

148



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO *es.*

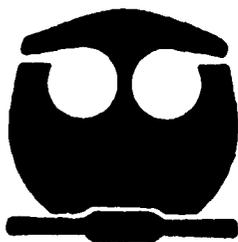
FACULTAD DE QUIMICA



HABILIDAD Y ESTABILIDAD DE ESPUMA
DE DODECIL SULFATO DE SODIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
SAUL VAZQUEZ GALICIA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

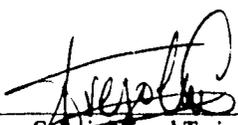
JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS.
VOCAL: Prof. MARÍA EUGENIA COSTAS BASÍN.
SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.
1er. SUPLENTE: Prof. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA.
2do. SUPLENTE: Prof. ALMA ROSA GARCÍA CHARRETON.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:


M. en C. Luis Miguel Trejo Candelas.

SUSTENTANTE:


Saúl Vázquez Galicia.

**A mis padres
Clara y Saúl
que en todo momento
estuvieron conmigo y me
apoyaron para alcanzar mis metas**

Con cariño a Lucía, Rodolfo y Juan

A mis amigos, en quienes siempre encontré un apoyo adicional

**Viridiana,
Adriana, Roxana
Federico, Ismael, Adrián,
J. Enrique, Cristóbal, R. Enrique, Eliseo, Heber
Alejandro, Juan Carlos**

**y a mis compañeros con los que conviví
durante alguna etapa de mi vida.**

T. A. J. P. M.

Agradecimientos

A la Dra. Ma. Eugenia Costas y a la M. en C. Glinda Irazoque por haber revisado esta tesis y por el sinnúmero de mejoras y formas de clarificar los conceptos para la lectura del presente trabajo.

Al Ing. Luis Lugand de Cristalab, S.A., por la manufactura del espumómetro utilizado en este trabajo.

A la Dra. Luz Elena Vera por haber proporcionado el agua de elevada pureza para el desarrollo de este trabajo.

A Luis Miguel Trejo por haberme brindado la oportunidad de desarrollar éste trabajo, por su paciencia, por su apoyo invaluable y sobretodo por su entusiasmo en todos sus comentarios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Química por esos momentos tan especiales que viví en ella.

Resumen

Se estudió el comportamiento del dodecil sulfato de sodio (98% de pureza) en agua y se encontró que presenta una actividad superficial mayor que la del dodecil sulfato de sodio puro. Presenta una CMC' alrededor de 4 mM influenciada por la impureza.

Se determinó la habilidad de espumar de disoluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio en el intervalo de 2 a 300 mM mediante un método neumático en el que se inyecta un flujo de aire (90 y 200 mL/min) a través de un vidrio poroso del No.1; y se encontró que la mejor zona, para espumar esta disolución, se encuentra inmediatamente después de la CMC y utilizando flujos altos.

También se determinó la estabilidad de la espuma formada a dos diferentes flujos en el intervalo de 4 a 300 mM, utilizando como parámetro de estabilidad el tiempo de vida media. Se encontró que las espumas más estables son las que se forman a flujos más grandes y en un intervalo de concentración de 16 a 30 mM.

Se determinó el tamaño de burbuja cr. disolución en el intervalo de 2 a 300 mM, y para cinco flujos diferentes (50, 60, 70, 80 y 90 mL/min) a partir de la medición de frecuencias de formación de burbujas auxiliados por un estroboscopio. Se encontró que conforme aumenta el flujo, el tamaño de burbuja disminuye y que a concentraciones mayores de 70 mM el tamaño de las burbujas formadas es constante.

También se midió la tensión superficial dinámica para el intervalo de 2 a 300 mM, con el método de presión máxima de burbuja, a partir de mediciones de caída de presión y altura de la columna de líquido. Se halló una tendencia similar al que presenta la tensión superficial estática (tensión superficial de equilibrio) y conforme aumenta el flujo se aleja del valor correspondiente de equilibrio.

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	3
1.1 Tensoactivos	4
1.2 Micelas	5
1.3 Espuma	7
1.3.1 Elasticidad de la película de Gibbs	8
1.3.2 Efecto Marangoni	8
1.3.3 Tipos de espuma	9
1.3.4 Caracterización de una espuma	10
1.4 Sistema dodecil sulfato de sodio (DSS) en agua	13
Capítulo 2. Desarrollo experimental	22
2.1 Planteamiento del problema	22
2.2 Substancias	22
2.3 Preparación de las soluciones	23
2.4 Procedimiento	23
2.4.1 Determinación de la tensión superficial estática	23
2.4.2 Determinación de habilidad	24
2.4.3 Determinación de estabilidad (tiempo de vida media)	26
2.4.4 Determinación de tamaño de burbuja en disolución	26
2.4.5 Determinación de la tensión superficial dinámica	26

Capítulo 3. Resultados y análisis	28
3.1 Tensión superficial estática	28
3.2 Habilidad	31
3.3 Estabilidad	36
3.4 Tamaño de burbuja en disolución	43
3.5 Tensión superficial dinámica	45
3.6 Discusión	47
Capítulo 4. Conclusiones	49
4.1 Conclusiones	49
4.2 Recomendaciones	50
Bibliografía	52
Apéndices	54

Introducción

De manera cotidiana la gente se enfrenta con algún tipo de espuma: al servir alguna bebida gaseosa, algún detergente, etc.; pero también se encuentran espumas dentro de procesos químicos industriales, procesos en los cuales se desea dicha espuma y procesos en los que no se desea; por ello y para controlarla mejor, se requiere conocer la manera en que se comporta la espuma.

El sistema dodecil sulfato de sodio en agua es de los más estudiados por diferentes técnicas. En particular, existen diversos estudios sobre la caracterización de su espuma. Por ello, tiene diversas aplicaciones: en la limpieza industrial e institucional, principalmente como limpiadores de superficies duras y shampoos para alfombras; en la industria de las pinturas se emplea como humectante y dispersante de pigmentos; en la industria del cuero se utiliza como suavizante y en la industria de los polímeros se usa como emulsificante primario para producir emulsiones de polímeros.

Para caracterizar la espuma persistente que forman los sistemas tensoactivo en agua se requiere conocer la habilidad de espumar, la estabilidad de la espuma, y la geometría y distribución de tamaños de las burbujas que forman la espuma. Entre los factores importantes de los que dependen estas características están la tensión superficial y viscosidad del líquido, las propiedades reológicas de la capa adsorbida y la lamela, las propiedades dinámicas de especies monoméricas y agregadas, etc. todos ellos en función de la composición, temperatura y presión.

Los objetivos de esta tesis son seleccionar algunos métodos para caracterizar una espuma, y con ellos, estudiar la habilidad y la estabilidad de la espuma del dodecil sulfato de sodio en agua en el intervalo de 2 a 300 mM a una temperatura de 25°C. Se espera que las características de habilidad y estabilidad presenten variaciones antes y después de las concentraciones micelares críticas del sistema, y que el mayor cambio ocurra alrededor en la primera concentración micelar crítica.

Para determinar la habilidad se siguió un método neumático en el que se inyecta un flujo de aire a través de un vidrio poroso en una solución de dodecil sulfato de sodio, para medir el volumen de espuma formado en un determinado tiempo.

Como medida de la estabilidad se registró el tiempo de vida media de las espumas formadas en el experimento de habilidad, es decir, el tiempo que tarda la espuma en colapsar hasta la mitad de su volumen.

Además, se determinó el tamaño de las burbujas de aire formadas dentro de la disolución mediante el registro de la frecuencia de formación de burbujas con un estroboscopio y con lecturas del flujo de aire introducido.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se describen en forma sencilla conceptos básicos tales como tensoactivo, micela y espuma, también se hace referencia a estudios previos relacionados con este trabajo. En el segundo capítulo se describe en forma detallada el procedimiento de cada experimento, el equipo empleado así como los reactivos con sus características más importantes. En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos en forma de gráficas, se explican y analizan cuidadosamente. En el cuarto se dan las conclusiones del trabajo presente haciendo algunas observaciones y recomendaciones para trabajos futuros. Finalmente, se ubican en el apéndice todos los resultados experimentales obtenidos y, al final, las referencias bibliográficas ordenadas por autor y por orden alfabético.

Capítulo 1

Antecedentes

Desde el principio y a lo largo de la era científica las espumas han despertado gran interés en los investigadores. (Kitchener, 1961) Robert Boyle, entre 1600 y 1672, estudió los colores de interferencia en películas de jabón y describió la aparición de orificios (películas negras). Newton observó películas negras de diferentes matices. En el siglo XIX, Plateau estableció los principios físicos que determinan la geometría de una espuma poliédrica; J. Willard Gibbs y C. G. M. Marangoni estudiaron la estabilidad de espumas y la relacionaron con la elasticidad de la superficie. En el presente siglo, numerosos investigadores han estudiado las espumas, J. J. Bikerman, A. J. de Vries, S. Ross, A. J. Wilson, D. O. Shah, D.T. Wasan, P. R. Garret, son sólo algunos de ellos.

Las interfases entre fluidos ofrecen un enorme campo de estudio. La interfase aire - agua ha sido objeto de múltiples estudios siendo los más frecuentes aquellos que se refieren a películas de jabón, burbujas de aire, burbujas de jabón y espumas.

Las espumas son sistemas coloidales que consisten en dispersiones de gas en cantidades pequeñas de líquido. Una espuma se puede formar al burbujear un gas en una disolución de tensoactivo, al agitar la disolución o al verterla dicha en otro recipiente.

En la figura 1 se representa de manera esquemática el proceso de formación de espuma vía la inyección de un gas en una disolución de tensoactivo : la primera condición para la formación de espuma es el abatimiento de la tensión superficial por las moléculas de tensoactivo que se encuentra en la superficie líquido - aire, esto permite que al llegar las burbujas a la superficie no se rompan. Además, estas moléculas aumentan la elasticidad de la superficie. La segunda condición es que al llegar las burbujas a la superficie se forma una doble capa de tensoactivo alrededor de cada una y la estabiliza, esta doble capa recibe el nombre de lamela. La unión de estas burbujas forma la espuma.

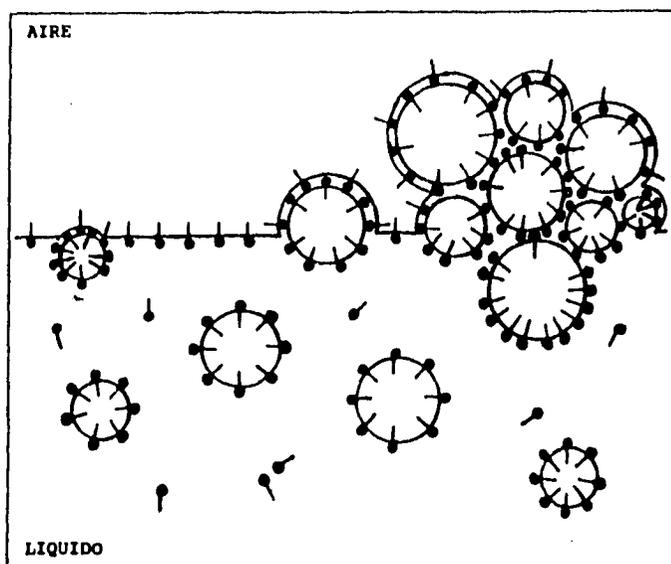


Figura 1. Formación de espuma burbujeando un gas dentro de una disolución de tensoactivo (Sánchez, 1993)

1.1 Tensoactivos

El ingrediente esencial que estabiliza las espumas es un agente de actividad superficial o tensoactivo, el cual reside preferentemente en las interfases. Los tensoactivos poseen una estructura molecular anfifílica, es decir, son moléculas que están formadas por dos partes distintas, una que tiene afinidad por el disolvente y otra cuya afinidad por el disolvente es menor. En disoluciones acuosas esas dos partes se llaman hidrofílica e hidrofóbica (figura 2), respectivamente.

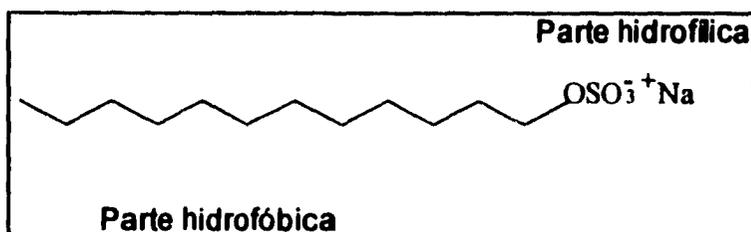


Figura 2. Dodecil sulfato de sodio (tensoactivo aniónico característico).

Referidos al agua como disolvente, se puede clasificar a los tensoactivos con base en su parte hidrofílica y en su parte hidrofóbica. El grupo hidrofílico o cabeza de grupo, generalmente está cargado o es muy polar y puede ser: i) *aniónico*, incluye los grupos funcionales ácidos carboxílicos ($-\text{CO}_2^-$) (jabones tradicionales), sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) y sulfatos ($-\text{OSO}_3^-$), y su contraión es generalmente Na^+ , ii) *cationico*, como las sales cuaternarias de amonio y los compuestos de alquil piridinio, y su contraión es normalmente el Cl^- , iii) *anfotérico*, son, por lo general, betainas o sulfobetainas, y iv) *no iónico*, aquí dominan los compuestos etoxilados, pero también se incluyen compuestos semipolares como óxidos de aminas, sulfóxidos y óxidos de fosfina (Clint, 1992).

El grupo hidrofóbico puede ser : i) *alquilo*, cadena lineal o ramificada de carbonos con hibridación sp^3 , ii) *alquilo lineal - benceno*, la cadena de carbonos es lineal y presenta al benceno como ramificación, iii) *alquil-arilo*, la cadena de carbono se interrumpe por algún anillo aromático, y iv) *olefina*, la cadena de carbonos presenta insaturaciones, generalmente en la posición α a la cabeza de grupo (Clint, 1992).

La combinación de los grupos genera una gran variedad de estructuras de tensoactivo y esa estructura determina ciertas propiedades y/o características tales como la actividad superficial, capacidad de solubilizar un tercer componente y la formación de micelas. Una de las propiedades de superficie más importantes es la tensión superficial, γ , la cual se entiende como la resistencia, que presenta un líquido, a ser penetrado.

1.2 Micelas

Las micelas son agregados de más de 100 moléculas de tensoactivo que se forman espontáneamente en disolución acuosa cuando las condiciones de concentración y temperatura son apropiadas. Estos agregados pueden tener forma esférica, elipsoidal o cilíndrica y su estructura consta de tres partes, el núcleo hidrocarbonado (grupos hidrofóbicos), la película superficial polar (grupos hidrofílicos) y la doble capa difusa (contraiones en los alrededores).

La concentración micelar crítica (CMC) es la concentración de un tensoactivo en disolución, arriba de la cual ocurre la formación de micelas. En la figura 3 se muestra lo que sucede con la tensión superficial. Conforme se adsorben las moléculas de tensoactivo en la superficie líquido - aire, va disminuyendo la tensión superficial hasta que llega a un punto en el que la superficie está totalmente saturada y es entonces cuando se comienzan a formar agregados de moléculas de tensoactivo (micelas). A partir de esta concentración (CMC) la tensión superficial se mantiene prácticamente constante.

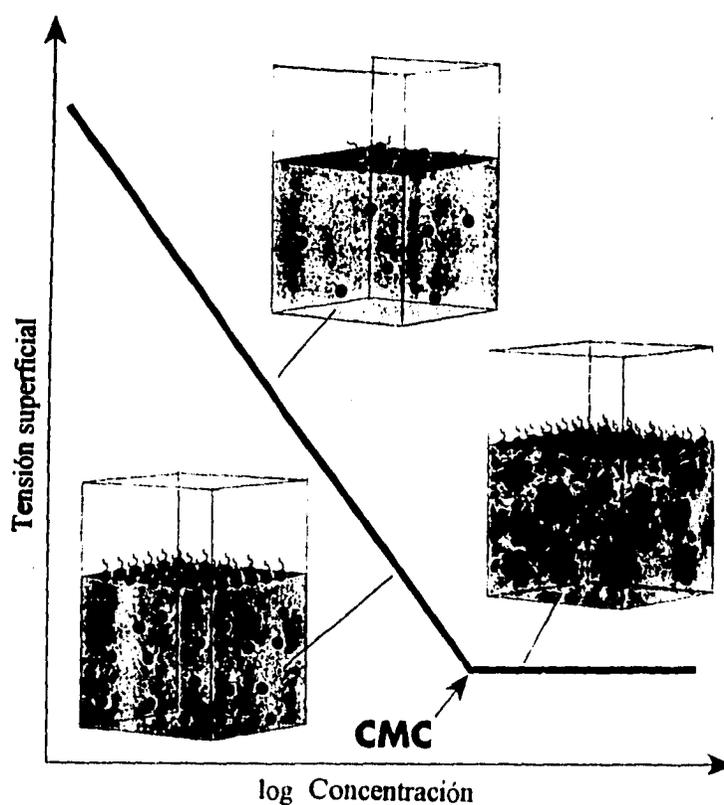


Figura 3. Determinación de la CMC de la gráfica tensión superficial vs logaritmo de la concentración, e ilustración de los agregados en bulto y superficie.

1.3 Espuma

Al burbujear un gas en una disolución acuosa de algún tensoactivo formamos una primer capa de burbujas estabilizadas por lamelas (figura 1) que es desplazada por nuevos conjuntos de burbujas, aumentando en forma dramática la interfase líquido - gas. Para estabilizar la nueva superficie formada se requiere que algunas micelas se desintegren, aportando moléculas de tensoactivo libres que se adsorben en la superficie permitiendo que se expanda. En cada lamela existe un equilibrio dinámico que controla el transporte de las moléculas de tensoactivo entre la interfase y la micela (figura 4).

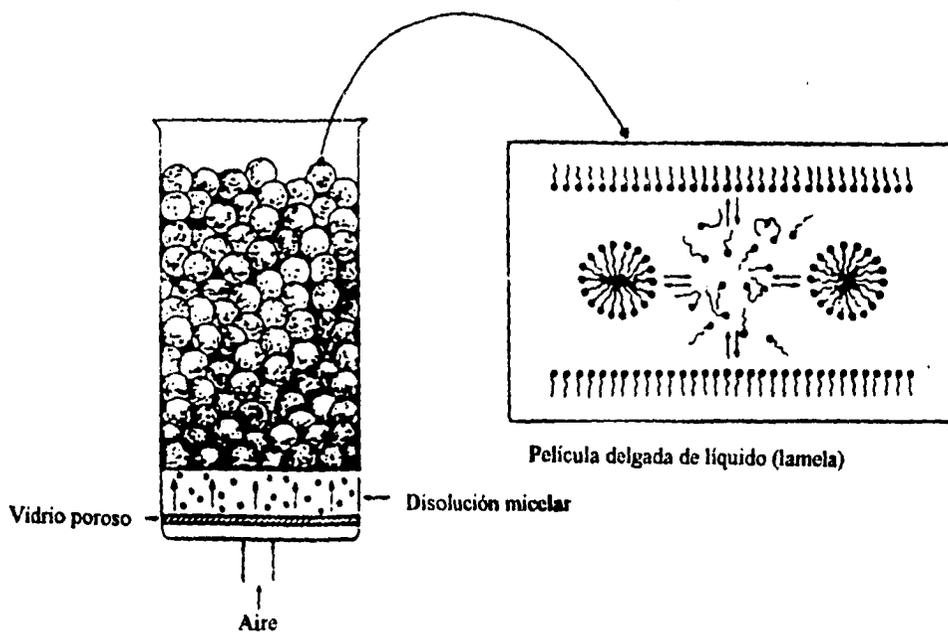


Figura 4. Esquema de la adsorción de moléculas de tensoactivo a la capa interfacial expandida, debido a la desintegración de micelas, durante la generación de espuma (Oh, 1991).

La estabilidad de una espuma (que no colapsen entre sí las burbujas) se debe principalmente a la estabilidad de las lamelas, explicada por dos fenómenos (figura 5)

1.3.1 Elasticidad de la película de Gibbs

En este caso, una extensión de la lamela resulta en una reducción de concentración superficial de equilibrio de moléculas de tensoactivo, lo que implica un incremento de la tensión superficial que actúa como una fuerza restauradora. Gibbs definió el coeficiente de elasticidad superficial (E) como el incremento de la tensión superficial (γ) dividido por el aumento relativo del área superficial (A):

$$E = 2A \frac{d\gamma}{dA}$$

Esta ecuación representa la energía aplicada a una película o lamela para incrementar su área provocando un engrosamiento. De manera que un incremento en E implica mayor estabilidad en las espumas.

1.3.2 Efecto Marangoni

Es el resultado de la disminución de la fuerza restauradora. Está determinado por la difusión de las moléculas de soluto en el seno del líquido hacia la superficie, de tal manera que la estabilidad de la película se compensa con este efecto produciendo espumas más estables.

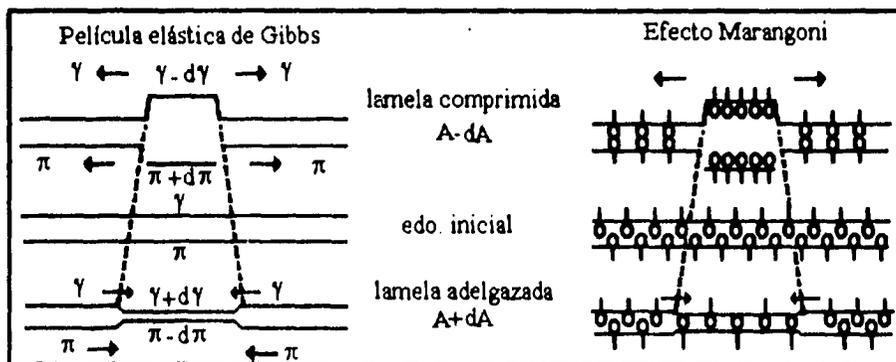


Figura 5. Representación esquemática del efecto de elasticidad de Gibbs y del efecto Marangoni

1.3.3 Tipos de espumas

Con base en el grado de estabilidad (tiempo de vida de la espuma) que alcanza la interfase entre las burbujas (lamela) se puede establecer una clasificación sencilla (Kitchener, 1961).

Espumas persistentes

Son aquellas que pueden durar por largos periodos, pero no indefinidamente. Una vez que se corta el suministro del gas permanece su volumen. Son termodinámicamente metaestables y dentro de éstas se encuentran la mayoría de espumas generadas por soluciones acuosas de tensoactivos.

Espumas transitorias

Este tipo de espumas se forman a partir de disoluciones espumantes en donde la lamela es también transitoria, es decir, una lamela que se adelgazará y romperá debido a factores dinámicos. Este tipo de espumas colapsan al suspender el factor que las favorece, por ejemplo al cortar el flujo de aire.

La espuma posee una estructura determinada también por el grado de humedad del sistema, de tal forma que con base en su estructura puede ser:

Espuma húmeda

Se forma a partir de burbujas esféricas, las cuales se aproximan unas a otras lo más posible sin que pierdan su forma esférica.

Espuma seca

A diferencia de las anteriores, esta se forma por burbujas poliédricas debido a que posee muy poco líquido.

Dentro de una misma columna de espuma se pueden encontrar ambos tipos de estructura, por gravedad el líquido tiende a descender provocando que las burbujas superiores se sequen y formen estructuras poliédricas; por el contrario, las burbujas inferiores tienden a ser esféricas como se ve en la figura 6.

1.3.3 Tipos de espumas

Con base en el grado de estabilidad (tiempo de vida de la espuma) que alcanza la interfase entre las burbujas (lamela) se puede establecer una clasificación sencilla (Kitchener, 1961).

Espumas persistentes

Son aquellas que pueden durar por largos periodos, pero no indefinidamente. Una vez que se corta el suministro del gas permanece su volumen. Son termodinámicamente metaestables y dentro de éstas se encuentran la mayoría de espumas generadas por soluciones acuosas de tensoactivos.

Espumas transitorias

Este tipo de espumas se forman a partir de disoluciones espumantes en donde la lamela es también transitoria, es decir, una lamela que se adelgazará y romperá debido a factores dinámicos. Este tipo de espumas colapsan al suspender el factor que las favorece, por ejemplo al cortar el flujo de aire.

La espuma posee una estructura determinada también por el grado de humedad del sistema, de tal forma que con base en su estructura puede ser:

Espuma húmeda

Se forma a partir de burbujas esféricas, las cuales se aproximan unas a otras lo más posible sin que pierdan su forma esférica.

Espuma seca

A diferencia de las anteriores, esta se forma por burbujas poliédricas debido a que posee muy poco líquido.

Dentro de una misma columna de espuma se pueden encontrar ambos tipos de estructura, por gravedad el líquido tiende a descender provocando que las burbujas superiores se sequen y formen estructuras poliédricas; por el contrario, las burbujas inferiores tienden a ser esféricas como se ve en la figura 6.

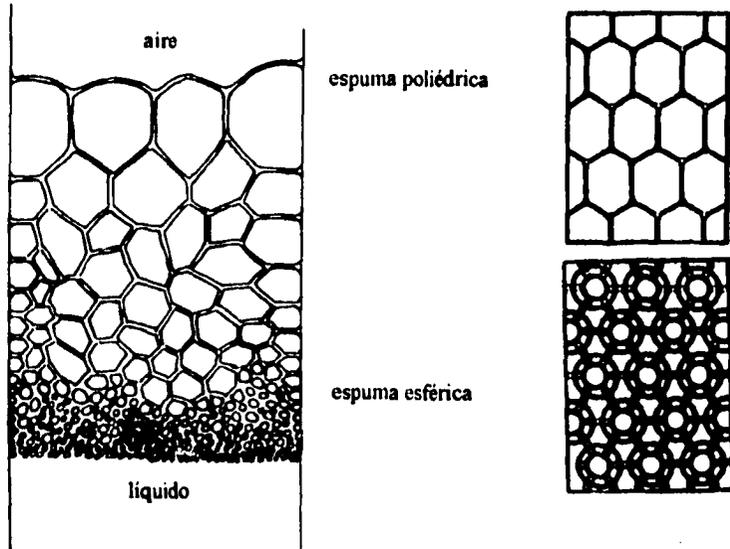


Figura 6. Tipos de espuma según su estructura (Garret, 1993 & Höfer, 1988).

1.3.4 Caracterización de una espuma

Las espumas se pueden caracterizar de diferentes formas, pero las principales características de estudio son dos: la habilidad y la estabilidad. Ambas dependen principalmente de la composición química y de las propiedades de las moléculas de tensoactivo adsorbido, además de numerosos factores como son la velocidad de adsorción, la reología de la lamela, las propiedades dinámicas de las micelas, la difusión por fuera de las burbujas, la distribución del tamaño de burbujas, la tensión superficial del líquido, la temperatura, la presión, etc. (Bikerman, 1973).

Habilidad

La habilidad de espumar se refiere a la facilidad que posee una disolución para formar espuma y su medida es el volumen máximo de espuma producido cuando se aplica una cantidad de trabajo sobre la disolución (Bikerman, 1973).

Estabilidad

La estabilidad de una espuma está relacionada con el tiempo de vida de la espuma, y su medida absoluta es el tiempo requerido para que la espuma colapse totalmente después de que la fuente productora de espuma se ha retirado (Bikerman, 1973).

Existen diferentes métodos para caracterizar una espuma, a continuación se mencionan los principales (Bikerman, 1973) :

Métodos neumáticos

Consisten básicamente en la inyección de un gas en un líquido a través de capilares o vidrio poroso para formar la espuma y medir la altura. Son ampliamente usados para determinar habilidad. Generalmente son equipos como el que se muestra en la figura 7 que constan de vidrio poroso, manómetros ubicados antes y después de la columna de vidrio y un sistema de inyección de algún gas.

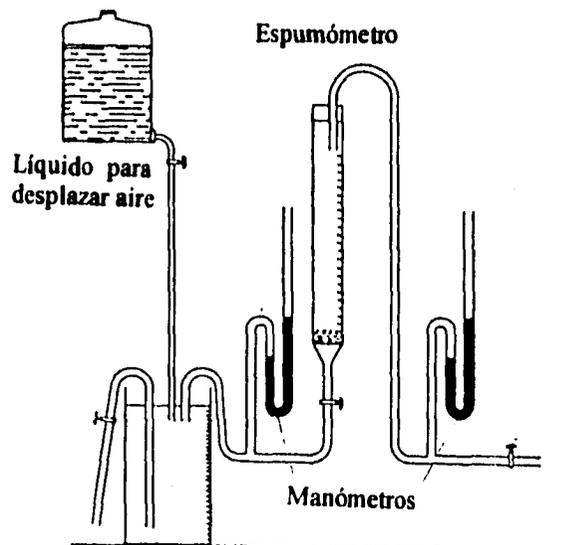


Figura 7. Método neumático para determinar la habilidad de espumar, donde el gas se desplaza por un líquido y se inyecta por el fondo de la columna de vidrio (Bikerman, 1973)

Prueba de vertido

Esta prueba consiste en verter una cantidad de disolución en otro recipiente y medir la altura de la espuma. Ross y Miles la propusieron y ha sido adoptada como un método estándar (Norma ASTM D 1173-53). La figura 8 presenta el equipo que se utiliza.

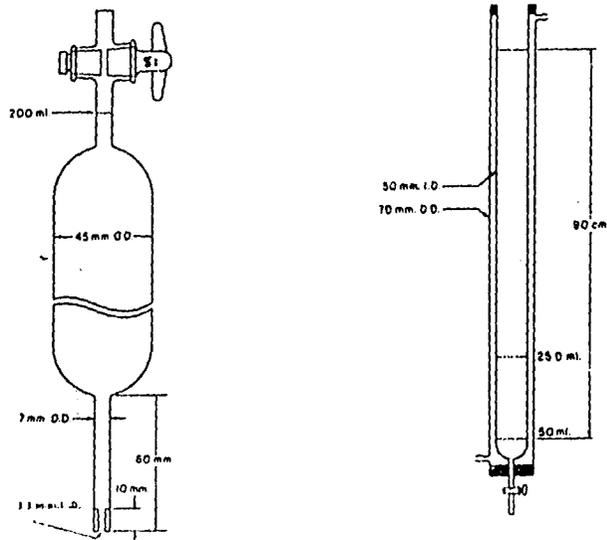


Figura 8. Equipo para determinar la habilidad de espumar según la prueba Ross-Miles (Norma ASTM D 1173-53).

Colapso de espuma

Es una prueba característica para determinar la estabilidad de espuma, se mide el tiempo que tarda en colapsar una columna de espuma previamente formada. El tiempo de vida media es un parámetro que también se emplea para medir estabilidad cuando las espumas formadas tienen tiempos de vida largos.

La habilidad de espuma es una característica que depende del método empleado para medirla, mientras que la estabilidad depende de la forma en que se generó la espuma, de tal forma que la elección de los métodos resulta determinante.

Prueba de vertido

Esta prueba consiste en verter una cantidad de disolución en otro recipiente y medir la altura de la espuma. Ross y Miles la propusieron y ha sido adoptada como un método estándar (Norma ASTM D 1173-53). La figura 8 presenta el equipo que se utiliza.

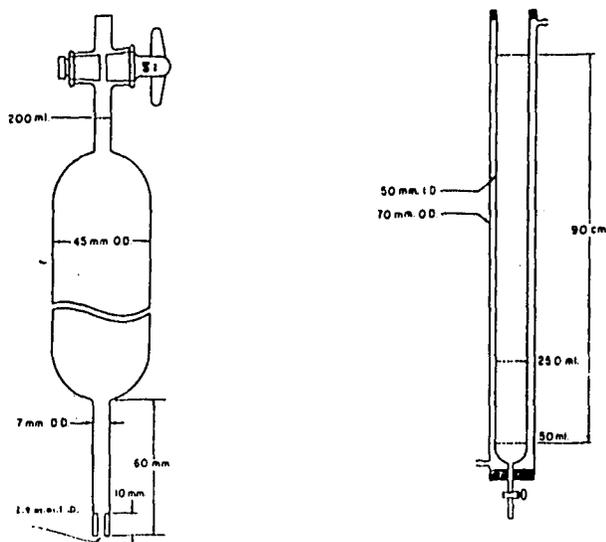


Figura 8. Equipo para determinar la habilidad de espumar según la prueba Ross-Miles (Norma ASTM D 1173-53).

Colapso de espuma

Es una prueba característica para determinar la estabilidad de espuma, se mide el tiempo que tarda en colapsar una columna de espuma previamente formada. El tiempo de vida media es un parámetro que también se emplea para medir estabilidad cuando las espumas formadas tienen tiempos de vida largos.

La habilidad de espuma es una característica que depende del método empleado para medirla, mientras que la estabilidad depende de la forma en que se generó la espuma, de tal forma que la elección de los métodos resulta determinante.

1.4 Sistema dodecil sulfato de sodio (DSS) en agua

El sistema dodecil sulfato de sodio en agua es uno de los más estudiados y aplicados en la zona de bajas concentraciones. Su diagrama de fases se presenta en la figura 9. En la región diluida de este diagrama se muestran las curvas de solubilidad y de la CMC (0.2 % a 25 °C), intersectando en la temperatura Krafft ($T_k = 9\text{ °C}$). Debajo de esta no pueden existir micelas y sólo se presentan cristales hidratados en equilibrio con monómeros. En la región de alta concentración se presentan cristales hidratados a bajas temperaturas y fases de cristales líquidos liotrópicos (hexagonales, H_a , y lamelares, L_a) a mayores temperaturas (Kékicheff, 1989; Clint, 1992 & Shah, 1993).

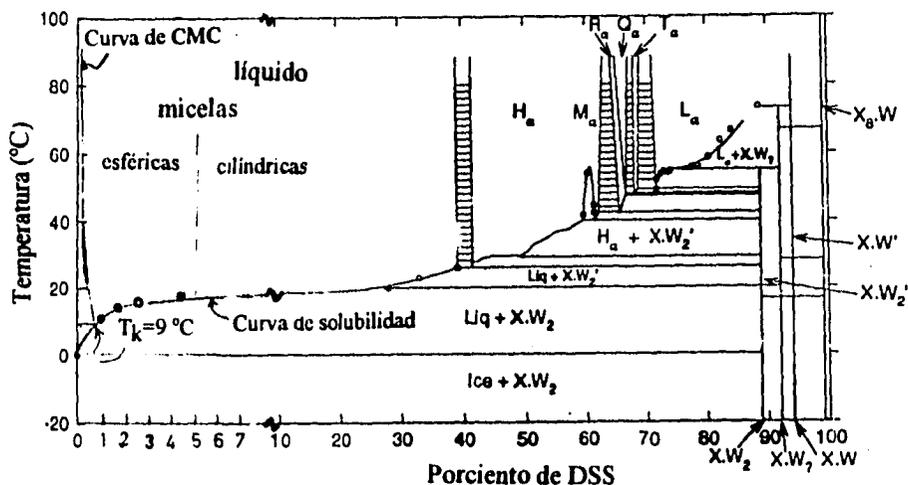


Figura 9. Diagrama de fases del DSS + agua (Kékicheff, 1989).

Desde finales de los años 40's se han realizado estudios muy completos del sistema DSS en agua alrededor de la CMC (Preston, 1948, Williams, 1955, Elworthy, 1966, etc.) La figura 10 reporta la región (alrededor de la CMC = 8 mM) en donde se aprecian cambios de varias propiedades de bullo y superficie asociados a la aparición de micelas.

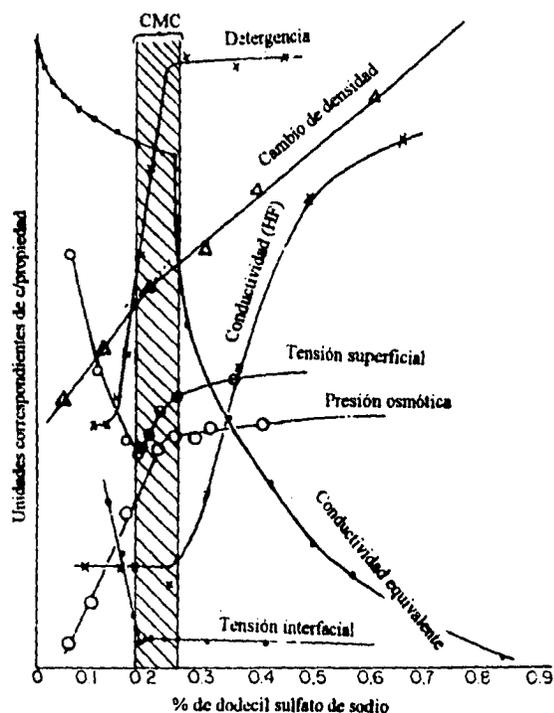


Figura 10. Gráfica de propiedades versus concentración, de dodecil sulfato de sodio en los alrededores de la primera concentración micelar crítica, en un intervalo de temperatura de 25 a 38°C (Preston, 1948).

A 25 °C las micelas del DSS modifican su estructura (fenómeno ilustrado en la figura 11 para el octanoato de sodio cuyo comportamiento es semejante al DSS) al aumentar la composición: las primeras micelas, que están empacadas pobremente, van incorporando más monómeros hasta que se agrupan al máximo alrededor de la segunda concentración micelar crítica (50 mM para el DSS) Después de esta concentración se produce un cambio estructural y se forman micelas cilíndricas. A este punto se le designa como la tercera concentración micelar crítica (200 mM para el DSS) (Shah, 1993).

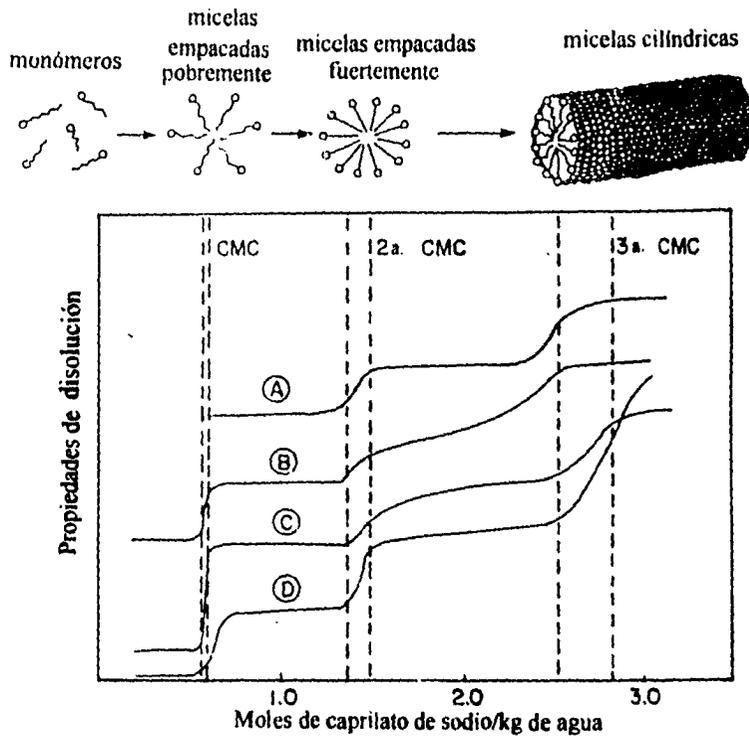


Figura 11. Estructura de micelas y cambio en A) el porcentaje de contracciones por micela, B) la viscosidad, C) volumen parcial específico del soluto, y D) solubilización de xileno del caprilato de sodio en agua a 20°C

(Ekwall, 1967)

La espuma de DSS en agua se ha estudiado mucho pero de manera aislada. Hasta la década de los 60 los trabajos desarrollados abarcaban solo algún aspecto de estudio y se enfocaban principalmente hacia la habilidad de espumar. Se reporta para el DSS una concentración mínima de 4 mM para poder aplicar un método neumático en la formación de espuma. Por ello, y para poder trabajar a concentraciones bajas, la prueba de vertido fué el principal método de estudio así como la agitación (Bikerman, 1973).

La prueba de agitación reporta un breve estudio hecho sobre la habilidad de espumar para sulfatos de alquilo. Se reportan los volúmenes máximos de espuma como función del número de carbonos y de la temperatura. El DSS presenta una disminución del volumen máximo de espuma conforme aumenta la temperatura. Estudios posteriores con la prueba de vertido reportan que para el DSS el volumen de espuma formada se incrementa conforme se incrementa la concentración hasta llegar a la vecindad de la CMC y entonces se alcanza un valor constante. El incremento de altura ocurre entre 7 y 8.3 mM, la altura máxima alcanzada es de 205 mm y la concentración con la que se obtiene la altura máxima es 5 mM a 46 °C. El intervalo que se reporta constante abarca de 8.7 a 14 mM. Un método neumático empleado para disoluciones diluidas en las que se alcanza una altura máxima (h) sin retirar el suministro de aire con una velocidad fija (u), indica una relación h/u como medida de la habilidad de espumar. Para DSS se reporta un incremento de h/u de 120 segundos en una solución 1 mM hasta 1800 segundos en una solución 7 mM. En la mayor parte de estos experimentos se utilizaron muestras comerciales sin purificar, la principal impureza que se reporta es dodecanol debido a que el DSS se hidroliza fácilmente. Estas impurezas modifican la estabilidad de las lamelas de la espuma y por ende la habilidad y estabilidad de la espuma (Bikerman, 1973).

Uno de primeros estudios más completos sobre la estabilidad de espuma del dodecil sulfato de sodio a 20°C y su comparación con otros tensoactivos se presenta en la figura 12. Se obtuvo que el tiempo de vida promedio de una burbuja de DSS alcanza un máximo a una concentración de 100 mM. Este tiempo de vida refleja la estabilidad y persistencia de las burbujas en la espuma. Sin embargo, la espuma del DSS es inestable con relación a la del laurato de sodio y otros estearatos. También se obtiene que, al añadir sales como NaCl a la disolución, se alcanza una mayor estabilidad a la burbuja, i. e. su tiempo de vida media promedio aumenta sensiblemente. En este trabajo se enfatiza la importancia de la y dinámica en la estabilidad de las espumas (Burcik, 1950).

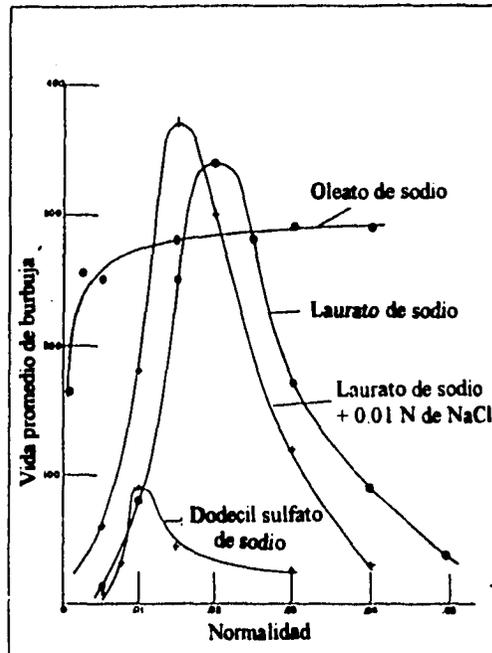


Figura 12. Gráfica de estabilidad de una burbuja a 20°C comparando DSS con algunos estearatos (Burcik, 1950).

Trabajos más recientes han relacionado la habilidad de espumar (volumen y/o altura de espuma obtenidos) de disoluciones de DSS con la dinámica de la lamela y las micelas. Las micelas son especies que se encuentran en un equilibrio dinámico: sus monómeros se unen y se separan de ella por un mecanismo de dos pasos (figura 13), conocidos como tiempo de relajación micelar rápido (τ_1) y tiempo de relajación micelar lento (τ_2). El primero se asocia con un intercambio rápido de monómeros entre las micelas y la solución (i. e., se relaciona con el tiempo de residencia de los monómeros en la micela), mientras que el segundo se asocia con la reacción de ruptura - formación de micelas (i. e., se relaciona con el tiempo de vida micelar y con el tiempo de vida micelar promedio) (Shah, 1993)

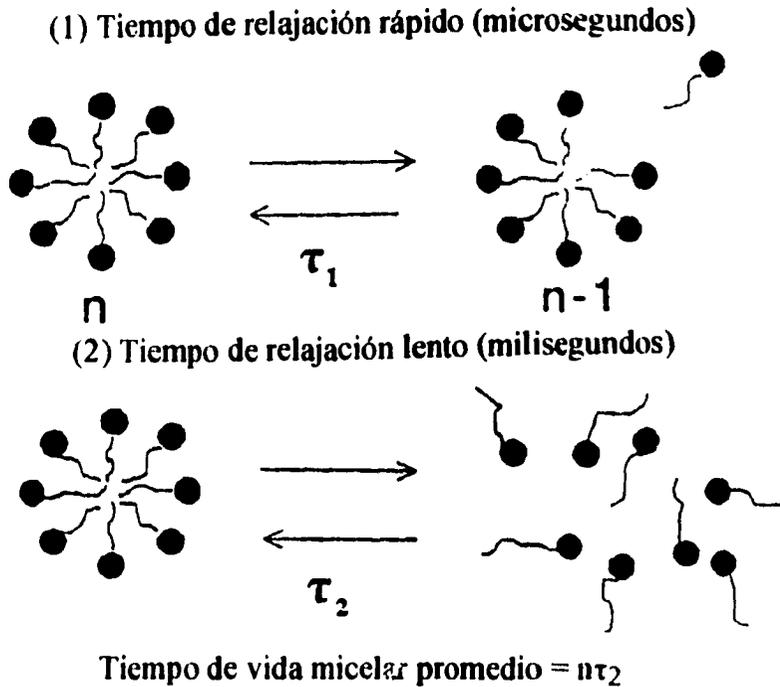


Figura 13. Representación esquemática del mecanismo de los dos tiempos de relajación micelar en disoluciones de tensoactivos (Shah, 1993).

El efecto del tiempo de vida micelar en disoluciones de dodecil sulfato de sodio es determinante en diferentes propiedades como la habilidad de espumar, la velocidad de solubilización, la detergencia y las propiedades dinámicas de la burbuja en disolución (Oh, 1992 & 1993). En particular, para el caso de las espumas, se ha encontrado que el tiempo de vida promedio de las micelas alcanza un valor máximo en 200 mM, mientras que la habilidad encuentra un mínimo a la misma concentración (fig. 14). Esto se debe a que a 200 mM las micelas de DSS adquieren un forma cilíndrica más estable, que evita la salida de los monómeros de la micela para estabilizar la lamela de la espuma (Oh, 1991).

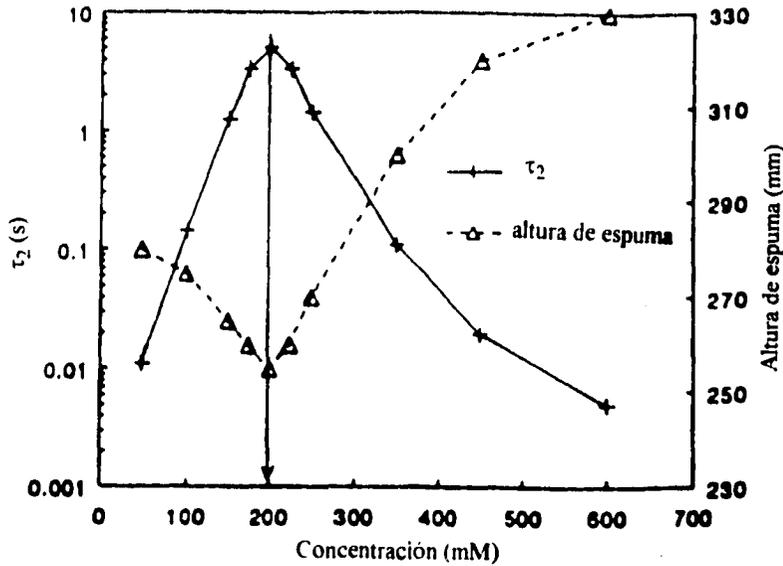


Figura 14. Efecto de la concentración de dodecil sulfato de sodio sobre el tiempo de relajación micelar (representa el tiempo de vida de las micelas) y la habilidad de espumar (Oh, 1991).

La propiedad dinámica más afectada por el tiempo de vida micelar es la difusión. En un trabajo previo se determinó el tamaño de burbuja a partir de la frecuencia de formación de las mismas (Oh, 1992) como función de la concentración (figura 15A). Se encuentra que a concentraciones de DSS por abajo de la 1a. CMC el tamaño de burbuja es más grande y conforme se aproxima a 8 mM el tamaño disminuye hasta llegar a 50 mM donde alcanza un mínimo, entonces el tamaño se incrementa nuevamente hasta llegar a 200 mM y disminuye subsecuentemente. El tamaño de burbuja a bajas concentraciones se debe principalmente a la elevada tensión superficial, i. e. hay muy pocas moléculas de tensoactivo en la superficie de la burbuja. La disminución drástica del tamaño en el intervalo de 8 a 50 mM se explica con la ruptura espontánea de micelas que actúan como una fuente adicional de monómeros para la estabilización de la superficie de la burbuja.

En este intervalo la variación de τ_2 es mínima. Para el intervalo de 50 a 200 mM, el tiempo de relajación micelar aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo, en ese intervalo el tamaño de burbuja también aumenta y alcanza un máximo relativo a 200 mM. Esto se debe a que las micelas en este intervalo son más estables y ello impide la transferencia por difusión de moléculas de tensoactivo a la superficie de la burbuja. Finalmente sucede una disminución de tamaño, posterior a 200 mM debido a que, a partir de esta concentración, existen en el bulbo micelas cilíndricas muy estables en equilibrio con micelas esféricas pobremente empaçadas, similares a las que se encuentran antes de 50 mM. Estas micelas esféricas producen un decaimiento en el tiempo de relajación micelar (figura 15).

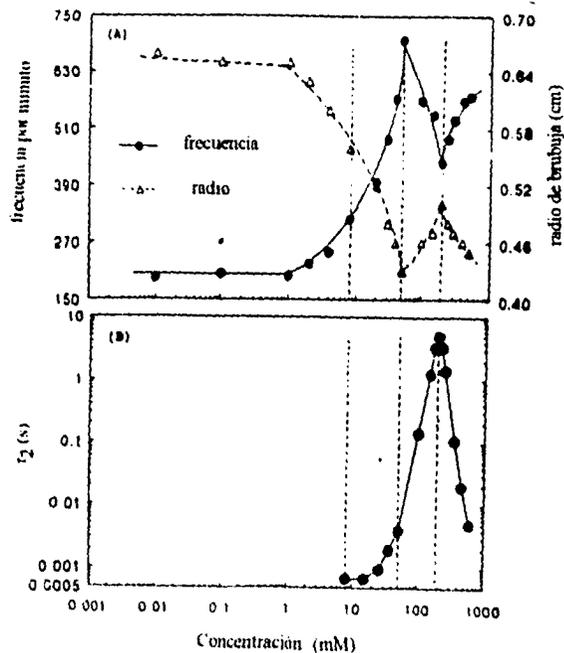


Figura 15. Efecto del tiempo de relajación micelar sobre la frecuencia de formación y tamaño de burbujas en disoluciones de dodecil sulfato de sodio.

Alrededor de la primera CMC se han determinado las propiedades viscoelásticas de superficie para soluciones acuosas de DSS, que son de gran importancia en el estudio de espumas. Los valores de elasticidad y viscosidad en función de la concentración se presentan en la figura 16 (Djabbarah, 1981). Se encuentra que la elasticidad superficial se incrementa hasta alcanzar un valor máximo antes de la concentración micelar crítica y disminuye un poco a concentraciones superiores (figura 16a) en forma similar a como lo hace la viscosidad superficial (figura 16b).

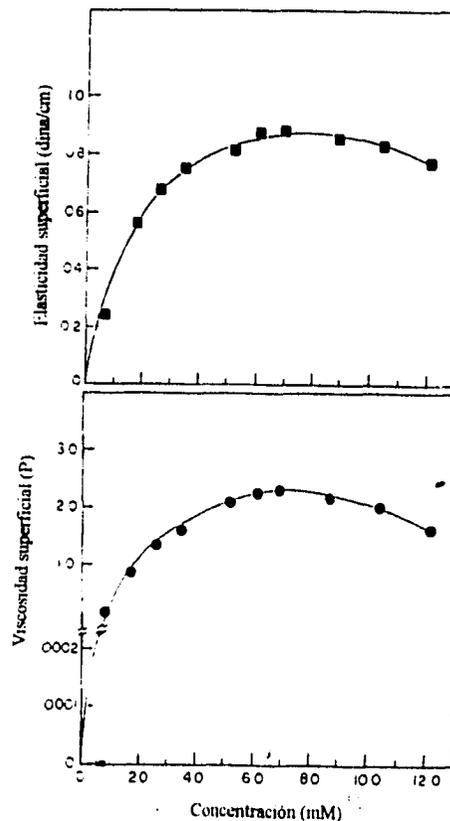


Figura 16. Propiedades viscoelásticas para soluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio alrededor de la primera CMC. a) Elasticidad superficial. b) Viscosidad superficial (Djabbarah, 1981).

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Planteamiento del problema.

Se prepararon disoluciones de concentraciones alrededor de 8, 50 y 200 mM, que representan la 1a., 2a. y 3a. concentraciones micelares críticas, respectivamente. En estas concentraciones se han encontrado cambios importantes en el comportamiento de propiedades y características. Con el fin de determinar la variación de las características a estudiar en función de la concentración, las disoluciones preparadas abarcaron el intervalo de 2 a 300 mM.

El método seleccionado para determinar habilidad de espumar fué un método neumático semejante al reportado por Oh (Oh, 1991). Para determinar estabilidad se midió el tiempo de vida media considerando que el tiempo que tarda en colapsar totalmente es de horas. Para determinar el tamaño de burbuja se seleccionó una técnica similar a la empleada por Oh (Oh, 1992), en donde se determina el tamaño de burbuja en disolución indirectamente a través de la frecuencia de formación de burbujas con la ayuda de un estroboscopio. Se midió tensión superficial estática y dinámica, para la primera se hizo con el método del anillo, y la segunda con el método de presión máxima de burbuja.

2.2 Substancias

Se utilizó DSS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, marca Aldrich y Merck, con una pureza reportada de 98% y 99% respectivamente, peso molecular de 288.38 g/mol y punto de fusión 204-207°C. Se usó agua destilada y luego desionizada en un sistema NANOpure (M.R.) de Barnsted (Dubuque, IA, USA) con una resistividad específica de 18 MΩ. Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas "bag in a bottle" de Berghof (Concord, CA, U.S.A.) para mantener su calidad. Se empleó como disolvente para la preparación de todas las disoluciones acuosas.

2.3 Preparación de las disoluciones.

Las disoluciones se prepararon en matraces aforados de 50 mL previamente lavados con agua destilada y acetona. El soluto se pesó en una balanza analítica METTLER AT250 con una precisión de ± 0.1 mg, se agregó hasta obtener la cantidad requerida para cada solución. Se agregó el agua hasta el aforo y después se introdujo una barra magnética para agitar durante diez minutos y asegurar la solubilidad total. Las concentraciones presentan una incertidumbre de ± 0.01 mM.

2.4 Procedimiento.

Cada solución se dividió en dos partes, una para el experimento de habilidad y estabilidad, y la otra para el tamaño de burbuja.

2.4.1 Determinación de la tensión superficial estática.

En la determinación de tensión superficial se utilizó una celda de vidrio de 7 cm de diámetro con chaqueta para el control de temperatura, en la cual se colocaron diez mL de muestra, se agitó hasta alcanzar el equilibrio. La tensión superficial se midió con un tensiómetro Cenco, modelo DuNoüy 70535, y un anillo de platino con $R/r = 54.5$ (figura 17). La temperatura se estabilizó con un control de temperatura digital Haake GH.

El procedimiento para obtener los valores de tensión superficial fué el siguiente: primero se ajustó a 0.0 dina/cm, a continuación se introdujo el anillo hasta cubrirlo totalmente, después se giró el alambre de torsión hasta que el anillo se separa de la superficie de la disolución. Finalmente se registra la lectura de tensión superficial y se hace la corrección de la tensión superficial medida, con un factor de corrección (F) reportado en la literatura (Harkins, 1930). El factor para la corrección se obtiene como función de R/r y R^3/V , donde V es la relación de la máxima cantidad de masa que se puede adherir al anillo (m) entre la densidad de la muestra (ρ). El valor corregido se obtiene al multiplicar F por la tensión superficial medida. El tensiómetro se encontraba calibrado desde el inicio.

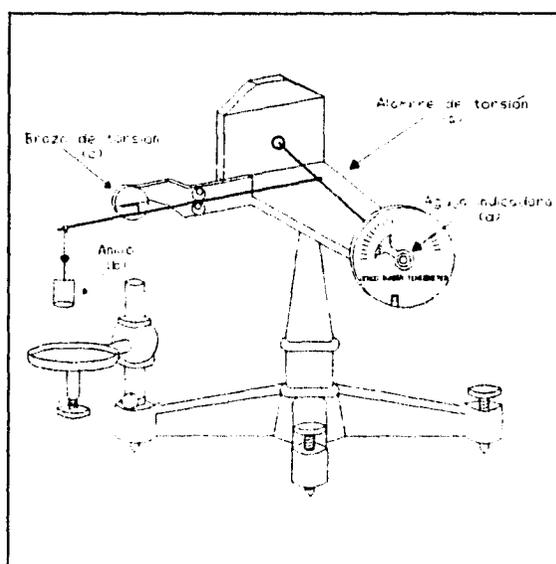


Figura 17. Tensiómetro du Nuóy

2.4.2 Determinación de habilidad

En la determinación de habilidad se utilizó un método neumático semejante al reportado por Oh (Oh, 1991). El método consiste en medir el volumen de espuma generado en un tiempo fijo y para un flujo de aire constante. Se hicieron mediciones de volumen de espuma para todo el intervalo de concentraciones a dos flujos diferentes, a 90 y a 200 mL/min. Para cada concentración se obtuvo un volumen, que indica directamente la habilidad de espumar. El volumen se reporta con una precisión de ± 0.005 L.

Se utilizó un espumaómetro (figura 18), consistente en un tubo cilíndrico de vidrio, de cinco cm de diámetro interno, de 1000 mL de capacidad y con graduaciones cada cinco mililitros, con una chaqueta para control de temperatura y con un vidrio poroso del No.1 (valor nominal del diámetro de poro de 100 hasta 160 μm). La temperatura se mantuvo en $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ con un control de temperatura recirculador Colora y se

registró con un termopar y un termómetro digital Cole Parmer modelo 8112-20. El flujo de aire se generó con una bomba de aire Aquarium 3000 cc. y se controló con un válvula de precisión y con un rotámetro calibrado tamaño No. 11 (con escala de 1 a 280 mL/min), ambos marca Gilmont.

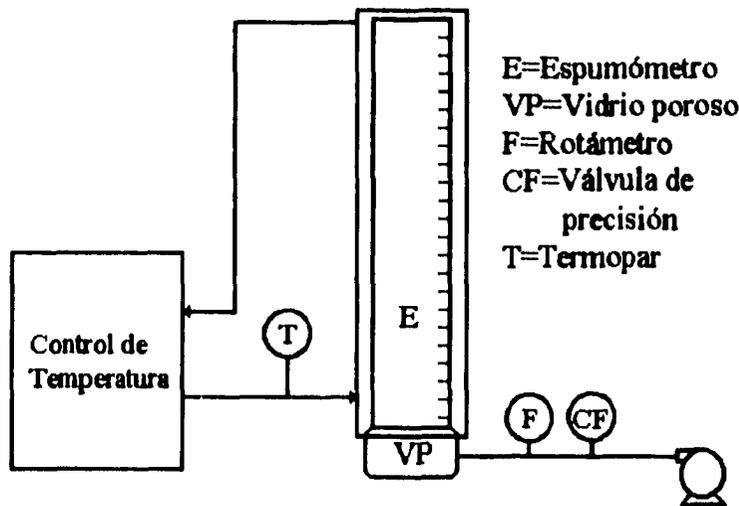


Figura 18. Equipo empleado para determinar habilidad y estabilidad de espuma.

En cada experimento se humectó previamente la pared interna del espumómetro con la disolución a trabajar y a continuación se agregaron 20 mL de la misma disolución. Después se burbujeó aire a través del vidrio poroso manteniendo un flujo de 90 mL/min durante 10 minutos al cabo de los cuales se cortó el flujo de aire. Se tomaron lecturas del volumen de espuma generado cada dos minutos hasta completar 10 minutos. El tiempo se estableció con base en el volumen de espuma generado en pruebas preliminares. Este procedimiento se repitió con un flujo 200 mL/min. En este caso se disminuyó el tiempo que se mantuvo el flujo a sólo 4 minutos y las lecturas se hicieron cada 0.5 minutos.

2.4.3 Determinación de estabilidad (tiempo de vida media).

Para la determinación de estabilidad se midió el tiempo de vida media de la espuma formada en el experimento de habilidad. El tiempo que se registró, es el tiempo que tarda la columna de espuma formada en colapsar hasta la mitad de su volumen, tomando como tiempo cero el momento en que se cortó el suministro de aire.

2.4.4 Determinación de tamaño de burbuja en disolución

Para determinar el tamaño de burbuja se empleó un método semejante al reportado por Oh (Oh, 1992) en el que se mide la frecuencia de formación de burbujas.

Se utilizó una celda de vidrio con un diámetro interno de 4 cm con chaqueta para el control de temperatura. El control de temperatura utilizado fue marca Cole Palmer tipo recirculador modelo 1268-14. El flujo de aire se generó con una bomba de aire Aquarium 3000 cc. y se controló con un válvula de precisión y con un rotámetro tamaño No. 10 con escala de 0.2 a 90 mL/min, ambos marca Gilmont, y se burbujeó a través de un capilar de acero de 0.1 cm de diámetro.

Se utilizaron 20 mL de disolución y se registraron frecuencias a cinco flujos diferentes, 50, 60, 70, 80 y 90 mL/min, para cada concentración. Para medir la frecuencia de formación de burbujas se utilizó un estroboscopio SITE 11, conectado a un tensiómetro de gota rotatoria SITE 04, ambos marca Krüss (figura 19).

2.4.5 Determinación de la la tensión superficial dinámica.

También se determinó la tensión superficial dinámica de las burbujas dentro de la disolución con el método de presión máxima de burbuja, reportado en la literatura (Garrett, 1989), esto se hizo a cinco flujos diferentes, 50, 60, 70, 80 y 90 mL/min.

Se utilizó una celda de vidrio con un diámetro interno de 4 cm con chaqueta para el control de temperatura. El control de temperatura utilizado fue marca Cole Palmer tipo recirculador modelo 1268-14. El flujo de aire se generó con una bomba de aire Aquarium 3000 cc. y se controló con un válvula de precisión y con un rotámetro tamaño No. 10 con

escala de 0.2 a 90 mL/min, ambos marca Gilmont, y se burbujeó a través de un capilar de acero de 0.1 cm de diámetro. Para cada solución se midió la presión y la altura de líquido sobre el capilar. Para medir la altura de líquido se usó un catetómetro vertical hecho por PTI Liss Hampshire England modelo 2205, con una precisión de ± 0.005 cm. La presión se midió con un manómetro de columna de agua. El esquema del equipo utilizado se muestra en la figura 19 y es el mismo que se empleó para determinar el tamaño de burbuja. El experimento para determinar el tamaño de burbuja se desarrolló en paralelo con el experimento para medir la tensión superficial dinámica.

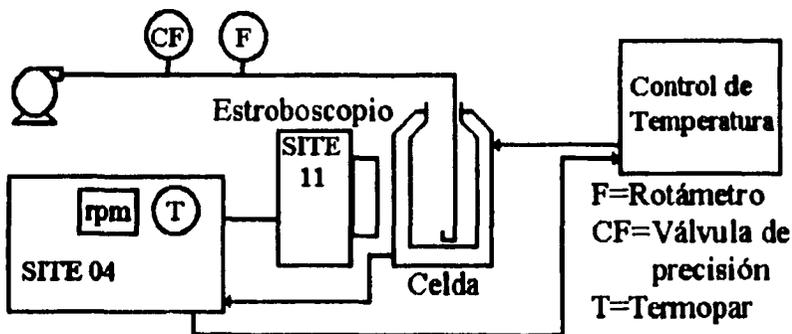


Figura 19. Esquema del equipo empleado para determinar tamaño de burbuja

Capítulo 3 Resultados y análisis

3.1 Tensión superficial estática.

La tensión superficial estática se midió en un amplio intervalo de concentraciones para conocer la actividad superficial de las disoluciones con que se trabajó. En la figura 20 se presentan los resultados alrededor de la 1a. CMC para las disoluciones del DSS utilizado en este trabajo (pureza de 98%), los de una muestra de DSS al 99% (Merck) y datos reportados en la literatura (Djabbarah, 1985). Se observa que las muestras impuras disminuyen más la γ a una menor concentración y presentan un mínimo alrededor de 6 mM, lo que indica la presencia de impurezas. Para los tres sistemas la tensión superficial presenta valores similares por arriba de 8 mM.

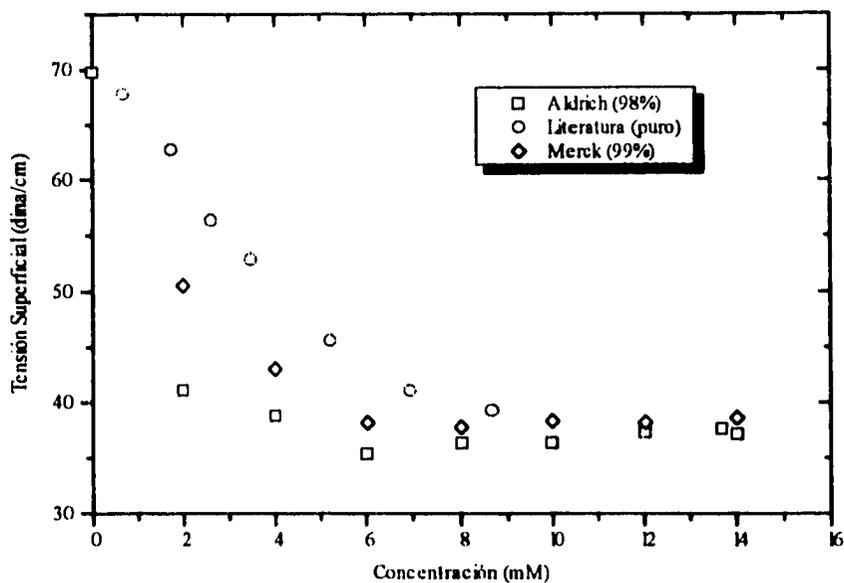


Figura 20. Tensión superficial vs. concentración de soluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio al 98 y 99% (resultados de esta tesis) y de alta pureza (Djabbarah, 1985).

Estos resultados son similares a los obtenidos con muestras comerciales (Djabbarah, 1982). Al purificar las muestras el mínimo desaparece. Al contaminar poco a poco éstas con dodecanol, aparece un mínimo que se desplaza a una menor composición (figura 21). Al comparar las figuras 20 y 21 se identifica que el DSS utilizado se comporta como la muestra de $K = 250$ ($K = \text{moles de DSS por mol de dodecanol}$).

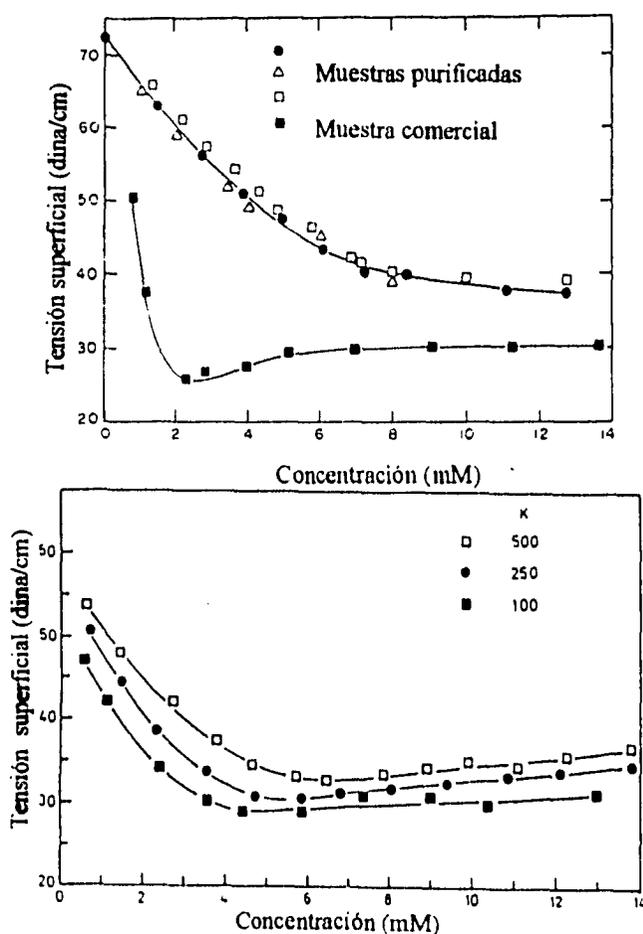


Figura 21. Tensión superficial vs. concentración de DSS comercial, puro y contaminado (Djabbarah, 1982).

En resumen, el DSS utilizado (Aldrich, 98 %) es superficialmente más activo que un DSS purificado; es decir, presenta valores menores de tensión superficial a una misma composición y su disminución en el intervalo inicial de concentración es mayor. Para evaluar su CMC se hizo la gráfica de la tensión superficial vs. el logaritmo de la concentración en todo el intervalo estudiado (figura 22). Se trazaron dos rectas que unieron grupos de puntos experimentales. La primera recta, en la región diluida, posee una pendiente elevada, mientras que la segunda recta, ubicada en la región más concentrada, posee una pendiente pequeña pero diferente de cero, en contraste con la conducta asociada a los tensoactivos en agua y en concordancia con estudios más precisos de la tensión superficial de disoluciones acuosas de tensoactivos (La Mesa, 1993). La intersección de ambas ocurrió alrededor de 3.8 mM, que se consideró la CMC' del tensoactivo utilizado, esta CMC' está influenciada por la impureza en la superficie.

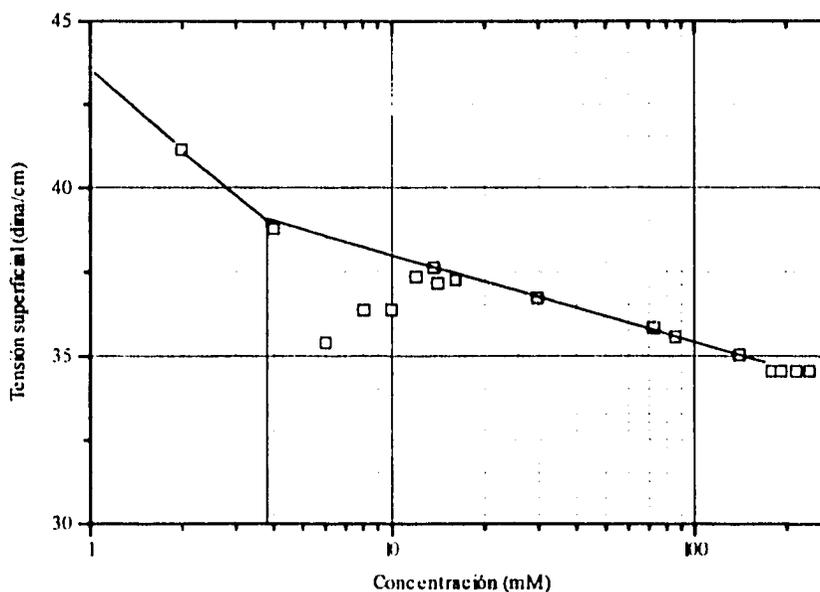


Figura 22. Tensión superficial vs. el logaritmo de la concentración en milimoles de disoluciones acuosas de DSS al 98 %, indicando la CMC (los puntos fuera de la recta representan la impureza y no se consideran).

3.2 Habilidad

La figura 23 muestra la habilidad de espumar de las disoluciones preparadas con DSS Aldrich (98%) y Merck (99%) en el intervalo de concentración de 2 a 14 mM y para un flujo de aire de 90 mL/minuto suministrado por 10 minutos. En ambos sistemas el volumen de espuma aumenta al inicio al aumentar la molaridad de la disolución. La muestra de DSS Merck presenta un ligero máximo en 6 mM (volumen máximo = 904 mL) y después se estabiliza. La habilidad de las soluciones preparadas con DSS Aldrich es más baja a concentraciones diluidas pero a partir de 4 mM los volúmenes de espuma formados se aproximan a la misma magnitud que los de la muestras con DSS Merck. Sin embargo, para las disoluciones con DSS Aldrich después de 8 mM se obtienen volúmenes más grandes. La diferencia del DSS Merck (99%) con el DSS Aldrich (98%) en estudios de habilidad de espumar justifica el uso del DSS Aldrich en este trabajo, pues posee una tendencia a aumentar la habilidad, lo que resulta más atractiva para un estudio.

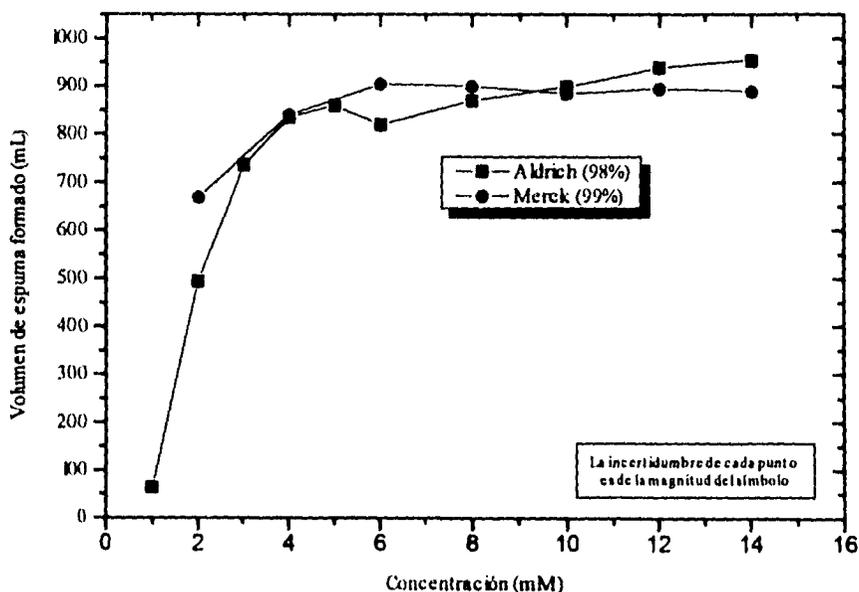


Figura 23. Habilidad de espumar alrededor de la primera CMC para DSS Merck (98%) y DSS Aldrich (99%).

La habilidad de espumar de disoluciones de dodecil sulfato de sodio se ha estudiado con anterioridad pero sólo a bajas concentraciones (abajo de 20 mM). El presente trabajo abarca un intervalo más amplio. A continuación se presenta una gráfica de habilidad de espumar (como volumen de espuma formado) como función de la composición para un intervalo de 2 a 300 mM. Se trabajó con un flujo de aire de 90 mL/min suministrado durante diez minutos y se registraron lecturas del volumen cada dos minutos (figura 24). Se observa que el volumen de espuma de todas las disoluciones aumenta con el tiempo y que los cambios más importantes se presentan a bajas concentraciones, alrededor de la primera CMC. En la literatura (Oh 1992), se reportó un mínimo de habilidad de espumar (como altura de espuma) en 200 mM (tercera CMC), que no se encontró en este estudio. De hecho, los volúmenes en el intervalo de 20 a 300 mM son prácticamente constantes y fluctúan alrededor de 900 mL.

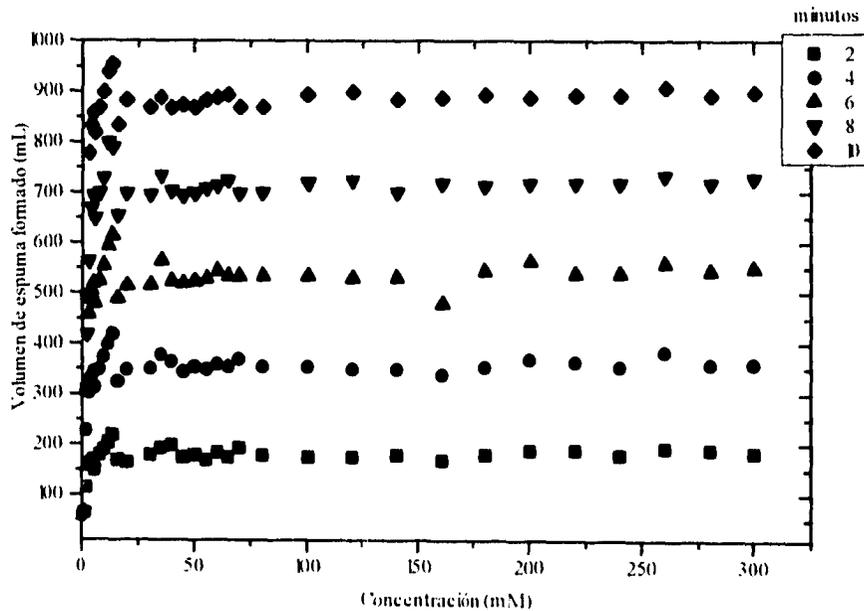


Figura 24. Habilidad de espumar de disoluciones acuosas del DSS en todo el intervalo de composición para un flujo de 90 mL/min en función del tiempo (la incertidumbre de c/punto está dentro del tamaño del símbolo).

Una amplificación de la habilidad de espumar en la región alrededor de la primera CMC se presenta por separado (figura 25).

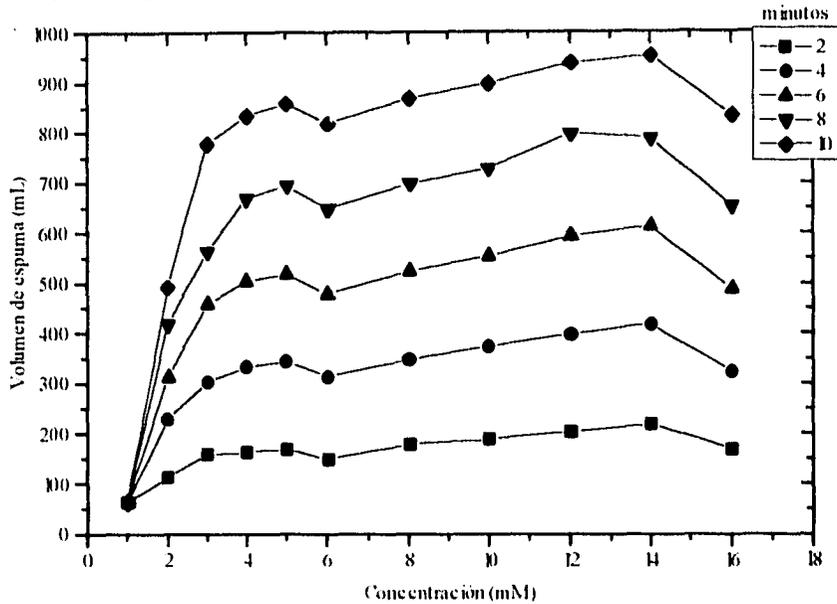


Figura 25. Habilidad de espumar de disoluciones acuosas del DSS alrededor de la primera CMC para un flujo de 90 mL/minuto en función del tiempo (la incertidumbre de \pm punto está dentro del tamaño del símbolo).

Se presentan tres características importantes: **i)** antes de 4 mM (CMC) los volúmenes de espuma alcanzan valores fijos antes de llegar al final del experimento. P. ej. en 2 mM se presenta un volumen de espuma casi constante después de 9 minutos de flujo de aire. Este volumen constante puede deberse a que se agota el tensoactivo presente en la disolución, las nuevas burbujas (sin tensoactivo en su superficie) ya no desplazan hacia arriba a las burbujas previas y colapsan. **ii)** el volumen de espuma crece de manera considerable a partir de 4 mM debido a que la lamela ya está saturada y permite la formación de espuma con mayor facilidad y porque los requerimientos energéticos son menores. Además, el volumen de espuma no es constante en el tiempo del experimento

porque la existencia de micelas permite contar con un depósito de monómeros para la saturación de todas las burbujas formadas. **iii)** se presenta un máximo en 14 mM que no se ha reportado antes y que carece de explicación hasta este punto.

En la determinación de habilidad de espumar para el flujo de 200 mL/min, los resultados obtenidos en todo el intervalo durante un tiempo de cuatro minutos (figura 26) son muy semejantes a los de habilidad con flujo de 90 mL/min a concentraciones elevadas. No ocurren cambios apreciables a bajas concentraciones, el volumen de espuma se mantiene prácticamente constante y sólo aumenta en forma lineal con el tiempo.

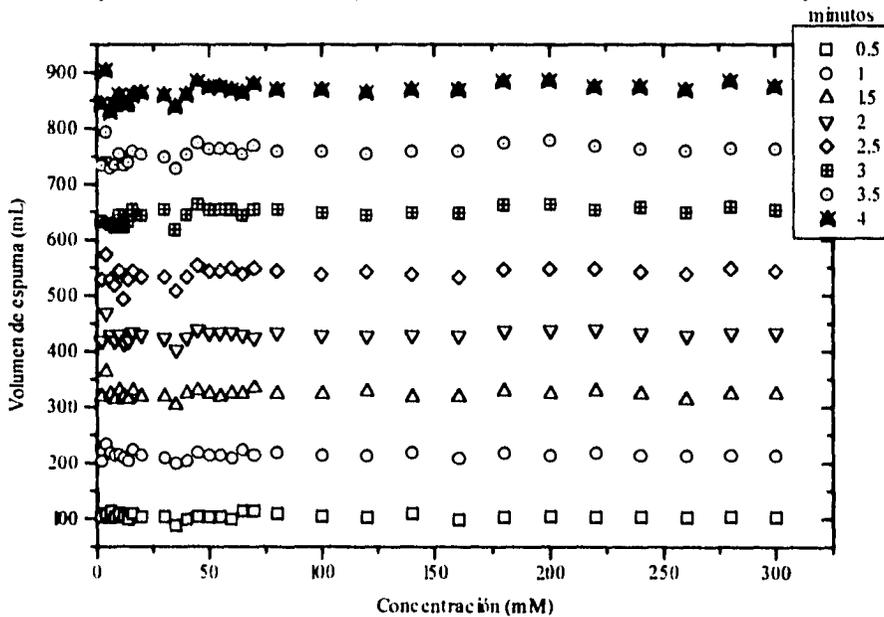


Figura 26. Habilidad de espumar de disoluciones acuosas del DSS en todo el intervalo de composición para un flujo de 200 mL/min en función del tiempo (la incertidumbre de ϵ /punto está dentro del tamaño del símbolo).

Una amplificación de la habilidad de espumar en la región alrededor de la primera CMC para un flujo de 200 mL/minuto se presenta por separado (figura 27). Para este flujo, sólo se presenta un máximo alrededor de 4 mM (CMC'), que se discutirá después. En general, todos los volúmenes de espuma alcanzan valores muy semejantes entre sí.

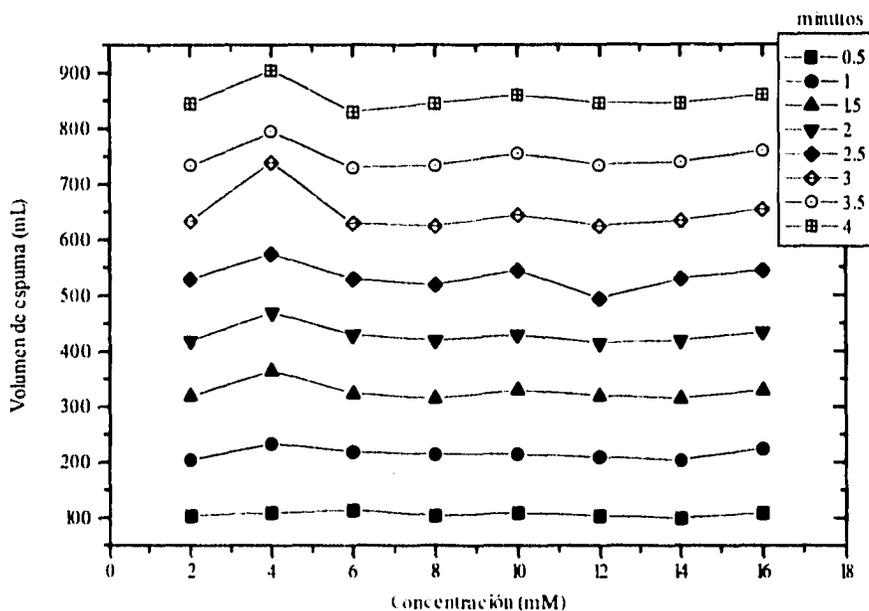


Figura 27. Habilidad de espumar de disoluciones acuosas del DSS alrededor de la primera CMC para un flujo de 200 ml/minuto en función del tiempo.

Al comparar los resultados de habilidad de espumar obtenidos para las disoluciones acuosas del dodecil sulfato de sodio a 25 °C al trabajar con flujos de 90 y 200 mL/min se observa que a mayor flujo aumenta el volumen de espuma formado para un tiempo dado y, por ésto, el tiempo de inyección de gas suministrado en el experimento con flujo de 200 mL/minuto fué menor (por la capacidad del espumómetro). Si se comparan los volúmenes de espuma formados a los dos y cuatro minutos para cada experimento se obtiene que los volúmenes de espuma generados a 200 mL/minuto son casi el triple de los volúmenes de espuma generados a 90 mL/minuto. En particular, resulta importante señalar los grandes volúmenes de espuma producidos en 2 mM a un flujo de 200 mL/minuto, debido a que esta espuma (en su condición de inestabilidad termodinámica) está más lejana de la condición de equilibrio.

3.3 Estabilidad

La figura 28 muestra el tiempo de vida media de la espuma preparada a partir de disoluciones acuosas de DSS Aldrich (98%) y Merck (99%) en el intervalo de concentración de 2 a 14 mM, habiendo formado la espuma con un flujo de aire de 90 mL/minuto suministrado por 10 minutos. En ambos sistemas el tiempo de vida media de la espuma se incrementa al aumentar la concentración de la disolución, presenta un máximo alrededor de 10 mM y luego disminuye. Sin embargo, el tiempo de vida media de la espuma obtenida con la muestra de DSS Aldrich (98%) presenta después un nuevo crecimiento.

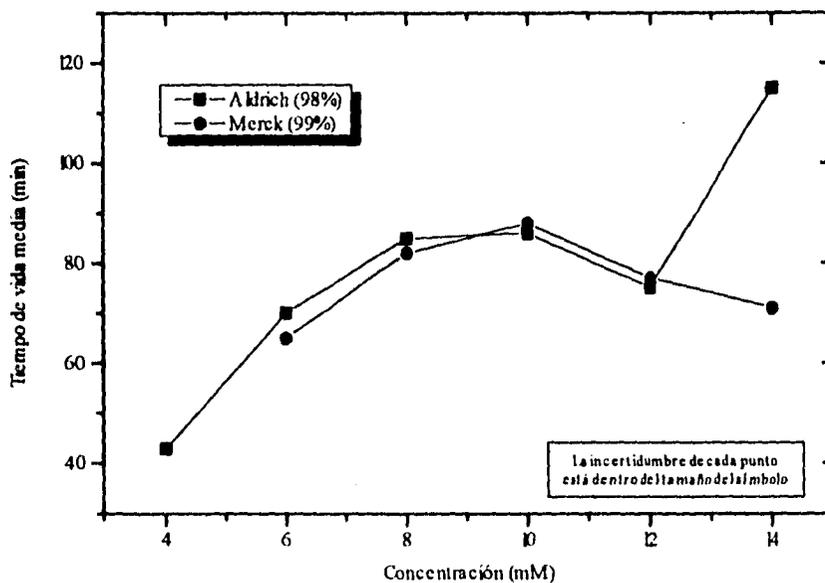


Figura 28. Estabilidad de espuma alrededor de la primera CMC para DSS Merck (98%) y DSS Aldrich (99%).

Después de analizar los resultados de habilidad, se puede pensar no tiene caso realizar un estudio en un intervalo tan grande como el que se estudió, pero al ver los resultados de la estabilidad de espuma se entiende y justifica el objeto de este estudio.

El tiempo de vida media es una forma de medir la estabilidad. La gráfica de estabilidad (figura 29) muestra el comportamiento del tiempo de vida media de la espuma formada a dos flujos diferentes, 90 y 200 mL/min, suministrando aire por diez y cuatro minutos, respectivamente, en el intervalo de 4 a 300 mM. En estas condiciones, se hará la comparación de la estabilidad de volúmenes de espuma formados de dos formas diferentes.

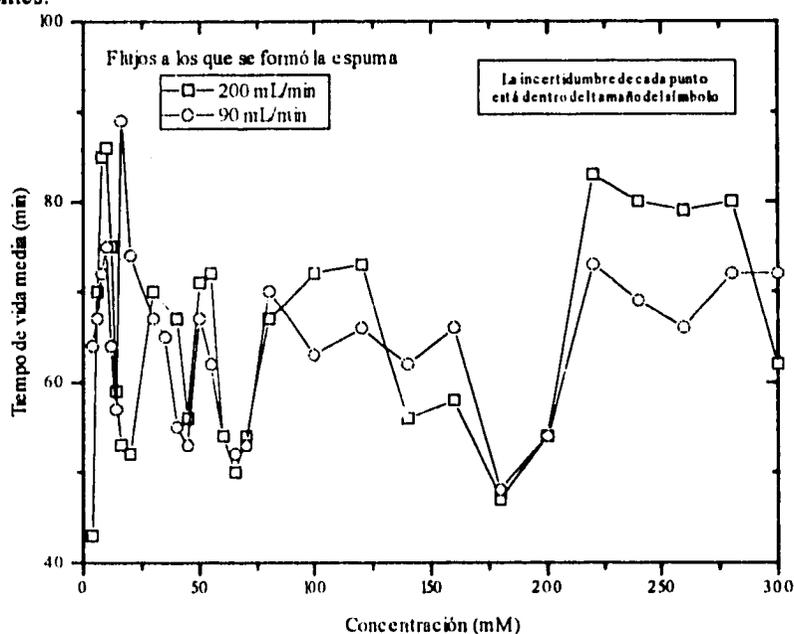


Figura 29. Estabilidad de la espuma de disoluciones acuosas de DSS en el intervalo de 4 a 300 mM.

Al observar la gráfica, se nota que la espuma formada a mayor flujo es más estable, ligeramente, que la que se formó a menor flujo en todo el intervalo trabajado. El comportamiento de ambos tipos de espuma es semejante aunque individualmente parece que se comportan al azar. Se notan varios cambios y en todo el intervalo, no sólo alrededor de la primera CMC como sucede con la habilidad. Además, como ocurrió con la habilidad, los cambios más notorios ocurren entre la primera y la segunda CMC.

Alrededor de la primera CMC (figura 30) se observa un incremento en el tiempo de vida media desde 4 mM hasta 10 mM tanto para la espuma formada a 90 mL/min como para la que se formó a 200 mL/min. En 10 mM alcanzan un máximo relativo y disminuyen para después incrementar el tiempo de vida media hasta alcanzar un máximo en 16 mM, para la espuma formada a 90 mL/min.

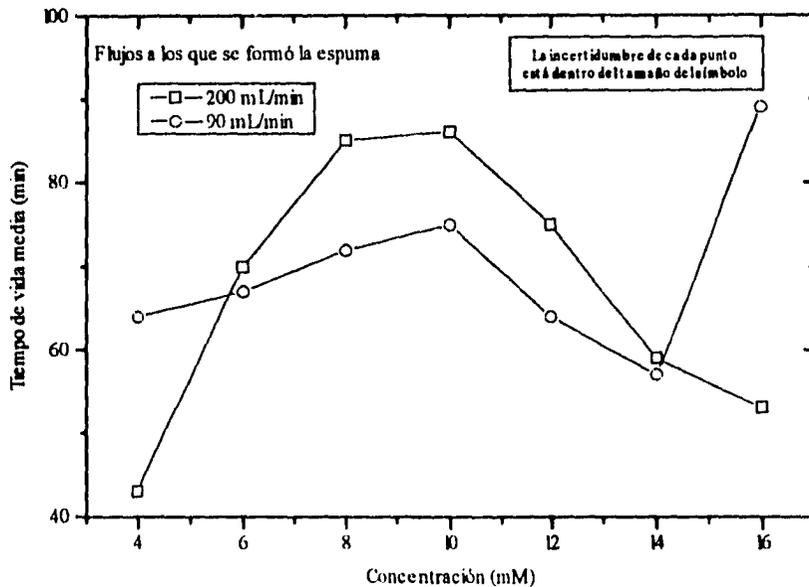


Figura 30. Estabilidad de la espuma de disoluciones acuosas de DSS alrededor de la primera CMC.

Es importante hacer notar que los máximos de la figura 30 ocurren alrededor de la primera CMC correspondiente a una muestra de DSS puro y obtenida por técnicas estáticas. En virtud de los largos tiempos de vida media obtenidos para este sistema y de la zona de ocurrencia del máximo, parece ser que la estabilidad de las espumas está gobernada por la conducta del dodecil sulfato de sodio y no por su impureza. Después del máximo existe una competencia entre las moléculas de tensoactivo que van hacia la superficie líquido - aire y las que van hacia las micelas, lo que explica la disminución posterior de la estabilidad.

El aumento en el tiempo de vida media para la espuma formada a 200 mL/min, que se inicia al final de la figura 30, alcanza un máximo en 30 mM. Después de este valor el tiempo de vida media de ambas espumas disminuye hasta antes de la segunda CMC (figura 31). El análisis del máximo en la estabilidad que ocurre entre la primera y la segunda CMC se deja para más adelante, cuando se cuente con datos de más propiedades.

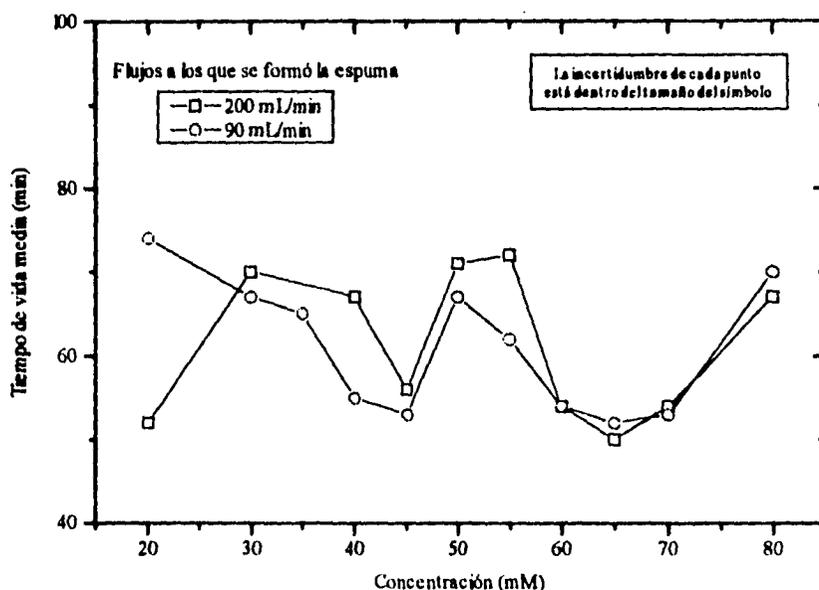


Figura 31. Estabilidad de la espuma de disoluciones acuosas de DSS alrededor de la segunda CMC.

En la segunda CMC, la estabilidad de la espuma formada a un flujo de 90 mL/minuto presenta un máximo relativo en 50 mM que después disminuye ligeramente para aumentar una vez más y alcanzar un valor constante (≈ 70 minutos). El máximo puede asociarse a que conforme aumenta la concentración, las micelas y las lamelas se encuentran mejor agrupadas y por ello son más estables. Respecto la estabilidad de la espuma formada con un flujo de 200, la tendencia es semejante a la de 90 mL/min hasta antes de la segunda CMC, sólo que el máximo se presenta en 55 mM (después de la 2a. CMC) y también llega a un mínimo en 65 mM.

Al principio de la zona de la tercera CMC y desde una concentración de 80 mM, el tiempo de vida media para ambas espumas es prácticamente constante hasta llegar a un mínimo alrededor de 180 mM. Después aumenta y adquiere una estabilidad semejante a la de 80 mM (figura 32).

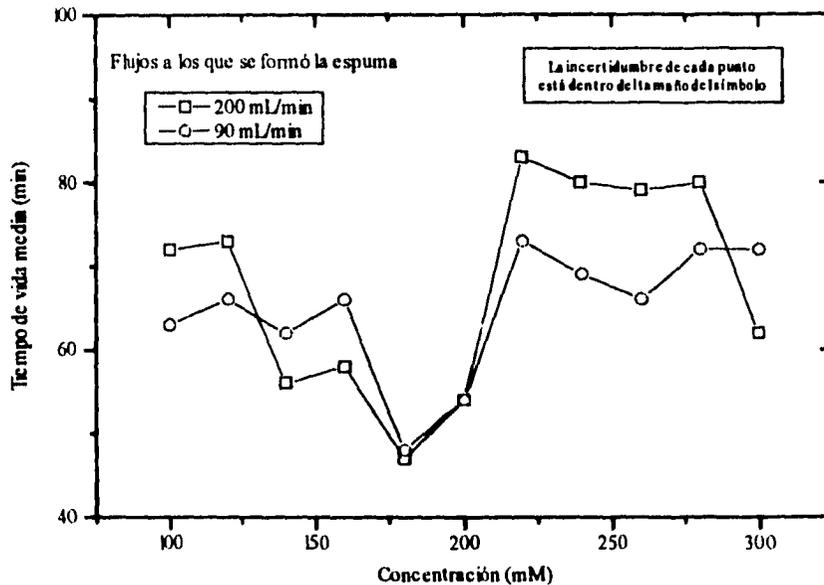


Figura 32. Estabilidad de la espuma de disoluciones acuosas de DSS alrededor de la tercera CMC.

Este mínimo se debe a un cambio de estructura micelar alrededor de 180 mM, donde las micelas esféricas se toman cilíndricas. Esta nueva estructura es muy estable y requiere más moléculas de tensoactivo que las micelas esféricas. Esta competencia por los monómeros de la disolución disminuye la estabilidad de la lamela que se forma alrededor de las burbujas. La recuperación del nivel previo al mínimo se debe a que la concentración es tan elevada que las micelas cilíndricas ya no necesitan de las moléculas de tensoactivo que se encuentran en la superficie, pues en la disolución ya hay suficientes. Estos resultados están en concordancia con resultados de estabilidad de burbujas del mismo sistema reportadas en la literatura (Oh, 1992).

La espuma al colapsar presenta un comportamiento característico: el volumen disminuye muy poco hasta llegar a una tercera parte del tiempo de vida media y después cae relativamente rápido. Al final vuelve a disminuir poco con el tiempo. La ilustración de este comportamiento se presenta en forma de gráficas. Antes de la primera CMC se notan caídas irregulares pero con la tendencia típica señalada (figura 33). Después de la formación de micelas (figura 34) el comportamiento del colapso de la espuma es más homogéneo para todas las disoluciones. Estas gráficas son de la espuma formada con un flujo de 90 mL/min y sólo son ilustrativas. Al principio de la caída las burbujas aún forman espuma húmeda, y las burbujas aún son estabilizadas por la lamela. Poco a poco la lamela se adelgaza y por diferencia de presiones las burbujas comienzan a colapsar más rápido. Las burbujas en la zona intermedia de la columna de espuma drenan líquido pero también reciben el líquido que drenan las burbujas de la parte superior con algunas moléculas de tensoactivo que las estabilizan. Al parecer, la disminución de la espuma se da en escalones, en unas ocasiones la espuma colapsa y en otras drena.

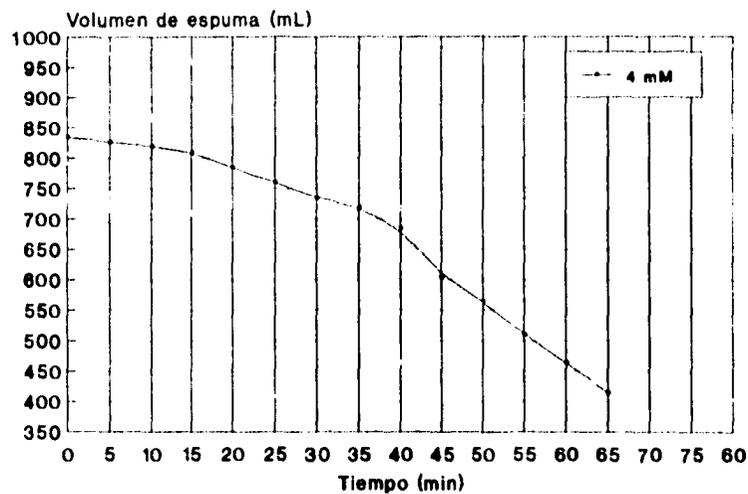


Figura 33. Caída de espuma antes de la formación de micelas a 4 mM.

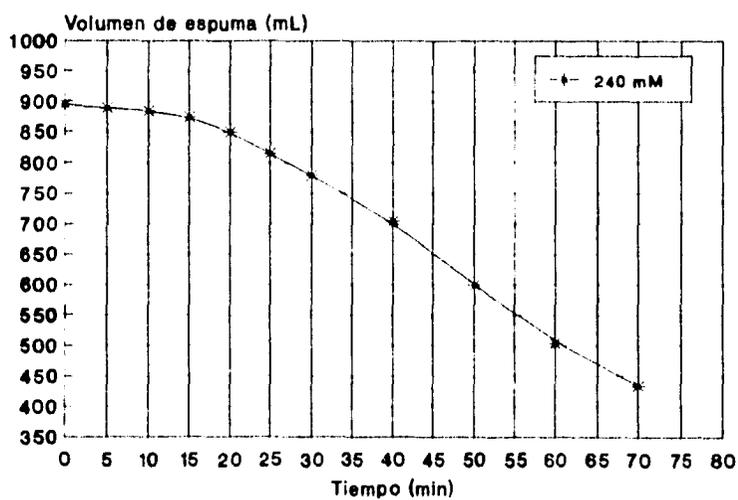
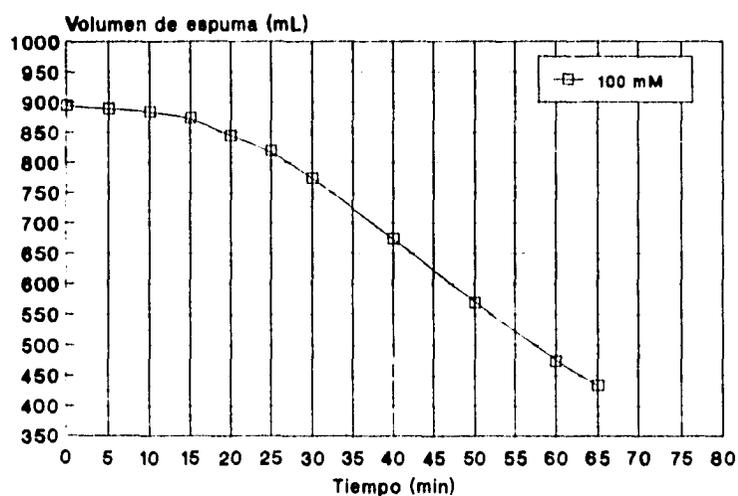


Figura 34. Caída de espuma después de la formación de micelas a 100 y 240 mM.

3.3 Tamaño de burbuja en disolución

La determinación del tamaño de burbuja formadas en el bulto de las disoluciones preparadas se hizo a partir de la determinación de la frecuencia de formación de burbujas. En la figura 35 se muestran los resultados de frecuencia de formación de burbujas en función de la concentración para el intervalo de 2 a 300 mM, a cinco flujos diferentes: 50, 60, 70, 80, y 90 mL/min.

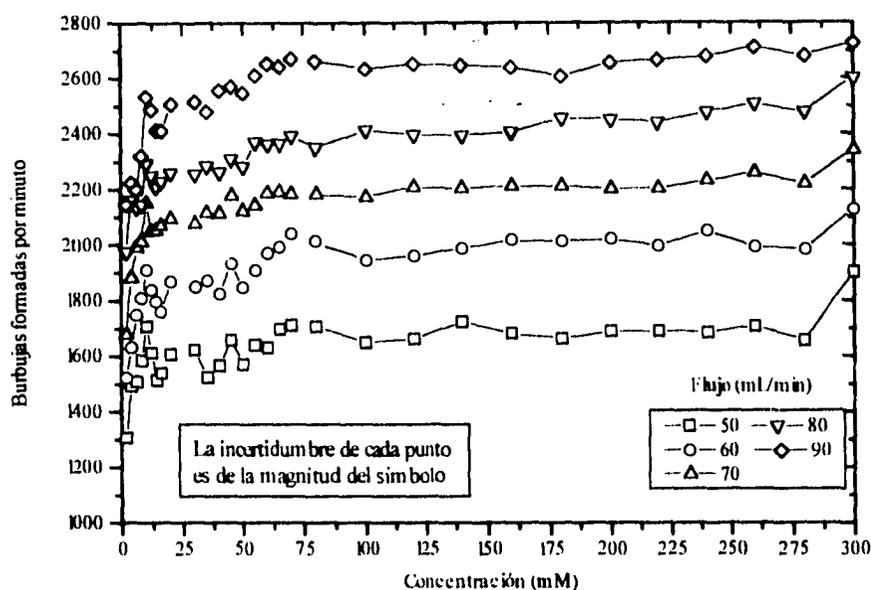


Figura 35. Frecuencia de formación de burbujas del sistema DSS en agua en el intervalo 2 a 300 mM.

Se nota como, al inicio, la frecuencia de formación de burbujas se incrementa poco a poco, con muchas fluctuaciones, hasta ser estable para cada flujo desde una concentración de 70 mM. A partir de entonces la frecuencia de formación de burbujas no cambia al aumentar la concentración, dentro de la incertidumbre experimental. Conforme aumenta el flujo aumenta la frecuencia de formación de burbujas en forma prácticamente lineal.

La importancia de esta gráfica radica en el incremento inicial de la frecuencia de formación de burbujas. Esta conducta dinámica refleja el abatimiento de la tensión superficial estática en las mismas composiciones (figura 22) y ambas propiedades pueden relacionarse si la frecuencia de formación de burbujas se obtiene al trabajar con flujos pequeños. De manera similar, la estabilización de la frecuencia de formación de burbujas a concentraciones mayores a 100 mM refleja que la tensión superficial cambia menos con la composición en esta zona.

El volumen promedio de las burbujas formadas en el interior de la disolución para cada frecuencia medida se obtiene del cociente entre el flujo en mL/minuto y la frecuencia de formación de burbujas por minuto. La figura 36. presenta los volúmenes promedio en función de la concentración para el intervalo de 2 a 300 mM, a cinco flujos diferentes: 50, 60, 70, 80, y 90 mL/min. Se observa que la conducta para cada flujo es la inversa de la frecuencia de formación de burbujas de la figura 35.

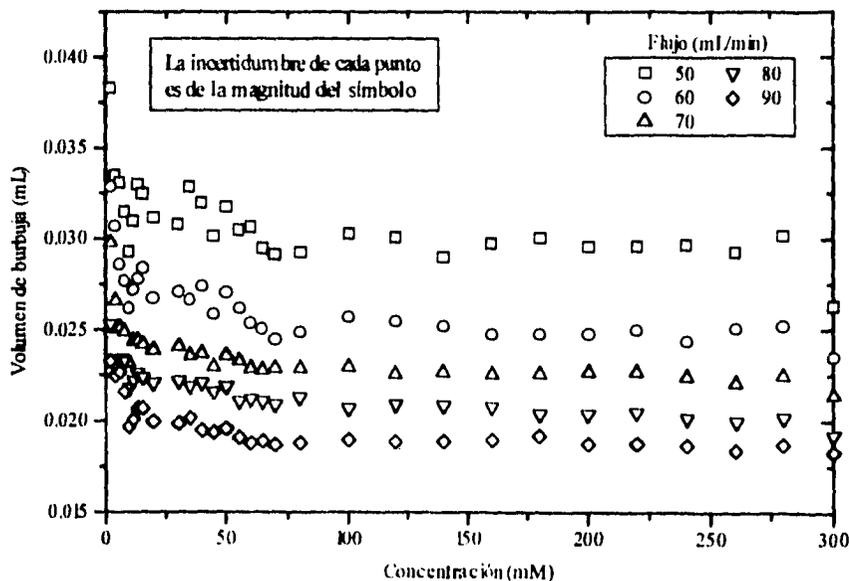


Figura 35. Tamaño de burbuja en disolución del sistema DSS en agua en el intervalo 2 a 300 mM.

Se nota como disminuye el volumen de burbuja hasta alcanzar un valor promedio de 0.03, 0.025, 0.0225, 0.02 y 0.0185 mL para los flujos de 50, 60, 70, 80 y 90 mL/min respectivamente. Esta variación de tamaño con respecto al flujo se explica con base en lo siguiente: primero, todas estas burbujas fueron expelidas de un capilar de acero inoxidable con diámetro de 0.1 cm. Si una burbuja fuese creada a un gran flujo tendría este diámetro y así un volumen de 0.01 mL. Al disminuir el flujo, disminuye la frecuencia de formación de burbujas, lo que implica un aumento en el tamaño promedio de las burbujas formadas.

3.4 Tensión superficial dinámica

La tensión superficial dinámica se midió con el método de presión máxima de burbuja y los resultados obtenidos se presentan en la figura 36 para todo el intervalo de estudio.

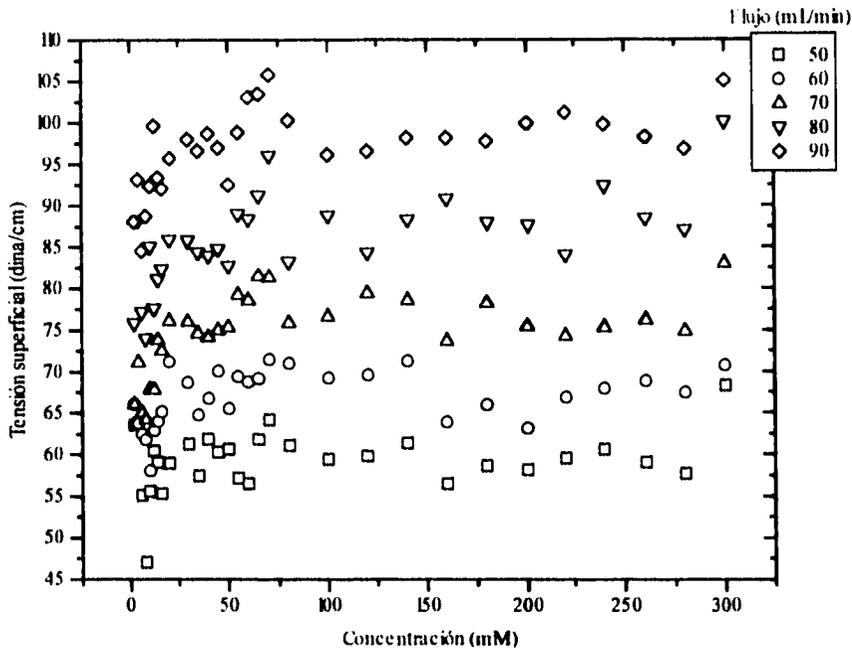


Figura 36. Tensión superficial dinámica del sistema DSS en agua en el intervalo de 2 a 300 mM.

Se observa una gran dispersión de los resultados para cada flujo. En general, la tensión superficial dinámica aumenta conforme lo hace el flujo, y al hacerlo así se aleja cada vez más del valor en equilibrio (tensión superficial estática).

En la figura 37 se presenta una ampliación de la zona de baja concentración para la tensión superficial dinámica. El comportamiento de esta tensión es semejante al de la tensión superficial estática, la diferencia radica en que las curvas de flujo van aumentando de nivel conforme se aumenta el flujo. Las curvas de flujo de 50, 60 y 70 mL/min están por debajo de la tensión superficial de equilibrio del agua pura ($\gamma = 69.8$ mN/m) mientras que las curvas de 80 y 90 mL/min sobrepasan este valor. Esto parecería incongruente pero se debe considerar que al inyectar un flujo de aire aumenta la presión, y en la ecuación de Young Laplace: ($\Delta P = 2 \gamma / r$) la presión es directamente proporcional a la tensión superficial e inversamente proporcional al radio de burbuja.

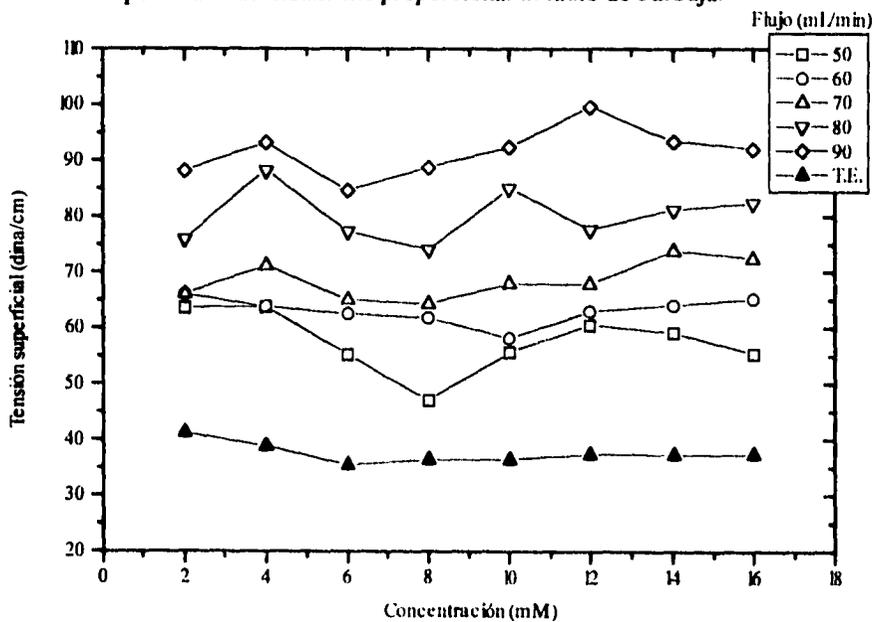


Figura 37. Tensión superficial dinámica alrededor de la primera CMC.

3.5 Discusión

El comportamiento de la tensión superficial en el sistema de dodecil sulfato de sodio se ha reportado en la literatura (Preston, 1948, Djabbarah, 1984) y los resultados obtenidos en el presente trabajo concuerdan con los que ya se han reportado de tal forma que el mínimo que se presenta antes de la CMC se debe a impurezas, siendo el alcohol dodecílico la principal impureza.

Los resultados de habilidad que se reportan en este trabajo concuerdan parcialmente con los que reporta la literatura. A bajas concentraciones, se ha reportado que existe un incremento en la habilidad de espumar hasta la vecindad de la primera CMC (Oh, 1991, Bikerman, 1973) para después estabilizarse. En esta zona los resultados obtenidos concuerdan con los de la literatura y la explicación se basa en que en esta región ocurre el mayor cambio en la tensión superficial estática y en las propiedades viscoelásticas de la lamela (Djabbarah, 1985).

Sin embargo, para concentraciones más elevadas se ha reportado un mínimo en la habilidad de espumar en la tercera CMC (Oh, 1991) que no se reproduce en el presente trabajo a pesar de trabajar a un flujo muy cercano (200 mL/minuto en este caso vs 230 mL/minuto de la literatura) y de utilizar una muestra de DSS sin purificar (Aldrich, 98 % en este caso vs Sigma, 99 % de la literatura). Debido tal vez a la diferencia de equipo.

Referente a la estabilidad, los resultados obtenidos son congruentes parcialmente con los reportes de la literatura. El incremento inicial que llega a un máximo alrededor de la primera CMC es semejante al reportado en la literatura (Burcik, 1950). Sin embargo, no existe reporte alguno de valores de la estabilidad arriba de la primera CMC y por esto no se pueden comparar los resultados obtenidos. Las variaciones obtenidas alrededor de la segunda (máximo) y tercera (mínimo) CMC se explican con los cambios de estructura a nivel micelar y superficial, i. e. la lamela es más estable en la segunda CMC y la aparición de micelas cilíndricas provoca que, momentáneamente, la lamela pierda estabilidad.

El tamaño de burbuja en disolución está relacionado con la estabilidad de la espuma porque las burbujas que se generan forman la primera capa de burbujas en la columna de espuma. Los resultados de tamaño de burbuja que se reportan en este trabajo concuerdan sólo en parte con los que reporta la literatura. En forma cualitativa, al inicio de estos resultados se presenta una disminución del tamaño de la burbuja en la zona de 2 a 50 mM, similar a la que se reporta en la literatura (Oh, 1992), pero los resultados de este trabajo son consistentemente de menor tamaño, lo que se verificó vía fotografías. Sin embargo, los resultados obtenidos a concentraciones elevadas no detectan la disminución de tamaño en la segunda CMC ni el siguiente aumento de tamaño en la tercera CMC, reportados en la literatura (Oh, 1992), a pesar de utilizar un capilar del mismo diámetro. Las diferencias entre su experimento y el realizado en este trabajo son: i) utilizar una muestra de DSS Aldrich, 98 % en este caso vs Sigma, 99 % de la literatura; ii) trabajar con un flujo muy alto por parte de la literatura (230 mL/minuto), y iii) el crear las burbujas contra una columna hidrostática muy alta (11.7 cm en la literatura vs 5.0 cm en este trabajo).

El tamaño de las burbujas se estabiliza a concentraciones elevadas a diferencia del mínimo en 50 mM y el máximo en 200 mM que reporta la literatura. En el estudio mencionado como tamaño de burbuja se reportan radios de burbuja (Oh, 1992). En el presente trabajo se presenta el tamaño de burbuja como volumen de burbuja debido a que las burbujas formadas no siempre eran esféricas, conforme aumentaba la concentración solo los flujos bajos (60 y 70 mL/min) mostraron burbujas esféricas. Además, con el flujo de 50 mL/min se presentó el problema de que era el flujo mínimo para trabajar y por ello los resultados presentan un mayor número de fluctuaciones.

Finalmente, los resultados de tensión dinámica presentan una gran incertidumbre pero generan valores del orden adecuado (Garret, 1989).

Capítulo 4

Conclusiones

4.1 Conclusiones

El DSS utilizado (Aldrich, 98 %) presenta una actividad superficial mayor que la del DSS puro. Su CMC' (influida por impurezas) se ubica alrededor de 4 mM y su conducta es semejante al reportado en la literatura donde la principal impureza es dodecanol en una relación de 250 moles de DSS por mol de dodecanol.

La habilidad de espumar de disoluciones de dodecil sulfato de sodio depende del flujo. Para un flujo de 90 mL/minuto el volumen de espuma se incrementa antes de la CMC' (4 mM) y después de ella (14 mM) se encuentra un valor máximo (950 mL de espuma para un flujo inyectado durante diez minutos) de manera semejante a lo reportado en la literatura. Para un flujo de 200 mL/minuto la habilidad de espumar es prácticamente constante y sólo presenta un valor máximo alrededor de 4 mM. Es decir, volúmenes grandes de espuma se logran con flujos grandes e inmediatamente después de la CMC.

La estabilidad de la espuma de disoluciones de dodecil sulfato de sodio depende del flujo al que se formó la espuma, sin embargo, la conducta es muy similar. Para un flujo de 90 mL/minuto la estabilidad aumenta hasta pasar la primera CMC y alcanza un máximo relativo en 10 mM (tiempo de vida media de 70 minutos). La máxima estabilidad se presenta en la zona inmediata posterior al primer máximo (20 mM y tiempo de vida media de 90). En la segunda CMC (50 mM) se presenta un máximo en la estabilidad (tiempo de vida media de 70 minutos) y en la tercera CMC (180 mM) ocurre un mínimo en la estabilidad (tiempo de vida media de 50 minutos). Estas variaciones se explican con los cambios de estructura a nivel micelar y superficial, i. e. la lamela es más estable en la segunda CMC y la aparición de micelas cilíndricas provoca que, momentáneamente, la lamela pierda estabilidad.

Para un flujo de 200 mL/minuto la estabilidad de la espuma es similar pero sus cambios son de magnitud mayor : i) máximo absoluto en 10 mM y tiempo de vida media de 90 minutos; ii) mínimo antes de la segunda CMC (45 mM) y tiempo de vida media de 55 minutos; iii) máximo relativo en la segunda CMC (55 mM) y tiempo de vida media de 72 minutos; y iv) mínimo en la tercera CMC (180 mM) con tiempo de vida media de 47 minutos. En resumen, las espumas más estables se logran formándolas a flujos elevados y en concentraciones de 10 a 16 mM.

El tamaño de burbuja formadas a flujos entre 50 y 90 mL/minuto depende del flujo al que fué formada y disminuye rápidamente hasta alcanzar un valor constante después de 80 mM (volumen de 0.03, 0.025, 0.0225, 0.02 y 0.0185 mL para flujos de 50, 60, 70, 80 y 90 mL/min), similar a lo que ocurre con la conducta de la tensión superficial estática en función de la concentración. Al aumentar el flujo el tamaño de burbuja disminuye y las burbujas pierden su forma esférica. Para formar una espuma estable, lo mejor es trabajar a flujos altos para formar burbujas pequeñas. después de una concentración de 70 mM.

La tensión superficial dinámica aumenta conforme se aumenta el flujo, alejándose del valor de equilibrio.

4.2 Recomendaciones para trabajos futuros

Este trabajo es el primero que se desarrolla en el Laboratorio de Termofísica en el estudio de espumas persistentes. Por lo mismo, su alcance es limitado. Por esto es conveniente continuar los estudios relacionados. Por ejemplo, al inicio de este trabajo se pensó trabajar con una muestra sin purificar. En virtud de los resultados obtenidos se recomienda realizar estudios futuros de habilidad, estabilidad, y otras propiedades dinámicas en forma más precisa (tensión superficial dinámica, propiedades viscoelásticas, etc.) controlando la impureza para determinar la manera en que influye en dichas propiedades.

Se recomienda continuar la caracterización de la estabilidad de la espuma formada en este sistema determinando la distribución de tamaños de las burbujas en la espuma en función del tiempo, el mecanismo de colapso de la espuma, el adelgazamiento de las lamelas, etc. (Shah, 1993 & Durian, 1994)

Se recomienda también trabajar en un intervalo considerable de temperatura para encontrar las condiciones óptimas de formación y estabilidad de la espuma (Bikerman, 1973 & Garret, 1993).

En este trabajo se utilizó un tensoactivo aniónico de cadena hidrofóbica lineal con doce átomos de carbono, que sirve como punto de inicio pensando en estudiar a futuro los efectos de la longitud de la cadena hidrofóbica en la habilidad de espumar y en la estabilidad de la espuma. Se recomienda realizar estos estudios en tensoactivo aniónico de cadena lineal hidrofóbica con seis, ocho y diez átomos de carbono (Bikerman, 1973).

En la actualidad, el desarrollo de la industria ha creado un nuevo problema, la contaminación, por desgracia el agua es uno de los principales receptores de contaminantes, por ello requieren plantas de tratamiento en las cuales la espuma que se forma es indeseable, por ello también se recomienda trabajar con agentes inhibidores de espumas y antiespumantes con el fin de obtener resultados que tengan una aplicación más específica, y de uso práctico en este campo (Höffer, 1988; Garret, 1993 & Blute, 1994).

Por otro lado, también resulta de interés el incrementar la formación de espumas y su estabilidad agregando terceros componentes (Djabbarah, 1985 & Oh, 1991).

Bibliografia

- Anwander. A. E., R. P. J. S. Grant & T. M. Letcher "Interfacial Phenomena" *J. Chem. Ed.* **65** 608-614 (1988).
- Aubert, J. H., A. M. Kraynik & P. B. Rand, "Aqueous Foams", *Scientific American*, 58-66, May 1986.
- Bikerman, J. J. Foams Springer-Verlag new York Inc. (1973).
- Blute, I., M. Jansson. S.G. Oh & D.O.Shah, " The Molecular Machanism for Destabilization of Foams by Organic Ions", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71** 41-46 (1994).
- Burcik E. J., "The rate of surface tension lowering and its role in foaming", *J. Colloid Interface Sci.* **5** 421-436 (1950).
- Clint, J. H. Surfactant Aggregation Blackie & Sons Ltd. (1992).
- Djabbarah, N. F. & D. T. Wasan. "Relationship between Surface Viscosity and Surface Composition of Adsorbed Surfactant Films", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **21** 27-31 (1982).
- Djabbarah, N. F. & D. T. Wasan. "Dilational viscoelastic properties of fluid interfaces-III", *Chem. Eng. Sci.* **37** 175-184 (1982).
- Djabbarah, N. F. & D. T. Wasan, "Foam Stability: The Effect of Surface Rheological Properties on the Lamella Rupture", *AIChE J.* **31** 1041-1043 (1985).
- Durian, D. J. & D. A. Weitz, "Foams" en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Tecnology Vol. 11 John Wiley & Sons 1994.
- Ekwall, P., "Some Properties of Association Colloid Solutions above the CMC" en J. T. Overbeek (ed.) Chemistry, Physics and Applications of Surface Active Substances Vol. II Gordon and Breach Sc. Pub. 1967.
- Garret P. T. & D. R. Ward, "A Reexamination of the Measurement of Dynamics Surface Tensions Using the Maximum Bubble Pressure Method", *J. Colloid Interface Sci.* **132** 475-490 (1989).
- Garret P. T. Defoaming. Theory and Industrial Applications Marcel Dekker Inc. (1993).
- Harkins W. D. & H. F. Jordan, "A Method for Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring", *J. Amer. Chem Soc.* **52** 1764-1767 (1930).

Höfer R., F. Jost, M. J. Schwuger, R. Scharf, J. Geke, J. Kresse, H. Lingmann, R. Veiten-Hansl, W. Erwied, "Foams and Foam Control" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A11 VCH 1988.

Kitchener J. A., "Foams and Free Liquid Films" en Recent Progress in Surface Science Vol. 1 Academic Press 1961.

La Mesa, C. & G.A.Ranieri "Links Between Bulk and Surface Activity in Micellar Solutions" *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **97** 620-625 (1993).

Oh, S.G. & D.O.Shah, "Relatinship between Micellar Lifetime and Foamability of Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecyl Sulfate/1-Hexanol Mixtures", *Langmuir* **7** 1316-1318 (1991).

Oh, S.G. & D.O.Shah, "Effect of Micellar Life-Time on the Bubble Dynamics in Sodium Dodecyl Sulfates Solutions", *AIChE J.* **38** 149-152 (1992).

Oh, S.G. & D.O.Shah, "The Effect of Micellar Lifetime on the Rae of Solubilization and Detergency in Sodium Dodecyl Sulfate Solution", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70** 673-678 (1993).

Patterson, L.K., "Micelles" en Encyclopedia of Physical Science and Technology Vol. 8 Academic Press 1987.

Preston, W. C., "Some correlating principles of detergent action", *J. Phys. Colloid Chem.* **52** 84-97 (1948)

Ross S., "Foams" en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Tecnology Vol. 11 John Wiley & Sons 1980.

Sánchez, S., "Curva de coexistencia líquido - líquido y propiedades de superficie del sistema HEE + agua", Tesis de Licenciatura, U.N.A.M., Facultad de Química, 1992

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

ASTM D1173-53, "Standard Test Method for Foaming Properties of Surface-Active Agents" 1986.

A.1 Tensión superficial estática

Aldrich (98%)

Concentración (mM)	Tensión medida (dina/cm)	Tensión corregida (dina/cm)
0.00	74.3	69.77
1.99	45.4	41.13
3.99	43.0	38.79
6.01	39.5	35.39
8.02	40.5	36.37
9.99	40.5	36.37
12.02	41.5	37.35
13.67	41.8	37.62
14.01	41.3	37.17
16.01	41.4	37.26
29.70	40.9	36.73
72.46	40.0	35.84
85.87	39.7	35.57
140.23	39.1	35.03
178.66	38.6	34.55
192.30	38.6	34.55
215.40	38.6	34.55
238.21	38.6	34.55

Merck (99%)

Concentración (mM)	Tensión medida (dina/cm)	Tensión corregida (dina/cm)
2	55.2	50.62
4	47.4	43.04
6	42.5	38.25
8	42.0	37.60
10	42.6	38.34
12	42.5	38.25
14	42.6	38.61

Literatura (Diabbarah, 1985)

Concentración (mM)	Tensión (dina/cm)
0.693	67.8
1.732	62.8
2.600	56.4
3.468	52.9
5.208	45.6
6.935	41.1
8.669	39.3

A.2 Habilidad de espumar y estabilidad de espuma

Merck (99%)

Flujo: 90 mL/min

Concentración	Volumen de espuma	Tiempo de vida media
(mM)	(mL)	(min)
1.99	869	
4.00	839	
6.01	904	75
8.00	899	92
10.00	884	98
12.00	894	87
14.01	889	81

A.3 Habilidad de espumar

Aldrich (98%)

Flujo: 90 mL/min

Concentración (mM)	Habilidad de espumar				
	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min
1.03	64	64	64	64	64
1.99	114	229	314	419	494
3.00	159	304	459	564	779
3.99	164	334	504	669	834
5.00	169	344	519	694	859
6.01	149	314	479	649	819
6.02	179	349	524	699	869
9.99	189	374	554	729	899
12.02	204	399	594	799	939
14.01	219	419	614	789	954
16.01	169	324	489	654	834
20.03	164	349	514	699	884
29.99	179	349	514	694	869
35.02	194	379	564	734	889
40.02	199	364	524	704	869
45.00	174	344	519	694	874
50.01	179	354	524	699	869
55.02	169	349	529	709	884
59.99	184	359	544	714	889
65.01	174	354	534	724	894
70.00	184	369	534	699	869
80.00	179	354	534	699	869
99.99	174	354	534	719	894
120.00	174	349	529	724	899
140.01	179	349	529	699	864
160.00	169	339	479	719	889
180.00	179	354	544	714	894
200.00	189	369	564	719	889
220.00	189	364	539	719	894
239.99	179	354	539	719	894
259.99	194	384	559	734	909
280.02	189	359	544	719	894
300.01	184	359	549	729	899

A.4 Habilidad de espumar

Aldrich (98%)

Flujo: 200 mL/min

Concentración (mM)	Habilidad de espumar							
	0.5 min	1 min	1.5 min	2 min	2.5 min	3 min	3.5 min	4 min
2.00	104	204	319	419	529	634	734	844
3.99	109	234	364	469	574	739	794	904
6.00	114	219	324	429	529	629	729	829
8.00	104	214	314	419	519	624	734	844
10.00	109	214	329	429	544	644	754	859
11.99	104	209	319	414	494	624	734	844
14.01	99	204	314	419	529	634	739	844
15.99	109	224	329	434	544	654	759	859
20.00	104	214	319	429	534	644	754	864
29.99	104	209	319	424	534	654	749	859
35.01	89	199	304	404	509	619	729	839
40.02	99	204	324	424	534	644	754	859
45.02	104	219	329	439	554	664	774	884
50.00	104	214	324	434	544	654	764	874
55.00	104	214	319	434	544	654	764	874
60.00	99	209	324	434	549	654	764	869
64.99	114	224	324	429	539	644	754	864
70.00	114	214	334	424	549	654	769	879
80.00	109	219	324	434	544	654	759	869
99.99	104	214	324	429	539	649	759	869
120.01	104	214	329	429	544	644	754	864
140.01	109	219	319	429	539	649	759	869
160.02	99	209	319	429	534	649	759	869
179.99	104	219	329	439	549	664	774	884
200.00	104	214	324	439	549	664	779	884
220.00	104	219	329	439	549	654	769	874
239.99	104	214	324	434	544	659	764	874
260.01	104	214	314	429	539	649	759	869
280.00	104	214	324	434	549	659	764	884
299.99	104	214	324	434	544	654	764	874

A.5 Estabilidad de la espuma

Aldrich (98%)

Flujo: 200 mL/min

Flujo: 90 mL/min

Concentración (mM)	Tiempo de vida media (min)	Concentración (mM)	Tiempo de vida media (min)
3.99	43	3.99	64
6.00	70	6.01	67
8.00	85	8.02	72
10.00	86	9.99	75
11.99	75	12.02	64
14.01	59	14.01	57
15.99	53	18.01	89
20.00	52	20.03	74
29.99	70	29.99	67
35.01		35.02	65
40.02	67	40.02	55
45.02	56	45.00	53
50.00	71	50.01	67
55.00	72	55.02	62
60.00	54	59.99	54
64.99	50	65.01	52
70.00	54	70.00	53
80.00	87	80.00	70
99.99	72	99.99	63
120.01	73	120.00	66
140.01	56	140.01	62
160.02	58	160.00	66
179.99	47	180.00	48
200.00	54	200.00	54
220.00	83	220.00	73
239.99	80	239.99	69
260.01	79	259.99	66
280.00	80	280.02	72
299.99	62	300.01	72

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

A.6 Frecuencia de formación de burbujas

Conc. (mM)	Frecuencia (burbujas por minuto)				
	50 mL/min	60 mL/min	70 mL/min	80 mL/min	90 mL/min
2.00	1306	1521	1677	1975	2147
3.99	1493	1631	1881	2161	2226
6.00	1509	1748	1990	2135	2200
8.00	1585	1808	2012	2144	2320
10.00	1707	1906	2151	2294	2533
11.99	1612	1837	2048	2250	2488
14.01	1513	1798	2052	2210	2414
15.99	1539	1780	2069	2229	2412
20.00	1605	1867	2094	2259	2505
29.99	1622	1848	2078	2255	2516
35.01	1522	1870	2115	2284	2480
40.02	1564	1823	2113	2264	2558
45.02	1658	1933	2178	2310	2572
50.00	1571	1844	2123	2282	2547
55.00	1640	1911	2143	2371	2611
60.00	1630	1970	2187	2363	2654
64.99	1696	1990	2192	2365	2644
70.00	1710	2040	2185	2393	2671
80.00	1708	2010	2182	2351	2662
99.99	1648	1945	2172	2413	2633
120.01	1661	1960	2209	2397	2652
140.01	1724	1987	2204	2394	2646
160.02	1680	2016	2211	2406	2638
179.99	1663	2013	2213	2455	2606
200.00	1688	2020	2201	2451	2656
220.00	1690	1997	2204	2441	2666
239.99	1685	2049	2231	2475	2677
260.01	1707	1992	2259	2505	2711
260.00	1655	1983	2220	2476	2680
299.99	1903	2127	2341	2600	2726

A.7 Tamaño de burbuja

Vol. = Flujo / frecuencia

Conc. (mM)	Tamaño de burbuja (cm ³)				
	50 mL/min	60 mL/min	70 mL/min	80 mL/min	90 mL/min
2.00	0.0383	0.0329	0.0298	0.0253	0.0233
3.99	0.0335	0.0307	0.0266	0.0231	0.0225
6.00	0.0331	0.0286	0.0251	0.0234	0.0227
8.00	0.0315	0.0277	0.0249	0.0233	0.0218
10.00	0.0293	0.0262	0.0232	0.0218	0.0197
11.99	0.0310	0.0272	0.0244	0.0222	0.0201
14.01	0.0330	0.0278	0.0244	0.0226	0.0207
15.99	0.0325	0.0284	0.0242	0.0224	0.0207
20.00	0.0312	0.0268	0.0239	0.0221	0.0200
29.99	0.0308	0.0271	0.0241	0.0222	0.0199
35.01	0.0329	0.0267	0.0236	0.0219	0.0202
40.02	0.0320	0.0274	0.0237	0.0221	0.0195
45.02	0.0302	0.0259	0.0230	0.0216	0.0194
50.00	0.0318	0.0271	0.0236	0.0219	0.0196
55.00	0.0305	0.0262	0.0233	0.0211	0.0191
60.00	0.0307	0.0254	0.0229	0.0212	0.0188
64.99	0.0295	0.0251	0.0228	0.0211	0.0189
70.00	0.0292	0.0245	0.0229	0.0209	0.0187
80.00	0.0293	0.0249	0.0229	0.0213	0.0188
99.99	0.0303	0.0257	0.0230	0.0207	0.0190
120.01	0.0301	0.0255	0.0226	0.0209	0.0189
140.01	0.0290	0.0252	0.0227	0.0209	0.0189
160.02	0.0298	0.0248	0.0226	0.0208	0.0190
179.99	0.0301	0.0248	0.0226	0.0204	0.0192
200.00	0.0296	0.0248	0.0227	0.0204	0.0188
220.00	0.0296	0.0250	0.0227	0.0205	0.0188
239.99	0.0297	0.0244	0.0224	0.0202	0.0187
260.01	0.0293	0.0251	0.0221	0.0200	0.0184
280.00	0.0302	0.0252	0.0225	0.0202	0.0187
299.99	0.0263	0.0235	0.0214	0.0192	0.0183

A.8 Caída de presión medida

Conc. (mM)	DP (cmH ₂ O)				
	50 mL/min	60 mL/min	70 mL/min	80 mL/min	90 mL/min
2.00	4.0	4.1	4.1	4.5	5.0
3.99	4.0	4.0	4.3	5.0	5.2
6.00	3.7	4.0	4.1	4.6	4.9
8.00	3.4	4.0	4.1	4.5	5.1
10.00	3.7	3.8	4.2	4.9	5.2
11.99	3.9	4.0	4.2	4.6	5.5
14.01	3.9	4.1	4.5	4.8	5.3
15.99	3.8	4.2	4.5	4.9	5.3
20.00	3.8	4.3	4.5	4.9	5.3
29.99	4.0	4.3	4.6	5.0	5.5
35.01	3.7	4.0	4.4	4.8	5.3
40.02	4.0	4.2	4.5	4.9	5.5
45.02	3.9	4.3	4.5	4.9	5.4
50.00	4.1	4.3	4.7	5.0	5.4
55.00	3.7	4.2	4.6	5.0	5.4
60.00	3.8	4.3	4.7	5.1	5.7
64.99	4.0	4.3	4.8	5.2	5.7
70.00	4.0	4.3	4.7	5.3	5.7
80.00	3.9	4.3	4.5	4.8	5.5
99.99	3.8	4.2	4.5	5.0	5.3
120.01	3.9	4.3	4.7	4.9	5.4
140.01	3.9	4.3	4.6	5.0	5.4
160.02	3.8	4.1	4.5	5.2	5.5
179.99	3.8	4.1	4.6	5.0	5.4
200.00	3.8	4.0	4.5	5.0	5.5
220.00	3.8	4.1	4.4	4.8	5.5
239.99	3.9	4.2	4.5	5.2	5.5
260.01	3.8	4.2	4.5	5.0	5.4
280.00	3.8	4.2	4.5	5.0	5.4
299.99	4.2	4.3	4.8	5.5	5.7

A.9 Altura de la columna hidrostática

Conc. (mM)	h (cm)				
	50 mL/min	60 mL/min	70 mL/min	80 mL/min	90 mL/min
2.00	1.405	1.405	1.405	1.405	1.405
3.99	1.398	1.398	1.398	1.398	1.398
6.00	1.449	1.449	1.449	1.449	1.449
8.00	1.480	1.480	1.480	1.480	1.480
10.00	1.430	1.430	1.430	1.430	1.430
11.99	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433
14.01	1.489	1.489	1.489	1.489	1.489
15.99	1.541	1.541	1.541	1.541	1.541
20.00	1.394	1.394	1.394	1.394	1.394
29.99	1.499	1.499	1.499	1.499	1.499
35.01	1.357	1.357	1.357	1.357	1.357
40.02	1.474	1.474	1.474	1.474	1.474
45.02	1.440	1.440	1.440	1.440	1.440
50.00	1.625	1.625	1.625	1.625	1.625
55.00	1.368	1.368	1.368	1.368	1.368
60.00	1.493	1.493	1.493	1.493	1.493
64.99	1.476	1.476	1.476	1.476	1.476
70.00	1.381	1.381	1.381	1.361	1.381
80.00	1.404	1.404	1.404	1.404	1.404
99.99	1.375	1.375	1.375	1.375	1.375
120.01	1.459	1.459	1.459	1.459	1.459
140.01	1.393	1.393	1.393	1.393	1.393
160.02	1.493	1.493	1.493	1.493	1.493
179.99	1.409	1.409	1.409	1.409	1.409
200.00	1.422	1.422	1.422	1.422	1.422
220.00	1.369	1.369	1.369	1.369	1.369
239.99	1.426	1.426	1.426	1.426	1.426
260.01	1.390	1.390	1.390	1.390	1.390
280.00	1.446	1.446	1.446	1.446	1.446
299.99	1.413	1.413	1.413	1.413	1.413

A.10 Tensión superficial dinámica

Tens. = (DP-h*densidad*g)*radio del capilar/2

Conc. (mM)	Tensión superficial (dina/cm)				
	50 mL/min	60 mL/min	70 mL/min	80 mL/min	90 mL/min
2.00	63.5805	66.0314	66.0314	75.8352	88.0900
3.99	63.7521	63.7521	71.1050	88.2616	93.1636
6.00	55.1485	62.5014	84.9523	77.2071	84.5590
8.00	47.0354	61.7411	84.1920	73.9958	88.7015
10.00	55.6145	58.0654	67.8692	85.0259	92.3788
11.99	60.4428	62.8938	67.7957	77.5995	99.6580
14.01	59.0694	63.9713	73.7751	81.1280	93.3627
15.99	55.3431	65.1470	72.4998	82.3038	92.1074
20.00	58.9483	71.2031	76.1050	85.9088	95.7126
29.99	61.2751	68.6280	75.9808	85.7846	98.0394
35.01	57.4048	64.7577	74.5615	84.3653	96.8200
40.02	61.8882	66.7901	74.1430	83.9468	98.6525
45.02	60.2711	70.0749	74.9768	84.7806	97.0354
50.00	60.6359	65.5378	75.3416	82.6945	92.4983
55.00	57.1350	69.3898	79.1936	88.9974	98.8012
60.00	56.5203	68.7751	78.5789	88.3827	103.0884
64.99	61.8392	69.1920	81.4468	91.2506	103.5054
70.00	64.1691	71.5219	81.3257	96.0314	105.8352
80.00	61.1540	70.9578	75.8597	83.2126	100.3693
99.99	59.4143	69.2181	76.5710	88.8257	96.1786
120.01	59.8052	69.6090	79.4128	84.3147	96.5694
140.01	61.4238	71.2276	78.5805	88.3643	98.1881
160.02	56.5203	63.8732	73.6770	90.8337	98.1865
179.99	58.5804	65.9333	78.1881	87.9919	97.7957
200.00	58.2616	63.1635	75.4183	87.6730	99.9278
220.00	59.5614	66.9143	74.2672	84.0710	101.2278
239.99	60.6145	67.9673	75.3202	92.4769	99.8297
260.01	59.0464	68.8502	76.2031	88.4578	98.2617
280.00	57.8730	67.4768	74.8297	67.0844	96.6883
299.99	68.2862	70.7371	82.9919	100.1485	105.0504