



**Universidad de Sonora
División de Ingeniería
Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales**

TESIS

Presentada para obtener

**EL GRADO de DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES
POR LA UNIVERSIDAD DE SONORA
presentada por**

Alfredo Eduardo Cervantes Martínez

Tema:

COMPORTAMIENTO DE ESPUMAS ACUOSAS

Jurado:

Dr. Fernando Leal Calderon	Université Bordeaux 1	Relator
Dra. Dominique Langevin	Université Paris XI, Orsay	Directora de tesis
Dr. Amir Darío Maldonado Arce	Universidad de Sonora	Director de tesis
Dr. Ronaldo Herrera Urbina	Universidad de Sonora	Relator
Dra. Lorena Machi Lara	Universidad de Sonora,	
Dr. Marc Rabaud	Université de Paris XI	

Hermosillo, Sonora

Noviembre de 2008.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



**Université PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

Alfredo Eduardo Cervantes Martínez

Sujet :

COMPORTEMENT DES MOUSSES AQUEUSES

Jury :

M. Fernando Leal Calderon	Université Bordeaux	Rapporteur
Mme. Dominique Langevin	Université Paris XI, Orsay	Directeur de thèse
M. Amir Darío Maldonado Arce	Universidad de Sonora	Directeur de thèse
M. Ronaldo Herrera Urbina	Universidad de Sonora	Rapporteur
Mme. Lorena Machi Lara	Universidad de Sonora,	
M. Marc Rabaud	Université de Paris XI	

Hermosillo, Sonora

Novembre de 2008.

APROBACION DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de Alfredo Eduardo Cervantes Martínez, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales, en el programa del posgrado en Ciencia de Materiales.



Dr. Amir Darío Maldonado Arce
Presidente

Dra. Lorena Machi Lara
Secretaria



Dra. Dominique Langevin
Vocal Externo

Dr. Ronaldo Herrera Urbina
Vocal



Dr. Fernando Leal Calderon
Vocal

Dr. Marc Rabaud
Suplente

A mi amada esposa, gracias Alba por ser y estar
Cantares 8:7

A mi pequeña Yaaj Miyed, historia paralela a esta tesis
Salmo 127:3

A mis padres Lupita y Beto, por todo el apoyo brindado
Efesios 6:1-3

A mis queridos hermanos Juan y Héctor
Proverbios 17:17

Agradecimientos

Este trabajo de tesis no hubiera sido posible sin el apoyo económico otorgado por dos instituciones: el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) mediante una beca doctoral y el Ministère de la Recherche (Francia) mediante un beca de cotutela de tesis para la movilidad.

Quiero agradecer al Dr. Amir Maldonado y a la Dra. Dominique Langevin por haber aceptado dirigir esta tesis. Gracias por su disponibilidad, por compartir sus conocimientos y por sus palabras de aliento. Gracias por la libertad que me brindaron durante el desarrollo de esta tesis lo cual me permitió disfrutarla.

Agradezco igualmente al Dr. Ronaldo Herrera Urbina y al Dr. Fernando Leal Calderón por haber aceptado la tarea de ser relatores de esta tesis.

Igualmente agradezco a la Dra. Lorena Machi y al Dr. Marc Rabaud por haber aceptado formar parte del jurado.

Un agradecimiento especial al Dr. Heriberto Acuña por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta tesis, gracias por todo.

Vaya mi gratitud también a Gerardo, mi compañero en el laboratorio de Biofísica de la Universidad de Sonora, por las interminables discusiones, la mayoría de las veces nada científicas. De la misma manera agradezco a mis compañeros del Laboratoire de Physique des Solides: Daniela, Jérôme, Duyang, Sarathi y Giles gracias por los momentos que pase con ustedes. Gracias Emmanuelle por tu apoyo científico y moral. En especial quiero agradecer en gran manera a Gabriel por el valioso apoyo que me brindo pero sobre todo por su amistad.

Claudia (la regia), Nripan (Mexiclos) y Vladimir (Passenger), gracias por abrirme las puertas de su casa y compartir conmigo momentos inolvidables, gracias por todo su apoyo sin duda me ayudaron a sobrellevar la distancia.

Un agradecimiento especial a César Márquez, te debo muchas cosas.

Gracias Alonso, Rosa, Marisela y Jaciel, por apoyo recibido durante el tiempo en el cual estuve lejos de mi familia, por estar con ellas.

Un agradecimiento a todas las personas que de una u otra manera han influyeron en el desarrollo de esta tesis y que me excuso de no haberlas citado aquí.

Por último, gracias por ser mi sustento y mi fortaleza.....Gracias Cristo.

ÍNDICE

RESUMEN	10
ABSTRACT	12
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES SOBRE LAS ESPUMAS	16
1.1 Las moléculas anfifílicas	16
1.2 Los Polímeros	20
1.3 Partículas sólidas	21
1.4 Generalidades sobre las espumas	23
1.5 Estructura de una espuma	24
1.5.1 La fracción líquida	26
1.6 Evolución temporal de las espumas	29
1.6.1 Maduración	29
1.6.2 Drenaje	30
1.6.3 Coalescencia	32
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
2.1 Soluciones utilizadas	34
2.1.1 Soluciones tensoactivo-polímero	34
2.1.2 Suspensiones de Nanopartículas	35
2.1.3 Soluciones de Nanodiscos	37
2.2 Técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las espumas	39
2.2.1 Método de burbujeo	39
2.2.2 Método del enfocamiento por flujo	40
2.2.3 Método de la mezcla turbulenta.	42
2.2.4 Dispersión múltiple de la luz	44
2.2.5 Montaje experimental con celda en rotación	45
2.3 Técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las soluciones	46
2.3.1 Tensión superficial	46
2.3.2 Dispersión de luz (DL)	49
2.3.3 Conductividad eléctrica	52
2.4 Otras técnicas utilizadas	52
CAPÍTULO 3 ESPUMABILIDAD DE SOLUCIONES TENSOACTIVO-POLÍMERO	54

3.1 Antecedentes	54
3.2 Resultados Experimentales	58
3.2.1 Resultados del sistema SDS-Myrj 59-Agua	58
3.2.2 Resultados experimentales del sistema Myrj 59 – Agua	67
Conclusiones	73

CAPÍTULO 4 MADURACIÓN EN ESPUMAS ESTABILIZADAS POR NANOPARTÍCULAS **74**

4.1 Aspectos teóricos	74
4.1.1 Topología y maduración	74
4.1.2 Tiempo característico de maduración	76
4.2 Resultados Experimentales	78
4.2.1 Maduración en espumas monodispersas (enfocamiento por flujo)	78
4.2.2 Maduración en espumas polidispersas, Mezcla turbulenta	80
4.3 Discusión de resultados	94
Conclusiones	99

CAPÍTULO 5 DRENAJE EN ESPUMAS ESTABILIZADAS POR NANOPARTÍCULAS **100**

5.1 Antecedentes sobre el drenaje	100
5.2 Ecuación de drenaje	102
5.2.1 Parámetros que influyen en la permeabilidad de una espuma	103
5.3 Drenaje libre	106
5.4 Resultados experimentales	108
5.5 Discusión de resultados	116
Conclusiones	121

CAPÍTULO 6 RESULTADOS PRELIMINARES EN ESPUMAS ESTABILIZADAS POR NANODISCOS **122**

6.1 Soluciones catiónicas	122
6.2 Resultados experimentales preliminares	124
6.2.1 Verificación de la formación de nanodiscos	125
6.2.3 Espumabilidad y estabilidad de las soluciones catiónicas	128

CONCLUSIONES GENERALES **131**

ANEXO A IMÁGENES DE ESPUMAS **135**

ANEXO B PUBLICACIONES

139

BIBLIOGRAFÍA

152

RESUMEN

En esta tesis se realizó un estudio de algunos de los mecanismos que desestabilizan a las espumas acuosas. Para ello utilizamos nuevos agentes estabilizantes.

La primera parte de los resultados experimentales que aquí se presentan corresponden al estudio de la influencia sobre la espumabilidad de una solución acuosa de tensoactivo cuando a esta se le añadía un polímero anfifílico. Nuestros resultados muestran la existencia de una concentración de polímero a la cual la espumabilidad y la estabilidad de las espumas fabricadas decaen bruscamente. Mediante estudios de dispersión de luz y de tensión superficial hemos mostrado que a esta misma concentración, en solución acuosa el polímero forma agregados. Estos agregados son los responsables de impedir la difusión de moléculas de tensoactivo hacia las nuevas interfases que se están creando, provocando con ellos el efecto observado.

La segunda parte de los experimentos presentados en este manuscrito se dedicó al estudio de la maduración y el drenaje de espumas acuosas al utilizar nanopartículas, como único agente estabilizante, en lugar de tensoactivos. En los estudios de drenaje se utilizó la técnica de dispersión múltiple de la luz, la cual nos permitió monitorear la evolución temporal y espacial del líquido contenido en la espuma. Los resultados muestran que las espumas estabilizadas por nanopartículas drenan más lento y de manera más homogénea que las espumas estabilizadas por tensoactivos.

La maduración se estudió utilizando un dispositivo que nos permitió suprimir el drenaje. La evolución temporal del tamaño de las burbujas se monitoreó mediante dispersión múltiple de la luz. Paralelamente se realizaron estudios a nivel de una sola película utilizando una balanza de películas delgadas y Cryo-TEM. Los resultados obtenidos muestran una inhibición de la maduración, hecho que lo hemos atribuido a la gran resistencia a la compresión de las interfases cuando estas se encuentran totalmente cubiertas por nanopartículas.

En la parte final de este manuscrito se presentan resultados preliminares sobre espumas estabilizadas por nanodiscos, los cuales muestran que estas espumas son extremadamente estables.

ABSTRACT

This thesis is a study of the mechanisms of destabilization of aqueous foams.

In the first part of the manuscript we study the influence of the addition of an amphiphilic polymer on the foams made with an ionic surfactant. We found a polymer concentration from which both the foamability and foam stability decrease. We showed, by light scattering and surface tension experiments, that at this concentration the polymer forms aggregates in the bulk and the surfactant leaves the surface to form polymer-surfactant complexes.

The second part is dedicated to the study of foams stabilized by hydrophobic nanoparticles and their influence on the coarsening and drainage of the foams. The study of drainage was carried out by using the multiple light scattering technique. The results show that the foams stabilized by nanoparticles drain in a slower and more homogeneous way than the foams stabilized by surfactants.

The coarsening was studied by using a foam rotation device in order to prevent drainage. The evolution of the bubble size was monitored by using the multiple light scattering technique. We also studied a surfactant film by using the thin film balance and the cryo-TEM techniques. The results obtained show that the coarsening is blocked when nanoparticle stabilize the foams, provided that the bubble surface is fully covered by nanoparticles.

Finally, we showed preliminary results on the foams stabilized by nanodiscs made with opposite charge surfactants. These foams are also extremely stable.

Introducción

Las espumas líquidas son sistemas donde burbujas o dominios de un gas se dispersan en una matriz líquida. Se trata de fluidos complejos que existen en diferentes partes de la naturaleza, pero que sobre todo tienen numerosas aplicaciones industriales. Citemos por dar dos ejemplos, el proceso de recuperación de minerales por flotación o la fabricación, a partir de espumas líquidas, de aislantes térmicos o mecánicos sólidos.

Debido a sus aplicaciones, en la industria es de vital importancia entender y controlar los procesos que producen espumas estables. De esta manera, el efecto de aditivos como alcoholes o polímeros sobre espumas estabilizadas por tensoactivos está siendo estudiado sistemáticamente. Al mismo tiempo, existe un gran interés en los métodos de preparación de espumas con nuevos agentes estabilizantes, tales como polímeros de bloque o nanopartículas.

Cabe decir que las espumas líquidas son sistemas complejos que por sí mismos presentan una gran cantidad de retos teóricos y experimentales a la investigación contemporánea. De estos retos, el principal problema abierto radica en la comprensión de la estabilidad de una espuma, problema central en las aplicaciones industriales de estos sistemas.

Se sabe que son tres los fenómenos físicos que desestabilizan una espuma líquida: 1) la maduración, que es el flujo de gas de burbujas de tamaño pequeño hacia las burbujas grandes; 2) el drenaje, que es el flujo del líquido contenido entre burbujas, por efecto de la gravedad, y 3) la ruptura de las películas líquidas que separan a burbujas adyacentes. En general, en un sistema real, tales fenómenos están acoplados y actúan de manera simultánea, aunque probablemente con escalas de tiempo diferente. Diversos grupos en el mundo se enfocan actualmente al estudio experimental de cada uno de ellos, así como al desarrollo de modelos que describan su efecto sobre la estabilidad de espumas.

Nuestro trabajo se inscribe en el contexto de la comprensión de los mecanismos que estabilizan o desestabilizan una espuma líquida. Para ello realizamos experimentos para estudiar con detalle algunos de los procesos mencionados en diferentes sistemas experimentales. La tesis se realizó en cotutela entre equipos de investigación de la Universidad de Sonora y de la Université de Paris XI (Orsay). La primera parte del trabajo

experimental fue realizada en el Laboratorio de Biofísica de la Universidad de Sonora, mientras que el resto del trabajo se realizó en el Laboratoire de Physique des Solides de la Université de Paris XI.

El manuscrito que se presenta a continuación está estructurado de la siguiente manera:

El capítulo 1 está dedicado a explicar de manera general los conceptos básicos involucrados en el estudio de las espumas.

Los detalles experimentales (sistemas, técnicas utilizadas) son descritos en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se presentan los resultados experimentales correspondientes al trabajo realizado en el laboratorio de Biofísica de la Universidad de Sonora. En esta etapa del trabajo en un primer momento nos abocamos al estudio de la espumabilidad de soluciones del tensoactivo dodecil sulfato de sodio (SDS) en la presencia de un polímero anfifílico: Estearato de polietilenglicol-100, también conocido como Myrj 59. Se escogió dicho sistema pues el SDS es uno de los tensoactivos mejor estudiados. Se sabe que la capacidad espumante (espumabilidad) de soluciones acuosas de SDS depende de la estabilidad de las micelas de tensoactivo. En nuestros experimentos utilizamos el polímero anfifílico Myrj 59 con el objetivo de modificar los agregados de la solución y determinar los cambios producidos en la espumabilidad del sistema [Cervantes-Martínez 2007]. Los resultados que obtuvimos nos llevaron a estudiar la agregación del Myrj 59 sin el tensoactivo, resultados que son presentados en la segunda parte del capítulo.

En los capítulos 4 y 5 se presentan los resultados de los experimentos realizados en el Laboratoire de Physique des Solides de la Université de Paris XI, esta parte del trabajo se enfocó al estudio de espumas fabricadas con nanopartículas y su influencia en dos mecanismos importantes en la desestabilización de las espumas: la maduración y el drenaje

El capítulo 4 está dedicado al estudio de la maduración, para ello realizamos experimentos con dos métodos de fabricación de espuma. Por una parte, utilizamos una variante del método de enfocamiento por flujo (“flow focusing” en inglés) para preparar espumas monodispersas con burbujas de tamaño del orden de 1 mm, cuya evolución temporal se observó con microscopía óptica. Este experimento permitió tener una imagen cualitativa del proceso de maduración de la espuma estabilizada por nanopartículas. De

hecho, en la escala temporal del experimento (3 horas, aproximadamente) se puede decir que las burbujas no crecen, es decir, no existe maduración observable. Para cuantificar el proceso de maduración, las espumas también se prepararon con el método de la mezcla turbulenta, el cual proporciona espumas con burbujas de tamaños del orden de micras (con cierta polidispersidad). Manteniendo la espuma en una celda rotatoria, cuyas características se proporcionan en el capítulo 2, se minimizó el proceso de drenaje en la espuma, manteniendo la fracción líquida constante en el centro de la muestra. De esta manera, midiendo la luz transmitida en dicho punto de la muestra se determinó la evolución temporal del tamaño promedio de las burbujas que conforman la espuma.

En el capítulo 5 se presentan los resultados del estudio del drenaje en las espumas estabilizadas con nanopartículas. Para ello, el sistema se preparó con el método de la mezcla turbulenta y el drenaje se siguió midiendo la fracción líquida en un punto de la espuma mediante experimentos de luz transmitida. Los resultados obtenidos para el sistema de nanopartículas se compararon con resultados similares obtenidos con espumas estabilizadas con mezclas de SDS y dodecanol.

En el capítulo 6 se muestran resultados preliminares obtenidos al utilizar soluciones catiónicas conteniendo discos del orden de los nanómetros. En este capítulo mostramos que al preparar las soluciones realmente obtuvimos las estructuras deseadas, además se presentan los resultados para la estabilidad de la espuma al hacer uso de estas soluciones.

Finalmente, el manuscrito termina con una sección de conclusiones generales del trabajo, en la cual señalamos también algunas posibles líneas de investigación para continuar este estudio.

Capítulo 1 Generalidades sobre las espumas

En este capítulo discutiremos algunos conceptos necesarios para entender nuestro trabajo experimental. En un primer término se describen las características de las moléculas anfífilas, particularmente las moléculas tensoactivas. Posteriormente se hace una descripción general de los polímeros y de las partículas sólidas. La segunda parte de este capítulo la dedicamos a describir la estructura de la espumas y analizamos los mecanismos que intervienen en la estabilidad de la misma.

1.1 Las moléculas anfífilas

Existen moléculas que tienen en su misma estructura una parte hidrofílica soluble en agua y otra parte hidrofóbica insoluble en agua (figura 1.1), este tipo de moléculas son llamadas anfífilas. Dentro de este tipo de moléculas se encuentran los tensoactivos, llamados así debido a que son activos en la superficie.

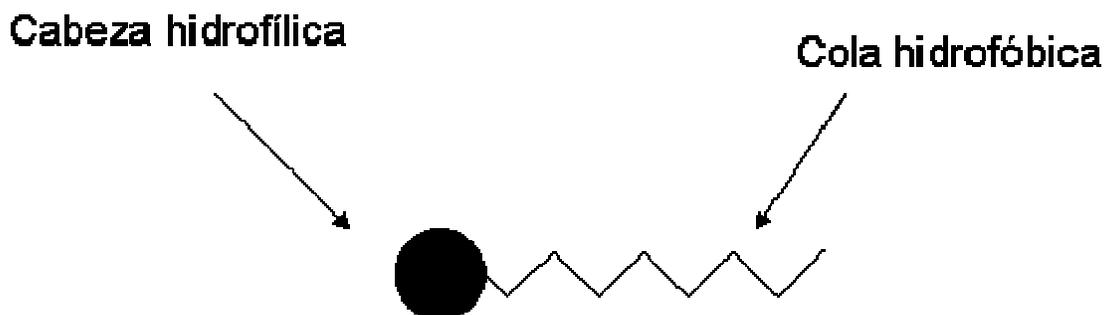


Figura 1.1 Esquema de una molécula anfífila, donde se muestra la cabeza polar, hidrofílica y la cola hidrofóbica

La clasificación de los tensoactivos se realiza en términos de su cabeza polar. De esta forma, existen tensoactivos no iónicos (neutros), tensoactivos iónicos (cargados) y tensoactivos zwitteriónicos [Rosen 2004]. En el caso de los tensoactivos no iónicos, su cabeza polar carece de carga eléctrica. Los tensoactivos iónicos son aquellos cuya cabeza polar está cargada negativamente (aniónicos) o positivamente (catiónicos). Los tensoactivos zwitteriónicos son moléculas cuya cabeza polar puede adquirir una carga eléctrica positiva, negativa o neutra, dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del sistema. En la figura 1.2 se muestran ejemplos de los diferentes tipos de tensoactivos.

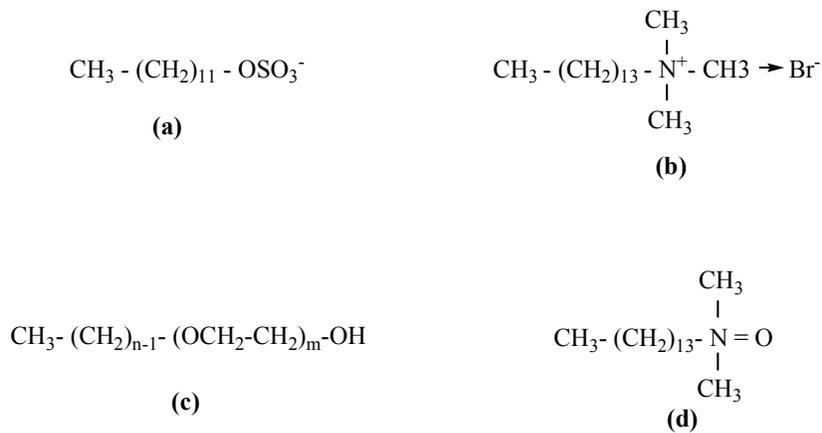


Figura 1.2 Ejemplos de tensoactivos (a) aniónico, (b) catiónico, (c) non-iónico (d) zwitteriónico

La creación de una interfase líquido-gas implica energía, esta energía es proporcional al área de la interfase que se crea:

$$E = \gamma A \quad 1.1$$

donde la constante de proporcionalidad γ es la tensión interfacial, y E es la energía requerida por unidad de interfase creada. La tensión superficial es resultado de la diferencia de fuerzas que actúan sobre las moléculas situadas en la interfase y las fuerzas que actúan sobre las moléculas situadas en el seno del líquido (figura 1.3).

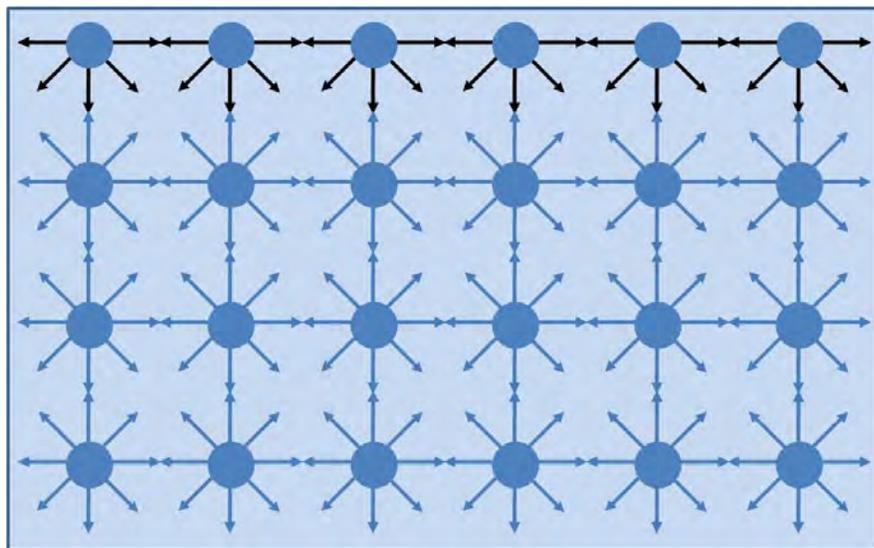


Figura 1.3 Diagrama de fuerzas de interacción de las moléculas de agua. Se observa como las moléculas que se encuentran en la superficie sienten una fuerza neta hacia el seno de la solución.

El valor de la tensión superficial depende entre otros factores del líquido y de su temperatura. En el caso del agua pura a 20 °C, $\gamma = 72.13 \frac{mN}{m}$. Al agregar un tensoactivo al agua, la naturaleza anfifílica de estas moléculas hace que se forme una monocapa en la superficie de la misma. En esta monocapa la parte hidrofílica (cabeza polar) del tensoactivo está en contacto con el agua, mientras que la parte hidrofóbica (cola) evita el contacto con la misma, quedando orientada hacia el aire (figura 1.4). Esta configuración de moléculas en la superficie del agua origina un cambio en la magnitud de las fuerzas de interacción intermolecular, lo que provoca una disminución de la tensión superficial.

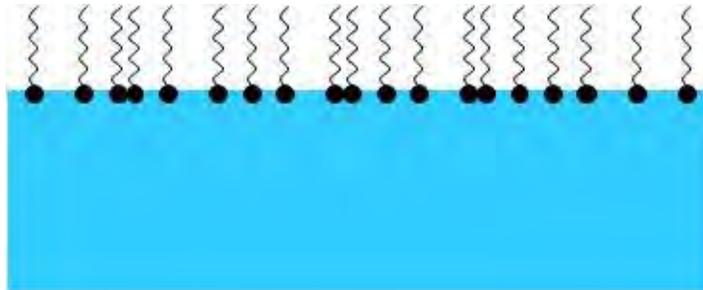


Figura 1.4 Representación esquemática de la monocapa de tensoactivo formada cuando este es agregado al agua.

La forma cualitativa de la variación de γ en función de la concentración de tensoactivo se presenta en la figura 1.5. En dicha figura se pueden apreciar tres zonas delimitadas por las líneas punteadas. En la primera zona podemos ver que para concentraciones muy bajas de tensoactivo, la disminución de γ es muy pequeña y la concentración de tensoactivo en la superficie es pequeña. Sin embargo, al aumentar la concentración de tensoactivo, la interfase aumenta su población de tensoactivo hasta llegar a la saturación (zona II), de manera que la disminución en la tensión superficial es debida a los cambios en el potencial químico. Debido a que la monocapa está saturada, al seguir aumentando la concentración de tensoactivo la parte hidrofóbica de estas moléculas evitará estar en contacto con el agua por lo que buscarán asociarse con otras moléculas de tensoactivo para formar agregados llamados micelas. La concentración a la cual comienzan a aparecer estos agregados se le llama concentración micelar crítica (cmc). A partir de esta concentración la tensión superficial permanece constante (zona III).

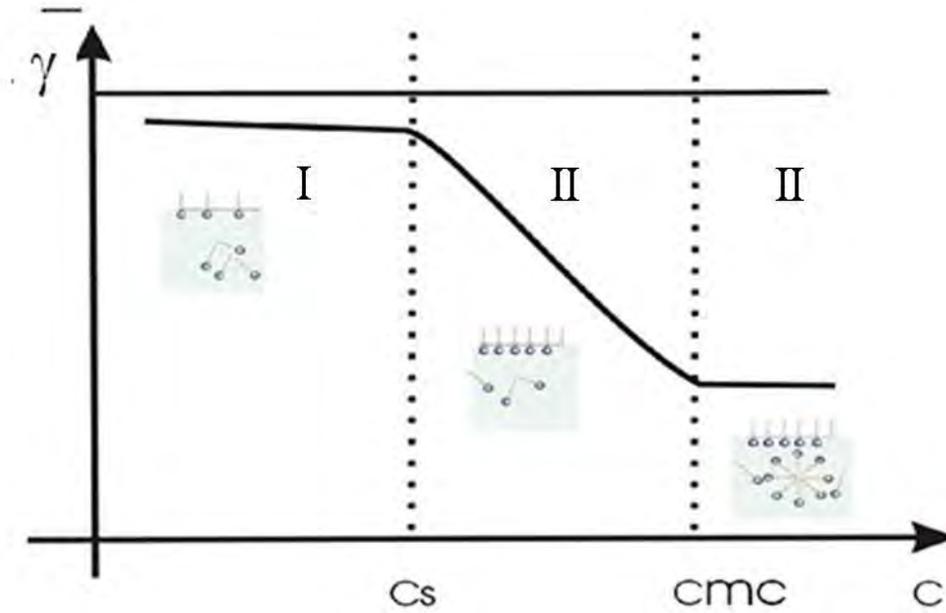


Figura 1.5 Esquema de la variación de la tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo. C_s es la concentración de saturación de la interfase aire-agua.

Como vimos en los párrafos anteriores, al agregar tensoactivo al agua, este se adsorbe espontáneamente en la interfase aire-agua, sin embargo al agregar el tensoactivo no conocemos cuántas moléculas se adsorben en la interfase. Gibbs desarrolló una ecuación, mediante argumentos de termodinámica, que relaciona la concentración de moléculas en la interfase con la concentración de moléculas en el volumen [Adamson 1990]:

$$\Gamma = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \quad 1.2$$

donde Γ es la concentración en superficie de las moléculas de tensoactivo, c es la concentración en volumen de dichas moléculas, γ es la tensión superficial, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta de la solución.

La capacidad de los tensoactivos de adsorberse en la interfase agua-aire y con ello disminuir la tensión superficial los hace necesarios para estabilizar las espumas. La formación de burbujas de aire en agua implica una gran cantidad de superficie interfacial, y por lo tanto de energía superficial. Dicha energía se reduce al recubrirse las interfases con tensoactivo, lo cual reduce la tensión superficial, e introduce elasticidad y viscosidad superficiales, aumentando la estabilidad de las burbujas. La elasticidad superficial de una monocapa de tensoactivo puede ser cuantificada mediante la ecuación:

$$E = A \frac{\partial \gamma}{\partial A} \quad 1.3$$

donde γ es la tensión superficial y A es el área de la superficie; de esta manera una condición necesaria para que la espuma que se fabrica sea estable es que la elasticidad de la monocapa que rodea a la burbuja sea alta.

En el desarrollo experimental de este trabajo hicimos uso del tensoactivo aniónico, dodecil sulfato de Sodio (SDS) para estabilizar las espumas que se estudiaron.

1.2 Los Polímeros

Además de los tensoactivos, existen otras moléculas de mayor tamaño y de mayor masa molecular que los tensoactivos, estas moléculas son llamadas polímeros. Los polímeros pueden ser activos en la superficie, es decir también pueden reducir la tensión superficial de los líquidos, sin embargo esto no implica que tengan una naturaleza anfifílica. Un polímero está formado por la unión repetitiva de moléculas pequeñas y de la misma naturaleza, estas moléculas son llamadas monómeros (figura 1.6). Los polímeros pueden ser naturales, como es el caso de las proteínas, o sintéticos como es el caso de los plásticos.

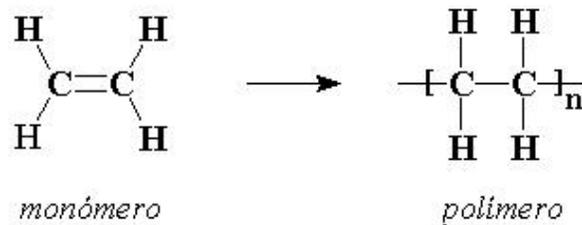


Figura 1.6 Ejemplo de un polímero. A la izquierda la fórmula del etileno, a la derecha la fórmula del polietileno, la n representa el número de repeticiones del monómero.

Los polímeros pueden ser solubles o insolubles en agua y tienen la capacidad de cambiar las propiedades fisicoquímicas de los líquidos, en particular, aumentar la viscosidad.

No todos los polímeros son activos en la superficie y aquellos que lo son pueden reducir la tensión superficial. En el caso de soluciones de proteínas, estas se adsorben fuertemente en la interfase aire-agua provocando con ello un gran aumento en la viscosidad interfacial de la solución [Langevin 2008]. Por otro lado, cuando se agrega un polímero a

una solución de tensoactivo, pueden darse una interacción con los tensoactivos dando lugar a la formación de complejos tanto en el volumen como en la superficie. Esta formación de complejos puede provocar un cambio en las propiedades viscoelásticas, tanto de superficie como de volumen, de las soluciones de tensoactivo [Goddard 2002]. El hecho de que los polímeros modifiquen las propiedades superficiales y de volumen de las soluciones es utilizado en la fabricación de espumas que puedan ser más estables que aquellas fabricadas solamente con tensoactivos [Folmer 2000, Safouane 2003].

En nuestro trabajo utilizamos el estearato de polietilenglicol-100 (Myrj 59) y en el capítulo 2 daremos una descripción más detallada de las características del polímero utilizado.

1.3 Partículas sólidas

Como hemos mencionado en los apartados anteriores, tanto los tensoactivos como los polímeros modifican la tensión superficial de los líquidos, sin embargo, menos conocido es el hecho de que partículas sólidas (cuyo tamaño es significativamente más grande que los tensoactivos o los polímeros) también pueden ser activas en la superficie e inclusive tener una naturaleza anfífilica. Sin embargo una diferencia importante entre las partículas sólidas y las moléculas anfífilicas es que las primeras no pueden formar agregados en la misma manera que lo hacen los tensoactivos. Otra diferencia significativa es la energía requerida para desadsorberse de la interfase. Mientras que para los tensoactivos esta energía es del orden de kT , para las partículas sólidas puede ser mil veces mayor; lo que implica que las partículas sólidas se adsorben en la interfase de manera irreversible. De hecho, si consideramos una partícula esférica adsorbida en la interfase aire-agua, la energía requerida para removerla puede ser calculada a partir de [Binks 2002]:

$$E = \gamma\pi R^2(1 \pm \cos\theta)^2 \quad 1.4$$

donde γ es la tensión superficial de la interfase aire-agua, θ el ángulo de contacto de la partícula con el agua y R es el radio de la partícula. Si $\theta < 90$ (figura 1.7a) entonces el signo en el paréntesis es positivo, sin embargo si $\theta > 90$ entonces el signo en el paréntesis es negativo (figura 1.7c).

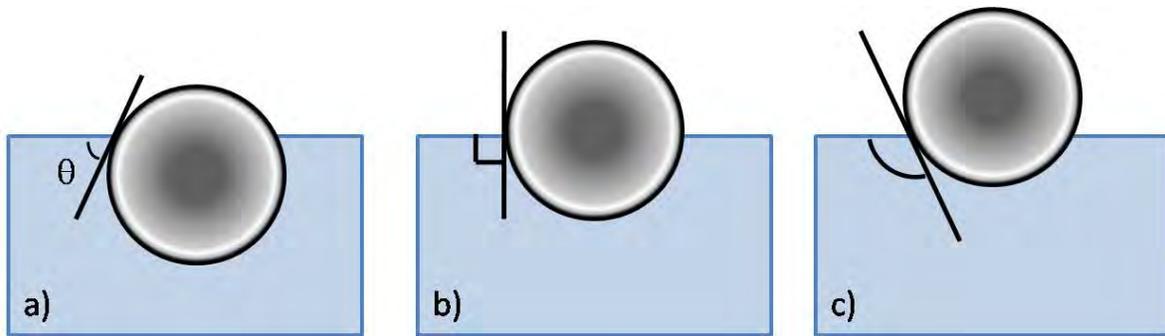


Figura 1.7 Posición de una partícula en la interfase aire-agua dependiendo del ángulo de contacto. a) $\theta < 90^\circ$, b) $\theta = 90^\circ$, c) $\theta > 90^\circ$.

En la figura 1.8 (izquierda) se muestra la variación de la energía en función del ángulo de contacto para una partícula con un radio de 10 nm. Por otra parte, en la misma figura 1.8 (derecha) se muestra como varia la energía requerida para remover la partícula en función de su tamaño, el cálculo fue hecho considerando un ángulo de contacto de 120° , ángulo estimado para las partículas utilizadas en este trabajo de tesis [Kostakis 2006].

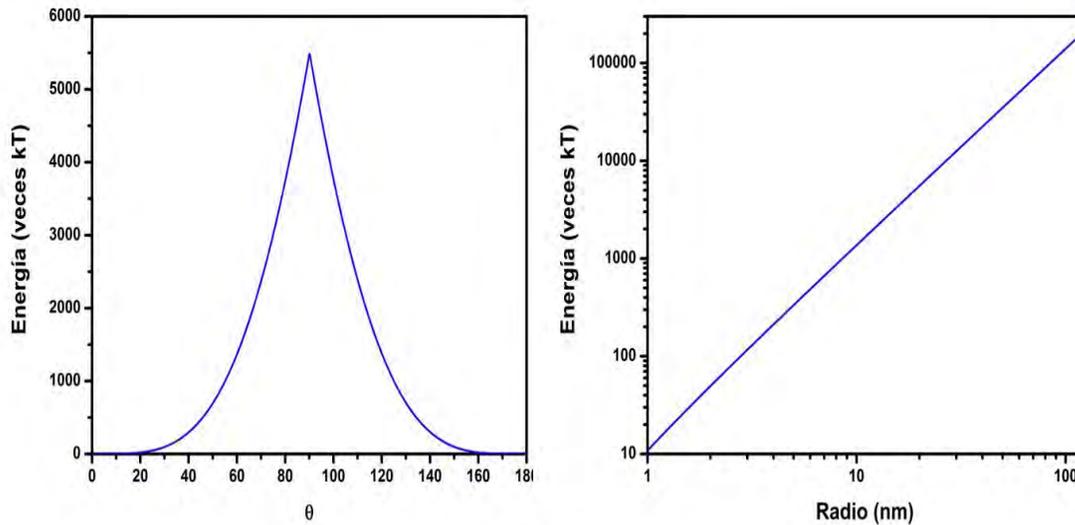


Figura 1.8 Variación de la energía en función del ángulo de contacto (izquierda) y del tamaño de la partícula (derecha)

La influencia de partículas sólidas en la espumabilidad de soluciones de tensoactivos y la estabilidad de las espumas fabricadas ha sido estudiada desde años atrás [Kruglyakov 1972, Tang 1989, Pugh 1996]. Sin embargo, sólo recientemente se han realizado estudios en espumas estabilizadas por partículas sólidas sin la presencia de

tensoactivos [Bindal 2001, Alargova 2004, Binks 2005]. Estos estudios han mostrado que las espumas estabilizadas con partículas son mucho más estables que aquellas estabilizadas con tensoactivos, llegando a tener una estabilidad de un año [Cervantes-Martínez 2008].

En el capítulo 4 y 5 presentaremos los resultados obtenidos al utilizar nanopartículas de sílice, modificadas hidrofóbicamente, como estabilizante de espumas.

1.4 Generalidades sobre las espumas

Una espuma es un material que se forma mediante la dispersión de una fase gaseosa en una fase líquida o en una fase sólida [Weaire, 1999]. Por lo tanto se clasifican en sólidas o líquidas (usualmente acuosas).

Debido a su constitución, la espuma es un material que tiene múltiples aplicaciones [Weaire 1999], ya sea en la industria automotriz (amortiguamiento de colisiones), alimenticia (embutidos), cosmética (espumas para rasurar), minera (flotación de minerales), de la construcción (aislantes térmicos o acústicos), etc. Debido a lo anterior, el estudio de las propiedades de las espumas es de gran relevancia en la actualidad.

Nuestro trabajo está enfocado al estudio de espumas acuosas. En estas espumas el gas es encerrado por burbujas que se encuentran separadas entre sí por una película acuosa que puede ser estabilizada por tensoactivos, polímeros o partículas sólidas.

Para fabricar una espuma existen varios métodos [Weaire, 1999], entre los que se encuentran:

- Agitación de una solución líquida.
- Inyección de burbujas de gas al líquido mediante el uso de un tubo capilar.
- Inyección de gas al líquido utilizando un tapón poroso.
- Mezcla turbulenta del líquido y el gas.
- Enfocamiento por flujo

Debido a la naturaleza de este trabajo de tesis, los métodos de fabricación utilizados fueron el de la mezcla turbulenta, el de inyección de gas mediante el uso de un capilar y el de enfocamiento por flujo; en el capítulo siguiente haremos una descripción más detallada de los montajes experimentales utilizados.

1.5 Estructura de una espuma

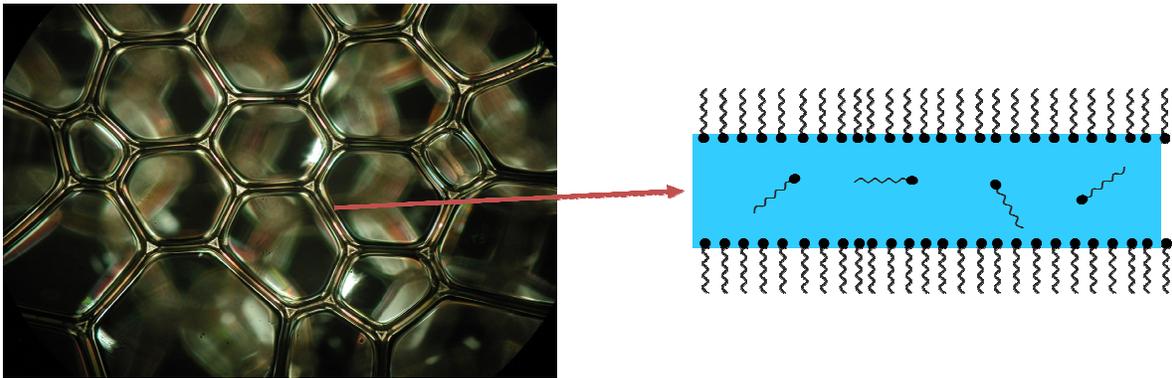
La estructura de una espuma es de tipo celular: grandes dominios de la fase gaseosa (burbujas) están separados por delgadas regiones líquidas [Stavans 1993]. En la figura 1.9 se muestran los diferentes elementos de la estructura de una espuma. En la región de contacto entre dos burbujas existe una película líquida, cuya estabilidad depende de las moléculas o partículas utilizadas en la fabricación de la espuma (figura 1.9a). En la unión de tres burbujas (o alternativamente de tres películas) se forman canales relativamente rectos que se conocen como bordes de Plateau; la sección transversal de dichos canales tiene tres lados, los cuales tienen una curvatura superior a la de las burbujas de gas puesto que estas se deforman en las zonas de contacto (figura 1.9b). Finalmente, cuando cuatro canales se unen forman los nodos o vértices (figura 1.9c).

De esta manera, el líquido de una espuma acuosa se encuentra localizado en los bordes de Plateau, las películas y los nodos. Tal estructura forma una especie de red conectada en tres dimensiones (figura 1.10).

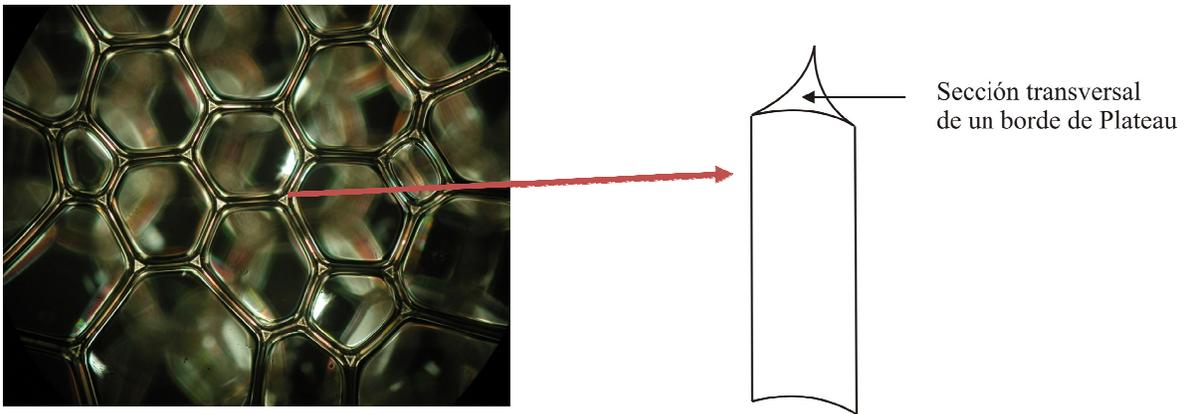
Joseph Plateau fue uno de los primeros en interesarse en la estructura de una espuma y experimentalmente encontró lo siguiente:

- Las películas se unen siempre por tres y el ángulo de unión entre cada una de ellas es de 120°
- Los canales o bordes de Plateau se unen siempre por 4, y el ángulo de unión entre cada uno de ellos es de 109.5°

a)



b)



c)

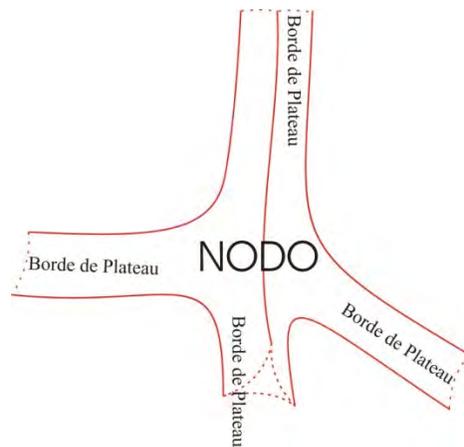


Figura 1.9 Elementos principales de una espuma. (a) Película líquida formada por dos burbujas. (b) Unión entre tres burbujas para formar un borde de Plateau. (c) La unión de cuatro bordes de Plateau forma un nodo.

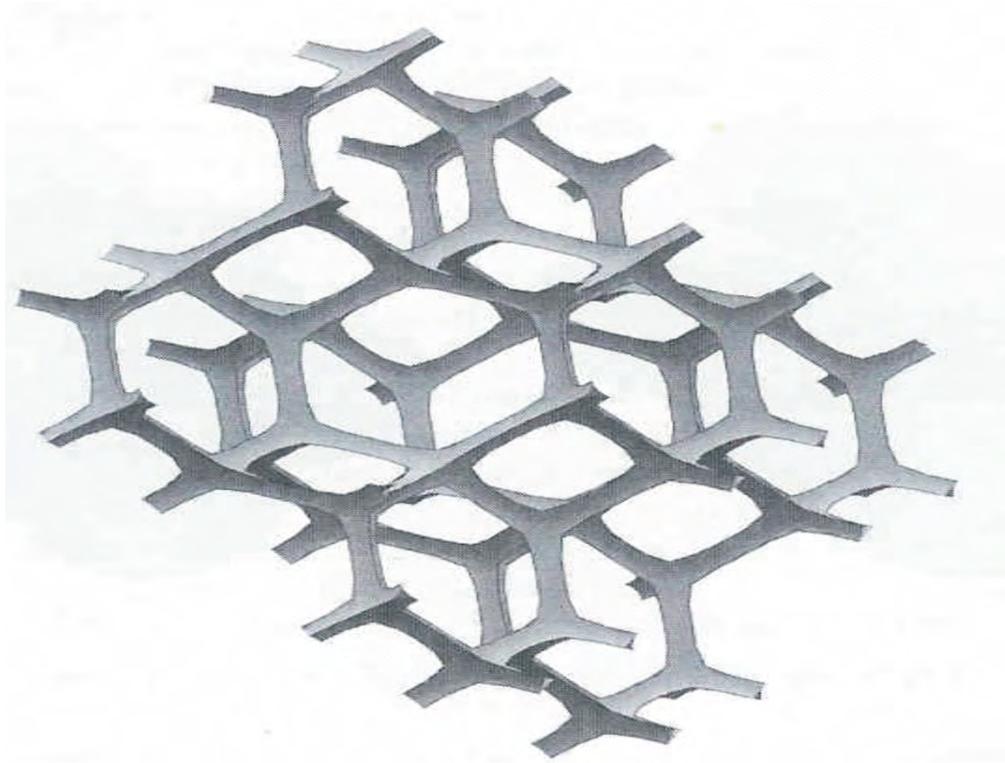


Figura 1.10 Esquema de la red tridimensional formada por los nodos y bordes de Plateau [Weaire 1999]

1.5.1 La fracción líquida

Como se mencionó en los párrafos anteriores, la estructura de la espuma está compuesta por películas, canales y nodos. Dicha estructura cambia en función de la cantidad de líquido contenido en la espuma.

En la figura 1.11 se presentan dos imágenes correspondientes a espumas acuosas en dos dimensiones, la figura 1.11a corresponde a una espuma donde las burbujas tienen una forma esférica, mientras que la figura 1.11b contiene burbujas poliédricas. La diferencia entre ambas espumas es la cantidad de líquido contenido en ella. De esta manera, el primer caso corresponde a una espuma húmeda, mientras que el segundo caso corresponde a una espuma seca. Para caracterizar la espuma en función de la cantidad de líquido definimos la fracción líquida promedio ε como el cociente entre el volumen de líquido presente en la espuma y el volumen total de la espuma [Weaire, 1999]:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{líquido}}}{V_{\text{espuma}}} \quad 1.5$$

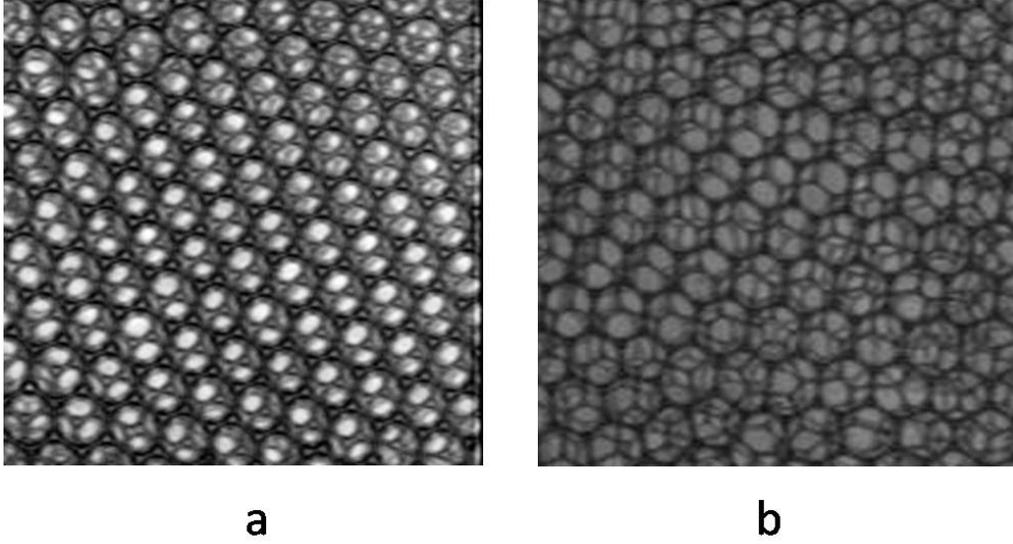


Figura 1.11 Fotografías correspondientes a espumas conteniendo burbujas: a) esféricas. b) poliédricas. La diferencia entre ambas espumas es la cantidad de líquido contenido en ellas.

La transición entre una espuma seca y una espuma húmeda (figura 1.11) se da cuando el valor de $\varepsilon \sim 0.36$ (0.14 en 2 dimensiones); este valor corresponde al empaquetamiento aleatorio de un conjunto de esferas. Cuando $\varepsilon > 0.36$ la estructura de la espuma presentada anteriormente (sección 1.5) deja de ser válida ya que los bordes de Plateau dejan de ser canales bien definidos. En los experimentos presentados en los capítulos 4 y 5 trabajamos con espumas relativamente secas ($\varepsilon = 0.25$).

En una espuma seca, la distribución del líquido en los bordes de Plateau, películas y nodos depende del volumen de cada uno de estos elementos, por lo que localmente podemos escribir:

$$\varepsilon = \frac{v_{bP} + v_{nod} + v_{pel}}{v_{bur}} \quad 1.6$$

donde v_{bP} , v_{nod} , v_{pel} y v_{bur} es el volumen de un borde Plateau, un nodo, una película y una burbuja respectivamente. Considerando una espuma con burbujas poliédricas tipo Kelvin (figura 1.12), en donde una celda de Kelvin con aristas de longitud l se inscribe en una esfera de radio $R = \sqrt{2}l$, tenemos que los volúmenes antes considerados pueden expresarse como:

$$v_{bP} = 12C_{bP}r^2l; \quad v_{nod} = 6\delta r^3; \quad v_{pel} = 3(2\sqrt{3} + 1)l^2h; \quad v_{bur} = 8\sqrt{2}l^3$$

donde r es el radio de curvatura de un borde de Plateau, h el espesor de la película; C_{bp} y δ son factores que depende de la geometría de la espuma.

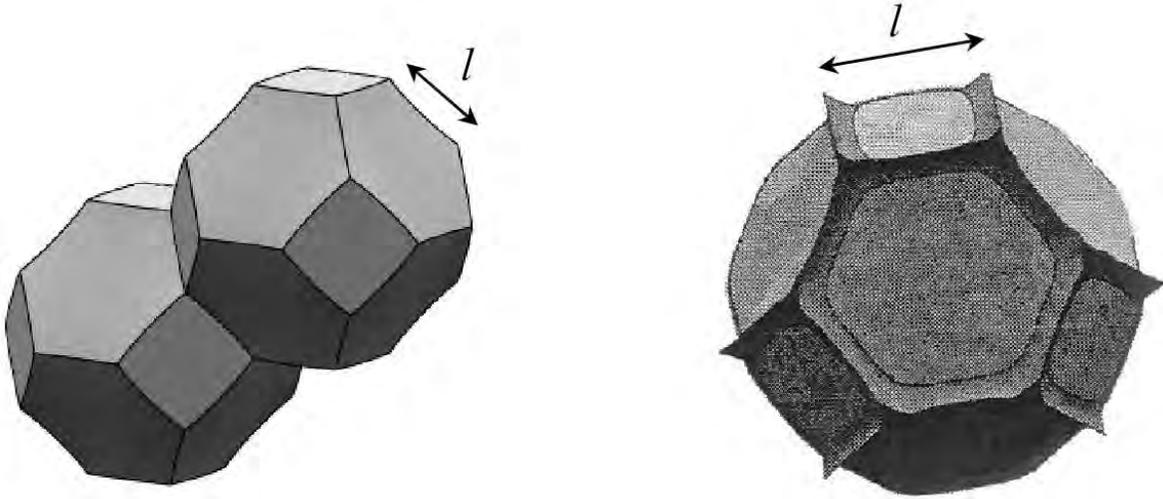


Figura 1.12 Celda de Kelvin con aristas de longitud l . Cada celda de Kelvin consta de 36 bordes de Plateau y de 24 nodos.

Ahora bien, en una espuma seca, el valor de $h \sim 0.05 \mu\text{m}$ mientras que un valor típico de $r \sim 150 \mu\text{m}$ por lo que la contribución del volumen de las películas es despreciable, de manera que la ecuación 1.6 puede ser reescrita como:

$$\varepsilon = \frac{3}{4\sqrt{2}} \left[2C_{bp} \left(\frac{r}{l} \right)^2 + \lambda \left(\frac{r}{l} \right)^3 \right] \quad 1.7$$

Koehler et al. [Koehler 2000] realizaron una simulación numérica de la variación de la fracción líquida en función del radio de curvatura del borde de Plateau en una espuma conteniendo celdas de Kelvin. Esta simulación la realizaron sin tomar en cuenta la contribución de las películas. Los resultados que obtuvieron se ajustaron bien al polinomio

$$\varepsilon = 0.171 \left(\frac{r}{l} \right)^2 + 0.20 \left(\frac{r}{l} \right)^3$$

En general, en una espuma la fracción líquida varía con la posición y con el tiempo, $\varepsilon(r,t)$, y por lo tanto la estructura también cambia.

1.6 Evolución temporal de las espumas

Una espuma es un sistema termodinámico inestable, es decir, con el paso del tiempo su estructura va cambiando buscando minimizar la energía del sistema [Weaire, 1999]. Existen tres mecanismos que rigen la evolución temporal de una espuma: maduración, coalescencia y drenaje.

1.6.1 Maduración

Como se mencionó en la sección 1.5, en una espuma las burbujas encierran gas y según la ley de Laplace la diferencia de presión entre el interior y el exterior de una burbuja está dada por:

$$\Delta P = 2\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad 1.8$$

donde ΔP es la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la burbuja, R_1 y R_2 son los radios de curvatura de la burbuja, y γ es la tensión interfacial; el factor 2 es por el hecho de que una burbuja tiene dos interfases. Sin embargo, en una espuma no todas las burbujas son del mismo tamaño, por lo tanto, de acuerdo a la ecuación 1.8, la presión en cada burbuja será diferente, ya que esta depende del radio de la burbuja. Estos gradientes de presión originan flujos de gas a través de las películas líquidas que separan las burbujas (figura 1.6). Así, el gas se difunde de las burbujas de menor tamaño (presión mayor) a las burbujas de mayor tamaño (presión menor), provocando con ello la desaparición de las burbujas de menor tamaño e incrementando el tamaño de las más grandes (figura 1.13). Este fenómeno es conocido como maduración.

La maduración depende de factores como la polidispersidad en el tamaño de las burbujas, la permeabilidad de la interfase agua-aire y de la solubilidad del gas en la solución [Saint-Jalmes 2006]. En el capítulo 4, donde se muestran los experimentos realizados sobre la maduración, abordaremos con más detalle este mecanismo que se conoce también como envejecimiento de Ostwald.

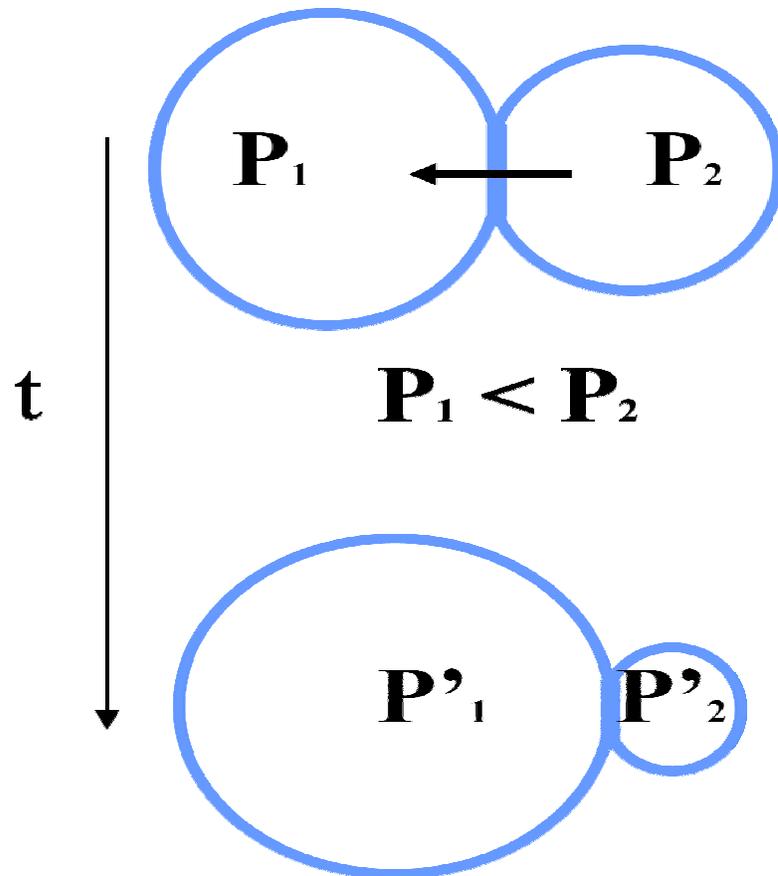


Figura 1.13 Representación esquemática de la maduración. El gas se difunde de las burbujas de menor tamaño hacia las de mayor donde la presión es menor. Con el paso del tiempo (representado por la flecha a la izquierda). Las burbujas de menor tamaño desaparecen.

1.6.2 Drenaje

Debido a que la espuma se encuentra sujeta a la gravedad, el líquido contenido en ella comienza a fluir por los canales y los nodos en la dirección del campo gravitacional (figura 1.14). A este efecto se añade el de los gradientes de presión, provocando con ello cambios locales en la fracción líquida. A este fenómeno se le conoce como drenaje.

Por efectos del drenaje, después de fabricarse una espuma, la fracción líquida en ella tiende a una situación de equilibrio mecánico. Una vez alcanzado este equilibrio la distribución de la fracción líquida tiene un perfil similar al mostrado en la figura 1.15(izquierda). En la parte superior e intermedia de la espuma la fracción líquida es mínima, teniendo como consecuencia que las burbujas tengan una forma poliédrica ya que las películas son más delgadas debido a la poca cantidad de líquido presente. Sin embargo, conforme nos acercamos a la parte inferior, la fracción líquida tiende al valor límite de una espuma húmeda [Weaire 1999] provocando que la forma de las burbujas sea más esférica.



Figura 1.14 Las flechas indican el flujo del líquido a través de los bordes de Plateau y de los nodos.

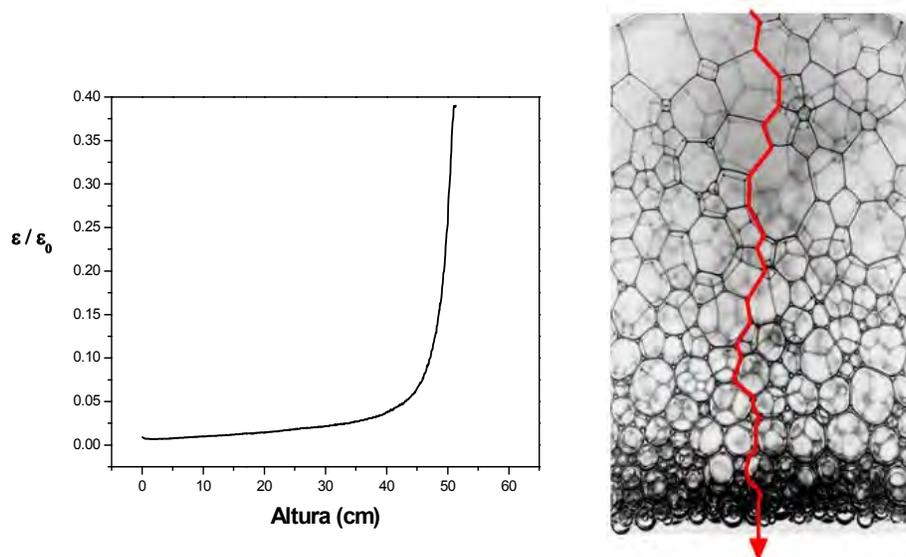


Figura 1.15 (Izquierda) Perfil de equilibrio de la fracción líquida en la espuma, el cero corresponde a la parte más alta de la espuma. (Derecha) Estructura de una espuma después de ocurrido el drenaje.

El drenaje se puede controlar cambiando las propiedades fisicoquímicas de las soluciones utilizadas en la fabricación de las espumas. Entre estas propiedades podemos

mencionar como las más importantes la tensión superficial, la viscosidad volumétrica y la viscosidad interfacial. Existen varios modelos matemáticos que pretenden describir la evolución temporal y espacial de la fracción líquida, estos modelos toman en cuenta los parámetros antes mencionados. En el capítulo 5 comentaremos un poco más sobre estos modelos.

1.6.3 Coalescencia

Como ya hemos mencionado anteriormente, la contribución del líquido contenido en las películas al volumen total de líquido contenido en la espuma es despreciable, por lo que la contribución de las películas al drenaje total de la espuma tampoco es significativa. Sin embargo, el drenaje de una película juega un rol importante en la estabilidad de una espuma. Conforme la película dreña su espesor va disminuyendo hasta un espesor (10-100 nm) en donde las dos monocapas que la conforman interactúan entre ellas. Esto provoca la aparición de la llamada presión de disyunción. Esta presión se opone, como su nombre lo indica, a la unión de las monocapas. La presión de disyunción tiene su origen en las fuerzas de repulsión y atracción entre las moléculas que conforman la monocapa. La contribución de dichas fuerzas a la presión de disyunción son las fuerzas de van der Waals (atractivas, de largo alcance), las fuerzas electrostáticas (repulsivas, largo alcance), las fuerzas de solvatación y las estéricas (repulsivas, de corto alcance). En la figura 1.16 se muestra la variación de la presión de disyunción en función del espesor de la película.

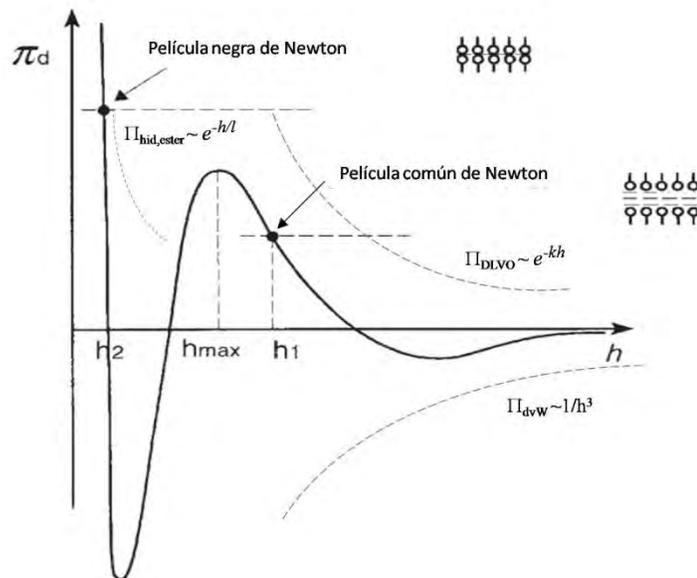


Figura 1.16 Esquema de la variación de la presión de disyunción en función del espesor h de la película

El tener películas delgadas favorece la transferencia de gas entre burbujas (secc. 1.6.1), además de la coalescencia de las mismas. Cuando la película que separa dos burbujas se rompe, estas se fusionan en una sola, de mayor tamaño (figura 1.17). A este proceso se le conoce como coalescencia y se ha observado que este fenómeno no se da de forma aislada, sino que una vez que ocurre una ruptura, se desencadena una serie de rupturas en forma de avalancha [Müller 1999].

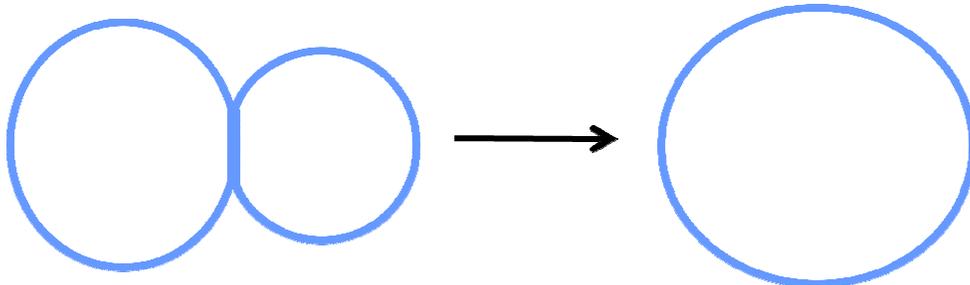


Figura 1.17 Representación esquemática de la coalescencia. La película que separa dos burbujas se rompe provocando que se forme una sola burbuja de mayor tamaño

Aunque se han hecho varios estudios sobre la coalescencia, aun no quedan del todo claro los mecanismos que controlan la ruptura de la película que separa las burbujas. Por un lado se ha propuesto que la amplificación en las fluctuaciones térmicas en el espesor de la película (figura 1.18a) es la responsable de que estas se rompan [Vrij 1966]. En este modelo la presión de disyunción juega un papel importante y para que sea válido las interacciones a corto alcance deben de ser despreciadas. Sin embargo, si la superficie de la película está densamente poblada entonces no es posible despreciar este tipo de interacciones. Otro modelo, propuesto por Exerowa et al [Exerowa 1992], propone que las fluctuaciones térmicas de la concentración en la superficies de la película (figura 1.18b) son las responsables de la ruptura. En este modelo, la elasticidad de superficie (ec. 1.3) controla estas fluctuaciones.

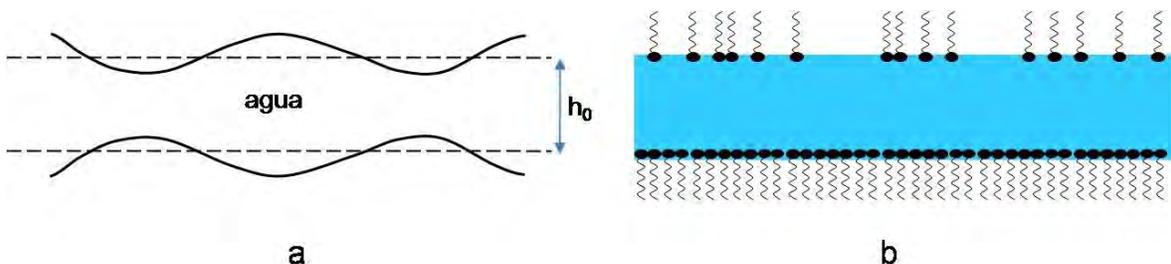


Figura 1.18 Esquema de las fluctuaciones que pueden provocar la ruptura de una película. a) Fluctuaciones en el espesor de la película. b) Fluctuaciones en la concentración superficial.

Capítulo 2 Metodología Experimental

En este capítulo describimos los productos utilizados en las soluciones para la fabricación de las espumas. Así mismo, se describe la metodología desarrollada para la elaboración de dichas soluciones. Por otro lado, también se abordan las características de las técnicas experimentales que se utilizaron para estudiar las espumas y lo que se espera obtener al hacer uso de dichas técnicas.

2.1 Soluciones utilizadas

Este apartado se divide en dos secciones. En la primera sección hablamos de las moléculas utilizadas así como del protocolo seguido en la elaboración de las soluciones utilizadas en los experimentos de espumabilidad y vida media. La segunda parte está dedicada a las soluciones utilizadas en los experimentos de maduración y drenaje.

2.1.1 Soluciones tensoactivo-polímero

Como se mencionó en el capítulo 1, el tensoactivo utilizado en este trabajo es el dodecil sulfato de sodio (SDS) y fue suplido por Sigma-Aldrich (pureza > 99.5 %). El SDS es un tensoactivo aniónico. Esta molécula está constituida de una cadena hidrocarbonada de 12 átomos de carbono (cola hidrofóbica) que se une a un grupo polar formado por un grupo sulfato (cabeza hidrofílica). La figura 2.1 muestra un esquema de esta molécula.

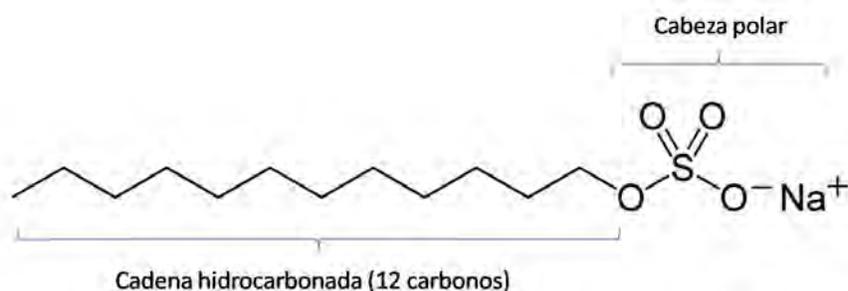


Figura 2.1 Formula semidesarrollada del SDS.

El SDS tiene un peso molecular de 288.4 g/mol, y una cmc de 8.3 mM. Se escogió el SDS debido a que es un tensoactivo que fácilmente produce espuma y ha sido estudiado ampliamente [Rossen 2004].

El polímero utilizado fue el estearato de polietilenglicol-100 (Myrj 59). Este es un polímero asociativo no iónico. El Myrj 59 se forma al unir ácido esteárico con el polietilenglicol. Esta unión da como resultado la formación de un polímero con naturaleza anfifílica, donde la parte hidrofóbica está compuesta por los 18 carbonos del ácido esteárico y la parte hidrofílica es el polietilenglicol, con una cadena de 100 unidades de monómero. El peso molecular del Myrj 59 (calculado) es de 4684 g/mol. La figura 2.2 muestra la fórmula química del Myrj 59.

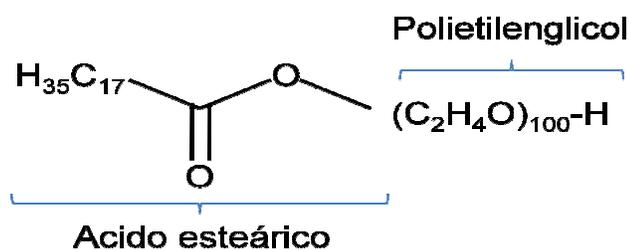


Figura 2.2 Fórmula semidesarrollada del Myrj 59

En la preparación de las soluciones tanto el tensoactivo como el polímero fueron utilizados como se recibieron. Las soluciones se prepararon utilizando agua ultrapura (Millipore) con una resistividad de 18 M Ω -cm. La concentración de SDS se fijó en 25 mM (~ 3 veces la cmc) y se varió la concentración de Myrj 59 de 8 μ M a 25 mM. Lo que corresponde a una proporción molar SDS: Myrj 59 de 30758:1 a 1:1. La concentración de SDS fue escogida debido a que las espumas fabricadas con soluciones de tensoactivo cuya concentración en volumen es mayor a la cmc son más estables que aquellas fabricadas con soluciones en donde la concentración de tensoactivo es menor que la cmc [Oh 1992].

A estas soluciones se les hicieron estudios de espumabilidad, tensión superficial, conductividad y dispersión dinámica de luz.

2.1.2 Suspensiones de Nanopartículas

Para los estudios de maduración y drenaje se utilizaron suspensiones de nanopartículas de sílice modificadas hidrofóbicamente en su superficie. Estas partículas fueron donadas por la compañía Wacker-Chemie. Antes de ser modificadas, las partículas de sílice son agregados de partículas con diámetro de 20 nm; los agregados son ramificados y el tamaño medio es de 200 nm. El proceso de modificación no cambia esta estructura. Para modificarlas hidrofóbicamente, las partículas de sílice, que tienen una naturaleza hidrofílica, debido a que en la superficie tienen grupos silanol, se someten a un proceso de

silanización usando diclorodimetilsilano [Binks, 2000]. Es en este proceso donde la concentración de grupos silanol en la superficie de las nanopartículas cambia, cambiando con ello la hidrofobicidad de las mismas. De esta manera, el grado de hidrofobicidad de las nanopartículas se cuantifica en términos del porcentaje de grupos silanol que restan en la superficie de las mismas. En este trabajo utilizamos nanopartículas con una hidrofobicidad del 30%, 34% y 40%. Cabe resaltar que el proceso de modificación se llevó a cabo por Waker Chemie.

Para la preparación de las suspensiones se utilizaron vasos de precipitado de 1 L, agua ultrapura y etanol de grado absoluto. Se hace uso del etanol debido a que las partículas por si solas se quedarían en la superficie del agua sin migrar al interior del agua. El hacer uso del etanol permite que las nanopartículas migren al volumen y de esta manera se pueda obtener una suspensión de nanopartículas.

El proceso de preparación de las suspensiones es el siguiente:

- Se depositaron 10 gramos de Etanol en un vaso de precipitado de 1 litro,
- Se agregó la mitad de la concentración total de nanopartículas a utilizar, esperando un momento a que el etanol mojara las nanopartículas.
- Enseguida, se agregaron 15 gramos de Etanol.
- Enseguida, añadimos 200 gramos de agua
- Después de añadida el agua esperamos unos minutos para que se humedeciera la mayor cantidad de nanopartículas. Con este propósito, agitamos suavemente la solución.
- Enseguida, añadimos la otra mitad de la concentración total de nanopartículas.
- Se añadieron 10 gramos de etanol, y dejamos que se humedezca la mayor cantidad de polvo de nanopartículas.
- Enseguida, se añaden 300 gramos de agua, esperamos unos minutos a que las partículas se humedezcan, agitando muy suavemente la solución.
- Después de agregar el agua, añadimos 10 gramos de etanol
- Por último, se agregó agua hasta que el peso total de la suspensión fuera de 1000 gramos.

Una vez hecha la suspensión, esta se sonicó durante 1 hora mediante el uso de una sonda de ultrasonido (Ultrasonic processor, EW-04714-53) operando a una frecuencia de 20 kHz y una amplitud de 70%. El proceso de sonicación se realiza para deshacer los agregados que se forman al preparar la solución, de esta manera al final se obtiene una solución homogénea. Al final se obtiene una suspensión que contiene 4.5% en peso de etanol.

El etanol se removió mediante ciclos de centrifugación-redispersión. En este proceso la suspensión se centrifuga en una ultracentrifugadora a 11000 rpm durante 20 minutos, después se remueve la mayor cantidad de líquido, este líquido removido es una mezcla de agua y etanol solamente, ya que las partículas se precipitan al fondo del recipiente. Una vez removido el líquido, se agrega el mismo volumen pero de agua. El ciclo de centrifugación-redispersión se realizó al menos dos veces, con ello aseguramos que al final se tendría una suspensión con una concentración de etanol menor al 0.5 % en peso.

Para los experimentos de enfocamiento de flujo las suspensiones de nanopartículas fueron utilizadas sin remover el etanol debido a que con este dispositivo no fue posible fabricar espumas con suspensiones que no tuvieran etanol. En el caso de las espumas fabricadas con el método de la mezcla turbulenta, se hicieron experimentos utilizando suspensiones sin remover el etanol y no se encontraron diferencias con aquellos realizados utilizando suspensiones donde el etanol fue removido.

2.1.3 Soluciones de Nanodiscos

Las soluciones de nanodiscos se realizaron a partir de mezclar dos tensoactivos de carga opuesta. Este tipo de soluciones son conocidas también como catiónicas debido a que se mezcla un tensoactivo catiónico con uno aniónico [Jokela 1987, Kaler 1989].

Una condición necesaria para que las soluciones catiónicas formen nanodiscos es el uso de H^+ y OH^- como contraiones [Zemb 1999]. Es por ello que se utilizó ácido mirístico como tensoactivo aniónico (AM, peso molecular 228.38 g/mol, H^+) e hidróxido de hexadeciltrimetilamonio (CTAOH, peso molecular 301.5 g/mol, catiónico, OH^-) como tensoactivo catiónico [Dubois 2000]. Ambos productos fueron surtidos por Sigma-Aldrich. La estructura de ambas moléculas anfífilas se muestra en la figura 2.3

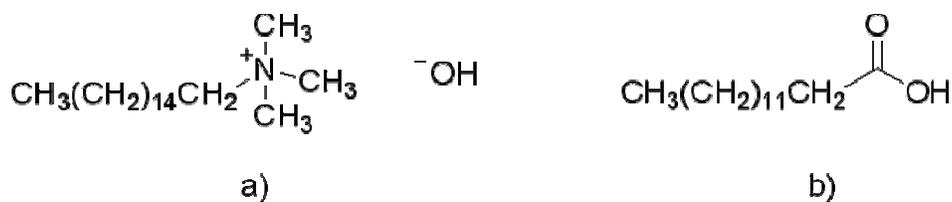


Figura 2.3 Formula semidesarrollada de los tensoactivos utilizados en la preparación de los nanodiscos. a) Hidróxido de hexadeciltrimetilamonio, b) Ácido mirístico.

El tamaño de los nanodiscos varía en función de la relación molar $r = [\text{AM}]/([\text{AM}]+[\text{CTAOH}]$ [Zemb 1999]. Para preparar las soluciones dejamos fija la concentración de CTAOH y variamos la concentración de AM, de esta manera, se prepararon soluciones con valores de $r = 0.467, 0.448, 0.432, 0.406$ y 0.389 . La concentración total de tensoactivo fue de 1 % en peso.

Antes de preparar las soluciones, ambos productos fueron recristalizados. La recristalización del AM se llevó a cabo utilizando acetonitrilo. Antes de comenzar a trabajar con el CTAOH es necesario liofilizar la solución. Una vez liofilizado, el CTAOH se recristaliza disolviéndolo en cloroformo y éter (5 g de CTAOH por 20 ml de cloroformo y 70 ml de éter), la solución se dejó en refrigeración una noche, enseguida se filtraron los cristales y se secaron bajo flujo de nitrógeno. Todo el proceso de recristalización se realizó bajo flujo de nitrógeno. El proceso de recristalización se realizó dos veces, el producto final se almacenó en una caja bajo flujo de nitrógeno.

Todas las soluciones fueron preparadas de la misma manera y el protocolo seguido fue el siguiente: Se pesó el CTAOH necesario en una caja de guantes bajo flujo de nitrógeno, esto se hizo con el propósito de evitar contaminar el tensoactivo. Enseguida se añadió la cantidad de AM requerida, enseguida se añadió HCl (0.1 M) y finalmente se añadió el agua necesaria para obtener la concentración de tensoactivo deseada. Las soluciones se dejaron agitando durante 3 días. La solución final tiene un aspecto lechoso, presentando birrefringencia. Para la obtención de los nanodiscos las soluciones se calentaron sumergiéndolas unos segundos en agua a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Debemos destacar que la preparación de las soluciones de nanodiscos se llevó a cabo con la ayuda del Dr. David Carrière del Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire adscrito al CEA.

2.2 Técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las espumas

En el desarrollo de nuestro trabajo de tesis utilizamos tres métodos diferentes para producir las espumas. Para los estudios de espumabilidad, se utilizó el método de burbujeo. Para los estudios de maduración utilizamos dos montajes experimentales diferentes. En el primero de ellos utilizamos un método de producción de espumas basado en la técnica del enfocamiento de flujo [Gañan-Calvo 1998], mientras que en el segundo montaje utilizamos el método de la mezcla turbulenta para generar las espumas [Saint-Jalmes 1999]. Las técnicas experimentales utilizadas para la fabricación de las espumas serán descritas a continuación

2.2.1 Método de burbujeo

Con esta técnica se puede cuantificar la espumabilidad de las soluciones, que es uno de nuestros objetivos. En este método se puede utilizar un vidrio poroso o un capilar para la inyección del gas. Si se utiliza un vidrio poroso, se generan varias burbujas simultáneamente, mientras que al hacer uso de un tubo capilar las burbujas se generan una por una. En nuestro caso utilizamos un tubo capilar.

En la figura 2.4 se muestra un esquema del montaje experimental utilizado para cuantificar la espumabilidad de las mezclas de SDS-Myrj59. En un tubo de plexiglas[®] de 3.2 cm de diámetro por 80 cm de altura se depositaron 10 ml de solución. A esta solución se le inyectó aire durante dos minutos a través de un capilar colocado en el fondo del tubo. El flujo de aire se estableció en 74 cm³/min y se controló mediante un flujómetro. Aunque con esta técnica no se pueden generar espumas con una fracción líquida homogénea, si se puede controlar el tamaño de las burbujas, que en nuestro caso fue de 5 mm. La dinámica de crecimiento y el tiempo de vida de la espuma fueron seguidas mediante una cámara de video (Sony handycam). Una vez finalizado el experimento, el video capturado se transfirió a una computadora y mediante el uso del programa Studio 8 se guardaron las imágenes generadas cada 5 segundos. Para analizar las imágenes obtenidas se hizo uso del programa Image J. Los experimentos de espumabilidad se realizaron a temperatura ambiente (25° C ± 0.5) y se repitieron al menos 3 veces para asegurar su reproducibilidad.

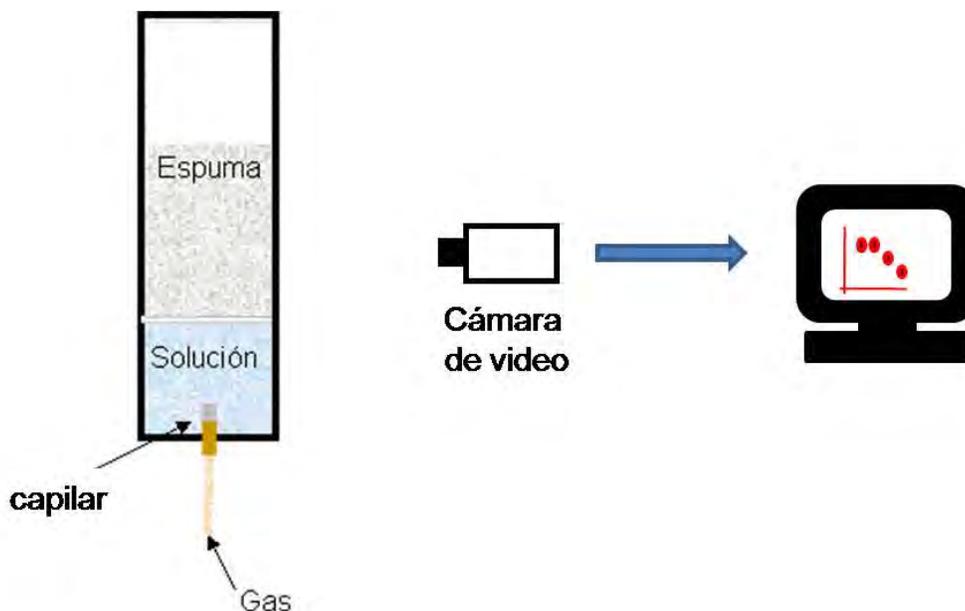


Figura 2.4 Esquema del montaje experimental utilizado para cuantificar la espumabilidad de las mezclas de SDS-Myrj59.

2.2.2 Método del enfocamiento por flujo

El Enfocamiento por Flujo (EF) es una técnica que consiste en forzar dos líquidos a fluir de manera simultánea a través de un pequeño orificio [Gañan-Calvo 1998]. En la figura 2.5 se esquematiza el dispositivo del EF. En una cámara se inyecta de manera continua un fluido de enfocamiento (1). Dentro de la cámara, el fluido a enfocar es inyectado mediante un tubo capilar (2), la salida del tubo capilar se localiza enfrente de un orificio que comunica la cámara con el exterior (3).

En nuestro caso, el fluido enfocante es un líquido y el fluido a enfocar es un gas. Puesto que ambos fluidos son obligados a pasar a través del orificio de salida de la cámara, el líquido enfocará al gas inyectado, a través del capilar, provocando que se genere un chorro estacionario de gas que pasará a través del orificio de salida de la cámara. Este chorro se romperá formando pequeñas burbujas de igual tamaño. Un punto clave para la fabricación de espumas mediante EF consiste en que el flujo del líquido deberá de ser mayor que el flujo del gas. El tamaño de las burbujas se puede cambiar modificando la relación de flujo liquido-gas

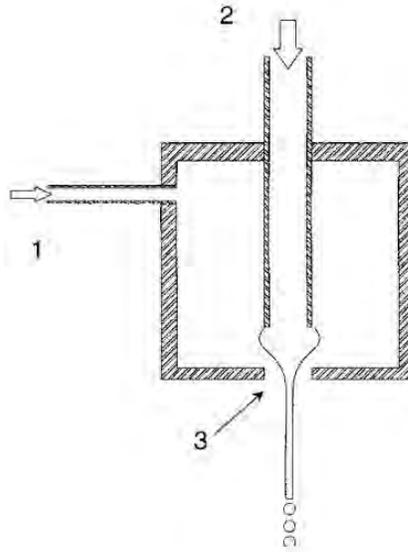


Figura 2.5 Esquema del método del enfocamiento de flujo

El montaje experimental utilizado para estudiar la maduración de espumas fabricadas mediante la técnica de EF fue construido por la Dra. Emmanuelle Rio y el Dr. Giles Delon en el Laboratoire de Physique des Solides de la Université de Paris XI. Dicho montaje se esquematiza en la figura 2.6. Para inyectar de manera controlada la solución y el gas se hizo uso de dos jeringas montadas en dos dispositivos (1 y 2) de manera que se pudiera controlar el desplazamiento del émbolo de las jeringas y de esta forma el flujo del fluido contenido en ellas. Tanto el gas como la solución fueron conducidos a la cámara de enfocamiento (3) mediante una mangueras, las burbujas producidas se depositaron en una celda (4) fabricada con dos cubreobjetos de microscopio (76 x 26 x 3 mm). Esta celda, colocada en posición horizontal, fue iluminada (5) por debajo y por arriba se colocó una cámara ccd (6) conectada a una computadora (7). Mediante el uso de un software se tomaron fotografías cada cierto intervalo de tiempo. El análisis de las imágenes capturadas se realizó utilizando el programa Image J.

En la figura 2.7 se muestra una foto de una espuma producida con el dispositivo de EF.

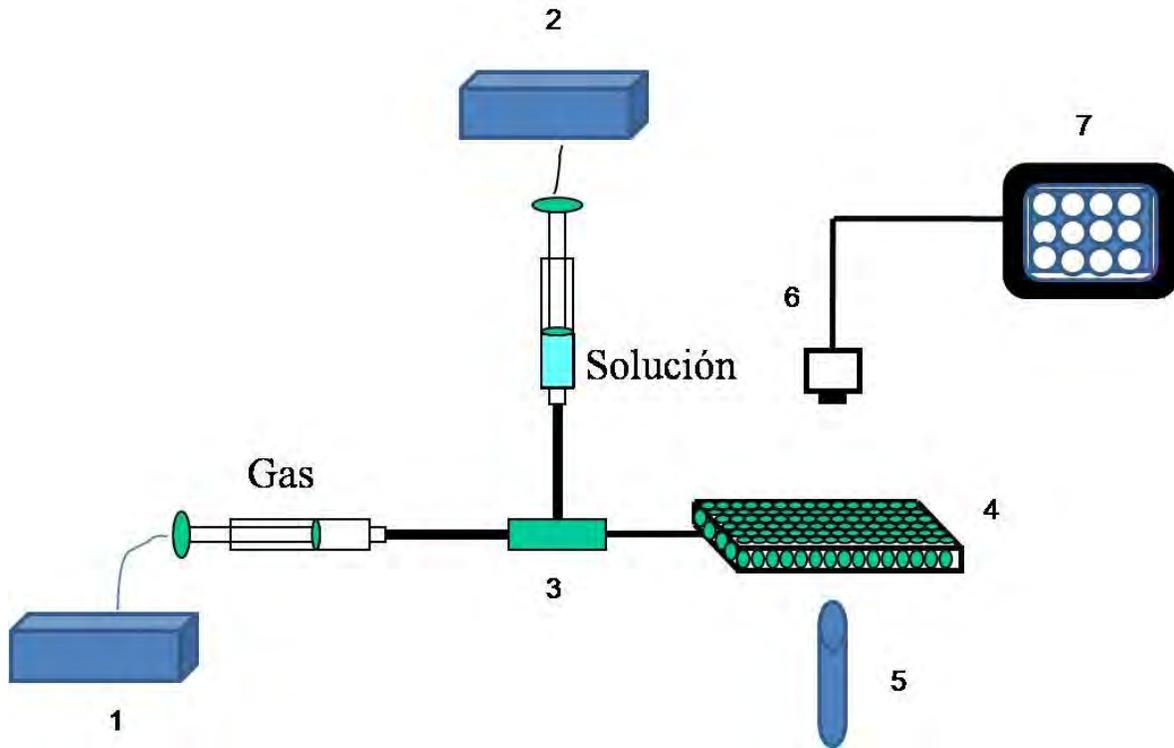


Figura 2.6 Esquema del montaje experimental utilizado para el estudio de la maduración mediante la técnica de EF. 1, 2 Dispositivos para controlar el flujo de gas y aire respectivamente. 3 Cámara de enfocamiento. 4 Celda contenedora de la espuma. 5 Fuente de luz. 6 Cámara ccd. 7 Computadora controlando la adquisición de imágenes.

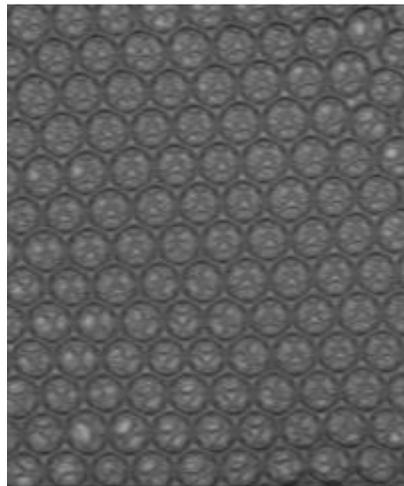


Figura 2.7 Fotografía de una espuma fabricada mediante la técnica de EF

2.2.3 Método de la mezcla turbulenta.

Este método de producción de espumas consiste en mezclar vigorosamente la solución espumante con el gas [Saint-Jalmes 1999]. Mediante esta técnica se pueden

producir grandes cantidades de espuma con una fracción líquida inicial homogénea. Esta técnica se utilizó para los experimentos de maduración (suspensiones de nanopartículas) y en algunos casos para experimentos de drenaje (nanopartículas y SDS-Myrj 59).

En la figura 2.8 se esquematiza el montaje utilizado para fabricar las espumas mediante el método de la mezcla turbulenta. Para realizar esta mezcla se utiliza un recipiente en el cual se deposita la solución espumante, la presión interior de este recipiente es elevada, mediante el uso de nitrógeno, hasta las 690 kPa. Lo anterior produce que la solución contenida en el recipiente salga a gran velocidad (del orden de 40 m / s). Esta solución se lleva a una cámara mezcladora, a la cual también llega gas a una presión de 550 kPa, el flujo del gas es controlado mediante un flujómetro. Este último permite controlar la cantidad de gas presente en la espuma y, por lo tanto, la cantidad de líquido también.

En los estudios de maduración todas las espumas fabricadas tuvieron una fracción líquida inicial de 0.25. La mayoría de los experimentos se realizaron utilizando nitrógeno como gas, sin embargo también se hicieron algunos experimentos utilizando dióxido de carbono (CO_2) o hexafluoretano (C_2F_6). El propósito de utilizar diferentes tipos de gas fue el de estudiar el efecto de la maduración, vía solubilidad del gas.

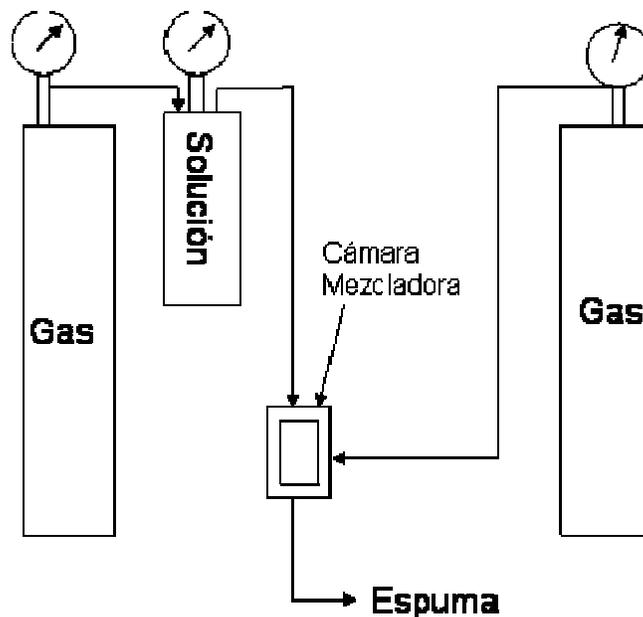


Figura 2.8 Esquema del dispositivo utilizado para la fabricación de las espumas mediante la mezcla turbulenta

2.2.4 Dispersión múltiple de la luz

El estudio de la maduración se llevo a cabo utilizando la técnica de dispersión múltiple de luz (DML)[Pine 1988]. Esta técnica es utilizada para estudiar medios que dispersan mucho la luz, como el caso de las espumas [Durian 1991]. La técnica de DML se basa en el hecho de que la luz al interaccionar con un medio muy turbio es dispersada en múltiples ocasiones antes de salir del medio, considerando que la transmisión de la luz es debida a un proceso difusivo [Durian 1991].

Dos conceptos fundamentales en esta teoría son la trayectoria libre media entre dos dispersiones, l , y la trayectoria libre media de transporte l^* , que es la distancia que recorre la luz antes de que su dirección sea aleatoria. Ambas longitudes están relacionadas entre sí (figura 2.9) de la siguiente forma:

$$l^* = \frac{l}{\langle 1 - \cos \theta \rangle} \quad 2.1$$

Si se considera que la muestra tiene un espesor L , donde $L \gg l^*$, entonces la luz se propaga de manera difusiva, de manera que este proceso se puede describir mediante la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial U(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 U(r,t) \quad 2.2$$

donde $U(r,t)$ es la densidad de energía y D es el coeficiente de difusión definido por $D = v l^* / 3$, siendo v la velocidad de la luz en el medio.

Si se considera que la muestra no absorbe, la transmitancia sería [Durian 1991]:

$$T \propto \frac{l^*}{L} \quad 2.3$$

Considerando que en nuestro caso el medio que dispersa la luz es la espuma, sería razonable considerar que l^* proporcione información sobre la estructura de la espuma. Si consideramos que la estructura de la espuma depende en gran manera del diámetro de las burbujas, entonces podemos decir que l^* depende de diámetro promedio de las burbujas (d). Durian et al [Durian 1991] encontraron experimentalmente que esta dependencia es de proporcionalidad. Vera et al [Vera 2001] también encontraron experimentalmente la siguiente relación entre l^* , d y ε

$$l^* \propto \frac{d}{\sqrt{\varepsilon}} \quad 2.4$$

al combinar las relaciones 2.3 y 2.4 se puede obtener que

$$I_T \propto \frac{d}{\sqrt{\varepsilon}} \quad 2.5$$

la relación anterior es válida solamente para $\varepsilon < 0.36$. De esta manera podemos seguir la evolución temporal y espacial de ε y d con el solo hecho de monitorear la intensidad de la luz transmitida.

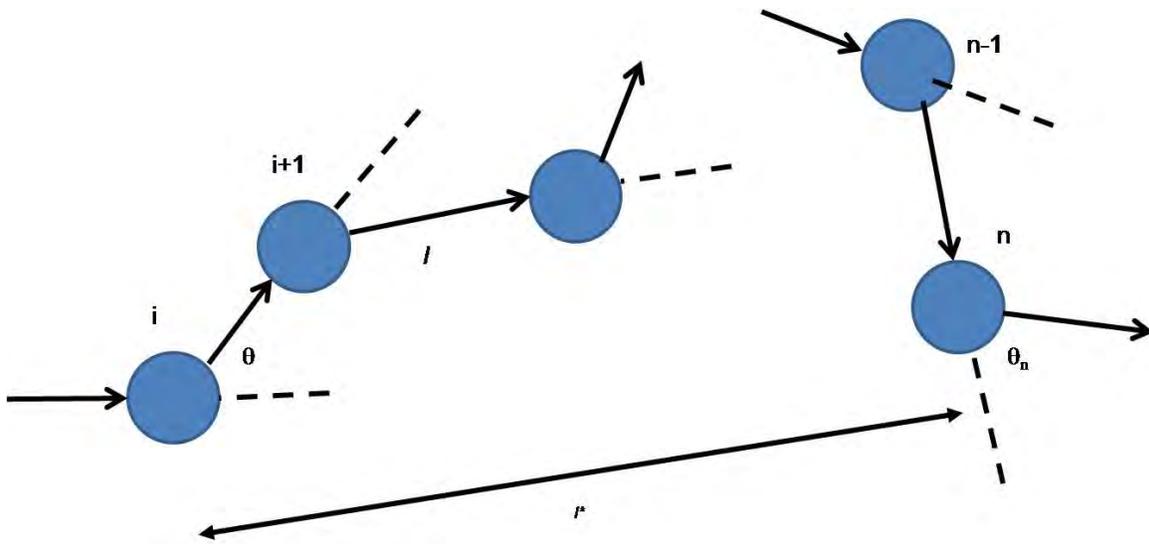


Figura 2.9 l es la trayectoria libre media entre dos dispersiones y l^* la trayectoria libre media de transporte.

2.2.5 Montaje experimental con celda en rotación

Un objetivo de este trabajo de tesis es estudiar la maduración sin el efecto del drenaje. En la figura 2.10 se presenta un esquema del montaje experimental utilizado para realizar dicho estudio.

La espuma fabricada, mediante el método de la mezcla turbulenta, se condujo a una celda rectangular de 2.5 cm de espesor, 10 cm de ancho y 30 cm de alto. La celda fue iluminada por un lado mediante un láser (Coherent Inc., modelo Compass 315M) con longitud de onda de 532 nm y 100 mW de potencia de salida. La intensidad de la luz transmitida se monitoreó mediante una cámara ccd colocada en el lado opuesto. La cámara es controlada mediante un software (Eurosoft), que permite tomar fotos cada cierto

intervalo de tiempo. Para evitar el drenaje, se utilizó un dispositivo que permite que la celda que contiene la espuma se pueda rotar cada cierto periodo de tiempo y con ello obtener una ε constante en el centro de la celda. [Saint-Jalmes 2005]. Para nuestros experimentos la celda fue rotada cada 20 segundos, y las fotos fueron tomadas por lo general cada 40 segundos. Una vez obtenidas las fotos se obtuvo un perfil de intensidades mediante el uso del software proporcionado con la cámara (Eurosoft)

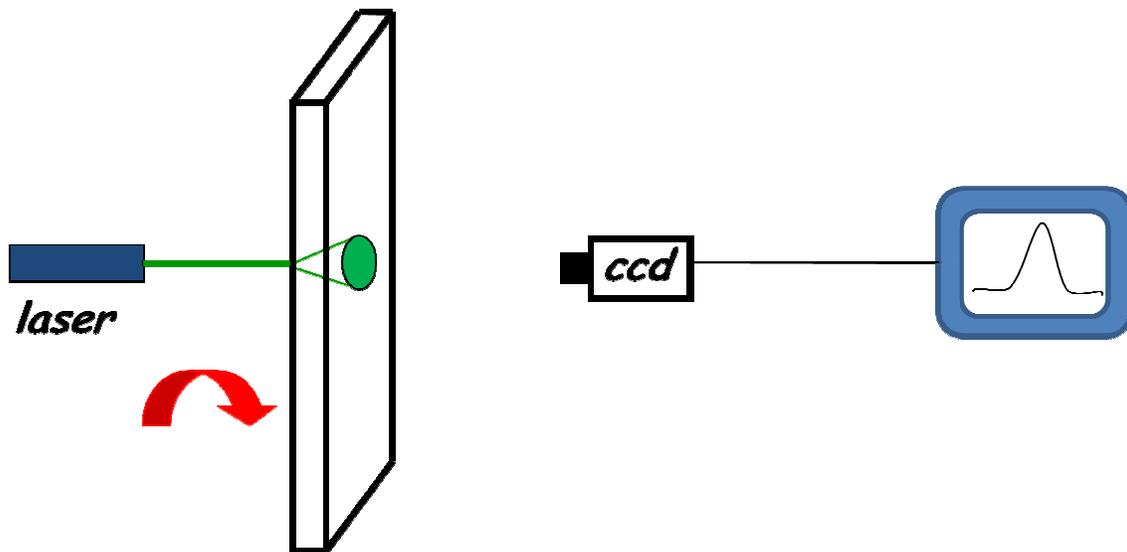


Figura 2.10 Esquema del dispositivo experimental para monitorear la evolución de ε mediante DML. Un láser es colocado por un lado de la muestra, mientras que en el lado opuesto se dispone una cámara ccd que monitorea la intensidad de la luz transmitida.

2.3 Técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las soluciones

2.3.1 Tensión superficial

Para medir la tensión superficial de las soluciones utilizadas utilizamos dos métodos diferentes que nos permiten medir la tensión superficial.

Tensión superficial de equilibrio

Para medir la tensión superficial de equilibrio utilizamos un aparato basado en la técnica de la lámina de Wilhelmy. Esta técnica consiste en medir la fuerza necesaria para retirar una lámina sumergida parcialmente en una solución (figura 2.11). Una vez conocida la fuerza es posible calcular la tensión superficial a partir de la relación entre la fuerza y la tensión:

$$F = p\gamma \cos \theta \quad 2.6$$

donde p es el perímetro de la lámina y θ es el ángulo de contacto del líquido con la lámina.

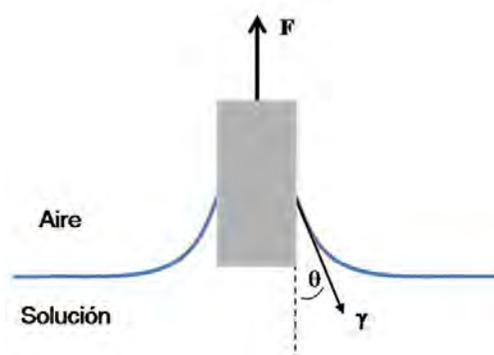


Figura 2.11 Esquema de la técnica de la lámina de Wilhelmy. De este esquema se puede apreciar que la ecuación 2.6 se obtiene del diagrama de fuerzas que actúan sobre la lámina.

La desventaja de la técnica es la dificultad para determinar el valor de θ . Para sortear esta dificultad, en el aparato utilizado -construido en el Laboratoire de Physique des Solides de la Université de Paris XI- se usa un marco abierto de platino, de esta manera se forma una película dentro del marco y con ello el ángulo de contacto es cero. Para determinar la fuerza el marco de platino es conectado a un transductor de fuerza que convierte la señal en voltaje (figura 2.12). El marco es retirado lentamente (8 mm/min) con un motor controlado mediante computadora, al mismo tiempo, la señal generada por el transductor es enviada a la computadora de manera que se monitorea en tiempo real los cambios en el voltaje. En un determinado momento la película se rompe, provocando un cambio en el voltaje. La tensión superficial está relacionada con esta diferencia de voltaje mediante la relación $\gamma = A\Delta V + B$, donde A y B son constantes que se determinan al calibrar el aparato, y ΔV es la diferencia de voltaje.

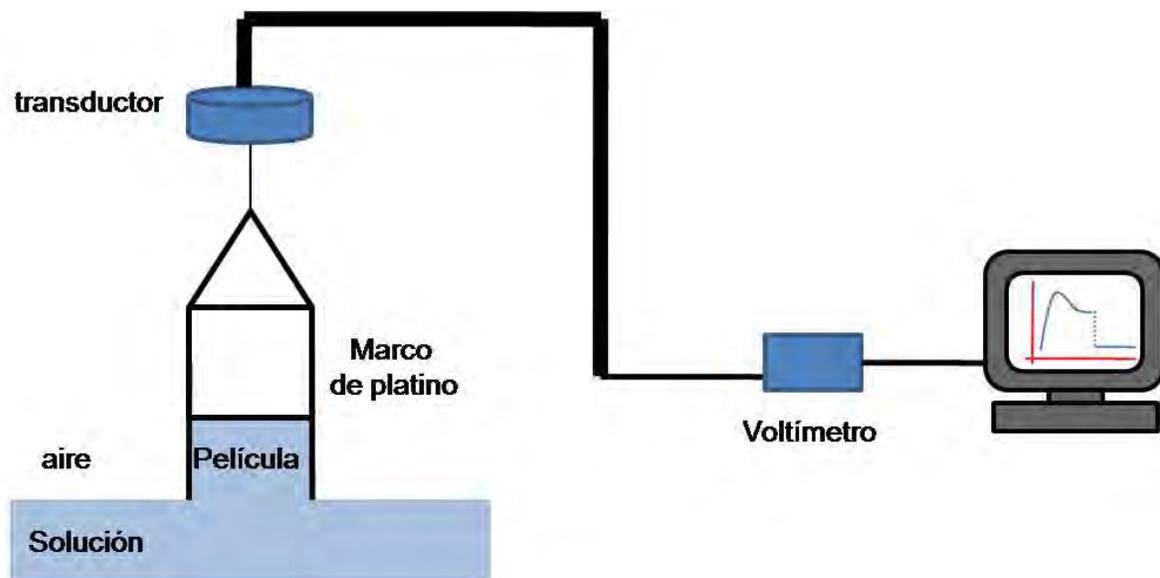


Figura 2.12 Esquema del aparato utilizado para medir la tensión superficial de equilibrio.

Tensión superficial dinámica

Las mediciones de tensión superficial dinámica se llevaron a cabo utilizando un dispositivo comercial basado en el método de la gota creciente. El principio de la medición consiste en estudiar el perfil de una gota (burbuja de aire en nuestro caso), formada a la salida de una jeringa. Este perfil depende de la fuerza de gravedad y de las fuerzas de capilaridad. Debido a las fuerzas de capilaridad la burbuja tiende a una forma esférica, mientras que por efecto de la gravedad tiende a alargarse. El análisis del perfil de la burbuja se basa en la ecuación de Laplace (ecuación 1.2). Con esta técnica se puede monitorear la evolución temporal de la tensión superficial hasta llegar al valor de equilibrio, además de que permite realizar estudios de viscoelasticidad de superficie. Para realizar las mediciones de tensión superficial dinámica se utilizó un aparato desarrollado por ITConcept (Longessaigne, Francia) [Lucassen-Reynders, 2001]. Un esquema del aparato se muestra en la figura 2.13. Mediante el uso de un motor (5) se empuja el émbolo de una jeringa (4) para formar una burbuja en el extremo de la aguja que se encuentra sumergida en una celda (3) que contiene la solución a estudiar. La burbuja es iluminada por una fuente luminosa uniforme (2) y el perfil de la burbuja es proyectado sobre una cámara ccd (6) equipada de un objetivo. La imagen de la burbuja se puede observar sobre un monitor (8) y su forma es analizada mediante un programa (7) que calcula entonces la tensión superficial.

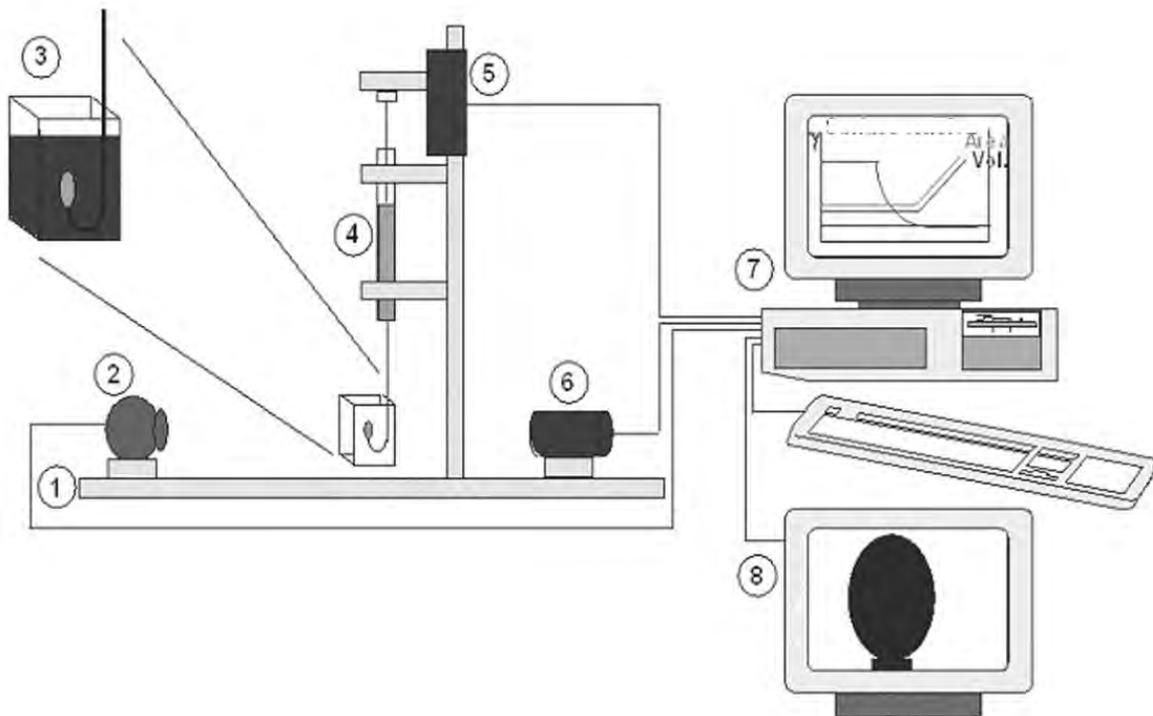


Figura 2.13 Esquema del montaje experimental utilizado para medir la tensión superficial dinámica.

2.3.2 Dispersión de luz (DL)

La dispersión de luz (DL) es una técnica muy utilizada para obtener información de la estructura y dinámica molecular de sistemas coloidales [Berne 1976], en esta técnica se considera que la luz es dispersada solamente una vez y las características de la luz dispersada son determinadas por el tamaño, la forma y las interacciones moleculares del material dispersante [Berne 1976].

En un experimento de dispersión de luz se hace incidir un haz de luz sobre un volumen de la muestra a estudiar, la luz dispersada es detectada a un ángulo fijo. Debido al movimiento browniano de las moléculas contenidas en la muestra la intensidad de la luz dispersada sufrirá fluctuaciones [Berne 1976] La base del experimento consiste en monitorear la dependencia temporal de las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada.

Si consideramos un haz de luz, con vector de onda k_0 , que incide sobre un dispersor (dentro de la muestra), este será dispersado con un ángulo θ , y tendrá un vector de onda k_d (figura 2.14).

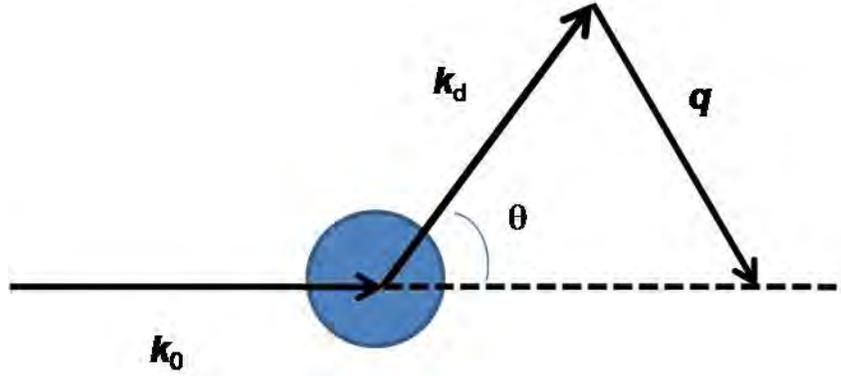


Figura 2.14 Representación esquemática de la dispersión de la luz por una partícula

Definimos el vector de onda $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d$ con una magnitud $|\mathbf{q}| = (4\pi n_s / \lambda) \sin(\theta/2)$, donde n_s es el índice de refracción del medio y λ la longitud de onda de la luz incidente. Entonces el campo eléctrico de la luz dispersada será $\mathbf{E}(t) = E_0 \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(t)]$, donde E_0 es la magnitud del campo eléctrico dispersado y $\mathbf{r}(t)$ es la posición del dispersor al tiempo t . Considerando ahora que en el volumen de dispersión existen N dispersores con posiciones $\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)$, el campo eléctrico total de la luz dispersada puede escribirse como la superposición de los campos eléctricos dispersados debidos a cada partícula:

$$\mathbf{E}(t) = \sum_{n=1}^N E_0 \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n(t)] \quad 2.7$$

Las funciones exponenciales toman en cuenta la diferencia de fase de la luz dispersada por cada dispersor. Debido al movimiento browniano de las partículas $\mathbf{E}(t)$ sufrirá fluctuaciones. Estas fluctuaciones pueden ser analizadas mediante la función de autocorrelación:

$$g_1(t) = \langle E(0)E^*(\tau) \rangle_t \quad 2.8$$

Considerando la normalización de la ecuación anterior $g(t) = G(t) / G(0)$ y haciendo uso de la ecuación 2.7, tenemos:

$$g_1(t) = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle E_{0,j} E_{0,k} \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_k(t))] \rangle_t}{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle E_{0,j} E_{0,k} \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_k(0))] \rangle_t} \quad 2.9$$

Para partículas que no interaccionan entre ellas, los términos $j \neq k$ se cancelan, por lo que la ecuación anterior se puede escribir como:

$$g_1(t) = \langle \exp[i\vec{q} \cdot \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle_t \quad 2.10$$

con $\Delta\mathbf{r} = \mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)$. De la ecuación anterior se puede observar que para que $g_1(t)$ tenga un decaimiento apreciable $\Delta\mathbf{r}$ tiene que ser comparable a $1/q$. Si $\Delta\mathbf{r}$ es una variable con distribución gaussiana se tiene que $\langle \exp[i\vec{q} \cdot \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle_t = \exp[-\frac{1}{6}q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle_t]$, considerando que los dispersores tienen una dinámica browniana entonces $\langle \Delta r^2(t) \rangle_t = 6D_0t$, donde D_0 es el coeficiente de difusión de los dispersores. De esta manera, la ecuación 2.10 se puede escribir como:

$$g_1(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad 2.11$$

donde $\tau = (1/q^2 D_0)$ es el tiempo de relajación. A partir de aquí se puede obtener el tamaño a de los dispersores haciendo uso de la relación de Stoke-Einstein $D_0 = k_B T / 6\pi\eta a$.

Todo el desarrollo anterior está basado en las fluctuaciones del campo eléctrico, sin embargo, experimentalmente lo que se mide son las fluctuaciones en la intensidad de la luz. Así, la función de autocorrelación que se calcula es la correspondiente a la intensidad de la luz dispersada $G_2 = \langle I(0)I^*(\tau) \rangle_t$. Ahora bien, si las fluctuaciones son gaussianas, las funciones G_1 y G_2 están relacionadas por la relación de Siegert, que para funciones de correlación normalizadas toma la siguiente forma:

$$g_2(t) = 1 - \beta |g_1(t)|^2 \quad 2.12$$

donde β es un factor que depende del arreglo experimental utilizado.

Para realizar los estudios de DL las soluciones fueron filtradas (filtros de 0.22 μm) El montaje experimental utilizado es uno comercial y en la figura 2.15 se muestra un esquema del mismo. Un laser que pasa por un monocromador se hace incidir sobre la solución, mediante un fotomultiplicador la intensidad de la luz dispersada es detectada, la señal generada por el fotomultiplicador es enviada a un correlador (ALV-5000) que se encarga de calcular la función de autocorrelación $g_2 - 1$. El ángulo de detección se puede variar mediante un goniómetro que es controlado por computadora. Los experimentos de DL se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 25 °C. Las funciones de

autocorrelación son analizadas mediante un programa (incluido en el equipo) que utilizan el algoritmo CONTIN para calcular los tiempos de relajación y la distribución de tamaños.

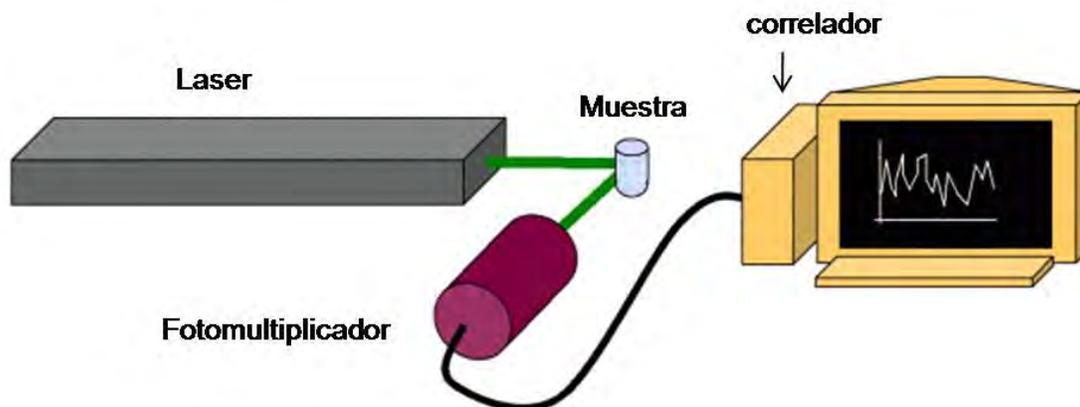


Figura 2.15 Esquema del montaje experimental utilizado en las mediciones de dispersión de luz.

2.3.3 Conductividad eléctrica

Esta técnica es utilizada comúnmente para determinar la cmc de los tensoactivos. Experimentalmente la solución es colocada entre dos electrodos de área A separados una distancia l , y lo que se mide es la conductancia, que es el inverso de la resistencia. La conductancia es proporcional a A e inversamente proporcional a l :

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad 2.13$$

donde la constante de proporcionalidad κ es la conductividad específica. La conductividad eléctrica de una solución depende de la concentración de iones libres y de su movilidad.

Para realizar los experimentos, 15 ml de solución fueron colocados en un tubo de ensayo, para medir la conductividad utilizamos un aparato comercial (Radiometer Analytical CDM210). Se anotó el valor de la conductividad al inicio del experimento y se monitoreó el valor de la misma hasta que las variaciones no fueran mayores al 1%.

2.4 Otras técnicas utilizadas

Además de las técnicas antes mencionadas, se utilizaron otras técnicas complementarias para caracterizar las soluciones como la crio-TEM y la balanza de películas delgadas (BPD).

La técnica de crio-TEM permite observar la estructura de una solución mediante el microscopio electrónico de transmisión. Para ello, la muestra es congelada rápidamente

mediante el uso de nitrógeno líquido, acto seguido es colocada en microscopio para su observación.

Por otro lado, la técnica de BPD consiste en formar una película delgada suspendida horizontalmente, A esta película, que es iluminada por debajo, se le aplican presiones provocando el adelgazamiento de la misma. El cambio en el espesor de la película en función de la presión es monitoreado mediante la intensidad de la luz transmitida [Exerowa 1987]

Capítulo 3 Espumabilidad de soluciones tensoactivo-polímero

En este capítulo presentamos los resultados experimentales obtenidos al estudiar la espumabilidad de soluciones mixtas del tensoactivo dodecil sulfato de sodio (SDS) con el polímero estearato de polietilenglicol-100 (Myrj 59). Dichos resultados se correlacionan con los obtenidos, mediante diferentes técnicas experimentales, al estudiar los complejos SDS-Myrj 59.

En el texto comentamos primeramente algunos aspectos que influyen en la espumabilidad de una solución. Enseguida presentamos los resultados experimentales, mismos que se han dividido en dos apartados: 1) uno correspondiente al sistema tensoactivo-polímero-agua y 2) otro al sistema binario polímero-agua. Los resultados son discutidos e interpretados, y al final se presentan algunas conclusiones.

3.1 Antecedentes

Uno de los aspectos importantes en el estudio de espumas es el relacionado con la espumabilidad de soluciones, es decir, con la capacidad de éstas para formar espumas en condiciones propicias para la dispersión de burbujas de gas en la matriz líquida.

Experimentalmente, la espumabilidad de una solución se estudia fabricando la espuma con algún método reproducible (burbujeo, agitación), con el objetivo de comparar el volumen de la espuma producida en cierto tiempo con el volumen que produce una solución de espumabilidad conocida. De esta manera se puede conocer el efecto de diferentes elementos sobre la producción de espumas: nuevas moléculas de tensoactivo, aditivos, etc.

En el proceso de formación de la espuma influyen diversas propiedades fisicoquímicas de las soluciones utilizadas para fabricarla. Entre ellas, podemos mencionar la tensión superficial dinámica, la elasticidad de la superficie de las burbujas, así como la estabilidad de las micelas de tensoactivo. En los siguientes párrafos explicaremos brevemente cómo influyen dichos factores en la creación y estabilidad de las espumas.

Cuando se crea una nueva interfase, las moléculas que se encuentran en el seno de la solución se adsorben a esta. Si el proceso de creación se lleva a cabo de manera cuasiestática, donde la interfase siempre está en equilibrio, entonces la dinámica de

adsorción no tiene relevancia alguna. Sin embargo, en el caso de la fabricación de espumas esta no es la situación. En este proceso, la formación de las nuevas interfases es relativamente rápida por lo que no se puede decir que están en equilibrio y por lo tanto la tensión superficial cambia en función del tiempo. De esta manera se puede introducir la llamada tensión superficial dinámica γ_d donde la cinética de absorción de las moléculas activas en la superficie juega un papel importante. Varios modelos se han desarrollado para predecir la dinámica de adsorción de moléculas superficialmente activas en la superficie [Ward 1946, Eastoe 2000, Nguyen 2005], dichos modelos consideran que la adsorción es controlada por la difusión de las moléculas. Para tiempos cortos, la concentración en superficie puede ser aproximada mediante la ecuación

$$\Gamma = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}c \quad 3.1$$

donde t es el tiempo, D es el coeficiente de difusión de las moléculas y c es la concentración en solución. El tiempo al cual la superficie de una burbuja está cubierta completamente por el tensoactivo depende de c y pueden variar de 1 ms a 1 s [Langevin 2008].

Debido a lo descrito en el párrafo anterior, el proceso de creación de una espuma depende de la tensión superficial dinámica. Las soluciones más espumantes son aquellas donde γ_d es baja para los tiempos característicos relacionados con el proceso de fabricación de la espuma. Más aún, se ha mostrado que parámetros como el radio de las burbujas, así como la frecuencia de aparición de burbujas en la espuma en crecimiento, dependen de γ_d . De hecho, en el experimento de burbujeo, el radio de las burbujas, R , varía conforme a la siguiente expresión: $R^3 = \frac{3r\gamma_d}{2g\rho}$, donde r es el radio del capilar por donde fluye el gas, g es la aceleración debida a la gravedad y ρ la diferencia en densidad entre el líquido y el gas [Oh, 1992]. De dicha ecuación se desprende que el volumen de las burbujas es proporcional a γ_d .

Vemos pues, que el concepto de tensión superficial dinámica es importante en la comprensión de la espumabilidad de soluciones. Más adelante en este capítulo, reportaremos resultados experimentales tanto de la tensión superficial de equilibrio, como

de la dinámica de soluciones mixtas SDS – Myrj 59, los cuales se correlacionarán con la espumabilidad del sistema.

Un factor relacionado con la velocidad de adsorción en las nuevas interfases, y por lo tanto con la capacidad espumante de una solución, es la estabilidad de las micelas que conforman la solución a partir de la cual se fabrica la espuma. Sabemos que algunos tensoactivos forman micelas esféricas cuando su concentración en agua sobrepasa la llamada concentración micelar crítica, cmc. Sin embargo, las propiedades físicas de las micelas de tensoactivo dependen de la concentración. En particular, la estabilidad o el tiempo de vida medio de las micelas, dependen de la concentración, lo cual tiene efectos sobre la capacidad espumante de las soluciones de tensoactivo. Por ejemplo, para el SDS, la $cmc = 8 \text{ mM}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Conforme se aumenta la concentración de este tensoactivo, la espumabilidad aumenta, pues se tiene una mayor cantidad de moléculas anfifílicas capaces de recubrir la interfase gas-líquido. Sin embargo, la espumabilidad alcanza un máximo y disminuye hasta un mínimo local para una concentración de tensoactivo de 200 mM [Oh 1992]. Este mínimo en la espumabilidad se correlaciona directamente con el tiempo de vida de las micelas de tensoactivo. En efecto, para dicha concentración (200 mM), las micelas de SDS son más estables (su tiempo de vida es más largo) [Oh 1992], lo cual implica que la dinámica de adsorción a nuevas interfases gas-líquido es más lenta. Esto debido a que, para que ocurra la adsorción, una primera etapa es la desagregación de las micelas para liberar moléculas de tensoactivo capaces de recubrir las interfases gas-líquido de las nuevas burbujas.

En este contexto, existen algunos aditivos que al ser agregados a una solución de tensoactivo pueden afectar tanto la estabilidad como la dinámica de las micelas. Por ejemplo, se ha demostrado que un polímero hidrosoluble, como el Polietilenglicol o PEG, hace que la estabilidad de micelas de SDS decrezca drásticamente [Dhara 2001]. Este hecho tiene como efecto que la espumabilidad del sistema se incrementa, pues se facilita la adsorción de moléculas de tensoactivo a la interfase gas-líquido. De igual modo cabe señalar que transiciones estructurales, tales como la formación de micelas cilíndricas al aumentar la concentración de tensoactivo, también tienen un efecto sobre la espumabilidad del sistema [Oh 1992].

Aunque la tensión superficial dinámica, vía cinética de adsorción y la estabilidad de los agregados formados en solución son parámetros importantes para explicar la espumabilidad de una solución de tensoactivo, ciertamente estos no pueden explicarla completamente, aun más, estos parámetros no pueden explicar la estabilidad de una espuma. De hecho, durante la formación de una espuma tienen lugar procesos de desestabilización (sección 1.6). Así, la capacidad de respuesta, de las nuevas interfases creadas, a una perturbación es muy importante, ya que define que tan estable será la espuma fabricada. Esta capacidad de respuesta está relacionada con las propiedades viscoelásticas de la interfase, en particular, la elasticidad de la superficie de las burbujas juega un papel preponderante en la estabilidad de las espumas ya que este parámetro determina que tan resistente es la superficie de las burbujas a las perturbaciones (sección 1.6.3). De esta manera, si las burbujas tienen una superficie con elasticidad alta significa que presentan una gran resistencia a la deformación y por lo tanto mayor estabilidad.

En principio, la interacción polímero-tensoactivo puede modificar tanto la estabilidad de las micelas como su estructura. Ambos efectos pueden a su vez modificar la espumabilidad de la solución. En las secciones subsiguientes, describimos los resultados obtenidos por el método de burbujeo para la espumabilidad de soluciones mixtas SDS-Myrj 59, y los correlacionamos con las propiedades fisicoquímicas de las soluciones, en particular con la formación de agregados mixtos polímero-tensoactivo [Cervantes-Martínez 2007].

3.2 Resultados Experimentales

En esta sección presentamos en dos apartados los resultados experimentales obtenidos: el primero de ellos se enfoca al estudio del sistema SDS-Myrj 59-agua mientras que el segundo se dedica al sistema binario Myrj 59 - agua.

3.2.1 Resultados del sistema SDS-Myrj 59-Agua

En la figura 3.1 se muestra el efecto de la concentración del Myrj 59 en la cinética de crecimiento de las espumas fabricadas. En todas las muestras la concentración de SDS se mantuvo constante (25 mM).

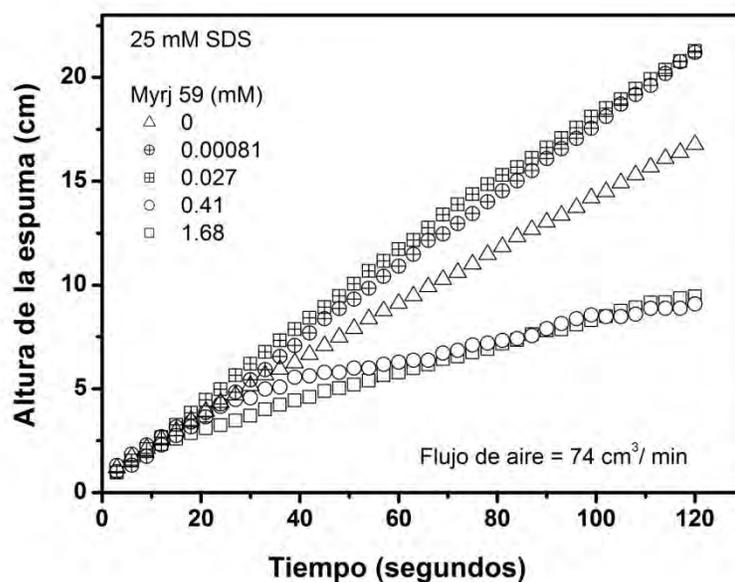


Figura 3.1 Efecto de la concentración del Myrj 59 en la cinética de crecimiento de una espuma fabricada mediante el método de burbujeo.

En esta figura podemos ver cómo todas las espumas exhiben el mismo comportamiento cualitativo. En los primeros instantes de tiempo, todas las espumas crecen con el mismo ritmo, definido por el flujo de aire inyectado a través del capilar, Q_a . Sin embargo, a partir de un instante de tiempo, que depende de la concentración de Myrj 59, la velocidad de crecimiento de cada espuma cambia, lo cual se refleja en los cambios de pendiente de las gráficas de la figura 3.1. Para la espuma fabricada con soluciones de SDS puro, el cambio en la velocidad de crecimiento ocurre aproximadamente a los 40 segundos

del inicio de la preparación de la espuma. Sin embargo, para las espumas fabricadas con soluciones mixtas SDS-Myrj 59, el cambio de velocidad ocurre a tiempos diferentes dependiendo de la concentración de polímero. Para $c_{\text{Myrj } 59} > 0.83 \text{ mM}$ la velocidad de crecimiento de la espuma disminuye después de 20 segundos, mientras que para las espumas donde $c_{\text{Myrj } 59} < 0.027 \text{ mM}$ esta disminución se da aproximadamente a los 60 segundos de iniciado el experimento.

Considerando el comportamiento de la figura 3.1 podemos decir que, en una primera etapa, todo el aire que se inyecta a la solución se conserva en la espuma y por lo tanto la velocidad de crecimiento de la espuma puede ser descrita por la ecuación:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{Q_a}{A} \quad 3.2$$

donde h es la altura de la espuma al tiempo t ; Q_a es el flujo de aire (volumen por unidad de tiempo) y A es el área de la columna en la que se fabrica la espuma. Ahora bien, al ocurrir una disminución en la velocidad de crecimiento (puntos de cambio de pendiente en la figura 3.1), parte del aire contenido en la espuma es liberado a la atmósfera. En la ecuación anterior debe considerarse el flujo de aire liberado, Q_b , de tal manera que la podemos reescribir como:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{Q_a}{A} - \frac{Q_b}{A} \quad 3.3$$

donde Q_b es el volumen de aire liberado por unidad de tiempo. De esta manera, de la diferencia de pendientes en cada curva de la figura 3.1 es posible obtener el valor de Q_b para cada concentración de polímero, dichos valores son mostrados en la tabla 3.1. Como podemos ver en la tabla, el valor de Q_b aumenta conforme aumenta la concentración de polímero, esto es, a mayor concentración de polímero, mayor es la cantidad de aire que escapa de la espuma por unidad de tiempo. El aumento en el valor de Q_b ocurre por la desaparición de algunas de las burbujas que conforman la espuma. Este fenómeno puede estar relacionado con la maduración de la espuma (sección 1.6.1) o la ruptura de las películas líquidas que rodean cada burbuja (sección 1.6.2). En nuestro caso, debido a que las espumas son formadas mediante el método de burbujeo, las burbujas son prácticamente del mismo tamaño, por lo que el fenómeno de maduración no es de gran importancia, puesto que no hay diferencias apreciables en la presión de Laplace entre burbujas adyacentes. Aun más, como se verá en el capítulo siguiente, el tiempo característico de

maduración de una espuma es proporcional al cuadrado del radio promedio de las burbujas (Hilgenfeldt 2001). En nuestro caso, la escala de tiempo donde la maduración es apreciable es mucho mayor que la duración de nuestro experimento, puesto que el diámetro de las burbujas es del orden de 5 mm, lo que permite estimar un tiempo del orden de $t \sim 10^4$ s, para que la maduración sea apreciable. Este tiempo es mucho mayor que la duración de nuestro experimento (120 s). Por lo tanto podemos descartar la maduración como el mecanismo responsable del comportamiento observado en la figura 3.1. Por ello, la desaparición de las burbujas, y el consecuente cambio de pendiente en la figura 3.1 debido a la liberación de aire contenido en la espuma, se debe a la ruptura de las burbujas, hecho que fue corroborado visualmente durante el transcurso de los experimentos.

Tabla 3.1 Valores de Q_b para diferentes concentraciones de Myrj 59

Conc. Myrj 59 (mM)	Q_b (cm ³ /min)
0	7.9
0.00081	4.5
0.027	15.4
0.41	39.1
1.68	31.6

Ahora bien, el hecho de que el valor del flujo de aire liberado, Q_b , sea mayor para altas concentraciones de polímero implica que la superficie de las burbujas es menos estable y puede romperse más fácilmente conforme aumenta la cantidad de polímero presente en la solución. Para corroborar o descartar este hecho, estudiamos la evolución temporal de la altura de la espuma, una vez interrumpido el flujo de aire que la producía. Esto nos permitió estudiar la influencia del polímero en la estabilidad de la espuma fabricada. Para estimar dicha estabilidad medimos el tiempo, $t_{1/2}$, que tarda la espuma en disminuir su altura original a la mitad. En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos para cuatro concentraciones características, dos correspondientes a la región de espumabilidad alta y dos en la región en que la espumabilidad es baja (figura 3.2). En esta tabla se puede ver que para las concentraciones donde la espumabilidad aumenta, la estabilidad de la espuma también aumenta, mientras que para las concentraciones donde la espumabilidad disminuye la estabilidad también disminuye drásticamente. Es decir, el

aumentar la concentración de Myrj 59 no solamente provoca la formación de menos espuma, sino que además, las espumas fabricadas tienen un tiempo de vida menor. Esto confirma que al aumentar la concentración de polímero, la estabilidad de las burbujas, y por lo tanto su tiempo de vida media, es menor.

Tabla 3.2 Tiempos típicos $t_{1/2}$ para diferentes concentraciones de polímero

Myrj 59 concentración (mM)	$t_{1/2}$ (s)
0	660
0.00081	1120
0.027	1140
0.41	125
1.68	240

Una causa que pudiera explicar la ruptura de las burbujas está relacionada con el drenaje del líquido contenido en la espuma. Este efecto provoca el adelgazamiento de las películas líquidas que rodean a las burbujas, las cuales llegan a un espesor crítico en el cual se rompen. Sin embargo, como veremos un poco más adelante, al aumentar la concentración de polímero la viscosidad de las soluciones aumenta ligeramente. Este hecho provoca que el flujo de líquido en la espuma (drenaje) sea más lento a altas concentraciones de polímero, y en consecuencia las películas tardan más tiempo en llegar al espesor crítico de ruptura. Esto nos hace suponer que el drenaje no es el principal efecto que provoca la ruptura de las películas, sino que más bien éstas se debilitan por el efecto del polímero. Este punto será retomado más adelante.

El tiempo en el que ocurre la disminución en la velocidad de crecimiento (figura 3.1) afecta la altura que la espuma alcanza al detener el flujo de aire. Dicha altura es representativa de la “espumabilidad” del sistema: a mayor altura de la espuma, mayor capacidad espumante de la solución. En la figura 3.2 se muestra la altura alcanzada por las espumas, al detener el flujo de aire al cabo de dos minutos de iniciado el experimento, en función de la concentración de Myrj 59. La línea punteada corresponde a la altura obtenida para la espuma fabricada solamente con SDS, cabe hacer notar que este valor concuerda con el reportado por Patist et al. (ajustado a las condiciones experimentales) [Patist 1998].

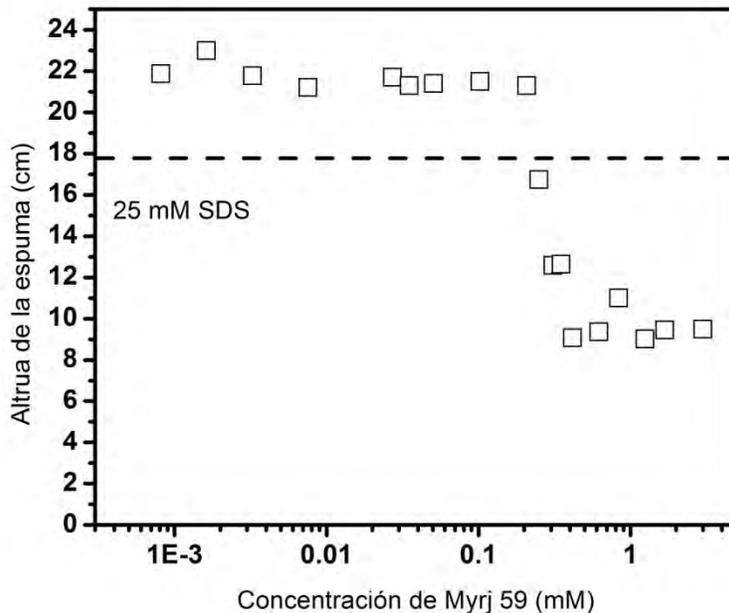


Figura 3.2 Espumabilidad de las soluciones SDS-Myrj 59 en función de la concentración de Myrj 59. La concentración de SDS se mantuvo fija en todas las soluciones (25 mM). Se puede observar un cambio en la espumabilidad

En la misma figura podemos ver como hay un cambio brusco en la espumabilidad de las soluciones: para $c_{\text{Myrj}59} \leq 0.2$ mM la altura de la espuma se incrementa ligeramente (17 %) en comparación con el valor obtenido para la solución de SDS, sin embargo para $c_{\text{Myrj}59} > 0.2$ mM la altura de la espuma disminuye abruptamente, llegando aproximadamente a la mitad del valor obtenido para la solución de SDS. Lo anterior nos muestra que la concentración de polímero juega un rol importante en la espumabilidad de las soluciones. Como hemos visto anteriormente, tenemos elementos para suponer que ni la maduración ni el drenaje juegan un rol importante en nuestras observaciones. Por ello, es posible que la explicación de la caída brusca de la espumabilidad al aumentar la concentración de Myrj 59 (figura 3.2) sea debida más bien a un cambio en la microestructura de las soluciones. Por ello, nos dimos a la tarea de medir algunas propiedades fisicoquímicas de las soluciones con las que preparamos las espumas.

En primer término, determinamos la tensión superficial de equilibrio (γ_{eq}) de soluciones acuosas mixtas, SDS – Myrj 59, en función de la concentración del polímero. En estos experimentos, la concentración de SDS se mantuvo constante (25 mM, al igual que en

los experimentos de espumabilidad). Las concentraciones de Myrj 59 están en el intervalo donde se presenta el cambio en la espumabilidad de la figura 3.2. En la figura 3.3 se muestran los resultados para γ_{eq} . La línea punteada representa el valor correspondiente a la solución de SDS sin polímero. Nótese que los valores de γ_{eq} se mantienen por debajo del valor obtenido para la solución de SDS sin polímero, lo cual significa que desde las concentraciones más bajas de polímero hay moléculas de Myrj 59 adsorbidas en la interfase aire-agua. Además, en la figura podemos observar que existe un ligero incremento en el valor de γ_{eq} conforme la concentración de Myrj 59 se incrementa. Esto significa que al aumentar la concentración de polímero hay moléculas que se desadsorben de la interfase aire-agua (o menos moléculas se adsorben a dicha interfase). Este efecto de desadsorción nos da una idea de que las propiedades de bulto de la solución pueden cambiar por efecto de la adición del Myrj 59.

Por otra parte, y dado que en el método de burbujeo, la frecuencia con la que se producen las burbujas es relativamente alta, es interesante medir la tensión superficial dinámica, γ_d , de nuestras soluciones. En la figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos para γ_d al variar la concentración de Myrj 59, en el intervalo de concentraciones representativas de la figura 3.2. A primera instancia se puede ver como las curvas presentan un comportamiento similar. En todas, γ_d alcanza el valor de equilibrio, γ_{eq} , después de 100 segundos de comenzado el experimento. Sin embargo, en los tiempos característicos del experimento de burbujeo (~ 0.5 s), γ_d es mayor que γ_{eq} , lo cual significa que menos moléculas anfífilas se adsorben a la interfase de las burbujas, en comparación con una interfase agua-aire en equilibrio. Este efecto es más importante para las concentraciones altas de polímero. Estos resultados confirman que al aumentar la concentración de Myrj 59 se da una desadsorción de moléculas anfífilas (polímero o tensoactivo) de la interfase aire-agua hacia el seno de la solución. Por ello es importante conocer las propiedades de los agregados presentes en las soluciones.

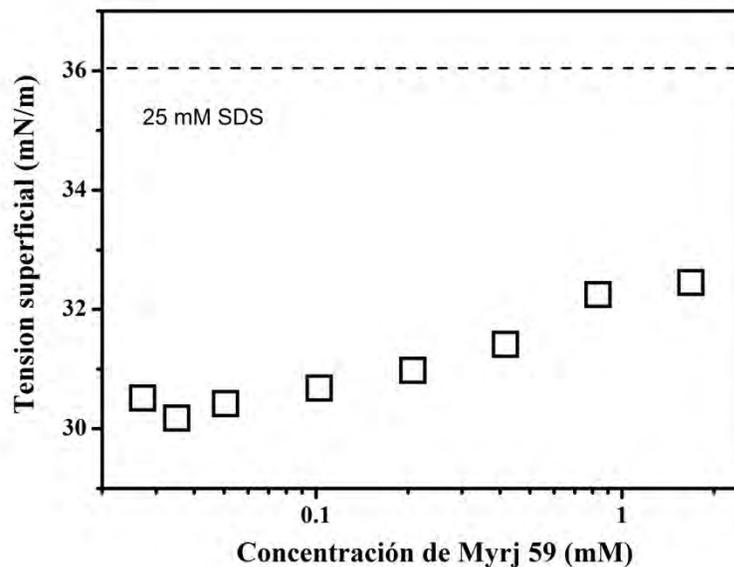


Figura 3.3 Efecto de la concentración del Myrj 59 en la tensión superficial de equilibrio de una solución de SDS.

Se intentó determinar las características de los agregados SDS-Myrj 59 mediante experimentos de dispersión dinámica de luz (DDL). Por razones hasta el momento desconocidas, la señal de la intensidad dispersada fue inestable con el transcurso del tiempo. Esto hizo que no fuera posible determinar funciones de correlación que pudieran tener significado físico aceptable, y por lo tanto, no fue posible determinar por este medio el coeficiente de difusión ni la distribución de tamaños de los agregados. Sin embargo, a simple vista se observó un cambio en la turbidez de las soluciones. En particular para $c_{\text{Myrj59}} < 0.2 \text{ mM}$, las soluciones fueron transparentes, pero para $c_{\text{Myrj59}} > 0.2 \text{ mM}$ se observó que la turbidez de las soluciones aumentaba conforme aumentaba la concentración de Myrj 59. Este cambio en la turbidez puede ser asociado a un aumento en el número de agregados presentes en la solución o a un aumento en el tamaño de los mismos.

Por ello se recurrió a otro tipo de técnicas experimentales que pueden proporcionar información sobre la estructura microscópica de las soluciones. Por ejemplo, en la figura 3.5 se muestra la variación de la conductividad eléctrica de una solución de SDS en función de la concentración de Myrj 59. En esta figura se puede observar que para $c_{\text{Myrj59}} \leq 0.2 \text{ mM}$ la conductividad se mantiene prácticamente constante, en un valor semejante al de una solución de SDS puro. Sin embargo, para $c_{\text{Myrj59}} > 0.2 \text{ mM}$ la conductividad se incrementa

sustancialmente, alcanzando valores hasta 32% mayores al valor obtenido para la solución de SDS sin polímero. Estas variaciones son un indicativo de cambios en la estructura microscópica de las soluciones. Es de hacer notar que el intervalo de concentraciones en el cual ocurren estos cambios en la conductividad eléctrica, coincide con el intervalo de concentraciones en el cual la espumabilidad de las soluciones disminuye abruptamente (figura 3.2), y en el cual de igual manera se da un cambio en el valor de γ (figura 3.3). Un comportamiento similar fue observado por Binana-Limbele et al. al realizar mediciones de conductividad en soluciones micelares de SDS en la presencia de un polímero asociativo [Binana-Limbele 1993]. Estos autores sugieren que algunas micelas se ligan con la parte hidrófoba del polímero, teniendo estas micelas un mayor grado de ionización que las micelas libres, hecho que puede explicar el aumento en la conductividad observado en la figura 3.5. Considerando conjuntamente estos resultados para la conductividad eléctrica y los ya descritos para la tensión superficial, podemos decir que existe un cambio en la microestructura de las soluciones al aumentar la concentración de Myrj 59. Aún más, las concentraciones en las que ocurren los cambios en la conductividad eléctrica y en la tensión superficial, concuerdan con la concentración en la cual la espumabilidad de las soluciones decrece abruptamente. Por lo anterior podemos decir que la espumabilidad (figura 3.2) disminuye debido a la formación de complejos polímero-tensoactivo en el volumen de la solución o de agregados de polímero, provocando por un lado que menos moléculas anfífilas estén disponibles para estabilizar las nuevas interfases que se crean (burbujas) pero también haciendo más lenta la difusión de las moléculas hacia las nuevas interfases, lo que conlleva a una concentración superficial baja en las burbujas que se están creando y por lo tanto un módulo elástico menor al de las soluciones de tensioactivo sin polímero o con baja concentración del mismo, provocando con ello que sean inestables.

Adicionalmente a los experimentos antes mencionados, también se midió la variación de la viscosidad de soluciones SDS-Myrj 59 en función de la concentración de polímero. Los resultados obtenidos mostraron una ligera variación en la viscosidad de las soluciones, con $\eta_r = 1.05$ para la concentración más baja de polímero hasta $\eta_r = 1.10$ para la concentración más alta de polímero, donde η_r es la viscosidad de la solución relativa a la del agua. Este aumento no es muy significativo (5 %), pero concuerda con la formación de agregados en el bulto de las soluciones. Al mismo tiempo, nos permite afirmar que el

drenaje de las espumas es menos importante cuando aumenta la concentración de polímero, lo cual descarta este mecanismo en la explicación de la caída de la espumabilidad de la figura 3.2.

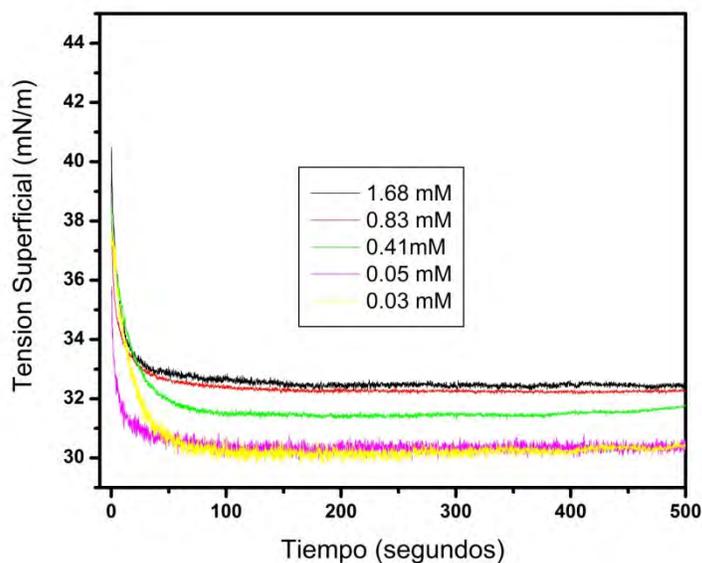


Figura 3.4 Efecto de la concentración del Myrj 59 sobre la tensión dinámica de una solución de SDS.

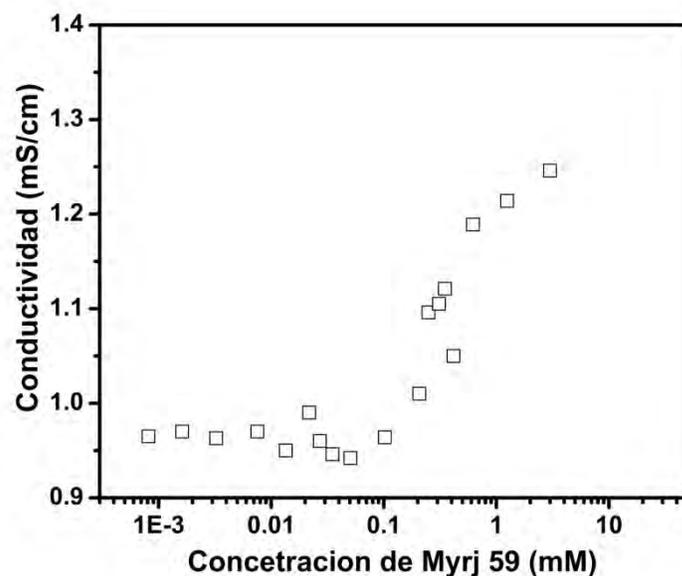


Figura 3.5 Efecto de la concentración de Myrj 59 en la conductividad eléctrica de una solución de SDS. Se observa un incremento en la conductividad cuando la concentración de Myrj 59 > 0.2 mM

Los resultados experimentales hasta aquí presentados, muestran un cambio en los diferentes parámetros medidos, al variar la concentración de Myrj 59, dejando constante la de SDS. Por tal razón, es de interés estudiar el comportamiento de soluciones acuosas de Myrj 59 sin la presencia del SDS. Dado que el Myrj 59 es un polímero anfifílico, es susceptible de auto-asociarse para formar estructuras micelares. Así, la formación de complejos SDS-Myrj 59 puede estar precedida o influida por la tendencia del polímero mismo a formar agregados. Los resultados obtenidos para el sistema binario Myrj 59 - agua son comentados en lo que sigue.

3.2.2 Resultados experimentales del sistema Myrj 59 – Agua

En esta sección describimos los resultados obtenidos en experimentos diseñados para poner en evidencia la formación de agregados del polímero anfifílico Myrj 59 en agua. En la figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos al medir la tensión superficial de equilibrio en función de la concentración de Myrj 59. Para checar la reproducibilidad de las curvas, los experimentos se repitieron al menos 4 veces de manera que las curvas mostradas en la figura corresponden al promedio de las mediciones hechas siendo la barra de error menor al tamaño de las figuras. Los experimentos que se presentan en esta figura corresponden a dos temperaturas diferentes 20 (cuadrados) y 25 °C (círculos). Como se puede observar, el valor de γ_{eq} disminuye sistemáticamente conforme aumenta la concentración de polímero, sin embargo un pequeño plateau se observa en el intervalo de concentraciones de 0.25 a 0.4 mM. Después de esta concentración el valor de γ_{eq} continúa disminuyendo. Tanto a 20 °C como a 25 °C se observa el plateau en el mismo intervalo de concentraciones. Estos experimentos sugieren por una parte que moléculas de Myrj 59 se adsorben a la interfase agua-aire. Por otro lado, de la forma de la curva se puede inferir que existe una especie de concentración de agregación alrededor de 0.3 mM, pues en esa región de las curvas se observa que la tensión superficial se mantiene relativamente constante. Además, si comparamos la figura 3.6 con la figura 3.3 podemos ver que la tensión superficial de equilibrio es más alta para el Myrj 59 solo que con la presencia del SDS, lo anterior es un indicativo de que existe una interacción entre el polímero y el tensoactivo.

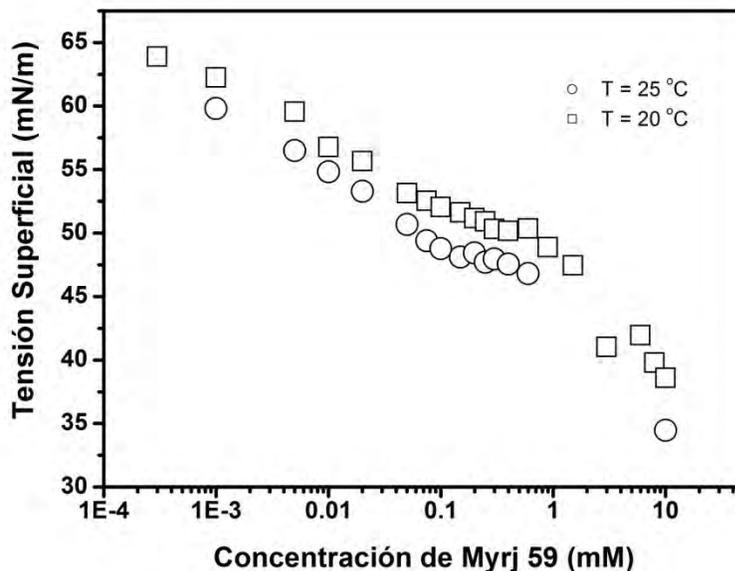


Figura 3.6 Variación de la tensión superficial de equilibrio en función de la concentración de Myrj 59.

Además de los experimentos de tensión superficial, se realizaron mediciones de viscosidad y conductividad eléctrica, mismas que no mostraron modificaciones importantes al variar la concentración. Cabe señalar, sin embargo, que la conductividad eléctrica de las soluciones de Myrj 59 aumentó ligeramente con la concentración del polímero. Dado que esta molécula es neutra, este aumento es debido a impurezas iónicas en el polímero. Estimando dichas impurezas a partir de los valores obtenidos para la conductividad eléctrica, vemos que corresponderían a concentraciones de SDS de aproximadamente 1 % de las utilizadas en la sección precedente. Es decir, dichas impurezas no afectan significativamente los experimentos donde utilizamos el tensoactivo iónico.

Con el propósito de determinar la posible existencia de agregados en las soluciones acuosas de Myrj 59, así como para conocer el tamaño de los mismos, se realizaron experimentos de dispersión de luz. En la figura 3.7 se muestra la función de autocorrelación obtenida para diferentes concentraciones de Myrj 59. Cada muestra se corrió tres veces durante 180 segundos por lo que las curvas presentadas en la figura 3.7 corresponden al promedio de las 3 corridas. Las muestras se mantuvieron a temperatura constante de 25 °C. Cabe señalar que se intentó realizar el estudio en todo el intervalo de concentraciones utilizadas en la sección precedente, sin embargo, para $c_{\text{Myrj59}} < 0.35$ mM la señal de la luz

dispersada no fue estable por lo que no fue posible hacer un análisis de estos datos. Las funciones de autocorrelación de intensidades ($g^2 - 1$) mostradas en la figura 3.7 corresponden a un ángulo de dispersión $\theta = 90^\circ$. Como se puede apreciar en la figura, existe un deslizamiento sistemático conforme la concentración de polímero aumenta. Este deslizamiento se refleja en los tiempos de decaimiento de las funciones, el cual está relacionado con el tiempo de relajación del sistema.

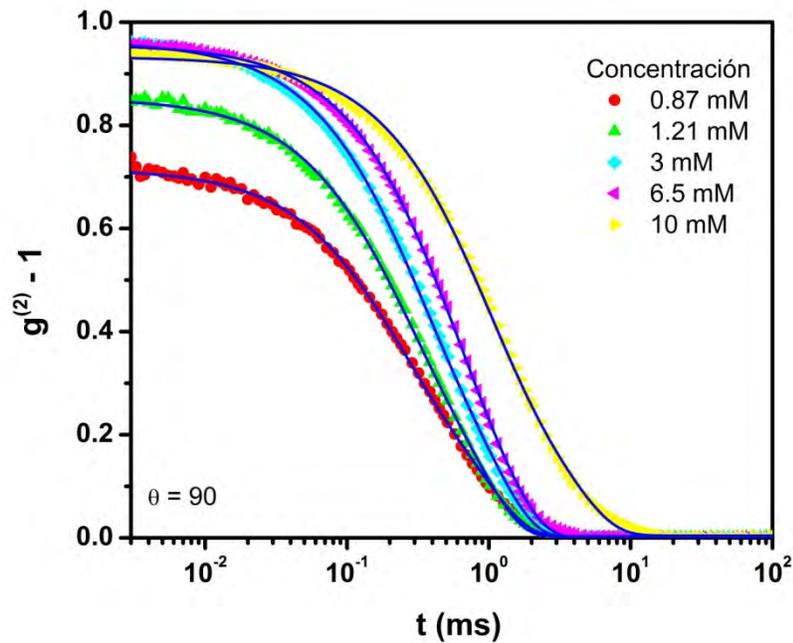


Figura 3.7 Funciones de correlación de intensidades para diferentes concentraciones de Myrj 59 en agua. Las gráficas corresponden a mediciones hechas a un ángulo de dispersión de 90° .

En el caso de soluciones monodispersas, las funciones de autocorrelación pueden ser ajustadas a exponenciales simples de la forma

$$g^{(1)} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad 3.4$$

donde $\tau = \frac{1}{q^2 D_0}$ (sección 2.3.2) es el tiempo de relajación, $q = \frac{4\pi}{n\lambda} \text{Sen}(\theta/2)$ es el número

de onda y D_0 es el coeficiente de difusión. Sin embargo, en el caso de soluciones de polímeros generalmente estas son polidispersas por lo que no hay un solo tiempo de relajación y si una distribución, y las funciones de autocorrelación deben de ser ajustadas a una suma de exponenciales:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} e^{-\Gamma\tau} G(\Gamma) d\Gamma \quad 3.5$$

donde Γ es el inverso de τ , y $G(\Gamma)$ es una función de distribución normalizada. Para calcular $G(\Gamma)$ se pueden utilizar varios métodos, en nuestro caso, el programa utilizado analiza los datos obtenidos mediante una transformada inversa de Laplace utilizando el algoritmo CONTIN [Provencher 1979]. La distribución de los tiempos de relajación obtenida por este método es mostrada en la figura 3.8. En esta figura se puede apreciar claramente la existencia de dos modos de relajación bien definidos. El primer tiempo de relajación puede ser atribuido a la difusión de una sola molécula de Myrj 59 o a la difusión de micelas de Myrj 59, mientras que el segundo tiempo de relajación se puede asociar con la difusión de agregados de Myrj 59 [Raspaud 1994]. Además, se observa que conforme aumenta la concentración de Myrj 59, la ubicación del máximo presenta un corrimiento sistemático hacia valores mayores de τ , lo anterior significa que la dinámica microscópica del sistema se hace más lenta, lo cual está relacionado con el tamaño de los agregados en la solución.

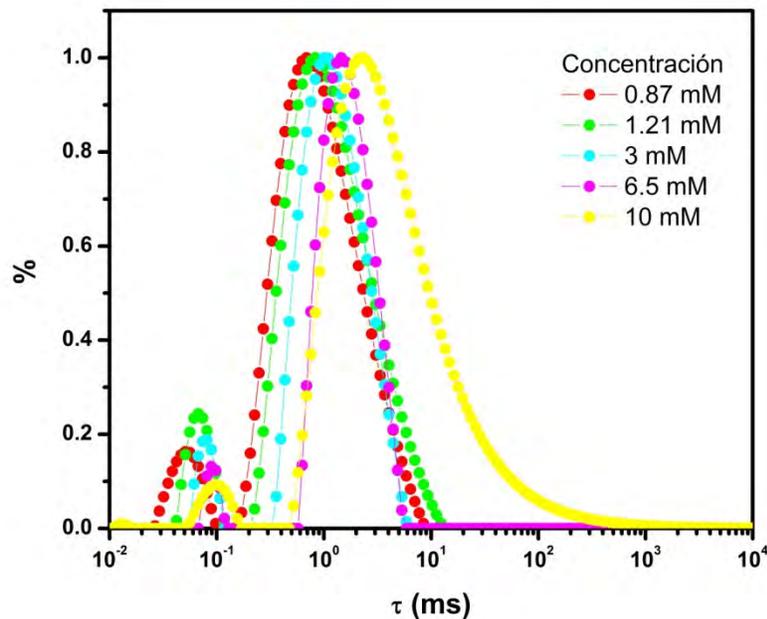


Figura 3.8 Distribución de los tiempos de relajación obtenidos a partir de las funciones de autocorrelación de la figura 3.7.

En la figura 3.9 se muestra la distribución de tamaños obtenida para diferentes concentraciones de Myrj 59. Como se puede apreciar, el radio aparente para el primer pico varía de 2.4 a 8 nm. Además, se observa una transición en la altura de este pico, esta transición se puede deber al comienzo de la formación de micelas de Myrj 59. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para la tensión superficial en donde la concentración de agregación se encuentra alrededor de 0.3 mM. Por otro lado, el radio aparente correspondiente al segundo pico varía de 59 a 200 nm.

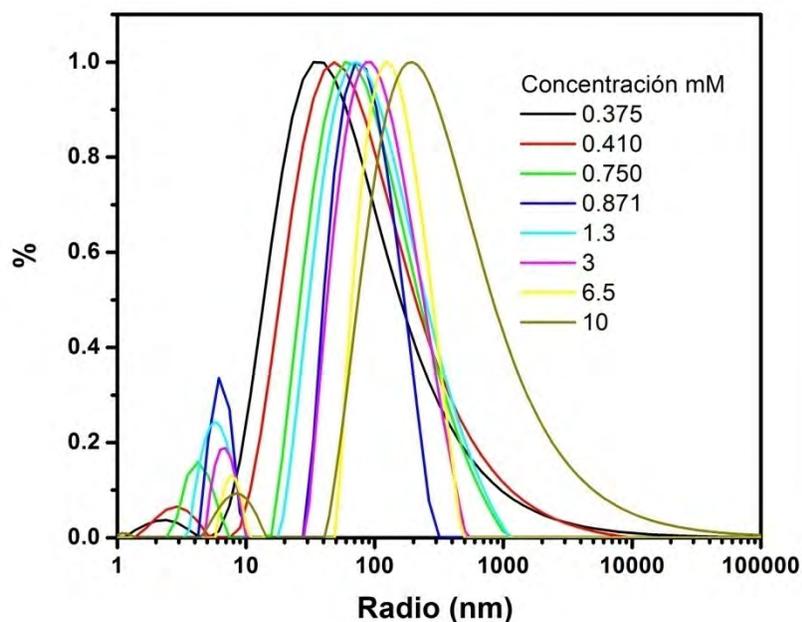


Figura 3.9 Distribución de tamaños de los agregados para diferentes concentraciones de Myrj 59.

Ahora bien, los resultados mostrados anteriormente se obtuvieron considerando que los agregados son de forma esférica. Al realizar experimentos variando el ángulo de detección entre 27° y 120° se encontró una dependencia angular, particularmente para los objetos de mayor tamaño, esto puede ser un indicativo de que estos objetos no son de forma esférica.

Ahora bien, los resultados de DLS nos permiten determinar la existencia de agregados en las soluciones de Myrj 59. Aunado a los resultados obtenidos para la tensión superficial para las mismas soluciones, podríamos decir que estos agregados se comienzan

a formar a una concentración de Myrj 59 de 0.2 mM. Si comparamos esta concentración con la concentración a la cual ocurren los cambios en la espumabilidad de las soluciones de SDS-Myrj 59 podemos ver que ambas coinciden; por lo que nuestra hipótesis respecto a la espumabilidad de las soluciones SDS-Myrj 59 se ve fortalecida.

En los siguientes capítulos veremos cuál es la influencia del uso de nanopartículas modificadas hidrofólicamente en dos mecanismos importantes que provocan la desestabilización de las espumas: la maduración y el drenaje.

Conclusiones

En este capítulo hemos realizado un estudio cuantitativo sobre la espumabilidad de soluciones de tensoactivo-polímero, en particular del sistema SDS-Myrj 59. Así mismo hemos hecho un estudio sobre la agregación del Myrj 59.

Nuestros resultados revelan cómo el uso del Myrj 59 puede controlar la espumabilidad de una solución micelar de SDS. Particularmente, hemos mostrado que existe una concentración de polímero a partir de la cual la espumabilidad de la solución micelar disminuye drásticamente. Dicha concentración corresponde a aquella donde se observan cambios en los diferentes estudios realizados (tensión superficial, conductividad, dispersión de luz). Los resultados aquí mostrados nos permiten concluir que la disminución en la espumabilidad de la solución micelar se debe por un lado a la formación en solución de complejos SDS-Myrj 59, lo que provoca una disminución de moléculas anfífilas disponibles para estabilizar las burbujas. Por otro lado la presencia de agregados de polímero de gran tamaño provoca una disminución en la movilidad de las moléculas presentes en la solución y por lo tanto su velocidad de adsorción aumenta provocando con ello que la concentración de moléculas anfífilas en la superficie de las burbujas disminuya, haciéndolas más susceptibles de romperse.

Finalmente, de acuerdo a lo reportado hasta ahora en la literatura, nuestros experimentos son unos de los primeros estudios realizados sobre el efecto de polímeros asociativos en las propiedades espumantes de soluciones de tensoactivo [Cervantes-Martínez 2007]. Así mismo, estos serían los primeros estudios sobre la agregación del Myrj 59, aun y cuando este polímero es utilizado desde hace tiempo en aplicaciones farmacéuticas, lo que pone de manifiesto nuestra contribución.

Capítulo 4 Maduración en espumas estabilizadas por nanopartículas

En términos generales, el proceso de maduración en una espuma provoca que el tamaño promedio de las burbujas aumente con el tiempo, disminuyendo con ello el área total interfacial (minimización de la energía). Como se vio en el capítulo 1, la maduración se debe a la difusión del gas entre burbujas vecinas. La velocidad a la que este fenómeno se desarrolla depende de factores como la solubilidad del gas, la fracción líquida o la solución utilizada en la fabricación de la espuma [Saint-Jalmes 2006]. En este capítulo mostraremos primeramente como a partir de la topología de una burbuja se puede predecir si crece o disminuye en su tamaño, además se definirá el tiempo característico de maduración. Después presentaremos los resultados experimentales obtenidos al utilizar nanopartículas de sílice para estabilizar las espumas, mismos que se discutirán en la parte final de este capítulo.

4.1 Aspectos teóricos

El proceso de maduración en una espuma seca ha sido objeto de muchas investigaciones tanto teóricas [von Neumann 1952, Mullins 1986] como experimentales [Monnereau 1998, Lambert 2007]. En 1952 Smith estudió la maduración de espumas bidimensionales con el propósito de modelar el crecimiento de granos de cristal. Sus experimentos lo llevaron a concluir que el área promedio de las burbujas se incrementaba linealmente con el tiempo, es decir $\langle A \rangle \sim t$.

En este apartado veremos cómo, a partir del número de lados (2D) o de caras (3D) de una burbuja se puede predecir si esta disminuirá o aumentará su área (2D) o volumen (3D), así mismo, se definirá un tiempo característico de maduración y que factores influyen en este tiempo.

4.1.1 Topología y maduración

Tomando en cuenta el trabajo realizado por Smith, von Neumann [von Neumann 1952] demostró teóricamente que, en una espuma bidimensional ideal seca, la evolución temporal del área de una burbuja depende del número de lados que tenga y no de su forma o tamaño:

$$\frac{dA_n}{dt} = D_{efe} (n - 6) \quad 4.1$$

Donde A_n es el área de la n -ésima burbuja con n lados (o burbujas vecinas) y D_{efe} es una constante con unidades de coeficiente de difusión. La ecuación 4.1 se le conoce como ley de von Neumann y de acuerdo a esta, las burbujas con $n < 6$ disminuirán de tamaño mientras que aquellas con $n > 6$ aumentarán su área con el tiempo. Así mismo, aquellas burbujas con $n = 6$ mantendrán constante su área. Sin embargo, experimentalmente se ha observado que esta ecuación es válida solamente sobre el promedio del área de las burbujas con n lados [Glazier 1987], más no sobre una sola burbuja.

En el caso de espumas tridimensionales la topología de la espuma está regida por el número de caras de la burbuja y una relación equivalente a la ecuación 4.1 fue obtenida por Mullins [Mullins 1986, Glazier 1993]:

$$\frac{1}{V_f^{1/3}} \frac{dV_f}{dt} = D_{efe} G(f) \quad 4.2$$

donde V_f es el volumen promedio de todas las burbujas con f caras, D_{efe} es una constante con unidades de coeficiente de difusión y $G(f)$ es una función que depende de f . La forma de la función $G(f)$ ha sido centro de múltiples investigaciones [Hilgenfeldt 2001, Lambert 2007] donde se ha discutido el tipo de dependencia de G con respecto a f . En el caso de las espumas tridimensionales, para que una burbuja no sufra cambios en su volumen deberá de tener entre 13 o 14 caras (f_0). Para una burbuja con $f < 13$ su volumen disminuirá con el transcurso del tiempo, mientras que una burbuja con $f > 13$ aumentara su volumen. Experimentalmente se han hecho esfuerzos por demostrar la validez de la ecuación (4.2), donde se ha hecho uso de técnicas como la tomografía de rayos x y la resonancia magnética [Monnereau 1998 y 2001, Lambert 2007].

Teóricamente se ha predicho que el proceso de maduración debe de ser un proceso estadísticamente autosimilar [Mullins 1986, Glazier 1993], es decir, todas las distribuciones estadísticas permanecen invariantes. De esta manera, se tiene que el volumen promedio, superficie promedio y radio promedio de una burbuja, en el límite asintótico de tiempos largos varían de la siguiente manera: $V \propto t^{2/3}$, $S \propto t$ y $R \propto t^{1/2}$. Experimentalmente se ha comprobado la existencia del comportamiento de escalamiento tanto en espumas

bidimensionales [Smith 1952, Glazier y Weaire 1992] como en tridimensionales [Durian, 1991, Hoballah 1997].

En los párrafos anteriores se ha visto de una manera breve como el crecimiento de una burbuja puede ser descrito solamente mediante su topología. Sin embargo, las teorías existentes hasta ahora se han realizado considerando espumas secas donde $\varepsilon < 0.1$, por lo que los experimentos se han enfocado en el estudio de este tipo de espumas y poco se ha investigado sobre espumas con un mayor grado de humedad [Lambert 2007]. Así mismo, aunque el estudio experimental es relativamente sencillo en 2D, en 3D es mucho más complicado.

4.1.2 Tiempo característico de maduración

Como se mencionó en el capítulo 1, la maduración de una espuma se debe a la diferencia de presión entre las burbujas que conforman la espuma, provocando una transferencia de gas entre ellas. Esta transferencia de gas depende de factores como: la tensión superficial, tamaño de las burbujas, espesor de las películas a través de las que el gas se difunde, y por supuesto la solubilidad del gas encerrado por las burbujas.

En la sección anterior se estableció que la razón de cambio del volumen (área) de una burbuja depende de su topología. La ecuación 4.2 contiene un coeficiente de difusión efectivo D_{efe} , y es en este coeficiente donde se toma en cuenta las contribuciones mencionadas en el párrafo anterior. Uno de los primeros trabajos que menciona la forma de este coeficiente se debe a Princen y Mason [Princen 1965], recientemente Hilgenfeldt et al propusieron una forma para D_{efe} [Hilgenfeldt 2001]:

$$D_{efe} = cte \frac{D_p He \gamma v_m}{h} \alpha(\varepsilon) \quad 4.3$$

el efecto del gas utilizado se manifiesta mediante He, que es la constante de Henry y está ligada a la solubilidad del gas, v_m que es el volumen molar del gas ideal, y D_p es la constante de difusión del gas dentro de la película. De los tres parámetros ligados a las propiedades del gas es el valor de He el que tiene una mayor variación de un gas a otro. Mientras que el valor de D_p se sitúa entre 10^{-5} y 10^{-6} cm²/s, el valor de He puede ir de 3.4×10^{-4} (CO₂) hasta 5.5×10^{-7} (C₂F₆). Así mismo, en la ecuación 4.3 se puede ver el efecto de los tensoactivos vía h, que es el espesor de la película a través de la cual el gas se difunde y γ , que es la tensión superficial de la solución utilizada. Por último el efecto de la fracción

líquida se manifiesta vía $\alpha(\varepsilon)$, que es una función que describe la fracción de la superficie total de la burbuja a través de la cual el gas se difunde. Diferentes formas de esta función han sido propuestas [Vera 2002, Hilgenfeldt 2001, Hutzler 2000].

Como se mencionó en la sección anterior, a tiempos largos el proceso de maduración sigue un comportamiento de escalamiento, lo cual implica que para tiempos largos la ecuación 4.2 sería:

$$\frac{1}{V^{1/3}} \frac{dV}{dt} = aD_{efe} \quad 4.4$$

donde a es una constante. Integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{3(V^{2/3} - V_0^{2/3})}{2aD_{efe}} = t - t_0 \quad 4.5$$

Con lo anterior se puede definir un tiempo característico de maduración t_m , que corresponde al tiempo necesario para que $V^{2/3} = \sqrt{2}V_0^{2/3}$ [Hilgenfeldt 2001]. De esta manera tenemos que:

$$t_m = \frac{3V_0^{2/3}}{2aD_{efe}} \quad 4.6$$

sustituyendo la ecuación 4.3 en la ecuación anterior:

$$t_m = \frac{3V_0^{2/3}h}{2aD_p He \gamma_m \alpha(\varepsilon)} \quad 4.7$$

Con la definición de t_m y considerando que $V \sim d^3$ (d : diámetro promedio de la burbuja) la ecuación 4.5 puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$d(t)^2 = d_0^2 \left[1 + \frac{(t-t_0)}{t_m} \right] \quad 4.8$$

La ecuación anterior es la expresión obtenida por Mullins [Mullins 1986] en el límite de espumas secas. Cuando la espuma es más húmeda, d sigue una ley un poco diferente (para espumas muy húmedas, $d \sim t^{1/3}$); t_m cambia con el tamaño de las burbujas pero la ecuación 4.7 sirve sin embargo para cuantificar el proceso de maduración.

4.2 Resultados Experimentales

En la figura 4.1 se muestra una imagen, obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión, de las nanopartículas utilizadas en el presente estudio. En dicha imagen se puede ver como las nanopartículas son agregados tipo fractales de partículas esféricas con tamaño alrededor de 20 nanómetros.

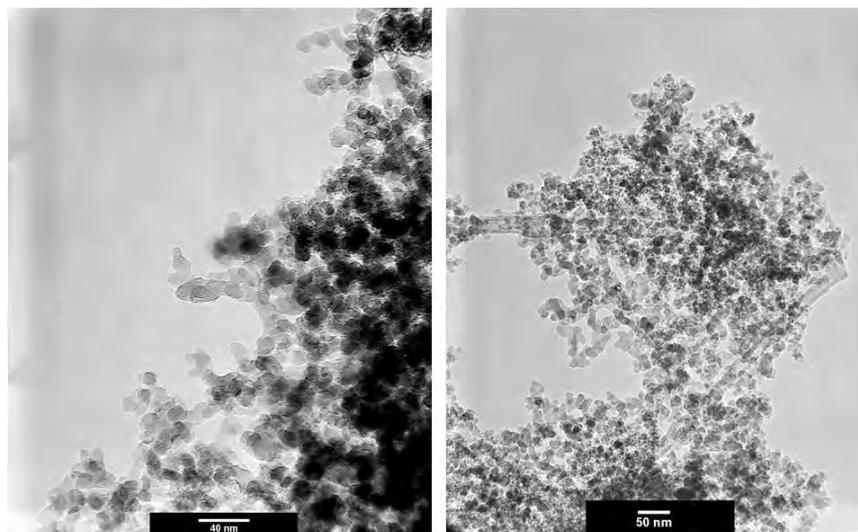


Figura 4.1 Fotografías de nanopartículas de sílice modificadas hidrofóbicamente en su superficie. Las imágenes fueron captadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. La barra corresponde a 50 (derecha) y 40 (izquierda) nanómetros.

4.2.1 Maduración en espumas monodispersas (enfocamiento por flujo)

Los experimentos que se presentan en este apartado fueron llevados a cabo con la colaboración de la Dra. Emmanuelle Rio del Laboratoire de Physique des Solides de la Université de Paris Sud.

En la figura 4.2 se muestra una serie de fotografías correspondientes a dos espumas fabricadas con el dispositivo de enfocamiento por flujo (sección 2.2.2), ambas espumas contienen dos capas de burbujas prácticamente monodispersas. La secuencia superior corresponde a una espuma estabilizada con SDS mientras que la inferior a una espuma estabilizada con nanopartículas (34 % de SiOH). La primera imagen de ambas secuencias fue tomada al inicio del experimento mientras que la última se tomó transcurridos 150 minutos. Cualitativamente, de la figura 4.2 se observa que para la espuma estabilizada con

SDS el crecimiento del tamaño de las burbujas es sustancial, sin embargo, en el mismo intervalo de tiempo el tamaño de las burbujas de la espuma estabilizada con nanopartículas permanece prácticamente sin cambios. Cabe señalar que en el transcurso del experimento no se observó la coalescencia de burbujas, de manera que el crecimiento (disminución) de las mismas se debe solamente a la maduración

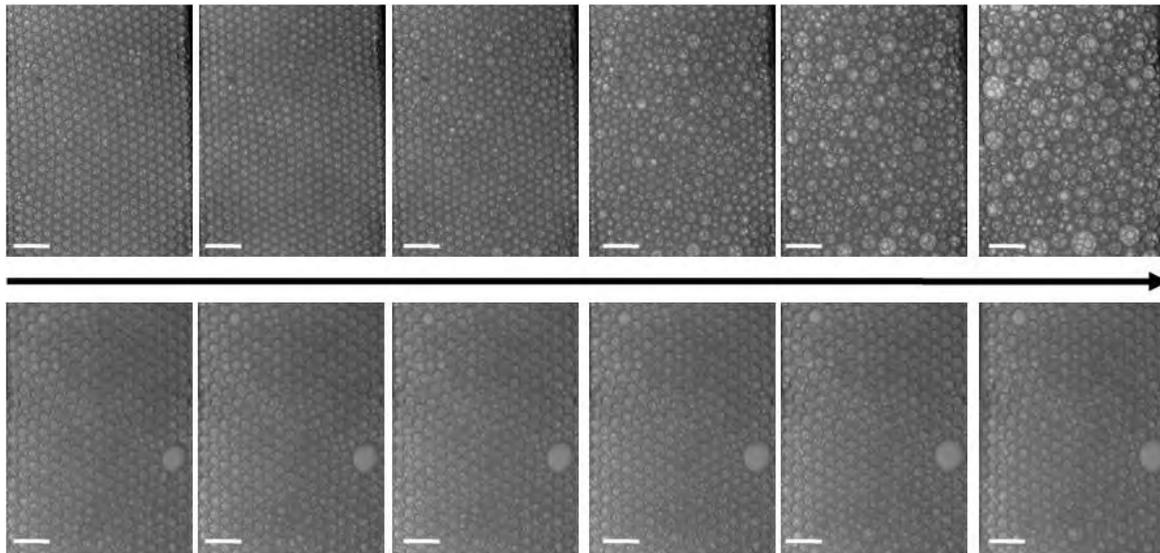


Figura 4.2 Serie fotográfica de una espuma estabilizada con SDS (superior) y nanopartículas de sílice (inferior). La flecha indica el orden de la secuencia que corresponde a $t=0, 30, 60, 90, 120$ y 150 minutos. La barra corresponde a 3 mm.

Para cuantificar la evolución temporal del tamaño de la burbuja se monitoreó el crecimiento de algunas burbujas ubicadas en el centro de la espuma. En la figura 4.3 se muestra la variación del área de una burbuja en función del tiempo. Podemos ver como para la espuma estabilizada con SDS el área de la burbuja comienza a variar notoriamente después de 60 minutos de iniciado el experimento, a este tiempo el tamaño de la burbuja ha aumentado aproximadamente 30% de su valor inicial. Después de transcurridos 180 minutos el tamaño de la burbuja es casi 800% veces mayor al valor inicial. Sin embargo, se puede observar que para el caso de una burbuja en una espuma estabilizada con nanopartículas el crecimiento de su área en este lapso de tiempo es menor al 10% , y este pequeño incremento lo atribuimos a la compactación y distorsión de las burbujas debido al drenaje del líquido contenido en la espuma.

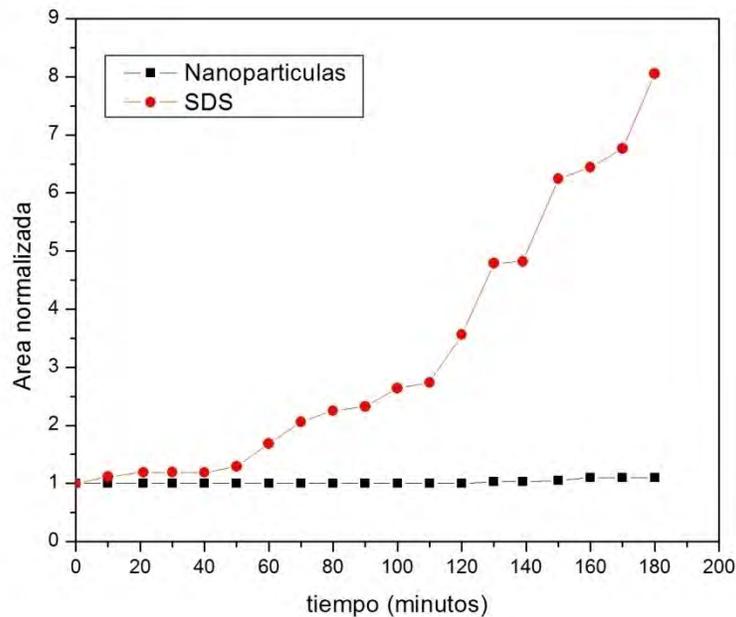


Figura 4.3 Variación del área de una burbuja en función del tiempo para una espuma estabilizada con SDS (círculos rojos) y para una espuma estabilizada con nanopartículas (cuadrados negros)

Cabe señalar que durante el desarrollo de estos experimentos se tuvieron algunas dificultades técnicas en la fabricación de las espumas estabilizadas por nanopartículas. Por un lado dado que el dispositivo de Enfocamiento por Flujo se encontraba en el proceso de montaje (siendo estos experimentos de los primeros realizados en el laboratorio utilizando dicha técnica) se tuvieron dificultades en el control del flujo de los fluidos (gas y líquido) provocando restricciones en el tamaño de las burbujas. Por otra parte, aunque se intentó realizar experimentos con diferentes valores de ε (drenando, una vez fabricada la espuma, la mayor cantidad de líquido) esto no fue posible ya que al momento de que la espuma drenaba las burbujas coalescían inmediatamente. Relacionado a lo anterior es el hecho de que las nanopartículas no son buenos agentes espumantes (no confundir con agente estabilizante), además de que se requiere un proceso altamente energético para que las nanopartículas se absorban en la interfase aire-agua (sección 1.3).

4.2.2 Maduración en espumas polidispersas, Mezcla turbulenta

Para realizar un mejor estudio cuantitativo sobre la maduración utilizamos la técnica de la mezcla turbulenta (sección 2.2.3) para poder promediar sobre una mayor cantidad de

burbujas. Para estudiar el proceso de maduración sin la influencia del drenaje [Vera 2002, Hilgenfeldt 2001] se utilizó una celda rotante siguiendo mediante DML la evolución temporal del diámetro promedio de las burbujas (sección 2.2.4). En la figura 4.3a se muestran imágenes del cambio en la intensidad de la luz al pasar el tiempo mientras que la 4.3b muestra el perfil de intensidades obtenido mediante el tratamiento de las imágenes. Cualitativa y cuantitativamente se puede observar como al pasar el tiempo la intensidad de la luz transmitida aumenta, siendo esto un reflejo del aumento en el tamaño promedio de las burbujas contenidas en la espuma (sección 2.2.4).

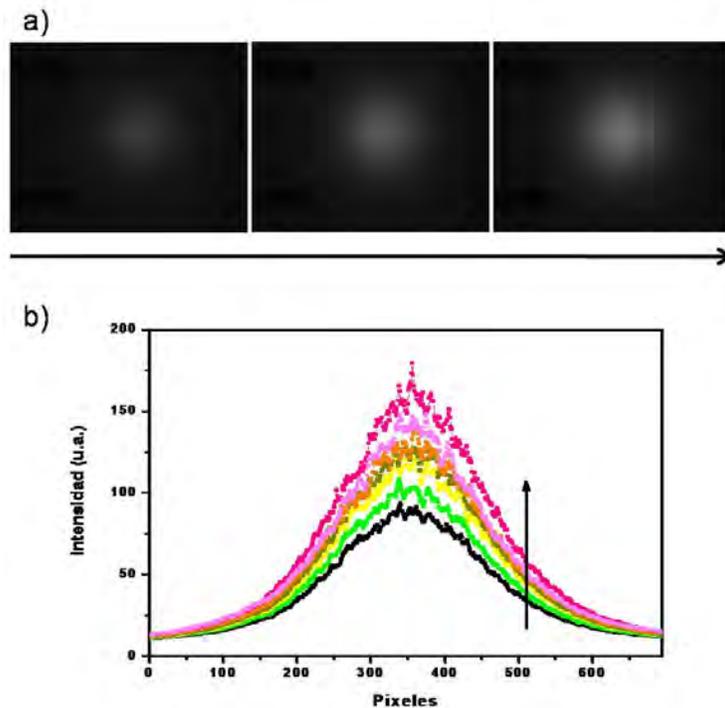


Figura 4.4 a) Serie de fotografías tomadas para monitorear el cambio en la intensidad de la luz. b) Perfil de intensidades de las fotografías en a). La flecha indica, en ambos casos, la dirección del tiempo.

Para cuantificar la variación del diámetro promedio de las burbujas (d_0) seguimos la evolución temporal del máximo mostrado en la figura 4.4b. En la figura 4.5 se muestra la variación del diámetro promedio normalizado de las burbujas para dos espumas estabilizadas con SDS, con un valor constante de $\varepsilon = 0.25$ pero fabricadas con diferente gas N_2 y C_2F_6 . El primero de estos gases tiene un valor de $He_{N_2} \sim 6.1 \times 10^{-6} \text{ Mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$, mientras para el segundo el valor de $He_{C_2F_6} \sim 5.5 \times 10^{-7} \text{ Mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$. En ambas espumas el diámetro promedio inicial fue $d_0 \sim 120 \mu\text{m}$.

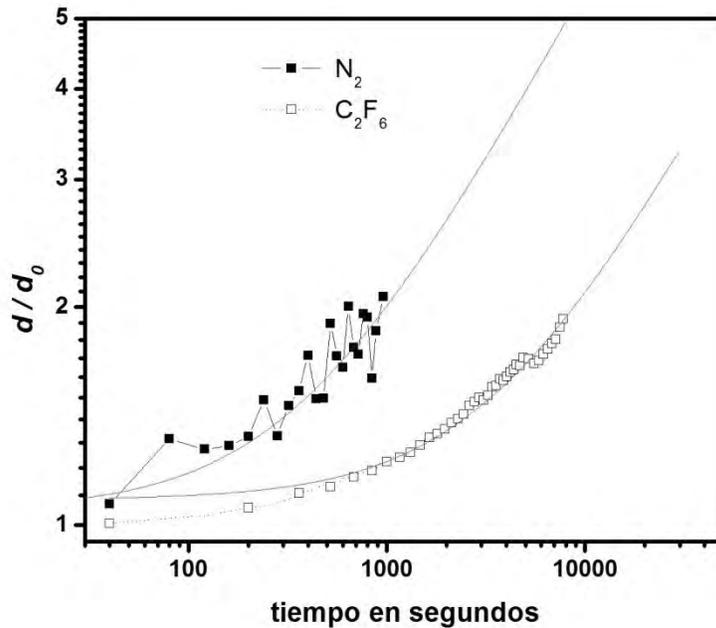


Figura 4.5 Evolución temporal del diámetro promedio de las burbujas para un valor constante de $\varepsilon = 0.25$. La curva con cuadrados llenos corresponde a la espuma estabilizada con N_2 , mientras que la curva con los cuadrados en blanco corresponde a la espuma fabricada con C_2F_6 . La línea corresponde al ajuste hecho con la ecuación 4.8

Del ajuste a la ecuación 4.8 (línea continua) se obtuvo un valor de $t_m = 334$ s para la espuma fabricada con N_2 mientras que para aquella fabricada con C_2F_6 el valor de $t_m = 3685$ s. Ambos valores están en concordancia con valores reportados previamente [Saint-Jalmes 2005] y nos indican que una espuma fabricada C_2F_6 madura aproximadamente 11 veces más lento que una fabricada con N_2 , es decir $t_m(C_2F_6) / t_m(N_2) = 11$. Considerando que en ambas espumas el único parámetro que cambia es el tipo de gas, teóricamente de acuerdo a la ecuación 4.7 se tiene que:

$$\frac{t_m(C_2F_6)}{t_m(N_2)} \propto \frac{He(N_2)}{He(C_2F_6)} \quad 4.9$$

conocidos los valores de He para ambos gases se obtiene que $He(N_2) / He(C_2F_6) \sim 11$, por lo que podemos decir que al menos para las espumas fabricadas con SDS los resultados experimentales pueden ser descritos por la ecuación 4.8.

Debemos hacer notar que el ajuste a la ecuación 4.8 no lleva a un resultado riguroso, puesto que las espumas fabricadas no son secas ($\varepsilon = 0.25$), el escalamiento es ligeramente

menor de $\frac{1}{2}$ que, en el caso de burbujas bien separadas y esféricas el escalamiento es de la forma $d \sim t^{1/3}$, por lo que los ajustes hechos son sólo con propósito de comparar los valores de t_m .

La figura 4.6 muestra la variación temporal de d / d_0 para una espuma estabilizada con nanopartículas de sílice (34% SiOH) a diferente concentración en volumen (figuras en blanco). Con el propósito de comparar el efecto de las nanopartículas sobre el fenómeno de la maduración en la misma figura se muestra la curva obtenida para la espuma estabilizada con SDS (cuadrados llenos). Todas las espumas tuvieron el mismo valor de fracción líquida $\varepsilon = 0.25$ y fueron fabricadas con N_2 , sin embargo, para el caso de las espumas estabilizadas con SDS $d_0 \sim 120 \mu\text{m}$ mientras que para las espumas estabilizadas con las nanopartículas $d_0 \sim 70 \mu\text{m}$.

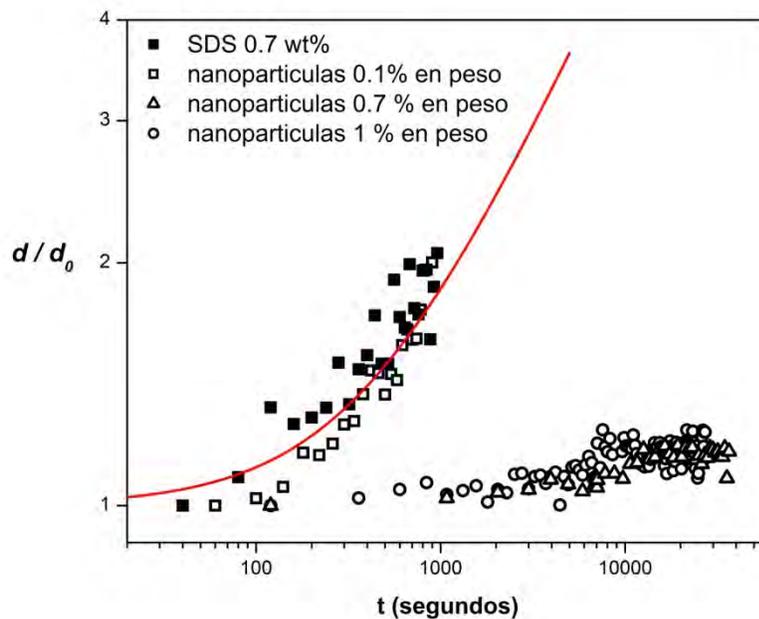


Figura 4.6 Evolución temporal del diámetro promedio de las burbujas para un valor constante de $\varepsilon = 0.25$. La curva con cuadrados llenos corresponde a la espuma estabilizada con SDS, mientras que las curvas con las figuras en blanco corresponden a espumas estabilizadas con nanopartículas (SiOH 34%). La línea corresponde al ajuste hecho con la ecuación 4.8

Como se puede observar de la figura 4.6, la espuma estabilizada con nanopartículas a una concentración diluida (0.1 % en peso) tiene un variación de d muy similar a aquella estabilizada por el SDS, teniendo un valor de $t_m \sim 330 \text{ sec}$. Sin embargo, el hecho de que

ambas curvas se superpongan es una casualidad ya que como se mencionó anteriormente, las espumas tienen un valor d_0 diferente. Así mismo, el valor de tensión superficial es diferente para ambas soluciones, mientras que $\gamma = 36$ mN/m para la solución de SDS, para la solución de nanopartículas se tiene que $\gamma \sim 72$ mN/m [Safouane 2007] aunado al hecho de que probablemente el espesor de las películas sea diferente.

Para el caso donde la concentración de nanopartículas fue de 0.7 y 1 % en peso el tamaño de las burbujas prácticamente no varió y un ajuste a la ecuación 4.8 da como resultado un valor de $t_m \sim 9 \times 10^5$ segundos. Si comparamos este valor con el obtenido para el SDS tenemos que $t_{mParti} / t_{mSDS} \sim 3000$. Es decir, de acuerdo a los valores de t_m obtenidos mediante el ajuste, el proceso de maduración es 3000 veces más lento para las espumas estabilizadas con nanopartículas que para aquellas estabilizadas por SDS. Ahora bien, de acuerdo con la ecuación 4.7 las principales diferencias entre las dos espumas serían la tensión superficial, el espesor de la película y el tamaño de la burbuja. Sin embargo en este caso tenemos que para una superficie completamente cubierta por nanopartículas el valor de $\gamma \sim 30$ mN/m [Safouane 2007] siendo similar al del SDS. Por otra parte, aunque ciertamente hay una diferencia en el tamaño de las burbujas, esta no es tan grande como para explicar la diferencia en los tiempos de maduración por lo que el único parámetro que podría explicar esta diferencia sería el espesor de la película h , de manera que según la ecuación 4.7:

$$\frac{t_m(Nanopart)}{t_m(SDS)} \propto \frac{h(Nanopart)}{h(SDS)} \propto 3000 \quad 4.10$$

Ahora bien, en equilibrio el valor de $h_{SDS} \sim 30$ nm por lo que, de acuerdo a la relación anterior, $h_{Parti} \sim 90$ μ m. Lo anterior implicaría que en la espuma estabilizada por las nanopartículas el espesor de las películas es mayor que el tamaño de las burbujas lo que es prácticamente imposible ya que entonces estaríamos hablando de una dilución de burbujas y no de una espuma

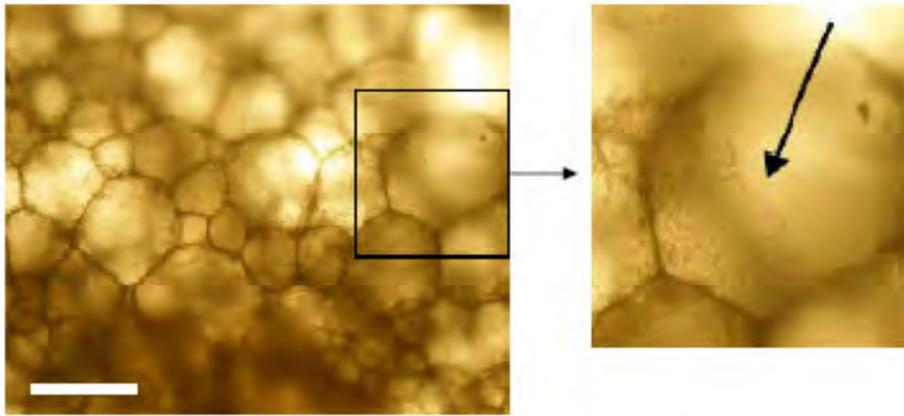


Figura 4.7 (Izquierda) Fotografía de una espuma estabilizada con nanopartículas después de nueve meses de fabricada. La concentración de nanopartículas en solución es del 0.7 % en peso (34 % SiOH). La barra corresponde a 200 μm . (Derecha) Acercamiento de la región delineada de negro donde se aprecia la ruptura parcial de una película.

Siguiendo con la discusión del espesor de la película, en la figura 4.7 se muestra la fotografía de una espuma estabilizada con nanopartículas (34 % SiOH) después de casi un año de fabricada. En esta fotografía, la barra de escala corresponde a 200 μm por lo que es evidente que el espesor de las películas es mucho más pequeño que el estimado a partir de la relación 4.10, por lo que la diferencia en los tiempos de maduración no puede ser explicada en base a la diferencia en el espesor de la película [Saint-Jalmes 2005]. Por otro lado, en la misma Figura 4.7 se puede apreciar que la espuma está prácticamente seca, esto debido a que casi todo el líquido ha drenado por efecto de la gravedad, sin embargo, las películas y las burbujas siguen presentes aún después de 9 meses, teniendo un $d \sim 110 \mu\text{m}$ ($d_0 \sim 70 \mu\text{m}$). Aún más, en la misma figura se puede apreciar que algunas películas están parcialmente rotas (flecha en el acercamiento de la región delineada).

Por lo expuesto en el párrafo precedente y aunado al valor obtenido para t_m podemos decir que el ligero incremento en d observado en las espumas estabilizadas con nanopartículas (Figura 4.6) es debido a la coalescencia de burbujas debido a la ruptura de películas.

Ahora bien, los resultados obtenidos para la maduración de espumas estabilizadas con nanopartículas muestran una dependencia respecto a la concentración. Nuestra hipótesis es que existe una relación entre la inhibición de la maduración y la concentración superficial de nanopartículas. De acuerdo a estudios realizados por Safouane et al

[Safouane 2007] la concentración a la cual la interfase aire agua es cubierta totalmente por las nanopartículas corresponde a $\Gamma_{\text{total}} \sim 60 \text{ mg/m}^2$, cabe señalar que en dichos estudios se utilizaron el mismo tipo de nanopartículas que las utilizadas para llevar a cabo nuestro trabajo experimental. Aunque esta concentración pudiera parecer alta realmente no lo es ya que como se observa en la figura 4.1 las nanopartículas forman agregados tipo fractal, cuyo tamaño es de alrededor de 200 nm, por lo que las monocapas superficiales de nanopartículas se espera sean gruesas, lo que ha sido demostrado mediante estudios de elipsometría [Safouane 2007], de ahí que la concentración a la cual la superficie interfacial se encuentra saturada de nanopartículas sea alta.

Para determinar el grado de cobertura superficial se realizaron estudios de CriotEM en películas delgadas formadas a partir de una solución de nanopartículas a una concentración de 0.1 % en peso; el espesor de estas películas es de aproximadamente 200 nm que lo hace comparable al tamaño de los agregados formados por las nanopartículas. Como se puede apreciar en la figura 4.8 estas películas no están completamente cubiertas por las nanopartículas. Aunque se intentó realizar experimentos con soluciones cuya concentración en nanopartículas fue de 1% en peso, esto no fue posible debido a problemas de saturación en la imagen, sin embargo pudimos realizar observaciones mediante microscopía óptica directamente sobre las películas de la espuma. En la figura 4.9 se muestra la imagen correspondiente a la superficie de una burbuja contenida en una espuma, en esta figura se puede apreciar como la superficie de la burbuja está completamente cubierta por las nanopartículas, las cuales están empaquetadas en la superficie de manera similar a lo observado en burbujas aisladas [Abkarian 2007].

La concentración de nanopartículas en la superficie de las burbujas puede ser estimada a partir de la relación:

$$\Gamma \approx \frac{dc}{12} \quad 4.11$$

donde c es la concentración en solución de las nanopartículas. Considerando que el diámetro promedio de las burbujas es de 70 μm se tiene entonces que para $c = 1 \%$ en peso (1000 g/m^3) el valor de $\Gamma \sim 58.5 \text{ mg/m}^2$, valor muy similar al valor de Γ_{tot} correspondiente a una cobertura total de la superficie. Mientras que para $c = 0.1\%$ el valor de Γ es tan solo 10 % del valor de Γ_{tot} .

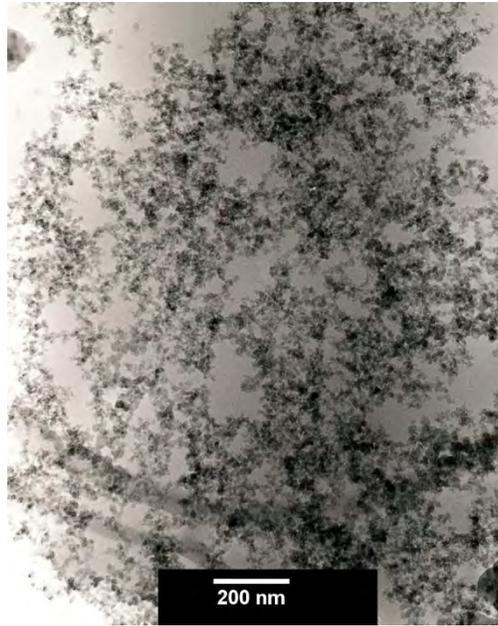


Figura 4.8 Imagen obtenida mediante crio-TEM de una película líquida formada a partir de una solución de nanopartículas a una concentración 0.1 % en peso. La barra corresponde a 200 nm.

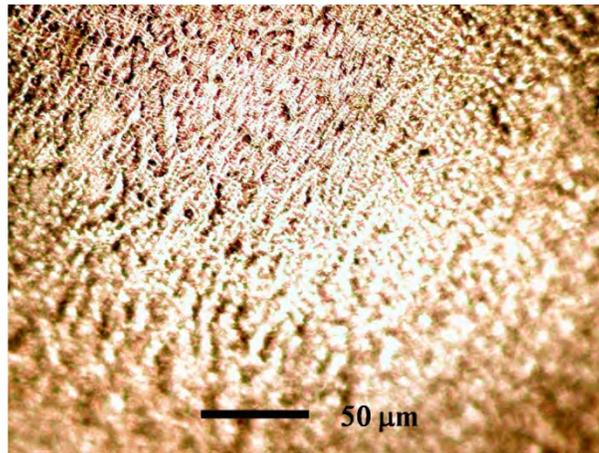


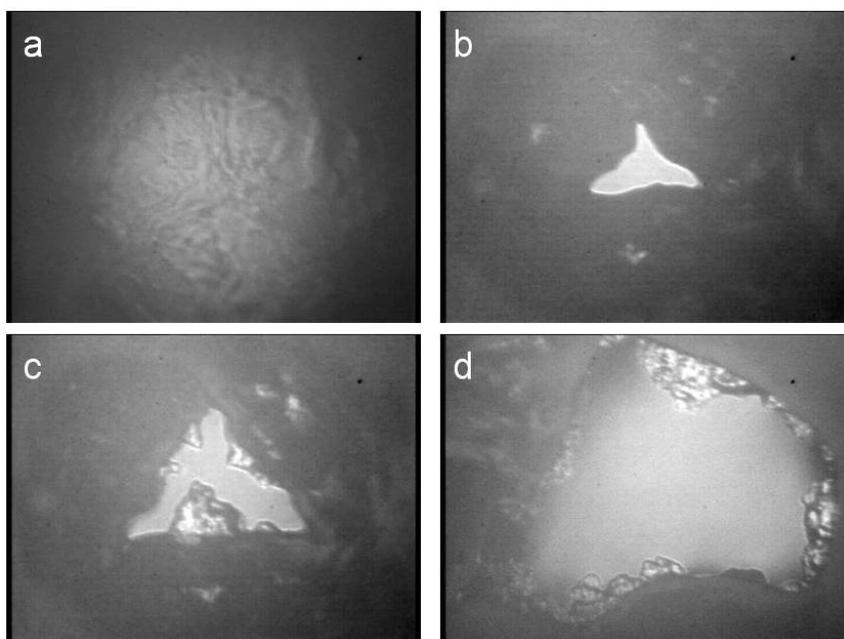
Figura 4.9 Imagen, obtenida mediante microscopio óptico, de la superficie de una burbuja formada a partir de una solución de nanopartículas a una concentración de 1% en peso. La barra corresponde a 50 μm

Por otra parte, al finalizar cada experimento, se dejó drenar la espuma y el líquido recuperado fue transparente (Figura 4.10D), en contraste con la turbidez de las soluciones antes de fabricar las espumas (Figura 4.10A), lo que indica que la mayoría de las nanopartículas se encuentran en la estructura de la espuma. Lo anterior confirma que para la espuma fabricada con una concentración en volumen de 1 % en peso, la superficie de las

burbujas está totalmente cubierta por las nanopartículas, mientras que al utilizar una concentración 0.1 % en peso no se obtiene una cobertura total de las superficies.



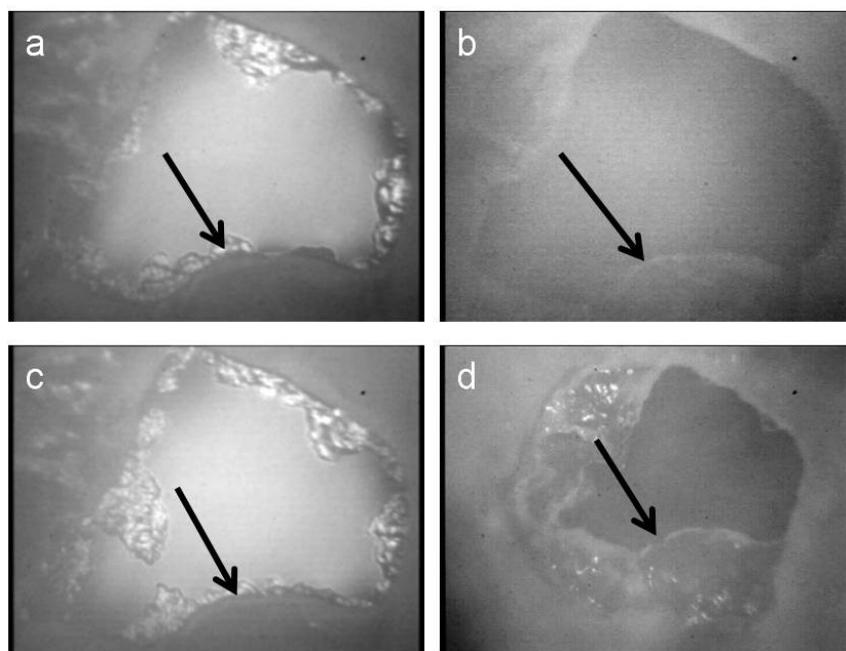
Figura 4.10 A. Solución de nanopartículas antes de fabricar la espuma. B Solución drenada después de finalizado el experimento de maduración. Se puede observar claramente una diferencia en la turbidez de las soluciones.



4.11 Evolución de una película de nanopartículas en función de la presión ejercida. a) 250 Pa, b) 350 Pa, c) 440 Pa y d) 600 Pa.

Para ver la influencia de la concentración de las nanopartículas a nivel de una sola película, se realizaron experimentos con la balanza de película delgada (sección 2.4). Cabe señalar que estos experimentos se llevaron a cabo con la ayuda del estudiante de doctorado Jérôme Delacotte.

En la figura 4.11 se muestra una serie de fotografías de la evolución de una película formada a partir de una solución de nanopartículas con una concentración de 1 % en peso. El área de la película es de alrededor de 1 mm^2 . En la figura 4.11a se puede observar como la superficie de la película tiene rugosidades, similares a las observadas en la superficie de una burbuja (figura 4.9). Así mismo podemos ver que al aumentar la presión, en el centro de la película hay una región donde el espesor de la película disminuye, esta región se expande conforme la presión aumenta, sin embargo la expansión no se realiza de forma isotrópica, como en el caso de una película de tensoactivo. El hecho de que la expansión no se realice de forma isotrópica puede ser un indicativo de la resistencia de la película a la deformación.

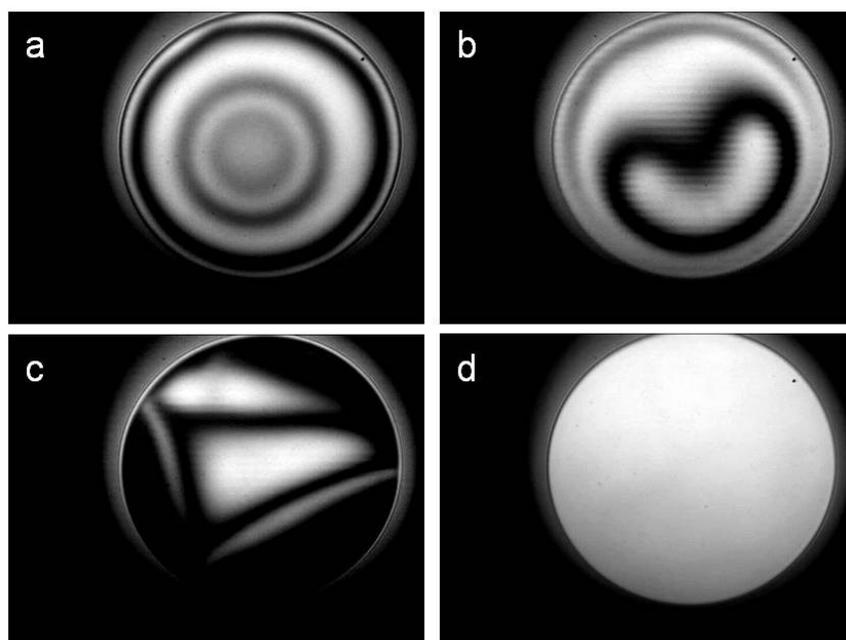


4.12 Evolución de una película de nanopartículas al disminuir y volver a aumentar la presión sobre la misma a) 600 Pa, b) 100 Pa, c) 600 Pa y d) ruptura de la película más delgada.

En la figura 4.12 se presenta una serie de fotografías tomadas al disminuir la presión y después volver a aumentarla. La imagen a) corresponde a la película antes de disminuir la presión, la b) al momento de disminuir la presión, la c) es cuando se vuelve a aumentar la presión al valor inicial (es decir antes de la disminución) mientras que la última imagen fue tomada después de la ruptura de la región más delgada de la película (región más brillante en a). Como se puede observar, la frontera entre la película con menor espesor y la de mayor espesor (indicada con la flecha en las imágenes) permanece sin cambio al disminuir

y después aumentar la presión. Aún más, una vez que la región más delgada de la película se rompe, la parte más gruesa no se relaja, conservando la misma forma aun después de varios días de ocurrida la ruptura, lo que muestra que la película tiene una gran resistencia a la deformación. Antes de la ruptura de la película, se observó la formación de pequeños dominios (regiones de película más delgada) en constante movimiento. El mismo comportamiento se observó al realizar el experimento con una solución de nanopartículas a una concentración de 0.7 % en peso.

En la figura 4.13 se muestra una serie de imágenes correspondientes a una película formada utilizando una solución de nanopartículas a una concentración de 0.1 % en peso. Como se puede observar en la secuencia de imágenes, la formación de la película siguió un patrón similar al de las películas estabilizadas con tensoactivo. Aún más, la ruptura de la película ocurrió a una presión de 14 Pa, valor mucho menor al alcanzado al utilizar una concentración de 1% en peso. Como se puede observar, la película alcanza su espesor de equilibrio a los 6 segundos de formada.



4.13 Evolución de una película de nanopartículas a una presión de 10 Pa. a) 2 segundos de la creación de la película, b) 3 segundos, c) 4 segundos y d) 6 segundos.

Aunque se intentó realizar un estudio cuantitativo de los experimentos llevados a cabo en la balanza de película delgada, esto no fue posible debido a que en el transcurso de los experimentos se presentaron problemas en la captura de las imágenes y control de la

intensidad de la luz, aunado al hecho de que el dispositivo experimental se encontraba en proceso de ser mejorado.

Todos los resultados mostrados anteriormente fueron obtenidos para soluciones de nanopartículas de sílice con un grado de hidrofobicidad de 34 % de SiOH, y siguiendo el protocolo descrito en la sección 2.1.2. Al realizar experimentos con espumas estabilizadas con soluciones de nanopartículas (0.7 % en peso) sin remover el etanol (EtOH) utilizado al inicio de la preparación de las soluciones (sección 2.1.2), no se encontraron diferencias en los resultados obtenidos, mismos que son presentados en la figura 4.14.

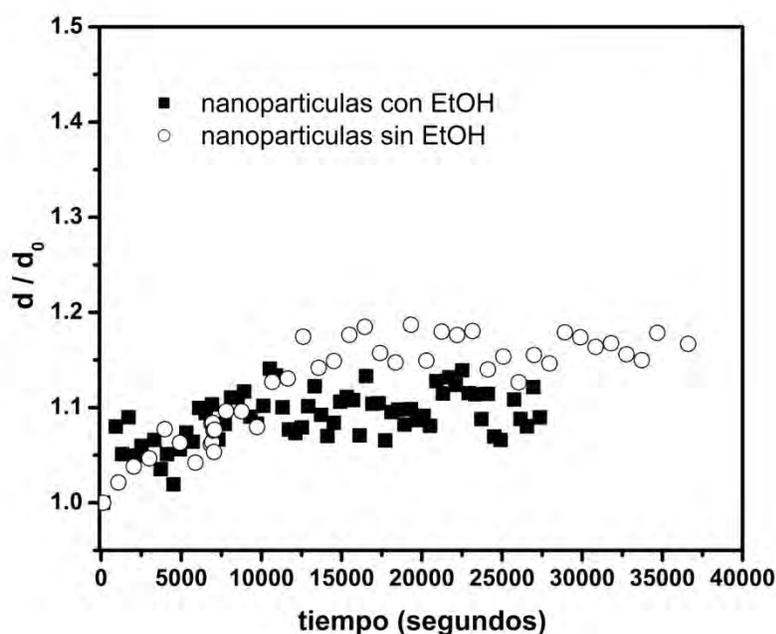


Figura 4.14 Evolución temporal del diámetro promedio normalizado de las burbujas para un valor constante de $\varepsilon = 0.25$. La curva con cuadrados llenos corresponde a la espuma estabilizada con la solución de nanopartículas conteniendo 4.5 % de EtOH, mientras que la curva en blanco corresponde a la espuma estabilizada con la solución de nanopartículas sin EtOH.

Así mismo, se realizaron experimentos utilizando nanopartículas con diferente grado de hidrofobicidad, 30 % y 40 % de SiOH en la superficie. Los resultados de estos experimentos se muestran en la figura 4.15. Como podemos ver las espumas estabilizadas con estas nanopartículas tienen el mismo comportamiento que aquellas estabilizadas con nanopartículas conteniendo un 34 % de SiOH en la superficie.

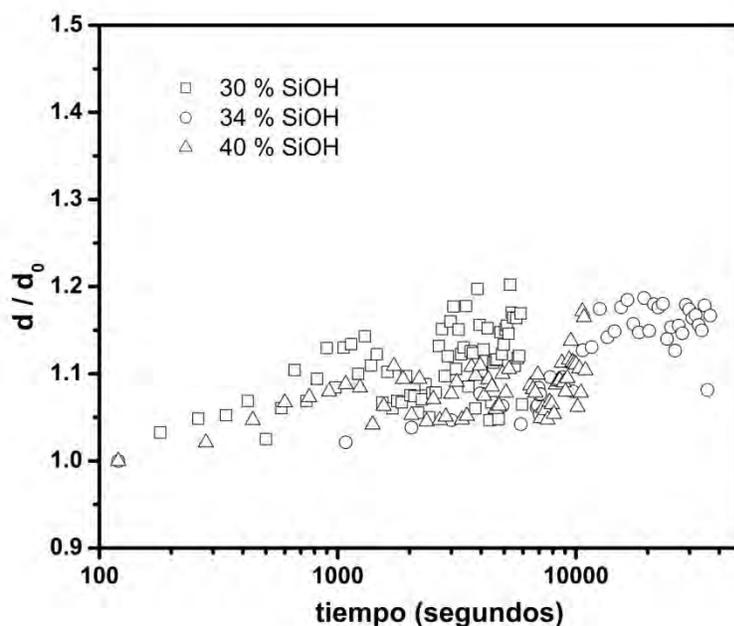
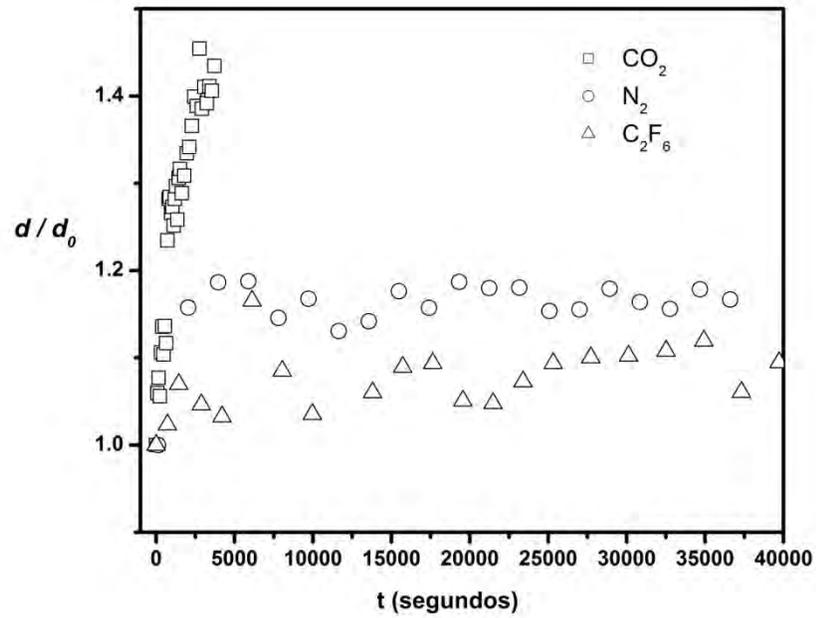


Figura 4.15 Evolución temporal del diámetro promedio normalizado de las burbujas para un valor constante de $\varepsilon = 0.25$ para una espumas estabilizada por nanopartículas con diferente grado de hidrofobicidad.

Hasta ahora hemos mostrado los resultados obtenidos para espumas estabilizadas por nanopartículas en donde en todos los experimentos se utilizó N_2 para fabricar las espumas. Este gas tiene una alta solubilidad en el agua, lo que nos llevó a cuestionarnos si se obtendrían resultados similares si utilizáramos un gas más soluble y uno menos soluble que el N_2 . Resultados preliminares obtenidos al utilizar CO_2 y C_2F_6 en la fabricación de las espumas son mostrados en la figura 4.16. Mientras que el CO_2 es un gas extremadamente soluble en el agua, el C_2F_6 es prácticamente insoluble en ella. Como se puede observar en la figura 4.16, para la espuma fabricada con el CO_2 , la maduración de la espuma parece llevarse a cabo de manera normal, aun así esta es mucho más lenta que en el caso de la espuma estabilizada con SDS y similar al observado en espumas estabilizadas por proteínas pero fabricadas con N_2 [Saint-Jalmes 2005]. Aunque se intentó realizar experimentos cuantitativos con espumas estabilizadas por SDS, esto no fue posible ya que estas drenaban tan rápido debido a que las burbujas crecían muy rápido, por lo que el experimento no se podía realizar de manera adecuada. Por otra parte podemos ver que para la espuma fabricada con el C_2F_6 el comportamiento observado es muy similar al de las espumas

fabricadas con N_2 , es decir, no parece existir un cambio considerable en el diámetro promedio de las burbujas.



4.16 Evolución temporal del diámetro promedio normalizado de las burbujas en espumas fabricadas con diferente gas. Los cuadrados corresponden al uso de CO_2 , los círculos al N_2 y los triángulos al C_2F_6 .

4.3 Discusión de resultados

Es conocido que el uso de partículas como estabilizantes de burbujas puede desacelerar e incluso inhibir el proceso de maduración [Du 2003, Binks 2005, Gonzenbach 2006, Fujii 2006, Abkarian 2007]. La inhibición de la maduración es atribuida al hecho de que la superficie estabilizada por las nanopartículas tiene un valor de $\gamma \sim 0$, por lo que de acuerdo a la ecuación 1.2 la presión de Laplace al interior de las burbujas sería nula y en consecuencia el proceso de maduración no puede ocurrir. Sin embargo el valor de $\gamma \sim 0$ nunca ha sido obtenido experimentalmente.

Otro argumento por el cual la presión de Laplace puede ser cero y con ello la maduración de las burbujas detenerse se debe a la deformación de la capa superficial de nanopartículas. Según la teoría de Kam y Rossen [Kam y Rossen 1999] cuando se utilizan pequeñas partículas para estabilizar una burbuja (el tamaño de las partículas es tal que el efecto del campo gravitacional sobre ellas puede ser despreciado), estas se posicionan en la superficie de la burbuja de manera que el ángulo de contacto sea el de equilibrio, este posicionamiento se realiza sin distorsionar la superficie. Sin embargo, al comprimirse la superficie de la burbuja las partículas se aproximan unas a otras y debido a que las partículas están irreversiblemente adsorbidas, crean pequeños puentes de líquido entre ellas distorsionando la superficie de la burbuja e introduciendo una contribución negativa a la presión capilar, por lo que el proceso de maduración puede ser detenido. Cuando el tamaño de las nanopartículas es mucho menor que el tamaño de las burbujas, el efecto debe manifestarse macroscópicamente vía tensión superficial, llevando a que su valor sea equivalente al criterio de tensión superficial cero presentando al inicio de esta sección. Sin embargo, a la fecha, muy pocos resultados experimentales han sido reportados en donde se estudie la tensión superficial donde la interfase aire-agua este cubierta por partículas [Safouane 2007, Deák 2007, Aveyard 2000]. Estos experimentos muestran que aun y cuando el valor de γ es menor que el correspondiente al del agua, este nunca es cero.

Por otra parte, cabe mencionar que en burbujas aisladas estabilizadas por partículas (donde la proporción del radio de la partículas al radio de las burbujas es del orden de 0.1), estas tiene una forma poliédrica cuando las partículas en su superficie son forzadas a estar en contacto entre ellas [Abkarian 2007]. Lo anterior provoca que el radio de curvatura sea prácticamente cero, la presión al interior de la burbuja (ecuación 1.2) desaparezca, y con

ello se detiene su desaparición. Aunque el hecho de que las burbujas en una espuma tengan regiones prácticamente planas (películas entre burbujas Figura 1.5a) es tomado en cuenta en la ecuación 4.7, es posible que las paredes de los bordes de Plateau (figura 1.5b) también tengan un radio de curvatura ~ 0 , hecho que no es tomado en cuenta en la ecuación 4.7 y que puede provocar que la velocidad de maduración sea aun más lenta.

Como dijimos anteriormente nuestra hipótesis es que, en el caso de las espumas estabilizadas por nanopartículas existe una relación entre el nivel de cobertura superficial de una burbuja y la maduración de la misma. Hasta ahora sólo hemos mostrado que para la espuma donde prácticamente el proceso de maduración se ha inhibido se utilizó una concentración (en el seno de la solución) que permite cubrir completamente la superficie de las burbujas. Los siguientes párrafos lo dedicaremos a explicar esta relación.

En el caso de burbujas pequeñas, si su superficie tiene una gran resistencia a comprimirse y además es capaz de inhibir su desaparición, entonces el proceso de maduración puede ser detenido [Lucassen 1981]. La resistencia a la compresión de la superficie de una burbuja puede ser cuantificada mediante el módulo de compresión elástico, definido como [Adamson 1990]:

$$E = -\frac{d\gamma}{d \ln A} = -\frac{R}{2} \frac{d\gamma}{dR} \quad 4.12$$

Ahora bien, al cambiar el tamaño de las burbujas, de acuerdo a la ley de Laplace (ecuación 1.2), también cambiará su presión:

$$\frac{d\Delta P}{dR} = 2 \frac{d\left(\frac{\gamma}{R}\right)}{dR} \quad 4.13$$

Desarrollando la derivada y utilizando la ecuación 4.12 se tiene que:

$$\frac{d\Delta P}{dR} = \frac{2}{R^2} (-\gamma + 2E) \quad 4.14$$

y para que el proceso de maduración se detenga $d\Delta P / dR > 0$, por lo que:

$$E > \frac{\gamma}{2} \quad 4.15$$

la desigualdad anterior es considerada como una condición para inhibir la maduración, dicho criterio se debe a Gibbs. La mayoría de los tensoactivos cumplen con la condición anterior sin embargo el hecho de que estos no detengan la maduración de las burbujas se

debe a la rapidez que tienen para desadsorberse de la interfase (energía de adsorción del orden de kT) y a que la compresión de la superficie de las burbujas en la espuma es lenta. Ahora bien, en el caso donde no existe desadsorción el módulo de compresión elástica puede ser reescrito en términos de la concentración superficial [Adamson 1990]:

$$E = -\Gamma \frac{d\gamma}{d\Gamma} \quad 4.16$$

Experimentos realizados en una balanza de Langmuir por Safouane et al. [Safouane 2007] muestran que cuando la interfase está completamente cubierta por nanopartículas $E = 80$ mN/m y $\gamma \sim 30$ mN/m, por lo que la condición 4.15 se satisface en nuestro caso para la concentración de 1 % en peso. Sin embargo para la concentración de 0.1 % en peso $E \sim 0$ mientras que $\gamma \sim 72$ mN/m por lo que la condición 4.15 no se satisface. Lo anterior refuerza nuestra hipótesis de que el proceso de maduración puede ser inhibido por las nanopartículas solamente cuando su concentración superficial es tal que la superficie de las burbujas puede ser cubierta casi completamente, ya que a diferencia de los tensoactivos las partículas se adsorben de manera irreversible [Binks 2005].

Hasta el momento hemos visto como la inhibición de la maduración en espumas estabilizadas por nanopartículas puede ser explicada de acuerdo con el criterio de Gibbs (ecuación 4.15), y al hecho de que estas se absorben de manera irreversible en la interfase (energía de adsorción $\sim 10^3$ kT). Sin embargo, al igual que las nanopartículas, las proteínas se adsorben de manera prácticamente irreversible y además cumplen con la condición 4.15 pero resultados experimentales muestran que aunque son capaces de disminuir considerablemente el tiempo de maduración en burbujas y espumas [Dickinson 2002, Saint-Jalmes 2005], estas no la pueden inhibir completamente. Lo anterior se explica en el hecho de que al disminuir el tamaño de las burbujas la capa superficial de proteínas se colapsa dando lugar a la formación de multicapas por lo que la superficie de la burbuja puede seguir comprimiéndose [Dickinson 2002]. Por otra parte, según Meinders y van Vliet [Meinders 2004] la maduración en sistemas estabilizados por proteínas puede ser detenida si el grosor de la capa superficial que estabiliza la burbuja es del orden del radio de la burbuja, sin embargo, en nuestro caso esta condición no puede explicar la ausencia de maduración, ya que como se puede observar en la figura 4.7, el espesor de la capa superficial es mucho

menor que el radio de las burbujas, por lo que esto podría indicarnos que la capa superficial de nanopartículas no colapsa.

Experimentos realizados por Safouane et al [Safouane 2007] sobre monocapas de nanopartículas llevados a cabo en una balanza de Langmuir, donde se comprime la monocapa mediante dos barreras paralelas entre sí, muestran que para valores altos de Γ la presión superficial se satura, es decir, la tensión superficial permanece constante. Aunque los resultados de tensión superficial podrían interpretarse como un indicio de la formación de multicapas, los mismos autores presentan imágenes donde se puede observar que en la monocapa se forman pequeñas combas que se extienden linealmente y paralelas a las barreras. Sin embargo en estos experimentos hay un cizallamiento de la monocapa debido a que la compresión es uniaxial, lo que según Subramaniam et al [Subramaniam 2007] produce pequeñas rupturas de la monocapa ayudando a que esta colapse, mientras que en la superficie de la burbuja el límite de deformación no es alcanzado. Aunque en el caso de las espumas también podría existir cizallamiento en la superficie de la burbuja, no es fácil suponer que debido a este existe un colapso de la capa superficial de nanopartículas. Lo que sí es claro es que el esfuerzo (σ) aplicado sobre la superficie cubierta de nanopartículas es mayor en la balanza de Langmuir que en la espuma, mientras que en la balanza $\sigma \sim E / \delta$ (donde δ es el espesor de la capa), en la superficie de las burbujas $\sigma \sim E / 2d$.

Ahora bien, recordemos que la energía necesaria para que la capa de nanopartículas colapse debe de ser mucho mayor a 3000 kT, que es la energía necesaria para remover una sola nanopartícula de la superficie. Aun mas, en la figura 4.7 se observa cómo, al romperse la película que separa dos burbujas, esta no se relaja para minimizar el área interfacial, algo similar se observó al realizar experimentos con la balanza de películas delgadas (figura 4.12d). Así mismo, Subramaniam et al. [Subramaniam 2006] observaron que cuando dos burbujas, estabilizadas por partículas, coalescen debido a la ruptura de las películas, la superficie de la burbuja resultante no se relaja para ser de forma esférica (forma esperada debido al principio de mínima energía), conservando una forma elíptica. Lo anterior prueba que la superficie de una burbuja no puede disminuir debido a la inexistencia del colapso de la capa superficial de nanopartículas, al menos para las espumas donde la superficie de las burbujas está cubierta totalmente por las nanopartículas. En el caso donde la superficie de las burbujas tiene una cobertura muy pequeña (0.1 % en peso en el seno de la solución), el

módulo elástico es muy pequeño por lo que no satisfacen la condición 4.15, ante esta situación la maduración de las burbujas no puede ser detenida. Así mismo, de acuerdo a lo observado en los experimentos realizados en la balanza de películas delgadas, es de suponerse que la ruptura de películas es mucho mayor en este caso que para el caso donde se tiene una cobertura completa de la superficie de las burbujas, lo que sería un factor para que las curvas de maduración (figura 4.6) correspondientes a esta concentración y a la del SDS se superpongan.

Por otra parte, en cuanto a los resultados obtenidos para espumas estabilizadas con diferente gas (figura 4.16), el hecho de que aquella fabricada con CO_2 maduren con el tiempo podría caer en contradicción con lo argumentado en los párrafos anteriores, sin embargo debemos hacer notar que estos son resultados preliminares (solo un experimento fue realizado), aun más, al dejar evolucionar libremente (drenaje y maduración) esta espuma, no fue estable en el tiempo y desapareció por completo rápidamente, donde sobre el líquido drenado (con apariencia similar al de la figura 4.10 B) quedo una capa espesa de nanopartículas. Este mismo fenómeno fue observado en la espuma fabricada con el C_2F_6 aun y cuando en esta espuma los experimentos muestran que el diámetro promedio de las burbujas no cambia. Aún más, el diámetro promedio de las burbujas fue menor, en ambos casos, al obtenido cuando se utilizo el N_2 . Por lo anterior, podríamos suponer que el tipo de gas utilizado influye en la adsorción de las nanopartículas en la interfase aire-agua, como es el caso de monocapas de partículas de poliestireno y látex [Ghezzi 2001]. De nueva cuenta, debemos recordar que los resultados mostrados en la figura 4.16 son sólo preliminares.

Conclusiones

En este capítulo hemos realizado un estudio cuantitativo del fenómeno de maduración en espumas estabilizadas con nanopartículas. Hemos mostrado como el uso de nanopartículas modificadas hidrofóbicamente puede detener el proceso de maduración de una espuma y por lo tanto estabilizarla por años, dicho mecanismo de desestabilización es inhibido debido a la elasticidad superficial de las burbujas cubiertas con las nanopartículas. Así mismo, hemos demostrado que existe una concentración crítica de nanopartículas para que este proceso pueda ser inhibido, la cual corresponde a la concentración a la que la superficie de las burbujas está completamente cubierta por las nanopartículas, por lo que para concentraciones en las cuales la superficie de las burbujas no es cubierta completamente por las nanopartículas la maduración de la espuma ocurrirá de manera similar a aquellas estabilizadas por tensoactivos.

Los experimentos anteriores serían, de acuerdo a lo reportado hasta ahora en la literatura, de los primeros estudios realizados sobre el fenómeno de la maduración en espumas estabilizadas únicamente por partículas sólidas, lo que pone de manifiesto nuestra contribución [Cervantes-Martínez 2008].

Cabe hacer notar que es necesaria una mejor caracterización del efecto del gas en la maduración de este tipo de sistemas. Así mismo, aunque se presentaron estudios realizados en películas aisladas, es necesario profundizar en tales estudios para comprender mejor el rol de las nanopartículas.

En el siguiente capítulo veremos cuál es la influencia de las nanopartículas en otro de los mecanismos de desestabilización: el drenaje.

Capítulo 5 Drenaje en espumas estabilizadas por nanopartículas

Como se mencionó en el capítulo 1, otro de los mecanismos que desestabilizan una espuma es el drenaje; este consiste en el flujo del líquido contenido en la espuma a través de la red de canales y nodos (figura 1.6). En este capítulo veremos el fundamento teórico sobre el drenaje, llegando a presentar lo que se conoce como ecuación de drenaje. Así mismo, se mostrarán los resultados obtenidos al realizar experimentos de drenaje libre en espumas estabilizadas solamente por nanopartículas para finalmente discutirlos y presentar nuestras conclusiones al respecto.

5.1 Antecedentes sobre el drenaje

El estudio del drenaje en espumas se enfoca básicamente en determinar que tan rápido es este. Dicho en otras palabras, el objetivo de los estudios de drenaje es determinar la velocidad con la que el líquido, contenido en la espuma, fluye a través de la estructura de la espuma por efectos de la gravedad. Para poder determinar lo anterior, es necesario conocer la distribución espacial del líquido en la espuma.

Respecto a las teorías existentes, es con el trabajo de Leonard y Lemlich [Leonard y Lemlich 1965] que se sientan las bases teóricas del estudio del drenaje al desarrollar un modelo considerando que el flujo del líquido en los BP era del tipo Poiseuille. En 1983, Kraynik encontró una solución analítica al modelo propuesto por Leonard y Lemlich, en la que no tomó en cuenta la contribución de la tensión superficial. Sin embargo es hasta 1988 cuando Goldfarb et al. [Goldfarb 1988] presentan una teoría más completa, desarrollando lo que hoy se conoce como ecuación de drenaje. En 1996 Verbist et al. [Verbist 1996] realizan una reformulación de la ecuación de drenaje que se ajustó bien a los datos experimentales obtenidos por ellos mismos; a la postre esta ecuación sería conocida como el modelo de Trinity (debido a que se desarrolló en el seno del grupo de investigación del Prof. D. Weaire del Trinity College en Irlanda). Sin embargo en 1999, Koehler et al. [Koehler 1999] presentaron un nuevo modelo de la ecuación de drenaje que se ajustó muy bien a los datos experimentales obtenidos por ellos mismos; este modelo sería conocido como el modelo de Harvard.

La diferencia entre el modelo de Trinity y el de Harvard radica en la consideración que se hizo respecto a la disipación de energía en la espuma. El modelo de Trinity considera que la disipación se da en los BP, considerando que las paredes de los BP son rígidas, provocando con ello que el flujo del líquido sea del tipo Poiseuille. Por otra parte, el modelo de Harvard propone que la disipación se realiza en los nodos, lo que implica que las paredes de los BP son móviles y por lo tanto el flujo del líquido es del tipo tapón. En la figura 5.1 se esquematiza el perfil de velocidades del líquido en un BP de acuerdo a los modelos antes mencionados. Experimentalmente Durand et al. [Durand 1999] encontraron que sus resultados satisfacían las predicciones teóricas de ambos modelos, mientras que los experimentos realizados en espumas estabilizadas con SDS concordaban con el modelo de Harvard, al agregar una pequeña cantidad de dodecanol a la solución de SDS observaron que los resultados se ajustaban al modelo de Trinity. Lo anterior puso en evidencia la relevancia de la viscosidad de superficie en el drenaje de una espuma. En el 2000 el mismo grupo de Harvard [Koehler 2000] presentó una ecuación de drenaje más general en donde los modelos antes mencionados son un caso límite de esta ecuación, misma que se presenta en la siguiente sección.

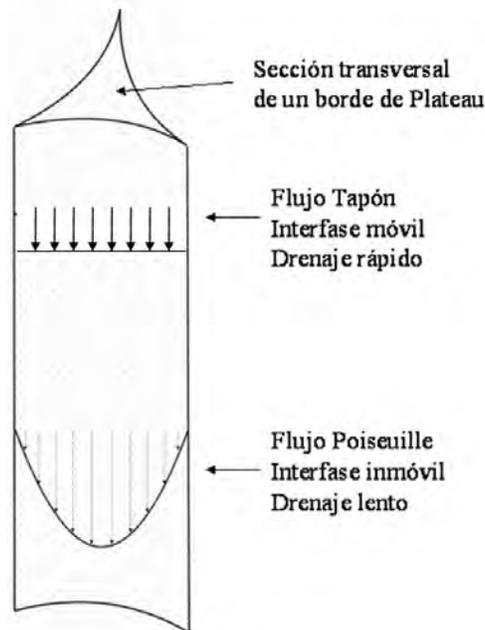


Figura 5.1 Perfiles de velocidades que se pueden presentar en un borde de Plateau. El flujo tapón presenta un perfil de velocidades casi plano, lo que indica que la interfase aire-agua es móvil. Por otro lado, si la interfase aire-agua es inmóvil, el flujo que se presentará será del tipo Poiseuille.

5.2 Ecuación de drenaje

En la mayoría de los desarrollos teóricos para obtener la ecuación de drenaje se modela la espuma como un medio poroso, en donde los BP son los poros. En un medio de esta naturaleza las dimensiones y la densidad en número de las conexiones entre los poros determinan la permeabilidad del medio poroso al flujo del líquido. Ahora bien, en este medio, los gradientes de presión (\mathbf{G}), la viscosidad del líquido, la permeabilidad del medio al flujo de líquido (k) y la velocidad promedio con la que el líquido fluye en el medio (\mathbf{v}) se relacionan mediante la ley de Darcy:

$$\mathbf{G} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} = \frac{\mu \mathbf{v}}{k} \quad 5.1$$

donde p es la presión del líquido y ρ es la densidad del líquido y \mathbf{g} es la aceleración debido a la gravedad. Para poder hacer uso de la ecuación 5.1 se considera a la espuma como un medio efectivo. Por otra parte, a diferencia de lo que sucede en un medio poroso sólido, en el caso de las espumas, el tamaño del poro (sección transversal de un BP) depende de la cantidad de líquido contenido en el, por lo que su tamaño cambia con el tiempo; como en un medio poroso sólido k depende del tamaño del poro entonces, en nuestro caso k dependerá de la fracción líquida ε .

En una espuma, la presión del líquido está dada por la ecuación de Laplace y es:

$$p = p_{gas} - \frac{\gamma}{r} \quad 5.2$$

donde p_{gas} es la presión del gas, γ es la tensión superficial y r es el radio de curvatura de un BP. Considerando el caso de una espuma seca, la relación entre r y ε (ecuación 1.7) se puede aproximar como $r = l\sqrt{\varepsilon}/\delta$, utilizando esta aproximación y sustituyendo 5.2 en 5.1 se obtiene:

$$\rho \mathbf{g} - \nabla \left(p_{gas} - \frac{\gamma \sqrt{\delta}}{l\sqrt{\varepsilon}} \right) = \frac{\mu \mathbf{v}}{k} \quad 5.3$$

Si ahora consideramos que $\nabla p_{gas} = 0$, la velocidad promedio con la que el líquido fluye en la espuma es:

$$\mathbf{v} = \frac{k(\varepsilon)}{\eta} \left(\rho \mathbf{g} + \frac{\gamma \sqrt{\delta}}{l} \nabla \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \right) \quad 5.4$$

Ahora bien, para la obtención de la ecuación de drenaje se parte de la ecuación de continuidad, que en este caso es de la forma:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{v}) = 0 \quad 5.5$$

Sustituyendo 5.4 en 5.5 se obtiene:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\frac{\rho \mathbf{g}}{\eta} \varepsilon \cdot k(\varepsilon) - \frac{\gamma \sqrt{\delta}}{l \eta} k(\varepsilon) \nabla \cdot \sqrt{\varepsilon} \right] = 0 \quad 5.6$$

La ecuación 5.6 es conocida como ecuación generalizada de drenaje.

Hasta ahora sólo hemos visto la ecuación de drenaje sin hacer ninguna consideración respecto al tipo de disipación que ocurre en la espuma. Estas consideraciones serán presentadas en la siguiente sección.

5.2.1 Parámetros que influyen en la permeabilidad de una espuma

Como se mencionó anteriormente, la forma de $k(\varepsilon)$ depende de la geometría del BP, por lo que, para encontrar una expresión para la permeabilidad es necesario realizar un análisis a escala microscópica, es decir a nivel de un BP. En los siguientes párrafos presentaremos brevemente dos casos límite que nos llevarán a obtener los modelos de Trinity y Harvard para la ecuación de drenaje.

Interfase del BP rígida. En este caso límite, el flujo de líquido en el BP es del tipo Poiseuille (figura 5.1). La fuerza que corresponde a la disipación viscosa es de la forma $\eta v / r^2$, donde v es la velocidad media en el BP y similar en magnitud a \mathbf{v} . Considerando que el volumen de un BP es mucho mayor que el de un nodo, toda la disipación se lleva a cabo en los BP, además, el número de Reynolds es pequeño, entonces la fuerza de disipación es balanceada por los gradientes de presión y la fuerza de gravedad, por lo que a nivel microscópico tendríamos algo similar a la ec. 5.1, entonces $\eta v / r^2 \sim \eta v / k(\varepsilon)$, de donde se puede obtener una expresión para la permeabilidad, $k(\varepsilon) \sim r^2 \sim l^2 \varepsilon$. Si sustituimos esta relación en la ecuación 5.6 se obtiene:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{K_{BP} l^2}{\eta} \left[\rho \mathbf{g} \nabla \varepsilon^2 - \frac{\gamma \sqrt{\delta}}{l} \nabla \cdot \nabla \sqrt{\varepsilon^3} \right] = 0 \quad 5.7$$

La ecuación anterior es la correspondiente al modelo de Trinity [Verbist 1996], en donde el factor K_{BP} es obtenido al hacer el cálculo más detallado para obtener $k(\varepsilon)$. En este factor se toma en cuenta la geometría del BP, y su valor ha sido calculado en $K_{BP} = 6 \times 10^{-3}$.

Interfase del BP móvil. En este otro caso límite, el flujo del líquido en el BP es del tipo tapón (figura 5.1). La disipación viscosa se da en los nodos y tiene la misma forma que en el caso anterior $\eta v / r^2$, mientras que el promedio de la disipación en la espuma es de la forma $(\eta v / r^2)(r / l)$, donde r / l es la proporción entre el volumen de un nodo y un BP. De esta manera, siguiendo un razonamiento similar al caso anterior, la expresión para la permeabilidad sería de la forma $k(\varepsilon) \sim r \sim l\varepsilon^{1/2}$. Al sustituir esta relación en la ecuación 5.6 se obtiene:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{K_n l^2}{\eta} \left[\rho \mathbf{g} \nabla \sqrt{\varepsilon^3} - \frac{\gamma \sqrt{\delta}}{l} \nabla \cdot \nabla \varepsilon^2 \right] = 0 \quad 5.8$$

Esta ecuación es la correspondiente al modelo de Harvard [Koehler 1999], en donde al igual que en el caso anterior, el factor K_n se obtiene al realizar un análisis detallado para obtener $k(\varepsilon)$, en donde se toma en cuenta la geometría del nodo. A diferencia del factor K_{BP} , el valor de K_n no puede ser calculado, pero experimentalmente se ha encontrado que es del mismo orden de magnitud que K_{BP} [Koehler 2000].

Una vez definida la expresión $k(\varepsilon)$ para los casos límite, podríamos considerar la ecuación 5.6 en una sola dimensión y expresarla de la siguiente forma:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{K_j}{\eta} \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho g l^2 \varepsilon^{j+\frac{3}{2}} - \gamma \sqrt{\delta} l \frac{\partial}{\partial z} \varepsilon^{j+1} \right] = 0 \quad 5.9$$

donde el valor de j depende del tipo de interfase en el BP, de esta manera, si la interfase es rígida se tiene que $j = 0$ ($K_0 = K_{BP}$) y se recupera la ecuación 5.7. Por otra parte, si la interfase es móvil se tiene que $j = 1/2$ ($K_{1/2} = K_n$), obteniendo la ecuación 5.8.

Aunque en un principio la forma de K_c y K_n fueron obtenidas tomando en cuenta solamente la geometría de la espuma, sin embargo, como se mencionó anteriormente estos valores dependen del tipo de flujo en el BP, por lo tanto debe existir una relación entre las propiedades de volumen y las de superficie de un BP. Fueron Leonard y Lemlich los primeros en introducir una relación entre ambas propiedades mediante el parámetro M llamado *movilidad superficial* [Leonard 1965]:

$$M = \frac{\eta r}{\eta_s} \quad 5.10$$

donde η_s es la viscosidad de cizallamiento de superficie y η es la viscosidad del líquido. En este parámetro se puede ver explícitamente el papel que juega la viscosidad de superficie. Si $M < 1$ implica que $\eta_s > \eta$, provocando que el flujo del líquido en el BP tenga gradientes de velocidad, en donde la velocidad del líquido en la superficie del BP sería mucho menor que en el centro del mismo, lo que implicaría que el flujo del líquido es del tipo Poiseuille. Por otro lado, si $M > 1$ tendríamos que $\eta_s < \eta$, por lo que los gradientes de velocidad en el BP desaparecerían por lo que la velocidad del líquido sería la misma tanto en la superficie como en el centro del BP, dando como resultado que el flujo del líquido sea del tipo tapón.

Otro parámetro que relaciona propiedades de superficie y de volumen fue propuesto por Durand y Langevin [Durand 2002]:

$$N = \frac{\eta D}{rE} \quad 5.11$$

Este parámetro balancea los gradientes de tensión superficial, vía D (que es un coeficiente de difusión que depende de las propiedades de la monocapa superficial), y la elasticidad de superficie del BP (E). Al igual que en el caso anterior, si $N < 1$ implica que la elasticidad de superficie del BP domina sobre el flujo de moléculas en la superficie debido a los gradientes de tensión superficial, por lo que la pared del BP se puede considerar como inmóvil y entonces el flujo del líquido en el BP sería del tipo Poiseuille. Por otra parte, $N > 1$ implica que la elasticidad de superficie es pequeña y por lo tanto, debido a los gradientes de tensión superficial, las moléculas en la superficie pueden fluir fácilmente, por lo que la pared del BP se puede considerar móvil y de esta manera el flujo del líquido en el BP sería del tipo tapón.

Por lo anterior podemos ver que la permeabilidad de una espuma, y en consecuencia la velocidad de drenaje, depende también de propiedades como la viscosidad volumétrica, superficial, la elasticidad de superficie, coeficiente de difusión o el tamaño de la burbuja (vía r). La modificación de uno de estos parámetros puede inducir un cambio en el tipo de flujo que se observa en una espuma [Cervantes-Martínez 2005, Saint-Jalmes 2006].

Puesto que nuestros experimentos radicaron en hacer un estudio cuantitativo del drenaje libre en espumas estabilizadas por nanopartículas, en la siguiente sección presentaremos brevemente la teoría con la que compararemos nuestros resultados experimentales.

5.3 Drenaje libre

Experimentalmente existen varias formas de estudiar el drenaje [Weaire 1999] de una espuma, siendo el drenaje forzado y drenaje libre los más utilizados.

El experimento de drenaje forzado consiste en fabricar una espuma para después agregar, a velocidad constante, desde lo alto de la espuma la misma solución con la que fue fabricada. De esta manera, la solución inyectada fluirá a través de la espuma formando un frente que se desplaza a velocidad constante, después de un cierto tiempo un estado estacionario es alcanzado, es decir $\varepsilon(r,t) = \text{cte}$. Teóricamente la velocidad de desplazamiento del frente depende del caudal de inyección: $v \sim Q^\alpha$, donde el valor de $\alpha = 1/2$ si el flujo es del tipo Poiseuille y $\alpha = 2/3$ si es del tipo tapón, hecho que ha sido comprobado experimentalmente [Durand 2002].

El otro tipo de drenaje estudiado, el libre, consiste en fabricar una espuma con una distribución uniforme de líquido, para después dejar que el líquido drene libremente. Aunque conceptualmente es más sencillo que el drenaje forzado, su análisis teórico es mucho más complicado, esto debido a que el valor de ε dependerá de la posición en la espuma y del tiempo. Lo anterior impone condiciones de frontera complicadas. Consideremos el caso unidimensional de la ecuación 5.6; para $t=0$ se tiene que $\varepsilon(z,0) = \varepsilon_0$, considerando que no hay inyección de líquido en la espuma, se tiene entonces que en lo alto de la espuma ($z = 0$) $v(0) = 0$ para $t > 0$ lo que implica que:

$$\rho g L^2 \varepsilon^{j+\frac{3}{2}} - \gamma \sqrt{\delta} L \frac{\partial}{\partial z} \varepsilon^{j+1} = 0 \quad 5.12$$

Por otro lado, en el fondo de la espuma $\varepsilon = \varepsilon_c$. Con estas condiciones no existe una solución exacta a la ecuación 5.6. Sin embargo, se puede considerar el dividir la espuma en dos regiones que cambian con el tiempo: Una región correspondiente a la parte donde $\varepsilon = \varepsilon_0$, esta región va disminuyendo con el tiempo. La otra región correspondería a la parte de la espuma donde el líquido ha drenado y $\varepsilon < \varepsilon_0$, esta región crece con el tiempo y en la dirección de la parte baja de la espuma. Al resolver la ecuación 5.9 considerando solamente la región donde $\varepsilon < \varepsilon_0$ se obtiene que la variación de ε en la espuma varía como [Koehler 2000]:

$$\varepsilon(z,t) = t^m \quad 5.13$$

el exponente m depende del parámetro Λ

$$\Lambda = \frac{z}{z_0} \sqrt{\frac{t_0}{t}} \quad 5.14$$

En donde z_0 y t_0 son constantes con escala de longitud y tiempo respectivamente que involucran la tensión superficial, el tamaño de la burbuja, etc. Cabe hacer notar que la variación de Λ es mayor con z que con t .

De esta manera se tiene que en el caso de interfases inmóviles el valor de m varía de la siguiente manera [Koehler 2000]:

$$\varepsilon \propto t^{-\frac{2}{3}} \text{ para } \Lambda < 1 \quad \text{y} \quad \varepsilon \propto t^{-1} \text{ para } \Lambda > 1 \quad 5.15$$

mientras que si la interfase es móvil se tiene que [Koehler 2000]:

$$\varepsilon \propto t^{-1} \text{ para } \Lambda < 1 \quad \text{y} \quad \varepsilon \propto t^{-2} \text{ para } \Lambda > 1 \quad 5.16$$

Así, es posible comparar los resultados experimentales con las ecuaciones 5.15 y 5.16 y de esta manera determinar qué tipo de disipación se está dando en la espuma.

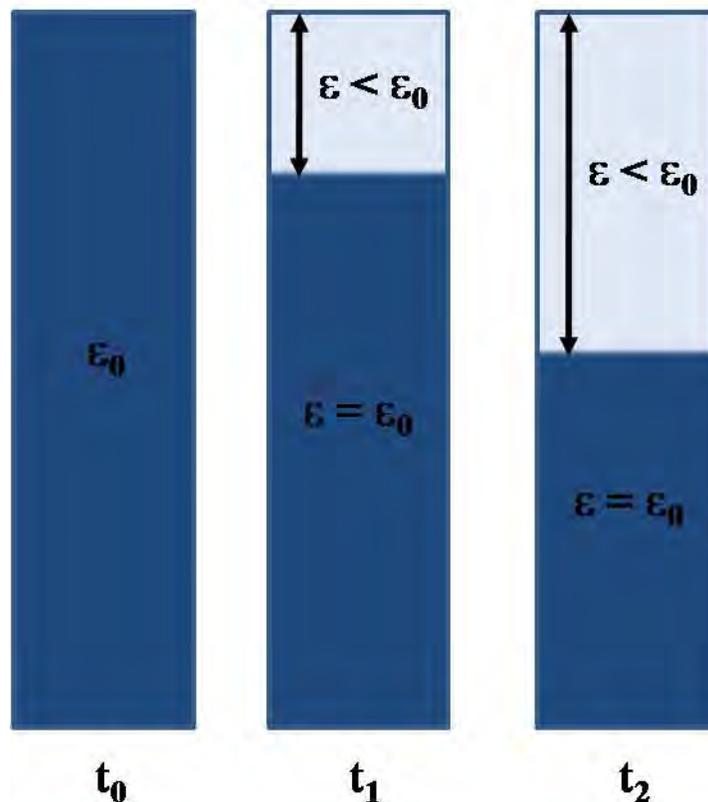


Figura 5.2 Esquema de la variación de la fracción líquida ε en un experimento de drenaje libre. La distribución espacial de ε se puede dividir en dos regiones en la espuma. Una región en la que $\varepsilon < \varepsilon_0$, esta región aumenta con el tiempo. En la otra región el valor de $\varepsilon = \varepsilon_0$, esta región disminuye con el tiempo.

5.4 Resultados experimentales

Para realizar el estudio experimental del drenaje libre utilizamos el método de la mezcla turbulenta en la fabricación de la espumas, este método nos permite fabricar espumas con una distribución homogénea del líquido, condición fundamental para el estudio del drenaje libre. Para seguir la dinámica del drenaje utilizamos la técnica de DML. En la figura 5.3 se muestran las imágenes obtenidas mediante DML así como el perfil de intensidades obtenido al analizar las imágenes.

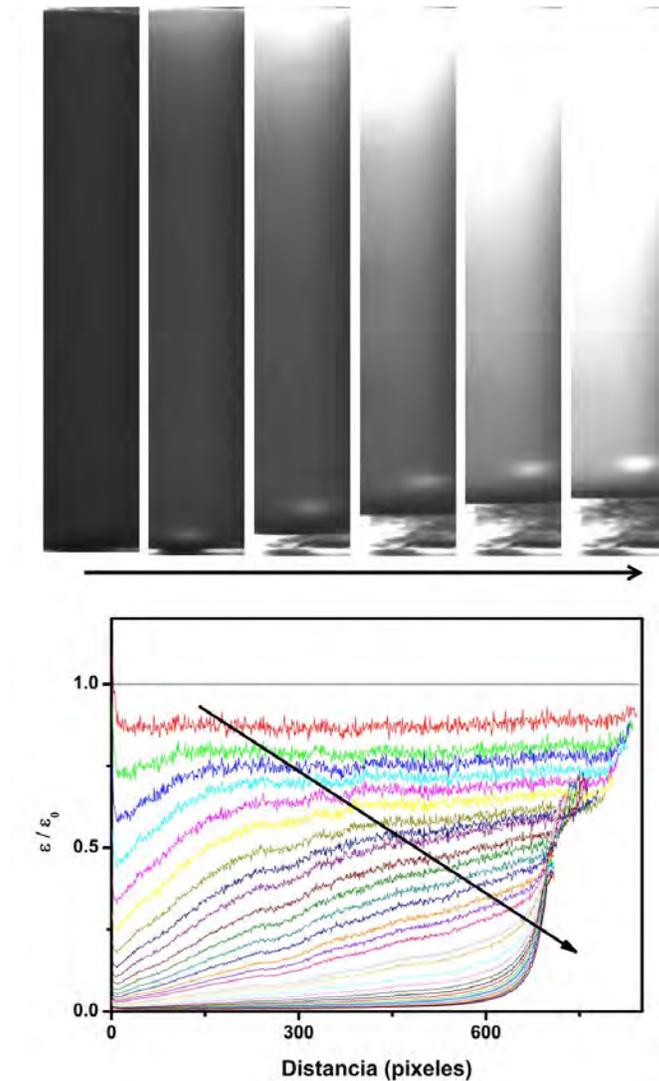


Figura 5.3 a) Imágenes obtenidas al realizar el experimento de drenaje. b) Perfil de intensidades normalizadas obtenido al analizar las imágenes, el 0 en el eje x corresponde a la parte alta de la espuma. En ambos casos la flecha indica la evolución temporal.

En la figura 5.3a se puede observar el cambio en la intensidad de la luz conforme la espuma drena. Al inicio se puede ver que la intensidad de la luz transmitida es uniforme en

toda la columna, sin embargo al pasar el tiempo, la parte alta de la espuma contiene menos líquido (debido al drenaje), lo que se refleja en un aumento de la intensidad de la luz en esta región. En la figura 5.3b se muestra el perfil de intensidades normalizado al hacer un análisis de las imágenes y donde se puede ver de manera cuantitativa el cambio en la intensidad de la luz. Recordemos que en la sección 2.2.4 se obtuvo una relación entre la intensidad de la luz transmitida y la fracción líquida y el tamaño promedio de las burbujas (ecuación 2.5):

$$I \sim d\varepsilon^{-1/2}$$

entonces para obtener el perfil de intensidades mostrado en la figura 5.3b se consideró que el tamaño de las burbujas permanece constante, lo cual, como se vio en el capítulo anterior no es válido en todo el intervalo del tiempo que dura el experimento. Por lo anterior, los resultados que a continuación se mostrarán no son rigurosamente exactos, pero si nos permite comparar de una manera cuantitativa, las diferencias en los tiempos de drenaje y de maduración entre espumas estabilizadas con diferentes agentes. A menos que se indique lo contrario, todas las espumas fabricadas tuvieron una altura inicial de 30 cm, y una fracción líquida inicial $\varepsilon_0 = 0.25$. Las espumas se fabricaron con dos gases, N_2 y C_2F_6 .

5.3.1 Distribución espacial de ε .

Las curvas de la distribución espacial de la fracción líquida normalizada para las espumas estabilizadas con nanopartículas son mostradas en las figuras 5.4 y 5.5. En ambas figuras el valor de 0 en el eje x corresponde a la parte alta de la espuma (interfase espuma-aire) y cada curva corresponde a un tiempo diferente.

La figura 5.4 corresponde a una espuma en la que se utilizó N_2 para fabricarla, la primera curva de esta figura corresponde a un tiempo de 180 segundos después de fabricada la espuma, mientras que la curva inferior corresponde a un tiempo de 12960 segundos y es prácticamente la distribución de equilibrio. De esta misma figura podemos decir que no se observa claramente la propagación de un frente seco, como uno podría esperar (sección 5.3).

En la figura 5.5 se muestra la distribución espacial de ε para una espuma de nanopartículas fabricada C_2F_6 , la primer curva corresponde a $t = 180$ segundos, mientras que la última curva corresponde a $t = 18120$ segundos. En esta misma figura podemos observar como un pequeño frente seco (sección 5.3) se propaga hacia el fondo de la espuma

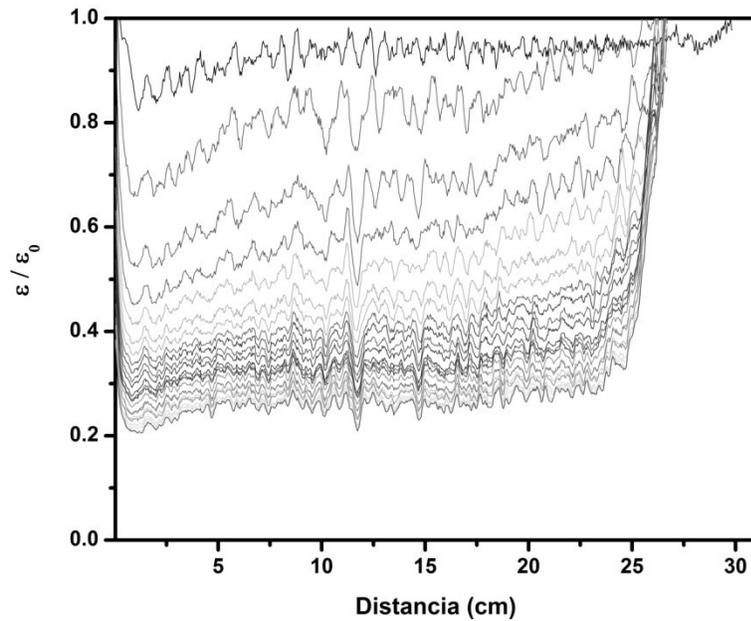


Figura 5.4 Distribución espacial de la fracción líquida normalizada para una espuma estabilizada con nanopartículas (1 % en peso) y fabricada con N_2 . Las curvas corresponden a diferentes tiempos.

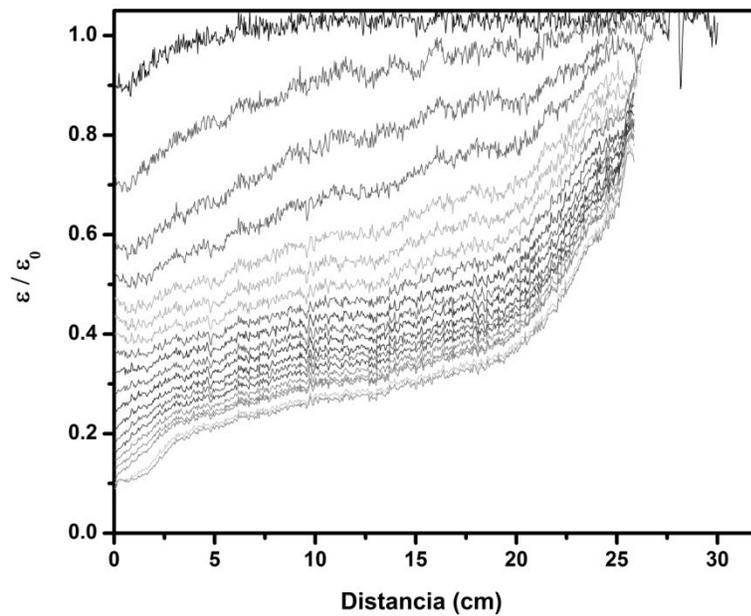


Figura 5.5 Distribución espacial de la fracción líquida normalizada para una espuma estabilizada con nanopartículas (1 % en peso) y fabricada con C_2F_6 . Las curvas corresponden a tiempos diferentes.

sin embargo no es tan marcado como el drenaje de una espuma estabilizada por un tensoactivo (figura 5.11) [Saint-Jalmes 2000].

Cabe señalar que en ambos casos (figura 5.4 y 5.5), de acuerdo a los datos obtenidos mediante DLS, las espumas retienen una gran cantidad de líquido, alrededor del 50 % de ε_0 . Más adelante se compararán estos resultados con los obtenidos al medir el volumen del líquido drenado acumulado en el fondo de la espuma. Por lo pronto, utilizando los datos obtenidos mediante DL inferiremos el tipo de drenaje en las espumas estabilizadas por nanopartículas.

La dependencia temporal de la fracción líquida normalizada para una espuma fabricada con N_2 y para una fabricada con C_2F_6 es mostrada en las figuras 5.6 y 5.7 respectivamente. En ambos casos, las diferentes curvas corresponden a diferentes alturas en la espuma, correspondiendo la primera de ellas a una distancia aproximada de 2 cm con respecto a la parte alta de la espuma. Como podemos ver, a tiempos largos, en ambos casos el comportamiento de la fracción líquida sigue una ley de potencia (ecuación 5.13) como es de esperar para el caso de experimentos de drenaje libre [Koehler 2000].

De acuerdo a los datos obtenidos, en el caso de la espuma fabricada con N_2 (figura 5.5) el valor experimental del exponente m (ecuación 5.13) varía de 0.39 a 0.41 conforme el valor de z aumenta, es decir, conforme nos desplazamos hacia el fondo de la espuma. En el caso de la espuma fabricada con C_2F_6 (figura 5.6), el valor experimental del exponente m varía de 0.51 a 0.39, siendo similar al encontrado para el caso de la espuma fabricada con N_2 . Ahora bien, si comparamos los valores experimentales obtenidos para m , con los valores predichos por la teoría [Hilgedfeldt 2000] podemos ver que, en ambos casos, estos se encuentran cercanos a los valores correspondientes a la relación 5.15, por lo que podríamos decir que tanto en la espuma fabricada con N_2 como en la fabricada con C_2F_6 las interfases de los BP son inmóviles por lo tanto, el tipo de flujo del líquido en ambas espumas es del tipo Poiseuille. Debemos hacer notar que el ajuste al modelo utilizado no lleva a un resultado riguroso; lo anterior se debe a que el modelo se realizó para el caso de espumas secas, sin embargo en nuestros experimentos las espumas fabricadas no son secas ($\varepsilon = 0.25$), es por ello que el valor de m esté por debajo del intervalo de valores predichos por la relación 5.15

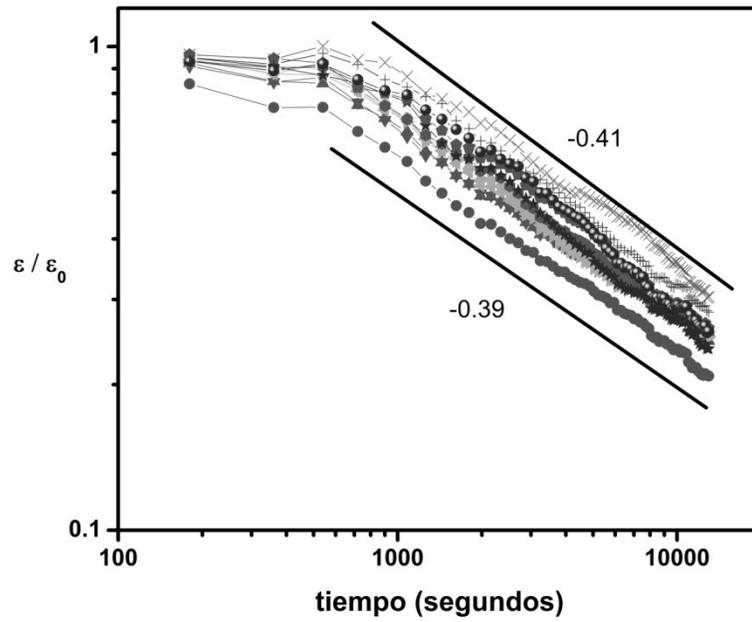


Figura 5.6 Evolución temporal de la fracción líquida normalizada para una espuma estabilizada con nanopartículas y fabricada con N_2 . Las curvas corresponden a diferentes alturas en la espuma.

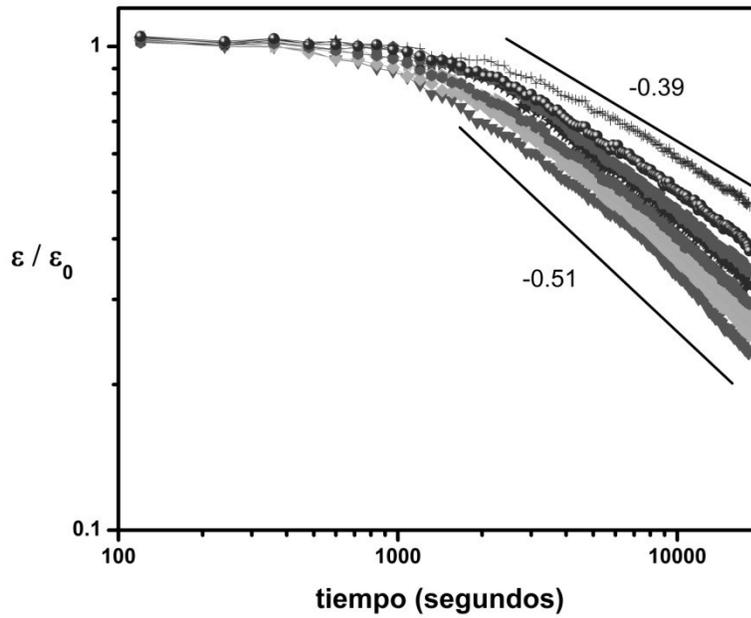


Figura 5.7 Evolución temporal de la fracción líquida normalizada para una espuma estabilizada con nanopartículas y fabricada con C_2F_6 . Las curvas corresponden a diferentes alturas en la espuma.

Con el propósito de comparar el tiempo al cual aparece el comportamiento escalar en la figura 5.8 se muestra la evolución temporal de ε , a una altura fija en la espuma, tanto para la espuma fabricada con N_2 (cuadrados negros) como para la fabricada con C_2F_6 (círculos blancos). La altura correspondiente es de 15 cm por debajo de la parte alta de la espuma, se escogió esta altura ya que en este punto el valor de ε se mantiene constante a tiempos cortos, lo que permite hacer un mejor análisis de su comportamiento. Cualitativamente, una primea conclusión que se puede obtener al observar la figura 5.8 es que la espuma fabricada con N_2 drena más rápido que la espuma fabricada con C_2F_6 . Lo cual se ve reflejado en el tiempo en el cual aparece el comportamiento de ley de potencia (t_s), mientras que para la espuma fabricada con N_2 $t_s \sim 1000$ segundos, en el caso de la espuma fabricada con C_2F_6 $t_s \sim 3000$ segundos, es decir la razón entre ambos tiempos es de 3. Por otra parte, podemos ver que el valor del exponente m en ambos casos es de 0.41.

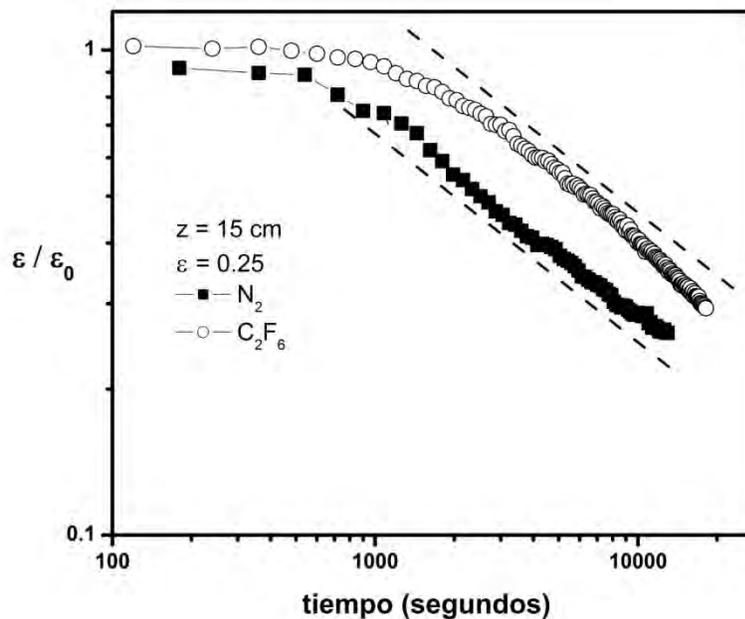


Figura 5.8 Evolución temporal de la fracción líquida normalizada a una altura fija en la espuma. La curva con cuadrados llenos corresponde a una espuma fabricada con N_2 , mientras que la de los círculos en blanco corresponde a la espuma fabricada con C_2F_6 .

Para complementar los resultados obtenidos mediante DML, monitoreamos el volumen del líquido acumulado en el fondo de la espuma y de esta manera obtener las curvas de drenaje. En la figura 5.9 se muestran las curvas de drenaje normalizadas con

respecto al volumen final del líquido drenado (V_f). La curva con círculos negros corresponde a la espuma fabricada con N_2 y mientras que la curva con cuadrados negros a la fabricada con C_2F_6 . Ahora bien, el volumen total del líquido drenado $V_{\text{exper}} \sim 105 \text{ cm}^3$ en ambas espumas, sin embargo, recordando que la espuma fabricada es de aproximadamente 937.5 cm^3 y $\varepsilon_0 = 0.25$, entonces el valor esperado de $V_{\text{teor}} = 234 \text{ cm}^3$, si normalizamos $V(t)$ respecto al volumen final esperado se obtienen las curvas mostradas con símbolos blancos en la figura 5.8, de manera que se puede observar que solo el 45% del líquido en la espuma ha drenado. Otro resultado importante que se puede obtener de la figura 5.9 es el tiempo en el cual ocurre un cambio en la velocidad de drenaje (t_d), mientras que para la espuma fabricada con N_2 $t_d \sim 800$ segundos, para la fabricada con C_2F_6 $t_d \sim 3000$ segundos. De la misma figura 5.9 podemos ver que en ambas espumas para tiempos menores de t_d , $V(t)$ se comporta de manera lineal como lo predice la teoría [Saint-Jalmes 2000]

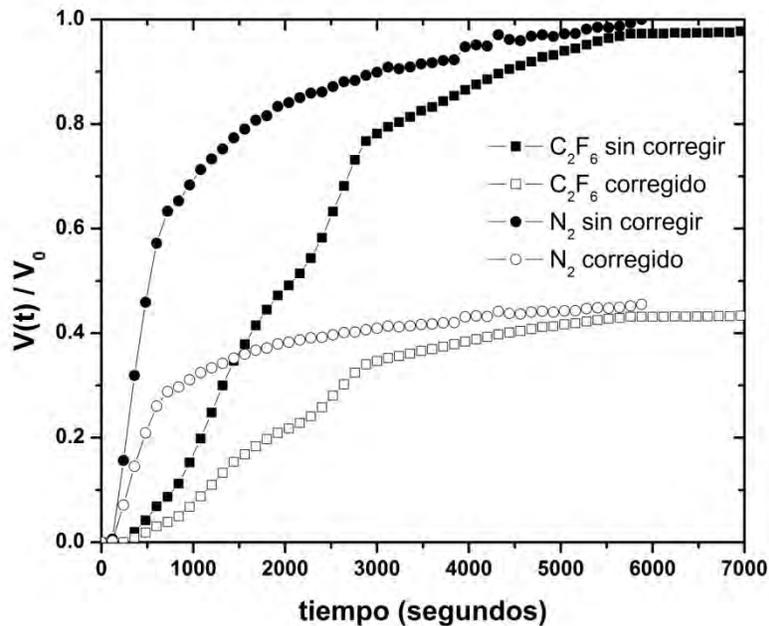


Figura 5.9 Volumen normalizado del líquido drenado en función del tiempo. Las curvas con símbolos llenos corresponden a la normalización respecto al volumen final, mientras que las de símbolos en blanco corresponden a la normalización respecto al volumen esperado.

Para comparar las curvas obtenidas para las espumas estabilizadas con nanopartículas con las correspondientes a una espuma estabilizada por un tensoactivo

utilizamos los datos reportados por Saint-Jalmes et al. para el caso de una espuma estabilizada por SDS [Saint-Jalmes 2002].

En la figura 5.10 se muestran las curvas de drenaje para las espumas estabilizadas por el SDS (círculos) y para las espumas estabilizadas con nanopartículas (cuadrados). En esta figura se puede observar como al utilizar C_2F_6 en la fabricación de las espumas de SDS (círculos blancos) el valor de $t_d \sim 3000$ segundos, siendo similar al obtenido para las espumas fabricadas con el mismo gas pero estabilizadas con nanopartículas. Para el caso en donde en la fabricación se utilizó N_2 se obtiene $t_d \sim 800$ segundos, que es similar al de las espumas estabilizadas con nanopartículas (curvas con figuras negras). Sin embargo, si comparamos el valor de la pendiente (U) para $t < t_d$ observamos que es diferente en ambos casos. Si consideramos el caso de las espumas fabricadas con N_2 (figuras en blanco), tenemos que para la espuma de SDS, $U(N_2)_{SDS} \sim 12 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, mientras que al utilizar nanopartículas se obtiene que $U(N_2)_{Nano} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Para el caso en el que las espumas se fabricaron con C_2F_6 se tiene que $U(C_2F_6)_{SDS} \sim 2.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $U(C_2F_6)_{Nano} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

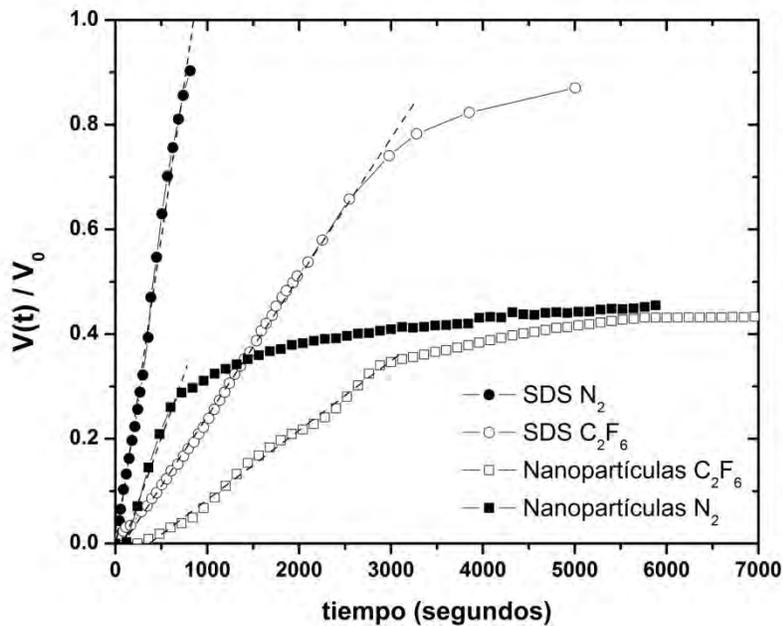


Figura 5.10 Volumen normalizado del líquido drenado en función del tiempo para una espuma estabilizada con SDS (círculos) y para una espuma estabilizada con nanopartículas (cuadrados). Los datos para las espumas estabilizadas con SDS corresponden a los reportados por Saint-Jalmes et al. [Saint-Jalmes 2002].

5.5 Discusión de resultados

Aunque es un tema de interés en el ámbito de las espumas en la literatura no hemos encontrado ejemplos donde se estudie el drenaje en espumas estabilizadas solamente con nanopartículas. Ciertamente hasta ahora solamente Binks y Horozov han mencionado un poco del efecto de las nanopartículas sobre el drenaje [Binks 2005]. Sin embargo, el volumen de la espuma es muy pequeño en comparación con el manejado en este estudio.

Los estudios realizados sobre la distribución espacial de ε revelan que existe el mismo comportamiento en las espumas fabricadas con N_2 que con C_2F_6 siendo este diferente a lo reportado para espumas estabilizadas con tensoactivo [Saint-Jalmes 2000], en las espumas estabilizadas con tensoactivo a tiempos cortos se define claramente un gradiente de humedad que se desplaza hacia el fondo de la espuma (figura 5.11a). Sin embargo, a tiempos cortos dicho gradiente no se manifiesta en las espumas estabilizadas por nanopartículas, siendo más notorio en la espuma fabricada con N_2 , lo que indica que la distribución de espacial de la fracción líquida varía homogéneamente (5.11b).

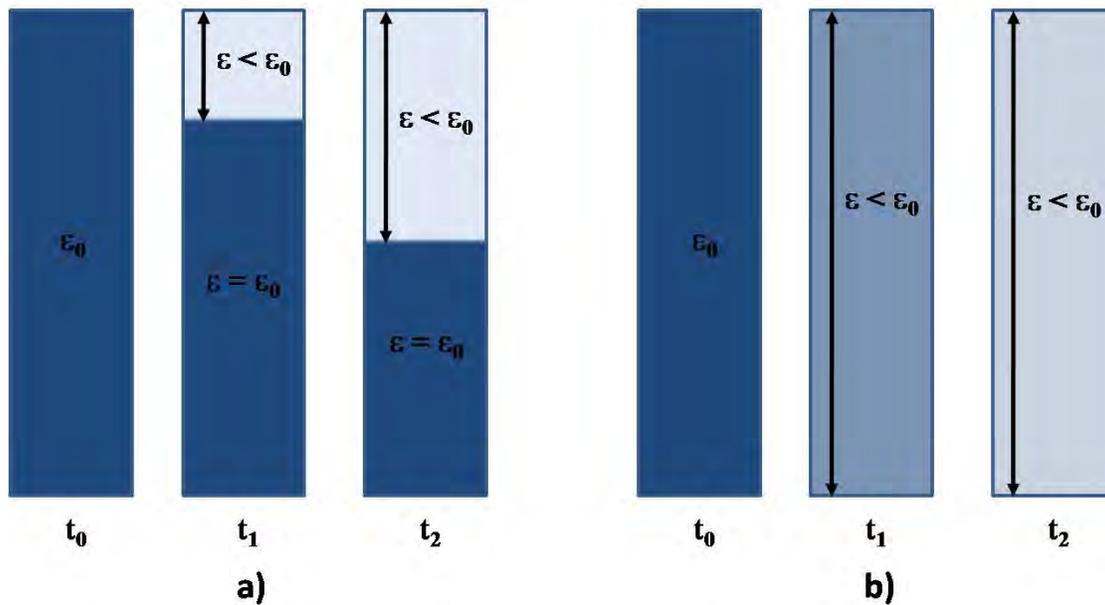


Figura 5.11 Esquema de la distribución de la fracción líquida ε para: a) una espuma estabilizada con SDS y b) una espuma estabilizada con nanopartículas

Un comportamiento similar fue observado por Saint-Jalmes et al. [Saint-Jalmes 2000] al utilizar espumas estabilizadas con tensoactivo pero con una geometría de torre Eiffel. Ahora bien, en el caso de la geometría de torre Eiffel, el número de BP aumenta

conforme nos desplazamos en la espuma, esto significa que, para tiempos cortos, en una región fija de la espuma el volumen de líquido que entra es menor al volumen de líquido que sale lo que provoca que a tiempos cortos el cambio en ε sea uniforme. Sin embargo, en nuestro caso la geometría utilizada es rectangular, lo que implica que el número de BP no varía con la altura. Debemos señalar que hasta el momento no comprendemos el comportamiento observado en las figuras 5.4 y 5.5, sin embargo, una suposición para explicar estos resultados es considerar la contribución de un drenaje horizontal, con ello, a tiempos cortos, la variación de ε sería relativamente uniforme en toda la espuma.

Por otra parte, al analizar los resultados de la evolución temporal de ε vemos que tanto para la espuma fabricada con N_2 como para la fabricada con C_2F_6 , el tipo de drenaje correspondería a una interfase inmóvil de los BP. Como se mostró en el capítulo anterior, para una concentración, en el seno de la solución, de nanopartículas del 1 % en peso, la superficie de las burbujas es cubierta completamente por las nanopartículas provocando un aumento considerable en la elasticidad superficial de la burbuja, aún más, observaciones directas sobre películas de nanopartículas muestran una gran rigidez de las mismas (figuras 4.7 y 4.12), implicando que la movilidad de las nanopartículas en la superficie de la burbuja es prácticamente nula. Ahora bien, recordando que la pared de un BP es una porción de la superficie de una burbuja (figura 1.9) y considerando lo expuesto en las líneas anteriores, es razonable considerar que las paredes de un BP sean inmóviles, y por lo tanto esperar los resultados obtenidos para la evolución temporal de ε a lo largo de la espuma.

Por otro lado, aunque los resultados experimentales sobre el tipo de drenaje en las espumas estabilizadas con nanopartículas no son de sorprender, lo que si llama la atención es el hecho de que el tipo de drenaje no cambie al cambiar el tipo de gas. En nuestro trabajo de maestría se encontró que para espumas estabilizadas con SDS-DOH y fabricadas con C_2F_6 el tipo de drenaje era del tipo Poiseuille sin embargo, al fabricar las espumas con N_2 , el proceso de maduración dominaba sobre el drenaje provocando que el drenaje fuera del tipo tapón [Cervantes-Martínez 2005]. Sin embargo, en el caso de las espumas estabilizadas por nanopartículas el uso del N_2 no cambia el tipo de drenaje. El hecho de que el tipo de drenaje no cambie con el tipo de gas revela que el tamaño de la burbuja no cambia con el tiempo, lo que confirmaría los resultados mostrados en el capítulo anterior; además, al obtener resultados que concuerden con lo predicho para paredes rígidas refuerza la

hipótesis planteada en el capítulo anterior en el sentido de que la maduración es inhibida debido principalmente a la resistencia mecánica a la compresión de la superficie de las burbujas. Ahora bien, los resultados obtenidos al situarnos a una altura fija en la espuma (figura 5.7), muestran que la espuma fabricada con N_2 comienza a drenar más rápidamente que la fabricada con C_2F_6 . Considerando que las espumas con tamaños de burbujas grande drenan más rápido que las espumas con tamaño de burbujas más pequeño, y que la maduración es inhibida, entonces los resultados de la figura 5.8 implican que las espumas fabricadas con C_2F_6 tienen burbujas más pequeñas que las espumas fabricadas con N_2 , lo cual fue mencionado en las discusiones del capítulo 4, teniendo que $R_{0N_2} \sim 2R_{0C_2F_6}$, más adelante volveremos a comentar este punto.

Cabe hacer notar que al fabricar la espuma y dejarla drenar se intentó agregar la misma solución a la espuma ya drenada para realizar experimentos de drenaje forzado y compararlo con los de drenaje libre. Sin embargo, esto no fue posible ya que la espuma se comportó como un material hidrófobo, impidiendo la entrada de líquido al interior de la espuma. Lo anterior hizo imposible hacer los estudios de drenaje forzado

Consideremos ahora los resultados obtenidos al monitorear el volumen del líquido drenado. De la figura 5.9 podemos ver que tanto en la espuma fabricada con N_2 como en la fabricada con C_2F_6 aproximadamente sólo el 45% del volumen inicial del líquido contenido en la espuma ha drenado, resultados que son consecuentes con lo obtenido mediante DLS. De igual manera podemos ver que las espumas fabricadas con N_2 comienzan a drenar primero que las fabricadas con C_2F_6 , lo que concuerda con lo obtenido mediante DLS. Aún más, los valores a los cuales ocurre un cambio en la velocidad de drenaje son similares a los tiempos en los cuales se comienza a ver el comportamiento escalar en los datos obtenidos mediante DLS, es decir $t_d(N_2) \sim t_s(N_2)$ y $t_d(C_2F_6) \sim t_s(C_2F_6)$.

Ahora bien, al comparar los resultados obtenidos para las espumas estabilizadas por nanopartículas con los reportados para espumas estabilizadas con SDS [Saint-Jalmes 2002] podemos ver que las espumas de nanopartículas drenan más lentamente que las espumas estabilizadas con SDS, lo cual es consistente con el hecho de que las espumas estabilizadas por nanopartículas tienen, de acuerdo a nuestros resultados, BP cuyas paredes son inmóviles mientras que aquellas estabilizadas con SDS tiene BP con paredes móviles. Aunado a ello, podemos ver que en las espumas estabilizadas por nanopartículas hay un

tiempo de retención (no observado en las espumas estabilizadas con SDS) en el cual no hay líquido saliendo de la espuma. El tiempo de retención, es el tiempo necesario para alcanzar el perfil capilar en la interfase espuma-líquido, este tiempo tiende a cero conforme $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_c$ [Saint-Jalmes 2006]. Aunque las fuerzas capilares pueden ser las responsables del tiempo de retención observado en las espumas estabilizadas por nanopartículas, lo anterior implicaría un gran gradiente de humedad al inicio del experimento, lo cual queda descartado debido a la técnica utilizada para fabricar las espumas. Por otro lado la existencia de este tiempo pudiera ser atribuida a la contribución de un transporte horizontal del líquido al drenaje total de la espuma.

Ahora explicaremos la diferencia en los tiempos de drenaje para las espumas estabilizadas con nanopartículas pero fabricadas con diferente gas donde nuestra hipótesis reside en la diferencia en el tamaño promedio de las burbujas. Teóricamente se espera que a tiempos cortos $V(t) / V_f$ se comporte de manera lineal, cuya pendiente U está dada por [Saint-Jalmes 2000]:

$$U = \frac{u_0 \varepsilon_0^m}{h} \quad 5.17$$

donde h es la altura de la espuma y u_0 es la velocidad de flujo máxima característica, misma que está definida como:

$$u_0 = cte \frac{\rho g R_0^2}{\eta} \quad 5.18$$

donde ρ es la densidad de la solución, g es la aceleración debida al campo gravitacional, R_0 es el radio promedio inicial de las burbujas y η es la viscosidad de la solución. Sustituyendo la ecuación anterior en la 5.17 tenemos:

$$U = cte \frac{\rho g \varepsilon_0^m}{\eta h} R_0^2 \quad 5.19$$

Considerando que tanto la espuma fabricada con N_2 como la fabricada con C_2F_6 tienen el mismo valor tanto de m , h y ε_0 ; además, las espumas son fabricadas con la misma solución lo que implica que ρ y η son iguales y por lo tanto, el único parámetro que puede variar en la ecuación 5.19 es R_0 de manera que:

$$U = CR_0^2 \quad 5.20$$

donde C es una constante conteniendo todos los parámetros que no cambian. Ahora bien, si consideramos el cociente entre los valores experimentales obtenidos tenemos:

$$\frac{U(N_2)}{U(C_2F_6)} = \frac{5 \times 10^{-4}}{1.33 \times 10^{-4}} = 3.76 \quad 5.21$$

tomando en cuenta la relación 5.20 entonces se tiene que:

$$R_0(N_2) = 1.9R_0(C_2F_6) \quad 5.22$$

es decir, de acuerdo a los datos obtenidos a partir de la gráfica de $V(t)$, el tamaño promedio de las burbujas en la espuma fabricada con N_2 es prácticamente el doble del de las burbujas en la espuma fabricada con C_2F_6 . Lo cual concuerda con las observaciones visuales hechas sobre el tamaño de las burbujas y que fue comentado en las discusiones del capítulo 4, además esto confirma los resultados del capítulo 4 en el sentido de que el tamaño de burbuja no cambia con el tiempo.

Conclusiones

En este capítulo hemos realizado un estudio cuantitativo del fenómeno de drenaje en espumas estabilizadas con nanopartículas. Hemos mostrado como el uso de nanopartículas modificadas hidrofóbicamente retarda el drenaje de una espuma, este fenómeno se debe a que las paredes de los BP están cubiertas completamente por las nanopartículas provocando que se comporten como paredes rígidas. Así mismo, hemos demostrado como el tipo de gas no tiene un efecto sobre el tipo de drenaje, es decir en las espumas estabilizadas por nanopartículas el proceso de maduración no influye en el drenaje de las espumas lo cual confirma los resultados obtenidos en el capítulo 4. La diferencia en los tiempos de drenaje se explica en base a la diferencia en el tamaño promedio inicial de las burbujas, en este sentido los resultados experimentales están en concordancia con los esperados teóricamente, lo que puede interpretarse como una invariancia en el tamaño de las burbujas y por lo tanto confirmar, de nueva cuenta lo expuesto en el capítulo 4.

Un detalle interesante de resaltar en las espumas estabilizadas por nanopartículas es la gran cantidad de líquido retenido en la espuma, más del 50 %, aun después de varias horas de llevado a cabo el experimento. Aún mas, una vez drenado el líquido, la espuma se comporta como un material hidrófobo y se puede decir que se presenta una transición de una espuma líquida a una tipo sólida (ver anexo A).

Si bien es cierto que nos falta una mejor comprensión de los resultados mostrados en este capítulo es de resaltar que estos serian los primeros estudios de drenaje realizados en espumas estabilizadas con nanopartículas modificadas hidrofóbicamente.

Capítulo 6 Resultados preliminares en espumas estabilizadas por nanodiscos

Como hemos visto en los capítulos anteriores, la capacidad espumante de una solución y la estabilidad de la espuma fabricada depende en gran manera del agente estabilizador utilizado. Así en el capítulo 3 mostramos como un polímero asociativo modifica en gran manera la capacidad espumante de soluciones micelares de tensoactivo, de igual forma, en el capítulo 4 mostramos como al utilizar nanopartículas modificadas hidrofólicamente en su superficie pueden estabilizar una espuma por años. En este capítulo presentaremos resultados preliminares obtenidos al utilizar una solución catiónica para fabricar las espumas. De esta manera, en un primer apartado presentaremos una breve descripción de lo que es una solución catiónica, para después mostrar algunos resultados encontrados en la literatura para posteriormente mostrar los resultados preliminares obtenidos para nuestro sistema.

6.1 Soluciones catiónicas

El uso de tensoactivos como agentes estabilizantes de espumas ha sido ampliamente estudiado [Rosen 2004], así mismo se han realizado estudios sobre la capacidad espumante de mezclas de tensoactivos, donde la mezcla presenta mejores propiedades fisicoquímicas que las soluciones de cada uno de los tensoactivos (fenómeno llamado sinergia). Sin embargo, poco se ha estudiado sobre el uso de soluciones catiónicas en la fabricación de espumas.

Una solución *catiónica* es la mezcla de un tensoactivo catiónico (carga positiva) con uno aniónico (carga negativa). La ventaja de estas mezclas respecto a las soluciones de tensoactivo (de una sola cola hidrofóbica) es que, mientras los últimos pueden formar agregados esféricos, cilíndricos o de bicapas, en una mezcla catiónica se pueden formar vesículas y lamelas de forma espontánea, siendo estas estructuras termodinámicamente estables [Kaler 1989, Kaler 1992, Herrington 1993]. Es por ello que se han realizado varios estudios sobre la influencia del contraión en la forma de los agregados en las mezclas catiónicas. Es en este sentido que Dubois et al [Dubois 1998] hicieron uso de tensoactivos conteniendo OH^- y H^+ como contraiones, en particular utilizaron ácido

mirístico como tensoactivo aniónico (H^+) e hidróxido de hexadeciltrimetilamonio como tensoactivo catiónico (OH^-). Con el uso de estos tensoactivos obtuvieron una solución catiónica libre de sal donde se forman diferentes agregados.

En la figura 6.1 se muestra el diagrama de fases parcial para el sistema CTAOH-AM- H_2O [Vautrin 2003]. Como podemos observar, este sistema presenta agregados en forma de micelas tubulares (L_1), lamelas (L^+_{β} , L^-_{β}), vesículas talladas y discos. Es de nuestro interés la región en donde aparecen los discos. Dicha región es muy pequeña y está muy cerca de la equimolaridad en tensoactivos ($r = 0.5$) y se presenta a bajas concentraciones de tensoactivo. El tamaño de los discos depende fuertemente de la relación molar $r = [AM]/([AM]+[CTAOH])$, de esta forma se pueden obtener un disco cuyo radio sea del orden de los 30 nm para un valor de $r = 0.40$, mientras que para $r = 0.47$ se tiene un radio de 3 μm [Zemb 2003].

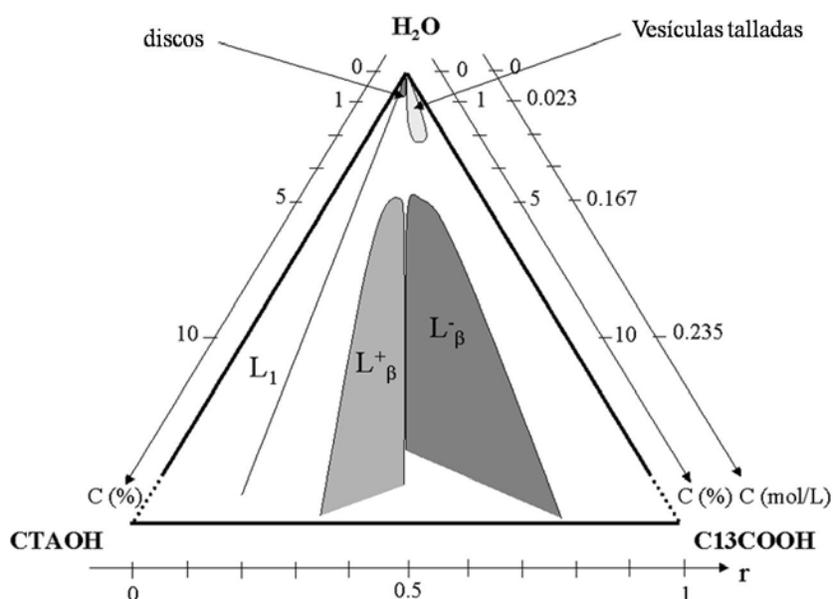


Figura 6.1 Diagrama (parcial) de fases para el sistema CTAOH-C13COOH- H_2O .

En la figura 6.2 se muestra el bosquejo de un disco formado en la mezcla catiónica, donde en azul se representa la cabeza polar del AM, mientras que el rojo corresponde a la cabeza polar de CTAOH. De esta figura se puede ver que los discos no tienen la misma composición en la cara (parte plana) que en el lado (parte curvada), mientras que la primera está muy próxima a la equimolaridad, la segunda presenta un

exceso de CTAOH. Es por ello que el tamaño de los nanodiscos presenta una fuerte dependencia de r .

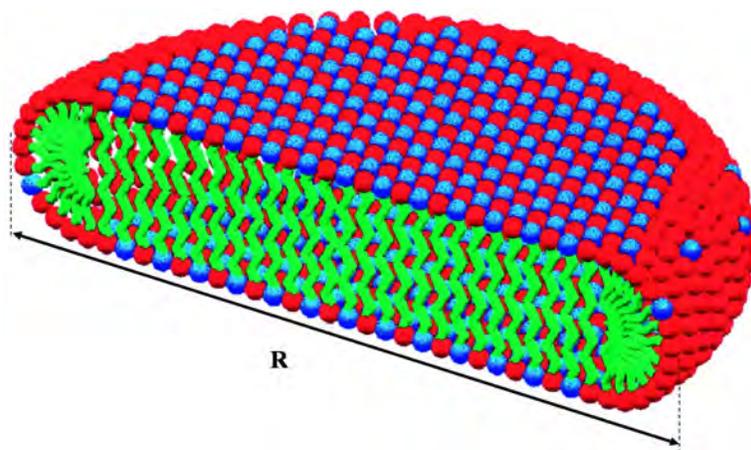


Figura 6.2 Esquema de la composición de un nanodisco de radio R . En rojo se representa la cabeza polar del CTAOH mientras que el azul corresponde a la cabeza polar del AM.

Como vimos en los capítulos 4 y 5, partículas sólidas, del orden de los cientos de nanómetros, pueden estabilizar espumas durante meses. Es por ello que las mezclas catiónicas son un sistema que presenta características interesantes para su uso en la estabilización de espumas. Las estructuras de nanodiscos, formadas en las mezclas catiónicas, presentan características que permiten catalogarlos como sólidos [Zemb 2003], teniendo la ventaja que estas estructuras se forman de manera espontánea en la misma solución. En el siguiente apartado presentaremos resultados preliminares obtenidos al utilizar mezclas catiónicas para fabricar espumas.

6.2 Resultados experimentales preliminares

Las soluciones catiónicas fueron preparadas en el rango de concentraciones donde se forman los nanodiscos. De esta manera la concentración total de tensoactivo (aniónico + catiónico) fue de 1 % en peso. La relación molar se varió de manera que se prepararon soluciones con $r = 0.467, 0.448, 0.432, 0.406$ y 0.389 . De esta manera se espera obtener tamaños de discos que varíen de los 30 nm, para el valor más bajo de r , hasta 2 μm para el valor más alto.

6.2.1 Verificación de la formación de nanodiscos

Antes de ver la capacidad espumante de las soluciones de nanodiscos y la estabilidad de las espumas fabricadas es necesario verificar que los nanodiscos se han formado, con este propósito realizamos estudios de CryoTEM y DLS. Los experimentos de CryoTEM se llevaron a cabo con la colaboración de la Dra. Stephanie Mangenot (Laboratoire de Physique de Solides, UPS-XI) y del Instituto Pasteur (por la disponibilidad del microscopio electrónico de transmisión). Por otro lado los experimentos de DLS se llevaron a cabo con la colaboración del Dr. Heriberto Acuña (Departamento de Física, UNISON).

En la figura 6.3 se muestran las micrografías obtenidas para la mezcla catiónica con una relación molar $r = 0.448$. En esta figura podemos confirmar que los nanodiscos se han formado, teniendo un tamaño que varía de $0.5 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$.

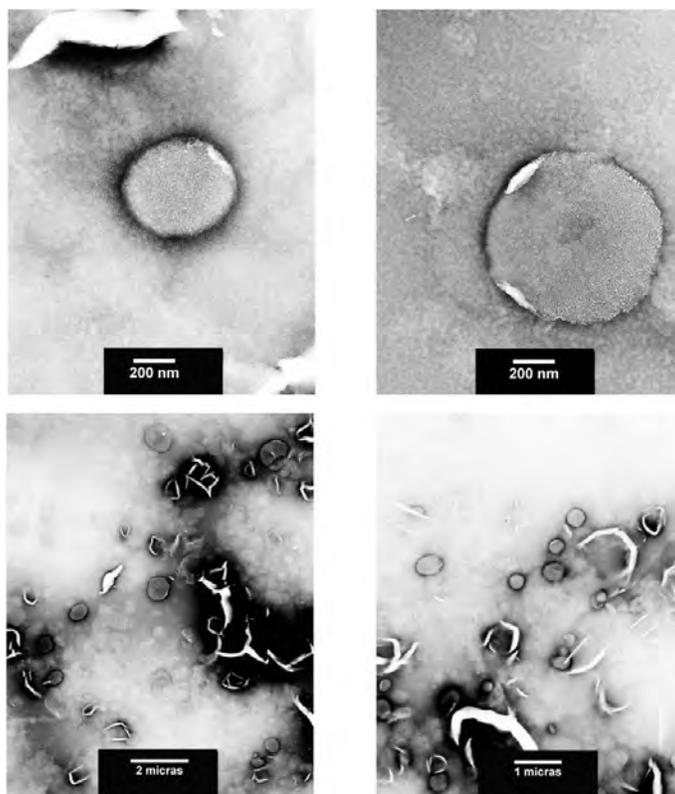


Figura 6.3 Micrografías obtenidas mediante crio-TEM para una mezcla catiónica con una relación molar $r = 0.448$

En la figura 6.4 se puede observar que para la mezcla con una relación molar $r = 0.389$ también se formaron los nanodiscos, teniendo un tamaño que varía de 40 nm hasta los 100 nm. Cabe señalar que debido a las características de la técnica utilizada fue

necesario utilizar un colorante para poder distinguir la formación de los nanodiscos, ya que sin este no se tenía un buen contraste que permitiera determinar la existencia o no de los discos.

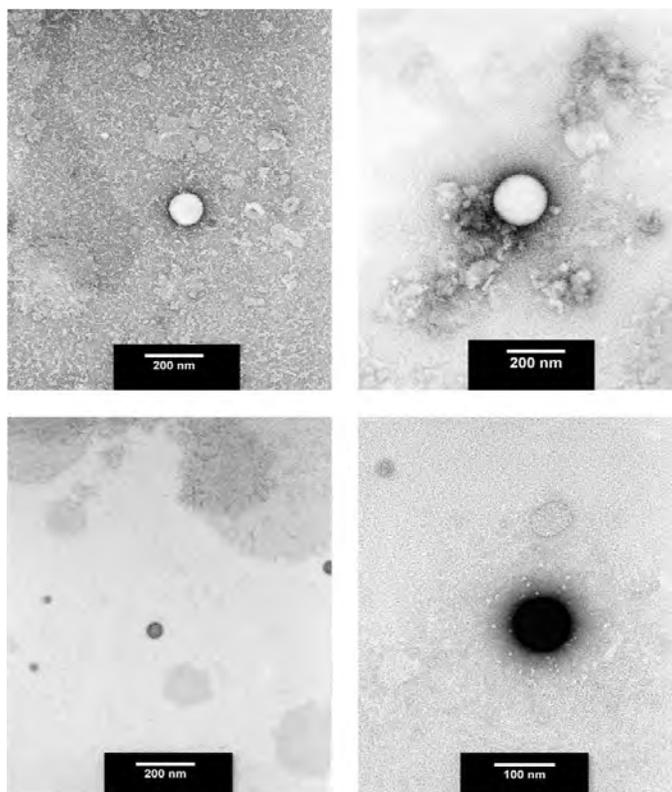


Figura 6.4 Micrografías obtenidas mediante crio-TEM para una mezcla catiónica con una relación molar $r = 0.389$

Los resultados de los experimentos de DLS son mostrados en la figura 6.5. En dicha figura se presenta la distribución de tamaños obtenida para las diferentes mezclas preparadas. Se puede observar como para $r = 0.389$ y 0.406 solo existe un máximo de distribución, el cual presenta un corrimiento hacia tamaños mayores, así, se tiene que para $r = 0.389$ el máximo se ubica en los 113 nm, mientras que para $r = 0.406$ el máximo se recorre hacia los 725 nm. Sin embargo para valores de $r = 0.432$, 0.448 y 0.467 se presenta más de un máximo. De esta manera, para $r = 0.432$ se tienen dos máximos el primero situado en los 180 nm, mientras que el segundo se sitúa en los 1150 nm. Para $r = 0.448$ los máximos se sitúan en 0.0314, 216, 1530 y 27300 nm, mientras que para $r = 0.467$ los máximos se ubican en 0.0661, 261, 1680 y 15600 nm.

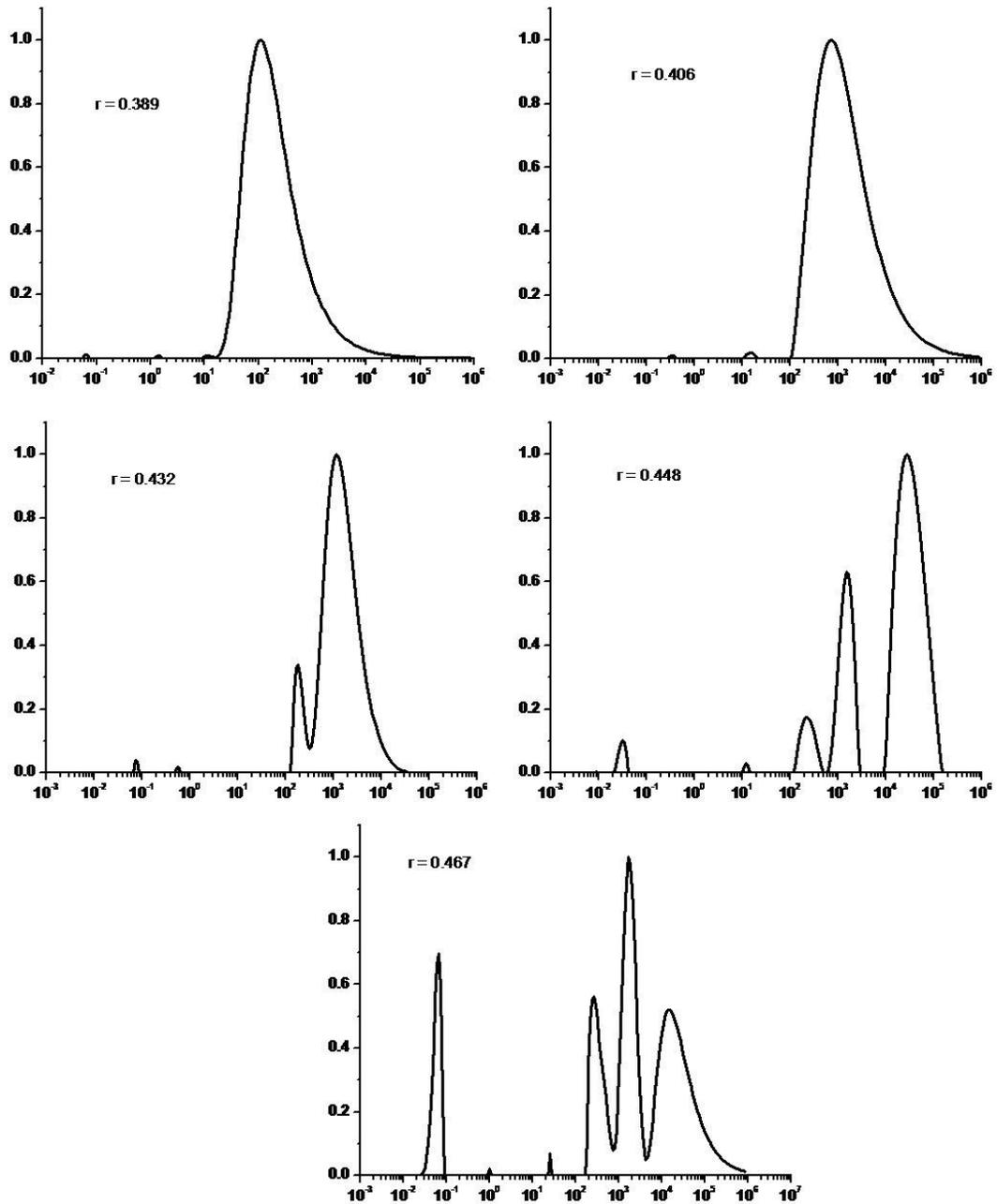


Figura 6.5 Distribución de tamaños para diferentes razones molares. En todas las gráficas el eje x corresponde al radio (no pesado) en nm, mientras que el eje y corresponde al porcentaje de contribución de cada pico.

Los resultados de DLS tienen que verse con cautela, esto debido que, por un lado la técnica de DLS permite medir confiablemente un rango de tamaños de 1 nm a 3 μm por lo que los máximos que se presentan fuera de este rango no son confiables. Por otro lado, al

hacer la deconvolución de los datos de las funciones de autocorrelación de intensidades el programa utilizado hace el ajuste considerando que la forma de los dispersores es esférica, lo que no es nuestro caso. Por lo anterior, de los resultados de DLS solo es posible inferir que el tamaño de los agregados aumenta al incrementarse la razón molar r , como era de esperarse.

Una vez que se ha confirmado la formación de los nanodiscos y que el tamaño de estos varia conforme a lo esperado procedimos a realizar un experimento para determinar la capacidad espumante de las soluciones catiónicas, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

6.2.3 Espumabilidad y estabilidad de las soluciones catiónicas

Para fabricar la espuma, se depositaron 5 ml de la solución catiónica en un tubo de ensayo. Los tubos se agitaron durante 30 segundos. En la figura 6.6 se muestra una secuencia de fotografías correspondientes a los siguientes tiempos: a) 0, b) 1, c) 2, d) 4, e) 19, f) 44, g) 96, h) 128, i) 1118, j) 1285, k) 1400, l) 1547, n) 5845 y o) 27276 minutos. En cada fotografía el valor de r aumenta de izquierda a derecha, de esta manera se tiene que para el primer tubo $r = 0.389$ mientras que para el ultimo el valor de $r = 0.467$.

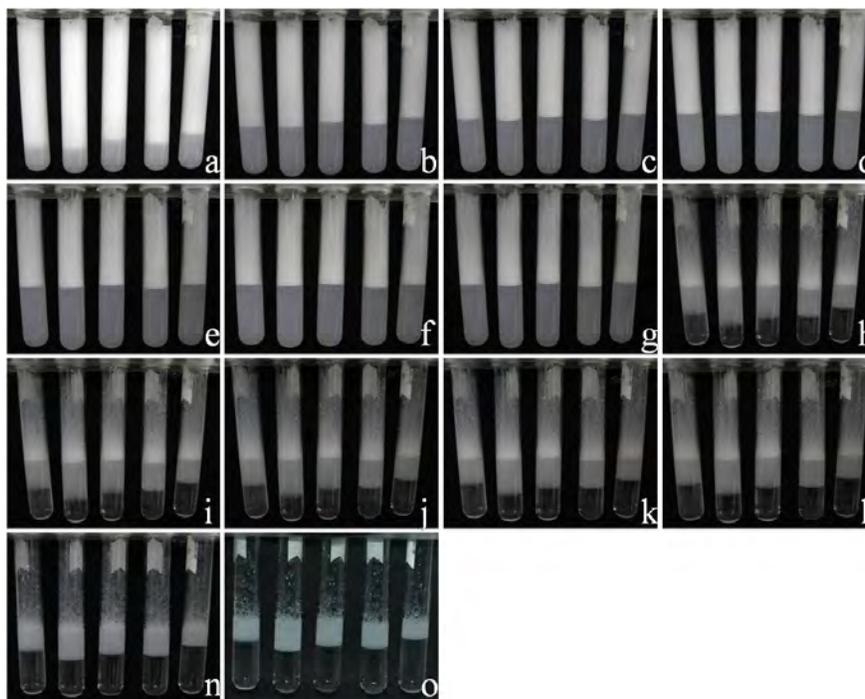


Figura 6.6 Secuencia de fotografías donde se muestra la evolución temporal de las espumas fabricadas con las soluciones catiónicas conteniendo agregados en forma de discos.

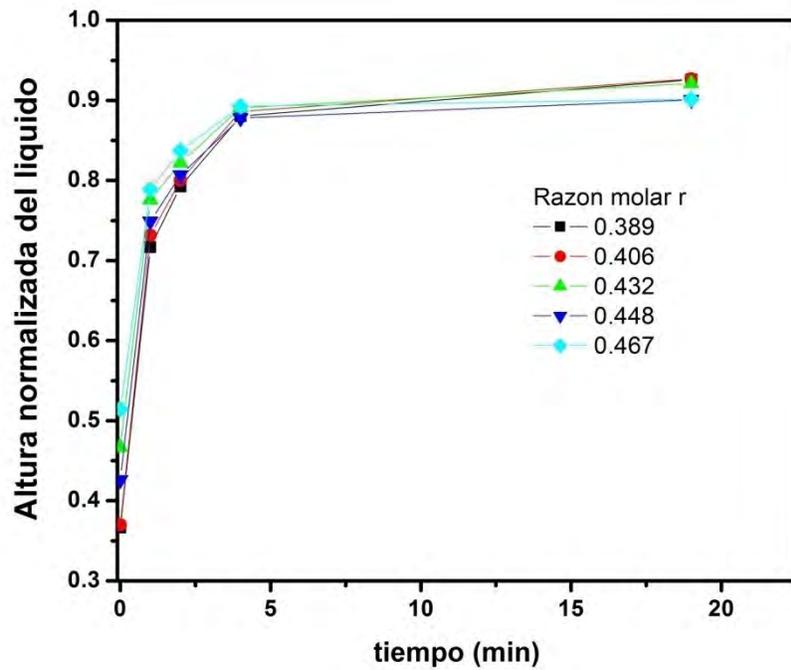


Figura 6.7 Altura normalizada del liquido drenado en función del tiempo para diferentes valores de r .

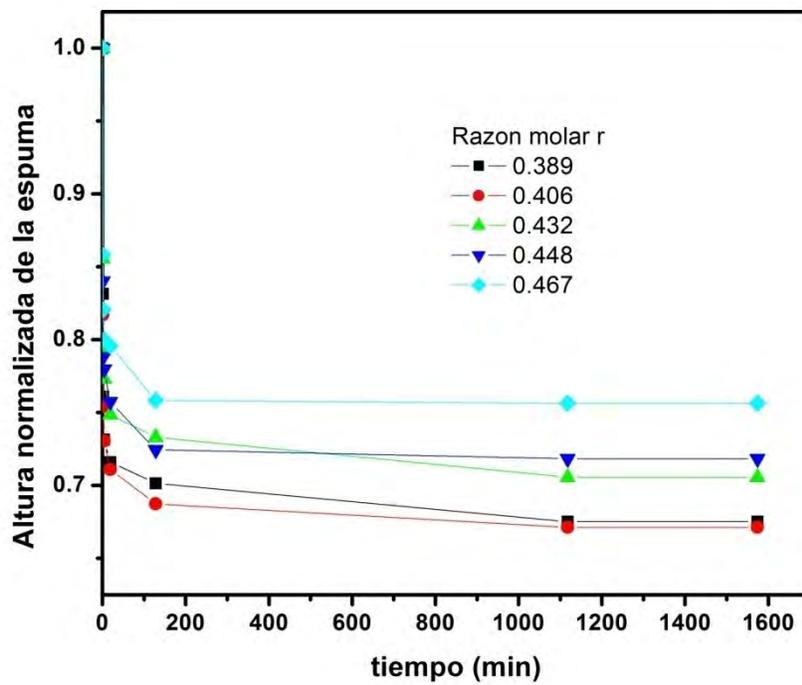


Figura 6.8 Altura normalizada de la espuma en función del tiempo. Cada curva corresponde a diferente proporción molar.

Respecto a la estabilidad de la espuma fabricada, en la figura 6.8 se muestra la altura normalizada de la espuma en función del tiempo. Aquí se puede observar como al igual que en la figura anterior, todas las curvas presentan el mismo comportamiento, la altura de la espuma disminuye abruptamente para $t < 20$ minutos, este hecho está relacionado con el drenaje del líquido (figura 6.6 y 6.7) y con la compactación de las burbujas más no con la desaparición de las mismas, esto se puede observar claramente en la figura 6.6. Ahora bien, en la misma figura 6.8 se tiene que para $t > 20$ min, la altura de la espuma prácticamente no varía, presentando una variación de menos del 10% en un lapso de 19 días.

El hecho de que este tipo de espumas sea tan estable está relacionado con las propiedades viscoelásticas de la superficie de la burbuja, significando que en las espumas estabilizadas con soluciones de nanodiscos, tanto la elasticidad y la viscosidad superficial deben de ser altas. Esto se puede deber a la existencia de nanodiscos en la interfase líquido-aire, formando una película con una alta resistencia a la deformación. Además, la existencia misma de los nanodiscos en el interior de la película ayuda a la estabilización de la película. Por otra parte, aunque las soluciones catiónicas utilizadas se prepararon en el rango de concentraciones donde se forman los nanodiscos, estos pueden coexistir con otros agregados como lamelas [Zemb 2003], algo que es de esperarse en nuestras muestras si observamos la figura 6.6h. En esta fotografía se puede observar claramente como, en el líquido debajo de la espuma hay una separación de fases, una anisotrópica (blancuzca) y otra isotrópica (transparente). El hecho de la coexistencia de estas dos fases puede ser un factor que añade estabilidad a las películas.

Debido a que el volumen preparado de las soluciones catiónicas fue poco, no pudimos realizar experimentos que nos permitieran evaluar las propiedades interfaciales de las soluciones catiónicas.

Conclusiones generales

Los resultados descritos y comentados en la presente tesis corresponden a estudios experimentales de diversos aspectos de la física de espumas acuosas. Nuestro objetivo general fue determinar de qué manera influye el uso de diferentes agentes (nanopartículas) o aditivos (polímero) en las propiedades físicas de las espumas.

En la primera parte del trabajo (capítulo 3) nos dedicamos a estudiar la influencia de un polímero asociativo sobre la espumabilidad de soluciones micelares de un tensoactivo aniónico. Aunque hay mucho material reportado en la literatura sobre el uso de polímeros en la fabricación de espumas, pocos experimentos han sido realizados sobre el uso de polímeros asociativos.

En particular, en esta primera parte preparamos las espumas a partir de soluciones mixtas del tensoactivo aniónico Dodecil sulfato de sodio (SDS) con el polímero anfifílico estearato de polietilenglicol-100 (Myrj 59), en agua. Los resultados muestran que la concentración de Myrj 59 controla la espumabilidad de una solución micelar de SDS [Cervantes-Martínez 2007]. Esto se debe a la formación en solución de complejos SDS-Myrj 59, lo cual provoca la disminución de moléculas anfifílicas disponibles para estabilizar las burbujas de la espuma. Así mismo, los experimentos mostraron que existe una concentración crítica de polímero a partir de la cual la espumabilidad de la solución micelar disminuye drásticamente. Esto último sugirió la posibilidad de que el polímero forme agregados por sí solo en solución acuosa, y que dichos agregados influyan en la formación de complejos Myrj 59 – SDS, los cuales a su vez afectan la capacidad espumante de la solución. Esto fue confirmado al realizar experimentos en el sistema binario Myrj 59-Agua. Estos estudios nos permitieron determinar la concentración de agregación para el Myrj 59 (0.3 mM), siendo esta concentración similar a la concentración a la cual la espumabilidad de las soluciones de SDS-Myrj59-Agua decae drásticamente. Además, el tamaño de los agregados de Myrj 59 aumenta sistemáticamente conforme aumenta la concentración de polímero lo que provoca que estos agregados tengan una movilidad menor. Lo anterior confirmó nuestra hipótesis respecto al origen físico del decaimiento en la espumabilidad de las soluciones de SDS-Myrj59-Agua.

En la segunda parte de este trabajo (capítulo 4y 5) nos enfocamos al estudio del uso de nanopartículas para estabilizar espumas acuosas. Particularmente, nos enfocamos a estudiar su influencia en dos mecanismos que influyen en la estabilidad de las espumas: la maduración y el drenaje. Las espumas fabricadas fueron estabilizadas solamente con nanopartículas de silicio modificadas hidrofóbicamente en su superficie.

Aunque existe una discusión en curso sobre las causas físicas que provocan que las nanopartículas inhiban la maduración de espumas, hasta ahora no se había realizado un estudio experimental cuantitativo sobre espumas estabilizadas por este tipo de agentes. Nuestros resultados, complementados con los obtenidos en un estudio independiente realizado por la Dra. Mahassine Safouane, nos permiten sugerir que el mecanismo que hace extraordinariamente estables a estas espumas se debe a la elasticidad superficial de las burbujas cubiertas con las nanopartículas [Cervantes-Martínez 2008]. Aún más, mostramos que la inhibición de la maduración de estas espumas depende de la concentración de nanopartículas, concluyendo que la condición necesaria para que la maduración sea detenida consiste en que la superficie de las burbujas esté completamente cubierta por las nanopartículas.

Respecto a la influencia de las nanopartículas en el drenaje de una espuma acuosa (capítulo 5), hemos mostrado como el uso de nanopartículas modificadas hidrofóbicamente retarda el drenaje del líquido contenido en la espuma. Esta disminución en la velocidad de drenaje se debe a que las paredes de los bordes de Plateau están cubiertas completamente por las nanopartículas provocando que se comporten como paredes rígidas. Nuestros resultados muestran que la solubilidad del gas no tiene un efecto sobre el tipo de drenaje, lo que nos permite confirmar que este proceso es inhibido cuando las burbujas están completamente cubiertas por las nanopartículas. Por otro lado aunque mostramos que el tipo de drenaje no cambia con el gas, existe una diferencia en los tiempos de drenaje al utilizar diferentes gases en la fabricación de las espumas. Esta divergencia en los tiempos es atribuida a la diferencia en el tamaño promedio inicial de las burbujas contenidas en las espumas creadas con los diferentes gases. En este sentido, los resultados experimentales concuerdan con lo esperado teóricamente: el tamaño de las burbujas es invariante, lo cual, por lo tanto, confirma de nueva cuenta los resultados obtenidos en los experimentos de maduración. Es de resaltar el hecho de que las espumas fabricadas con las nanopartículas se

comportan como un material hidrofóbico ya que al intentar hacer estudios de drenaje forzado, mediante la adición de la misma solución desde lo alto de la espuma, esto no fue posible ya que el líquido vertido no podía fluir por el interior de la espuma.

Por otro lado, aunque no es posible sacar una conclusión definitiva sobre el uso de soluciones catiónicas conteniendo nanodiscos, si es posible decir que estas soluciones tienen un gran potencial para ser utilizadas como agentes estabilizantes de espumas.

Aunado al trabajo experimental desarrollado, podemos añadir que durante el transcurso de esta tesis colaboramos ampliamente en dos tesis de licenciatura desarrolladas en la Universidad de Sonora, lo cual fue una grata experiencia, ya que nos ayudo a comprender mejor el proceso de formación de recursos humanos.

En fin, aunque nuestro trabajo nos permitió establecer conclusiones sobre los sistemas estudiados, es verdad que aún queda mucho trabajo por realizar. Entre las perspectivas a futuro del trabajo, podemos proponer:

- Una mejor caracterización del sistema SDS - Myrj 59 - Agua es necesaria. Consideramos que es posible que estudios de microscopía electrónica ayuden de alguna manera en la determinación del tamaño de los complejos formados por este sistema. Así mismo, la realización de estudios en los que se varíe la concentración de tensoactivo serían apropiada para tener una mejor caracterización del sistema.
- Aunque se hicieron estudios de dispersión de luz para el sistema Myrj 59-Agua, para concentraciones menores de 0.3 mM no fue posible obtener una señal estable por lo cual, realizar estudios de dispersión con otro tipo de fuente (SAXS o SANS) sería de utilidad para tener una mejor caracterización de este sistema. Esto es extensivo al sistema SDS - Myrj 59 – Agua, donde la señal de dispersión de luz tampoco fue estable para ninguna muestra.
- En cuanto a las espumas estabilizadas por nanopartículas, sería interesante hacer una caracterización de sus propiedades reológicas. Además, sería interesante hacer un estudio a nivel de una sola película para comprender mejor sus propiedades mecánicas.
- Respecto a las soluciones catiónicas conteniendo nanodiscos, ciertamente es necesario realizar una caracterización completa de sus propiedades

fisicoquímicas. Así mismo, es necesario realizar un estudio más detallado de la estabilidad de las espumas obtenidas con estas soluciones.

Anexo A Imágenes de espumas

Este anexo tiene como fin presentar de una manera gráfica lo interesante que pueden ser las espumas. De esta manera, en este anexo se presentan una serie de fotografías tomadas durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Espumas estabilizadas por nanopartículas: De una espuma líquida a una espuma sólida

En el desarrollo de los experimentos de maduración y drenaje en espumas estabilizadas con nanopartículas se observó como la espuma originalmente líquida al dejarla drenar presentaba características similares a una espuma sólida. Como simple curiosidad, en una caja de Petri colocamos una muestra de la espuma utilizada en los experimentos. La caja de Petri se colocó en posición vertical con el objetivo de que el líquido contenido en la espuma drenara. En la figura A1 se muestran algunas fotografías donde se observa como la espuma conserva la estructura después que ha drenado.

Espumas monodispersas: arreglos cristalinos

Al fabricar espumas monodispersas para los estudios de maduración, observamos la formación de arreglos similares a redes cristalinas. Aunque este fenómeno ya ha sido reportado previamente en la literatura [Gañan-Calvo 2004, van de Net 2006] no deja de llamar la atención la forma en que las burbujas se acomodan para formar este tipo de redes. En la figura A2 se muestran algunas fotografías de este tipo de arreglos.

Espumas catiónicas: estructura de una espuma

Estas espumas mostraron una gran estabilidad ya que aun después de 20 días, las espumas persistían mostrando una bella geometría. En la figura A3 se muestra una serie de fotografías tomadas a diferente altura de la espuma. En estas espumas se puede observar bien definidos los elementos de la estructura de una espuma mencionados en el capítulo 1.

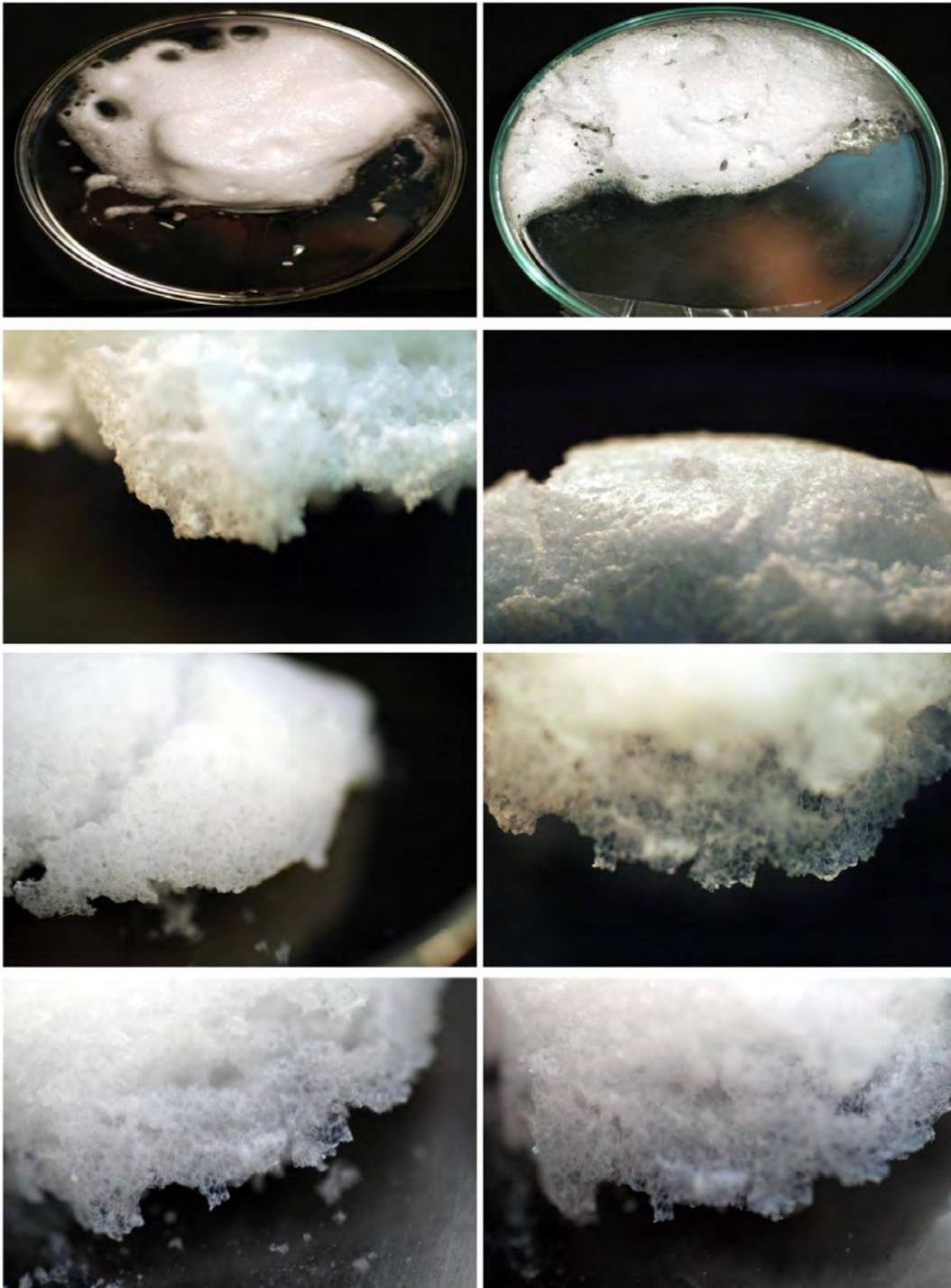


Figura A.1 Secuencia de fotografías de una espuma estabilizada por nanopartículas. En esta secuencia se puede observar como la espuma pasa de ser una espuma líquida a una espuma tipo sólida.

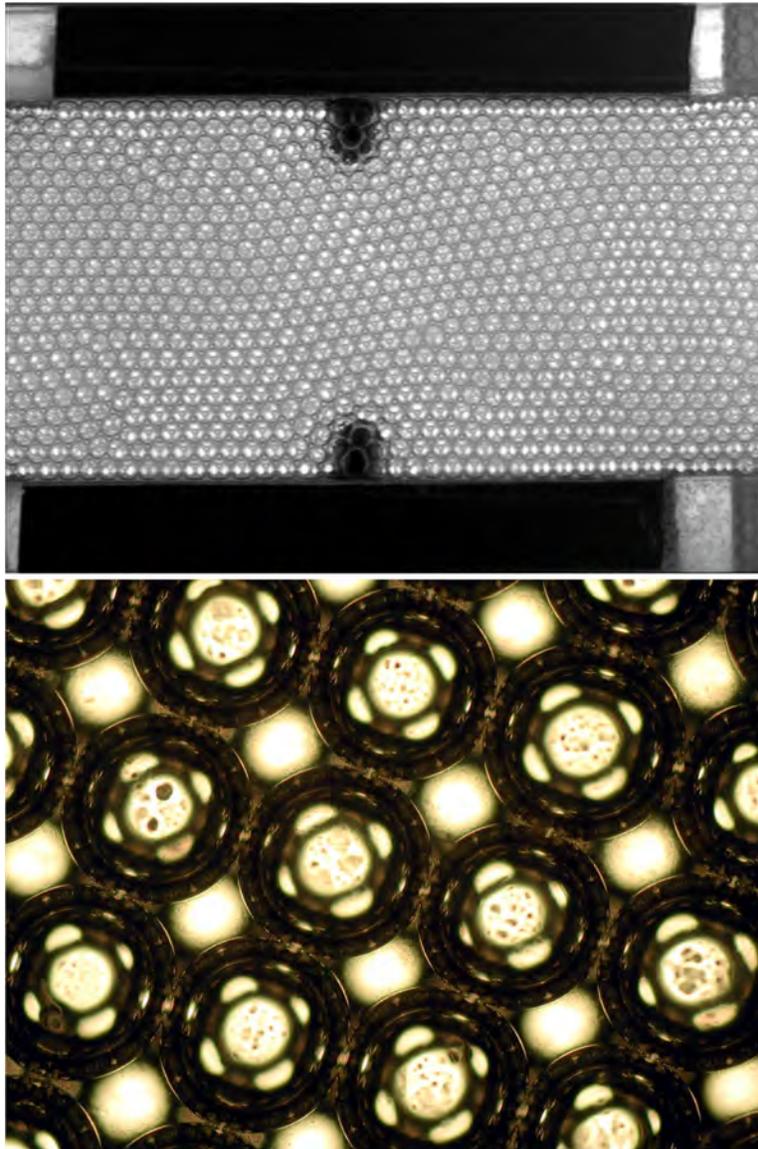


Figura A.2 Estructura cristalina formada por una espuma monodispersa.

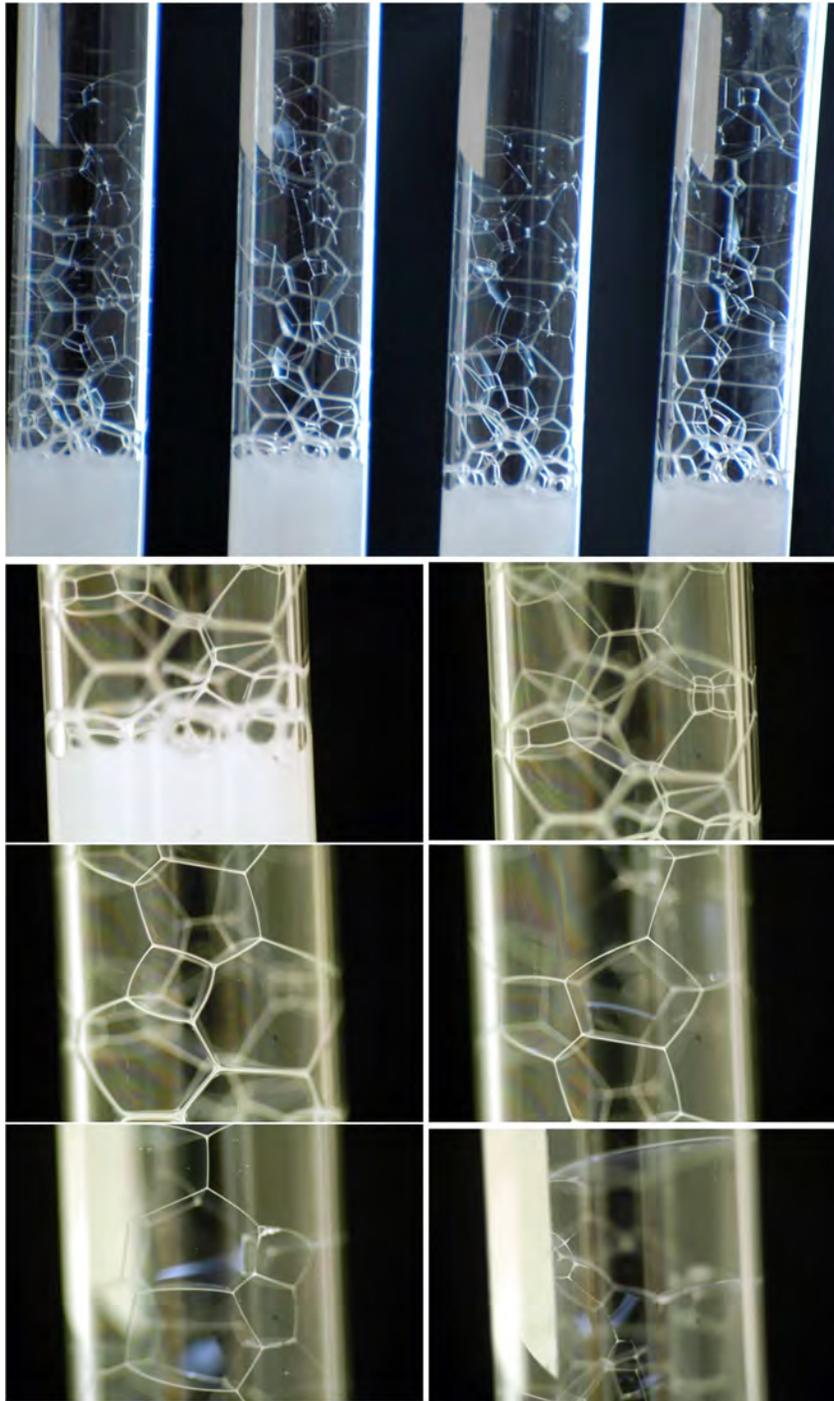


Figura A.3 Espuma estabilizada por una solución catiónica conteniendo nanodiscos. Las fotografías corresponden a diferentes alturas en la espuma.

Anexo B Publicaciones

Este anexo contiene las publicaciones relacionadas con el trabajo de tesis:

***On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles:
link with microscopic surface properties.***

Cervantes Martínez A., Rio E., Delon G., Saint-Jalmes A., Langevin D. and Binks B.P.
Soft Matter **2008**, 4, 1531.

Foaming behavior of polymer surfactant-solutions

Cervantes-Martínez Alfredo and Amir Maldonado
J. Phys.: Condens. Matter **2007**, 19, 246101

Bibliografía

- Adamson A., *Physical Chemistry of Surfaces*, **1990** Wiley, New York,
- Alargova, R. G.; Warhadpande, D. S.; Paunov, V. N.; Velev, O. D. *Langmuir* **2004**, *20*, 10371.
- Aveyard R., Clint J.H., Nees D. and Paunov V.N., *Langmuir*, **2000**, *16*, 1969.
- Abkarian M., Subramaniam A.B, Kim S-H., Larsen R.J., Yang S-M. and Stone H.A., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, *99*, 188301.
- Berne, B. J. and Pecora, R., *Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics*, **1976**, Wiley, New York.
- Bindal, S. K.; Nikolov, A. D.; Wasan, D. T.; Lambert, D. P.; Koopman, D. C. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3941.
- Binks, B. P. *Curr. Opin. Colloid Interfase Sci.* **2002**, *7*, 21.
- Binks B.P. and Horozov T.S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3722.
- Binks B. P. and Lumsdon S. O., *Langmuir*, **2000**, *16*, 8622
- Binana-Limbele W., Clouet F., and Francois J. *Colloid Polym Sci* **1993**, *271*, 748
- Bolton F. and Weaire D., *Philos. Mag. B* **1991**, *63*, 795
- Cervantes Martinez A., Rio E., Delon G., Saint-Jalmes A., Langevin D. and Binks B.P. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1531.
- Cervantes-Martínez Alfredo and Amir Maldonado *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 246101
- Cervantes-Martínez A, Saint-Jalmes A, Maldonado A and Langevin D *J. Colloid Interfase Sci.*, **2005**, *14*, 9397
- Cervantes-Martínez Alfredo Eduardo, *Estudio experimental del drenaje en espumas acuosas: efecto del cotensoactivo y del gas*. Tesis de Maestría, **2005**.
- Deak A, Hild E, Kovacs A L and Horvolgyi A, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2007**, *9*, 6359
- Dhara D and Shah D O, *Langmuir* **2001**, *17*, 7233
- Dubois M., Belloni L., Zemb T., Demé B. and Gulik-Krzywicki T. *Prog. Colloid Polymer Science* **2000**, *115*, 238
- M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, B. Demé, and T. Zemb . *C. R. Acad. Sci . Paris*, **1998**, t .1 série II 567.

- Dickinson E, Ettelaie R, Murray B S and Du Z, *J Colloid Interfase Sci.*, **2002**, 252, 202
- Durian D J, Weitz D A and Pine D J, *Science*, **1991**, 252, 686
- Durian D J, Weitz D A and Pine D J, *Phys. Rev. A*, **1991** 44 R7902
- Durand M and Langevin D, *Eur. Phys. J. E*, **2002**, 7, 35.
- Du Z., Bilbao-Montoya M.P., Binks B.P., Dickinson E., Ettelaie R. and Murray B.S., *Langmuir*, **2003**, 19, 3106
- Eastoe, J., & Dalton, J. S., *Adv. Colloid Interfase Sci.*, **2000** 85, 103.
- Exerowa D., Kashchiev D., Platikanov D., *Adv. Colloid Interfase Sci.* **1992**, 40, 201.
- Exerowa, D.; Kolarov, T.; Khristov, K. H. R. *Colloids Surf.*, **1987**, 22, 171.
- Folmer B M and Kronberg B, *Langmuir*, **2000**, 16 5987
- Fujii S., Ryan A.J. and Armes S.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 788.
- Gañan-Calvo A. M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 285
- Gañan-Calvo A. M. and Gordillo J. M., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 274501
- Glazier J.A., Cellular patterns, *Tesis doctoral*, University of Chicago, **1989**
- Glazier J A and Weaire D 1992 *J. Phys.: Condens. Matter*, **1994**, 4, 1867
- Glazier J., Gross S and Stavans J., *Phys. Rev. A*, **1987**, 36, 306.
- Glazier J., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 70, 2170.
- Guezzi F, Earnshaw JC, Finnis M, McCluney M. *J. Colloid Interfase Sci.* **2001**, 446
- Goddard E D *J. Colloid Interfase Sci.* **2002**, 256, 228
- Goldfarb, I. I.; Kann, K. B.; Shreiber, I. R. *Fluid Dyn.* **1988**, 23, 244.
- Gonzenbach U.T., Studart A.R., Tervoort E. and Gauckler L.J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3526
- Herrington K . L. and Kaler E. W.. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13792
- Hilgenfeldt S., Koehler S. A. and Stone H. A., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, 4704
- Hoballah H, Höhler R and Cohen-Addad S, *J. Physique II* **1997**, 7, 1215
- Hutzler S. and Weaire D., *Philos. Mag. Lett.*, **2000**, 80, 419
- Jokela P., Jönsson B and Khan A. *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 3291
- Kaler E, Murthy A. K., Rodriguez B. and Zasadzinski J *Science*, **1989**, 245, 1371
- Kaler E.W., Herrington K .L, and Murthy A .K .. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6698, .
- Kam S.I. and Rossen W.R., *J. Colloid Interfase Sci.*, **1999**, 213, 329.
- Koppel D. E., *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57, 4814–4820

- Koehler SA, Hilgenfeldt S, Stone HA *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 4232
- Koehler S A, Hilgenfeldt S and Stone H A *Langmuir* **2000**, 16, 6327
- Kostakis, T. ; Ettelaie, R. ; Murray, B. S. *Langmuir* **2006**, 22, 1273.
- Kraynik, A. M. Sandia National Laboratories, Internal Report, **1983**, 83-0844
- Kruglyakov PM, Taube PR. *Colloid J* **1972**, 34, 194.
- Langevin D, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 510
- Lambert J, Cantat I and Delannay R *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, 058304
- Leonard, R. A.; Lemlich, R. *AIChE J.* **1965**, 11, 18.
- Lucassen J. in *Anionic Surfactants*, ed. E. Lucassen-Reynders, Marcel Dekker, New York, Surfactant Science Series, Vol. 11, **1981**, p. 258.
- Martín-Banderas L, Flores-Mosquera M, Riesco-Chueca P, Rodríguez-Gil A, Cebolla A, Chávez S, and Gañan-Calvo A M. *Small* **2005**, 1, 688
- Meinders M.B.J. and van Vliet T., *Adv. Colloid Interfase Sci.*, **2004**, 108, 119
- Monnereau C., Prunet-Foch B. and Vignes-Adler M., *Phys. Rev. E*, **2001**, 63, 061402.
- Monnereau C. and Vignes-Adler M., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 5228.
- Mullins W W *J. Appl. Phys.* **1986**, 59, 1341
- Müller W, di Meglio J-M, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, 11, L209
- Nguyen, A. V., Phan, C. M., and Evans, G. M., *Minerals Engineering* **2005**
- Oh S-G, Klein S P and Shah D O *AIChE J.*, **1992**, 38, 149
- Oh S-G and Shah D O *Langmuir*, **1991**, 7, 1316
- Pine, D.J., D.A. Weitz, P.M. Chaikin, E. Herbolzheimer, *Phys. Rev. Lett*, **1988**, 60, 1134
- Princen H. and Mason S., *J. Colloid Interfase Sci.*, **1965**, 20, 353.
- Provencher S.W.. *Makromol. Chem.* **1979**, 180
- Patist A, Axelberd T and Shah D O *J. Colloid Interfase Sci.*, **1998**, 208, 259
- Pugh RJ. *Adv Colloid Interfase Sci* **1996**, 64, 67.
- Ramsden W., *Proc. Roy. Soc. A*, **1903**, 72, 156
- Raspaud, E.; Lairez, D.; Adam, M.; Carton, J. P. *Macromolecules* **1994**, 27, 2956
- Rosen, M. J.; *Sufractants and Interfacial Phenomena*, 3^{ra} ed.; Wiley: New York, **2004**.
- Safouane Mahassine, *Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La Rhéologie du Fluide Moussant*, Tesis de doctorado **2003**
- Safouane M., Langevin D. and Binks B.P., *Langmuir*, **2007**, 23, 11546

- Subramaniam A.B., Abkarian M., Mahadevan L. and Stone H.A., *Langmuir*, **2006**, 22, 10204
- Saint-Jalmes Arnaud *Soft Matter*, **2006**, 2, 836–849
- Saint-Jalmes A., Peugeot M., Ferraz H. and Langevin D., *Colloids Surf., A*, **2005**, 263, 219.
- Saint-Jalmes A, Vera M U and Durian D J, *Europhys. Lett.*, **2000**, 50, 695
- Saint-Jalmes A., D. Langevin, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, 9397.
- Stavans J., *Rep. Progr. Phys.* **1993**, 56, 733
- Smith C S, *Interfases, American Society for Metals*, Cleveland, **1952**, p. 65
- Tang F, Xiao Z, Tang J, Jiang L. *J Colloid Interfase Sci.*, **1989**, 131, 498
- van der Net A., Drenckhan W., Weaire D. and Hutzler S. *Soft Matter*, **2006**, 129
- Vautrin Claire, *Stabilité et Structure d’Agrégats Catanioniques*, Tesis de doctorado **2003**
- Verbist, G.; Weaire, D.; Kraynik, A. *J. Phys. Condens. Matter*, **1996**, 8, 3715
- Vera M U, Saint-Jalmes A and Durian D J, *Appl. Opt.*, **2001**, 40, 4210
- Vera M U and Durian D J *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 088304
- von Neumann J, *Metal Interfases, American Society for Metals*, Cleveland, **1952**, p. 108
- Vrij A., *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, 42, 23.
- Ward, A. F. H. and Tordai, L., *The Journal of Chemical Physics*, **1946**, 14 , 453
- Weaire D., Hutzler S., *The Physics of Foams, Clarendon, Oxford*, **1999**
- Zemb T., Dubois M., Demé B. and Gulik-Krzywicki T. *Science* **1999**, 283, 816
- Zemb Thomas and Dubois Monique, *Aus. J. Chem.*, **2003**, 56, 971