

### **3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 ESPUMAS**

##### **3.1.1 Definición de espuma**

De acuerdo con el diccionario la espuma se define como el conjunto de burbujas gaseosas separadas por películas delgadas de líquido que se forman en la superficie de un líquido. Al formarse las burbujas se amontonan unas sobre otras, formándose películas entre ellas. Estas películas son sometidas a esfuerzos de estiramiento por lo que es indispensable que no se rompan si se desea tener espuma (10).

##### **3.1. Vida de la espuma**

De acuerdo a Salager la vida de las espumas se divide en tres etapas, la primera consiste en la formación de espuma desde algunos segundos hasta algunos minutos. La segunda consiste en la maduración de la espuma en la que el espesor de la película es grande respecto a la escala coloidal, fenómeno que ocurre de algunos minutos a algunas horas. La tercera etapa se refiere a su persistencia, cuya estabilidad depende de las interacciones coloidales (de horas a días).

##### **3.1.3 Formación de espuma**

Los factores que contribuyen a la formación de espuma pueden ser por causas físicas y químicas. Las causas físicas pueden ser: agitación, caída del líquido desde cierta altura, borboteo de aire u otro gas en el seno del líquido. Las causas físico-químicas pueden ser: agitación de agua dulce con un jabón, en agua dura no se presenta espuma sino precipitación de sales de calcio y magnesio, presencia de impurezas orgánicas así como su concentración, un ejemplo de esto es un río contaminado con desechos orgánicos. Otra causa es la producción de

gases como el metano, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, después de una reacción química o bioquímica. Ejemplo de esto son las espumas presentes en cervezas y refrescos que se forman por la liberación del gas disuelto. Cabe mencionar que en el fondo de los envases de estas bebidas las burbujas son pequeñas y al subir se hacen más grandes debido a que la difusión del gas comienza de las burbujas pequeñas hacia las más grandes. De manera que éstas persisten en la superficie formando espuma. [11]

Cuando las burbujas se elevan a la superficie de un líquido y persisten en ella durante cierto tiempo, sin coalescencia de una con la otra y sin ruptura en el espacio de vapor se produce espuma. Así pues la formación de espuma consiste simplemente en la formación, elevación y la agregación de burbujas en un líquido en que la espuma pueda existir. La vida de las espumas varía de segundos a años, su mantenimiento es un fenómeno no dinámico. [12]

### **3.1.3 Ruptura de la espuma**

En la superficie del líquido en el que se presenta la espuma, un menisco limita el volumen del gas de un lado, mientras que una película líquida limita la burbuja del resto del sistema.

Una vez que la espuma se forma, ésta comienza a sufrir una degradación más o menos lenta. En este transcurso ocurren distintos mecanismos: segregación de burbujas y el drenaje gravitacional, succión capilar y la difusión gaseosa intraburbuja (10).

La fuerza gravitacional favorece la separación de un gas del líquido en un sistema disperso, haciendo que se eleven las burbujas a la superficie del líquido y que el líquido contenido en las paredes de las burbujas se drene hacia el cuerpo principal del líquido. [12]. El drenaje gravitacional se relaciona también con el

empuje de Arquímedes, éste es más fuerte sobre las burbujas grandes que sobre las pequeñas.

La viscosidad del líquido en una película se opone al drenaje de la película. Cuanto más alta sea la viscosidad tanto más lento será el proceso de adelgazamiento de las películas, lo que conllevará a una ruptura lenta. La viscosidad de las películas en muchos casos es mayor que la del cuerpo principal del líquido madre. Esto se debe a un efecto simple de temperatura, ya que la película está más fría debido a la evaporación; La ruptura también puede ser ocasionada por los cambios de presión, los cuales causan un cambio en el volumen de la burbuja de gas (succión capilar).

Finalmente está el mecanismo de difusión gaseosa intra-burbuja, conocido también como maduración de Ostwald. Éste fenómeno hace que las burbujas más pequeñas se desinflen en las grandes y desaparezcan (10).

En otras ocasiones es un efecto de concentración, puesto que los sólidos suspendidos, finos o disueltos emigran a la entrecara para producir aumentos en la viscosidad. En otras ocasiones el efecto parece no tener explicación.

En el caso del EGN la espuma se produce por una dispersión líquido-gas estable, esto significa que la espuma se produce debido a que una sustancia adicional se adsorbe en la entrecara de la superficie del líquido, aumentando la viscosidad de la película y haciendo más difícil su ruptura. El estudio de la operación del endulzamiento de gas natural en una planta piloto realizado por Zavala, (2004), lo menciona.

### 3.1.4 Estabilidad de la espuma

Gibas, en su teoría termodinámica, demostró que si la concentración del soluto es muy pequeña, la capa superficial estaría formada casi de moléculas del solvente por lo que la formación de la espuma no sería posible.

De acuerdo a Marangoni un líquido puro no produce espuma, ya que no presenta variación de tensión superficial. Por el contrario, sí la concentración de soluto es relativamente grande, las capas superficiales están compuestas casi exclusivamente de moléculas de sustancia activa y no hay tampoco formación considerable de espuma. Debe haber una diferencia de tensión superficial entre la solución y la capa superficial, mientras mayor sea esta diferencia más consistencia y estabilidad tendrá la espuma [12]. Lo que se desea es que ésta no sea estable, para que su ruptura sea rápida.

Las espumas son sistemas en los que un tercer componente produce una capa superficial, cuya composición difiere del resto del líquido. El efecto de estabilización de estos componentes, que por lo general están presentes en cantidades pequeñas, puede crear espuma, cuya persistencia produzca problemas en distintos procesos.

Las espumas de generación reciente son emulsiones de gas con burbujas esféricas separadas por películas de líquido de unos cuantos milímetros de espesor, envejecen rápidamente y forman poliedros en los que tres burbujas se interceptan en las orillas con ángulos de aproximadamente  $120^\circ$ .

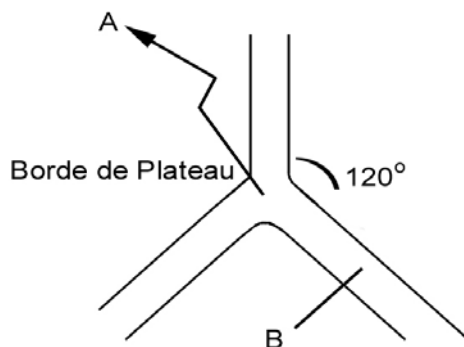


Figura 1: Diagrama Gibbs-Maragoni

Durante el drenado, la película se vuelve mucho más delgada, especialmente en el centro y más quebradiza. Esto indica que en algunas espumas se puede tolerar una capa de espuma, ya que se agrega espuma fresca al fondo de la capa y se drena la espuma que colapsa en la parte superior. (Una espuma de rompimiento rápido puede alcanzar su ciclo de vida máximo en 6s y una espuma moderadamente estable en 140s.) El drenado puede causar áreas débiles en la película. Sin embargo, la presencia de una concentración más elevada de agentes tensoactivos en la superficie produce una reducción de la tensión superficial. A medida que la película permite la exposición con el líquido con una tensión superficial mayor, la superficie se renueva. Esto se conoce como el efecto Maragoni. Si el drenado ocurre con mayor rapidez que la renovación de la superficie, el colapso ocurrirá en milisegundos. Es importante mencionar que en el caso en que las espumas sean muy estables, las fuerzas electrostáticas superficiales evitan el drenado y el colapso total, quedando así una espuma remanente. [13]

La velocidad de drenado está en función de la viscosidad de superficie, la cual a su vez es función de la temperatura. Debido a lo anterior la temperatura toma un papel importante en la formación de espuma (10).

Un concepto que es importante entender para este capítulo es la elasticidad de la película. Al aumentar una burbuja de tamaño se da este efecto. Éste concepto se puede relacionar con la variación de la tensión superficial debido al agente tensoactivo presente. Por lo general una película se rompe cuando alcanza espesores del orden de 50 amstrongs.

De acuerdo con Bendure para disminuir la estabilidad de la espuma se puede aplicar lo siguiente:

- Disminuir la viscosidad masiva del líquido
- Disminuir la viscosidad de la superficie
- Disminuir la elasticidad de la superficie

- Disminuir la concentración de la superficie
- Aumentar la velocidad de adsorción de agentes tensoactivos
- Agregar inhibidores de espuma

#### 3.1.4.1 Medición de la estabilidad de la espuma

El factor de estabilidad dinámico  $\Sigma$  representa el tiempo de vida de una burbuja en la espuma expresado en segundos. Éste se define como la razón del volumen total de espuma (V) en el equilibrio sobre el flujo volumétrico de gas que entra al sistema. Tanto el flujo de aire como la concentración de espuma son las variables clave para lograr la estabilidad. Esta ecuación fue propuesta por Bikerman.

$$\Sigma = \frac{A(h_f - h_i)}{F} = \frac{V}{F}$$

Ec. 1

El factor de estabilidad dinámico y la fracción de aire que fluye en forma de burbujas en pruebas de flotación por lotes pueden ayudar a establecer un criterio de estabilidad. Éstas mediciones pueden ser la clave para encontrar las relaciones entre la estabilidad de la espuma, su estructura y su comportamiento flotante. El análisis de estabilidad puede ser estático o dinámico, el dinámico es cuando la espuma alcanza un equilibrio dinámico entre la formación y la ruptura de la espuma. El análisis estático se presenta cuando la razón de formación de espuma es cero, la espuma ya formada deja colapsarse sin regeneración por entrada de gas o agitación (14). Cabe mencionar que la presencia de partículas sólidas en la espuma complica aún más el estudio de estabilidad. En el artículo de N. Barbian, Ventura y Cilliers (2003) es importante mencionar que en presencia de partículas hidrofóbicas es más difícil alcanzar el estado estable. Los autores también estudiaron la estabilidad en base a la coalescencia entre las burbujas.

En el presente trabajo el proceso es dinámico, y se utilizará la ecuación propuesta por Bikerman para el cálculo del índice de estabilidad.

La disminución de la tensión superficial no implica la estabilización de la espuma, sucede si el equilibrio se alcanza lentamente. Hay estudios en los que se concluye que las espumas son más persistentes si tienen un mismo balance lipofílico-hidrofílico y un mayor peso molecular.

Otro punto importante para el presente análisis es el efecto Gibbs-Marangoni. La elasticidad superficial es ocasionada por la variación de la tensión superficial durante la deformación de la película. En el equilibrio la elasticidad es definida por Gibbs, lo que sucede cuando la película superficial está bajo tensión con el seno de la fase. En el caso contrario, Marangoni define a la elasticidad de la monocapa. La elasticidad de Marangoni es normalmente mayor que la elasticidad de Gibbs para el mismo sistema, de éstas la primera es más importante para el estudio de la estabilidad de la espuma (15).

### **3.1.5 Concentración micelar crítica (CMC)**

La concentración micelar crítica es un fenómeno que presentan los surfactantes debido a la estructura polar-apolar de sus moléculas, éstos disminuyen la tensión superficial de la sustancia en concentraciones por debajo de la crítica, en que estos mismos han cubierto la totalidad de la superficie. Arriba de esta concentración las moléculas del surfactante se dirigen hacia el interior del líquido formando agregados de moléculas sencillas (micelas), como consecuencia se produce una estructura con una orientación específica de alto peso molecular. Debido a esto se observan cambios bruscos en las propiedades fisicoquímicas. Dicha concentración se consigue más fácilmente si el surfactante es predominantemente hidrofílico. (11).

La figura 2 muestra la acción de un surfactante sobre la tensión superficial (coordenada  $\gamma$ ). Al aumentar la concentración de surfactante en agua, la tensión

superficial disminuye (línea AB) debido a que las moléculas se adsorben en la superficie del agua. Al agregar mayor cantidad de surfactante se alcanza el punto B donde las moléculas están totalmente empaquetadas en la superficie, de forma totalmente vertical, con la parte hidrofílica orientada hacia el agua y la parte lipofílica hacia el aire. Si se continua agregando surfactante, no caben más moléculas en la superficie, y se agregan en estructuras denominadas micelas. Ocurre entonces que la tensión superficial no disminuye más y permanece aproximadamente constante (línea horizontal BC). La concentración a la que comienza la formación de micelas (punto B) se llama Concentración Micelar Crítica (CMC).

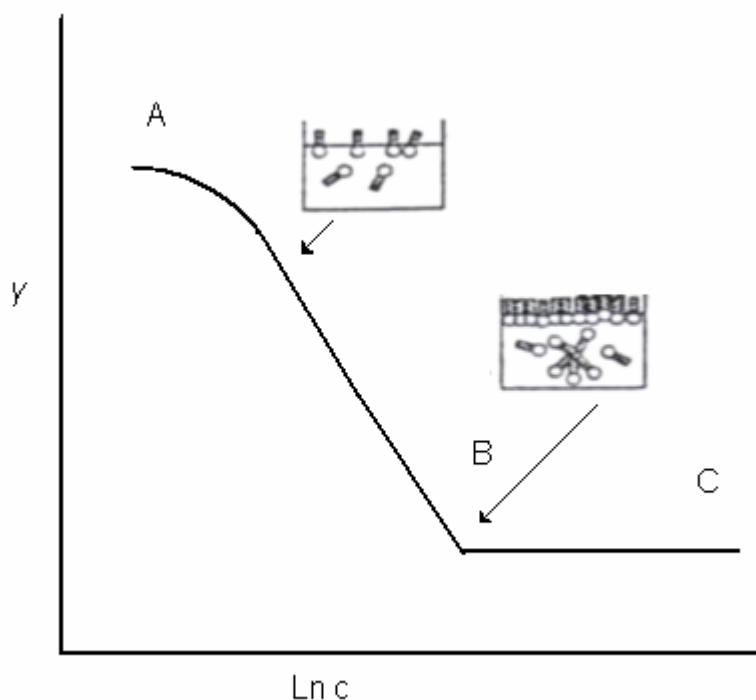


Figura 2: Acción de un surfactante sobre la tensión superficial.

Esta concentración produce el valor de espumabilidad máximo, es en éste punto cuando el surfactante es más eficaz. Para el análisis de la efectividad de un surfactante, se analiza la variación de la concentración de surfactante contra la tensión y la variación de la misma con respecto a la espumabilidad (10).

Una vez formadas, las micelas pueden estar integradas por un número  $n$  de moléculas, el tamaño es variable y depende de la naturaleza del surfactante, de la concentración, de la temperatura y de los iones presentes. Estas soluciones micelares son dinámicas, ya que las moléculas son objeto de reestructuraciones continuas.

Los surfactantes iónicos se disocian en solución acuosa y forman micelas iónicas, cuyas cabezas hidrofílicas (orientadas al agua) poseen una carga neta negativa o positiva. La facilidad de formar micelas depende del surfactante y decrece en el siguiente orden: no iónico > anfótero > iónico. Los surfactantes no iónicos forman micelas más grandes. Las micelas no iónicas están formadas por una parte central donde se sitúan las cadenas de hidrocarburos no polares, y una capa formada por cadenas de polioxietileno largas y flexibles. El manto polar interacciona con el agua y, como consecuencia, las micelas están muy hidratadas. Las micelas formadas en soluciones diluidas de surfactante son aproximadamente esféricas. Al aumentar su concentración las micelas aumentan de tamaño. Siendo demasiado grandes para conservar la forma esférica, adoptan estructura elipsoidal, cilíndricas y finalmente laminares, lo cual afecta la solubilidad y viscosidad de la solución.

Algunas investigaciones han aplicado el estudio de la CMC. Tan (2004) analizó parte de la efectividad de uno de sus estudios de espumabilidad en el comportamiento micelar crítico, así mismo J.Aguila-Hernández, et al (2001) utilizó este concepto junto con la tensión superficial para evaluar el comportamiento de soluciones acuosas de alcanolaminas con surfactantes no iónicos, a distintas concentraciones y temperaturas.

### 3.1.6 Surfactantes

Los surfactantes son moléculas que tienen una parte polar (cabeza hidrofílica) y otra no polar (cola hidrófoba) y tienen por ello afinidad tanto por el agua como por el aceite. Son activos sobre la tensión superficial y tienden a acumularse en la superficie o en la interfase entre las fases hidrofílicas e hidrofóbicas. Esta ubicación "impide" el tráfico de moléculas que van de la superficie al interior de líquido en busca de un estado de menor energía, disminuyendo así el fenómeno de tensión superficial. Este fenómeno se conoce como adsorción de interfases líquidas. (10).

Para que una molécula sea surfactante su afinidad por la interfase debe ser mayor que su afinidad por el interior del líquido, es decir, el número de moléculas debe ser mayor en la superficie que en la disolución, así mismo debe de tener las siguientes características:

- Es soluble al menos en una de las fases del sistema.
- Forma una capa monomolecular en la interfase.
- Forma micelas a una determinada concentración (CMC).
- Posee alguna de las siguientes propiedades: detergencia, poder espumógeno, humectante, emulgente, solubilizante o dispersante.

### **3.2 Técnicas Antiespumantes**

Actualmente hay varias técnicas para evitar la formación de espuma; Las técnicas químicas y las técnicas físicas, dentro éstas están los métodos térmicos, eléctricos, mecánicos, de vibración de presión, entre otros. En este caso son de interés las técnicas químicas.

#### **3.2.1 Técnicas químicas de eliminación de espumas**

Un método consiste en hacer que las sustancias estabilizadoras se desorban de la entrecara mediante el uso de compuestos más tensoactivos pero sin propiedades estabilizadoras. Otro método consiste en realizar cambios químicos en la capa de adsorción que den como resultado una nueva estructura, esto se logra con sustancias antiespumantes, algunos actúan por medios mecánicos.

El uso de antiespumantes químicos es uno de los métodos más empleados, la adición de éstos es el modo más común para romper la espuma. Los antiespumantes eficaces causan una desintegración rápida de la espuma, y en general necesitan estar en concentraciones de partes por millón. La gran variedad de compuestos utilizados como antiespumantes y los sistemas en los que se aplica dificultan su análisis.

Uno de los métodos para eliminar las espumas acuosas consiste en agregar un agente tensoactivo no productor de espuma que sea más tensoactivo que la sustancia estabilizadora de la espuma. (El tensoactivo sustituye a la sustancia estabilizadora de la espuma en la entrecara debido a su insolubilidad, no estabiliza la espuma porque sus películas tienen baja elasticidad y se rompen fácilmente.)  
[16]

Es importante que también sean viables económicamente, ya que aunque a primera instancia el costo no es muy alto, este se incrementará debido a las altas cantidades que se utilizan. En ocasiones el inhibidor de espuma tapa los sistemas de filtración lo que agrava el problema a largo plazo. Se ha propuesto la utilización de varios filtros para las aminas del orden de micras hasta llegar a 10. Sin

embargo es una solución muy costosa, debido a que se necesita una eficiencia mayor al 95% y la vida útil del carbón activado no es muy larga. [12]

### **3.2.2 Control Automático de la espuma**

En el procesamiento de materiales que puedan acumular espuma es necesario medirla con frecuencia, se mide la altura de la espuma y se dosifica automáticamente el inhibidor de espuma.

Los métodos para detectar el nivel de espuma, pueden ser electrónicos, mediante flotadores que se elevan al elevarse la espuma, existen dispositivos para cambiar la potencia de entrada, éstos encienden un impulsor para romper la espuma cuando se eleva su nivel. Estos son algunos de entre varias posibles soluciones. En el caso del endulzamiento por lo general se utilizan antiespumantes. [16]

En la literatura se encontró un artículo que presenta una técnica para la adición del antiespumante. La tecnología se conoce como sondas Agar, los beneficios que proporcionan en el procesamiento de gas natural son:

- Se previenen problemas operacionales por la formación de espuma en las aminas.
- Se reducen las tasas de inyección de antiespumantes.
- Se minimiza la pérdida de aminas.

El gas natural en plantas se trata utilizando generalmente aminas para la remoción de H<sub>2</sub>S. Las aminas ricas en H<sub>2</sub>S en el fondo de la torre se regeneran y las aminas con bajo contenido de H<sub>2</sub>S se reciclan. Las perturbaciones en el sistema son ocasionadas por la operación por encima de la capacidad debido a contaminantes entrampadas, entre otros. Estas perturbaciones causan numerosos problemas, incluyendo la salida de aminas en forma de espuma junto con la corriente de gas. En ocasiones se sobreinyecta el inhibidor de espuma. Los sistemas de medición con tecnología AGAR ofrecen un método para minimizar la pérdida de aminas, mejorar la operación y permitir una adición eficiente del

antiespumante. Ya que detecta tempranamente la presencia de espuma utilizando el Detector de Interfase AGAR ID-201, de esta manera los operadores pueden tomar la acción correctiva. [31]

Si a esto se le agregará el estudio de la presente tesis, los costos y problemas operacionales se disminuirían aún más.

### **3.3 Transferencia de Masa**

Para poder entender de mejor manera el fenómeno es necesario hablar de la transferencia de masa, ya que ésta tiene un peso importante en la eficiencia del endulzamiento. La espuma afecta directamente a la transferencia de masa. Ésta interviene en el engrosamiento de la película existente en las burbujas. De esta forma se impide el rompimiento de las burbujas y se aumentan la resistencia a la difusión. Las ecuaciones para los cálculos del coeficiente de transferencia de masa son distintas para sistemas concentrados y diluidos.

Los coeficientes de transferencia de masa se definen como la razón del flujo molar respecto a la fuerza impulsora de la concentración. Esto da por resultado muchos modos distintos de definir estos coeficientes. Para el caso de sistemas líquido-gas, se tiene un coeficiente para cada una de las fases. [17]

#### **3.3.1 Influencia de las reacciones químicas en los coeficientes de velocidad del gas y del líquido.**

Cuando un gas se absorbe por un disolvente que contiene una sustancia con la reacciona el gas disuelto, la velocidad de absorción se ve afectada por la reacción química en el líquido así como por el proceso puramente físico de difusión y convección en el interior de las dos fases. Por lo que se deben tomar en cuenta los efectos del equilibrio químico y la cinética de la reacción en la velocidad de absorción además de

considerar los efectos de la solubilidad del gas, la difusividad y la hidrodinámica del sistema.

No existe una línea que divida a la absorción física y a la controlada por la velocidad de una reacción química. La mayor parte de los casos se encuentran en un intervalo intermedio en el que la velocidad de absorción está limitada por la resistencia a la difusión como por la velocidad finita de la reacción, en estos casos intermedios los equilibrios pueden afectar la velocidad de absorción.

El coeficiente de velocidad en la fase gaseosa no es afectado por el hecho en el que la fase líquida presente una reacción química. Si ésta reacción es muy rápida e irreversible, la velocidad de absorción estará totalmente regulada por la resistencia a la difusión en la fase gaseosa.

Debe observarse que las velocidades máximas posibles de absorción ocurren en condiciones en las que la resistencia en la fase líquida es despreciable y la contrapresión del equilibrio del gas sobre el disolvente es 0. Esto se conoce como condición límite de transferencia de masa en fase gaseosa. El coeficiente de velocidad en la fase líquida es afectado por las reacciones químicas rápidas, éste se incrementa al aumentar la velocidad de reacción. Con frecuencia a pesar de que la reacción se consume el soluto a medida que se disuelve y se mejora tanto el coeficiente de transferencia de masa como la absorción, la velocidad de reacción es suficientemente lenta para que se considere la resistencia de la fase líquida. Esto puede verse a una reacción química lenta. Los métodos generalizados de cálculo para la velocidad de transferencia en la fase líquida no se aplican cuando la reacción ocurre en esta fase, por lo que se deben emplear datos reales para el sistema particular [18].

### 3.3.3 Área eficaz de la interfase para la transferencia de masa

El área eficaz de la interfase para transferencia de masa por unidad de volumen empacado (a) depende de varios factores, como lo analiza Charpentier (*Chem.Eng.J*,11,161(1976)), entre ellos están:

- La forma y el dimensionamiento del empaque
- El material de empaque
- La velocidad de la masa del líquido
- Depende del diámetro de la torre cuando, éste es pequeño.

De acuerdo con Charpentier es válido suponer que el área de la interfase es independiente de la altura de la columna cuando se especifica en términos de la unidad de volumen empacada. Los datos existentes para los sistemas líquido-gas que reaccionan indican que el área de la interfase es independiente del sistema químico, este punto no es válido para para los sistemas con calores de reacción grandes. Rizzuti y col. [*Chem.Eng.Ssi.*, 36,973 (1981)] estudiaron la influencia de la viscosidad del disolvente sobre el área eficaz de la interfase en torres empacadas. Concluyeron que para los sistemas estudiados el área eficaz de la interfase  $a$  es proporcional a la viscosidad cinemática elevada a 0.7. Es por ello que el comportamiento hidrodinámico de un absorbedor empacado está muy afectado por la viscosidad. De la misma manera nos interesa el estudio de la tensión superficial, de lo cual se hablará en siguientes capítulos.