

INFLUENCIA DE LA FORMULACION SOBRE LAS ESPUMAS

Jean-Louis Salager*, José María Andréz*, Ana Forgiarini*

Traducido por María Gabriela Molina B.

Resumen: Influencia de la formulación sobre las espumas

Los principales pasos en la vida de una espuma son: formación, maduración y ruptura. Las reglas para seleccionar los surfactantes y los aditivos, así como las condiciones para la formación de espumas (efecto de la temperatura) son descritos y deducidos por los fenómenos físico-químicos que envuelven el ciclo de vida de la espuma.

La cinética de adsorción de los surfactantes y de los aditivos como la cohesión de los arreglos moleculares de los surfactantes en la superficie agua-aire son los principales fenómenos que explican el comportamiento de una espuma.

Palabras claves: Formulación, físico-química, espuma, espumabilidad, estabilidad.

Un cuarto de siglo ha transcurrido desde la publicación del libro J.J Bickerman, quien por mucho tiempo ha realizado textos de referencia en materia de espuma y se puede decir que ciertas cosas han cambiado. Hoy en día son diversos los campos en los cuales se utilizan las espumas, algunos de gran importancia industrial como en la flotación de minerales, en alimentos o en el petróleo. Se les utiliza frecuentemente por su textura y sus propiedades reológicas que combinan aquellas propiedades de un fluido y un sólido con una densidad extremadamente baja y un costo por lo general ventajoso con respecto a otras alternativas.

No se tratan las propiedades de las espumas pero se explicará lo que se necesita hacer en la práctica (es decir, en el momento de formular la solución espumante) para fabricar una espuma que sea, por ejemplo, abundante y relativamente estable.

En este artículo se va a tratar de poner en evidencia un estado del arte semi-empírico, que corresponde en sí en un saber hacer práctico fundado sobre razonamientos simples, hasta simplistas con respecto al nivel de ciertas investigaciones. Estos razonamientos permiten a la vez analizar la situación físico-química, orientar la formulación en las experiencias que se deben realizar para validar su gestión.

Se le llama formulación físico-química no solamente a escoger los diferentes ingredientes, a saber la naturaleza de los agentes espumantes y aditivos, sino también sus proporciones o concentraciones respectivas, así como la temperatura (y eventualmente la presión) que son susceptibles de afectar la físico-química del sistema. El interés primordial es la espumabilidad de la solución, es decir a la cantidad de espuma producida, y a la estabilidad de ésta, es decir su persistencia en el tiempo.

Las tres etapas en la vida de una espuma y los fenómenos asociados.

Es relativamente fácil diferenciar las tres etapas de la vida de una espuma. Estas etapas recubren mecanismos y fenómenos físico-químicos muy nombrados.

Se va a comenzar por examinar brevemente los fenómenos que están en juego en las tres etapas, las cuales se han definido como: i) La **formación de la espuma** (de algunos segundos hasta algunos minutos) ii) La **maduración de la espuma** desde la espuma húmeda a la espuma seca donde el espesor de la película es todavía grande respecto a la escala coloidal (de algunos minutos a algunas horas) iii) La **persistencia de las espumas** secas cuya estabilidad de la película depende de las interacciones coloidales (de varias horas a varios días dependiendo del caso).

1. Formación de la espuma.

Existen dos métodos para formar espumas. En el primero un gas previamente disuelto en un líquido se libera por un cambio físico por lo general por un descenso de la presión o un aumento de la temperatura. En el segundo caso un aparato mecánico permite introducir burbujas de gas en el seno del líquido, por lo general por agitación violenta o burbujeo.

Conferencia presentada en las Jornadas del Grupo Formulación de la Société Française de Chimie (<http://www.sfc.fr>) en Montpellier - Francia, 28-29 octubre 1998. Publicado en *L'Actualité Chimique*, abril 1999, pp. 10-21.

Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.
Telef.: +58(274) 240.29.54. Fax: +58(274) 240.29.57.
Correo electrónico: firp@ula.ve
Servidor: <http://www.firp.ula.ve>

Adsorción del surfactante en la superficie gas-líquido. Tensoactividad.

Las burbujas que se forman representan un aumento del aire superficial gas-líquido. La nueva superficie que se crea por agitación está por tanto disponible para que se produzca la adsorción de un surfactante presente en el líquido.

Un surfactante es una sustancia cuya molécula posee un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo o lipofílico (el dodecibenceno sulfonato de sodio usado en los polvos para lavar la ropa o el oleato de potasio en los jabones o más aún el lauril sulfato de sodio de los champúes).

Una de las propiedades fundamentales de los surfactantes es la fuerte tendencia de adsorberse en las superficies o en las interfases.

Una vez adsorbidas en la superficie, éstas moléculas tensoactivas producen un descenso notable de la tensión superficial que puede pasar de 72 mN/m por superficie aire-agua a 30 mN/m para una solución diluida de surfactante, y muchas veces hasta menos como es el caso de los surfactantes perfluorados. En lo que concierne las interfases agua-aceite, ciertos productos pueden disminuir su tensión a valores extremadamente bajos del orden de 0.001 mN/m. Entre más se disminuye la tensión más fácil se crea un área superficial o interfacial.

Separación del gas por gravedad. Acumulación de burbujas.

Sin embargo, la formación de un sistema disperso no es la única razón para estar bajo la presencia de tensoactivos. Luego que las burbujas se forman ellas se separan debido a la diferencia de densidad con la fase líquida.

Estas burbujas se amontonan unas sobre otras y en este proceso se forman películas entre las burbujas. Estas películas son sometidas a esfuerzos de estiramiento y es indispensable que ellas no se rompan, ya que la espuma se forma a partir de la acumulación de burbujas.

Efecto Gibbs-Marangoni

Es aquí donde el tensoactivo juega un papel determinante en lo que se conoce como efecto Gibbs-Marangoni. Cuando una película gruesa se forma entre dos burbujas y las burbujas se acercan a menudo estas se aplastan, la película está expuesta a un esfuerzo de estiramiento frecuentemente complejo, en el que el **área superficial gas-líquido aumenta rápidamente**. La concentración de surfactante adsorbido (denominado adsorción en moléculas por unidad de superficie) tiende a disminuir en la zona estirada donde la película es más delgada que en las zonas vecinas. En consecuencia, la tensión superficial aumenta según la relación que permite calcular la elasticidad de Gibbs ϵ .

$$\epsilon = 2 \cdot \frac{d\gamma}{d \ln A} = -2 \cdot \frac{d\gamma}{d \ln}$$

donde γ es la tensión, A, el área superficial y la adsorción. El coeficiente 2 indica que la película está comprendida por dos superficies gas-líquido.

Como lo indica la figura 1, se tiene una diferencia de tensión entre la zona estirada de la película (tensión más elevada, menor grosor) y las zonas adyacentes (no estirada, tensión más baja). Esto produce un fenómeno denominado inestabilidad de Marangoni, el cual se puede observar en las cocinas cuando se le agrega una gota de detergente líquido a un fregadero lleno de agua, en la superficie quedan gotas de aceite flotando. El gradiente de tensión produce una fuerza dirigida desde la zona donde se encuentra el exceso de tensoactivo, es decir donde la tensión es baja, hasta la zona de alta tensión, que desplazan a las gotas de aceite.

En el caso de las películas estiradas entre la superficie libre y una burbuja, o entre dos burbujas el movimiento superficial se produce desde la zona vecina hasta la zona estirada; si la película es suficientemente delgada, este movimiento superficial se lleva a cabo desde el líquido hasta la parte delgada de la película, lo que restaura su espesor original, o bien impide que el estiramiento prosiga. Se asiste entonces a un mecanismo (denominado Gibbs-Marangoni) que confiere una cierta elasticidad a una película estirada entre dos burbujas.

El mecanismo Gibbs-Marangoni es por tanto el fenómeno sobre el que reposa la existencia misma de la espuma. En lo que concierne la noción de abundancia de espuma o más exactamente el poder espumante de una solución, es cuantificado por la espumabilidad, medido como el volumen de espuma formada en ciertas circunstancias dadas.

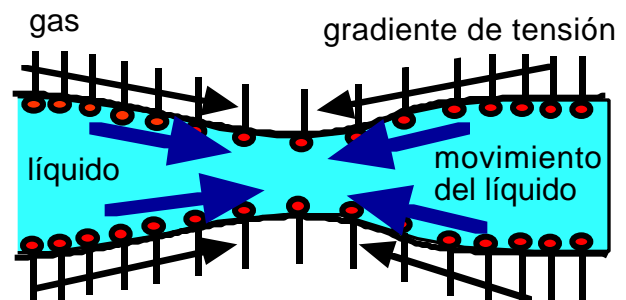


Figura 1 – Efecto Gibbs-Marangoni.

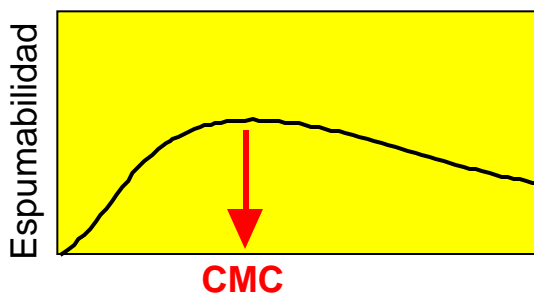
Máximo de espumabilidad en la concertación micelar crítica.

El gradiente de adsorción entre la zona delgada y la zona vecina se debe al gradiente de tensión correspondiente, el cual depende del equilibrio entre la superficie y la fase líquida, que se explica por la relación característica de la isoterma de Gibbs relacionada al equilibrio, la adsorción a

la tensión γ y a la concentración de surfactante en fase líquida C.

$$\frac{d\gamma}{d \ln C} = -RT$$

A baja concentración de surfactante, la tensión superficial se parece a la del agua pura y por tanto no hay un gradiente de tensión apreciable por estiramiento de la película. Esto corresponde con las medidas experimentales que indican que la espumabilidad aumenta a medida que la concentración de surfactante se incrementa hasta la concentración micelar crítica (CMC), y que a continuación ésta tiende a invertirse como lo indica la *figura 2*.



concentración de surfactante en líquido

Figura 2 – Variación típica de la espumabilidad con la concentración del tensoactivo en fase líquida.

Efectos Cinéticos

La concentración a la cual la inversión espontánea se produce depende de parámetros cinéticos. En efecto ciertos surfactantes se adsorben más o menos rápido y ciertas micelas se degradan más o menos fácilmente.

Cuando se trata de mezclas de surfactantes es decir a la mayoría de los casos prácticos, la situación es aún más complicada, ya que hay surfactantes que se difunden más rápidamente que otros y que literalmente van a “precipitarse” en la superficie de las burbujas en las que se forman. Estos surfactantes pueden a continuación ser desplazados y reemplazados por otros “más lentos” por tanto tienen más tendencia a adsorberse, el intercambio se produce cuando la espuma está formada. Es evidente que la espumabilidad va a depender de los primeros surfactantes, así que los surfactantes “retardadores” actuarán sobre la estabilidad de la espuma formada. Como la acción de cada uno de ellos depende también de la concentración en el líquido y de su proporción en las micelas susceptibles a degradarse no es de asombrarse que el máximo de espumabilidad no se produce necesariamente a la CMC del primer surfactante.

2. Maduración de la Espuma

Una vez que la espuma se forma, súbitamente ésta sufre una degradación más o menos lenta, a una escala de tiempo de algunos minutos a algunas horas, en su transcurso entran en juego diferentes mecanismos: (i) la segregación y el drenaje gravitacional, (ii) la succión capilar y (iii) la difusión gaseosa intra-burbuja.

Segregación de burbujas y drenaje gravitacional del líquido.

Durante los primeros instantes se produce una **segregación gravitacional de las burbujas** del hecho que el empuje de Arquímedes es más fuerte sobre las burbujas grandes que sobre las pequeñas (*figura 3*, a la izquierda). El rearrreglo relativo de las burbujas no se puede hacer fácilmente hasta que la espuma contenga una proporción volumétrica de líquido mínimo en el orden del 15-20 %. Por tanto, esto se produce sobre todo en los primeros momentos.

El **drenaje gravitacional del líquido** hacia abajo se produce durante toda la vida de la espuma, pero es evidente que es más importante en la espuma húmeda (*figura 3*, a la derecha).

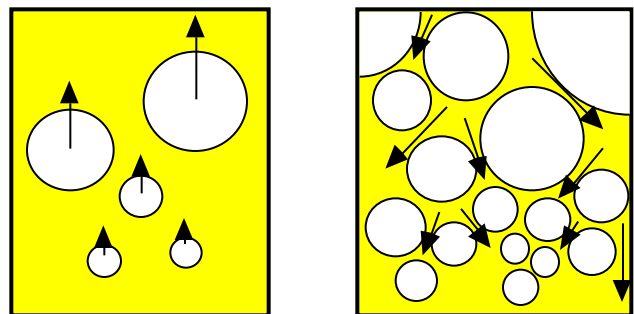


Figura 3 – Segregación de las burbujas y drenaje del líquido en la espuma húmeda.

Succión capilar

La proporción de líquido presente en la espuma disminuye rápidamente debido al drenaje del líquido hacia abajo, antes que nada por simple acción de la gravedad sobre el líquido que se encuentra en las burbujas, luego por fenómenos más complejos cuando las burbujas pierden su forma esférica para devenir poliédricas.

En éste momento el contenido de líquido no excede al 10% y continúa disminuyendo ya que la diferencia de curvatura entre los bordes de Plateau (*figura 4*) y la parte plana de las películas según la ley de Laplace producen un gradiente de presión. Esta es la fuerza motriz que desplaza el líquido del centro de las películas hacia los bordes de Plateau, gracias a un mecanismo llamado succión capilar. Este líquido es seguidamente drenado por la gravedad hacia la parte inferior de la espuma en los bordes de Plateau.

La espuma puede entonces comenzar a degradarse por ruptura de las películas relativamente delgadas (algunos micrómetros o de menor espesor), en particular si las condiciones favorables al efecto Gibbs-Marangoni no son satisfechas, o si no existen mecanismos de estabilización de perturbaciones de la película intra-burbuja. De todas maneras, la ruptura de las películas no se producen necesariamente durante esta segunda etapa y la espuma puede persistir y continuar su evolución lentamente.

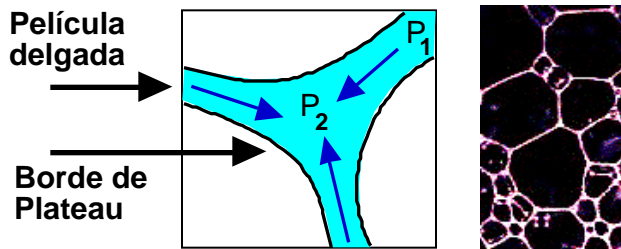


Figura 4 – Succión capilar del líquido del centro de la película hasta los bordes de Plateau

Difusión gaseosa intra-burbuja.

Cuando las burbujas son poliédricas, las películas intra-burbujas se comportan como películas planas de poco espesor, pero a causa de la ley de Laplace la presión es mayor en las burbujas pequeñas que en las grandes. En consecuencia, existe por lo general un gradiente de presión de una parte y de la otra de una película, que induce una difusión gaseosa a través de ésta película (figura 5).

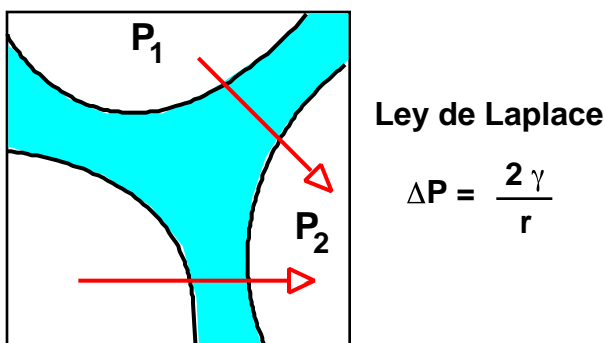


Figura 5 – Difusión gaseosa intra-burbuja.

Este fenómeno, llamado maduración de Ostwald, hace que las pequeñas burbujas se desinflen lentamente en las grandes y desaparezcan. Este es el fenómeno que dominó la evolución de las espumas a escala de tiempos intermedios (algunos minutos a algunas horas). En otros términos, el número de burbujas disminuyen y las burbujas devienen grandes poco a poco sin que sea necesario que las películas se rompan (lo que se puede producir sin embargo al mismo tiempo). La figura 6

indica la evolución típica de una espuma por madurabilidad de Ostwald.

Este fenómeno es a menudo importante en la práctica. Y puede ser inhibido por la presencia de una capa adsorbida insoluble como la que forman las proteínas en la clara de huevo batidas a punto de nieve en la preparación de merengues. En este caso, la disminución del diámetro de una burbuja (que se desinfla en sus vecinas más grandes) produce el aumento de la adsorción (ya que las moléculas adsorbidas son prácticamente insolubles y el valor de la elasticidad ϵ es muy elevada). En consecuencia, se produce una reducción de tensión suficiente para compensar la diferencia de presión debida a la ley de Laplace.

Otra medida de bloquear la difusión intra-burbuja es de recubrir toda la superficie de partículas sólidas minúsculas (insolubles en el líquido) por ejemplo, los glóbulos de grasa de la leche en la crema batida llamada Chantilly o las partículas de asfaltenos en los petróleos brutos espumantes.

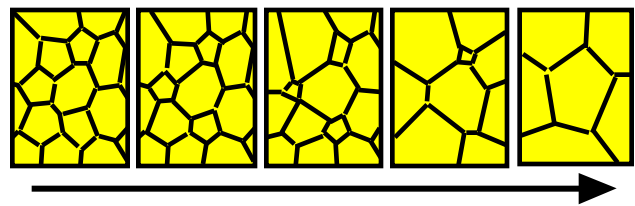


Figura 6 – Aspectos de la evolución de una espuma por difusión gaseosa intra-burbuja

3. Espuma persistente a películas delgadas

A medida que la película se adelgaza, la rapidez de drenaje disminuye, típicamente de manera proporcional al cubo del espesor de la película e inversamente proporcional a la viscosidad del líquido y al área de la película (Prud'homme et Khan, Ivanov). El drenaje por tanto, puede ser muy lento si el líquido contiene agentes viscosantes y si las burbujas poliédricas son de gran dimensión. Este efecto hidrodinámico no es el único, ni necesariamente el más importante.

En efecto, si el espesor de las películas intra-burbujas llegan a disminuir por debajo del décimo de micrómetro, típicamente cerca de los 200 Å, se observan entonces nuevos fenómenos que corresponden a las interacciones “coloidales” (es decir a muy poca distancia) entre las superficies.

Dos efectos se oponen:

- de una parte, las fuerzas intermoleculares atractivas de Van der Waals tienden a atraer las burbujas vecinas y por lo tanto a producir el drenaje de la película. Estas fuerzas actúan a muy poca distancia, prácticamente al contacto.
- de otra parte, existen diversas fuerzas que producen un efecto repulsivo y se oponen al acercamiento de las burbujas y por tanto al drenaje de las películas. Estas son debidas a la presencia de una capa adsorbida de tensoactivo sobre cada una de las superficies de una parte y de la otra de la película delgada.

Frecuentemente en las escuelas, se les refiere como fuerzas repulsivas o como presión de disjunción. La celebre teoría DLVO trata del efecto del balance de estas fuerzas sobre la estabilidad de partículas coloidales, y los conceptos que ésta presenta son cualitativamente aplicables a las películas delgadas intra-burbujas (Ivanov, Exerowa et Kruglyakov).

Repulsiones (fenómenos estáticos)

El primer tipo de fenómeno estático corresponde a diversos tipos de repulsión entre las superficies (figura 7). Aquella que actúa a mayor distancia es la repulsión eléctrica debida al movimiento de las capas disponibles de las dobles capas eléctricas producidas por la adsorción de surfactantes iónicos (Rosen).

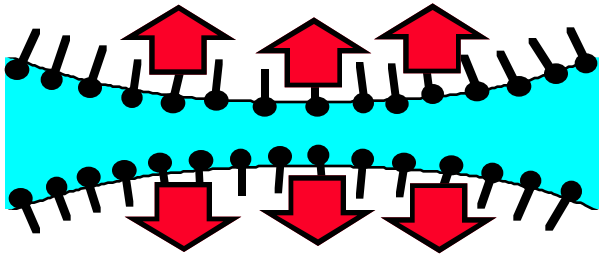


Figura 7 – Repulsión producida por la interacción entre las capas de surfactante adsorbido de una parte y de la otra de la película delgada.

A medida que la longitud de Debye es mayor, la distancia de repulsión aumenta; la presencia de electrolito, en particular polivalente, tiende a reducir la longitud de Debye y por tanto tiende a reducir la distancia a la cual la repulsión electrostática es suficiente para evitar el acercamiento de las superficies. En consecuencia, la presencia de un electrolito tiende eventualmente a acelerar el drenaje de la película intraburbuja.

Existen otros tipos de repulsiones, en particular la repulsión estérica entre las cadenas polieter de los surfactantes no iónicos o entre las partes hidrófilas de polímeros adsorbidos. Los dos tipos de repulsiones pueden producirse simultáneamente con polielectrolitos, los cuales también juegan un papel viscosante en el líquido.

En presencia de micelas o de otros objetos coloidales en el líquido, el adelgazamiento de la película no es de manera continua sino por etapas (Ivanov). Cada etapa lenta se produce cuando el espesor de la película corresponde exactamente a un múltiplo del diámetro de los objetos. Entre cada etapa lenta aparece una etapa rápida durante la cual el espesor de la película corresponde exactamente a un múltiplo del diámetro de los objetos. Entre cada etapa lenta aparece una etapa rápida durante la cual el espesor de la película varía mucho más rápido. Este curioso fenómeno ilustrado en la figura 8 se debe a la característica oscilante de la fuerza

de interacción entre las superficies que se aproximan, que pasan de repulsivas a atractivas, luego de nuevo a repulsiva, cuando su distancia pasa de un múltiplo del diámetro de los objetos al múltiplo inmediatamente inferior.

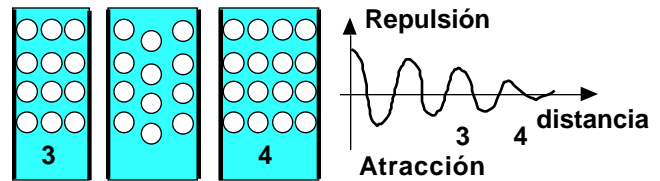


Figura 8 – Oscilación de la fuerza entre dos superficies que se aproximan cuando la película líquida contiene objetos coloidales sólidos.

Fenómenos Dinámicos de la superficie

Existen también fenómenos que no se producen si no hay un desplazamiento tangencial del líquido respecto a la superficie, es el caso del drenaje de una película delgada donde la mayor parte del líquido puede ser considerado suficientemente vecino de la superficie para interactuar con las moléculas que se encuentran adsorbidas. En este caso, un desplazamiento del líquido afecta las moléculas adsorbidas y viceversa.

La presencia de una doble capa eléctrica (Rosen) produce uno de los efectos electrocinéticos, llamados algunas veces electroviscosos, en el que el desplazamiento del líquido arrastra los contraiones que se encuentran en la capa difundida sin afectar los iones adsorbidos del surfactante (de signo contrario). Esto provoca una deslocalización de carga que induce un potencial, llamado potencial de flujo, el cual ejerce una fuerza sobre los iones desplazados para regresarlos a su posición y en consecuencia en las moléculas de líquido asociadas a estos iones (Levich).

Como corolario, el líquido no se desliza así de fácil como lo prevén las leyes hidrodinámicas y todo pasa como si estuviese más viscoso, de allí la denominación electroviscosidad (figura 9).

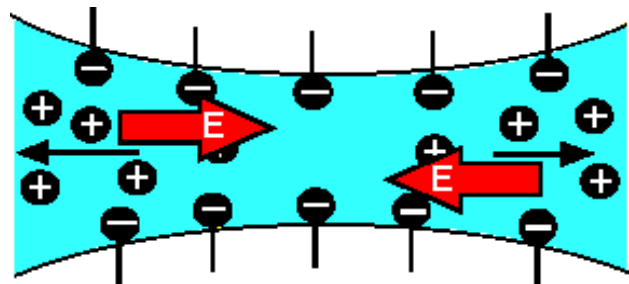


Figura 9 – Potencial de flujo y electroviscosidad.

Las sustancias adsorbidas en la superficie presentan a veces interacciones laterales con sus vecinos, en el mismo tiempo que las interacciones con las moléculas del líquido. De hecho, cuando el movimiento del fluido tiende a

arrastrar una molécula adsorbida y por lo tanto a producir una fuerza tangencial en la superficie, ésta fuerza se transmite a la molécula vecina y así sucesivamente, de la misma manera que los esfuerzos se transmiten en tres dimensiones al interior de un fluido gracias a la viscosidad (figura 10).

Las interacciones laterales frenan éste desplazamiento en la superficie, así como el movimiento del líquido de la película asociada a las moléculas adsorbidas. Este fenómeno puede interpretarse a partir del concepto de viscosidad superficial que rinde cuenta a la manera a la que el desplazamiento de una molécula adsorbida en la superficie induce el desplazamiento de las moléculas vecinas.

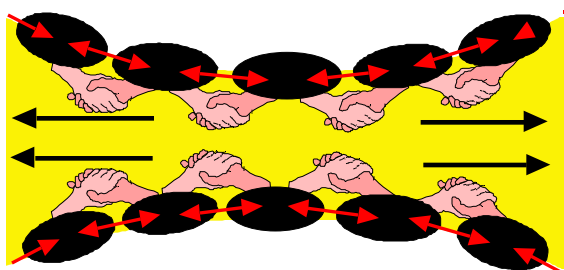


Figura 10 – Efecto de la viscosidad superficial.

Papel de la formulación (surfactantes y aditivos)

Surfactantes y Aditivos

El surfactante asume el papel principal en la formulación y persistencia de la espuma. En ésta óptica, se reserva entonces el término aditivo para todas las otras sustancias que sean co-surfactantes, los polímeros más o menos adsorbidos o los sólidos finamente divididos o los electrolitos disueltos en el líquido.

Estado del Arte

Se puede concluir de la sección precedente que no puede haber una espuma sin la presencia de surfactantes y/o aditivos, pues son estas sustancias las que intervienen en los nombrados fenómenos y mecanismos líquidos. Se puede pensar por tanto, que el papel del formulador consiste simplemente en seleccionar tal o cual sustancia para obtener tal o cual efecto y que no hay más misterio ni receta confidencial celosamente guardada de padre a hijo.

La realidad es toda diferente, hasta cien años después de los trabajos sobre capilaridad y las películas de jabón realizados por especialistas tan eminentes como Laplace, Plateau, Gibbs, Rayleigh, Van der Waals, Borth, por citar solo los principales.

La lección que se puede obtener del estado del arte actual en materia de espuma es extremadamente difícil, hasta imposible de saber cual de los nombrados fenómenos concomitantes posibles, es responsable del hecho que tal sistema produce mas o menos espumas que otro, o que una espuma sea más estable que otra. Sin embargo se puede resaltar algunas tendencias en materia de formulación.

Eficacia y Efectividad

Conviene de antemano diferenciar bien dos propiedades de una solución espumante que no se han definido todavía, a saber son eficacia y efectividad.

Se ha visto que la espumabilidad pasa típicamente por un máximo cuando se trazan sus variaciones en función de la concentración del surfactante (figura 2). Se indicó también que el valor máximo de espumabilidad es afectada por la concentración en general cercana a la CMC, a la cual el surfactante es más eficaz como agente espumante.

La **eficacia** es por tanto la concentración a la cual el máximo de espumabilidad es afectado, y ésta corresponde, en la mayoría de los casos, con las excepciones vistas previamente, a la CMC y varía por tanto como ésta; y se sabe que se puede reducir o aumentar a voluntad en función de las obligaciones de costo, de toxicidad o de otras consideraciones (Rosen).

Al contrario la **efectividad** mide la importancia del efecto producido, es decir la cantidad de espuma, la cual varía con la concentración y el tipo de surfactante. La figura 11 indica la variación de la tensión y de la espumabilidad en función de la concentración de surfactante para dos sistemas catalogados como A y B.

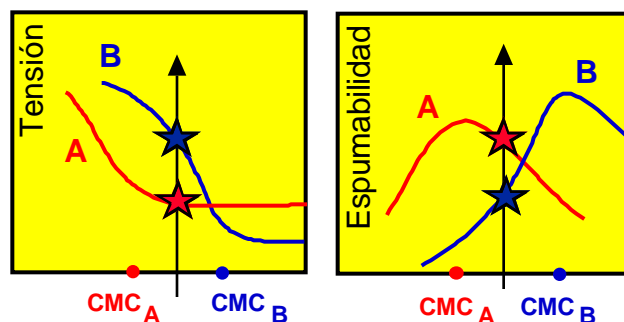


Figura 11 - Variación de la tensión superficial y de la espumabilidad en función de la concentración de surfactante para dos sustancias A y B.

Las curvas de tensión indican que el surfactante A posee una CMC más baja, pero la disminución de tensión que ésta produce a su CMC es menor que el correspondiente al surfactante B a su CMC respectiva.

Como se indica en el gráfico a la derecha de la figura 11 la máxima espumabilidad (a la CMC) de B es superior a la de A. Es claro que A es más eficaz, por lo que B es más efectivo, y es por tanto este último es mejor agente espumante. Resta a saber de todas formas si se está listo a

aumentar la concentración hasta el valor correspondiente a la CMC de B para concretar ésta ventaja.

Si ahora nos situamos en la concentración indicada por la flecha vertical para realizar una experiencia de espumabilidad, se está tentado a concluir lo contrario, diciendo que A es el mejor espumante, ya que es éste el que produce mayor espuma a esta concentración. Se puede observar fácilmente el riesgo de mala interpretación de los resultados experimentales si no se comprende bien las sutilidades de la fenomenología.

La primera parte estuvo consagrada en examinar el papel que juegan los surfactantes con cada uno de los efectos que pueden intervenir en la vida de una espuma y como sus efectos influyen en las propiedades de ésta. Ahora se avanzará un poco en sentido a la previsión de la fenomenología.

Se debe de antemano escoger una propiedad a maximizar y ya que la eficacia es ciertamente fácil a optimizar por su relación con la CMC, se escogerá la espumabilidad.

Características y efectos investigados

-En lo que concierne a la primera etapa de formación, durante la cual se desea producir el máximo de espuma, se investigará con el fin de satisfacer las siguientes condiciones (las cuales de antemano no son independientes):

1) **Disminución de la tensión superficial** para facilitar la deformación y la ruptura mecánica de las burbujas. Se buscará por tanto un buen surfactante, que sea soluble en el agua, de manera que esté disponible cerca de la superficie en el momento en que ésta se forme.

2) **Aumento del gradiente de tensión** a fin de favorecer el efecto estabilizante de Gibbs-Marangoni en el momento en que las burbujas se aglomeran para formar la espuma. De nuevo, hará falta un buen surfactante en que la tensión mínima (a la CMC) sea la más baja posible. Es recomendable también utilizar un producto de CMC relativamente baja de manera de alcanzar el mínimo de tensión a la concentración más baja posible (buena eficacia y menor costo).

3) **Aumento de la adsorción**, es decir, del número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie que está por lo general ligada a la cohesión de las moléculas y a la fuerza motriz hidrófoba que empuja a las moléculas a adsorberse. Se buscará la manera de obtener una fuerte cohesión (y eventualmente una interacción atractiva) sin caer en los problemas de insolubilidad. Se remarcará que hay de todas maneras un límite, ya que una cohesión demasiado fuerte puede ser nefasta a la resistencia de la capa adsorbida (lo que produce el que sea quebradizo en vez de quedarse elástico).

-En lo que concierne las segunda y tercera etapas de la vida de la espuma se tratará de mejorar la estabilidad, por

una parte controlando la maduración de Ostwald, y, por otra parte, inhibiendo o retardando los mecanismos de drenaje de las películas líquidas.

4) **Compactación extrema** de la capa adsorbida en superficie para producir una barrera física a la difusión gaseosa. Esto puede provocar diferentes bloqueos de orden mecánico como el depósito de sólidos finamente divididos, de polímeros naturales o sintéticos, o de cristales líquidos, o la gelificación parcial o total del líquido (disminución considerable del coeficiente de difusión del gas).

5) **Bloqueo de la maduración de Ostwald** gracias a la adsorción de sustancias que producen un fuerte valor de elasticidad ϵ , que permite compensar el gradiente de presión de Laplace, como es el caso de las proteínas desnaturalizadas.

6) **Aumento de la viscosidad del líquido**, con el fin de reducir la rapidez de drenaje hidrodinámico de las películas relativamente gruesas, es decir a temprana vida de la espuma. Esta condición puede ser satisfecha de manera simultánea a la condición [4] si se utilizan polímeros a la vez hidrosolubles y surfactantes, lo que es totalmente posible. Se notará de todas formas que entre más viscoso es el líquido, más difícil será éste para formar la espuma por agitación mecánica.

7) **Aumento de las repulsiones entre las superficies** de una parte y de otra de una película delgada. Se puede hacer un llamado a los efectos electrostáticos estéricos, entrópicos y osmóticos, o la combinación de ellos. Se tendrán en cuenta particularmente los efectos que se producen a distancia relativamente grande.

8) **Retardo del drenaje de las películas delgadas** por un fenómeno dinámico metiendo en juego la capa de líquido vecino de la interfase como la electroviscosidad o la viscosidad superficial.

9) **Estabilización o inhibición de las causas** susceptibles a romper prematuramente una película gruesa o fina. Estas pueden ser de naturaleza física como la presencia de una pequeña partícula hidrófoba en la película acuosa o de un fragmento de sustancia (sólida o líquida) susceptible de extenderse en la superficie gas-líquido, o de naturaleza físico-química como la presencia de sustancias tensoactivas en la fase gaseosa (alcohol, éter) que reducen considerablemente la elasticidad de Gibbs.

Es la mezcla de estos efectos que conviene administrar para mejorar la formulación.

Ingeniería de la formulación

Se va a considerar en primer lugar el efecto de los tensoactivos (en sentido estricto de la palabra) y sus cosas, seguidamente se abordará el caso de los aditivos, es decir, de las sustancias que se le agregan en pequeñas cantidades y que modifican considerablemente el comportamiento del sistema.

Selección de los Surfactantes

Surfactantes iónicos o no iónicos

Se puede obtener una muy buena espuma con surfactantes aniónicos tal como el dodecilsulfonato de sodio o los jabones de ácidos grasos.

Se puede decir de manera general que los aniónicos hidrosolubles con cadena alquil lineales, son mejores espumantes que los surfactantes no iónicos. Esto se le atribuye al hecho que ellos son solubles en el agua y migran rápidamente a la superficie, para formar una capa relativamente coherente (por combinación de las interacciones repulsivas entre las cabezas polares y la cohesión lipofílica entre las cadenas).

Se podría pensar que la presencia de carga y la repulsión entre los grupos polares que se siguen, tienden a alejar las moléculas adsorbidas y por tanto a reducir la adsorción, con respecto al caso de un surfactante no iónico no cargado. De hecho no es el caso en general en el que la larga cadena poliéter de los surfactantes no iónicos formen a menudo una pelota y ocupe más espacio en la interfase que un grupo carboxilado o sulfato.

Por otra parte, los surfactantes iónicos producen una doble carga eléctrica que es susceptible a producir una repulsión electrostática y efectos electrocinéticos. Las interacciones entre las cadenas lipofílicas lineales del lado del gas parecen también ser favorables al aumento de la viscosidad superficial.

Tamaño y estructura de los grupos hidrófilos y lipófilos

En lo que concierne al efecto de la estructura de los grupos hidrófilos y lipófilos, se constata que entre más grandes son estos grupos más importantes son las interacciones entre las moléculas adsorbidas sobre sitios vecinos, lo que mejora la cohesión, y es por tanto un factor favorable. Al contrario, entre más grandes son estos grupos, más espacios ocuparán en la interfase, y por tanto menor es la adsorción.

Compromiso entre el grupo hidrófilo y el grupo lipófilo

En el caso de surfactantes no iónicos, por ejemplo para los alcoholes etoxilados, sí el número de grupos óxido de etileno (EON) es muy bajo, el surfactante no es suficientemente soluble en el agua, por tanto, si éste es demasiado grande, el grupo hidrófilo es muy voluminoso y ocupa mucho espacio en la superficie y la adsorción de ésta es penalizada.

Hay por tanto un compromiso a conseguir en cada caso. Por ejemplo la figura 12 indica que con el n-dodecanol etoxilado (cadena lipofílica C_{12}), se afecta la

espumabilidad máxima con 7 grupos óxido de etileno. En cambio con el n-octadecanol (C_{18}) hace falta 14 grupos de óxido de etileno para producir la mejor espumabilidad.

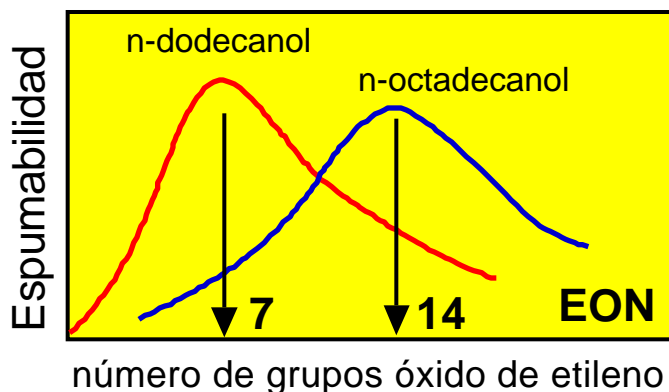


Figura 12 – Espumabilidad comparada con alcoholes etoxilados (a la CMC) en función de la longitud de la cadena lipofílica y del grado de etoxilación (EON).

Se aclara que en los dos casos, los surfactantes más espumosos son netamente hidrófilos, bien sea que ellos no posean exactamente la misma hidrofiliencia si se miden éstos por el número HLB.

Largo de cadena óptimo de jabones de ácidos grasos naturales.

Si se toma como ejemplo el caso de los jabones alcalinos (sales de ácidos grasos lineales) que poseen todos el mismo grupo hidrófilo, se constata que el estearato (grupo lipofílico C_{18} saturado) es demasiado soluble en el agua y por tanto no está disponible en cantidad suficiente cuando la superficie aire-agua se forma. En cambio el grupo laureato (C_{12} lineal) que dona una excelente espuma, es de gran acción detergente, muy agresivo para la piel.

Se puede mejorar la solubilidad pasando del grupo lipofílico esteárico (C_{18} saturado) al grupo oleato (C_{18} insaturado). De todas formas, la doble relación introduce un aumento del espacio requerido por la cadena lipofílica en la interfase, lo que reduce la adsorción.

El mejor compromiso práctico (y económico) parece ser una cadena de tipo sebo que comprende típicamente 40% de C_{16} saturado, 20% de C_{18} saturado y 40% de C_{18} mono-insaturado.

Ramificación del grupo Lipofílico

Se sabe que en los alquilbenceno sulfonatos la posición del grupo hidrófilo (benceno sulfonato) el largo de la cadena alquil lineal afecta considerablemente las propiedades (figura 13).

Entre más cerca se encuentra el grupo hidrófilo del centro de la cadena alquil, más soluble es el tensoactivo en el agua y más elevada es su CMC. Pero, se constata también que

entre más cerca del centro de la cadena alquil del grupo hidrófilo, más baja es la tensión superficial y más hidrófobo es el tensoactivo, lo que parece paradójico con respecto a la propiedad anterior.

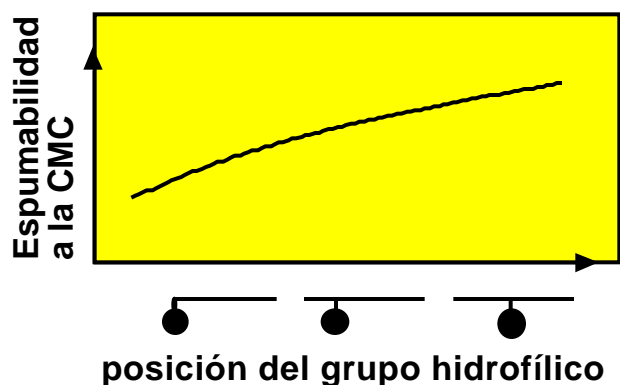


Figura 13 – Espumabilidad (en la CMC) de un alquilbenzeno sulfonato en función del isómero.

Se está por tanto en presencia de diversos efectos, manifestaciones opuestas. La disminución de tensión y el aumento de la interacción entre cadenas lipófilas favorecen la espumabilidad, en cambio el aumento de la CMC y la disminución de la cohesión producen el efecto contrario. La experiencia muestra que son las fuerzas cohesivas las que dominan y que el mejor agente espumante es el alquilbenzeno sulfonato el más ramificado (que posee dos cadenas idénticas).

Otra manera de alterar la conexión es desplazando los átomos de carbono del grupo alquil en dos cadenas habidas de puntos de ataduras diferentes sobre el benceno. Si se compara el n-decil para-etil benceno sulfonato, se constata que ésta vez y contrariamente al caso precedente, es el surfactante menos ramificado (n-dodecilbenzeno sulfonato) el que es mejor espumante.

Parece que la razón por la cual el n-decil p-etil benceno sulfonato ocupa un área superficial netamente más grande que su isómero monoalquil, se debe a que el grupo benceno provoca una orientación diferente respecto a la interfase.

Esto muestra que a menudo es difícil predecir con seguridad la salida de tales competiciones.

Tipo y dimensión del contra-ión.

El tipo de contra-ión de los surfactantes iónicos tiene también su importancia. Por ejemplo, se sabe que desde hace mucho tiempo los jabones de potasio producen más espuma que los jabones de sodio y con más razón los de amonio. Parece ser que esto está ligado a la solubilidad en el agua, la cual aumenta con la alcalinidad del catión.

Se comprueba también que la espumabilidad está ligada a la dimensión del contra-ión. Por ejemplo, el dodecil sulfato de amonio es un mejor espumante que el dodecil sulfato de tetrabutyl amonio, ya que el catión

asociado a éste último ocupa más espacio en la interfase y resulta por tanto en una adsorción y una baja cohesión.

Aditivos

Estos productos son empleados para buscar una sinergia de propiedades. Es el caso, en particular, cuando se quiere a la vez obtener mucha espuma y una espuma estable.

Superespumantes. Dodecanol con dodecil sulfato.

El caso más conocido y utilizado es aquel de los superespumantes que coexisten a veces naturalmente con el surfactante principal, o son unidos voluntariamente.

Por ejemplo, el n-dodecil alcohol que es una impureza del dodecil sulfato de sodio. Se comprueba que una solución al 0,1% de dodecil sulfato muy puro produce una espuma que desaparece al comienzo de una hora, y que la adición del 0,0001% de dodecanol (sea una milésima de la cantidad del surfactante principal) prolonga la persistencia de la espuma mas allá de diez horas.

Se puede explicar éste fenómeno por medio de muchos efectos. Primeramente, el dodecanol es una sustancia mucho menos hidrófila que el dodecil sulfato y por ello más tensoactivo, es decir, que se adsorbe más fácilmente. La proporción de dodecanol en la capa superficial es por tanto ciertamente superior a su proporción en el seno del líquido. Hay por tanto una segregación superficial que hace que haya mucha más impureza en la interfase que en el líquido.

El dodecanol posee la misma cadena alquil lineal que el dodecil sulfato, lo que produce una excelente cohesión del lado del grupo lipófilo. En cambio, el grupo hidrófilo del dodecanol es un grupo hidroxilo (-OH) que no posee carga y puede entonces colocarse “entre” los grupos sulfatos sin ser empujado. El alternado de grupos sulfatos e hidróxidos permiten por tanto aumentar la adsorción y por ello la cohesión. Esto permite también reducir el valor de la tensión superficial. Algunos autores mencionan que la mejor cohesión resulta en una mayor viscosidad superficial y produce una transferencia gaseosa más difícil a través de las películas. Todos estos efectos convergen para mejorar la espumabilidad y estabilidad de manera muy apreciable.

Se aclarará que se pueden tomar en cuenta estos fenómenos para crear mejores moléculas. Por ejemplo el tensoactivo más utilizado como agente espumante competitivo en los champúes es hoy en día el Lauryl éter sulfato [2], que no es otro que el dodecil sulfato en el que se le ha incorporado dos grupos óxido de etileno para recluir un poco su carácter iónico y aumentar la adsorción.

Superespumantes. Ácidos grasos y jabones

Se está en presencia de una situación similar al de los jabones, que son las sales alcalinas de ácidos grasos típicamente en C₁₆-C₁₈. Estas sales se obtienen al hacer reaccionar un ácido graso y una base, y se ha hecho por tanto un equilibrio entre la sal disociada en concentración [Ac] y

el ácido no disociado en concentración $[AcH]$. En general, la constante de disociación en el agua es del orden de 10^{-6} .

$$K_a = 10^{-6} = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[AcH]}$$

Se puede por tanto calcular que a pH 8, se tiene cien veces más jabón que de ácido, es decir esencialmente todo el ácido en la fase acuosa es neutralizada.

Se debe, de todas formas, notar que el ácido no disociado es mucho más hidrófobo que el jabón y que el va por tanto a absorberse de manera preferencial en la interfase como lo realizó el dodecanol en el ejemplo precedente. Se puede por tanto atenderse a que haya mucho más que una centésima de ácido no disociado en la mezcla (jabón + ácido no disociado) adsorbida en la interfase. El ácido, que no encuentra carga, puede desplazarse entre las moléculas de jabón, y como en el caso precedente se puede mejorar la adsorción y la cohesión.

La ecuación de disociación indica que la proporción de ácido libre en la fase acuosa disminuye cuando el pH aumenta. Como éste ácido libre en fase acuosa está en equilibrio con el ácido libre adsorbido, se espera a que la cantidad de ácido no disociado en la interfase disminuya también cuando el pH aumenta. La experiencia muestra, en efecto, que cuando el pH aumenta, la espumabilidad pasa por un máximo. A pH inferior a éste pH óptimo en materia de espumabilidad, la mezcla jabón + ácido no disociado no es suficientemente hidrófilo (no hay suficiente jabón), y a pH superior no hay suficiente ácido disociado en el interior para mejorar la adsorción.

Se notará que la constante de disociación es esencialmente la misma para todos los ácidos grasos de cadena larga y es de esperarse que el pH óptimo sea independiente del ácido, lo que es el caso para los ácidos puros, así sea que el valor óptimo de la espumabilidad dependa de la cadena del ácido.

En ciertas formulaciones, se agrega una pequeña cantidad de aceite en los jabones, lo que puede parecer paradójico ya que se comprueba frecuentemente que el aceite tiene un efecto antiespumante. En éste caso, la presencia de aceite puede introducir un equilibrio de parte líquido-líquido del ácido no-disociado que entra en competencia con el equilibrio de disociación en fase acuosa. Como consecuencia, la constante de disociación aparente puede ser considerablemente modificada, lo que altera la combinación ácido-jabón en la interfase y por tanto el pH óptimo. En la práctica, un poco de aceite puede disminuir el pH del cual se obtiene la máxima espumabilidad, lo que puede ser ventajoso para obtener un producto menos irritante.

Superespumantes. Alcanolamina.

Las alcanolamidas de tipo lauryl-myristyl mono-etanol amida, lauryl-myristyl isopropanol amida o mejor aún el lauryl myristyl di-etanol amida (más soluble en agua) ilustrado en la *figura 14* son aditivos superespumantes

que se le incorporan a los sistemas con surfactantes aniónicos que poseen una cadena alquil similar (C_{12} - C_{14}).

Como en el caso pasado, éstas moléculas no-iónicas se ubican entre las moléculas cargadas de tensoactivo aniónico, y se obtiene un aumento de la adsorción, así como una buena cohesión del hecho de la similitud de los grupos lipófilos. Esto se traduce también en un aumento de la viscosidad superficial.

Estos aditivos son menos hidrosolubles que el tensoactivo principal y ello reduce por tanto la CMC. Por otra parte, su carácter no-iónico permite trabajar con un agua dura contenida hasta de iones divalentes. Ellos poseen de todas formas un inconveniente mayor, que es su inestabilidad química a pH ácido.

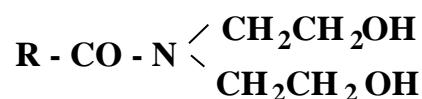


Figura 14 – Superespumante de tipo alquil(en general $R=C_{12}$ - C_{14}) mono- y di-etanol amida.

Superespumantes. Oxidos de alquilaminas.

Los óxidos de alquilaminas grasas en C_{12} - C_{14} , los cuales son también utilizados como superespumantes son estables en medio ácido hasta pH 3. Aunque sean sustancias no iónicas según su fórmula, parece que éstas sustancias actúan de hecho de forma protonada como un surfactante catiónico del tipo alquil dimetil hidroxiamonio (*figura 15*). Existe de hecho un equilibrio entre la forma no-iónica y la catiónica, pero la forma catiónica se diferencia por combinarse con los tensoactivos aniónicos, y el equilibrio es desplazado, sin embargo a pH elevado.

Cada molécula catiónica se combina con una molécula aniónica para formar un complejo “catiónico” esencialmente no-iónico y que posee dos cadenas alquil, y por tanto mucho menos hidrófila que las sustancias originales. Como consecuencia se produce una fuerte cohesión que favorece la espumabilidad por diversos efectos.

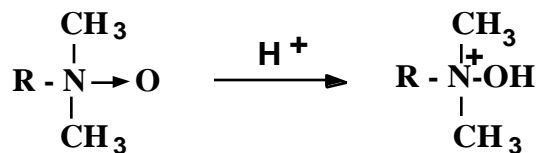


Figura 15 – Superespumante de tipo óxido de alquil (en general $R= C_{12}$ - C_{14}) amina que se protona para producir un surfactante catiónico.

Mezclas aniónicas–catiónicas superespumantes

Ciertos productos espumantes comerciales contienen una baja proporción (5-10% del surfactante total) de surfactante catiónico cuaternario de tipo alquil trimetil amonio,

combinado con un alquil sulfato de igual cadena, en general C₁₂-C₁₄ para mantener una buena solubilidad en el agua.

La capa de surfactante adsorbido presenta entonces cargas alternadas positivas y negativas que le confiere una excepcional cohesión, ya que las cargas producen una atracción en vez de una repulsión (figura 16). Por otra parte, el carácter parcial no-iónico disminuye la solubilidad y la CMC y aumenta la tensoactividad.

Hace falta saber de todas formas que más allá de las proporciones indicadas se encuentran problemas de precipitación sobre la forma de cristales líquidos.

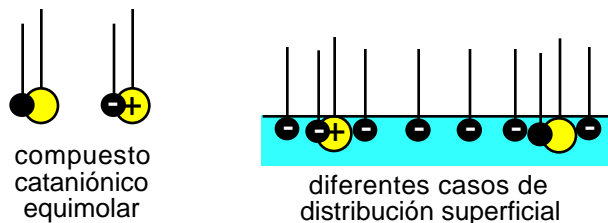


Figura 16 – Compuesto catiónico supuesto y distribución de la adsorción en la superficie gas-agua.

Surfactantes anfóteros como aditivos o espumantes principales

El comportamiento de las mezclas aniónicas-catiónicas, mencionado en el parágrafo anterior pueden obtenerse a menor composición anfotérica.

Los surfactantes anfotéricos son a menudo utilizados como aditivos espumantes en las mezclas. Es el caso de los alquil betainas que poseen un grupo amonio cuaternario, y un grupo ácido carboxílico que es parcialmente disociado sobre la forma aniónica a pH neutro o alcalino, y no es disociado a pH ácido. En consecuencia, estas sustancias se comportan dependiendo del pH como catiónicos o mezclas aniónicas-catiónicas. Ellas producen por tanto un efecto similar al de los cationes, pero éstos tienen la ventaja de ser muy poco irritantes.

Algunos anfóteros se utilizan como agentes espumantes principales como el derivado anfótero no-iónico indicado en la figura 17 donde el grupo hidrófilo es a la vez no-iónico y anfótero. Estos productos son muy dulces y se utilizan en los champúes para bebés.

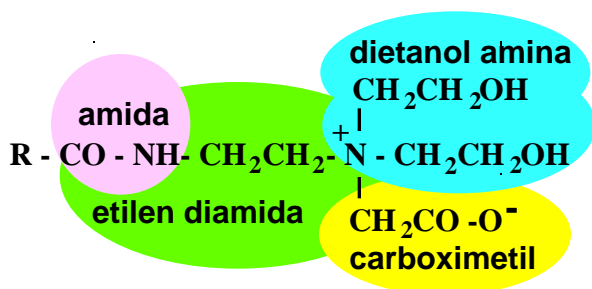


Figura 17 – Tensoactivo anfótero dulce utilizado en los champúes para bebés.

Electrolitos.

El efecto de los electrolitos es complejo (figura 18). En presencia de agentes espumantes aniónicos convencionales, los grupos hidrófilos de éstas moléculas adsorbidas se repelen y su cohesión no es por tanto lo que se podría desear. Si se agregan electrolitos, se produce un efecto de pantalla que tiende a reducir sus repulsiones y la adsorción tiende a aumentar.

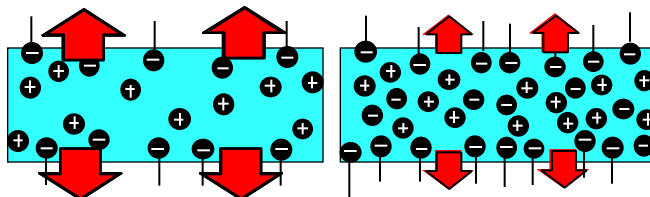


Figura 18 – Efectos del aumento de la concentración de electrolito.

Por otra parte, se sabe que la CMC tiende a disminuir con la adición de electrolitos debido a que hay una menor disociación del surfactante aniónico (en particular si se trata de electrolitos polivalentes).

Desde el punto de vista experimental, se comprueba, que una baja concentración de electrolito tiende a mejorar la espumabilidad. Por ejemplo, se sabe que los alquil sulfatos de corta cadena (C₁₀) espuman mejor en el agua dura que en el agua dulce.

Sin embargo, un exceso de electrolitos, con más razón polivalentes, pueden ocasionar efectos contrarios. De un lado, la cohesión puede aumentar a un punto que la viscosidad superficial deviene excesiva debido al hecho que la película de surfactante adsorbido tiende a ser quebradiza en vez de quedarse elástica, lo que reduce la espumabilidad. Por otro lado, el exceso de iones provoca una compresión de la doble capa eléctrica lo que reduce o elimina la repulsión electrostática susceptible a estabilizar las películas delgadas en la tercera etapa (espuma seca).

Polímeros - efecto viscosificante

Los polímeros solubles en un líquido aumentan su viscosidad y eventualmente les confieren propiedades no newtonianas, lo que reduce todos los fenómenos hidrodinámicos de drenaje de las películas gruesas o finas. Como es muy fácil aumentar la viscosidad con algunas partes por millón de polímeros hidrosolubles de tipo polisacárida u otro, éste método es muy utilizado.

Además, muchas espumas alimenticias utilizan polímeros estabilizantes de este estilo: proteínas diversas como la albúmina o la gelatina, sustancias sintéticas como el carboxil-metil-celulosa, etc. Estos polímeros no producen solamente un efecto viscosificante del líquido de la película; ellos participan a menudo en uno de los mecanismos interfaciales.

Polímeros - Efecto Tensoactivo

Algunos polímeros poseen una estructura macromolecular que poseen grupos hidrófilos y lipófilos, de este modo ellos pueden ser considerados como macrotensioactivos a condición de que existe una cierta segregación de los grupos. Es el caso de polímeros tipo “bloque” polióxido de etileno -polióxido de propileno (figura 19). Estos polímeros poseen un segmento lipófilo (polióxido de propileno - 50 a 100 grupos) y un segmento hidrófilo (polióxido de etileno -50 a 100 grupos) a cada extremidad o viceversa.

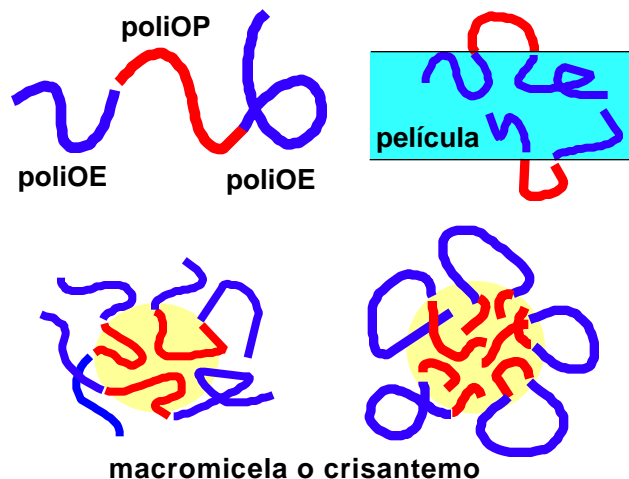


Figura 19 – Polímeros de tipo “bloque” y las estructuras que ellos producen.

Estas macromoléculas pueden adsorberse en la superficie gas-líquido y pueden provocar efectos de repulsión estéricos considerables a distancia suficiente (por ejemplo 500 Å) para estabilizar las películas. Por otra parte, éstos polímeros se asocian en solución y producen estructuras micelares que son susceptibles a gelificar el líquido, a veces en asociación con un surfactante, el cual contribuye considerablemente en aumentar la espumabilidad y sobretodo la estabilidad de la espuma. Es el caso de algunas proteínas como la gelatina que se asocia a un tensoactivo para estabilizar la espuma de los marmelos o malvados.

Otras proteínas no son necesariamente tensoactivos, pero ellas pueden “precipitar” en la superficie y tomar una forma casi sólida después de desnaturalizarse. La estabilización es por tanto debida a una barrera sólida situada en la superficie de las burbujas.

Existe otro tipo de polímero, los polímeros de injertos que constan de una cadena de naturaleza lipofílica sobre la cual son injertados grupos hidrófilos. Estos polímeros son susceptibles a adsorberse sobre la superficie y son frecuentemente buenos agentes dispersantes de sólidos, como por ejemplo la lignina, que es uno de los constituyentes de la madera.

Estos polímeros tienden a aumentar considerablemente la viscosidad superficial y a recubrir la

superficie de una capa extremadamente rígida. El efecto protector es por tanto frecuentemente de tipo mecánico y se acerca a la estabilización de espumas por medio de finas partículas sólidas.

Polímero de asociación - cristales líquidos y microemulsiones.

La mayor parte de los surfactantes engendran estructuras asociativas de tipo cristal líquido ya que la concentración es suficiente. Algunas forman sistemas laminares o hexagonales a concentraciones relativamente bajas.

Entre más lineales y similares son las moléculas (hay menos dobles enlaces y ramificaciones), más fácil es producir cristales líquidos.

Se puede producir frecuentemente espumas muy estables batiendo soluciones concentradas de jabón palmítico o esteárico. Por otra parte, basta no tomar precaución particular después de haber generado una espuma abundante con una solución al 10-15% de jabón, para corroborar que se conserva la estructura de espuma incluso después de la evaporación (casi) completa del agua libre. Las películas son por tanto compuestas de cristales líquidos de tipo multicapa (figura 20). Es así como se utiliza este tipo de espuma para decorar los árboles de navidad con una “nieve” ligera de mejor aspecto.

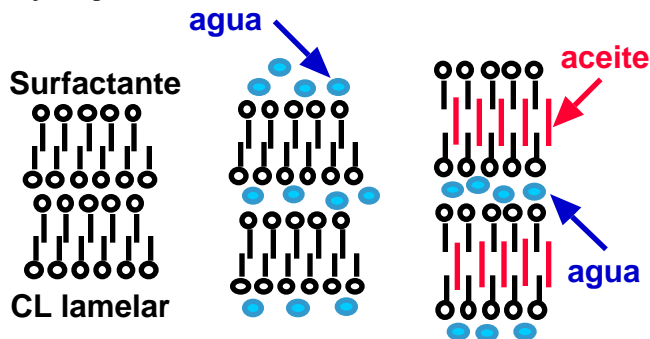


Figura 20 – Cristales líquidos.

En ciertas condiciones (tensoactivos con dos cadenas o asociaciones), se pueden obtener bicapas que pueden empilarse para formar cristales laminares.

Experiencias muy delicadas han demostrado que ciertas películas pueden adelgazarse sin romperse hasta reducirse en dos capas de surfactante prácticamente sin agua entre ellas (Exerowa et Kruglyakov). Esto confirma que la ruptura de una espuma no es un fenómeno ineluctable.

Efecto de la temperatura.

La temperatura actúa sobre prácticamente todas las interacciones moleculares y se espera por tanto a que ésta modifique todos los fenómenos y mecanismos enunciados antes. En general un aumento de la temperatura, tiende a reducir la adsorción, lo que es desfavorable para formar y

estabilizar una espuma. Para contrarrestar el efecto de un aumento de temperatura, hará falta compensar la disminución de adsorción por medio de otro efecto que aumente la cohesión entre las moléculas adsorbidas.

Entre los surfactantes aniónicos, los mejores espumantes a 20 °C son aquellos que poseen una cadena alilo en C₁₂-C₁₄; en cambio a 40 y 90 °C, son aquellos que tienen un grupo lipofílico respectivamente en C₁₆ y C₁₈. Se comprueba por tanto que la pérdida de adsorción es compensada al aumentar la tendencia a adsorberse (producto más hidrófobo) y en mejorar la cohesión gracias a un grupo lipofílico más largo.

No se puede de todas maneras continuar alargando la longitud de la cadena alquil sin encontrarse con problemas de solubilidad. Hace falta por tanto jugar sobre los efectos que se han discutido anteriormente, como la utilización de un grupo lipofílico ramificado, que tiende a incrementar la cohesión lateral sin penalizar mucho la solubilidad.

La experiencia muestra que un aniónico ramificado en C₂₀ es mejor espumante a 40°C que el aniónico lineal de la misma familia en C₁₂ a 20°C.

Esto indica que la ganancia de cohesión lateral, debido al aumento del grupo lipofílico de C₁₂ a C₂₀, domina la reducción de la adsorción provocada por el aumento de temperatura y la ramificación de la cadena alquil, sin ser muy penalizada en lo que concierne la solubilidad.

Con los no-iónicos polietoxilados, el aumento de temperatura reduce rápidamente la hidrofiliidad del surfactante por desolvatación del grupo polieter. Este efecto puede ser favorable al comienzo, ya que él tiende a bajar la CMC y a reflejar un producto más hidrófobo, lo que incrementa la adsorción; de todas formas, la disminución de la solubilidad del surfactante puede provocar el punto de turbidez y jugar un papel antiespumante. Por otra parte, el aumento de la temperatura se acompaña siempre de una reducción de la adsorción, lo cual para los surfactantes no-iónicos, no es bueno ni a temperatura ambiente.

Cambios globales de formulación

Se ha visto a lo largo de las discusiones anteriores que ciertos efectos fueron muy específicos a condiciones particulares o de surfactante considerado, y que otros son más generales, como por ejemplo, el efecto de la temperatura que engendra diversas modificaciones a la vez.

Se puede pensar que es posible cambiar la formulación no modificando la naturaleza de las sustancias seleccionadas, surfactantes y aditivos, sino, modificando el ambiente físico-químico en el cual se les utilice.

No se hará hincapié en el efecto de la temperatura pero se recordará que en numerosos casos, una variación de pH provoca cambios notables de las propiedades de los surfactantes y de los aditivos utilizados. En el caso de los

ácidos grasos y de los desinfectantes de tipo amina, es el que pH el que determina la hidrofiliidad del producto y en consecuencia las propiedades espumantes.

Finalmente se puede aumentar la acción de los surfactantes y aditivos espumantes contrarrestando los diferentes fenómenos y mecanismos que inhiben la formación de espuma o que faciliten su ruptura.

En éste orden de ideas, se puede reducir al máximo la evaporación del agua que acelera considerablemente la ruptura de las películas cerca de la superficie libre, el caso que vence al agregarse una capa superficial de surfactante insoluble, o de sólidos finamente divididos no desencadenan efecto antiespumante. Por otra parte, se evitará la presencia de sustancias tensoactivas en fase gaseosa como los alcoholes o los éteres de bajo peso molecular, ya que éstos reducen considerablemente la elasticidad de Gibbs. Y bien entendido esto, se concentrará en controlar los efectos antiespumantes convencionales ligados a la presencia de partículas hidrófobas o de sustancias susceptibles a extenderse en la superficie gas-líquido.

Conclusiones

No cabe duda que el estado del arte concerniente a las espumas ha avanzado notablemente desde hace una decena de años, pero es también evidente que se está todavía lejos de una ciencia exacta donde todo puede interpretarse y predecirse a deseo.

Después de lo que se ha visto, parece totalmente razonable concluir que una buena comprensión de los fenómenos y mecanismos susceptibles de producirse en la vida de una espuma, es indispensable y determinante para aplicar lo que llamamos ingeniería de la formulación de espumas.

Habiendo visto de que existe un gran número de grados de libertad, los conocimientos establecidos no son siempre suficientes y el formulador debe también realizar pruebas ingeniosas y astutas para combinar los efectos y encontrar la solución óptima a cada problema, y finalizar al corroborar experimentalmente.

Es cierto, en conclusión, que la investigación debe realizar progresos para que la formulación de espumas pase del arte del ingeniero a la ciencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHT-ULA, de la universidad de los Andes, por el sostén aportado a los trabajadores de investigación del Laboratorio FIRP sobre los Fenómenos interfaciales, en particular sobre las espumas.

Algunas referencias generales sobre las espumas

J. J. Bikerman, Foams, Springer-Verlag, New York USA 1973

A. J. Wilson (ed.) Foams - Physics, chemistry and structure, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne 1989

P. R. Garret (ed.), Defoaming - Theory and industrial applications, M. Dekker, New York USA 1993

L. L. Schramm (ed.), Foams, Fundamentals and applications in the petroleum industry ACS Symp. Serie. 242 American Chemical Society, Washington DC USA 1994

R. K. Prud'homme et S. A. Khan, Foams - Theory, measurements and applications, M. Dekker, New York 1996

D. Exerowa & P. M. Kruglyakov, Foams, Elsevier, Amsterdam Hollande 1998

Referencias seleccionadas que contiene los capítulos o secciones de interés en lo que concierne las espumas

V. G. Levich, Physico-chemical hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs USA, 1962.

M. J. Schick (ed.), Nonionic surfactants, M. Dekker, New York USA, 1966

G. V. Chilingarian et P. Voratur, Drilling and drilling fluids, Elsevier, Amsterdam, Hollande 1981

M. Rieger (ed.), Surfactants in cosmetics M. Dekker, New York USA, 1985

E. Dickinson (ed.) Food emulsions and foams, Royal Society of Chemistry, London UK 1987

M. J. Schick (ed.), Nonionic surfactants - Physical chemistry, M. Dekker, New York USA, 1987

M. Rosen, Surfactants and interfacial phenomena, J. Wiley and Sons, New York USA 1988

I. B. Ivanov (ed.), Thin liquid Films: Fundamentals and applications, M. Dekker, New York USA, 1988

D. A. Edwards, H. Brenner et D. T. Wasan, Interfacial transport processes and rheology, Butterworths, Stoneham MA USA, 1991

R. G. Laughlin, The aqueous phase behavior of surfactants, Academic Press, London UK, 1994

Esta versión es un borrador del cuaderno FIRP N° 263

Invitamos a los lectores a señalarnos los errores que puedan encontrar al email siguiente:

firp@ula.ve

Gracias