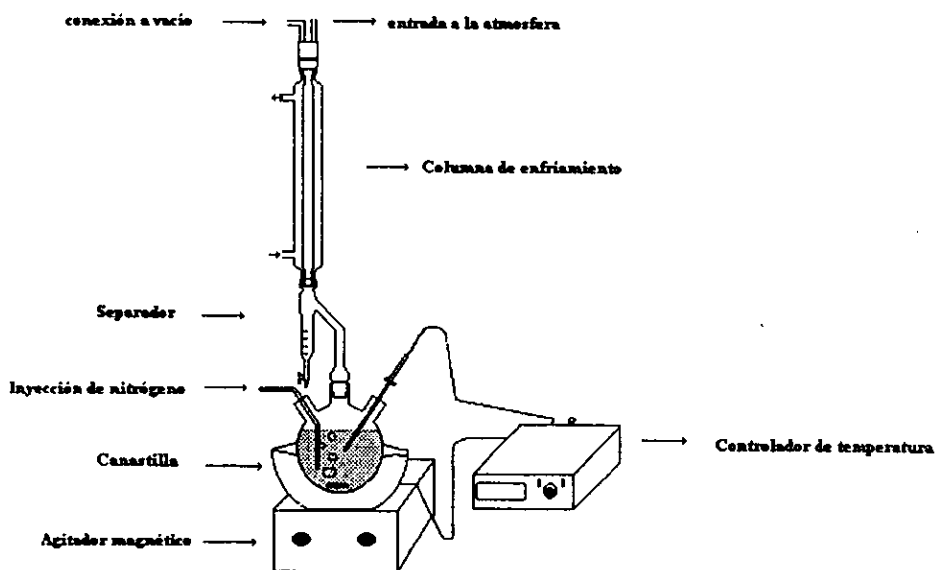


Figura 5.1. Equipo utilizado para la reacción.

5.2 EMULSIONES

En la búsqueda de emulsiones estables para los seis ésteres, se utilizaron diversos emulsificantes comerciales. La preparación de las emulsiones se hizo en base al método de agente en aceite, probándose los dos diferentes tipos: o/w

y w/o. Para la elaboración de emulsiones aceite en agua (o/w), el agente emulsionante se disolvió en la fase aceite colocada en un vaso de precipitado de 10 ml, añadiendo lentamente la mezcla al agua, manteniendo agitación continua mediante el agitador magnético. En la producción de emulsiones de agua en aceite (w/o) se requiere invertir la emulsión, para ello se disolvió el agente emulsionante en el aceite revolviendo la mezcla por medio de un agitador eléctrico de 170 W y 20000 UpM. Sin dejar de agitar se agregó el agua en pequeñas proporciones, obteniéndose cambios en la viscosidad en la solución.

Para la obtención de las emulsiones estables se utilizaron diferentes tensoactivos comerciales, denominados T1, T2, T3, T4 Y T5. En cada uno de ellos se prepararon muestras que contenían de 1 hasta el 20 por ciento en peso del agente emulsificante, manteniéndose en observación para obtener su comportamiento. A las emulsiones que resultaron ser las más estables, se les hizo pruebas a mayor temperatura (55°C). Después de que se evaluó cuales de los agentes tensoactivos ofrecían mejores resultados para los diferentes ésteres se probó el comportamiento de la emulsión con respecto a la cantidad de agua, fijando la cantidad de agente emulsificante y aceite en la solución y cambiando el porcentaje de agua. La preparación de estas soluciones sirvieron de base para la evaluación de la lubricación.

5.3. LUBRICACIÓN

Para realizar las pruebas de lubricidad se utilizó un sencillo equipo compuesto por un motor de $\frac{1}{4}$ de HP, que por medio de una polea hace girar una flecha que en su extremo tiene una base en la que se coloca un anillo de acero ajustado mediante una tapa sujeta por un tornillo. En la parte inferior del anillo se

encuentra una canastilla de metal removible en la cual se deposita la muestra a medir para que entre en contacto con el anillo. Sobre el anillo se coloca un cilindro de cobre de 1.5 cm de largo en el que se aplica un torque de 5.47 N, por medio de dos barras en forma perpendicular de 10 y 30 cm respectivamente, que sostienen dos pesas (1.76 Kg) . Figura 5.2.

$$\text{El momento de torsión} = (\text{fuerza})(\text{brazo de palanca}) \quad (5.1.1)$$

Para el sistema la fuerza es igual a la masa por la aceleración (gravedad) = m g;

El brazo de palanca lo constituyen dos brazos perpendiculares⁽²²⁾, dando:

$$L = (L_1^2 * L_2^2)^{1/2} \quad (5.1.2.)$$

El torque está dado por:

$$\text{Torque}^{(22)} = (L_1^2 * L_2^2)^{1/2} * m * g \quad (5.2)$$

Donde: m es el peso en gramos que tienen las pesas,
g es la aceleración en cm/s²
L1 es la longitud de la primera barra en centímetros
L2 es la longitud de la segunda barra en centímetros.

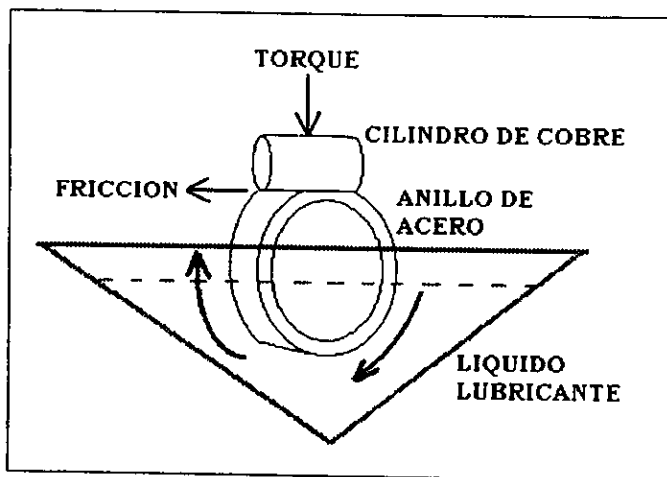


Figura 5.2. Equipo utilizado para la medición de la lubricación de las emulsiones.

Antes de iniciar cada medición se limpio con metanol el anillo de acero, su base, tapa, tornillo y canastilla, para evitar los posibles residuos de mediciones anteriores. Colocando en la canastilla 6 ml de la muestra, antes de armar el anillo, se hizo funcionar el aparato durante unos segundos con el fin de empapar la base del anillo con la muestra. Se colocó y ajustó el anillo de acero encendiendo el motor por 1 minuto, para que la muestra entrara en contacto e impregnar todo el anillo, sin dejar de funcionar el motor se colocó lentamente el cilindro de cobre sobre el anillo y se dejó en contacto durante 30 segundos (se utilizó un tiempo pequeño para que el desgaste fuera únicamente en la superficie del cilindro, evitando el desgaste en la profundidad). Una vez que se hizo la medición se colocó agua en la canastilla, lijando el anillo suavemente (lija de agua número 600), hasta eliminar el cobre impregnado en su superficie y obtener una superficie perfectamente homogénea, este paso es muy importante por que se requiere que la superficie del cilindro quede exactamente igual a las condiciones iniciales, con el objetivo de comparar los diferentes resultados obtenidos. Para medir el desgaste provocado en el cilindro de cobre se utilizó un microscopio

rotatorio con una precisión de 0.001 cm en el cual se midió las dimensiones del área de desgaste. El deterioro del cilindro tiene la forma de un elipse, por lo tanto midiendo el largo y el ancho del área gastada se obtiene el desgaste:

$$\text{Area} = \pi L/2 A/2 \quad (5.3)$$

donde L es el largo de la figura y A es el ancho.

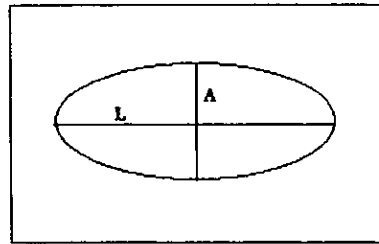


FIG. 5.3. Area de desgaste

5.4. TENSION SUPERFICIAL

Entre las propiedades que se midieron se encuentra la tensión superficial. La medición de la tensión superficial se obtuvo mediante el uso del tensiómetro de Du Nouy, mediante el método estándar ASTM D 1331-56, utilizándose soluciones de 0.1, 0.01 y 0.001 % en peso del aceite en agua destilada. Antes de comenzar la medición se limpió el anillo enjuagándolo con agua y posteriormente introduciéndolo en la flama de un mechero, para asegurarse que no quedaran residuos de mediciones pasadas. En el tensiómetro de Du Nouy, el líquido se coloca en cajas de petri, la placa se eleva hasta que el anillo penetra en el líquido, quedando completamente sumergido. Se eleva el alambre mediante la rotación del

nudo, la placa debe subir pausadamente para que el de índice permanezca en cero. La medición del jalón se hace utilizando una balanza de alambre de torsión. Cuando la tensión en el alambre iguale a la fuerza necesaria para separar el anillo de la superficie del líquido, el brazo de palanca salta hacia arriba. El resultado observado en la escala corresponde al valor en dinas por centímetro de la tensión superficial para esa solución. A la medición obtenida se le hace una corrección debida a que el líquido sufre una distorsión en la película superficial debido al anillo. El factor de corrección depende de las dimensiones del anillo, de la cantidad de líquido que se desprende de la superficie y de las condiciones de temperatura.

Harkins y Jordan⁽³⁰⁾ indican que el líquido desplazado por el anillo es función de las proporciones R/r y R^3/V , donde R es el radio medio del anillo, r es el radio del alambre del anillo y V es el volumen. Utilizando esto se puede desarrollar una ecuación para tensión superficial en función de estos parámetros⁽¹⁾:

$$\gamma = (Mg/4\pi R) F$$

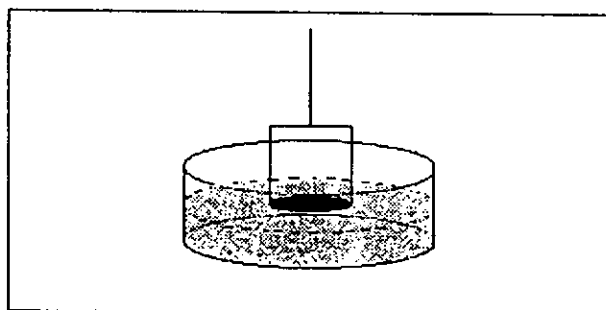


Figura 5.4. Método del anillo.

5.5. ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Para analizar el valor del índice de refracción se utilizó un refractómetro. El principio del refractómetro se basa en la desviación de un haz de luz incidente sobre la muestra colocada en el prisma del instrumento. El equipo ocupado fue un refractómetro de Abbé unido mediante mangueras a un baño utilizado para controlar la temperatura y una lámpara eléctrica para la iluminación. Se prepararon emulsiones del 1 al 5 por ciento en peso de los diferentes aceites a medir en base al método de agente emulsificante en aceite de la forma o/w. Se vertieron 0.2 ml de la muestra en el vidrio del refractómetro, y se cerró la tapa del prisma. Después de introducida la muestra en el refractómetro, se esperó algunos segundos para que la muestra tomara la temperatura del baño de 25 ° C. Antes de efectuar cada prueba, se procedió a la limpieza del vidrio con acetona.

5.6. SOLUBILIDAD

Las pruebas de solubilidad se realizaron con soluciones al 10% en peso del polialcohol evaluando diferentes solventes tales como agua, etanol, tolueno y aceite mineral parafínico a temperatura ambiente (22 ° C). En varios tubos de ensayo, previamente etiquetados se pesó 1g de muestra del polialcohol y a cada uno de ellos se le agregó 10 ml del solvente para comparar.

5.7. ESPUMACIÓN

La espumación de los diferentes ésteres fue evaluada mediante una columna de refrigeración de 43.5 cm de altura, figura 5.6, con un tramo recto de 37 cm de longitud, a la cual se le inyectó un flujo de 2000 cc / min de aire mediante de una

bomba de 40 W (figura 6.7). Utilizando emulsiones del 1 al 5 % en peso del éster a medir, producidas en base al método de agente en aceite en sus dos formas, o/w para los ésteres producidos con los polialcoholes A y B y w/o para los ésteres en los que se utilizó el polialcohol C. Se evaluaron los dos tensoactivos que proporcionaron mayor estabilidad a los ésteres (T1 y T4), colocando 60 ml de cada muestra en la columna de refrigeración, utilizando como refrigerante agua a una temperatura de 20 °C. Se inyectó aire a la solución durante 5 minutos y se midieron las alturas que alcanzaron el líquido y la espuma al minuto y después de 5 minutos.

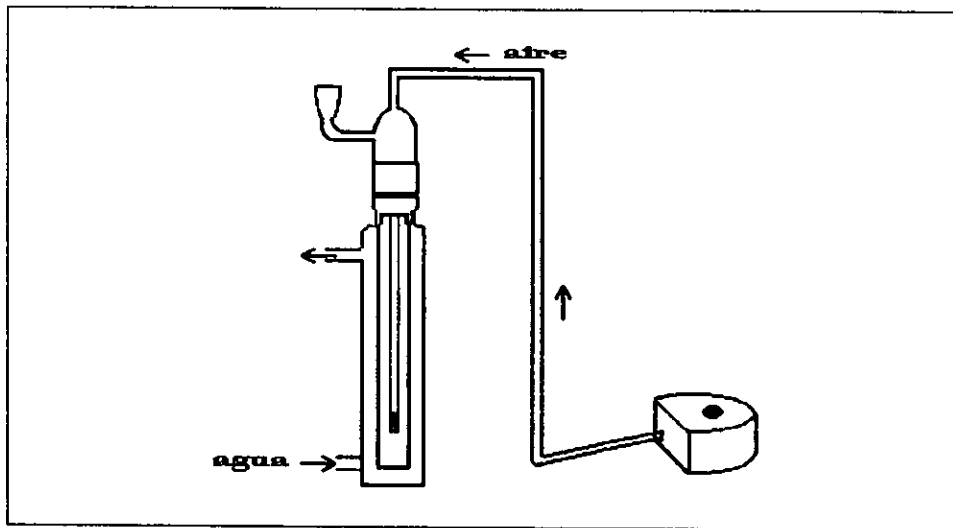


Figura. 5.5. Equipo utilizado para las pruebas de espumación

CAPITULO VI

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. REACCION

Durante la etapa de reacción se efectuaron pruebas con diferentes valores de las variables a ser controladas. Al realizar la experimentación, se encontró que las condiciones más apropiadas para la reacciones son las siguientes: En el tiempo de reacción se observó que la esterificación avanza rápidamente durante la primera hora y después el cambio en la conversión es pequeño, llegando a un estado de equilibrio donde la reacción se mantiene sin cambios. El tiempo recomendado es de 2.4 hrs; La gráfica 6.1 muestra una cinética de reacción típica de las esterificaciones realizadas, la conversión alcanzada (x) se tiene de la comparación entre el número de ácido final y el inicial. Es necesario un flujo de nitrógeno que transporte la cantidad de agua producida. Si el flujo es muy pequeño no se obtiene una buena separación del agua y a flujos elevados la corriente arrastra parte del líquido que está reaccionando. El flujo utilizado estuvo en el intervalo de 30 a 40 ml/min. La temperatura es la variable más importante del sistema. El grado de conversión aumenta notablemente a medida que la temperatura incrementa, pero el aumento de temperatura también produce un oscurecimiento en la solución que puede llegar hasta su calcinación. El intervalo de temperatura en el que se trabajó fue de 240 a 245 °C.

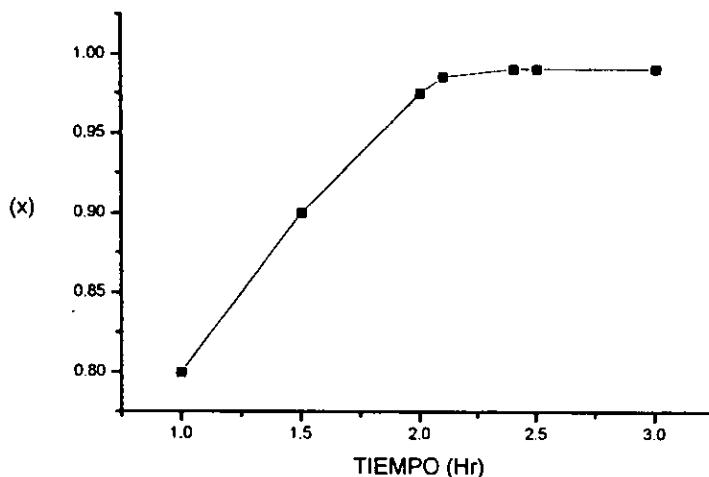
Las máximas conversiones obtenidas para los seis diferentes ésteres fueron: Para el polialcohol A esterificado con ácido oleico, se obtuvo una conversión del 97% , reduciendo el número de ácido de un valor inicial de 53.2 a 1.6. En el mismo polialcohol A esterificado con ácido esteárico la transformación alcanzada fue del 96%, con un número de ácido de 2.1. Con el compuesto B con ácido oleico, la

mayor conversión obtenida fue de 97%, con un número de ácido final de 1.66, mientras que en la esterificación de éste polialcohol con ácido esteárico se obtuvo un 96% de conversión con un número de ácido igual a 1.98. Los ésteres del polialcohol C producidos con ácido oleico y ácido esteárico, alcanzaron fácilmente altos rendimientos, obteniéndose conversiones de 985%, con números de ácido de 0.38 y 0.42 respectivamente.

<i>COMPUESTO</i>	<i>PORCENTAJE DE CONVERSIÓN</i>
Éster de A con ácido oleico	0.97
Éster de A con ácido esteárico	0.96
Éster de B con ácido oleico	0.97
Éster de B con ácido esteárico	0.96
Éster de C con ácido oleico	0.985
Éster de C con ácido esteárico	0.985

Tabla 6.1. Máximas conversiones obtenidas en la esterificación de los polialcoholes.

CINETICA DE LAS REACCIONES



GRAFICA 6.1. Tiempo de reacción vs conversión para el éster C del ac. oleico.

6.2. EMULSIONES

Para cada uno de los seis ésteres producidos se evaluó su estabilidad en emulsión con agua, neutralizando el ácido residual y utilizando diferentes emulsificantes comerciales con el fin de obtener emulsiones estables, observando su comportamiento en función del tiempo y la temperatura.

Pruebas de estabilidad a los 3 meses:

Los resultados a temperatura ambiente obtenidos para las emulsiones realizadas a un tiempo de 3 meses son los siguientes: Las emulsiones producidas con éster A del ácido oleico no son estables al ser producidas con el éster puro o neutralizado, pero se conservan en buenas condiciones utilizando los emulsificantes

T4 (con el cual forma microemulsiones) y T1. Las emulsiones con éster A del ácido esteárico puro o neutralizado sin el uso de ningún emulsificante no son emulsiones permanentes. Para este compuesto los emulsificantes que forman emulsiones estables son: el T4 (con el cual forma microemulsiones), T1 y en emulsiones con T2 neutralizadas con trietanolamina, siempre y cuando se utilicen porcentajes mayores al 10%. De las emulsiones obtenidas con éster B del ácido oleico las soluciones neutralizadas son estables, al igual que, con los emulsificantes: T4 (con el cual forma microemulsiones), T2 y T2 neutralizado. En el compuesto de B del ácido esteárico las emulsiones son estables con los emulsificantes T4 (con el cual forma microemulsiones), T3, T2, T2 neutralizado o hechas simplemente neutralizando el éster. El éster de C del ácido oleico o con ácido esteárico produce emulsiones estables con el emulsificante T1.

Pruebas de estabilidad a los 6 meses:

Las emulsiones que permanecen estables después de un periodo mayor a 6 meses son las que se representan en la tabla 6.2 en la que se puede observar que son las hechas con el emulsificante T4 para A y B, y las emulsiones de C con T1.

<i>ESTER</i>	<i>EMULSIFICANTE</i>
A (ácido oleico)	T4
A (ácido esteárico)	T4
B (ácido oleico)	T4
B (ácido esteárico)	T4
C (ácido oleico)	T1 con emulsiones menores al 5%
C (ácido esteárico)	T1 con emulsiones menores al 5%

Tabla 6.2. Emulsiones que permanecen estables después de 6 meses.

Pruebas con temperatura

Las emulsiones a temperatura ambiente que dieron mejores resultados se ocuparon para determinar su durabilidad a una temperatura de 55°C, los resultados que se obtuvieron se indican en las tablas 6.3, 6.4 y 6.5.

<i>ESTER</i>	<i>CONDICIÓN</i>
A (ácido oleico)	Estable
A (ácido esteárico)	Estable
B (ácido oleico)	Estable
B (ácido esteárico)	Inestable
C (ácido oleico)	Inestable
C (ácido esteárico)	Inestable

Tabla 6.3. Pruebas a 55°C con emulsiones al 5 %, durante cinco días, utilizando T4 como emulsificante.

<i>ESTER</i>	<i>CONDICIÓN</i>
A (ácido oleico)	Estable
A (ácido esteárico)	Inestable
B (ácido oleico)	Estable
B (ácido esteárico)	Inestable

Tabla 6.4. Pruebas a temperatura de 55°C con emulsiones al 5 %, durante diez días y utilizando T4 como emulsificante.

ESTER	A 5 DÍAS	A 10 DÍAS
B (con ácido oleico)	Inestable	Inestable
B (con ácido esteárico)	Estable	Inestable

Tabla 6.5. Pruebas de estabilidad a 55°C para el compuesto B neutralizado, sin utilizar emulsificante.

En las pruebas de estabilidad de las emulsiones a temperatura utilizando T4 los compuestos producidos con ácido oleico presentan mejor estabilidad que la esterificación con ácido esteárico. Se elaboraron experimentos a temperatura elevada con otros emulsificantes como son T1 y T2 pero los resultados fueron negativo.

6.3. LUBRICIDAD

Las propiedades lubricantes de las emulsiones se evaluaron a partir del desgaste generado en los cilindros de cobre provocado por el roce con el anillo de acero en movimiento.

El torque aplicado sobre el cilindro de cobre esta dado por la ecuación 5.2,

$$\text{Torque} = (L1^2 * L2^2)^{1/2} * m * g$$

Donde:

L1 es igual a 10 cm

L2 es igual a 30 cm

m es la suma de las dos pesas ocupadas = 1.765Kg

g es 980 cm/s

Entonces el torque ocupado es de:

$$\underline{5.47 \text{ N}}$$

Considerando que el desgaste que sufre el cilindro tiene una forma geométrica elipsoidal y que el tiempo de desgaste fue lo suficientemente pequeño para despreciar la profundidad producida, el área de desgaste se calculó utilizando el largo y ancho del elipse medidos en el microscopio rotatorio y utilizando la ecuación 5.3:

$$\text{Area} = \pi \cdot L/2 \cdot A/2 \quad (5.3)$$

En la tabla 6.6 se observa el área de desgaste promedio que se obtuvo en el cobre para cada polialcohol y sus respectivos ésteres en las mismas condiciones de tiempo, concentración, cantidad de solución y emulsificante; la desviación estándar de los promedios es baja, haciendo pensar que los valores tomados son representativos de la capacidad lubricante del compuesto.

Haciendo un análisis estadístico utilizando una desviación estandar (1s), se observa que los ésteres de A y B del ácido oleico son los que presentan mejor lubricación (desgaste de 0.15 cm²) en comparación con las demás; no hay una diferencia significativa entre los polialcoholes A, B y C y sus respectivos ésteres del ácido esteárico. Comparando las tres soluciones el compuesto A es el que muestra áreas de desgastes más bajos.

COMPUESTOS	AREA DE DESGASTE PROMEDIO (cm ²)	DESVIACION ESTANDAR	% ERROR
A	0.016	0.0004	2.5
B	0.017	0.0005	3.6
C	0.018	0.0003	1.9
Éster de A (del ácido oleico)	0.015	0.0003	2.3
Éster de B (del ácido oleico)	0.015	0.0002	1.3
Éster de C (del ácido oleico)	0.017	0.0004	2.1
Éster de A (del ácido esteárico)	0.016	0.0003	1.9
Éster de B (del ácido esteárico)	0.017	0.0004	2.3
Éster de C (del ácido esteárico)	0.018	0.0002	1.1

Tabla 6.6. Area promedio de desgaste para los polialcoholes y sus ésteres al 10%,
Tl como emulsificante.

LUBRICACIÓN EN FUNCION DEL PORCENTAJE DE ÉSTER

El área de desgaste disminuye al aumentar el porcentaje de éster en la solución. Haciendo una comparación entre los ésteres producidos con diferentes ácido grasos en la gráfica A1 de lubricación contra el porcentaje de éster se observa que para el éster de B del ácido esteárico al principio el desgaste es mayor, pero baja rápidamente hasta llegar a un valor similar al éster del ácido oleico. En el compuesto A el éster de ácido oleico presenta mejores resultados que la del éster del ácido esteárico, gráfica A2. En C el éster de ácido esteárico produjo mayor desgaste que el oleico, gráfica A3.

La pronunciada caída del desgaste para los compuestos de A y B muestran que son muy dependientes de la cantidad de éster en la emulsión, en cambio en C los últimos valores del desgaste se mantiene constante.

LUBRICACIÓN EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE EMULSIFICANTE

Con ayuda de las gráficas de lubricación contra el porcentaje de emulsificante A4, A5, A6, A7, A8 y A9 se observa los diferentes cambios causados por el uso de diversos emulsificantes, como el microscopio rotatorio en donde se hicieron las mediciones del desgaste solo tiene una sensibilidad de 0.001, no se logro obtener con mayor detalle. Para el éster de A del ácido oleico usando como emulsificante T4 se consigue una menor área de desgaste, las emulsiones con T1 y T3 tiene desgastes similares y T2 fue el menos eficiente (Gráfica A4). Con el éster de A del ácido esteárico la mejor lubricación se obtuvo con T4, T3 y T1 producen valores parecidos y la prueba con T2 presenta un gran desgaste. El éster de B del ácido oleico con T2 presenta un desgaste mucho más elevado que los otros compuestos. La emulsión con T4 se presenta un área de desgaste menor que con T3 y T1. El

éster de B del ácido oleico con T2 presenta un desgaste más elevado que los otros compuesto. La emulsión con T4 presenta un área de desgaste menor que con T3 y T1. El área de desgaste con T2 para el éster de B del ácido esteárico es mayor que el de las otras, son parecidas las obtenidas con T3 y T1, siendo los mejores resultados con T4.

Para los ésteres de C se encuentra que el mejor emulsionante es T4, que presenta menor desgaste que los demás, no existe una diferencia clara entre T1 y T3 debido a que se interceptan entre ellos, T2 presenta mayor desgaste.

En todos los compuestos en cuanto a lubricación se refiere el mejor emulsificante es el T4, seguido de T1 y T3; T2 presenta un desgaste considerablemente mayor a los anteriores. En muchas de las gráficas se encuentra que los dos primeros valores son menores al tercero, se piensa que esto se debe a que en las dos primeras mediciones el sistema se encuentra frío, teniendo menor desgaste que en una medición caliente, en estas gráficas el valor de la desviación estándar entre los puntos del promedio es grande, en comparación con las gráficas como la de B del ácido oleico en donde los valores tiende a permanecen constantes formando casi una línea recta, y la desviación estándar es muy pequeña.

6.4. TENSION SUPERFICIAL

Un parámetro importante en las emulsiones lubricantes es la tensión superficial γ . La tensión superficial se encuentra íntimamente ligada a la lubricación porque las características que hacen de una emulsión que sea lubricante es la presencia de ácidos grasos y tensoactivos, los tensoactivos abaten la tensión superficial de una solución, al tener una disminución en la tensión superficial se

logra menor resistencia al contacto con otros materiales, evitando así el contacto áspero entre dos superficies.

Para observar los cambios producidos en la tensión superficial por la esterificación se utilizó el tensiómetro de Du Nouy. La tensión superficial aumenta a medida que la cantidad de polialcohol es menor. En la tabla 6.7 se encuentra que para los compuestos A y B la tensión superficial disminuye al esterificarse, contrariamente a lo que ocurre en el compuesto C. Se tiene una mejoría entre los compuestos producidos con ácido oleico que con los de ácido esteárico; esto concuerda con los valores obtenidos en la lubricidad en donde los mejores resultados se obtuvieron con los ésteres del ácido oleico. Los ésteres A y B producidos con ácido oleico son los que presentan menor tensión superficial.

Para obtener el valor de corrección para la tensión superficial se requiere de dos parámetros que dependen de las dimensiones del anillo, R y r, con estos valores son proporcionados por el proveedor:

Medida de la circunferencia = 6.010 cm

$$R/r = 53.8384846;$$

La medida de la circunferencia = $2 \cdot \pi \cdot R = 6.010$ cm;

$$R = 6.010 / 2 \cdot \pi = 0.956 \text{ cm}$$

$$R^3 = 0.8737 \text{ cm}^3$$

Para obtener el volumen del líquido desplazado (v), se tiene:

$$v = \frac{F}{\rho g} \quad (6.1)$$

En donde:

F es función de la tensión superficial aparente

ρ es la densidad que se considera la del agua = 1.00 g/cm³

g es la fuerza de gravedad en la Cd. de México = 977.94 cm/s²

$$F = \gamma_{\text{aparente}} * 2 * C \quad (6.2)$$

$$F = 6.010 * 2 * \gamma_{\text{aparente}} \quad (6.3)$$

Obteniéndose los valores de R^3/v y R/r se recurre a las tablas de Freud y Freud⁽²⁸⁾ que proporcionan el factor de corrección. Este valor se multiplica por la tensión superficial aparente para obtener la tensión superficial real.

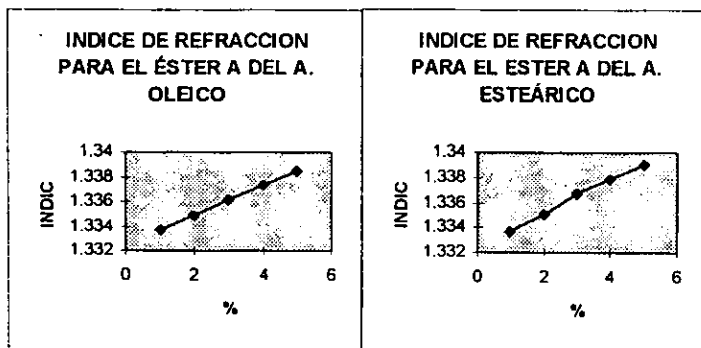
$$\gamma_{\text{real}} = \gamma_{\text{aparente}} * f \quad (6.4)$$

COMPUESTOS	TENSION SUPERFICIAL (DINAS / CM) 0.1%		TENSION SUPERFICIAL (DINAS / CM) 0.01%		TENSION SUPERFICIAL (DINAS / CM) 0.001%	
	$\gamma_{aparente}$	γ_{real}	$\gamma_{aparente}$	γ_{real}	$\gamma_{aparente}$	γ_{real}
A	39	34.9	39.4	35.3	40.7	36.5
Éster de (con ácido oleico)	37	33.1	38.9	34.8	40.5	36.3
Éster de A (con ácido esteárico)	37.5	33.5	39.3	35.2	40.6	36.4
B	37.3	33.3	39.7	35.6	39.9	35.8
Éster de B (con ácido oleico)	35.8	31.9	36.9	33.0	39.6	35.5
Éster de B (con ácido esteárico)	37	33.1	37.9	33.9	39.7	35.6
C	38.4	34.4	39.4	35.3	40.2	36.0
Éster de C (con ácido oleico)	39.2	35.1	39.5	35.4	40.3	36.1
Éster de C (con ácido esteárico)	40.2	36.0	39.7	35.6	40.8	36.6

Tabla 6.7. Tensión superficial con soluciones del 0.1, 0.01 y 0.001 % de aceite en agua.

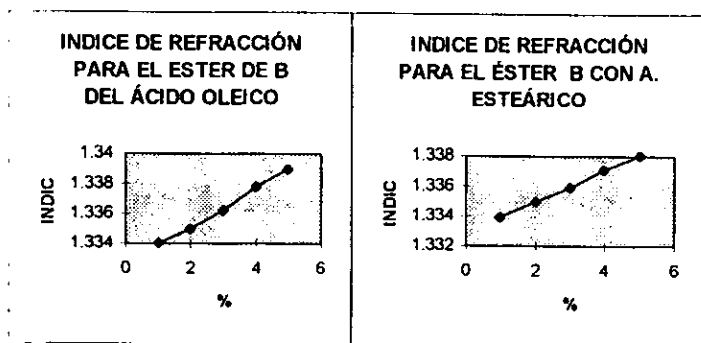
6.5. INDICE DE REFRACCION

Cuando un lubricante se utiliza durante un proceso, con el paso del tiempo tiende a desgastarse, debido a que ocurren diversas reacciones que alteran la composición química del aceite, perdiéndose material lubricante; generalmente los procesos operan a una concentración fija de aceite y para analizar la cantidad perdida del aceite en la solución se puede utilizar su índice de refracción. El fundamento en el que se basa el refractómetro es la desviación de un haz de luz incidente sobre una muestra que es colocada en el prisma del instrumento. En algunas emulsiones, a medida que se incrementa la concentración de la fase dispersa, el índice de refracción aumenta en razón proporcional. No obstante la relación proporcional de la concentración de la fase dispersa no se extiende para cualquier sistema. Con ayuda de la tabla 6.8, se aprecia que para estos productos el Índice de Refracción aumenta en forma proporcional con el incremento de la cantidad de aceite en el agua. Los valores para un mismo éster producido ya sea con ácido esteárico o con oleico son muy similares entre sí. No existen ninguna diferencia significativa entre los ésteres, a concentraciones pequeñas B presenta menores índices pero a 5% es casi la misma para todos. En las gráficas (gráficas 6.1) se puede observar que el incremento del Índice de Refracción sigue una tendencia casi lineal. Al obtenerse una relación lineal en las soluciones, se puede obtener un parámetro para predecir la concentración que tiene la emulsión después de su uso.



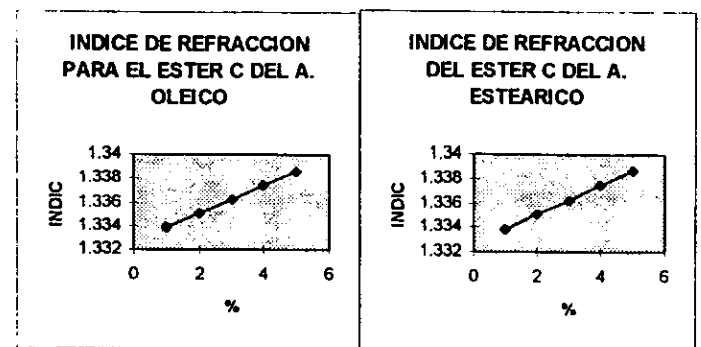
Ecuación = $1.3327 + 9 \times 10^{-4} X$ ($r = 0.996$)

Ecuación = $1.3325 + 1.269 \times 10^{-3} X$ ($r = 0.997$)



Ecuación = $1.33284 + 1.04 \times 10^{-3} X$ ($r = 0.999$)

Ecuación = $1.3325 + 1.2 \times 10^{-3} X$ ($r = 1.0$)



Ecuación = $1.3325 + 1.23 \times 10^{-3} X$ ($r = 0.999$)

Ecuación = $1.3326 + 1.2 \times 10^{-3} X$ ($r = 1.00$)

Graficas 6.1. Índice de refracción para los ésteres.

COMPUESTOS	1%	2%	3%	4%	5%
Éster de A (con ácido oleico)	1.3336	1.3349	1.3359	1.3373	1.3380
Éster de A (con ácido esteárico)	1.3337	1.3352	1.3361	1.3373	1.3378
Éster de B (con ácido oleico)	1.3333	1.3350	1.3361	1.3375	1.3389
Éster de B (con ácido esteárico)	1.3330	1.3351	1.3362	1.3378	1.3389
Éster de C (con ácido oleico)	1.3336	1.3350	1.3367	1.3378	1.3390
Éster de C (con ácido esteárico)	1.3338	1.3350	1.3369	1.3380	1.3388

Tabla 6.8. Índice de refracción de los diferentes ésteres utilizados en soluciones del 1 al 5 % de aceite en agua, con 10% de emulsificante (T1). Temperatura 25 C.

6.6. SOLUBILIDAD

La medición de la solubilidad de los diferentes ésteres en distintos disolventes es un importante parámetro para su utilización; en un proceso se puede requerir diversas condiciones de operación, haciendo importante que las soluciones puedan ser ocupadas en varios medios para ampliar su uso.

De las pruebas de solubilidad producidas, los cambios importantes que se encontraron son: los ésteres producidos con A y B se vuelven solubles en agua y aceite mineral parafínico; contrariamente los ésteres de C son inmiscibles en agua. Tabla 6.9. El incremento en la solubilidad en agua en los ésteres de los compuestos A y B indican que la molécula tiene una mayor afinidad hacia ésta que la que tenían los compuestos antes de esterificarse.

COMP.	AGUA	ACETONA	ETANOL	TOLUENO	ACEITE DE MAIZ	ACEITE MINERAL PARAFINICO
A	Inmiscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Inmiscible
B	Inmiscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Inmiscible
C	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Inmiscible
Éster de A (con ácido oléico)	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible
Éster de B (con ácido oléico)	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible
Éster de C (con ácido oléico)	Inmiscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Inmiscible
Éster de A (con ácido esteárico)	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible
Éster de B (con ácido esteárico)	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible
Éster de C (con ácido esteárico)	Inmiscible	Miscible	Miscible	Miscible	Miscible	Inmiscible

Tabla 6.9. Solubilidad para los polialcoholes utilizados y sus ésteres (soluciones al 10%).

6.7. ESPUMACION

La valoración de la cantidad de espuma producida por las emulsiones es un factor importante que hay que contemplar debido a los daños y problemas técnicos que provoca en el proceso. La medición de la cantidad de espuma generada en una columna con flujo de aire constante es inexacta, debido a que su altura cambia como resultado del crecimiento y rompimiento de las burbujas dentro de la columna, produciendo fluctuaciones en su nivel, provocando que en las mediciones los valores obtenidos para la altura de la espuma se consideren valores promedio entre la mayor y menor altura alcanzada.

En las tablas 6.10 y 6.11 se indican los resultados obtenidos para emulsiones preparadas con dos agentes emulsificantes distintos en dos tiempos diferentes; en la tabla 6.10 se utilizó el agente T1 con un flujo de aire de 2000 cc/min y en la tabla 6.2 se ocupó T4 con una cantidad de aire alimentado de 1000 cc/min. Las tablas no son comparables por la diferencia en el flujo de aire pero se observa que la cantidad de espuma producida con T1 es considerablemente menor a la obtenida con T4.

COMPUESTOS	1%	2%	3%	4%	5%
	ΔH	ΔH	ΔH	ΔH	ΔH
Éster de A (con ácido oleico)	10.8	10.5	14.3	16.2	18.3
Éster de A (con ácido esteárico)	>35	>35	>35	>35	>35
Éster de B (con ácido oleico)	8.5	7.8	9.2	10.4	11.4
Éster de B (con ácido esteárico)	9.2	11.7	11.4	12	13.5
Éster de B (Neutralizado)	19.1	>35	>35	>35	>35
Éster de C (con ácido oleico)	>35	>35	>35	>35	>35
Éster de C (con ácido esteárico)	>35	>35	>35	>35	>35

* ΔH = Altura promedio alcanzada por la espuma

Tabla 6.10. Espumación de los ésteres en emulsión, en soluciones del 1 al 5 por ciento de aceite en agua, usando T1 como emulsificante. (Tiempo de burbujeo = 1 min).

COMPUESTOS	1%	2%	3%	4%	5%
	ΔH	ΔH	ΔH	ΔH	ΔH
Éster de A (con ácido oleico)	12.6	14.1	17	20.1	21.9
Éster de A (con ácido esteárico)	>35	>35	>35	>35	>35
Éster de B (con ácido oleico)	8.6	6.1	6.9	8.4	8.9
Éster de B (con ácido esteárico)	>35	15.3	18.5	17.9	19.5
Éster de B (Neutralizado)	>35	>35	>35	>35	>35
Éster de C (con ácido oleico)	>35	>35	>35	>35	>35
Éster de C (con ácido esteárico)	>35	>35	>35	>35	>35

* ΔH = Altura de la espuma

Tabla 6.11. Espumación de los ésteres en emulsión, en soluciones del 1 al 5 por ciento de aceite en agua, utilizando T4 al 5% como emulsificante. (Tiempo de burbujeo = 5 min).

Los ésteres de C y A del ácido esteárico alcanzan rápidamente los 35 cm que mide la columna, por lo cual no se pueden medir. Las soluciones que si se pudieron medir son el A del ácido oleico, y los ésteres con B, de los cuales el éster de B con ácido oleico presentó la menor espumación. De las emulsiones en la que se utilizó el éster de B únicamente neutralizado, solo se pudo medir la emulsión al 1%, durante 2 minutos, después alcanzo la altura máxima de la columna.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Por su estabilidad en función del tiempo, las emulsiones que presentan mejores resultados para los ésteres de A y B son las producidas con el emulsificante T4 debido a que fueron las únicas que permanecieron estables después de un lapso de seis meses (tabla 6.2). En lo que respecta a las pruebas a temperatura (55°C), los ésteres producidos con ácido oleico presentan mejores características de estabilidad que los producidos con ácido esteárico, debido a que se conservan estables durante más tiempo bajo estas condiciones.

Considerando que el catetómetro horizontal tiene una sensibilidad de 0.001 y que se puede tener un error experimental en la última cifra de ± 0.003 en las dimensiones del área de desgaste, se encuentra que las diferencias entre los distintos emulsificantes empleados si son significativas. En todos los compuestos en cuanto a lubricación se refiere el mejor emulsificante es el T4, seguido de T1 y T3; T2 presenta un desgaste considerablemente mayor a los anteriores. De igual manera se encuentra que la lubricación de las diferentes emulsiones es independiente de la cantidad de emulsificante empleado; al parecer se trabajó por arriba de la concentración micelar crítica.

En los compuestos de A y B el emulsificante T4 ofrece mayor estabilidad a la emulsión y mejores propiedades lubricantes que el T1, pero sumado a su uso se obtiene una cantidad mayor de espumación.

Los ésteres de A y B del ácido oleico, son los que reúnen las mejores características lubricantes aunadas a excelentes propiedades; presentan los valores más bajos de tensión superficial, son solubles en todos los disolventes bajo examen, producen la menor cantidad de espuma y emulsificados con T4 producen microemulsiones muy estables.

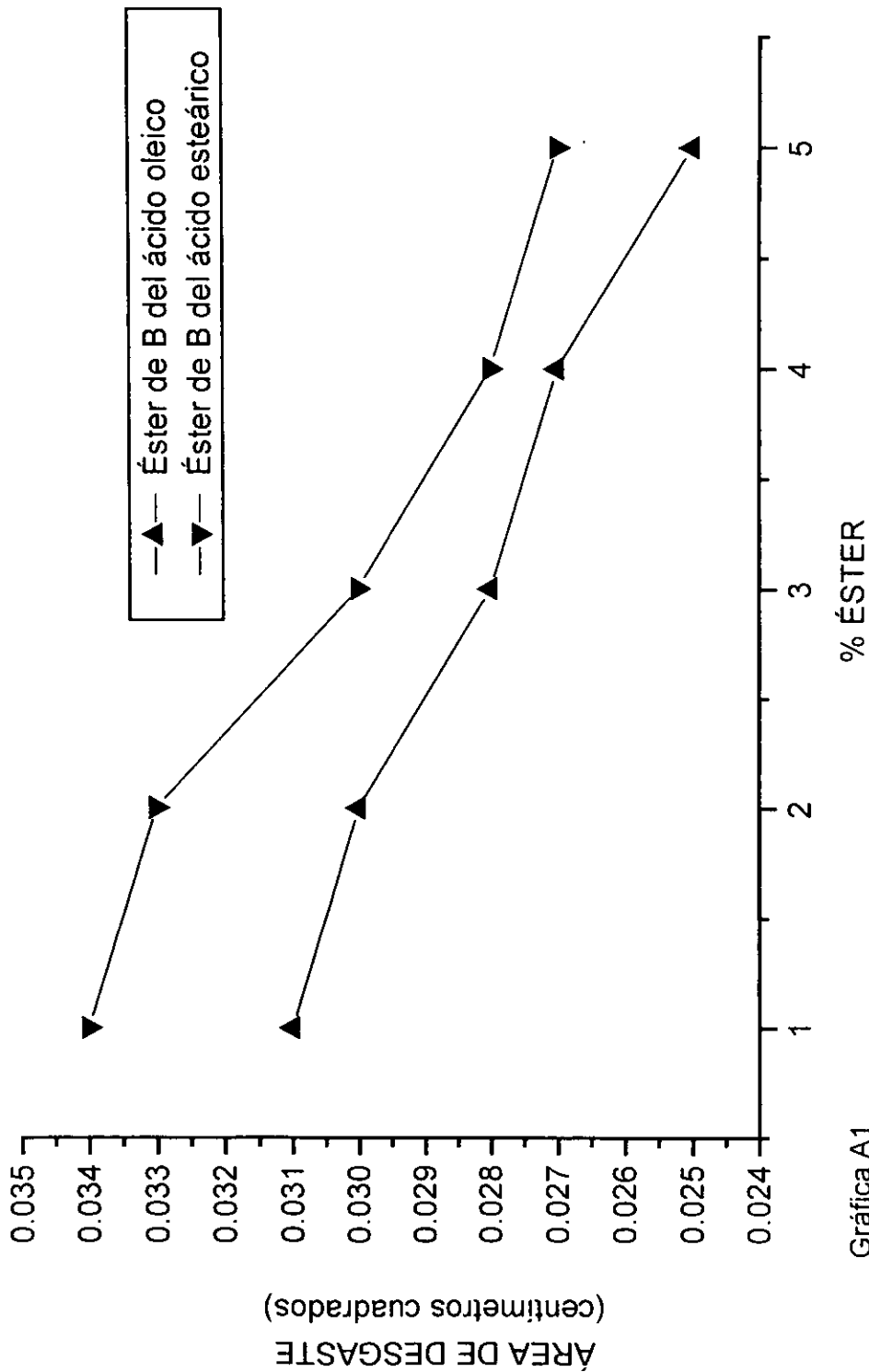
BIBLIOGRAFIA

1. - Paul Becher; Emulsiones Teoría y Práctica; Blume; Madrid; 1972.
2. - Maron & Pruton; Fundamentos de Fisicoquímica, Limusa; México; 1975.
3. - Ma. Teresa Toral; Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos; URMO; 1973.
4. - A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons; 1982. Capítulo XII.
5. - Tehodore L. Brown; Química. La Ciencia Central; Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A.; México; 1987. Pp 127-128, 505-509.
6. - Castellan Gilbert W.; Fisicoquímica; Addison-Wesley Iberoamericana; Estados Unidos; 1987.
7. - Lloyd Osipow; Surface Chemistry, Theory and Industrial Applications; Litton Educational Pub.; Estados Unidos; 1972. Capítulo 15
8. - R. Morrison; Química Orgánica; Addison-Wesley; Iberoamericana; México; 1987. Capítulo 20
9. - Myers Drew; Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications; VCH Publishers inc.; Estados Unidos; 1991.
- 10.- D. K. Chattoraj; Adsorption and Gibbs surface excess; Plenum; Estados Unidos; 1934. Capítulo I
- 11.- V. R. Faires; Termodinámica; UTEHA; México; 1962.
- 12.- W.A. Granville; cálculo diferencial e integral; UTEHA; México; 1963. Pp 179.
- 13.- N.K. Adam; The Physics and Chemistry; Dover Pub. Inc.; Estados Unidos, 1941.
- 14.- Resnick; Física; Continental; México; 1995. Pp 109-112.

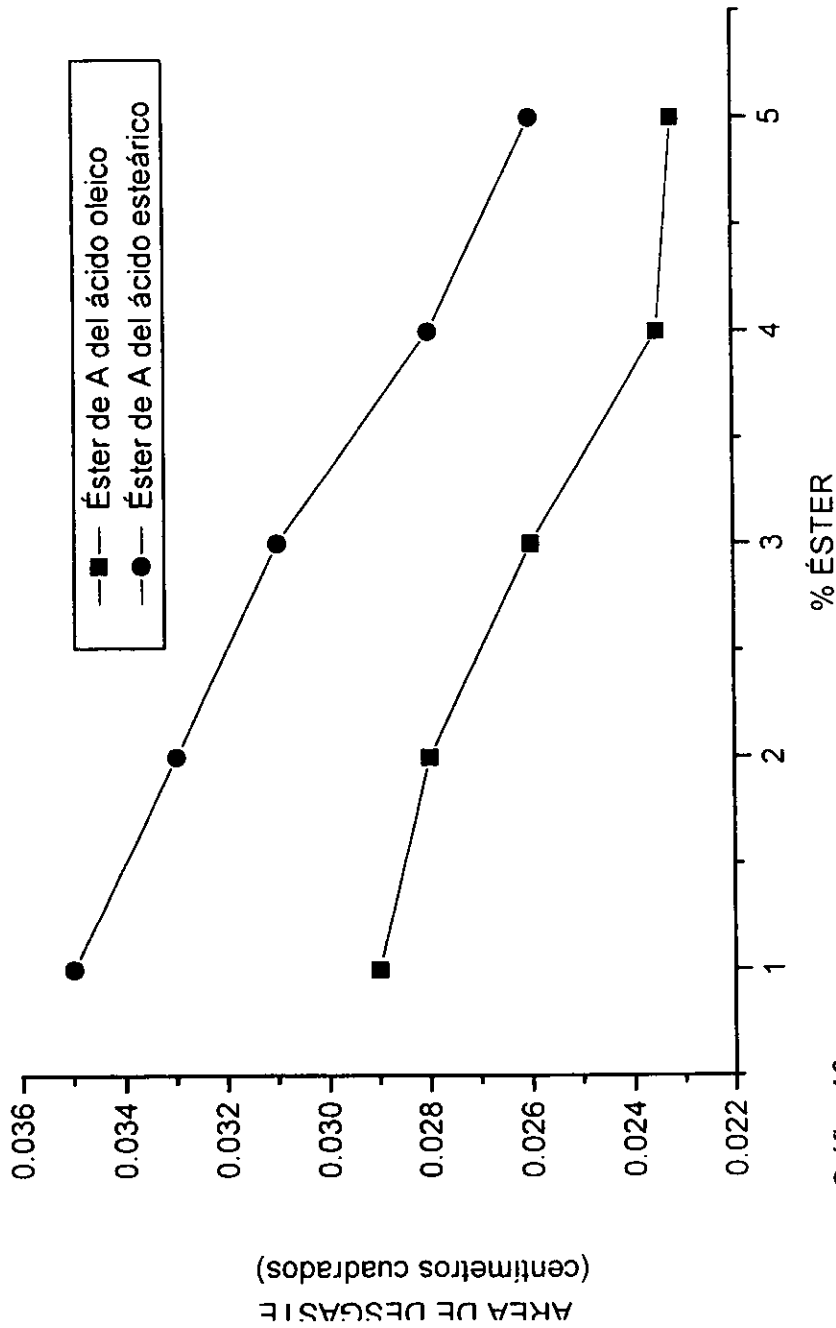
- 15.- F. P. Beer; *Mechanics for engineers*; Mc Graw-Hill; Estados Unidos, 1962. Pp 291.
- 16.- H. R. Christen; *Fundamentos de química orgánica*; Alambra; Madrid; 1983. Pp 295-299.
- 17.- I. L. Finar; *Química Orgánica*; Alambra; Madrid; 1959. Pp 362-377.
- 18.- Ignacio Puig; *Curso General de Química*; Marín, México; 1959.
- 19.- Klages I; *Química Orgánica*; W. de Griter; Alemania; 1958. Pp. 386-437.
- 20.- Klages II; *Química Orgánica*; W. de Griter; Alemania; 1958. Pp. 453-460.
- 21.- L.F. Fieser; *Química Orgánica*; Grijalbo; México; 1960. Pp. 134-178, 381-388.
- 22.- Bueche; *Fundamentos de Física*; Mc Graw-Hill; México; 1987. Capítulo III, VII y Pp. 14, 188.
- 23.- Mahan; *Química: Curso universitario*; Fondo Educativo Interamericano; México; 1977. Pp. 157-163.
- 24.- D. Shoemaker & C. W. Garland; *Experiments in Physical Chemistry*; Mc Graw-Hill; Estados Unidos; 1974.
- 25.- J. March; *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms, and structure*; J. Wiley; Estados Unidos; 1992. Pp. 842-843.
- 26.- *Standard Test Method for Acid Value for Acid Value of Organic Coating Materials*; D 1639 - 83.
- 27.- *Unraveling Surfactant Mysteries Benefits Latex Performance* por Anthony Latella, BASF Corp., Parsippany, N.J.; *Modern paint and coatings* febrero, 1989.
- 28.- *Standard Test Methods for SURFACE AND INTERFACIAL TENSION OF SOLUTIONS OF SURFACE-ACTIVE AGENTS*, D 1331-56.
- 29.- Freud B. B. and Freud H. Z., *J Am. Chem. Soc.* 52, 1772 (1941).
- 30.- Harkins, D. W. and Jordan F.H. *Journal of the American Chemical Society*, 1751-1782, 1930.

ANEXOS

LUBRICACIÓN EN FUNCIÓN A LA CANTIDAD DE ÉSTER

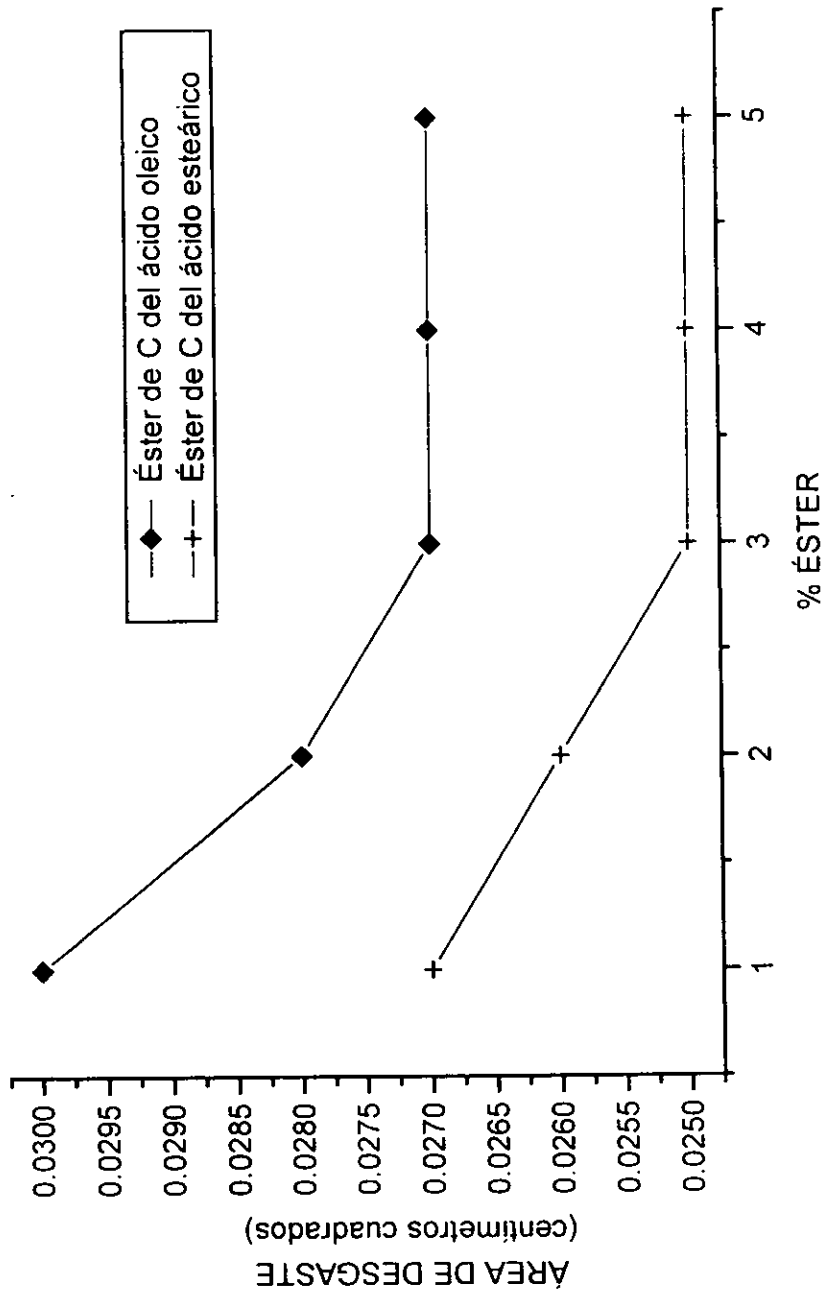


LUBRICACIÓN EN FUNCIÓN A LA CANTIDAD DE ÉSTER



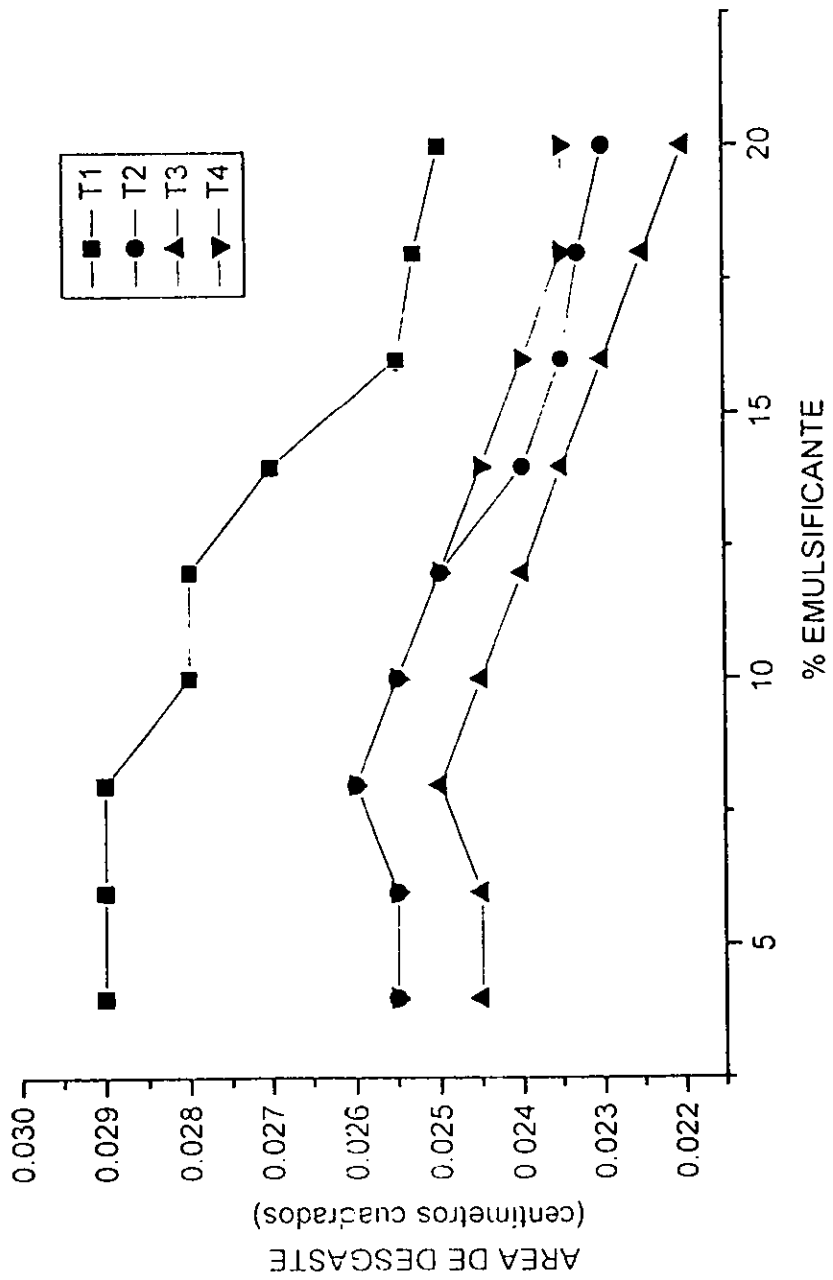
Gráfica A2

LUBRICACIÓN EN FUNCIÓN A LA CANTIDAD DE ÉSTER



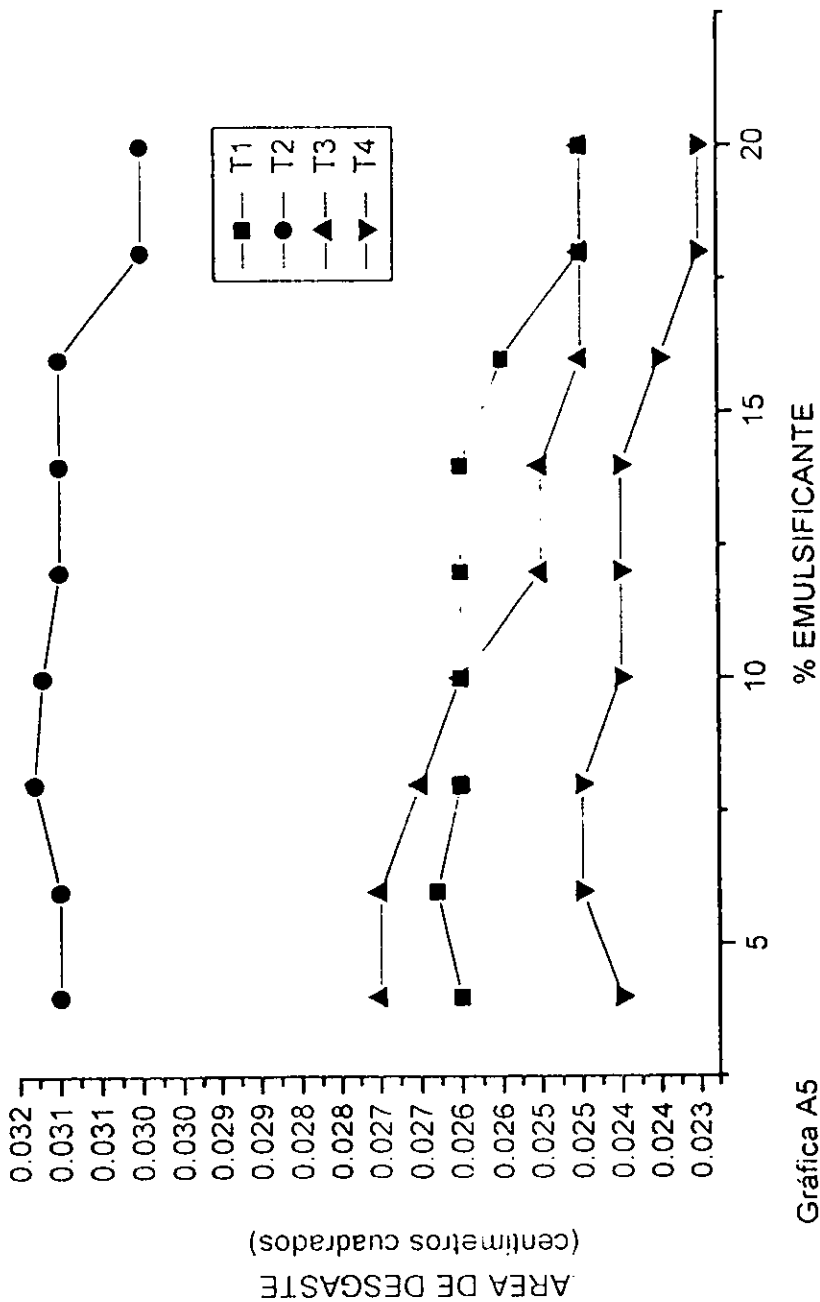
Gráfica A3

EMULSIONES DEL ESTER DE A DEL ACIDO OLEICO



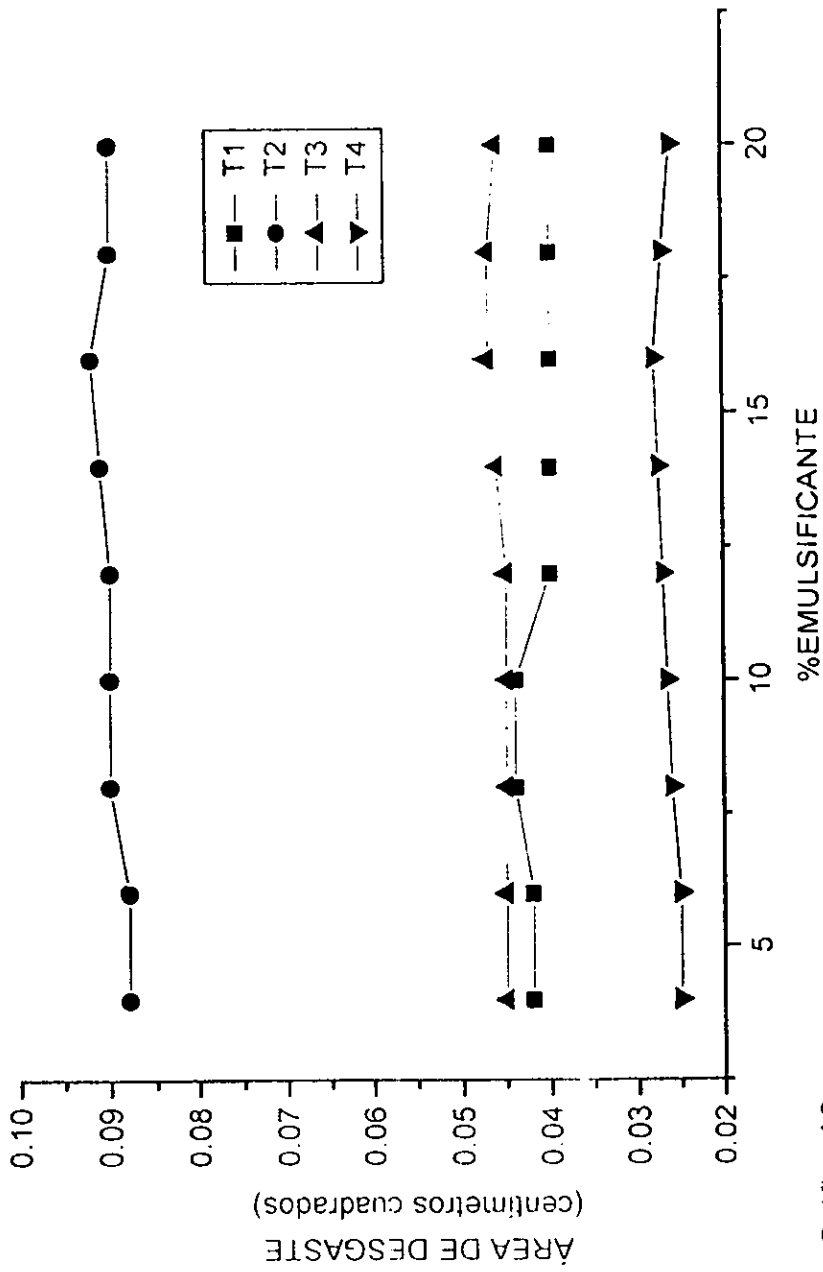
Gráfica A4

EMULSION DEL ESTER DE A DEL ACIDO ESTEARICO



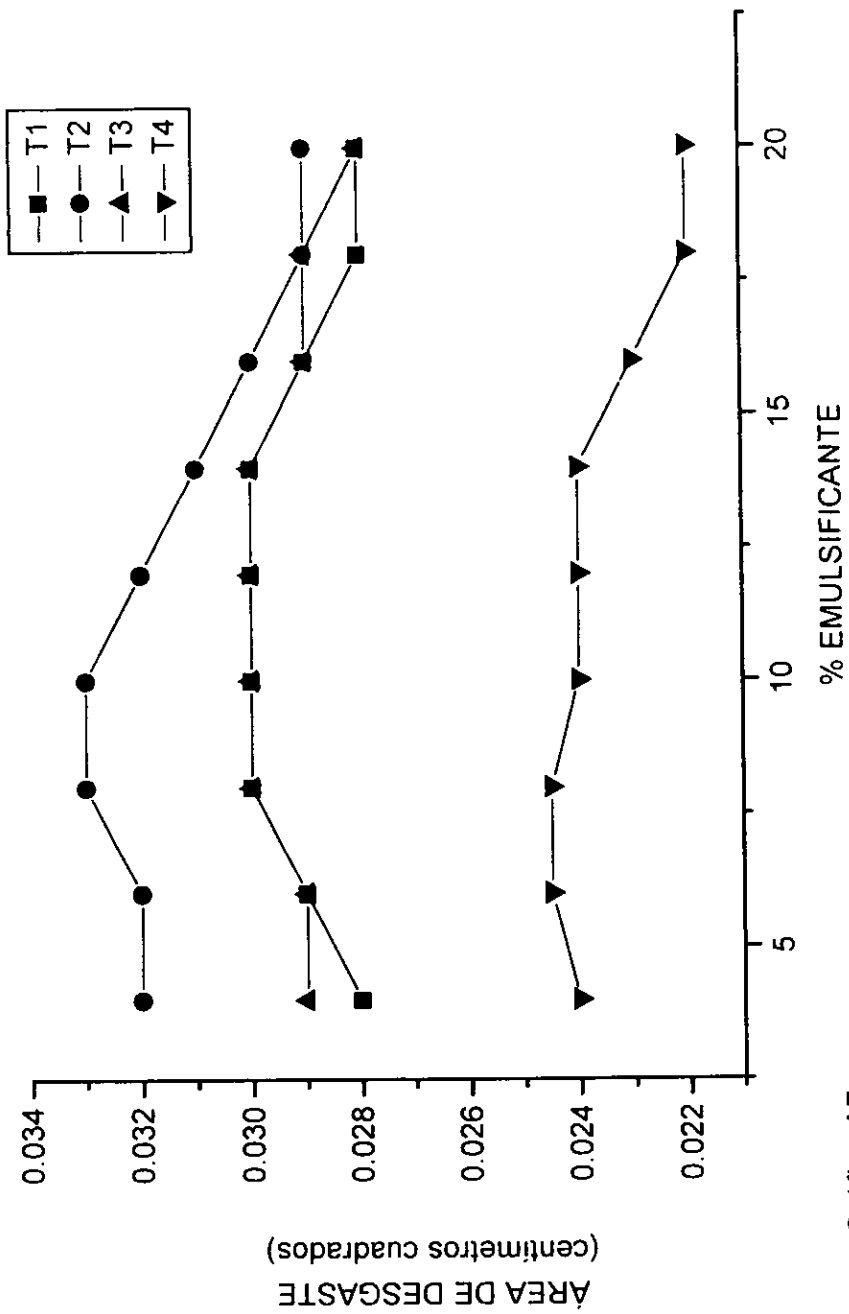
Gráfica A5

EMULSIONES DEL ESTER DE B CON ACIDO OLEICO



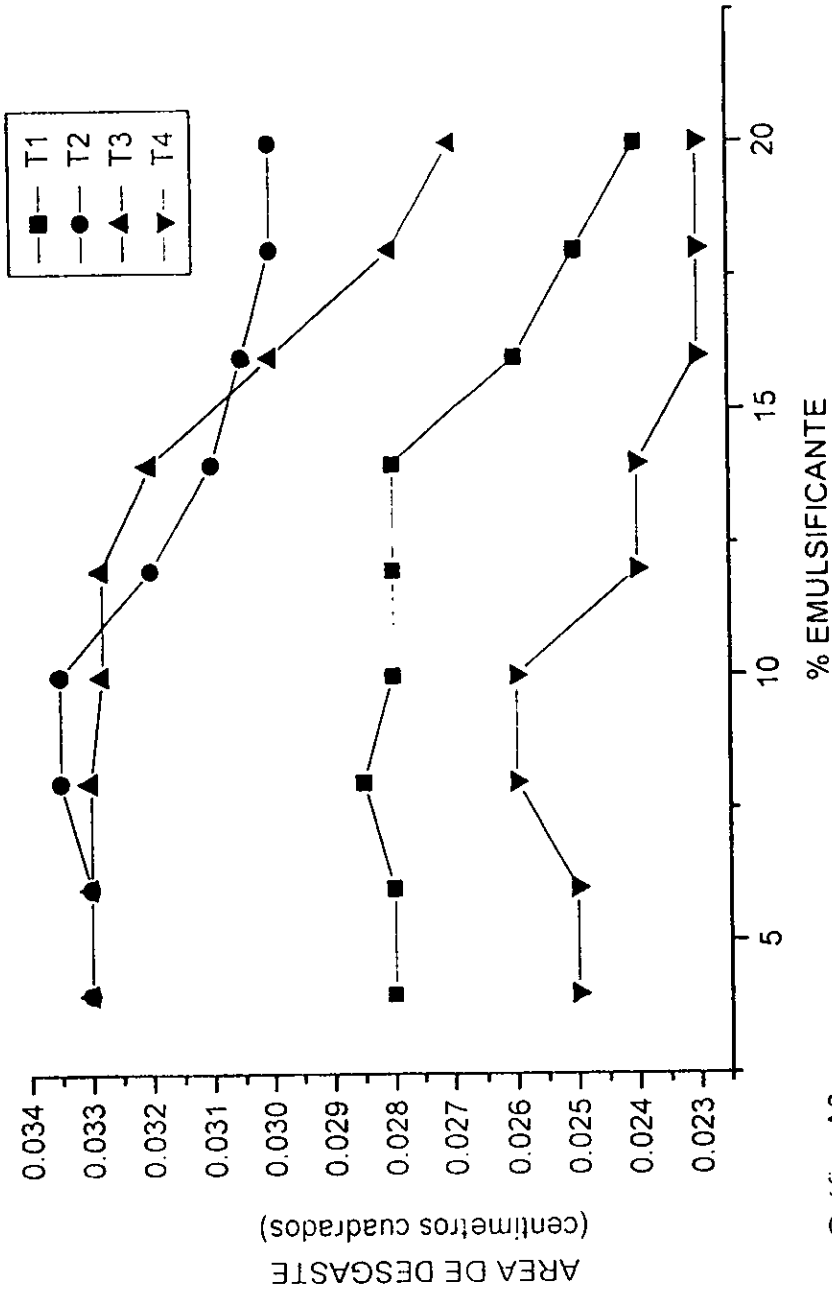
Gráfica A6

EMULSIONES DEL ÉSTER DE B DEL AC. ESTEÁRICO



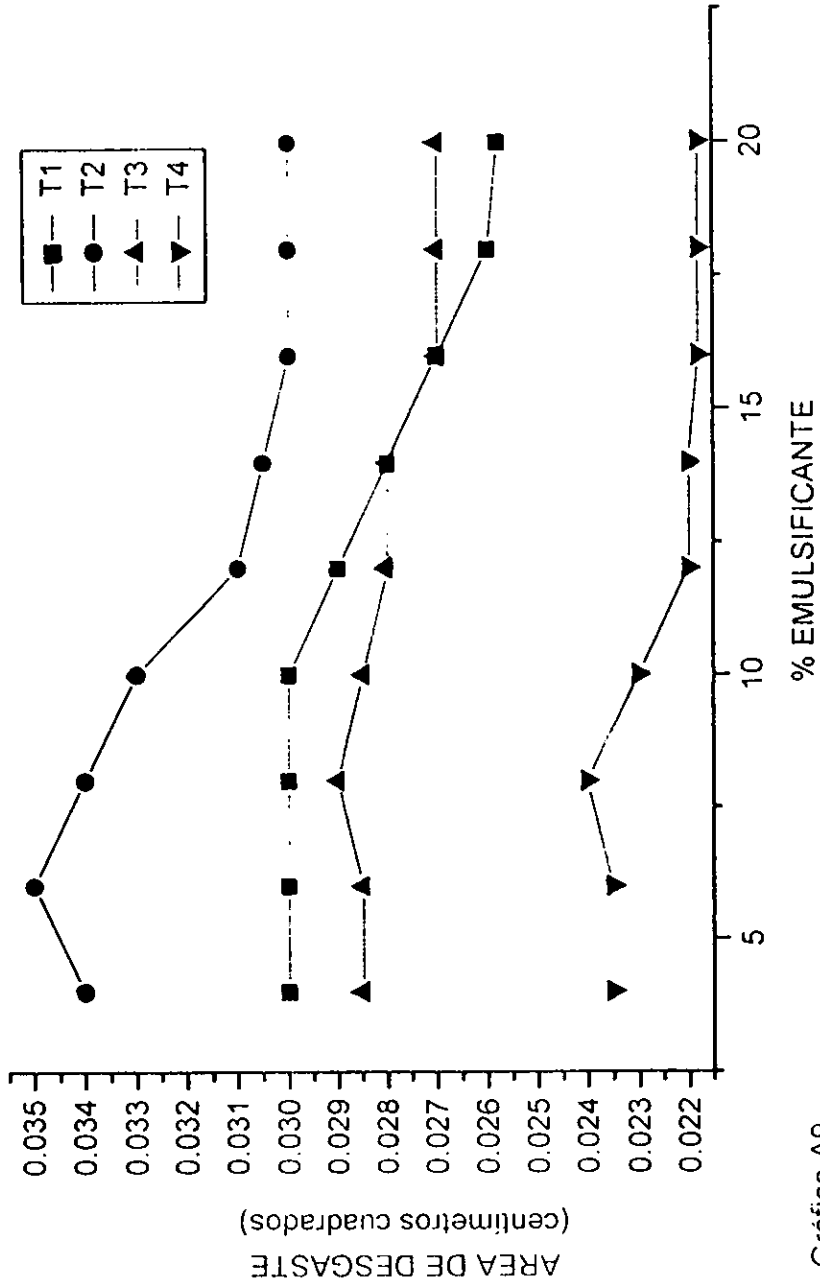
Gráfica A7

EMULSIONES DEL ESTER DE C DEL ACIDO OLEICO



Gráfica A8

EMULSIONES DEL ESTER DE C DEL ACIDO ESTEARICO



Gráfica A9