

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**

**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**

**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE ALCOHOLES EN LA  
ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA NO ACUOSA”**

PRESENTADO POR:

Guillermo Enrique Linero Acosta

Trabajo de Grado presentado ante la Universidad de Oriente como Requisito Parcial  
para optar al Título de

INGENIERO QUÍMICO

Barcelona, abril de 2010

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**

**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**

**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE ALCOHOLES EN LA  
ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA NO ACUOSA”**

ASESORADO POR:

---

Prof. Alexis Cova (M.Sc.)

Barcelona, abril de 2010

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**

**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**

**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE ALCOHOLES EN LA  
ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA NO ACUOSA.”**

---

Ing. Químico Alexis Cova (M. Sc.).  
Asesor Académico

---

Ing. Químico Shirley Marfisi (Dra)  
Jurado Principal

---

Ing. Químico Lucas Álvarez (Ph.D)  
Jurado Principal

Barcelona, abril de 2010

## **RESOLUCIÓN**

De acuerdo al artículo 41 del Reglamento de Trabajos de Grado de la Universidad de Oriente: *“Los trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien le participará al Consejo Universitario”*

## **DEDICATORIA**

A quienes me vieron nacer, crecer y lograr esta meta. De quienes aprendí todo lo que soy, y con quienes compartiré toda la vida: Luis Linero Q, Hilda Acosta y Luis Linero A.

Guillermo Enrique Linero Acosta

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, que todo lo dispone.

A mis padres, Luis e Hilda, y mi hermano Luis, por ayudarme siempre a forjar la meta cumplida.

A mi familia en su totalidad, por el calor familiar sin condiciones.

A mis hermanos Luis, Francisco, Iván y Mailyn, hermanos de corazón, para bien y para mal.

A mis amigos José Ángel, Laura, Zulivis, Leonel, Maylen, Emil, Quelin. Por escuchar, estar, y nunca dejar pasar por alto un buen momento.

Al Prof. Alexis Cova, profesor y amigo. Por su aporte profesional como asesor, por su gran aporte personal en el desarrollo de mi camino en la UDO y por sus espléndidas clases.

A la Profesora Shirley Marfisi a quien admiro académicamente. Gracias por las oportunidades brindadas.

A SEDIQ, sociedad que me dejó claro lo excelente que es trabajar por un bien comunal.

A Yein España y Eilad Sánchez por su tiempo dedicado a colaborar en las experiencias del laboratorio.

A Emma Acosta, por la colaboración en el laboratorio, y gran apoyo espiritual.

A Isabel Ferreira, por permitirme compartir vivencias en su casa y tratarme como un nieto, gracias.

A todas las personas que de manera especial colaboraron a seguir adelante: Vanessa Ferreira, Geovanny Rocca, Luis Benítez, Zorimar Barrios, Freddy Macadan, Armi Villalba, Angel Pereira, Lourdarelys Astudillo.

A los profesores que marcaron y motivaron mis estudios: Danilo Bolívar, Guillermo Imery, Rosa Lara, Lucas Álvarez.

Al laboratorio SDA, al departamento de Ingeniería Química, el mejor de todos los departamentos, y a la Universidad de Oriente.

A la empresa Forjas del Sur y Metor por facilitar el material y equipos para el desarrollo de la tesis.

*En mi familia y amistades encuentro siempre la casa más alta, gracias.*

Guillermo Enrique Linero Acosta

## RESUMEN

Se evaluó la influencia de nueve alcoholes en la espumabilidad y estabilidad de una mezcla de 30% v/v de una base lubricante en kerosene con 0,1% de Span 80 como surfactante. Para ello se empleó un equipo de espumación basado en la norma ASTM D 892-03. Primeramente se definieron las condiciones de operación con una serie de pruebas preliminares obteniendo los siguientes parámetros: caudal de nitrógeno en 85 l/min, temperatura en 30°C y aplicación de pre-espumeo. Se observó que a medida que el tiempo de espera para la generación de la espuma, luego del pre-espumeo, es mayor, el comportamiento de la espumabilidad es similar al de la pre-espumación, y que dicho tiempo de espera afecta únicamente la máxima altura que puede alcanzar la espuma sin llegar a afectar la altura del equilibrio dinámico. Se determinó también, con gráficas de tensión superficial en función de la concentración de alcohol empleado, que existe una relación entre los alcoholes y sus concentraciones con la tensión superficial de la mezcla, y de manera conjunta con la formación de espumas en el sistema estudiado. Para concentraciones bajas, los alcoholes de cadena larga actúan como espumantes y para concentraciones altas como inhibidores. Se llegó a la conclusión de que los alcoholes empleados no afectan a la velocidad de crecimiento en el período inicial de la espuma, sólo afectan a la altura máxima y a la altura alcanzada al momento del equilibrio dinámico. Por otro lado, la estabilidad del sistema espumado, además de ser tipo exponencial negativo, no se ve afectada por la adición de ninguno de los alcoholes empleados. Dicha estabilidad presentó tres etapas de decaimiento que se analizaron con el método propuesto en un trabajo anterior por Iglesias. En última instancia, se observó el efecto de la ubicación del grupo hidroxilo de los alcoholes en la espumabilidad, resultando que los isómeros de cadenas cortas no afectan en lo absoluto la espumación, y que los isómeros del butanol y pentanol disminuyen la espumabilidad como función de la concentración del alcohol empleado.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Página
RESOLUCIÓN .....	iv
DEDICATORIA .....	v
AGRADECIMIENTOS .....	vi
RESUMEN.....	viii
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	ix
ÍNDICE DE TABLAS .....	xvi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
CAPÍTULO I.....	23
1. INTRODUCCIÓN.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	23
1.2. OBJETIVOS.....	24
1.2.1. Objetivo general .....	24
1.2.2. Objetivos específicos .....	25

CAPÍTULO II .....	26
2. MARCO TEÓRICO .....	26
2.1. ANTECEDENTES .....	26
2.2. SURFACTANTES .....	28
2.2.1. Tipos de surfactantes .....	30
a) Surfactantes aniónicos .....	30
b) Surfactantes noiónicos .....	30
c) Surfactantes catiónicos .....	31
d) Otros tipos de surfactantes .....	32
2.3. ESPUMAS .....	32
2.3.1. Formación de las espumas .....	33
2.3.2. Efecto Gibbs-Marangoni .....	34
2.3.3. Maduración y colapso de las espumas .....	34
a) Segregación de burbujas .....	35
b) Drenaje gravitacional del líquido .....	35

c) Succión capilar .....	36
d) Difusión gaseosa intra-burbuja .....	36
2.3.4. Método mixto para medición de espumabilidad y estabilidad de espumas .	37
2.3.5. Regímenes comunes de espumabilidad.....	38
a) Tipo Bikerman .....	39
b) Tipo campana .....	39
c) Tipo pulsante .....	39
d) Tipo sigmoidal .....	39
2.3.6. Regímenes comunes de estabilidad.....	40
a) Tipo exponencial negativo .....	40
b) Tipo cuasi –rectilíneo .....	40
c) Tipo escalonado .....	40
2.3.7. Interacción surfactante-interface en espumas no acuosas .....	42
2.3.8. Alcoholes como aditivos en formulación de espumas no acuosas.....	43
2.4. LUBRICANTES.....	43

2.4.1. Funciones de los aditivos .....	43
a) Antiespumantes .....	43
b) Antidesgaste .....	43
c) Antioxidante .....	44
d) Anticorrosivos .....	44
e) Extrema presión .....	44
f) Detergente dispersante .....	45
g) Mejorador del índice de la viscosidad.....	45
2.4.2. Clasificación de los aceites lubricantes.....	45
CAPÍTULO III.....	47
3. METODOLOGÍA.....	47
3.1. REALIZACIÓN DE ENSAYOS PRELIMINARES PARA ESTABLECER LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	47
3.1.1 Definición de la mezcla a espumar y el caudal de nitrógeno insuflado.....	51
a) Relación Aceite SAE 50 – kerosene y base lubricante–kerosene .....	52

b) Caudal de nitrógeno .....	58
3.2. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL TIEMPO DE ESPERA LUEGO DEL PRE-ESPUMEO EN LA REPETIBILIDAD DE LOS DATOS DE FORMACIÓN DEL SISTEMA .....	60
3.3. DESCRIPCIÓN DEL EFECTO DE ALCOHOLES EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL, ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DEL .....	61
3.3.1 Medición de la tensión superficial .....	64
3.3.2 Medición de la espumabilidad y estabilidad de la espuma .....	65
3.4. INTERPRETACIÓN DEL EFECTO DE LA POSICIÓN DEL GRUPO HIDROXILO DE LOS ALCOHOLES EN LA ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DEL SISTEMA .....	66
CAPÍTULO IV .....	67
4. RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	67
4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	67
4.1.1. Realización de ensayos preliminares para establecer las condiciones de operación .....	67
a) Definición de la relación aceite SAE50-kerosene y base lubricante-kerosene	68

b) Definición del caudal de nitrógeno .....	70
4.1.2. Determinación del efecto del tiempo de espera luego del pre-espumeo en la repetibilidad de los datos de formación de una mezcla base lubricante-kerosene a diferentes concentraciones de surfactantes.....	72
4.1.3. Descripción del efecto de alcoholes en la tensión superficial, espumabilidad y estabilidad de una mezcla base lubricante-kerosene .....	75
a) Efecto en la tensión superficial .....	75
b) Efecto en la espumabilidad .....	79
c) Efecto en la estabilidad .....	83
4.1.4. Interpretación del efecto de la posición del grupo hidroxilo del alcohol en la espumabilidad y estabilidad de una mezcla base lubricante-kerosene .....	90
4.2. CONCLUSIONES.....	97
4.3. RECOMENDACIONES .....	99
BIBLIOGRAFÍA .....	100
ANEXOS .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo A. Norma ASTM D 892 – 03 .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

Anexo B. Tablas de datos de formación y estabilidad recolectados en las pruebas preliminares ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Anexo C. Tabla de datos de mediciones de tensión superficial;**¡Error! Marcador no definido.**

Anexo D. Tabla de datos de mediciones de espumabilidad y estabilidad del sistema estudiado con diferentes concentraciones de los alcoholes.. **¡Error! Marcador no definido.**

Anexo E. Parámetros del método de Iglesias,  $H/H_0$  y  $\text{Log}(t/t_{1/2})$  para diferentes sistemas..... **¡Error! Marcador no definido.**

Anexo F. Gráficas de estabilidad agrupadas por concentración de alcohol empleado ..... **¡Error! Marcador no definido.**

Anexo G. Parámetros de la propuesta al método de Iglesias,  $H/H_0$  y  $\text{Log}(t/t_{1/2})$  para diferentes sistemas..... **¡Error! Marcador no definido.**

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1 Características fisicoquímicas del Span 80 (Monooleato de Sorbitan).....	51
Tabla 3.2 Datos de las pruebas exploratorias de espumabilidad para distintas relaciones Aceite SAE50-kerosene con 0,1%v/v Span 80 y 0,85 l/min. ....	53
Tabla 3.3 Parámetros del método de Iglesias del sistema sistema 30:70%v/v base lubricante en kerosene, 0,1%v/v de Span 80 con 2-butanol a 0,025mol/l .....	57
Tabla 3.4 Adimensionamiento y linealización de H(cm) y t(s) para 30:70%v/v base lubricante en kerosene, 0,1%v/v de Span 80 con 2-butanol a 0,025mol/l [3]. ....	58
Tabla 3.5 Datos de las pruebas exploratorias de espumabilidad para distintos caudales de nitrógeno con una mezcla 30:70%v/v Aceite SAE50-kerosene con 0,1%v/v Span 80.....	59
Tabla 3.6 Datos de altura de espuma en función del tiempo para diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo.....	60
Tabla 3.7 Propiedades fisicoquímicos de los alcoholes utilizados.....	62
Tabla 3.8 Volumen de alcohol requerido (ml) para preparar las diferentes concentraciones de las muestras. ....	63
Tabla 3.9 Datos de tensión superficial para una muestra con sec-butanol a 0,1 mol/l.....	65

Tabla 3.10 Datos de alturas en función del tiempo para espumabilidad y estabilidad de una muestra con 0,025mol/l de n-propanol.....	66
Tabla 4.1 Alturas en el equilibrio dinámico (Ho en cm) para el sistema 30:70%v/v base lubricante en kerosene con 0,1%v/v de Span 80 con diferentes alcoholes.....	81
Tabla 4.2 Parámetros del método de Iglesias con diferentes alcoholes a 0,025 mol/l. ....	87
Tabla 4.3 Polaridad relativa de grupos funcionales [30] .....	95
Tabla B.1 Datos de altura de espuma en función del tiempo para diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla B.2 Datos de altura de espuma en función del tiempo para diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo. (Continuación).....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla C.1 Medidas de tensión superficial para las diferentes muestras analizadas. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla D.1 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras patrones.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla D.2 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con etanol.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla D.3 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con n-propanol.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

Tabla D.4 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con iso-propanol. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla D.5 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con n-butanol. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla D.6 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con 2-butanol. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla D.7 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con ter-butanol. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla D.8 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con n-pentanol..... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla D.9 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con iso-pentanol..... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla D.10 Medidas de altura de espuma (He) en función del tiempo para la formación y estabilidad de las muestras con n-octanol..... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla E.1 Parámetros del método de iglesias con diferentes alcoholes a 0,025 mol/l. .... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla G.1 Parámetros de la propuesta al método de iglesias con diferentes alcoholes a 0,025 mol/l..... **¡Error! Marcador no definido.**

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Molécula de Dodecil sulfato de sodio, destacando su sección hidrófoba e hidrófila. [11] .....	29
Figura 2.2 Posicionamiento de las moléculas de surfactante en una interface gas-líquido.....	30
Figura 2.3 Representación de la molécula de Span 80 (monooleato de sorbitán) y distinción de zonas hidrófoba e hidrófila. [10] .....	31
Figura 2.4 Espuma típica.....	33
Figura 2.5 Efecto Gibbs (a) y efecto Marangoni (b). [1].....	34
Figura 2.6 Segregación de las burbujas y drenaje del líquido en la espuma húmeda. [1].....	35
Figura 2.7 Succión capilar del líquido del centro de la película hasta los bordes de Plateau [1] .....	36
Figura 2.8 Difusión gaseosa intra-burbuja (a), Aspecto de la espuma a medida que transcurre el tiempo y el efecto de difusión gaseosa (b) [1].....	37
Figura 2.9 Método mixto para la espumabilidad y estabilidad de espumas. [5] .....	38
Figura 2.10 Diferentes representaciones gráficas de la espumabilidad, altura (H) contra tiempo (t). [9].....	41

Figura 2.11 Diferentes representaciones gráficas de la estabilidad, altura (H) contra tiempo (t). [9] .....	42
Figura 2.12 Molécula de un aditivo anticorrosivo con ión fosfato.....	44
Figura 3.1 (a) Sección del equipo Koehler empleado, (b) cilindro de medición y (c) difusor de gas.....	48
Figura 3.2 Medidor de flujo digital, Mini-Buck Calibrator.....	48
Figura 3.3 Válvula de alivio del sistema experimental. ....	49
Figura 3.4 Diagrama del montaje experimental para la aplicación del método mixto de espumabilidad y estabilidad de espumas.....	50
Figura 3.5 Sistema experimental para el estudio de la espumabilidad y estabilidad de mezclas no acuosas.....	50
Figura 3.6 Matraces de 225 ml y cilindro graduado empleado en el desarrollo del proyecto...52	
Figura 3.7 Consideración del frente de crecimiento de espuma totalmente horizontal.....	54
Figura 3.8 Definición de volumen total de espuma y líquido. ....	55
Figura 3.9 Definición del parámetro tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) en una gráfica de estabilidad con 0,1 mol/l de butanol. ....	56
Figura 3.10 Tensiómetro de Anillo, Du Nouy.....	65

Figura 4.1 Espumabilidad para diferentes relaciones de aceite SAE 50- kerosene con 0,1%v/v Span 80 y caudal de nitrógeno de 0,85 l/min. ....	69
Figura 4.2 Espumabilidad para la mezcla 30:70%v/v Aceite SAE50-kerosene con 0,1%v/v Span 80 a diferentes caudales de nitrógeno.....	70
Figura 4.3 Diagrama de un tren de burbujas. ....	71
Figura 4.4 Espuma en formación con caudal de 0,85 l/min y la mezcla 30:70 aceite SAE 50-kerosene con burbujas de tamaño homogéneo. ....	71
Figura 4.5 Espumabilidad para la mezcla 30:70%v/v base lubricante-kerosene con 0,1%v/v Span 80 y 0,05 mol/l de etanol a diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo.....	73
Figura 4.6 Espumabilidad para la mezcla 30:70%v/v base lubricante-kerosene con 0,1%v/v Span 80 y 0,1 mol/l de etanol a diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo.....	73
Figura 4.7 Movimientos de la espuma y el líquido luego del pre-espumeo.....	74
Figura 4.8 Variación de la tensión superficial con la adición de alcoholes.....	76
Figura 4.9 mezcla no acuosa con metanol insolubilizado. ....	78
Figura 4.10 Espumabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,025 mol/l. ....	80
Figura 4.11 Espumabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,05 mol/l. ....	82
Figura 4.12 Espumabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,1 mol/l. ....	83

Figura 4.13 Estabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,1mol/l. ....	84
Figura 4.14 Burbujas remanentes luego de la prueba de estabilidad.....	85
Figura 4.15 Relación H/Ho contra Log(t/t½) para el sistema con todos los alcoholes al 0,025 mol/l.....	86
Figura 4.16 Perfil de tamaño y forma de burbuja (maduración de Oswald). ....	88
Figura 4.17 Relación H/Ho contra Log(t/t½) para el sistema sin alcohol y las regresiones lineales de sus secciones.....	89
Figura 4.18 Espumabilidad del sistema con diferentes concentraciones de isómeros del propanol.....	91
Figura 4.19 Espumabilidad del sistema con isómeros del butanol a 0,025mol/l.....	92
Figura 4.20 Espumabilidad del sistema con isómeros del butanol a 0,05mol/l. ....	92
Figura 4.21 Espumabilidad del sistema con isómeros del butanol a 0,1mol/l.....	93
Figura 4.22 Espumabilidad del sistema con isómeros del pentanol a 0,025mol/l.....	95
Figura 4.23 Espumabilidad del sistema con isómeros del pentanol a 0,05mol/l.....	96
Figura 4.24 Espumabilidad del sistema con isómeros del pentanol a 0,1mol/l.....	96

# CAPÍTULO I

## EL PROBLEMA

### 1.1. Planteamiento del problema

Las espumas se han hecho parte del menú cotidiano de la vida doméstica e industrial con aplicaciones en una diversidad de campos: en el cuidado personal (espumas para depilación, afeitarse, baño de burbujas), en los alimentos: tortas, panes, quesillos y a nivel industrial (espumas aislantes y asfálticas, extinguidores de fuego, flotación de minerales, sistemas de extracción de crudo). La pluralidad de sus texturas y comportamientos reológicos le facilitan a las espumas su gama de aplicaciones, y dependen directamente de la formulación que éstas posean. [1,2] Para algunos casos, por ejemplo, es beneficioso espumas estables con pequeños diámetros de burbuja, mientras que en otras ocasiones, inclusive, no es deseada su aparición, como en los sistemas de tratamientos de aguas, en torres de destilación o equipos de aireación en procesos de fermentación. Al contrastar los costos que ameritan generar espumas a otros productos de carácter no espumado, se observa la generosidad en el ahorro de materia prima y la facilidad con las que éstas se manipulan. [1]

La naturaleza de las espumas acuosas es conocida. Son formulaciones basadas en un sistema con base agua; éstas han sido estudiadas exhaustivamente de forma teórica y empírica generando mucha información y “know-how” (saber-hacer). [2] El modo de operación es la interacción de un sistema bifásico gas-líquido, con alta proporción de gas en el medio continuo líquido, teniendo como principal componente de la generación y estabilidad del sistema a los surfactantes (moléculas anfifílicas), que se encargan de proporcionar una disminución en la tensión entre las superficies de las fases. [1,2,3] En la práctica, se conoce que la mayoría de las formulaciones de surfactantes son mezclas complejas y empíricas de diferentes especies y que contienen co-surfactantes (alcoholes) [1].

Para los sistemas acuosos, el análisis del posicionamiento de los surfactantes en las interfases tiene considerables estudios. Se conoce que debido a la naturaleza de doble afinidad polar-apolar de los surfactantes, éstos se posicionan con su sección hidrófoba dirigida hacia el gas y su parte hidrófila en el líquido. [1,2] Al iniciar estudios para las espumas no acuosas, se ha observado empíricamente comportamientos similares a sus semejantes, las espumas acuosas, pero los razonamientos que controlan dicho sistemas no son iguales debido al hecho de que el medio bifásico es apolar en su totalidad (tanto gas como líquido) y a que la interacción del surfactante y sus auxiliares o co-surfactantes en el sistema es poco conocida. [3]

Debido a la necesidad de profundizar los conocimientos de los sistemas espumados no acuosos y analizar su comportamiento ante aditivos, nace el presente proyecto con la intención de evaluar la influencia de alcoholes en la espumabilidad y estabilidad de una mezcla no acuosa haciendo uso de una variante de la norma ASTM D-0892-03, además de generar información fundamental en la línea de investigación de fenómenos interfaciales y sistemas dispersos desarrollada por el laboratorio de Sistemas Dispersos y Ambiente (SDA) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo general**

Evaluar la influencia de alcoholes en la espumabilidad y estabilidad de una mezcla no acuosa en presencia de surfactantes.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

1. Realizar ensayos preliminares para el establecimiento de las condiciones de operación.
2. Determinar el efecto del tiempo de espera luego del pre-espumeo en la repetibilidad de los datos de formación de una mezcla base lubricante-kerosene a diferentes concentraciones de surfactantes.
3. Describir el efecto de alcoholes en la tensión superficial, espumabilidad y estabilidad de una mezcla base lubricante-kerosene.
4. Interpretar el efecto de la posición del grupo hidroxilo del alcohol en la espumabilidad y estabilidad de una mezcla base lubricante-kerosene.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Antecedentes

Lachaise y colaboradores [4], publicaron en 1990 un estudio sobre la formulación óptima para la espumación de un sistema surfactante-agua-aceite y primordialmente concluyeron empíricamente que en una formulación óptima, el surfactante es una mezcla compleja de diferentes especies: surfactantes y otras denominadas co-surfactantes, algunas de ellas son los alcoholes, que ofrecen estabilidad de cargas en la superficie y por lo tanto mayor persistencia de la espuma.

Un método para el estudio de aditivos en los comportamientos de la estabilidad de espumas corta vida fue realizado por Iglesias y colaboradores [5] en 1994. Ellos generaron gráficos de la relación entre la altura alcanzada ( $H$ ) y la altura inicial de la espuma ( $H_0$ ) con respecto al logaritmo base diez de la relación entre el tiempo de decaimiento ( $t$ ) y el tiempo medio de estabilidad de la espuma ( $t_{1/2}$ ), destacando que ambos son factores adimensionales; de dichos gráficos obtuvieron patrones lineales de comportamiento.

En 1996, Schmidt [3] realizó un resumen extenso acerca de los estudios hechos sobre las espumas no acuosas, y concluyó que la espumabilidad tiene estrecha relación con el potencial electrostático presente en la interface y que la estabilidad de dichas espumas está vinculada directamente con la viscosidad del líquido y la viscosidad superficial en la interface. Además, concluyó que el uso de tensoactivos hidrocarbonados permite la formación de espumas con un buen volumen dinámico, pero con poca estabilidad.

En el año 2000, Langevin y colaboradores [2] estudiaron la influencia de la reología interfacial en las espumas acuosas. Concluyeron que la estabilidad se ve afectada por la evaporación y que los alcoholes pueden retrasar dicho proceso en espumas acuosas. Asimismo, establecieron que una vía para aumentar la estabilidad de las espumas es incrementar la viscosidad del fluido.

En 2001, Anderez [6] estudió la estabilidad de espumas no acuosas de aceites tipo triglicéridos y parafinas, y encontró que la concentración de surfactante en la mezcla tiene un efecto sobre la espumabilidad y la estabilidad, pero es más importante el efecto de la estructura molecular del surfactante (tipo, EON, HLB, etc.).

En el año 2001, Belandria [7] estudió la estabilidad de espumas no acuosas en presencia de sólidos finos y encontró que en ciertos casos la presencia de dichos sólidos produce un aumento en la espumabilidad y estabilidad de las espumas no acuosas, también determinó que la representación gráfica propuesta por Iglesias donde se relacionan los parámetros adimensionales  $H/H_0$  y  $\text{Log}(t/t_{0.5})$ , permite obtener un mejor provecho de los resultados y comparar de una manera directa las propiedades espumabilidad ( $H_0$ ) y estabilidad ( $t_{0.5}$ ) para las distintas condiciones estudiadas.

En 2002, Zaki y colaboradores [8] estudiaron algunos factores que afectan las espumas de crudo, su crecimiento y estabilidad, utilizando un crudo sintético de composición totalmente conocida. Determinaron que la viscosidad del fluido es un factor significativo en la generación y estabilidad de las espumas no acuosas y que la presencia de aditivos como asfaltenos y resinas proporcionan estabilidad.

Recientemente, en 2008 Alcalá [9] realizó un estudio sobre la evaluación de antiespumantes en espumas no acuosas y determinó que a 55 °C los antiespumantes

formulados fueron efectivos, exceptuando la concentración de 1%v/v de Span 20 disuelto en una mezcla 1:1 de heptano/tolueno, a temperatura ambiente (30 °C). Los efectos antiespumantes mermaron debido al aumento en la viscosidad de la mezcla, Por último puntualizó que la presencia de bajos porcentajes de agua en la espuma no acuosa aumentan considerablemente la espumabilidad y estabilidad.

Por último, y más relevante en cuanto a similitud de tema, se encuentra la evaluación del efecto de las variables hidráulicas y de formulación sobre la estabilidad de espumas no acuosas presentado por Cova [10] en el 2009. Obtuvo que el surfactante Span 80 demostró ser mejor espumante de sistemas no acuosos ante los surfactantes Span 20 y Tween 20; asimismo determinó que la presencia de alcoholes de cadena corta en la mezcla, provoca un efecto espumante a flujos de gas menores a 200ml N<sub>2</sub>/min y para alcoholes con cadena largas el efecto es contrario.

Existe una ligera ambigüedad en los trabajos realizados por Alcalá y Cova respecto al mejor surfactante utilizado como espumante en sus mezclas no acuosas, en la investigación se empleo como surfactante noiónico el Span 80. Asimismo, Cova [10] en espumas no acuosas y Langevin [2] en espumas acuosas concluyen que los alcoholes como aditivos pueden estabilizar las espumas. Por ello se profundizó el estudio con nueve alcoholes diferentes observando los comportamientos de las espumas resultantes.

## **2.2. Surfactantes**

Los surfactantes o tensoactivos son compuestos químicos que necesariamente están relacionados con la disminución de la tensión superficial o energía libre de Gibbs de una



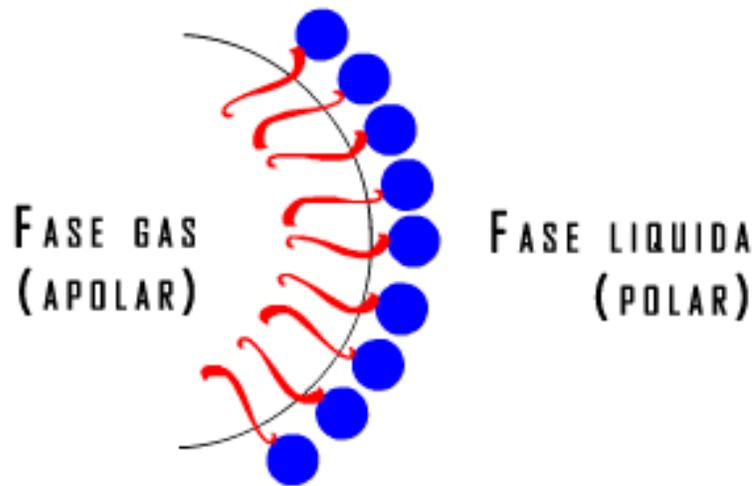


Figura 0.2 **Posicionamiento de las moléculas de surfactante en una interfase gas-líquido.**

### **2.2.1. Tipos de surfactantes**

Los surfactantes presentan una clasificación según sus aplicaciones, pero debido a que muchos de ellos presentan múltiples usos, se complica el hecho de manejarla. Es por ello que dependiendo de la estructura eléctrica del surfactante y su disociación en agua, se ha propuesto una clasificación general bastante utilizada y aprobada por los estudiosos del área: [12]

#### Surfactantes aniónicos

Son aquellos surfactantes que disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual generalmente es un metal alcalino o un amonio cuaternario. En esta categoría están más del 60% de la producción de surfactantes: jabones, detergentes en polvo y líquido [12]. Como ejemplos de estos surfactantes se tiene: el lauril sulfato y el dodecil benceno sulfonato de sodio.

#### Surfactantes noiónicos

Este tipo de surfactante no genera iones, gracias a su composición generalmente formada por algún grupo alcohol, fenol, éter o amida. [11] Su particularidad de no ionizarse le permite formar complejos con otro tipo de surfactantes y realizar trabajos sinérgicos con los mismos. [13] Gracias a sus propiedades humectantes, detergentes y espumantes (algunos de ellos) se encuentran entre la mayoría de las formulaciones comerciales para diversas aplicaciones; [13] como ejemplo de estos surfactantes se tiene el Span 80 (figura 2.3).

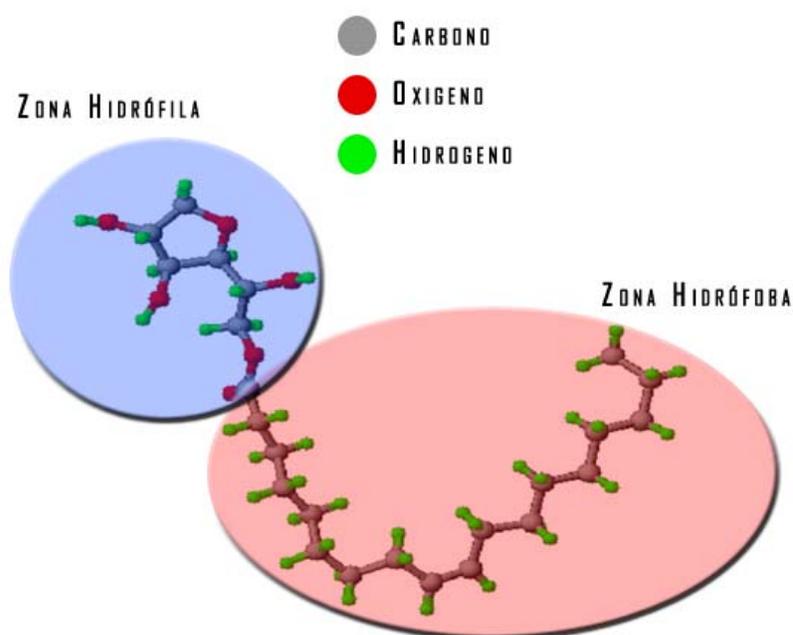


Figura 0.3 Representación de la molécula de Span 80 (monooleato de sorbitán) y distinción de zonas hidrófoba e hidrófila. [10]

### Surfactantes catiónicos

Este tipo de surfactante representa el 5% del mercado, [14] debido a que su costo de producción es mayor en comparación con los no iónicos y los aniónicos, Se disocian en agua

formando un catión orgánico y un anión de tipo halogenuro, otorgándole esto la propiedad de adherirse a superficies con cargas negativas. Generalmente estos surfactantes tienen propiedades bactericidas; como ejemplos de ellos se tiene al cloruro de benzalconio y el bromuro de tetradecil-trimetil amonio. [14]

#### Otros tipos de surfactantes

En esta categoría se hallan los surfactantes anfóteros, que dependiendo del ambiente de pH en el que se encuentren cumplen el papel de un surfactante aniónico (pH alto) o de uno catiónico (pH bajo). [11,14] Los surfactantes fluorados son productos de un intercambio de una cadena metileno por un átomo de flúor proporcionándole una buena pasividad química y una alta repulsión a los medios polares; como ejemplo de ellos está el teflón (poli-tetra-fluoro etileno). [14] También entran en esta categoría los surfactantes órgano-siliconas, que básicamente son surfactantes con su sección lipofílica en base de sílice y por tanto de cadena muy corta. [14]

### **2.3. Espumas**

Cuando se presenta una fase gaseosa dispersa en un volumen determinado de fluido cuya relación gas/líquido se encuentra alrededor del 95% entonces se habla de una espuma. [10] Éstas se generan de muchas formas y consisten básicamente en la estabilidad de una cantidad de burbujas de gas atrapadas en un medio líquido (ver figura 2.4). Las paredes que separan las fases se denominan lamelas y es donde se adsorben los agentes tensoactivos o surfactantes que le brindan la elasticidad a esa superficie, provocando la estabilidad del sistema en sinergia con otros factores. [3] Existen muchos tipos de espumas (rígidas, fluoradas, cremosas, etc), no obstante se puede fomentar una división no formal en espumas acuosas y no acuosas; las primeras donde se conoce teórica y empíricamente con amplitud los comportamientos de sus períodos de formación, maduración y decaimiento, los surfactantes que hacen vida en esos

sistemas y las variadas aplicaciones. Y las segundas, que tienen extensos usos industriales aprendidos por ensayo y error, pero pocos conocimientos teóricos debido a la dificultad de estudiarlas.



Figura 0.4 **Espuma típica.**

### **2.3.1. Formación de las espumas**

Las espumas pueden generarse por múltiples caminos: desorción espontánea de gases en un líquido, inyección de gas en un líquido, agitación mecánica y reacción química. Todas estas vías promueven la formación de burbujas, que son en cierto modo la materia prima de las espumas. Al formarse las burbujas, éstas tenderán a ascender por diferencia de densidad y a coalescer entre ellas por fenómenos de transferencia de masa y movimiento. [1] Para que una espuma exista, la velocidad con la que las burbujas ascienden y se destruyen debe ser similar o más lenta a la velocidad con la que se generan. Este fenómeno depende de una cantidad de variables como lo son la viscosidad del medio, tensión superficial, tamaño de burbuja y la temperatura.

### 2.3.2. Efecto Gibbs-Marangoni

La presencia de surfactantes en la superficie de las burbujas está relacionada con dos efectos. Cuando se estira la película líquida interburbuja, disminuye la concentración superficial de surfactante presente, haciendo que la tensión superficial aumente; esto ocasiona un diferencial de presión entre la película delgada y la interface. Este gradiente de presión logra que el líquido se dirija hacia la película que se adelgaza, haciendo que se vuelva a engrosar y evitando su ruptura. A este fenómeno se le conoce como efecto Gibbs. Esto produce un desequilibrio que ocasiona una migración de moléculas surfactantes (desde las micelas) hacia la superficie de la burbuja de gas, lo que se conoce como efecto Marangoni; el cual sólo tiene importancia relevante en soluciones diluidas y en un cierto margen de concentraciones [1]. Ambos efectos, combinados, proporcionan el mecanismo que permite la estabilización de las espumas, los cuales se muestran en la figura 2.5.

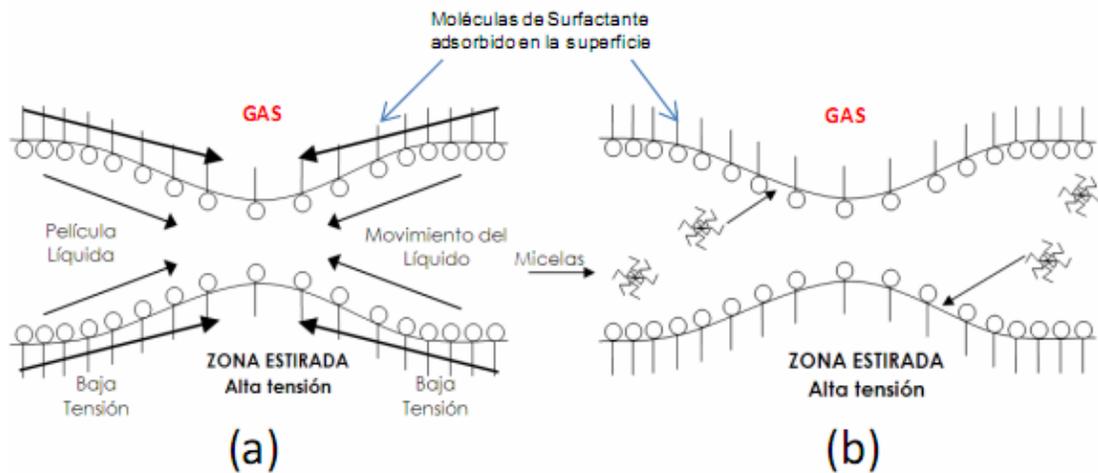


Figura 0.5 Efecto Gibbs (a) y efecto Marangoni (b). [1]

### 2.3.3. Maduración y colapso de las espumas

Una vez formada la espuma, ésta presenta fenómenos puntuales físicos que varían con el tiempo; y son los que caracterizan el envejecimiento o maduración de la espuma y con ello su colapso. Los fenómenos son presentados a continuación:

## Segregación de burbujas

Por diferencia de densidad entre las burbujas y el líquido, éstas ascienden, y lo hacen a diferentes velocidades que dependen directamente del tamaño de la burbuja como lo explican las fuerzas de empuje de Arquímedes (figura 2.6.). Este fenómeno ocurre en los primeros momentos de la espuma, ya que hay espacio suficiente para transitar por el líquido; [1] una vez se acumulan las burbujas la segregación de burbujas se torna imperceptible.

## Drenaje gravitacional del líquido

Cuando existe el conglomerado de burbujas donde se ve atrapada cierta cantidad de líquido, se presenta entonces el fenómeno de drenaje gravitacional, que se basa en el movimiento del líquido hacia abajo, dejando como consecuencia una debilidad en las lamelas que forman la espuma de la zona superior. Este fenómeno se da a lo largo de toda la vida de la espuma (ver figura 2.6). [1]

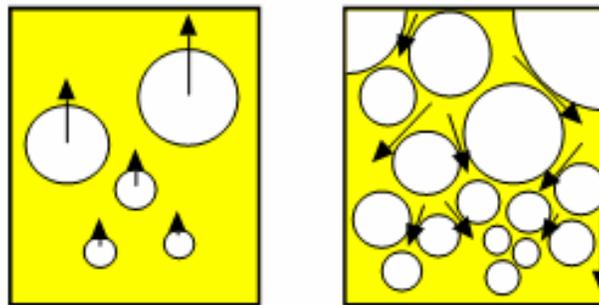


Figura 0.6 Segregación de las burbujas y drenaje del líquido en la espuma húmeda. [1]

## Succión capilar

Este es un fenómeno que se explica por diferencia de presión en las diferentes zonas que forma una burbuja cuando ya no existe suficiente líquido para mantenerse en forma esférica (menos del 10% del contenido de líquido). Como se detalla en la figura 2.7, las burbujas toman forma poliédrica y generan entre ellas los bordes de Plateau hacia donde se dirige el líquido proveniente de las lamelas por diferencia de presión según la ley de Laplace, y una vez acumulados allí continua el drenaje gravitacional del líquido. [1]

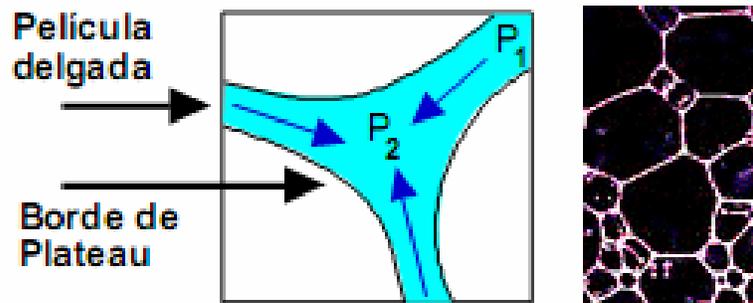


Figura 0.7 **Succión capilar del líquido del centro de la película hasta los bordes de Plateau [1]**

## Difusión gaseosa intra-burbuja

Entre las burbujas de diferentes tamaños existen diferenciales de presión del gas contenido en ellas, esto hace que naturalmente las burbujas con mayor presión (burbujas pequeñas) difundan el gas en las burbujas con menor presión (burbujas grandes); siempre que las lamelas sean lo suficientemente delgadas y coalescan entre ellas, disminuyendo la población de burbujas formándose otras más grandes que tenderán a adoptar luego la forma poliédrica, donde jugara un papel vital el fenómeno de la succión capilar y el drenaje del líquido (ver figura 2.8). [1]

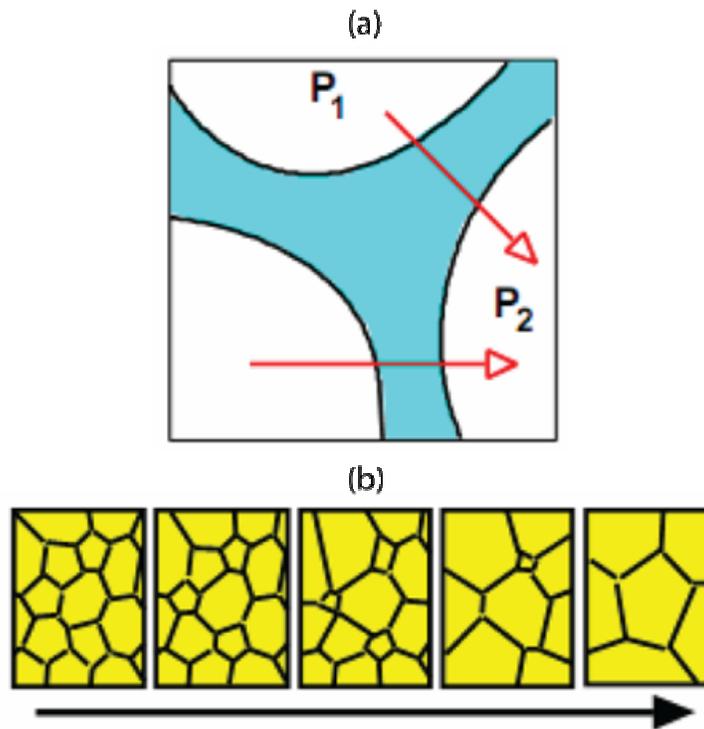


Figura 0.8 **Difusión gaseosa intra-burbuja**, (a) aspecto de la espuma a medida que transcurre el tiempo y el efecto de difusión gaseosa (b) [1].

#### 2.3.4. Método mixto para medición de espumabilidad y estabilidad de espumas

Es un método propuesto en el año 1995 en el laboratorio de Fenómenos Interfaciales, Reología y Petróleo (FIRP) donde se mezclan el método dinámico de Bikerman y el método estático de Ross-Miles. El primero se basa en generar la espuma desde la base del líquido inyectando el gas con un difusor poroso y observar los cambios de la espuma a flujo constante de gas en el transcurso del tiempo hasta alcanzar el equilibrio, como se observa en la zona izquierda de la figura 2.9. Una vez obtenido el equilibrio de la espuma, se procede a aplicar el método de Ross-Miles, se suspende el suministro de gas al sistema y se observan los cambios de la espuma en el tiempo hasta que desaparezca la última burbuja, como se percibe en la figura 2.9.

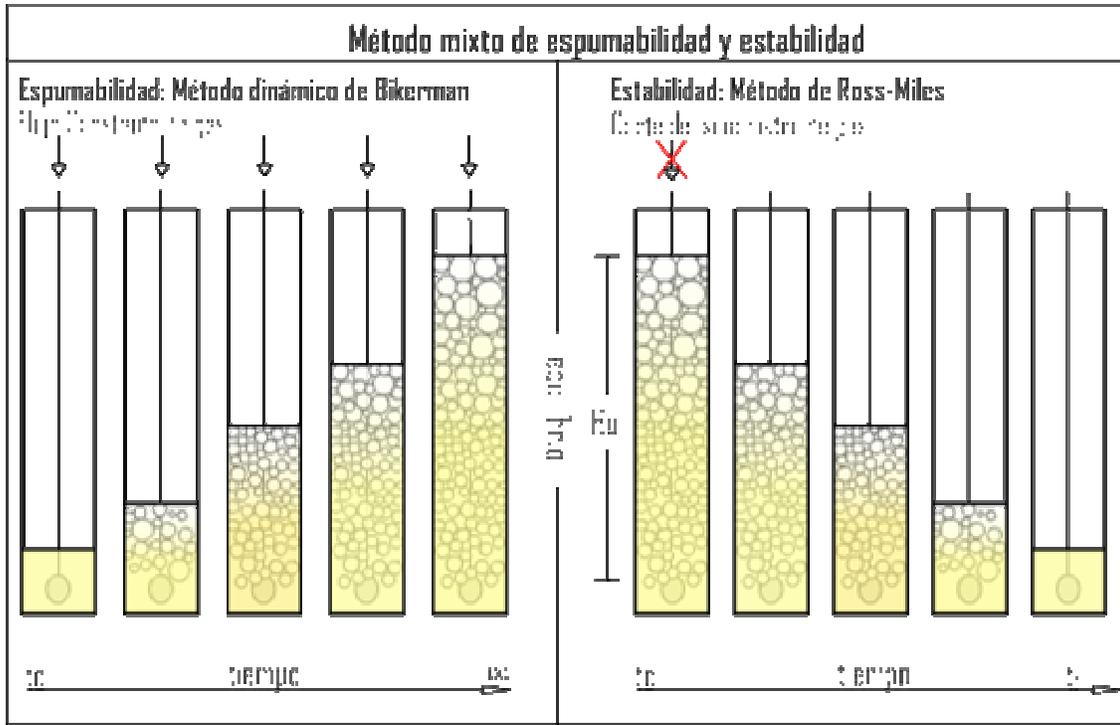


Figura 0.9 Método mixto para la espumabilidad y estabilidad de espumas. [5]

En el método mixto se presentan gráficas de variaciones de la altura de la espuma en el tiempo, tanto para la espumabilidad como para la estabilidad o colapso, y éstas dependen de factores físicos y químicos como presión, temperatura, viscosidad del medio, velocidad del flujo de gas, concentración de surfactantes, y presencia de aditivos como alcoholes o sólidos. [9]

### 2.3.5. Regímenes comunes de espumabilidad

Como se mencionó anteriormente las gráficas que con frecuencia se desarrollan en el estudio de espumas son gráficas de la altura de espuma en función del tiempo. Existen diferentes formas para las gráficas de espumabilidad que se describen a continuación:

#### Tipo Bikerman

La espuma crece en forma exponencial y en ocasiones en forma lineal con pendiente muy pronunciada, tal como se observa en la figura 2.10 (a). [23]

#### Tipo campana

Es el tipo de gráfica más común en sistemas no acuosos, representa una espuma que alcanza un máximo de espumabilidad y luego decae hasta estabilizarse en el equilibrio dinámico, la figura 2.10 (b) describe el comportamiento.

#### Tipo pulsante

Se produce un aumento lineal de la altura de la espuma con el tiempo hasta alcanzar un máximo de altura que decae bruscamente, luego la espuma vuelve a levantarse en forma lineal y a repetir el ciclo, como se detalla en la figura 2.10 (c).

#### Tipo sigmoideal

Se presentan múltiples etapas de crecimiento (generalmente 3), donde existe un crecimiento acelerado, luego una etapa donde el crecimiento se ve mermado en el tiempo y

por ultimo retoma la velocidad, el numero de etapas puede variar, como lo muestra la figura 2.10 (c).

### **2.3.6. Regímenes comunes de estabilidad**

La estabilidad en espumas de sistemas no acuosos está dominada en su mayor parte por propiedades físicas del sistema como la viscosidad [3]. Referente a los tipos de gráficas de estabilidad se tienen:

#### Tipo exponencial negativo

La variación de la altura en función del tiempo presenta un comportamiento exponencial negativo, como se observa en la figura 2.11 (a). Inicialmente la espuma cae con mucha velocidad y luego cambia su mecanismo de ruptura.

#### Tipo cuasi –rectilíneo

La altura de la espuma decrece casi linealmente con el tiempo; generalmente ocurre en espumas con poca viscosidad. La gráfica representativa se encuentra en la figura 2.11 (b).

#### Tipo escalonado

Ocurre en espumas que presentan desestabilización repentina en el decaimiento; la gráfica de la altura respecto al tiempo genera escalones bruscos como se observa en la figura 2.11 (c).

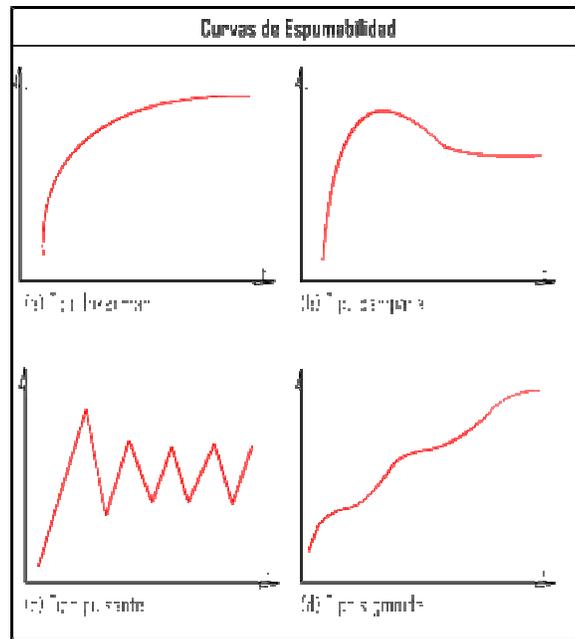


Figura 0.10 **Diferentes representaciones gráficas de la espumabilidad, altura (H) versus tiempo (t).** [9]

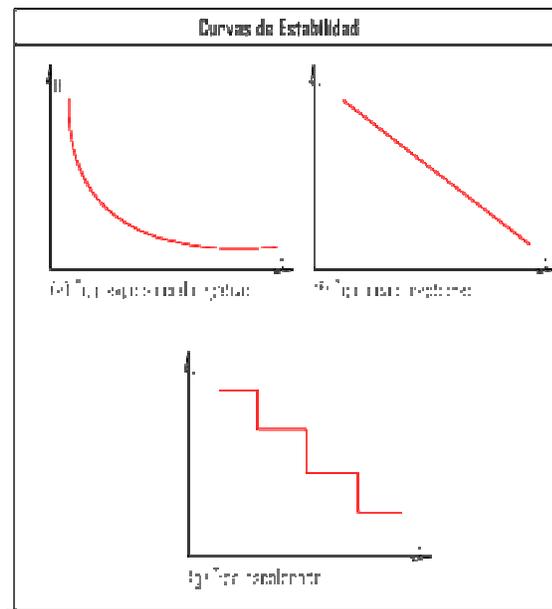


Figura 0.11 **Diferentes representaciones gráficas de la estabilidad, altura (H) versus tiempo (t). [9]**

### 2.3.7. Interacción surfactante-interface en espumas no acuosas

En las espumas acuosas es ampliamente conocida la interacción del surfactante con el medio donde se encuentra, debido a la naturaleza polar del agua y apolar del gas que se burbujea; en el caso de los sistemas no acuosos ambos medios son sistemas apolares lo que dificulta explicar el funcionamiento del surfactante. [3]

Se han realizado estudios para analizar el comportamiento de ciertos surfactantes de diferentes cargas en espumas no acuosas, no siendo concluyentes respecto al desenvolvimiento del surfactante en el medio. Algunos estudios concluyen que la sección hidrofóbica del surfactante podría ubicarse en la fase líquida de la espuma, pero son hipótesis no comprobadas. La espumabilidad y estabilidad hasta ahora es asociada a la viscosidad del fluido y a la viscosidad superficial. [3]

### **2.3.8. Alcoholes como aditivos en formulación de espumas no acuosas**

La adición de alcoholes de cadena larga en medios acuosos genera estabilidad en estas espumas ya que provocan una homogeneización de las cargas y un mejor empacamiento de las moléculas. En espumas de carácter no acuoso estos resultados no han sido revisados a profundidad y requieren de un análisis riguroso.

## **2.4. Lubricantes**

Los aceites lubricantes con sustancias de origen: animal, mineral, vegetal y sintético; estos permiten separar dos superficies en movimiento relativo. Reduciendo el desgaste, refrigerando, evacuando contaminantes y protegiendo el medio ambiente, los aceites lubricantes para vehículos automotores son el producto de una mezcla de ciertos derivados del petróleo por vía de refinación llamados bases lubricantes, con otros componentes químicos denominados aditivos. Los aditivos son sustancias de origen orgánico, que generalmente cumplen funciones específicas, de acuerdo a la aplicación que vaya a dársele al producto final. La denominación que se le confiere a estos aditivos está relacionada directamente con la propiedad que proveen.

### **2.4.1. Funciones de los aditivos**

#### Antiespumantes

Como su nombre lo indica inhiben la generación de espumas en un aceite; los más empleados son polidimetilsiloxanos, hidrocarburos perfluorados y derivados acetilénicos

#### Antidesgaste

Estos aditivos se adhieren a las superficies de contacto y forman una película que evita el desgaste de las mismas sin ningún tipo de reacción química asociada.

### Antioxidante

La función única de este tipo de aditivo es la de retrasar la reacción de oxidación del aceite lubricante. Los antioxidantes más empleados para temperaturas mayores a 93°C son los ditioposfosatos de zinc. Otros aditivos con esta función son compuestos fenólicos como el 2,6-ditercbutil-p-cresol, ésteres de azufre y algunas aminas aromáticas.

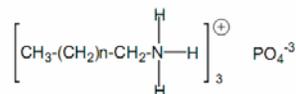


Figura 0.12 **Molécula de un aditivo anticorrosivo con ión fosfato.**

### Anticorrosivos

Su función básica es la de proteger a las superficies no ferrosas, formando una capa resistente a la corrosión ácida, un ejemplo de aditivo anticorrosivo se presenta en la figura 2.12.

### Extrema presión

Colabora en evitar la soldadura entre dos superficies en contacto por extrema presión entre las mismas.

### Detergente dispersante

Este tipo de aditivo reduce la formación de depósitos a altas temperaturas y mantienen finamente dispersos los contaminantes en el seno del aceite, retardando su espesamiento.

### Mejorador del índice de la viscosidad

Colabora en la reducción de la tendencia de la variación de la viscosidad del aceite por efecto de los cambios de temperatura.

## **2.4.2. Clasificación de los aceites lubricantes**

Principalmente se clasifican según la variación de la viscosidad respecto a la temperatura; ésta fue la primera forma de identificar a los lubricantes. En la actualidad las normas más conocidas y utilizadas que clasifican a los aceites lubricantes son: ISO, SAE y AGMA. La clasificación ISO se aplica para aceites industriales, la clasificación SAE se aplica para aceites de motor y de engranajes automotores, y la clasificación AGMA, se aplica para aceites de engranajes industriales.

Los aceites lubricantes también pueden clasificarse dependiendo de su lugar de origen; éstos pueden ser: orgánico, inorgánico o de origen sintético. Dentro los aceites de origen sintético se encuentran las bases lubricantes parafínicas, las cuales poseen porcentajes de hidrocarburos parafínicos de 75% o mayores; se caracterizan por poseer la siguiente fórmula química  $C_nH_{2n+2}$ , son relativamente estables a altas temperaturas, pero por el alto contenido de parafinas no funcionan satisfactoriamente a bajas temperaturas. Algunas características generales de estas bases lubricantes son que presentan un alto índice de viscosidad, es decir, varían escasamente la viscosidad con cambios bruscos en la temperatura, poseen baja tasa de

oxidación cuando se encuentran sometidas a altas temperaturas por largos períodos de tiempo; tienen baja volatilidad y bajo poder disolvente, y alto punto de congelación. Las bases lubricantes parafínicas son las más empleadas a nivel industrial para la fabricación de aceites de lubricación.

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

#### **3.1. Realización de ensayos preliminares para establecer las condiciones de operación**

Para la ejecución de los ensayos preliminares, se empleó el equipo Koehler K43002 (figura 3.1.a). El cilindro donde se llevaron a cabo las corridas experimentales (figura 3.1.b), tiene una capacidad de 1000 ml, con una apreciación de 10 ml. Este cilindro es parte del equipo Koehler y sus dimensiones son las que estipula la norma ASTM D892-03 (anexo A). Se decidió, trabajar con una temperatura de 30°C, ya que es la temperatura promedio del ambiente de trabajo y esto evitaría prolongar el tiempo de atemperamiento de la muestra para iniciar las pruebas. Se logró trabajar isotérmicamente con el sistema de baño de calentamiento que proporciona el equipo Koehler K43002.

La norma ASTM D 892 estipula el empleo de aire a  $94,6 \pm 5$  mL/min como gas burbujeante. El sistema mostrado utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>) basándose en el trabajo de Cova [9], con la finalidad de prevenir la oxidación de la base lubricante y del aceite SAE50 por el contacto brusco y continuo con el aire insuflado. El caudal de nitrógeno empleado forma parte de una de las modificaciones que se le realizaron en la norma, lo cual se trata en 3.1.1.b. El difusor de gas (figura 3.1.c) tiene una abertura de poro de 39 micrones, con una permeabilidad de 4500 cc/mm medidos a 250 mm H<sub>2</sub>O certificado por Koehler Instrument Company, Inc.

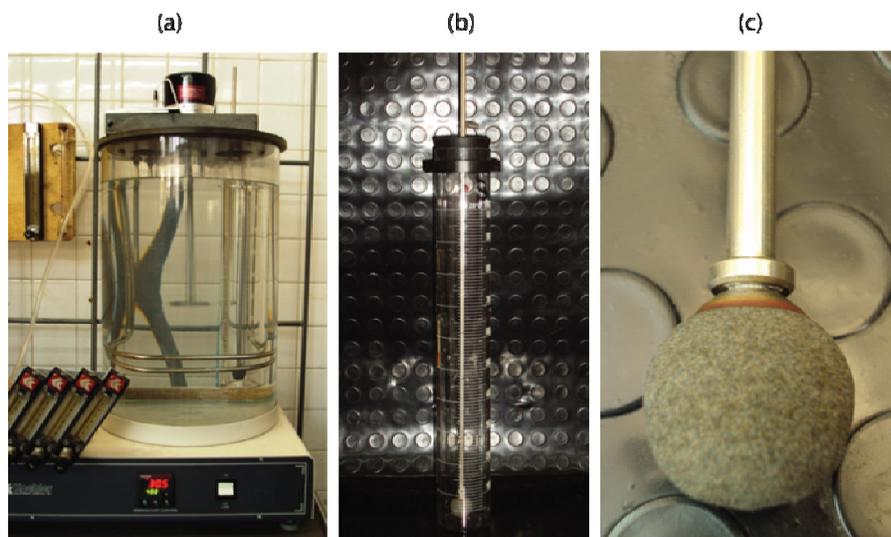


Figura 0.1 (a) Sección del equipo Koehler empleado, (b) cilindro de medición y (c) difusor de gas.

La medición del caudal de gas se realizó con un rotámetro digital *Buck Calibrator* (figura 3.2). Cabe destacar que el equipo Koehler permite la medición de caudales de gas siguiendo la norma ASTM D 892-0, pero los flujos manejados superan los límites de medición de los rotámetros del equipo Koehler, por lo que fue necesario emplear un flujómetro externo.



Figura 0.2 Medidor de flujo digital, Mini-Buck Calibrator.

El sistema contó con una válvula de alivio (figura 3.3) para cortar la alimentación de gas a la columna de espuma y como método de despresurización rápida del equipo. El

procedimiento empleado fue el método mixto para la medición de espumabilidad y estabilidad de espumas desarrollado en el FIRP [5]. En el apartado 2.3.3 se explicó el método mencionado.



Figura 0.3 **Válvula de alivio del sistema experimental.**

Antes de cada se realizó corrida un pre-espumeo de la muestra en la columna, con la intención de lubricarla y homogenizar el sistema a espumar. El procedimiento de pre-espumeo consistió en agregar 200 ml de la muestra en la columna de espumación seca. Luego, se inyectó el flujo de gas previamente determinado y generar una primera espuma. Después de alcanzado el equilibrio dinámico, se cortó el suministro de gas a la columna y se esperó que toda la espuma se desvaneciera. Una vez llegado a este punto, se procedió a aplicar el método mixto de medición. En la figura 3.4 se observa el diagrama del montaje empleado con todos sus accesorios.

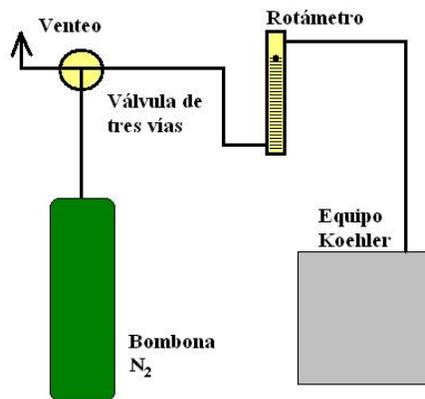


Figura 0.4 **Diagrama del montaje experimental para la aplicación del método mixto de espumabilidad y estabilidad de espumas.**

El montaje experimental (figura 3.4) inicia en la bombona que suministra el caudal de nitrógeno requerido. Este flujo se encuentra con la válvula de tres vías, que permite el paso del gas hacia el rotámetro o puede desviarlo al ambiente. El rotámetro se empleó como instrumento de medición de flujo. Una vez fijado el flujo del gas, éste alimenta la columna de espumación con la muestra que se encuentra sumergida en el baño de calentamiento del equipo. El control de la temperatura del baño es automático y se fija en el equipo Koehler. El gas deja el sistema luego de generar la espuma. El sistema ensamblado se observa en la figura 3.5.



Figura 0.5 **Sistema experimental para el estudio de la espumabilidad y estabilidad de mezclas no acuosas.**

### 3.1.1 Definición de la mezcla a espumar y del caudal de nitrógeno insuflado

La mezcla a espumar y el flujo de gas son parámetros fijos. Tomando en cuenta la norma ASTM D 892-03 se definió el volumen de la muestra en 200 ml. Basándose en los trabajos de Alcalá [9, 27] y Cova [19], que emplearon aceites lubricantes para vehículos automotor en sus corridas de espumación, se decidió probar diferentes mezclas de aceite lubricante SAE 50 con kerosene. Se planteó además la premisa de utilizar sistemas limpios de aditivos para asegurar un medio totalmente hidrocarbonado (hidrofóbico) y de esta manera evitar posibles sinergias de los aditivos con el surfactante. Los sistemas probados fueron mezclas de base lubricante parafínica con kerosene, mezclas de parafina líquida con kerosene y por último kerosene. En todos los sistemas se empleó como surfactante no iónico Span 80 al 0,1 %v/v. La concentración de surfactante utilizada se fijó según el trabajo realizado por Cova [19]. Las propiedades fisicoquímicas del Span 80 se encuentran reflejadas en la tabla 3.1.

Tabla 0.1 Características fisicoquímicas del Span 80 (Monooleato de Sorbitan)

Fórmula	M	$\rho$ (g/ml)	HLB
$C_{24}H_{44}O_6$	428,60	0,968	4,3

La mezcla de parafina líquida con kerosene no se logró probar en el equipo de espumación debido a que la parafina no se disolvió homogéneamente en el kerosene. Referente a las pruebas con el kerosene, no se generaron más de 10 ml de altura de espuma estable, lo que permitió descartarlos.

Para la formulación de las mezclas se empleó un cilindro graduado de  $100 \pm 1$  ml y matraces con tapa de 250 ml; ambos se observan en la figura 3.6.



Figura 0.6 **Matraces de 225 ml y cilindro graduado empleado en el desarrollo del proyecto.**

Se empleó una computadora portátil y el programa computacional Crono 3.0 para la recolección de los datos del tiempo. El método de obtención de datos fue fijar los volúmenes totales de la columna y marcar en el tiempo cuando la espuma cruzara dichos volúmenes; simultáneamente se realizaron las mediciones del volumen del líquido.

#### Relación Aceite SAE 50 – kerosene y base lubricante–kerosene

De los sistemas propuestos, éstos fueron los que resultaron mezclas totalmente homogéneas. Debido a que no se contó con suficiente base lubricante, las pruebas preliminares realizadas sólo se ejecutaron con las muestras de aceite SAE50-kerosene. Como ambos sistemas presentan viscosidades similares y en las espumas no acuosas esta propiedad rige en gran medida el comportamiento de la formación y la estabilidad [3], se consideró que no era necesario realizar las corridas exploratorias con ambos medios.

Con la finalidad de elegir la proporción más adecuada de aceite SAE50-kerosene, se realizaron múltiples corridas con 0,1 %v/v de Span 80 a un caudal de gas de 0,85 l/min y

mezclas de aceite SAE50-kerosene de 80:20, 60:40, 50:50, 45:65, 40:60, 30:70, 20:80 y 15:85 %v/v. Las primeras tres relaciones generaron burbujas grandes y lentas produciendo un volumen de espuma ilegible. Se observó como el líquido drenó y la espuma no ascendió. Este hecho es poco conveniente para la investigación, ya que se busca generar alturas de espumas que puedan ser registradas en el tiempo. Las mezclas restantes no presentaron inconvenientes y los datos obtenidos se registran en la tabla 3.2.

**Tabla 0.2 Datos de las pruebas exploratorias de espumabilidad para distintas relaciones Aceite SAE50-kerosene con 0,1%v/v Span 80 y 0,85 l/min.**

Relación aceite SAE50-kerosene en %v/v														
45:55			40:60			30:70			20:80			15:85		
t	Vt	VI	t	Vt	VI	t	Vt	VI	t	Vt	VI	t	Vt	VI
0,00	200	200	0,00	200	200	0,00	200	200	0,00	210	210	0,00	200	200
2,25	250	100	2,52	250	110	2,90	250	100	2,82	260	120	3,00	250	180
6,69	300	110	7,80	300	80	5,80	300	80	6,11	300	90	6,74	300	120
11,59	350	70	13,20	350	70	10,20	350	70	11,05	350	80	6,75	350	110
17,76	400	60	19,85	400	50	15,41	400	50	16,16	400	70	11,72	400	110
24,80	450	50	26,39	450	50	15,42	450	50	21,88	450	70	22,22	350	110
29,25	500	50	33,22	490	50	20,31	500	50	28,09	500	60	62,28	350	110
39,64	550	50	41,11	500	50	25,44	550	50	36,63	550	60	121,22	350	110
51,93	570	50	51,71	550	50	31,47	600	50	53,77	570	60	121,24	350	110
72,83	570	50	58,03	600	50	53,17	600	50	111,72	500	60	-	-	-
79,69	590	50	87,63	640	50	132,63	570	50	155,08	500	60	-	-	-
83,35	600	50	105,63	690	50	156,80	600	50	-	-	-	-	-	-
100,09	620	50	147,17	720	50	194,82	600	50	-	-	-	-	-	-
107,40	640	50	184,08	730	50	242,93	570	50	-	-	-	-	-	-
123,20	650	50	269,74	750	50	260,44	600	50	-	-	-	-	-	-
137,49	680	50	352,27	790	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
165,43	690	50	420,91	800	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
180,14	700	50	482,24	790	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
199,77	710	50	536,97	770	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
226,68	720	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

243,43	740	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
360,00	740	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

t: tiempo (s), Vt: vol. total (ml), Vl: vol. líquido (ml)

Con los datos recolectados se hicieron gráficas de altura de la espuma (He en cm) en función del tiempo (t) en segundos. Es común este tipo de representación gráfica en investigaciones sobre espumas [1, 4, 5, 6, 7, 9], ya que facilita la comparación de los datos y permite observar de una manera sencilla el comportamiento de las espumas estudiadas. Para ello fue necesario transformar el volumen total de espuma en altura de espuma con la ecuación de un cilindro, considerando que el frente de crecimiento de la espuma es totalmente horizontal (figura 3.7).

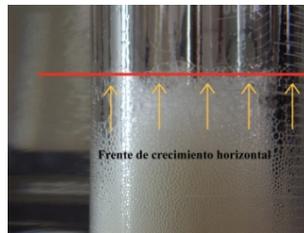


Figura 0.7 **Consideración del frente de crecimiento de espuma totalmente horizontal.**

El volumen de la espuma efectivo es la diferencia que existe entre el volumen total de la columna ocupada por la mezcla de espuma y líquido con el volumen que ocupa solo el líquido en la columna, como se ilustra en la figura 3.8.

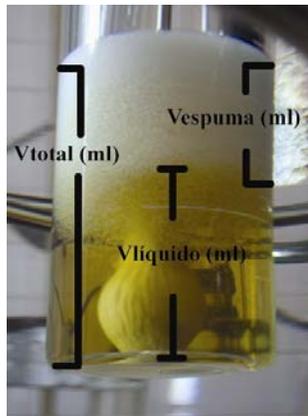


Figura 0.8 **Definición de volumen total de espuma y líquido.**

Para obtener la altura de la espuma en centímetros ( $H_e$ ) se divide el volumen de la espuma entre el área transversal del cilindro de espuma, como se observa en la siguiente ecuación:

$$H_e = \frac{V_{espuma}}{\pi r^2} = \frac{V_{total} - V_{liquido}}{\pi r^2} \quad (Ec. 3.1)$$

Sustituyendo en la ecuación 3.1 los valores correspondientes a  $t = 2,25s$  de la relación aceite SAE50-kerosene 45:55%v/v de la tabla 3.2 y empleando el radio de la columna (3 cm), la altura de la espuma se calculó de la siguiente manera:

$$H_e = \frac{250 \text{ cm}^3 - 100 \text{ cm}^3}{\pi (3 \text{ cm})^2} = 5,30 \text{ cm}$$

Debido a que la totalidad de los datos que se manejaron referente a la espuma fueron leídos en volumen y luego convertidos en altura con la ecuación 3.1, para todos los datos de todas las experiencias se consideraron las alturas como datos recolectados y no como resultados, Los datos se presentan en los anexos B, C, D

Para el análisis de curvas de estabilidad de espumas se empleó el método propuesto por Iglesias y colaboradores [3], donde se adimensionalizan los parámetros de las gráficas de estabilidad  $H_e$  (cm) y  $t$  (s) con la altura inicial del decaimiento ( $H_0$ ) y el tiempo de vida medio ( $t_{1/2}$ ), respectivamente. El tiempo de vida medio es el momento en el cual la espuma presenta la mitad de la altura original ( $H_0$ ) (figura 3.9). Con los datos adimensionalizados se linealizan los datos aplicando logaritmo base 10 a la relación de tiempos.

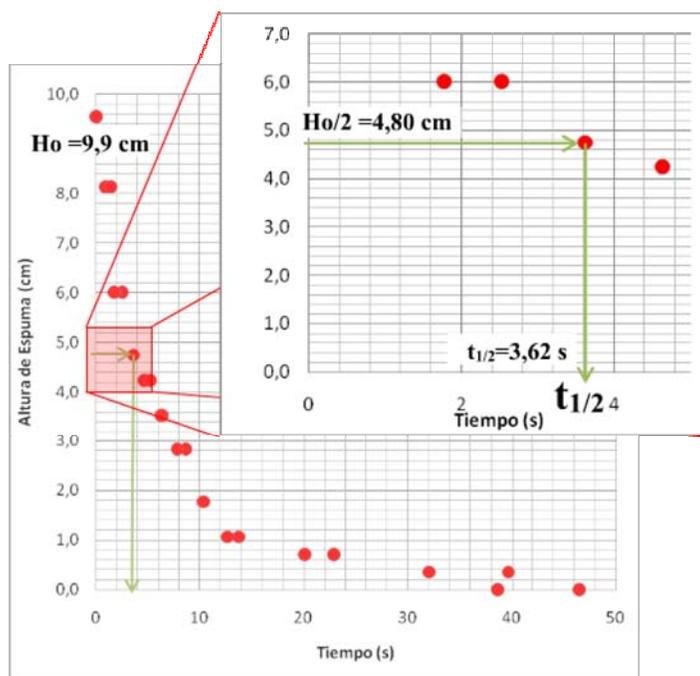


Figura 0.9 **Definición del parámetro tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) en una gráfica de estabilidad con 0,1 mol/l de butanol.**

Para ejemplificar los cálculos del método, se utilizaron los datos de estabilidad de la tabla D.6 del anexo D para el sistema 30:70%v/v base lubricante en kerosene, 0,1%v/v de Span 80 con 2-butanol a 0,025 mol/l (exceptuando la repetición).

El tiempo de vida medio ( $t^{1/2}$ ) se determina realizando una interpolación lineal, ya que en esta etapa de la estabilidad, el comportamiento es lineal respecto al tiempo. La interpolación se realiza entre dos datos de la tabla D.6 del anexo D que se encuentren por encima y por debajo, respectivamente, de la altura de vida media.

Para el ejemplo, la interpolación se realizó para la pareja de datos (3,46;5,0) y (4,88;3,5), donde el primer término del paréntesis representa el tiempo en segundos, y el siguiente la altura de espuma en centímetros. Ya que la altura de vida media fue de 4,25 cm, el valor interpolado de  $t^{1/2}$  fue de 4,17 s, estos parámetros se ubicaron en la tabla 3.3.

Los datos de altura y tiempo de la tabla D.6 se adimensionalizaron, dividiendo entre  $H_0$  (cm) y  $t^{1/2}$  (s), respectivamente. Luego se linealizaron con la aplicación de logaritmo base 10 a la relación de tiempos. Los resultados se plasman en la tabla 3.4.

**Tabla 0.3 Parámetros del método de Iglesias del sistema 30:70%v/v base lubricante en kerosene, 0,1%v/v de Span 80 con 2-butanol a 0,025mol/l**

$H_0$ (cm)	8,5
$t^{1/2}$ (s)	4,17
$\alpha$	0,83

La linealización de los datos de la tabla 3.4 se rige bajo la ecuación de la siguiente línea recta:

$$\frac{H}{H_0} = \frac{1}{2} - \alpha \log\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde  $\alpha$  fue definido por Iglesias como una constante de decaimiento, y que utilizaron Turner y Cova en sus investigaciones [28, 10].  $\alpha$  está relacionado con la velocidad de decaimiento, donde afecta el surfactante empleado y el mecanismo dominante en la ruptura de la espuma. Los valores  $\alpha$  se hallaron por regresión lineal aplicada a los datos de la tabla 3.3, y se observan en la tabla 3.4 junto a los parámetros que definen el método aplicado ( $t^{1/2}$  y  $H_0$ ).

**Tabla 0.4 Adimensionamiento y linealización de H(cm) y t(s) para 30:70%v/v base lubricante en kerosene, 0,1%v/v de Span 80 con 2-butanol a 0,025mol/l [3].**

H/H <sub>0</sub>	1,00	0,79	0,58	0,50	0,42	0,33	0,21	0,13	0,08	0,04	0,00
Log(t/t <sup>1/2</sup> )	-	-0,51	-0,08	0,00	0,07	0,20	0,33	0,48	0,69	0,97	1,00

Los resultados de la aplicación del método de Iglesias para diferentes sistemas se hallan tabulados en el anexo E.

#### Caudal de nitrógeno

Para definir el caudal inicial de referencia de gas que se empleó en el desarrollo de la investigación, se realizaron pruebas donde se mantuvo constante la mezcla a espumar en una proporción de 30:70%v/v de aceite SAE50-kerosene y 0,1 %v/v de Span 80, con temperatura estable en 30°C. Inicialmente se probó el caudal establecido en la norma ASTM D 892-03:  $94.6 \pm 5$  ml/min; dicho caudal no era suficiente para generar una espuma registrable. Entonces se utilizaron tres caudales diferentes de nitrógeno: 0,85 l/min, 1,01 l/min y 1,40 l/min, para seleccionar aquel que produjera una espuma con las características deseadas. Se recolectaron datos de volumen total (ml) y volumen del líquido (ml) en función del tiempo (s), y se transformaron en altura de espuma en centímetros (He) ( tabla 3.5).

**Tabla 0.5 Datos de las pruebas exploratorias de espumabilidad para distintos caudales de nitrógeno con una mezcla 30:70%v/v Aceite SAE50-kerosene con 0,1%v/v Span 80.**

Caudales de nitrógeno (l/min)					
0,85		1,01		1,4	
t	He	t	He	t	He
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4,57	3,89	3,38	5,31	5,25	5,31
6,96	7,78	6,13	7,43	11,96	7,43
12,55	9,90	11,25	9,90	23,24	9,90
17,58	12,03	15,58	12,03	37,71	12,03
17,64	14,15	20,09	14,15	40,64	14,15
23,83	15,92	24,64	15,92	47,91	15,92
36,93	17,68	30,13	17,68	55,79	17,68
66,50	21,22	39,25	19,45	64,08	19,45
97,11	22,64	49,08	21,22	72,33	21,22
123,86	22,99	64,96	22,99	93,02	22,99
154,66	23,70	134,94	26,17	107,03	24,76
210,93	24,76	159,52	26,53	125,36	25,46
246,72	24,76	188,00	27,23	137,08	26,17
279,33	25,11	207,49	26,53	166,75	26,53
314,72	24,76	-	-	183,64	27,23
372,36	25,11	-	-	211,08	28,29
-	-	-	-	253,13	29,00
-	-	-	-	335,08	29,71
-	-	-	-	465,58	30,06

t: tiempo (s), He: Altura de espuma (cm).

### 3.2. Determinación del efecto del tiempo de espera luego del pre.espumeo en la repetibilidad de los datos de formación del sistema

Tabla 0.6 Datos de altura de espuma en función del tiempo para diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo.

30:70%v/v base lubricante en kerosene , 0,1%v/v Span 80, 0.025mol/l de etanol									
Pre-espumeo		Tiempo de espera (min)							
		0		2		4		40	
t	He	t	He	t	He	t	He	t	He
0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
1,03	1,77	1,3	1,06	1,02	1,06	1,09	1,06	3,3	3,18
2,46	3,54	1,68	2,12	2,74	2,48	2,31	2,48	6,24	4,24
4,13	5,31	3,09	3,89	4,3	4,60	4,44	4,60	8,17	6,01
5,97	7,07	4,58	5,66	6,03	6,37	6,64	6,37	9,97	8,13
8,07	7,78	5,49	6,37	7,75	7,07	8,2	7,07	13,44	8,49
10,14	8,49	7,17	7,07	9,71	7,78	10,64	7,78	17,06	9,20
12,86	9,20	9,06	7,78	12,46	8,49	13,63	8,49	22,3	9,90
16,5	9,90	12	8,49	15,69	9,20	17,2	9,20	34,16	10,61
21,28	10,61	17,6	9,20	20,8	9,55	21,71	9,55	52,35	10,96
25,16	9,90	27,39	9,55	24,79	9,90	32,8	9,90	77,24	10,26
43,75	9,55	31,41	9,55	38,49	9,90	50,02	9,55	150	9,90
157,3	9,90	72,03	9,55	68	9,90	115,27	9,90	-	-
-	-	124,31	9,55	82,39	9,90	190,13	9,55	-	-

t: tiempo (s), He: Altura de espuma (cm).

En la determinación del efecto del tiempo de espera luego del pre-espumeo en la repetibilidad de las mediciones, se realizó una prueba a tres muestras diferentes. Para todos los sistemas preparados, se emplearon 200 ml de solución como lo indica la norma ASTM D892-03, manteniendo la relación 30:70%v/v de base lubricante en kerosene. La primera muestra no

contuvo Span 80 ni alcohol; la segunda y tercera muestras fueron formuladas con 0,1%v/v de Span 80 y 0,025 mol/l y 0,1 mol/l de etanol, respectivamente. La prueba consistió en generar curvas de formación de espuma con el método mixto para el pre-espumeo y para espumas creadas luego de un tiempo de espera de 0, 2, 4 y 40 minutos del pre-espumeo. Los datos recogidos para la segunda muestra se exponen en la tabla 3.6 y los datos para el resto de los sistemas se hallan en la tabla B.1 del anexo B.

Las condiciones operacionales fueron: temperatura fijada en 30°C y caudal de nitrógeno en 0,85 ml/min.

### **3.3. DESCRIPCIÓN DEL EFECTO DE ALCOHOLES EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL, ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DEL SISTEMA**

Durante esta etapa se mantuvieron constantes el flujo de gas, formulación de la mezcla y temperatura del sistema. Para describir el efecto de los diferentes alcoholes se empleó como muestra 200 ml de solución formulada con 30:70%v/v base lubricante en kerosene con 0,1%v/v de Span 80, un caudal de nitrógeno de 0.85 l/min, una temperatura de 30°C y sin tiempo de espera luego del pre-espumeo. Una vez predeterminado el sistema base, se emplearon 9 alcoholes con tres concentraciones diferentes cada uno y se repitieron el 60% de las corridas. La lista de los alcoholes y sus propiedades fisicoquímicas se encuentran en la tabla 3.7. Como parámetro patrón de comparación se utilizó la mezcla formulada sin agregarle ningún tipo de alcohol.

Tabla 0.7 **Propiedades fisicoquímicos de los alcoholes utilizados.**

Alcoholes	Número de átomos			M	$\rho$ (g/ml)	Pureza
	Carbono	Oxígeno	Hidrógeno			
Etanol	2	1	6	46,07	0,788	0,998
n-propanol	3	1	8	60,10	0,800	0,995
iso-propanol	3	1	8	60,10	0,786	0,998
n-butanol	4	1	10	74,12	0,810	0,995
sec-butanol	4	1	10	74,12	0,807	0,99
ter-butanol	4	1	10	74,12	0,770	0,99
n-pentanol	5	1	12	88,15	0,811	0,99
iso-pentanol	5	1	12	88,15	0,81	0,99
n-octanol	8	1	18	130	0,82	0,99

Se decidió arbitrariamente fijar las concentraciones de los alcoholes en moles por litros (mol/l) y asignarle: 0,025, 0,05 y 0,1 mol/l de alcohol para cada corrida experimental. Esto con la finalidad de comparar detalladamente el efecto de la misma cantidad de moles de diferentes alcoholes. En trabajos anteriores [9,10], las concentraciones de los alcoholes han sido expresadas en concentraciones volumétricas, lo que conlleva a emplear para una misma concentración el mismo volumen para diferentes alcoholes, sin embargo, debido a que la masa molar y la densidad de los alcoholes varía, entonces el número de moles se ve modificado si la concentración utilizada es volumétrica.

Para el cálculo del volumen requerido de cada alcohol empleado en las diferentes concentraciones se utilizó la siguiente expresión:

$$V_{alcohol} = \frac{M}{\rho} \frac{V_{muestra} C_{deseada}}{1000ml/l \cdot pureza} \quad (Ec. 3.2)$$

Donde  $V_{alcohol}$  representa el volumen en mililitros requerido de alcohol,  $V_{muestra}$  es la cantidad de muestra a utilizar (200 ml),  $C_{deseada}$  es la concentración de alcohol en mol/l que se requiere y  $pureza$  es la fracción de pureza que posee el alcohol utilizado.

Si se desea preparar una muestra de sec-butanol con 0,01 mol/l, se extraen los valores de masa molar, densidad y pureza de la tabla 3.5 correspondiente al sec-butanol, y se sustituyen en la Ec. 3.2 como se observa a continuación:

$$V_{alcohol} = \frac{\frac{74,12g}{mol}}{\frac{0,807g}{ml}} \frac{200 ml \cdot 0,1 mol/l}{1000 ml/l} \cdot 0,99 = 1,86 ml$$

Todos los volúmenes necesarios para preparar las diferentes mezclas con los alcoholes se encuentran en la tabla 3.8.

Tabla 0.8 **Volumen de alcohol requerido (ml) para preparar las diferentes concentraciones de las muestras.**

Alcoholes	Concentración de alcohol deseada en mol/l		
	<b>0,025</b>	<b>0,05</b>	<b>0,1</b>
Etanol	0,29	0,59	1,19
n-propanol	0,38	0,76	1,51
Iso-propanol	0,38	0,77	1,53
n-butanol	0,46	0,92	1,84
Sec-butanol	0,46	0,93	1,86
Ter-butanol	0,49	0,97	1,94
n-pentanol	0,55	1,10	2,22
Iso-pentanol	0,55	1,10	2,17
n-octanol	0,54	1,6	3,23

Para la preparación de las soluciones se utilizaron matraces de 250 ml con tapa y se llevaron a cabo los siguientes pasos: se midieron las fracciones de base lubricante y kerosene necesarios empleando cilindros graduados de  $100 \text{ ml} \pm 1 \text{ ml}$ . Debido que la muestra fue de 200 ml y la relación base lubricante-kerosene de 30:70%v/v, entonces se midieron 60 y 140 ml respectivamente de cada producto. Una vez que se tenía la muestra base se procedió a agregarle el surfactante, 0,1%v/v de Span 80 (0,2 ml de Span 80 en 200 ml de mezcla). Por último, se agregó el volumen de alcohol requerido dependiendo de la formulación a preparar (tabla 3.8). Cuando se tenían presentes todos los componentes en el matraz, la mezcla se agitó manualmente durante aproximadamente 2 minutos.

Antes de aplicar el método mixto para la medición de espumabilidad y estabilidad planteado por el FIRP en 1995 [5], se realizó la medición de la tensión superficial de cada una de las muestras.

### **3.3.1 Medición de la tensión superficial**

Para realizar la medición de la tensión superficial de cada muestra, previo a la espumación, se empleó el tensiómetro de anillo Du Nouy (figura 3.10). Se utilizó la totalidad de la muestra (200 ml) y se calibró el equipo cada 5 mediciones.

A cada muestra se le realizaron tres mediciones de tensión superficial con el tensiómetro Du Nouy y luego se calculó el promedio aritmético de las tres mediciones para determinar la tensión superficial de la muestra. Los datos recolectados para el sistema con sec-butanol a  $0,1 \text{ mol/l}$  se encuentran reflejados en la tabla 3.9.

Tabla 0.9 **Datos de tensión superficial para una muestra con sec-butanol a 0,1 mol/l**

Medición	Tensión superficial (dinas/cm)	Promedio aritmético (dinas/cm)	Desviación estándar
1	29,5	29,7	0,21
2	29,9		
3	29,6		



Figura 0.10 **Tensiómetro de Anillo, Du Nouy.**

El resto de los datos de tensión superficial obtenidos, se encuentran en la tabla C.1 del anexo C.

### 3.3.2 **Medición de la espumabilidad y estabilidad de la espuma**

A cada muestra se le aplicó el método mixto de medición de espumabilidad y estabilidad de espumas descrito en el apartado 2.3.3, donde se recabaron datos de altura en función del tiempo para la formación y colapso de la espuma. La tabla 3.10 muestra los datos recopilados para el n-propanol a 0,025mo/l. Los demás datos se encuentran tabulados en el anexo C.

Tabla 0.10 **Datos de alturas en función del tiempo para espumabilidad y estabilidad de una muestra con 0,025mol/l de n-propanol**

Formación				Estabilidad			
1 <sup>era</sup> corrida		repetición		1 <sup>era</sup> corrida		repetición	
t	He	t	He	t	He	t	He
0	0,0	0	0,0	0	9,2	0	9,9
1,49	1,4	1,24	1,4	1,06	6,7	1,22	7,8
2,39	3,2	2,36	3,2	4,68	5,0	3,74	6,0
3,86	5,7	4,14	5,7	6,11	3,5	5,86	4,2
5,8	6,4	5,68	6,4	8,16	2,8	6,91	3,5
7,93	7,1	7,49	7,1	10,88	1,8	8,75	2,8
11,75	8,1	10,77	8,1	14,82	1,1	10,82	1,8
18,46	8,8	13,36	8,8	22,9	0,7	14,8	1,1
21,85	9,2	14,52	9,2	38,16	0,4	23,33	0,7
26,71	9,2	18,08	9,9	43,35	0,0	42,13	0,4
61,08	9,2	23,36	11,0	-	-	48,93	0,0
91,82	9,2	31,24	11,7	-	-	-	-
-	-	51,13	10,6	-	-	-	-
-	-	92,28	9,9	-	-	-	-

t: tiempo (s), He: altura de espuma (cm)

### 3.4. Interpretación del efecto de la posición del grupo hidroxilo de los alcoholes en la espumabilidad y estabilidad del sistema

La metodología empleada y los datos recopilados para cumplir este objetivo fueron explicados en el apartado anterior. Para analizar los datos se organizaron en función de los alcoholes con isómeros.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1. Resultados y discusión

##### 4.1.1. Realización de ensayos preliminares para establecer las condiciones de operación

El sistema experimental y las condiciones operacionales utilizadas se mantuvieron constantes en todas las experiencias, y permitieron la evaluación de la espumabilidad y la estabilidad de sistemas no acuosos modificando parámetros de formulación. La figura 3.5 presenta el equipo que se utilizó para los análisis.

Debido a la cantidad de datos que se recogen por corrida experimental y la naturaleza del método mixto de medición de espumabilidad y estabilidad, sólo se utilizó una de las cuatro columnas disponibles del equipo Koehler para la medición de la formación y estabilidad de las espumas.

La válvula de tres vías (figura 3.3) se planteó para el corte instantáneo de alimentación de nitrógeno, pero el equipo Koehler permite de una manera más sencilla realizar la misma tarea.

Para homogenizar la columna y la mezcla hidrocarbonada, se implantó el pre-espumeo. En otras investigaciones también se emplea este método [9, 27]. La aplicación de este procedimiento se consideró un factor importante, ya que cuando se agrega la muestra en el cilindro de espumación, hay secciones de la misma que se impregnan con solución, lo que genera zonas de la columna con líquido en las paredes y otras que no.

## Definición de la relación aceite SAE50-kerosene y base lubricante-kerosene

La figura 4.1 muestra la espumabilidad a las diferentes relaciones de aceite SAE 50 – kerosene.

Se observa en la figura 4.1, que para la relación de 15:85 de aceite SAE 50–kerosene la espuma que se generó es pobre en altura comparada con el resto de las relaciones estudiadas. Se detalla que a medida que la cantidad de aceite presente en la mezcla es mayor, aumenta considerablemente la altura de la espuma generada. A medida que hay mayor presencia de aceite, la mezcla tendrá mayor viscosidad. Esto afirma el hecho planteado por Schmidt [3] y confirmado por Cova [10] y Belandria [7], que relaciona la altura de espuma generada directamente con la viscosidad del sistema.

Se definió la relación patrón 30%v/v de aceite, ya que produjo una espuma medible en la columna y esta relación permitió tomar datos de volúmenes en caso de que la formulación con alcoholes generara más espuma o disminuyera la altura de la misma; a diferencia del resto de las relaciones, que podrían no leerse datos de volúmenes, o en el peor de los casos desbordar la columna de espuma.



## Definición del caudal de nitrógeno

Los flujos por debajo de 0,85 l/min no arrojaron resultados legibles en la columna. De la figura 4.2 se determinó el caudal de nitrógeno más conveniente que se empleó en el desarrollo de la tesis.

Se observa en la figura 4.2 que a mayor flujo de caudal hay un ligero ascenso en la altura de la espuma y se tarda más en alcanzar el equilibrio dinámico. Los caudales de 1,01 y 1,40 l/min generaron buenas alturas de espumas, pero esos flujos también formaban burbujas grandes que causaban trenes de arrastre en la espuma (figura 4.3); como también lo observó Cova [10] en su estudio.

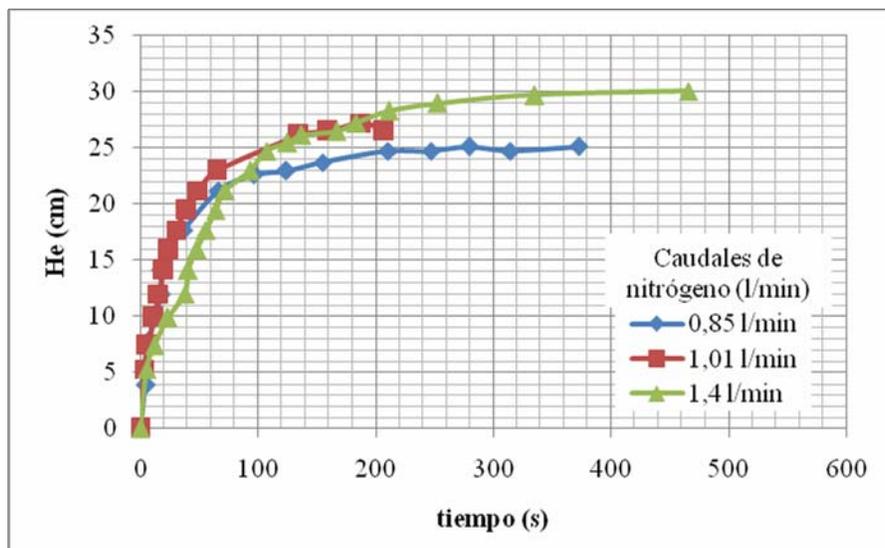


Figura 0.2 **Espumabilidad para la mezcla 30:70%v/v Aceite SAE50-kerosene con 0,1%v/v Span 80 a diferentes caudales de nitrógeno.**



Figura 0.3 **Diagrama de un tren de burbujas.**

Debido a que estos trenes inciden negativamente en las mediciones de espumabilidad, se decidió utilizar el caudal de 0,85 l/min como caudal de operación, el cual produjo una altura de espuma aceptable de 26,53 cm y el tamaño de burbuja generado en el difusor de gas se mantenía homogéneo(figura 4.4).



Figura 0.4 **Espuma en formación con caudal de 0,85 l/min y la mezcla 30:70 aceite SAE 50-kerosene con burbujas de tamaño homogéneo.**

Otro efecto observado de los caudales mayores a 0,85 l/min y decisivo para la elección de éste valor como caudal de operación, fue que al formarse la espuma en su totalidad, la altura del líquido disminuyó lo suficiente para quedar por debajo del nivel del difusor, esto indicaba que el gas estaba siendo inyectado directamente en la espuma y no en el líquido, generando de esta manera burbujas aún más grandes y heterogéneas en tamaño respecto a las burbujas iniciales.

#### **4.1.2. Determinación del efecto del tiempo de espera luego del pre-espumeo en la repetibilidad de los datos de formación de una mezcla base lubricante-kerosene a diferentes concentraciones de surfactantes**

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran las corridas con 0,05 y 0,1 mol/l de etanol, respectivamente; en ellas se reflejan las curvas de espumabilidad realizadas para determinar el efecto del tiempo de espera luego del pre-espumeo. Se observa que en ambas figuras se mantiene el mismo comportamiento en cuanto al tiempo de espera. A medida que el tiempo es mayor, la espuma tiende a comportarse como la corrida de pre-espumeo.

En la figura 4.5 y 4.6, se observa que indiferentemente del tiempo de espera la altura de la espuma al momento del equilibrio dinámico se mantiene prácticamente constante entre 9,9 y 10,3 cm, y para la figura 4.5 el rango se halla entre 9,9 cm y 10,3 cm. Y para la figura 4.6 se halla alrededor de 10 cm. Lo que indica que el tiempo de espera luego del pre-espumeo solo perturba la máxima altura alcanzada por la espuma en su etapa de crecimiento, mas no afecta la altura en el equilibrio dinámico.

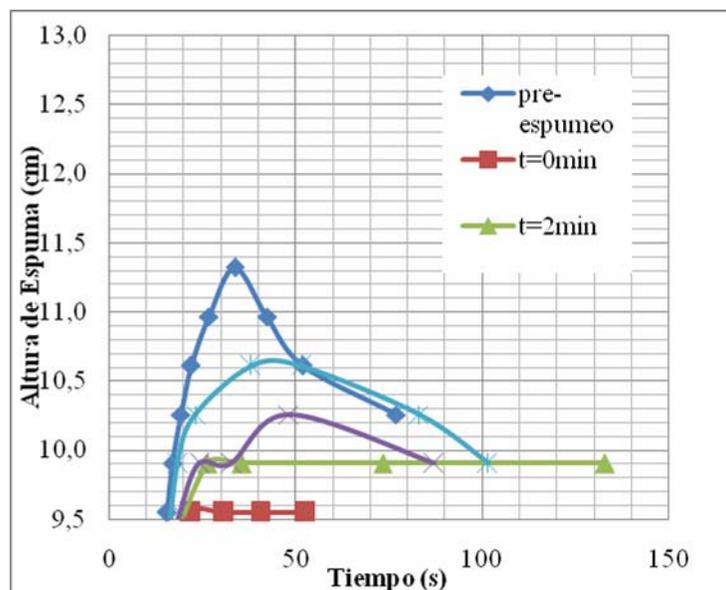


Figura 0.5 Espumabilidad para la mezcla 30:70%v/v base lubricante-kerosene con 0,1%v/v Span 80 y 0,05 mol/l de etanol, a diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo.

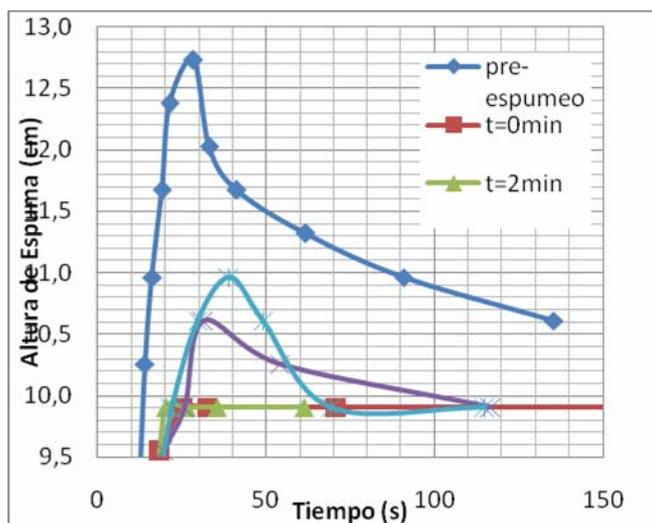


Figura 0.6 Espumabilidad para la mezcla 30:70%v/v base lubricante-kerosene con 0,1%v/v Span 80 y 0,1 mol/l de etanol, a diferentes tiempos de espera luego del pre-espumeo.

Posiblemente, los fenómenos observados en las gráficas de las figuras anteriores, ocurran por dos causas. Primero, cuando se realiza el pre-espumeo la columna se impregna

internamente con la solución espumada lo que genera un espesor de película lubricante que se desplaza en dirección contraria a la dirección de la espuma, oponiendo una fuerza al crecimiento de la misma. El grosor de la película disminuye a medida que transcurre el tiempo ya que el líquido se moviliza hacia el fondo de la columna, como se observa en la figura 4.7. En un tiempo infinito, existirá una única capa de líquido en la columna que representa la capa inmóvil de líquido sujeta a la pared, en ese momento el comportamiento de la espuma sería similar al comportamiento de campana del pre-espumeo. En las figuras 4.5 y 4.6 se observa que para un tiempo de espera de 40 minutos el comportamiento tipo campana para la formación de espuma se asemeja más al pre espumeo que el resto de curvas expuestas para los demás tiempos de espera (0, 2 y 4 minutos).

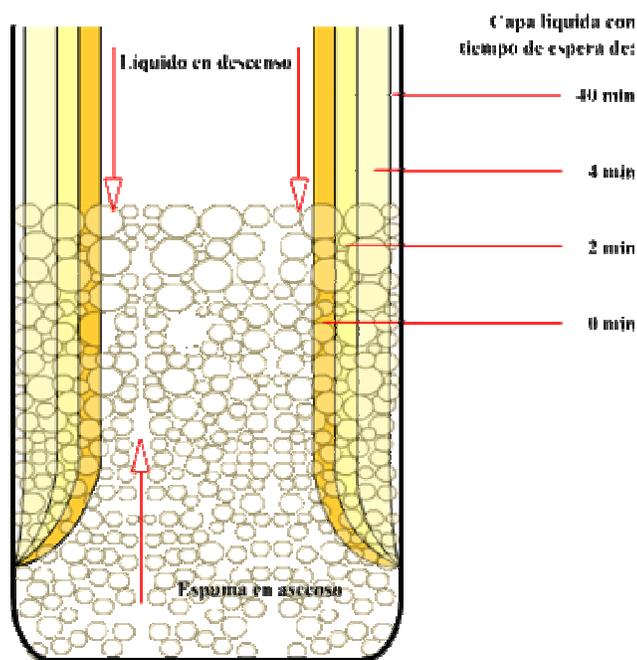


Figura 0.7 Movimientos de la espuma y el líquido luego del pre-espumeo.

En segundo lugar, existe la posibilidad de que las moléculas de surfactantes se posicionen de alguna manera en la interface líquido gas, cuando se realiza el pre-espumeo, las moléculas de surfactantes ascenderán con las burbujas y disminuirá la concentración efectiva del mismo en el líquido residual del fondo de la columna. Cuando el pre-espumeo finaliza y se

inicia el tiempo de espera, la concentración de surfactante en el fondo se irá restaurando a medida que el líquido de las paredes de la columna desciende. Si el tiempo de espera es cero, entonces no se contará con la cantidad de surfactante inicial, lo que podría provocar una disminución en la altura máxima de la espuma.

#### **4.1.3. Descripción del efecto de alcoholes en la tensión superficial, espumabilidad y estabilidad de una mezcla base lubricante-kerosene**

##### Efecto en la tensión superficial

De los factores que permiten la formación de espumas, se conoce que la tensión superficial es uno de los que juega un rol importante [1, 15]. En pruebas experimentales con espumas acuosas, y como lo describen las explicaciones teóricas [1, 2], es sabido que una disminución de la tensión superficial refleja directamente un aumento en la espumabilidad de una muestra. Para sistemas no acuosos, el trabajo de Cova [10] no fue concluyente respecto a la variación de la tensión superficial como función de la fracción o relación de aceite empleado y no se encontraron investigaciones donde la tensión se modificara en función de la concentración de alcoholes.

En la gráfica de la figura 4.8, se observa un escaso crecimiento de la tensión superficial respecto a las concentraciones de los alcoholes empleados. La gráfica permite separar en secciones los comportamientos.

Los primeros tres alcoholes de cadena más corta (etanol, n-propanol e iso-propanol), provocan un ligero aumento en la tensión superficial utilizando como referencia la muestra sin

alcohol. La magnitud del aumento de la tensión superficial se encuentra en un rango de 0,4 a 0,9 dinas/cm.

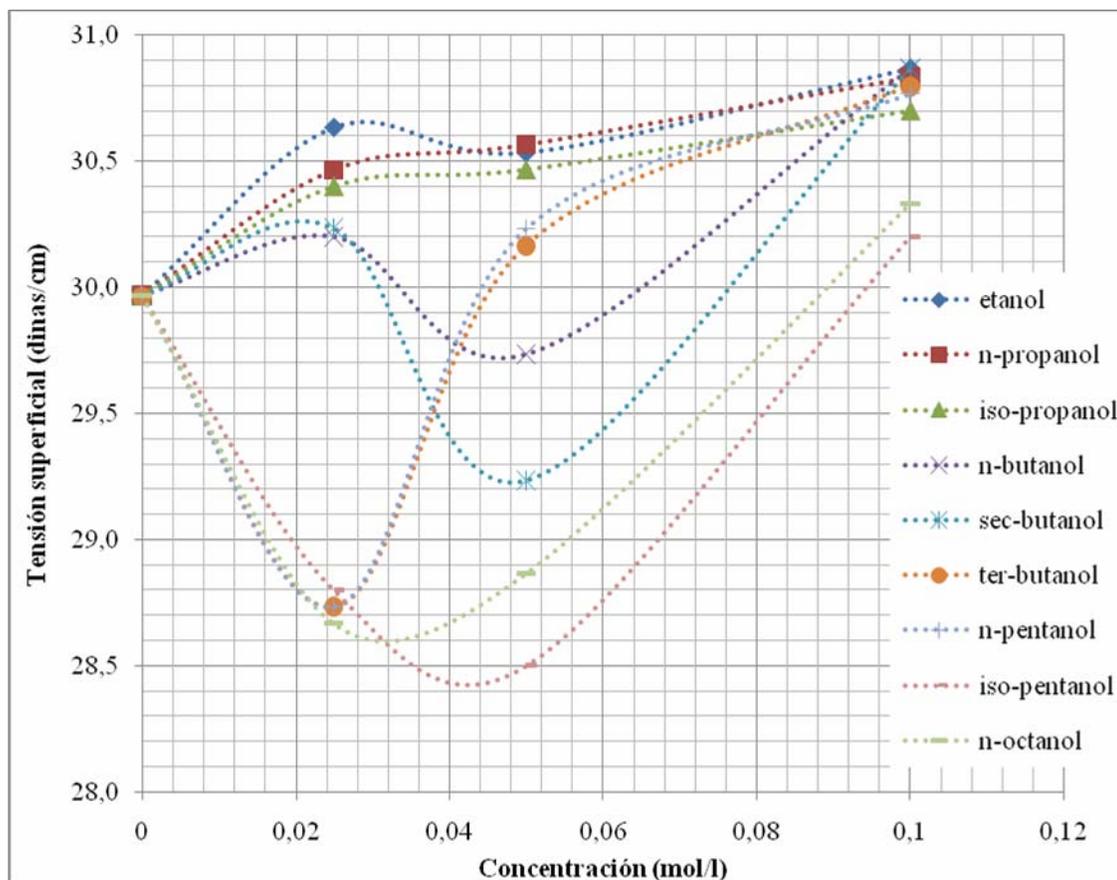


Figura 0.8 Variación de la tensión superficial con la adición de alcoholes.

En segundo lugar se hallan los alcoholes de tamaño intermedio (siendo la referencia el alcohol más grande empleado, n-octanol), el n-butanol y el sec-butanol, que presentan un comportamiento similar entre ellos. Para las concentraciones de 0,025 mol/l no hay cambio aparente de la tensión respecto al patrón, para 0,05 mol/l se presenta una disminución repentina en la tensión, seguida de un ascenso en 0,1 mol/l.

Luego se agrupan los alcoholes ter-butanol y n-pentanol; ellos comparten la misma forma de curva, una disminución de 1,2 dinas/cm para la concentración de 0,025 mol/l y un ascenso brusco de la tensión para las concentraciones de 0,05 y 0,1 mol/l.

Por último se presentan el alcohol de cadena más larga (n-octanol) y el iso-pentanol, los cuales disminuyen la tensión superficial en casi dos unidades para concentraciones de 0,025 y 0,05 mol/l, para luego incrementar el valor hasta aproximadamente el valor inicial (30 dinas/cm). El comportamiento provocado por ambos alcoholes es similar a parábolas cóncavas hacia arriba.

Estos comportamientos posiblemente tienen explicación en base a la solubilidad de los alcoholes debido a la polaridad de los mismos en la mezcla estudiada, y en la interacción con el Span 80, ya que es un sistema limpio de aditivos y el surfactante es el único componente distinto al medio hidrocarbonado.

Los alcoholes de cadena corta son más polares que los de cadena larga debido a su estructura; esto disminuye la solubilidad del mismo en un medio no acuoso, dificultando así el libre tránsito del alcohol en la muestra para formar complejos con el surfactante o introducirse en la interface. Se puede detallar en la figura 4.10 la mezcla del sistema con metanol (alcohol totalmente insoluble en la solución). Estos alcoholes de cadena corta, posiblemente migren a la interface del sistema ocupando lugares que ocuparía el surfactante, provocando posiblemente un aumento de la tensión. Aunado a esto, los alcoholes de cadena corta, por ser menos polares, son compatibles con el Span 80 para formar puentes de hidrógeno, lo que podría producir aumento de la tensión superficial, ya que algunas moléculas de surfactantes que se posarían de cierta manera en la interface gas-líquido se encuentran secuestradas por el alcohol.

En contraposición, los alcoholes de cadenas largas y/o con ramificaciones considerables como el iso-pentanol o el ter-butanol presentan mayor solubilidad en medios no acuosos, gracias a su estructura poco polar (la relación carbono-OH es pequeña como se observa en la tabla 3.7). Ésto colabora con la posible sinergia entre el alcohol y el surfactante que se evidencia en la figura 4.8 con la disminución de la tensión (a concentraciones bajas). A medida que se aumenta la concentración, todos los alcoholes aumentan la tensión; posiblemente las moléculas de alcoholes se agrupen entre ellas y formen complejos que limitan la sinergia con el Span 80 y la migración a la superficie gas-líquido. La figura 4.8 describe un límite de concentración donde la tensión incrementa para todos los alcoholes. Con los datos que se manejan no es posible concluir sobre los valores de concentración que provocan la inflexión en el comportamiento de la tensión. Podría inferirse que existe una zona de concentraciones donde ciertos alcoholes cumplen un papel de espumantes y otra donde juegan un rol de inhibidores.



Figura 0.9 **mezcla no acuosa con metanol insolubilizado.**

Debido a que la apreciación del equipo empleado es de  $\pm 0,1$  dinas/cm (Anillo Du Nouy) y las variaciones observadas en la figura 4.9 son pequeñas (entre 0,2 y 1,5 dinas/cm), estas experiencias se podrían efectuar con equipos más precisos y corroborar estos resultados, además de ampliar el barrido de concentraciones utilizadas.

## Efecto en la espumabilidad

Como se mencionó en la metodología del proyecto, las gráficas que comúnmente se estudian cuando se trabaja con espumas, son de altura en función del tiempo (figuras 4.10, 4.11 y 4.12). Para los procesos de crecimiento y decaimiento, las graficas respectivas se relacionan con espumabilidad y estabilidad respectivamente.

Las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 representan la espumabilidad del sistema con 0,025, 0,05 y 0,1 mol/l de los diferentes alcoholes en ese orden. En la gráfica de la figura 4.11 se observan comportamientos tipo Bikerman y campana en la formación de las espumas estudiadas. Se extraen de la figura 4.11 varios comportamientos, el primero se halla por debajo del patrón (muestra sin alcohol); allí se encuentran conglomerados los alcoholes de cadena corta y los isómeros de ramificaciones sencillas como el 2-butanol. Se observa que para el comportamiento descrito, el equilibrio dinámico se alcanza con una altura de espuma entre 8 y 10 cm alrededor de 2 cm menos que la muestra patrón; Se aprecia en la tabla 4.1 las diferentes alturas alcanzadas en el equilibrio dinámico, en ella puede observarse el comportamiento descrito anteriormente.

Por otra parte se encuentra la sección sobre la curva de la muestra patrón. Allí están presentes las curvas de espumabilidad donde afectaron los alcoholes con cadena larga, y con ramificaciones menos sencillas en cuanto a estructura como el ter-butanol. Sobre la muestra patrón, los alcoholes iso-pentanol y n-octanol alcanzaron una altura máxima de espuma alrededor de 25 cm, muy por encima del resto de los alcoholes. Los alcoholes ter-butanol y n-pentanol presentaron alturas máximas de espuma alrededor de los 15 cm. Todos los alcoholes

descritos sobre la curva patrón de la figura 4.11 tienen su equilibrio dinámico entre 1 y 2 cm por encima de la muestra patrón como se detalla en la tabla 4.1.

Puede asegurarse basándose en las figuras 4.8 y 4.10 que existe una relación directa de los alcoholes con la tensión superficial y de manera conjunta con la formación de espumas en sistemas no acuosos, ya que para la concentraciones de 0,025mol/l, los alcoholes que presentaron menores valores de tensión superficial fueron iso-pentanol y n-octanol (figura 4.9) y son los que mayor espumación presentan en la figura 4.11. La posible explicación de estos hechos se comentó en el apartado 4.1.3.(a), donde se discutió sobre la tensión superficial.

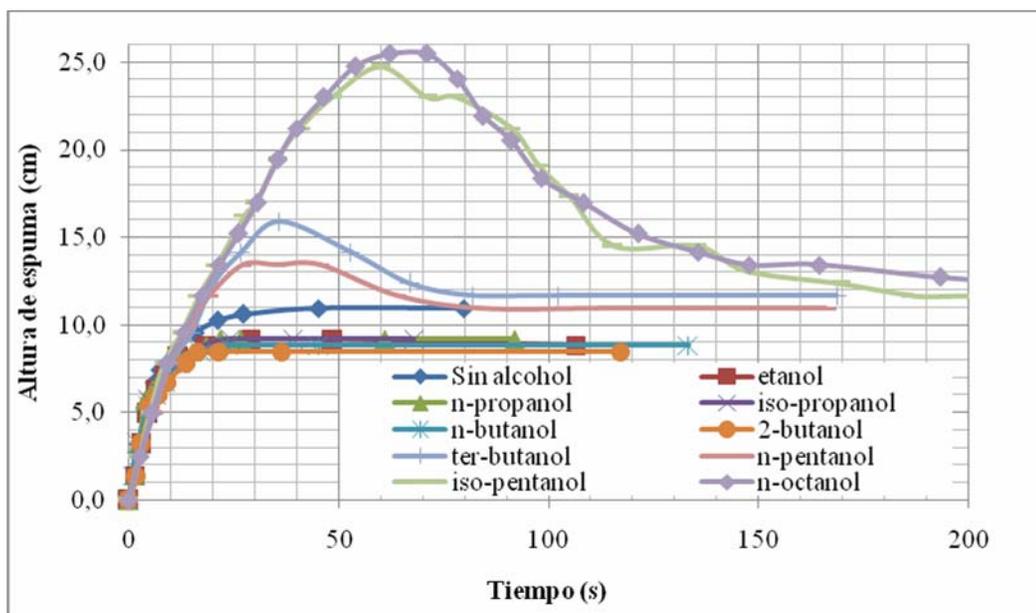


Figura 0.10 **Espumabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,025 mol/l.**

Las figuras 4.11 y 4.12 pueden discutirse de manera análoga y conjuntamente a la figura 4.10, ya que son similares en cuanto a comportamiento. En ambas figuras se observa que los alcoholes cumplieron un papel inhibitor en la espumación, debido a que disminuyeron la

altura en el equilibrio dinámico entre 1,5 y 2,5 cm de la espumación alcanzada por la muestra patrón (tabla 4.1).

**Tabla 0.1 Alturas en el equilibrio dinámico (H<sub>0</sub> en cm) para el sistema 30:70%v/v base lubricante en kerosene con 0,1%v/v de Span 80 con diferentes alcoholes.**

	concentraciones de alcoholes en mol/l		
	0,025	0,05	0,1
Sin Alcohol	11		
Etanol	8,8	8,8	9,5
n-propanol	9,2	9,2	9,2
iso-propanol	9,2	9,2	9,5
n-butanol	8,8	10,3	9,5
2-butanol	8,5	9,5	9,2
ter-butanol	11,7	9,9	9,5
n-pentanol	11	9,9	8,8
iso-pentanol	11	9,5	8,8
n-octanol	12,4	8,8	8,8

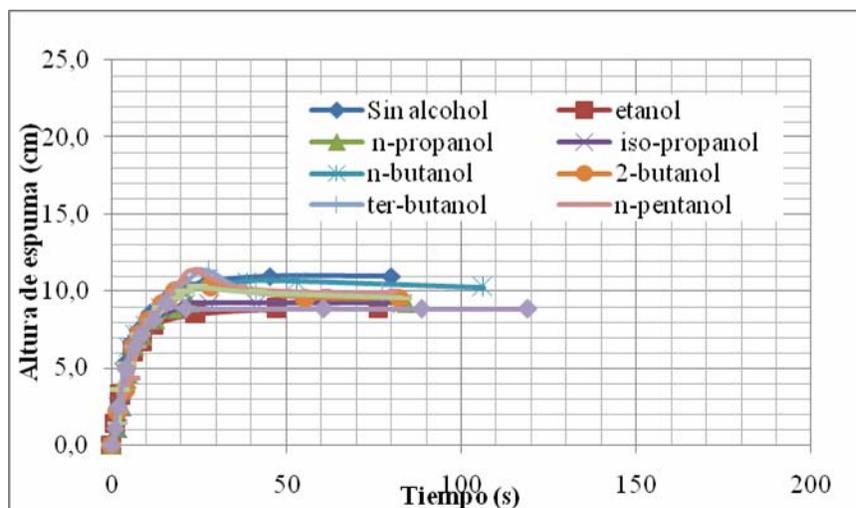


Figura 0.11 Espumabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,05 mol/l.

Se observa una anomalía en la espumabilidad del n-butanol con 0,1 mol/l, la curva que describe es una campana con altura máxima de 17 cm, que rompe el patrón de comportamiento general de la gráfica completa. Este hecho puede ser consecuencia de haber tomado los valores con un tiempo de espera muy prolongado luego del pre-espumeo (apartado 4.1.2), ya que se observa que la altura al momento del equilibrio dinámico es similar al resto de los alcoholes utilizados.

Existe una ambigüedad en cuanto al efecto de los alcoholes de cadena larga y su relación con la tensión superficial, en la gráfica de espumabilidad con concentración de 0,05mol/l (figura 4.11), ya que estos deberían haber generado mayor espumación; lo que indica una posible medición errónea de la tensión superficial para dichas muestras. La razón por la que no se repitieron estas mediciones recae en el hecho de la dificultad de obtener suficiente materia prima del proyecto, la base lubricante.

De la tabla 4.1 se puede concluir que los alcoholes afectan la altura al momento de alcanzar el equilibrio dinámico.

Se puede extraer de las figuras 4.10 a 4.12 que los diferentes alcoholes no afectan la velocidad de ascenso de la espuma en su primera etapa de crecimiento (para los primeros diez segundos). El crecimiento es básicamente una función lineal del tiempo, independiente de la concentración y tipo de alcohol utilizado.

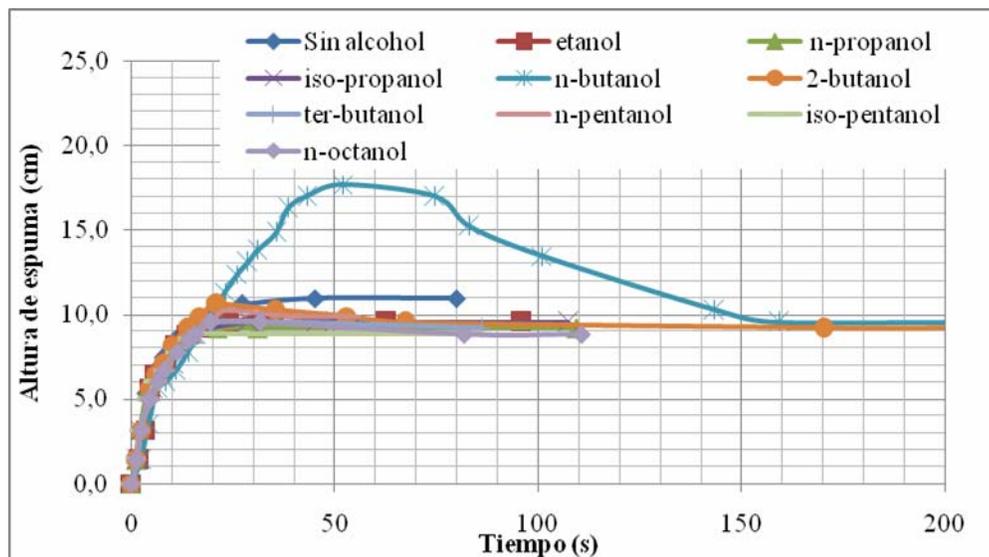


Figura 0.12 **Espumabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,1 mol/l.**

#### Efecto en la estabilidad

Referente a la estabilidad de las espumas no acuosas, se conoce por investigaciones previas [3, 7, 10], que la fase de decaimiento o estabilidad está regida en mayor medida por la viscosidad del sistema. La figura 4.13 representa la gráfica de estabilidad de espumas para la concentración 0,1 mol/l de los diferentes alcoholes. Debido a que la estabilidad no varió con

las diferentes concentraciones de alcoholes y presentan el mismo comportamiento, se tomó como referencia para la discusión la figura 4.13. Las figuras para las concentraciones de 0,025 y 0,05 mol/l se encuentran en el anexo F.

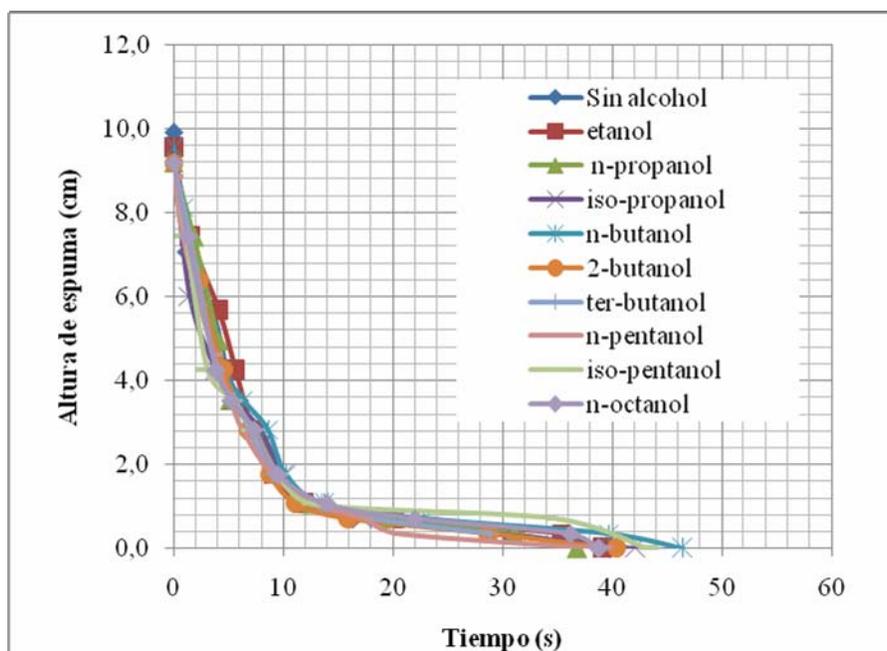


Figura 0.13 **Estabilidad del sistema con los diferentes alcoholes a 0,1 mol/l.**

La figura 4.13 describe un comportamiento de la estabilidad en forma de exponencial negativo. Cova [10], en su investigación obtuvo comportamientos cuasi lineales en sus gráficas de estabilidad, y, por otra parte, Delgado [29] y Alcalá [9, 27] obtuvieron variaciones exponenciales y cuasi lineales en sus gráficas de estabilidad.

Aparentemente la estabilidad del sistema no acuoso utilizado no varía con la adición de alcoholes en el rango de concentraciones. Los alcoholes no son modificadores de la viscosidad, por lo que no deberían afectar los mecanismos de estabilidad en los sistemas no acuosos. Como se evidencia en la figura 4.13, para todos los alcoholes el comportamiento de decaimiento es similar, disminuye en forma cuasi lineal hasta los diez segundos del proceso para luego cambiar bruscamente de patrón o perfil.

En los experimentos realizados, una vez transcurridos diez segundos en el decaimiento, las burbujas tardaban más tiempo en cohesionar, lo que generaba una altura entre 0 y 1 cm que permanecía durante varios minutos e incluso quedaban burbujas en la columna (figura 4.14). Las lamelas de las burbujas presentes en los últimos minutos son gruesas, ya que en ese punto la viscosidad juega un papel importante en la estabilización.

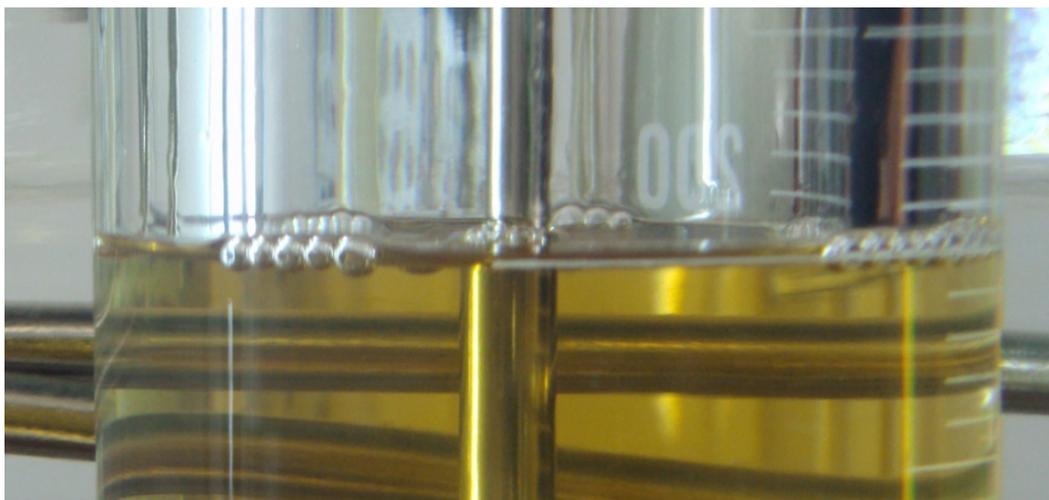


Figura 0.14 **Burbujas remanentes luego de la prueba de estabilidad.**

Para realizar un análisis más preciso de las graficas de estabilidad, se efectuó la aplicación del método de Iglesias [5]. Sólo se aplicó a la concentración de alcoholes de 0,025mol/l y se despreciaron los valores iniciales y finales de los datos recopilados, tal como

lo hizo Iglesias en su trabajo. La gráfica obtenida se presenta en la figura 4.15 y los datos de donde proviene la gráfica se encuentran en el anexo E.

La aplicación del método de iglesias es efectiva incluso para sistemas no acuosos, siempre que las espumas sean de corta vida (figura 4.15). Se detalla un cambio en la pendiente de la recta cuando esta atraviesa el tiempo de vida media ( $\text{Log}(t/t_{1/2})=0$ ) lo que se le atribuye a un cambio en el mecanismo de ruptura de la espuma, así como lo describe iglesias [5] y lo corrobora Cova [10].

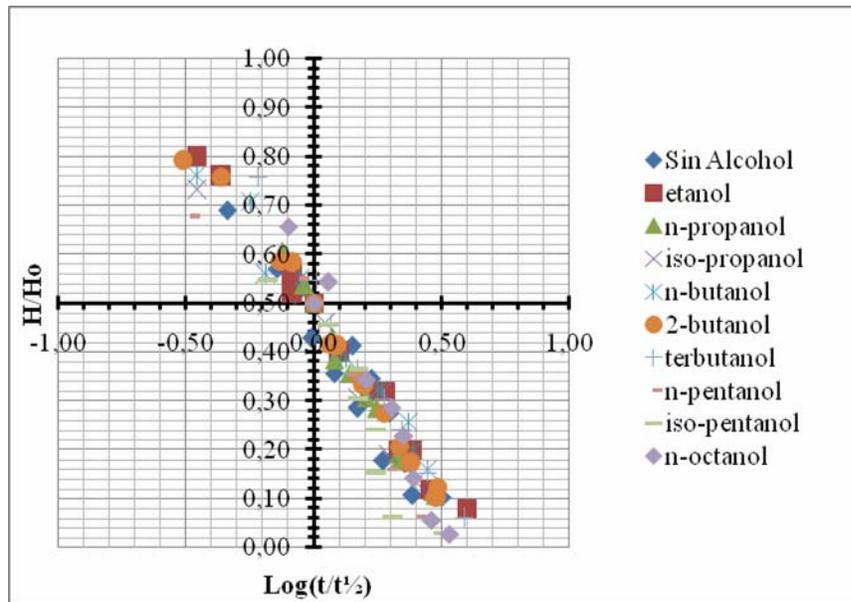


Figura 0.15 **Relación  $H/H_o$  contra  $\text{Log}(t/t_{1/2})$  para el sistema con todos los alcoholes al 0,025 mol/l.**

Los parámetros numéricos de la figura 4.15 se encuentran en la tabla 4.2, se observa que para todos los casos, los valores de  $\alpha$  se encuentran sobre 0,67, esto indica que las diferentes espumas presentaron un colapso rápido e induce a deducir que la propiedad de mayor dominio

en la estabilidad de la espuma es la viscosidad, estos resultados son similares a los obtenidos por Cova [10].

Tabla 0.2 **Parámetros del método de Iglesias con diferentes alcoholes a 0,025 mol/l.**

	Ho	t <sup>1/2</sup>	α
Sin Alcohol	10,3	4,92	0,76
etanol	8,8	3,92	0,73
n-propanol	9,2	5,09	0,85
iso-propanol	9,2	4,52	0,71
n-butanol	8,8	3,71	0,67
2-butanol	8,5	4,17	0,74
terbutanol	11,7	4,68	0,85
n-pentanol	11	5,47	0,71
iso-pentanol	11,7	5,48	0,89
n-octanol	12,4	4,9	1

Iglesias comentó que pueden existir variaciones en los mecanismos de colapso, estos se reflejarían como cambios en la pendiente de la gráfica H/Ho contra Log(t/t<sup>1/2</sup>). Para observar los posibles cambios de mecanismos, se elaboró la figura 4.17, donde se tomaron en cuenta todos los valores recolectados y se separaron las tres secciones que se observan. Allí se logra apreciar tres formas lineales con pendientes de rectas diferentes. Para la primera sección ocurren grandes cambios de altura en poco tiempo, lo que lleva a pensar que la velocidad de difusión intraburbuja y el drenaje de líquido son los fenómenos que dominan esta sección. Una imagen de la espuma totalmente desarrollada (figura 4.16) permite observar que la maduración de Oswald se presenta de manera incompleta, ya que las burbujas en el tope de la columna no forman figuras totalmente poliédricas, debido a que no son lo suficientemente estables para

soportar las presiones de disyunción que se generan con la presencia de bordes de Plateau, aún cuando la tensión superficial de la solución es suficientemente baja.

El color de las burbujas en el tope de la torre da una idea de la cantidad de líquido existente en las lamelas de las burbujas; mientras el color sea más pálido, menor cantidad de líquido habrá. Entonces cuando inicie el proceso de decaimiento, si una sección de la espuma presenta poco líquido (figura 4.16 mitad derecha), la estabilidad durará muy poco en esa zona, como se observa en la figura 4.17: las zonas 1 y 2.

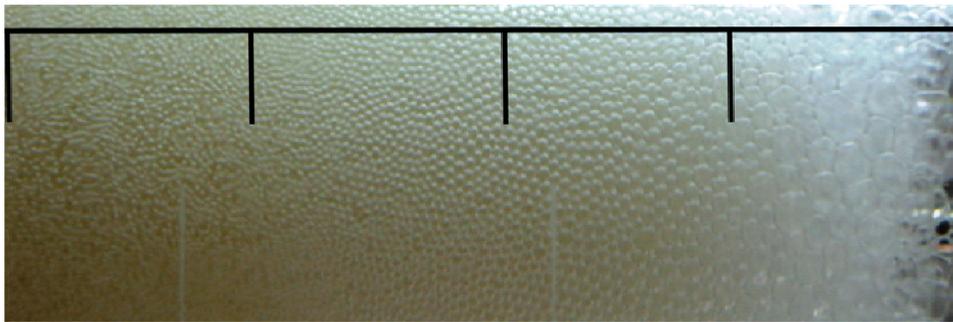


Figura 0.16 **Perfil de tamaño y forma de burbuja (maduración de Oswald).**

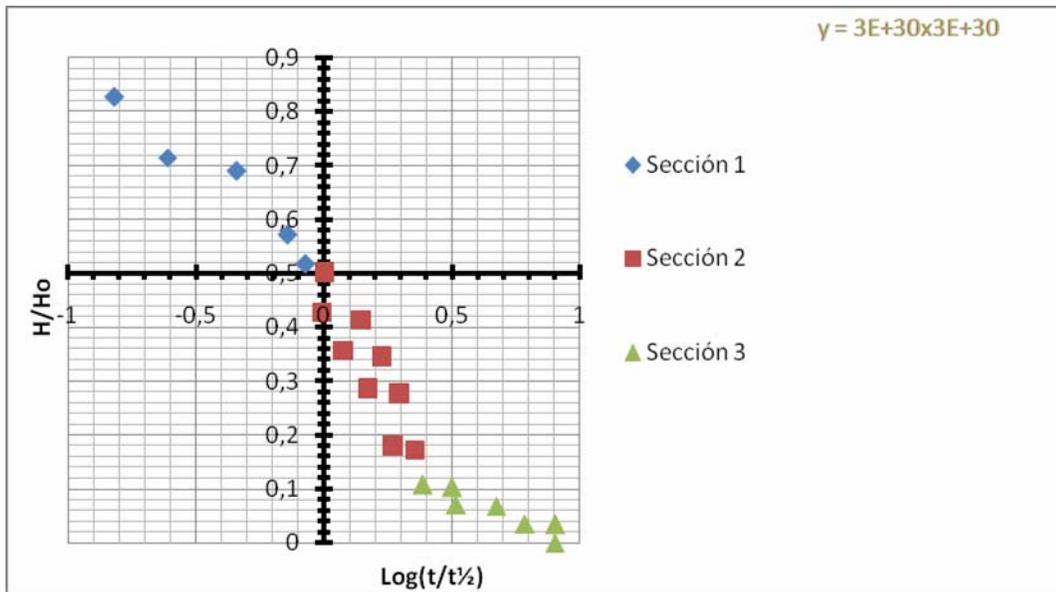


Figura 0.17 **Relación  $H/H_o$  contra  $\text{Log}(t/t_{1/2})$  para el sistema sin alcohol y las regresiones lineales de sus secciones.**

Por otro lado, se muestra la tercera sección en la figura 4.17, que representa un proceso estable de decaimiento, donde los cambios de altura en función del tiempo son escasos y por ello la pendiente de dicha sección es la más cercana a cero. Posiblemente, la razón de este hecho recaiga sobre la viscosidad de la solución, ya que en ese punto la relación gas-líquido es pequeña; es decir, existe más líquido que gas en un volumen determinado y debido al espesor de la lamela, el gas contenido en ellas no puede escaparse.

El parámetro  $\alpha$  del método de Iglesias introduce una idea de la velocidad de decaimiento de la espuma, siempre que no varíe su mecanismo de ruptura (espumas con estabilidad lineal). Una propuesta de modificación al método de iglesias, implicaría separar los datos arrojados por la linealización adimensionalizada que propuso este investigador, y obtener los parámetros  $\alpha$  para cada sección, lo que facilitaría el estudio de la estabilidad para espumas con comportamientos similares a los presentados en este proyecto. En el caso específico de la

figura 4.17, los valores de la constante  $\alpha$  para las secciones 1, 2 y 3 serían 0,39, 0,76 y 0,18 respectivamente, donde se describen las formas en las que la espuma decayó en el tiempo.

#### **4.1.4. Interpretación del efecto de la posición del grupo hidroxilo del alcohol en la espumabilidad y estabilidad de una mezcla base lubricante-kerosene**

Cuando se analiza el efecto de un compuesto químico en alguna propiedad de un sistema, deben tomarse en cuenta sus diferentes formas de organización en el espacio. Se analizó el efecto de algunos isómeros del propanol, butanol y pentanol. siendo determinante la posición del grupo hidroxilo del alcohol.

Las figuras 4.18 hasta 4.24 describen únicamente la sección de interés en la espumabilidad del sistema estudiado con los alcoholes y sus isómeros a las diferentes concentraciones de los mismos; solo se muestra la zona donde se detalla el equilibrio dinámico.

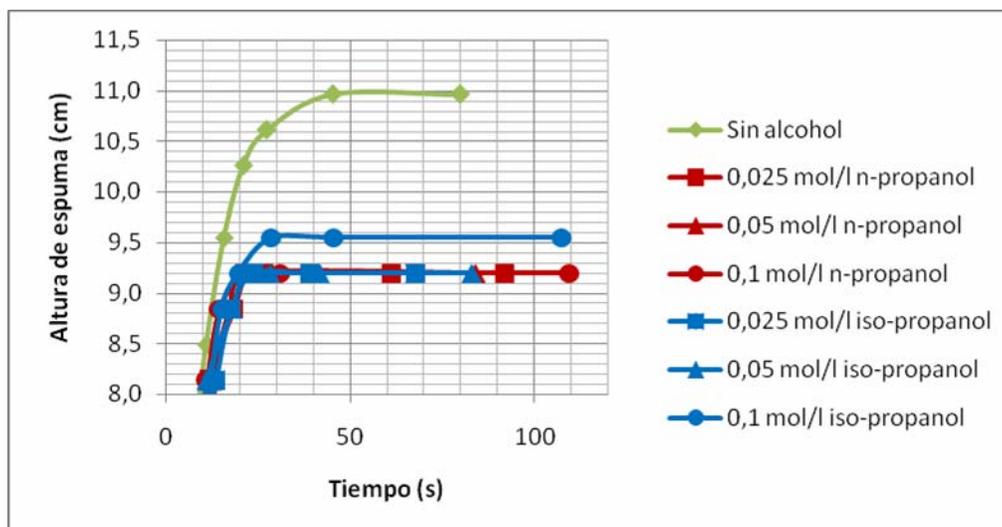


Figura 0.18 **Espumabilidad del sistema con diferentes concentraciones de isómeros del propanol.**

De los alcoholes probados, el único que no generó cambios considerables en función de sus isómeros fue el propanol. Se observa en la figura 4.18 que el alcohol disminuyó la altura de la espuma respecto a la muestra de referencia, pero los comportamientos del n-propanol y del iso-propanol son totalmente similares (inclusive con las variaciones de concentración). Se detalla en la gráfica 4.18, que el iso-propanol a 0,1 mol/l se encuentra levemente sobre los demás alcoholes. Este hecho no se considera relevante ya que solo se aleja 0,3 cm de altura y entra dentro del rango de error de medición de la columna.

Las figuras 4.19, 4.20 y 4.21 representan las gráficas de espumabilidad para el butanol y sus isómeros. Los comportamientos del n-butanol y del 2-butanol se mantienen similares para las diferentes concentraciones de los mismos. En todo momento, el n-butanol generó entre 0,5 y 1 cm más de altura que el 2-butanol. La comparación entre estos dos isómeros no es concluyente ya que la diferencia de altura no es suficiente para no considerar el error de apreciación del equipo. A diferencia de los otros isómeros, el ter-butanol tiene una tendencia a

disminuir la espumabilidad a medida que aumenta la concentración del alcohol en la muestra (exceptuando la concentración de 0,025mol/l).

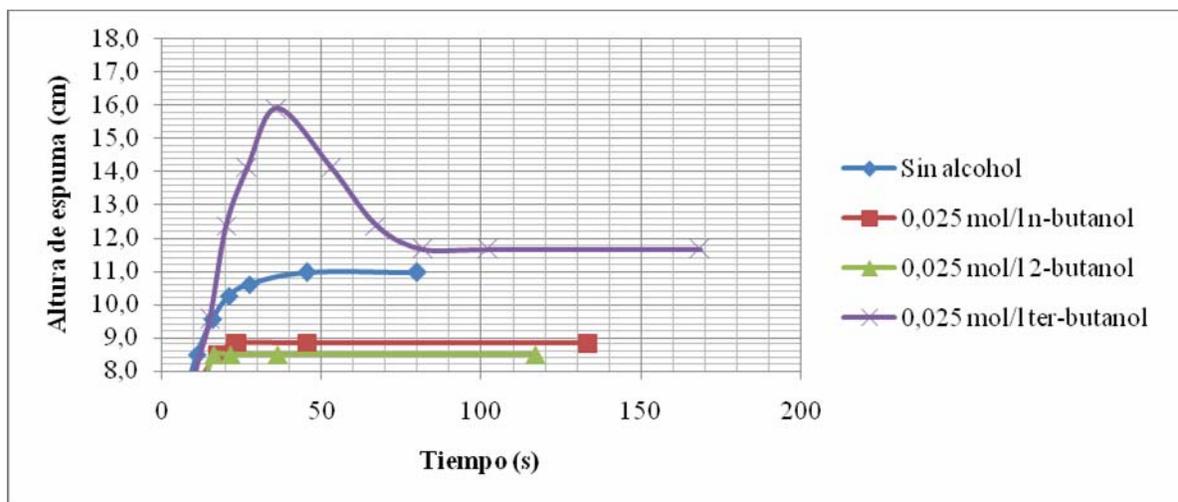


Figura 0.19 Espumabilidad del sistema con isómeros del butanol a 0,025mol/l.

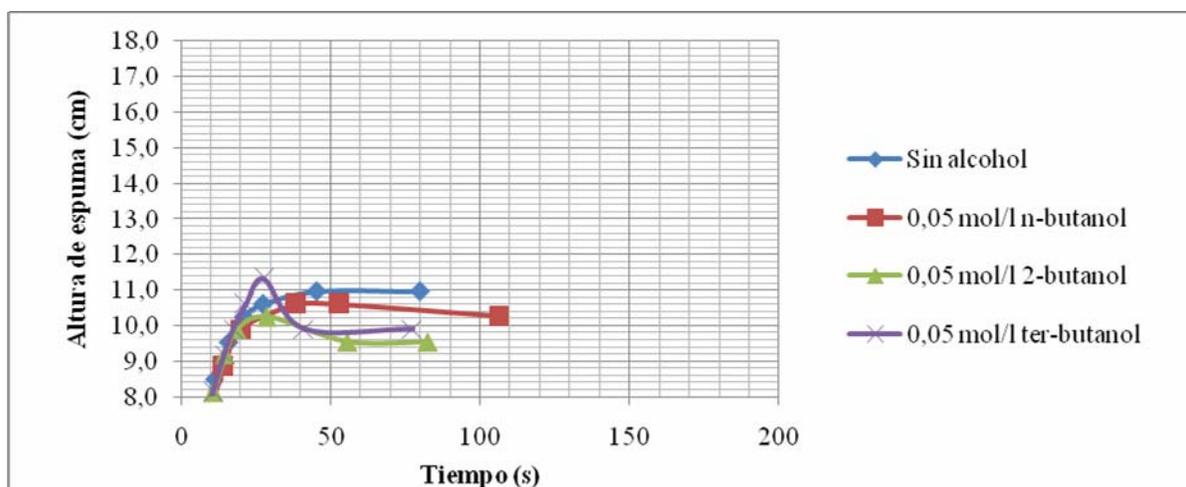


Figura 0.20 Espumabilidad del sistema con isómeros del butanol a 0,05mol/l.

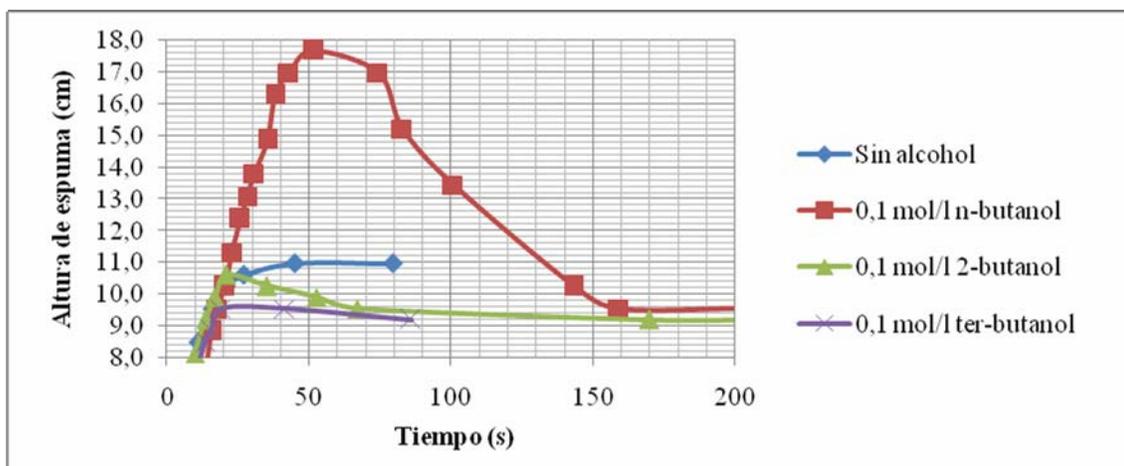


Figura 0.21 Espumabilidad del sistema con isómeros del butanol a 0,1mol/l.

De manera global, cabe destacar, que el butanol sigue considerándose como alcohol de cadena corta, lo que explica el hecho de que al ser poco soluble (apartado 4.1.3 a), a este se le dificulta solubilizarse en el sistema no acuoso y tenderá a migrar de alguna manera a la interfase, perturbando así la acción del surfactante; lo que posiblemente provoque el aumento de tensión y la disminución de la espumabilidad.

El ter-butanol posee menor polaridad por su estructura espacial (tabla 4.3), por lo tanto tiene una afiliación mayor con el medio hidrocarbonado respecto a sus isómeros, y repulsión por la cabeza hidrofílica del surfactante. Es posible que a concentraciones bajas de este alcohol, mientras comparte espacios en la superficie con el surfactante, éste permita la estabilización de cargas debido a la polaridad ligeramente superior (comparado con sus isómeros), lo que podría producir el crecimiento en la espumabilidad. A medida que aumenta la concentración de alcohol, éste podría sentirse más atraído por otras moléculas del mismo tipo y formar complejos micelares donde disminuyan su energía interna, lo que mermaría cualquier tipo de sinergia con el surfactante en la interfase, y por tanto provocaría una disminución de la espumabilidad.

Por último, se presentan las figuras 4.22, 4.23 y 4.24, describen el comportamiento de la espumabilidad para el pentanol e iso-pentanol. Al igual que el butanol, se observa que existe una dependencia de la altura obtenida con la concentración empleada de cada isomero. Para la concentración más baja (0,025 mol/l), los alcoholes presentan una altura de espuma alrededor de 11 cm, similar a la muestra patrón, sin distinción de la posición del grupo hidroxilo.

Luego para la concentración de 0,05 mol/l, la espumación cae entre 1 y 1,5 cm. Se observa una separación entre los isómeros, presentando mayor altura de espuma el n-pentanol, por una diferencia de 0,6 cm (muy cercana a la medida de error del equipo).

En último lugar se presenta las curvas de espumabilidad a 0,1 mol/l, donde se observa una diferencia más tangible entre los isómeros, presentando el n-pentanol mayor altura de espuma, en esta oportunidad con 1 cm de diferencia.

Las observaciones de las figuras 4.22 a 4.24 muestran que a medida que la concentración de los alcoholes aumenta, éstos (n-pentanol e iso pentanol) disminuyen la espumabilidad; siempre el iso-pentanol en mayor medida que el n-pentanol. Esto permite concluir que mientras el isómero presenta mayor afinidad con el medio no acuoso, éste disminuirá la espumabilidad, y será inversamente proporcional a la concentración de alcohol empleado; es decir, a medida que se emplee mayor concentración de pentanol, se generará menos espuma, y en cuanto al isómero, el iso pentanol lo hará con mayor efectividad.

Es importante resaltar el hecho de que, durante todos los procedimientos, se consideraron como nulas las cantidades de alcohol que pudieron haberse evaporado con la espumación. Posiblemente durante las pruebas de espumabilidad, si los alcoholes no se hallan totalmente disueltos en el medio cuando se inyecta un gas con mayor afinidad polar, entonces

es probable que los alcoholes migren al gas y se volatilicen, disminuyendo su concentración y por consiguiente afectando los resultados.

Tabla 0.3 **Polaridad relativa de grupos funcionales** [30]

Nivel de polaridad	Grupos funcionales
MÁXIMA POLARIDAD	Agua
	Ácidos orgánicos
	Aminas
	Poliolios
	Alcoholes
	Ésteres
	Cetonas
	Aldehídos
	Éteres
	Aromáticos
	Olefinas
MÍNIMA POLARIDAD	Parafinas
Efecto de la ramificación	
MÁXIMA POLARIDAD	Normal
	Secundario
MÍNIMA POLARIDAD	Terciario

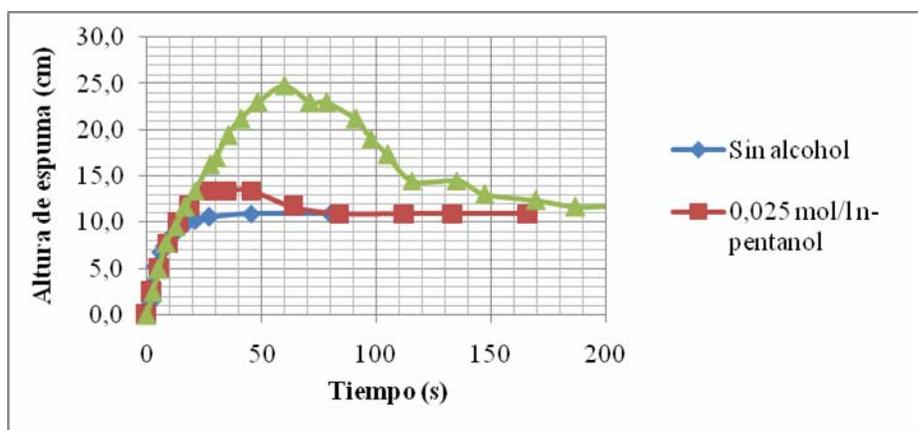


Figura 0.22 **Espumabilidad del sistema con isómeros del pentanol a 0,025mol/l.**

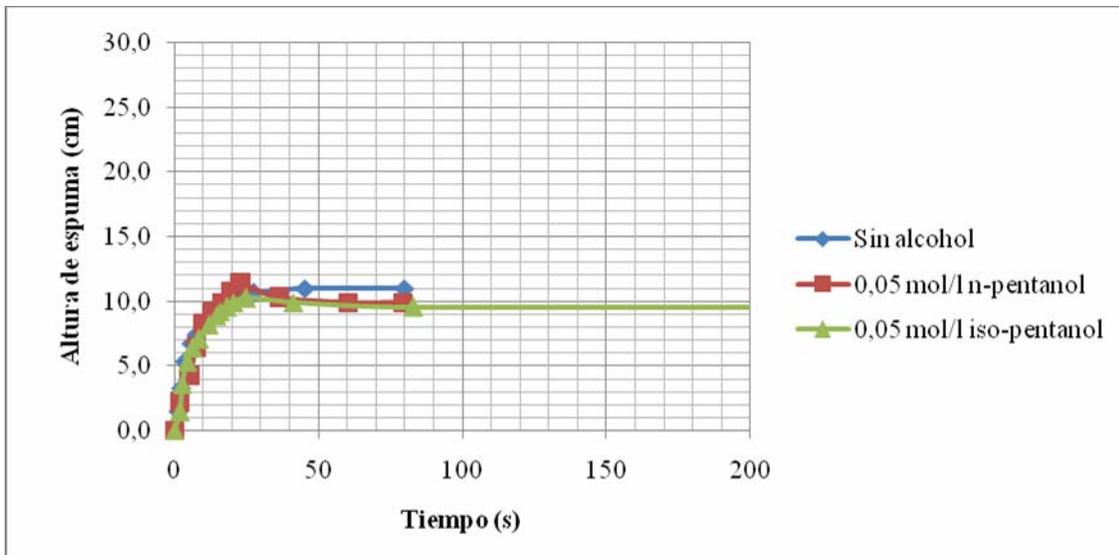


Figura 0.23 Espumabilidad del sistema con isómeros del pentanol a 0,05 mol/l.

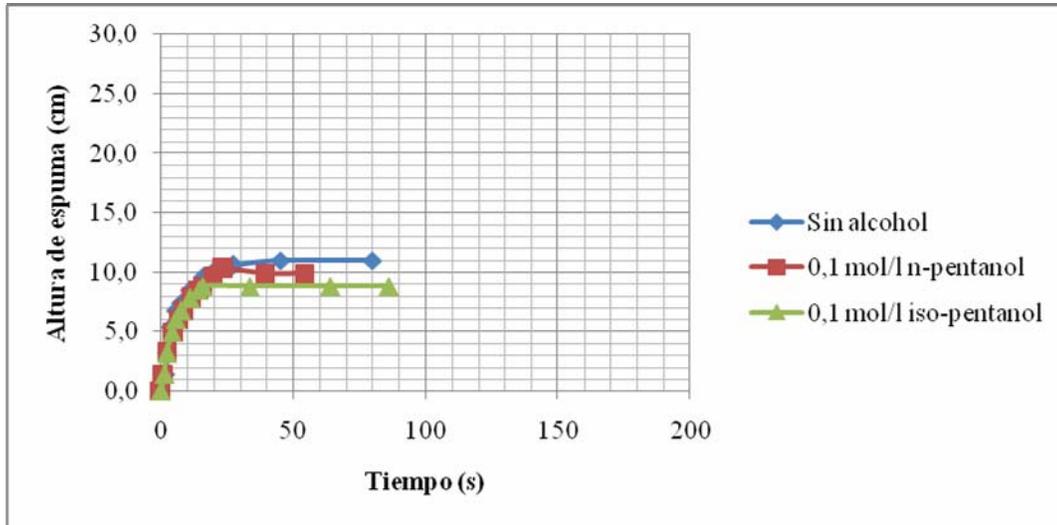


Figura 0.24 Espumabilidad del sistema con isómeros del pentanol a 0,1 mol/l.

## 4.2. CONCLUSIONES

1. Las condiciones de operación y los parámetros de la muestra a estudiar en el equipo de espumación fueron: temperatura de 30°C, caudal de nitrógeno de 0,85 l/min, aplicación de pre-espumeo, 200 ml de volumen de muestra, mezcla de 30:70%v/v de base lubricante-kerosene con 0,1%v/v de Span 80.
2. A medida que el tiempo de espera luego del pre-espumeo es mayor, el comportamiento de la espumabilidad se asemeja al crecimiento de la pre-espumación.
3. El tiempo de espera luego del pre-espumeo afecta solo a la máxima altura alcanzada por la espuma, sin perturbar la altura del equilibrio dinámico.
4. Para concentraciones bajas, los alcoholes de cadena larga actúan como espumantes y para concentraciones altas como inhibidores en un sistema no acuoso en presencia de Span 80 Al 0,1 %v/v.
5. Los alcoholes no afectan la velocidad de crecimiento en el período inicial de la espuma, solo afectan a la altura alcanzada al momento del equilibrio dinámico.
6. La velocidad de crecimiento es una función lineal del tiempo en los primeros 10 segundos de vida de la espuma, e independiente de la concentración y tipo de alcohol utilizado.
7. Los alcoholes no afectan la estabilidad del sistema no acuoso estudiado.

8. El decaimiento de la espuma se llevó a cabo en tres etapas, cada una con mecanismos de ruptura diferentes.

9. La posición del grupo hidroxilo en el propanol, no afecta la espumabilidad ni la estabilidad de la muestra, mientras que en el butanol, afecta negativamente la espumabilidad como una función de la concentración cuando el isómero es terciario, por último La posición del grupo hidroxilo en el pentanol, afecta negativamente la espumabilidad como una función de la concentración indiferentemente del isomero.

### **4.3. RECOMENDACIONES**

1. Estudiar los efectos de diferentes aditivos (anticorrosivos, detergentes, dispersantes, antiherrumbrantes, antiespumantes, entre otros) de manera individual en la espumabilidad y estabilidad de soluciones no acuosas de composición conocida.
2. Realizar un amplio barrido de concentraciones para los mismos alcoholes y determinar la concentración de alcohol donde se genera la menor tensión superficial.
3. Analizar cromatográficamente las muestras para verificar que la concentración de los alcoholes no varía una vez efectuada la espumación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Salager J.L, Influencia de la formulación sobre las espumas, Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela, 2003.
2. Langevin D, Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, pp. 202 - 224.
3. Schmidt D, Nonaqueous Foam: Theory, Measurement and Applications, in: R.K.P.h.a.S.A. Khan (Ed.), *Foams, Theory, Measurements, and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996, pp. 287-314.
4. Lachaise J, Breul T, Graciaa A, Marion G, Monsalve A, and Salager J.L, Foaming properties of surfactant.oil-water systems in the neighbourhood of optimum formulation, *J. Dispersion Science and Technology*, 2003, pp 443 – 453.
5. Iglesias E, Anderz J, Forgiarini A, Salager J, A new method to estimate the stability of short-life foams, *Colloids Surface*, 1995, pp. 167– 174.
6. Anderz A, Estabilidad de espumas no acuosas, Laboratorio FIRP, Mérida, 2001.
7. Belandria V, Estabilización de espumas no acuosas en presencia de sólidos finos, Laboratorio FIRP, Mérida, 2001.
8. Zaki N, Poindexter M, Kilpatrick P, Factors Contributing to Petroleum Foaming. 2. Synthetic Crude Oil Systems, *Energy & Fuels*, 2001, pp. 711-717.

9. Alcalá P, Evaluación de formulaciones antiespumantes para la ruptura de espumas no acuosas, Puerto La Cruz, Tesis de grado, 2008.
10. Cova A, Evaluación del efecto de las variables hidráulicas y de formulación sobre la estabilidad de espumas no acuosas, Puerto La Cruz, Tesis de grado M. Sc. 2009.
11. Salager J. L, Surfactantes – tipos y usos, Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela, 2002.
12. Salager J.L y Fernández A, Surfactantes III, surfactantes aniónicos, Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela, 2004.
13. Fernández A, Scorzza C. y Salager J.L, Surfactantes IV, surfactantes noiónicos, Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela, 2004.
14. Fernández A, y Salager J. L, Surfactantes - V surfactantes catiónicos – VI otros surfactantes, Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela, 2004.
15. Anton R, Tensión interfacial, Laboratorio FIRP, Mérida, Venezuela, 2005.
16. Koczko K, Lobo L. A, And Wasan D. T, Effect of Oil on Foam Stability: Aqueous Foams Stabilized by Emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, pp.492-506.
17. Bikerman, J. J, Foams, Springer Verlag, New York, USA, 1973.
18. Turner David, Dlugogorski Bogdan, Palmer Tony, Factors affecting the stability of foamed concentrated emulsions, *Colloids and Surfaces*, 1999, pp. 171-184.
19. Pugh R. J, Foam, foam films, antifoaming and defoaming, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1996, pp. 67-142.

20. Hédreul C, Frens G, Foam stability, *Colloids and Surfaces*, 2001, pp. 73-82.
21. Neethling S.J, Lee H.T, Grassia P, The growth, drainage and breakdown of foams, *Colloids and Surfaces*, 2005.
22. Bhakta Ashok, Ruckenstein Eli, Decay of standing foams: drainage, coalescence and collapse, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1994, pp. 1-124.
23. Tyrode, Espumabilidad y estabilidad de espumas a altas temperaturas y presiones. Parte I Diseño y construcción del equipo de evaluación. Informe técnico FIRP N° 9914 (1999). Escuela de Ingeniería Química. Universidad de los Andes. Mérida. Venezuela.
24. Rodríguez, N. Espumabilidad y estabilidad de surfactantes fluorados en solución acuosa. Tesis de Grado. Laboratorio FIRP. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.
25. Rodríguez, C. Ruptura de espumas poco estables. Informe Técnico FIRP N° 9804 (1998) Escuela de Ingeniería Química. Universidad de los Andes. Mérida. Venezuela.
26. Marfisi S y Meneses N. Manual de Laboratorio de propiedades de los Hidrocarburos, Universidad de Oriente, Departamento de Ingeniería Química, Anzoátegui, Venezuela, 1999.
27. Alcalá P, Rojas C. Efecto de variables de formulación y flujomecánicas en espumas de hidrocarburos, Puerto La Cruz, Tesis de grado, 2009.
28. Turner D, Dlugogorski B, Palmer T, Factors affecting the stability of foamed concentrated emulsions, *Colloids Surface*, 1999, pp. 171– 184.
29. Delgado J, Salas C, Iglesias E.y Acosta M, Estudio de la espumabilidad de crudos venezolanos, *Revista Ciencia eIngeniería*, 2008, vol 29, pp 19-26.

30. Perry R, Green D. Manual del ingeniero químico, Mc Graw Hill, Séptima edición, Vol III, 2001, Cap 13 p. 97.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

<b>TÍTULO</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE ALCOHOLES EN LA ESPUMABILIDAD Y ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA NO ACUOSA.</b>
<b>SUBTÍTULO</b>	

**AUTOR (ES):**

<b>APELLIDOS Y NOMBRES</b>	<b>CÓDIGO CULAC / E MAIL</b>
<b>Guillermo E. Linero A.</b>	<b>CVLAC: 18.238.905</b> <b>E MAIL: <a href="mailto:guillermolineroa@gmail.com">guillermolineroa@gmail.com</a></b>
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>
	<b>CVLAC:</b> <b>E MAIL:</b>

**PALÁBRAS O FRASES CLAVES:**

Espumas

Medio no Acuoso

Surfactantes

Alcoholes

Span 80

ASTM D892-03

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

ÁREA	SUBÁREA
Ingeniería y ciencias aplicadas	Ingeniería Química

**RESUMEN (ABSTRACT):**

Se evaluó la influencia de nueve alcoholes en la espumabilidad y estabilidad de una mezcla de 30% v/v de una base lubricante en kerosene con 0,1% de Span 80 como surfactante. Para ello se empleó un equipo de espumación basado en la norma ASTM D 892-03. Primeramente se definieron las condiciones de operación con una serie de pruebas preliminares obteniendo los siguientes parámetros: caudal de nitrógeno en 85 l/min, temperatura en 30°C y aplicación de pre-espumeo. Se observó que a medida que el tiempo de espera para la generación de la espuma, luego del pre-espumeo, es mayor, el comportamiento de la espumabilidad es similar al de la pre-espumación, y que dicho tiempo de espera afecta únicamente la máxima altura que puede alcanzar la espuma sin llegar a afectar la altura del equilibrio dinámico.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

**CONTRIBUIDORES:**

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
	ROL	CA	AS X	TU	JU
Cova Alexis	CVLAC:	11.905.328			
	E_MAIL	<a href="mailto:alexiscovab@gmail.com">alexiscovab@gmail.com</a>			
	E_MAIL				
	E_MAIL				
Marfisi Shirley	ROL	CA	AS	TU	JU X
	CVLAC:	10.301.828			
	E_MAIL	<a href="mailto:shirleymarfisi@yahoo.com">shirleymarfisi@yahoo.com</a>			
	E_MAIL				
Álvarez Lucas	ROL	CA	AS	TU	JU X
	CVLAC:	4.077.552			
	E_MAIL	<a href="mailto:lalvarezm57@gmail.com">lalvarezm57@gmail.com</a>			
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU
	CVLAC:				
	E_MAIL				
	E_MAIL				

**FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:**

2010	04	21
AÑO	MES	DÍA

LENGUAJE. SPA**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

**ARCHIVO (S):**

<b>NOMBRE DE ARCHIVO</b>	<b>TIPO MIME</b>
TESIS.Evaluación de la influencia.doc	Application/msword

**CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS:** A B C D E F G H I J K L M  
N O P Q R S T U V W X Y Z . a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z . 0 1  
2 3 4 5 6 7 8 9 .

**ALCANCE**

**ESPACIAL:** \_\_\_\_\_ (OPCIONAL)

**TEMPORAL:** \_\_\_\_\_ (OPCIONAL)

**TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Ingeniero Químico

**NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Pregrado

**ÁREA DE ESTUDIO:**

Departamento de Ingeniería Química

**INSTITUCIÓN:**

Universidad de Oriente – Núcleo Anzoátegui

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

## **DERECHOS**

De acuerdo al artículo 41 del Reglamento de Trabajos de Grado de la Universidad de Oriente: "Los trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien le participará al Consejo Universitario".

Guillermo Enrique Linero Acosta

**AUTOR**

**AUTOR**

**AUTOR**

Alexis Cova

**TUTOR**

Shirley Marfisi

**JURADO**

Lucas Álvarez

**JURADO**

Yraima Salas

**POR LA SUBCOMISION DE TESIS**