

UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

ANALES

DE LA

FACULTAD DE
QUIMICA Y FARMACIA



VOL. 4

1 9 5 5

HERALDO J. BIANCHI
Ingeniero Químico

TEORIA SOBRE LA ACCION DE LOS INHIBIDORES DE LA FORMACION DE ESPUMAS EN SOLUCIONES ACUOSAS

G. E. VILLAR

Instituto de Tecnología y Química de la Facultad de Ingeniería

RESUMEN

El estudio de las propiedades espumantes de los sistemas ternarios agua-sustancia espumante-alcohol ponen de manifiesto que en la mayoría de los casos, luego de pasar por un máximo, la actividad espumante de las soluciones hidroalcohólicas disminuye hasta anularse para una determinada concentración del alcohol, la que disminuye con el número de átomos de carbono, en el caso de los alcoholes alifáticos.

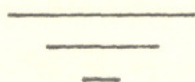
Comparando cómo varía gráficamente la tensión superficial con la concentración alcohólica, en las soluciones hidroalcohólicas de agente espumante y en las soluciones hidroalcohólicas puras, se observa que las curvas de los sistemas ternarios tienden a coincidir con las de los sistemas binarios, produciéndose la superposición de curvas a partir de cierta concentración alcohólica que en la mayor parte de los casos es vecina a la concentración de corte de la espuma.

De estos resultados experimentales se deduce la hipótesis de que las sustancias antiespumantes que actúan en solución acuosa tiendan a depositarse sobre la interface gas-líquido, desplazando de ésta a la sustancia espumante.

El aumento de actividad espumante que se observó en los casos investigados, podría atribuirse a que se incorporarían moléculas de alcohol a la película que envuelve a las burbujas gaseosas que forman

la espuma, aumentando el número de moléculas por unidad de superficie de dicha película y con ello las fuerzas de atracción de Van der Waals.

Al aumentar la concentración alcohólica, las moléculas de la sustancia espumante escaparían hacia el seno del líquido, posiblemente por un aumento de la solubilidad de aquélla, reduciéndose la concentración molecular por unidad de superficie de la película y con ello la estabilidad de ésta.



Introducción.

La prevención de la formación de espumas en medio acuoso constituye un problema importante, cuya resolución ofrece con alguna frecuencia dificultades porque la causa de la formación de espumas puede ser debida a factores de índole muy diverso. Así, por ejemplo, la sustancia espumante puede encontrarse al estado de solución, estar dispersa al estado coloidal o estar bajo la forma de partículas sólidas de gran tamaño frente a las dimensiones coloidales. Además, la espuma puede ser debida a la coexistencia de dos o más factores que favorezcan la formación de burbujas gaseosas estables en el seno del líquido, el que podría encontrarse a temperaturas variables entre las proximidades de $^{\circ}\text{C}$ o menos y la temperatura de ebullición del líquido en donde se forma la espuma.

De aquí resulta la gran variedad de soluciones propuestas para impedir la formación de espumas, tantos en medio acuoso, como en líquidos orgánicos.

Currie (1) ha tratado recientemente de hacer un estudio sistemático de los agentes antiespumantes, con el objeto de determinar el grado de especificidad que correspondería a los diferentes tipos de compuestos químicos utilizados como inhibidores; y poder de esa manera simplificar la selección del agente antiespumante adecuado para cada caso particular.

La extensa investigación bibliográfica realizada por Currie, le permitió llegar solamente a clasificar los numerosos compuestos que actualmente se usan como inhibidores de la formación de espumas, dentro de los siguientes grupos: a) grasas, aceites, ceras y otros productos naturales; b) ácidos y ésteres alifáticos; c) alcoholes,

sulfatos y sulfonatos; d) jabones de ácidos grasos; e) compuestos amínicos o amídicos; f) fosfatos orgánicos; g) compuestos orgánicos derivados del silicio y del germanio; h) sulfuros y tiocompuestos; i) compuestos halogenados; j) compuestos inorgánicos; k) compuestos varios.

En la clasificación realizada fué prácticamente imposible señalar los grupos de inhibidores donde se ponía en evidencia una marcada especificidad en la acción antiespumante; siendo frecuente encontrar que más de un tipo químico se caracterizaba por tener una eficiencia análoga en la acción preventiva de la formación de espumas en determinado medio (1).

Estas conclusiones coinciden con las expresadas anteriormente por Ross (2) en un estudio general sobre los diferentes productos químicos utilizados como inhibidores de la formación de espumas en 1950.

Muchos de los inhibidores de la formación de espumas son insolubles en agua, empleándose dispersos bajo la forma de emulsiones. Ross (3) ha supuesto que en este caso las gotitas del inhibidor serían arrastradas por fuerzas debidas a la tensión superficial hacia la película líquida espumante que envuelve las burbujas gaseosas de la espuma, donde desplazaría al agente espumante, formándose una nueva película que no poseería la elasticidad suficiente para mantener la estabilidad de la espuma.

La tendencia de un líquido a esparcirse superficialmente sobre otro líquido ha sido expresada por Harkins (4) mediante el coeficiente S_{AE} de esparcimiento:

$$S_{AE} = \gamma_E - (\gamma_A + \gamma_{AE}) \quad (1)$$

siendo en nuestro caso γ_E la tensión superficial de la solución espumante, γ_A la tensión superficial del líquido antiespumante y γ_{AE} la tensión interfacial entre la solución espumante y el agente antiespumante.

Por lo general, los inhibidores de la formación de espumas tienen un elevado coeficiente S_{AE} de esparcimiento.

Ross y McBain (5) han realizado un extenso estudio experimental sobre la acción de numerosos inhibidores en la actividad espumante de varias soluciones conteniendo sustancias espumantes conocidas.

Como resultado de esta investigación se llegó a la conclusión de que la mayoría de los inhibidores más eficaces eran preponderantemente insolubles.

En lo que respecta al mecanismo de la inhibición de la formación de espumas, los resultados no fueron muy concluyentes, pues los inhibidores que en muchos casos eran susceptibles de destruir una simple película de líquido espumante, no eran eficaces para impedir la formación de espumas en el seno del líquido.

Los referidos autores expresaron su opinión de que en muchos casos la acción del agente antiespumante sería debida a la influencia de varios factores que influirían simultáneamente sobre el fenómeno; no siendo por ello posible establecer una simple teoría para explicar todos los casos de inhibición de la actividad espumante (5). En investigaciones más recientes realizadas por Ross y Young (6) se ha examinado la relación que podría existir entre la acción antiespumante, la viscosidad, el coeficiente S_{AE} de esparcimiento y el coeficiente de introducción E_{AE} definido por la expresión:

$$E_{AE} = \gamma_E + \gamma_{A'E'} - \gamma_A \quad (2)$$

Este coeficiente de introducción, establecido por Ross (3), expresaría la tendencia del agente antiespumante A a introducirse dentro de la película que separa a las burbujas gaseosas en la espuma, provocando la ruptura de ésta. El término $\gamma_{A'E'}$, correspondería a la tensión interfacial entre los dos líquidos respectivamente saturados con el otro.

Ross y Young (6) llegaron a la conclusión de que el signo de los coeficientes de esparcimiento y de introducción es generalmente positivo para los agentes antiespumantes, no siendo posible establecer una correlación entre los valores correspondientes a los mismos.

En lo que respecta a la acción de los inhibidores, los referidos autores observaron en muchos casos que los agentes antiespumantes facilitan el drenaje del líquido de las películas que forman la espuma, lo cual atribuyen a una disminución de la viscosidad producida por aquéllos.

Conjuntamente con el drenaje del líquido se produce el adelgazamiento de las películas que separan las burbujas gaseosas, hasta que se produce su ruptura.

En otros casos se observó la ruptura de las películas antes de que el drenaje del líquido las hubiera adelgazado hasta llevarlas al punto de ruptura.

Estas experiencias se realizaron principalmente con el objeto de observar la intervención del inhibidor en la ruptura de la espuma.

Nosotros suponemos que la acción del inhibidor consiste fundamentalmente en impedir la formación de la espuma en el seno del líquido; y que la destrucción de la espuma consistiría en un fenómeno derivado de aquél.

Debido a lo complejo del proceso de la formación de espumas y de la gran diversidad de sustancias empleadas como agentes antiespumantes, es muy difícil que pueda establecerse una teoría general que explique la acción de los inhibidores. Por este motivo nos ha parecido más conveniente subdividir el problema y analizarlo en los casos en que se presente con características más simples.

Por ello hemos considerado en primer término algunos aspectos de la acción antiespumante cuando tanto la sustancia espumante como el inhibidor se encuentran en solución acuosa.

Influencia de la adición de alcoholes a soluciones acuosas de algunos agentes espumantes.— Con el objeto de investigar la correlación que podría existir entre la tendencia a la formación de espumas y la acción antiespumante con la tensión superficial, se estudió el comportamiento de sistemas ternarios constituídos por agua-agente espumante-alcohol.

Entre las numerosas sustancias estudiadas mencionaremos especialmente al Alkanol WXN, Saponina, Empicol TA y Nacconol NR cuyas soluciones hidroalcohólicas presentan curvas muy características para la variación de la tensión superficial con la concentración alcohólica.

Dichas sustancias se utilizaron a la concentración del 0,01 % en peso.

Como alcoholes, se eligieron al metanol, etanol e isopropanol, en razón de su solubilidad en el agua.

A las soluciones acuosas de agente espumante, se les agregó diferentes proporciones de alcoholes, observándose como variaban la tendencia a la formación de espumas y la tensión superficial con la concentración alcohólica.

La tendencia a la formación de espumas se determinó por medio del método dinámico, inyectando en la solución aire a gasto constante, a través de un filtro de vidrio picado.

En todos los casos se observó que la adición de alcoholes provocaba un aumento de la actividad espumante, la que luego de pasar por un valor máximo, decrecía hasta anularse a partir de una cierta concentración alcohólica.

En las gráficas que aparecen en las figuras 1, 2, 3 y 4 se han tomado como coordenadas la concentración alcohólica (% en peso) y la tensión superficial medida a 20° C con el tensiómetro Du Nouy; indicándose en cada caso las concentraciones alcohólicas para las cuales se producía el máximo de actividad espumante y la anulación de la misma.

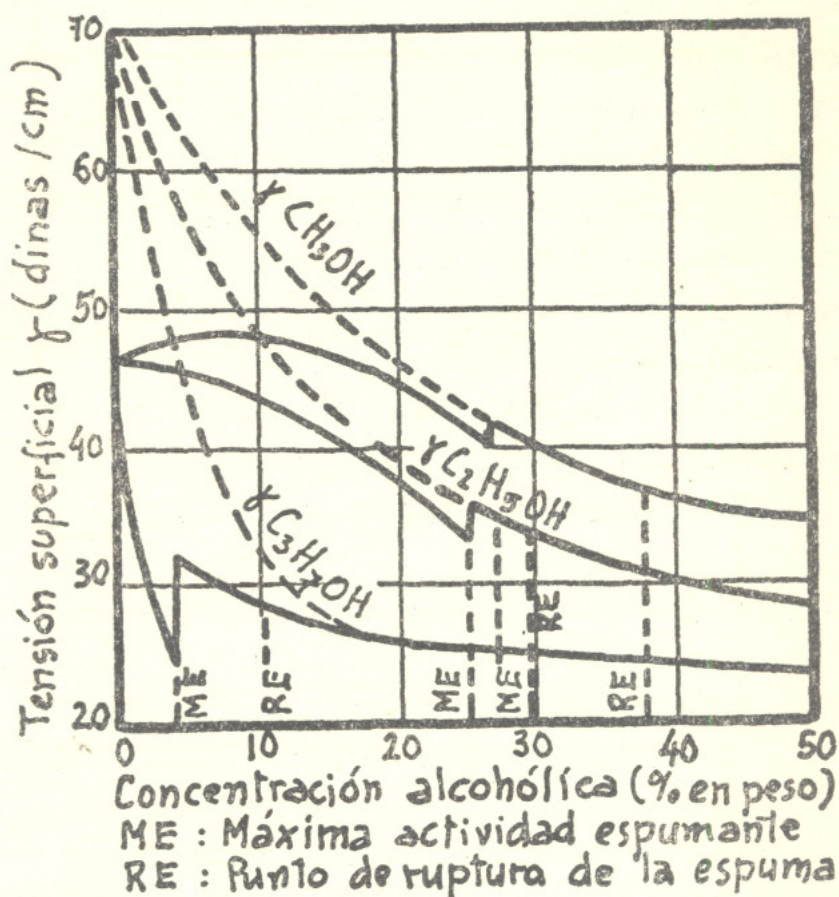


Fig. 1.— Variación de la tensión superficial en las soluciones hidroalcohólicas de Alkanol WXN.

Las curvas de variación de la tensión superficial de las soluciones hidroalcohólicas de Alkanol WXN se caracterizan porque presentan un aumento brusco de la tensión superficial para las concentraciones alcohólicas de 4,5 % de alcohol isopropílico, 25,5 % de alcohol etílico y 27 % de alcohol metílico; coincidiendo dichas concentraciones con el máximo de la formación de espumas.

Para el caso de los alcoholes etílico y metílico, se observa además que a partir de las citadas concentraciones la curva de variación de la tensión superficial de las soluciones hidroalcohólicas del Alkanol

WXN, coincide con la curva de variación de la tensión superficial de las soluciones hidroalcohólicas puras.

En el sistema agua-Alkanol WXN-alcohol isopropílico, se observa que a partir del 4,5 % de alcohol, la curva de variación de la tensión superficial tiende hacia la curva de las soluciones acuosas de alcohol isopropílico, con la cual coincide a partir del 20 % de alcohol.

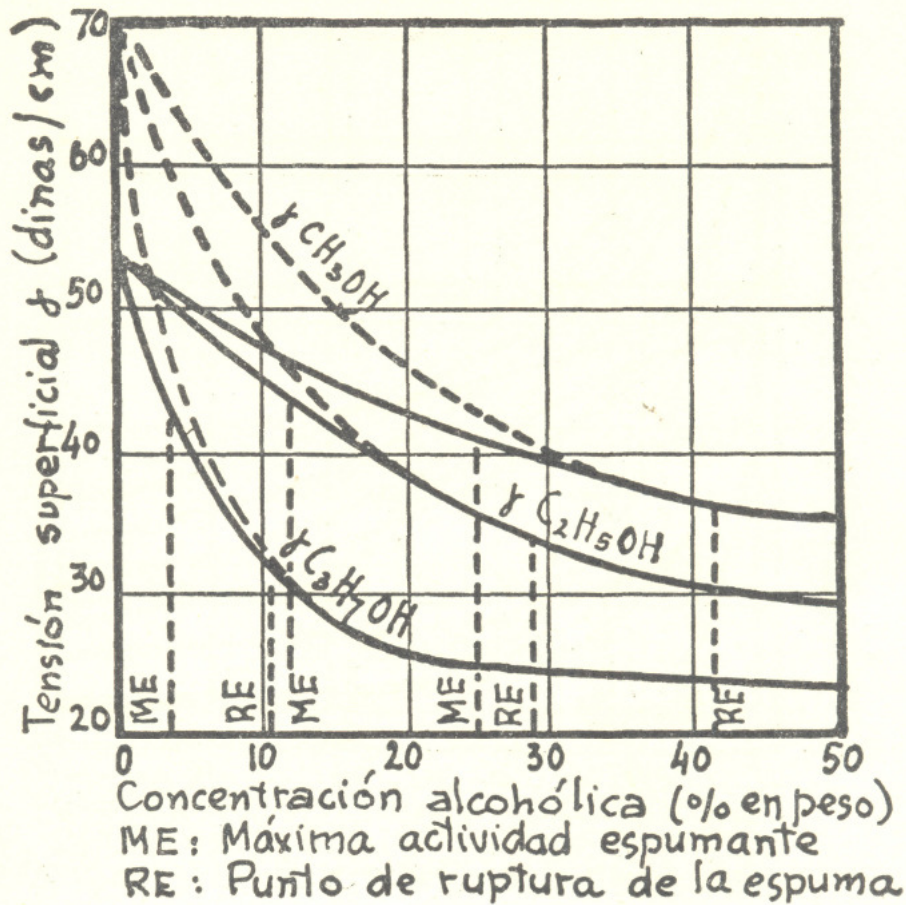


Fig. 2.— Variación de la tensión superficial en las soluciones hidroalcohólicas de Saponina.

Las curvas de variación de la tensión superficial no presentan ninguna particularidad para las concentraciones a partir de las cuales se anula la actividad espumante de las soluciones.

Las curvas correspondientes a la variación de la tensión superficial de las soluciones hidroalcohólicas de saponina no presentan ninguna particularidad en los puntos correspondientes a las concentraciones para las cuales se anula la actividad espumante; observándose en todos los casos que las curvas tienden a coincidir con las curvas de variación de la tensión superficial de las soluciones hidroalcohólicas

puras, con las cuales se superponen a partir de determinada concentración, muy vecina a la correspondiente al corte de la espuma.

Las curvas correspondientes a la variación de la tensión superficial del Empicol TA, ponen de manifiesto que para los alcoholes metílico y etílico, se produce en las proximidades del corte de la espuma un descenso brusco de la tensión superficial; coincidiendo a partir de

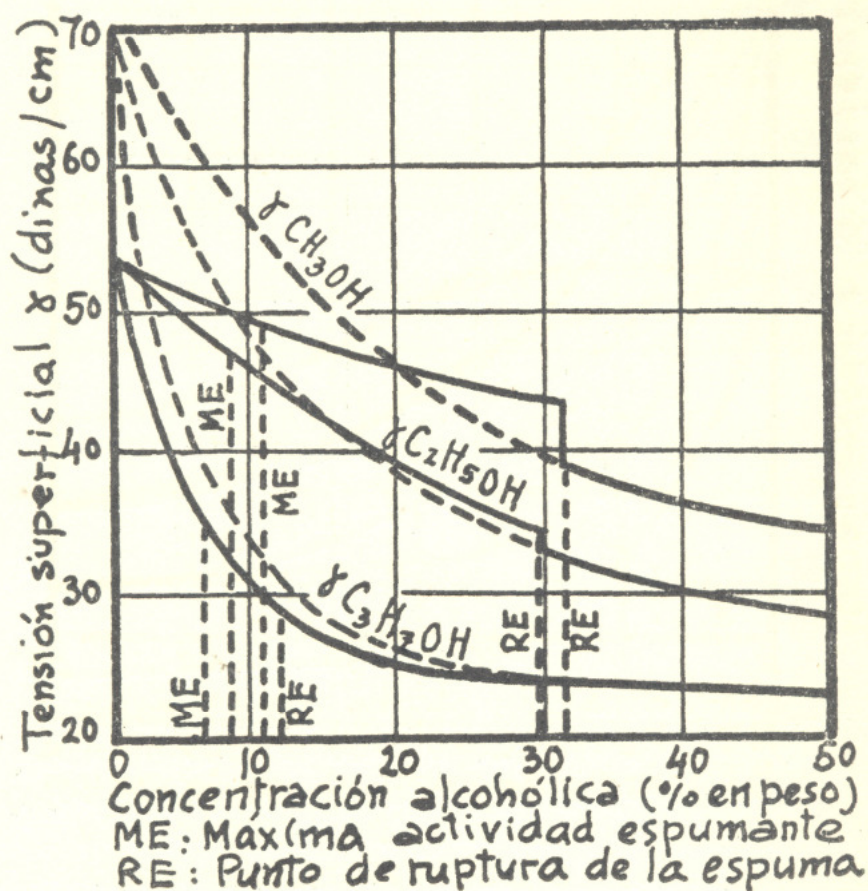


Fig. 3.—Variación de la tensión superficial en las soluciones hidroalcohólicas de Empicol TA.

esas concentraciones con las curvas de variación de la tensión superficial de las soluciones hidroalcohólicas puras.

La curva correspondiente al sistema agua-Empicol TA-alcohol isopropílico tiende también a la curva de variación de la tensión superficial de las soluciones alcohólicas puras con las cuales finalmente se confunde, no presentando puntos particulares.

En la figura 4 aparecen las curvas correspondientes a la variación de la tensión superficial de las soluciones hidroalcohólicas de Naccanol NR.

Para las curvas correspondientes a los alcoholes etílicos e isopropílico se observan discontinuidades que coinciden con los máximos de actividad espumante. En todos los casos las curvas tienden a confundirse con las curvas de variación de la tensión superficial correspondientes a las soluciones alcohólicas puras.

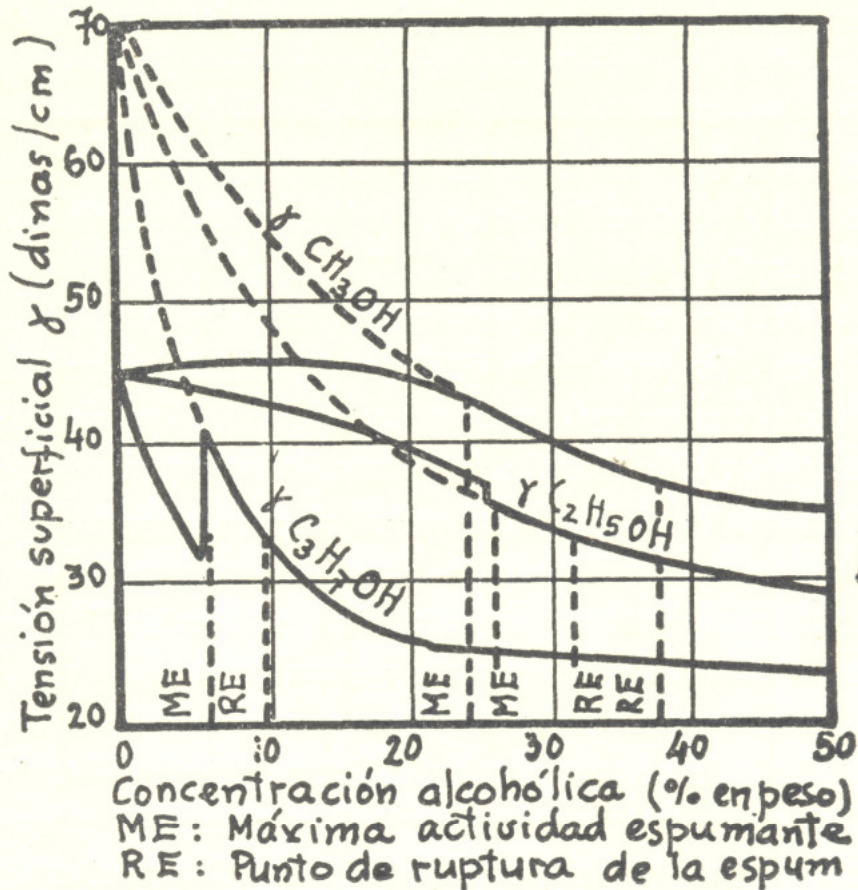


Fig. 4.— Variación de la tensión superficial en las soluciones hidroalcohólicas de Naeconol NR.

Teoría sobre la acción de los inhibidores de la formación de espumas en soluciones acuosas.— A pesar de la variedad de formas con que se presentan las curvas correspondientes a la variación de la tensión superficial en los sistemas ternarios estudiados, se observa en todos ellos que a partir de cierta concentración alcohólica, las curvas se confunden con las respectivas curvas de las soluciones alcohólicas puras.

Por otra parte se observa en todos los casos una variación de la actividad espumante de los sistemas ternarios considerados.

De acuerdo con las ideas actualmente admitidas sobre la formación de espumas, no hay duda de que la espuma está formada por

burbujas gaseosas envueltas en una película protectora formada por la sustancia espumante.

La estabilidad de la espuma en soluciones acuosas varía con la concentración de la sustancia espumante; aumenta gradualmente, hasta que a partir de una determinada concentración permanece prácticamente constante, aun cuando aumente la concentración, siempre que se mantengan constantes las condiciones de formación de la espuma.

De aquí se deduce que la sustancia espumante tiende a depositarse en las interface gas-líquido para formar la película que envuelve a las burbujas gaseosas que forman la espuma; aumentando las propiedades mecánicas de dicha película, a medida que aumenta la concentración de la sustancia espumante en ella. A partir de un cierto grado de concentración, la película se encuentra "saturada" de sustancia espumante y por ello su composición y propiedades mecánicas permanecen constantes aun cuando aumenta la concentración de la sustancia espumante en el líquido donde se forma la espuma.

La adición en cantidades progresivamente mayores de alcoholes metílico, etílico e isopropílico trae como consecuencia en todos los casos un aumento más o menos acentuado de la actividad espumante de las soluciones acuosas de los agentes espumantes estudiados.

Este fenómeno puede interpretarse como debido a un aumento de la estabilidad de la espuma, producido por la introducción del alcohol en la película que envuelve las burbujas gaseosas, para formar una estructura mixta que estaría constituida por las moléculas de agente espumante conjuntamente con las de alcohol que se habrían incorporado.

En tales condiciones, aumentaría el número de moléculas por unidad de superficie de la película. Las acciones intermoleculares serían más intensas al disminuir la distancia entre las moléculas y por ello aumentarían las propiedades mecánicas de la película, aumentando su estabilidad.

Al aumentar la adición de alcoholes, aumentaría la concentración alcohólica en la película que envuelve las burbujas de la espuma; pero al mismo tiempo disminuiría la concentración de moléculas de sustancia espumante, posiblemente por un aumento de la solubilidad de ésta en el líquido hidro-alcohólico.

De esta manera, con el aumento gradual de la concentración alcohólica en el líquido, el alcohol iría desplazando gradualmente a la sustancia espumante de la interface, con lo cual la estabilidad de la

espuma disminuirá también, hasta llegar al punto de corte de la espuma, que necesariamente no tendrá por que coincidir con el desplazamiento total de la sustancia espumante de la interface gas-líquido.

Las curvas de variación de la tensión superficial constituyen una evidencia de que a partir de ciertas concentraciones, la interface gas-líquido contiene moléculas de alcohol y no contiene moléculas de la sustancia espumante disuelta en la solución hidroalcohólica.

Los resultados experimentales conducen por consiguiente a la hipótesis de que en casos similares a los estudiados, de empleo de inhibidores solubles para evitar la formación de espumas por agentes espumantes también solubles, la acción inhibidora resultaría del desplazamiento de la interface de la sustancia espumante considerada, por el inhibidor.

Los resultados experimentales demuestran que por lo general dicho desplazamiento se realiza en forma gradual; y que en varios casos, el valor de la concentración alcohólica correspondiente al punto de contacto de las curvas de variación de la tensión superficial se encuentra próximo al de la concentración alcohólica para la cual se produce la ruptura de la espuma.

Tal es lo que ocurre con las gráficas de la figura 2 correspondientes a la Saponina; y las de la figura 3 correspondientes al Empicol TA, donde las curvas del alcohol metílico y del alcohol etílico acusan una brusca disminución de la tensión superficial, a partir de la cual se produce la coincidencia de las curvas.

En cambio, en las curvas de las figuras 1 y 4 correspondientes respectivamente al Alkanol WXN y al Nacconol NR, la coincidencia de las curvas se produce antes del punto de ruptura de la espuma.

Es interesante señalar que no son aplicables a los casos estudiados por nosotros las consideraciones que se deducen de los estudios realizados por Ross sobre la acción inhibidora de agentes antiespumantes líquidos e insolubles en el medio espumante.

Debido a la solubilidad en el agua en todas proporciones de los alcoholes estudiados por nosotros, serían nulas las tensiones interfaciales γ_{AE} y γ_{EA} , que aparecen en las fórmulas (1) y (2); con lo cual resultarían iguales los coeficientes de esparcimiento S_{AE} y de introducción E_{AE} :

$$S_{AE} = E_{AE} = \gamma_E - \gamma_A$$

Como las tensiones superficiales γ_A de los alcoholes estudiados tienen valores muy semejantes a la temperatura de 20° C a que se realizan las experiencias, resultaría que de acuerdo con los valores de los coeficientes de S_{AE} y E_{AE} , dichos alcoholes deberían tener propiedades antiespumantes similares, lo que no ocurre.

Referencias bibliográficas

- (1) **J. J. Bikerman** (**J. M. Perri, R. B. Booth, C. C. Currie**); *Foams: Theory and Industrial Applications*. Reinhold Publishing Corp., New York (1953).
- (2) **S. Ross**; *The Inhibition of Foaming*. Rensselaer Polytech. Inst. Bull.; Eng. Sci. Ser., N° 63, 21 (1950).
- (3) **S. Ross**; *J. Phys. & Colloid. Chem.* 54, 429 (1950).
- (4) **W. D. Harkins**; *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold Publishing Corp., New York (1952).
- (5) **S. Ross, J. W. Mc Bain**; *Ind. Eng. Chem.* 36, 570 (1944).
- (6) **S. Ross, G. J. Young**; *Ind. Eng. Chem.* 43, 2520 (1951).