

005713

20j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TRANSICIONES DE MOJADO Y ESPUMAS TRANSITORIAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A

JESUS GRACIA FADRIQUE

A S E S O R:

ALBERTO ROBLEDO NIETO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1990



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO I. ESTABILIDAD DE PELICULAS Y GOTAS LIQUIDAS Y LAS
TRANSICIONES INTERFACIALES DE MOJADO.

CAPITULO II. MICELIZACION, MOJADO Y ESTABILIDAD DE ESPUMA.

CAPITULO III. ESPUMAS TRANSITORIAS. PREDICION.

CAPITULO IV. SOLUBILIDAD SUPERIOR O INFERIOR. ACTIVIDAD
SUPERFICIAL OPUESTA.

CAPITULO V. ENERGIA LIBRE DE ADSORCION APARENTE. NUEVA
MEDIDA DE ASOCIACION MOLECULAR.

CONCLUSIONES.

APENDICES.

CAPITULO I

ESTABILIDAD DE PELICULAS Y GOTAS LIQUIDAS Y LAS TRANSICIONES INTERFACIALES DE MOJADO.

I-1. ANTECEDENTES.

La experiencia indica que la absorción o segregación que toma lugar en las regiones interfaciales es responsable de la estabilización de las películas y de las gotas líquidas. Es común observar que un líquido puro no produce espuma y que dos líquidos inmiscibles no forman emulsiones estables. Es la presencia de un segundo, o tercer componente químico, la que produce a través de su segregación a las regiones interfaciales, decrementos en las energías superficiales que favorecen la estabilización de estas estructuras fluidas. Las tensiones interfaciales generan la contracción de películas y la fusión de gotas, pero la presencia de sustancias tensoactivas disminuyen o, en algunos casos, impiden estos procesos. Si el trabajo (físicoquímico) que se requiere para transferir a la especie tensoactiva de la región interfacial al seno de la solución equivale a la energía liberada por contracción de la superficie, la película de líquido o las gotas dispersas adquieren estabilidad. Por otra parte, su estabilidad mecánica respecto a esfuerzos externos (como aquellos impuestos por la acción de la gravedad, o las fuerzas capilares, responsables del drenado y ruptura de películas) es proporcionada por mecanismos de recuperación que a su vez dependen de la estabilidad termodinámica. Un mecanismo de este tipo es el denominado efecto Marangoni (I-1, I-7) el cual corresponde a una dirección de flujo de líquido generado por las diferencias de

tensión superficial entre distintas regiones de la película que tiende a nulificar el drenado de flujo capilar.

Es importante distinguir entre espumas y dispersiones transitorias o permanentes. En el primer caso, cuando se añade a un solvente una especie tensoactiva adecuada (con una estructura molecular que genere interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas bien definidas con el solvente) las energías interfaciales decrecen dramáticamente y se favorece la aparición de estructuras lamelares que incrementan la estabilidad de las películas de líquido (I-1, I-10). Sin embargo, mezclas fluidas no constituidas por este tipo de sustancias producen espumas o dispersiones de películas gruesas o de gotas grandes con vida media corta y que por lo tanto deben ser regeneradas continuamente, por ejemplo, por medio de agitación permanente (I-1, I-7, I-8). Las diferencias entre estos dos tipos de mezclas fluidas se manifiestan claramente también en sus diagramas de fases volumétricas. Una mezcla binaria que contiene un tensoactivo convencional, tal como jabón y agua, produce una progresión de fases cuando se añade tensoactivo que muestra primero una solución micelar seguida de diferentes fases de cristales líquidos (I-10). Por el contrario, una mezcla que consista de un solvente y un soluto sin actividad superficial bien definida, como por ejemplo etilenglicol en acetato de metilo, a menudo muestra un diagrama de fases con regiones de miscibilidad parcial entre fases libres de estructuras de asociación molecular, y que están acotadas por puntos críticos de solubilidad superior (I-7, I-8). Más aún, se han acumulado evidencias experimentales que indican que las propiedades termodinámicas de las regiones interfaciales que pueden generar

estos sistemas difieren para los dos tipos de mezclas fluidas. Las transiciones interfaciales para el primer tipo de mezclas parecen estar relacionadas al fenómeno de micelización (I-10), mientras que las del segundo tipo están asociadas a la inmiscibilidad, las cuales reciben el nombre de transiciones interfaciales de mojado (I-2-I-6). En las secciones siguientes enfocaremos nuestra atención a este último caso.

I-2. ESTABILIDAD DE ESPUMAS Y EMULSIONES TRANSITORIAS.

En 1975 Ross y Nishioka estudiaron los rasgos generales del comportamiento de espumas transitorias en mezclas fluidas parcialmente miscibles por medio de un método de medición dinámico. Las soluciones fueron convertidas parcialmente en espuma en una columna de vidrio haciendo pasar a través de ella una corriente de gas (nitrógeno) con un gasto conocido G mientras que el volumen v de espuma formada en régimen permanente fue observado. La razón $\Sigma = v/G$ resultó ser prácticamente independiente de G y fué empleada por ellos como una medida cuantitativa de la estabilidad de la espuma. Las figuras I-1a y I-1.b muestran el patrón de comportamiento encontrado para varias mezclas binarias (I-7). En la figura I-1a las curvas de nivel de estabilidad constante (líneas isafroicas) aparecen superpuestas a la proyección temperatura vs. composición del diagrama de fases. La mayor estabilidad de las espumas ocurre en la región homogénea de la curva de solubilidad. Las líneas isafroicas aparecen centradas cerca del punto consoluta final en T_c donde ocurre la máxima estabilidad y decrecen en valor a medida que se alejan de

él (I-7). Estas líneas no son simétricas respecto a la composición crítica sino que aparecen desplazadas hacia un costado del eje x, indicando que únicamente una de las dos posibles intercaras líquido-vapor del sistema mantenido a temperatura $T < T_c$ es capaz de producir espumas apreciables. La variación isotérmica de la estabilidad de espuma con la composición para estos sistemas binarios se muestra en la figura I-1b. Los componentes puros no espuman, pero a medida que la concentración del segundo componente se incrementa se puede mantener espuma con estabilidad creciente. De nuevo, únicamente en un extremo de composición valores de Σ que representan estabilidad grande son observados, y ésta aparentemente diverge cuando se alcanza la composición de inmisci-bilidad, entonces, cuando la región de dos líquidos es recorrida - la cual corresponde al punto triple a esa temperatura - una acción antiespumante toma lugar. Por el contrario, la rama de baja estabilidad del diagrama continúa produciendo espumas dentro de la región de dos líquidos pero éstas sufren un declive gradual a medida que la cantidad de líquido conjugado aumenta.

El patrón de comportamiento más sencillo que se observa en sistemas ternarios se muestra en las figuras I-2a y I-2b, donde ejemplificamos el resultado de las mediciones de Ross y colaboradores (I-7, I-8) para el sistema agua-etanol-n-hexano. La Figura I-2a muestra una sección isotérmica del diagrama de fases correspondiente. A la temperatura del estudio existe una curva de inmiscibilidad continua y las líneas de unión parten de la base del triángulo que corresponde a la mezcla binaria agua-n-hexano y terminan en el punto de pliegue P. Como en el caso de las mezclas

binarias, hay un máximo de espumación para las soluciones homogéneas, y de nuevo un decremento gradual de esta se observa incrementando la distancia al punto de pliegue P. Los líquidos homogéneos ricos en agua producen las mejores espumas y estas son inhibidas repentinamente cuando se interna la mezcla en la región de dos líquidos. En el lado opuesto del diagrama, aquel rico en n-hexano, este fenómeno no ocurre. Pueden distinguirse tres regiones de comportamiento diferente dentro del domo de inmiscibilidad. En la región I, localizada entre la mezcla binaria y la línea de unión bb' , no ocurre la antiespumación y las emulsiones son inestables. Las regiones II y III se localizan entre la línea de unión bb' y el punto de pliegue y la frontera entre ellas puede definirse como la composición global para la cual la inversión de las emulsiones toma lugar, es decir, cuando la fase dispersa se convierte en la continua y viceversa. Las mezclas en la región II, ricas en n-hexano estabilizan las emulsiones y exhiben espumación apreciable. Por el contrario, en la región III, de mezclas ricas en agua, ambas emulsiones y espumas son inestables. La figura I-2b muestra la variación de la estabilidad de la espuma con la composición a lo largo de una línea de unión extendida localizada entre la línea de unión bb' y el punto de pliegue P.

I-3 TRANSICIONES INTERFACIALES DE MOJADO.

A semejanza de la espumación y la emulsificación existe otro fenómeno que ocurre en mezclas fluidas parcialmente miscibles el cual cuando es superpuesto sobre el diagrama de fases volumétrico muestra carencia de simetría y aparece recorrido hacia un costado

de la curva de solubilidad. Este fenómeno está relacionado a la termodinámica de adsorción en interfaces y sus manifestaciones más dramáticas son las transiciones interfaciales de mojado (I-2-I-6). La transición de mojado parcial a mojado perfecto toma lugar en intercaras que corresponden a puntos triples o de coexistencia de tres fases (digamos dos líquidos - L_1 y L_2 y un vapor - V) e involucra un cambio estructural de la región interfacial entre dos de estas fases que permite que el ángulo de contacto con la tercera fase se anule. Como una consecuencia de este fenómeno, cuando queda atrapado en la región interfacial material de la tercera fase en forma de lenticulos estos se extenderán formando una película macroscópica que separa a las dos fases anteriores. De las tres posibles intercaras en un estado de tres fases únicamente aquella con mayor tensión, digamos la intercara L_1V , puede experimentar la transición de mojado. Las dos estructuras interfaciales involucradas en esta transición corresponden a una simple y microscópica en grosor y otra compuesta y macroscópica. Esta última está formada por una película de la tercera fase L_2 y por lo tanto su tensión es la suma de las tensiones de las otras dos intercaras. La teoría (I-2, I-4) prescribe que el régimen de mojado perfecto aparece a lo largo de los estados de tres fases adyacentes al punto crítico terminal. La figura I-3 muestra la variación con temperatura de las tensiones interfaciales mencionadas para una mezcla binaria con una línea de puntos triples que terminan en un punto crítico terminal superior T_c . La línea punteada corresponde a la estructura de película de mojado y T_w es la temperatura a la cual la transición de mojado ocurre.

Hay otro tipo de transición interfacial de mojado que toma lugar en intercaras de equilibrio únicamente de dos fases, en nuestro caso un líquido y un vapor L_1 y V . La estructura de la intercara análoga a la de mojado perfecto se conoce con el nombre de estado de premojado (I-2-I-4). El premojado es una estructura de equilibrio de la intercara L_1V que consiste de una película microscópica, con un grosor de unos cuantos diámetros moleculares, y que asemeja a la fase líquida metaestable L_2 . Los estados de premojado aparecen ubicados en las cercanías de los estados de mojado perfecto (que como vimos anteriormente son estados de tres fases). El grosor de la película L_2 aumenta continuamente y finalmente diverge cuando se alcanzan los estados de mojado perfecto, y se convierte en una película macroscópica. Este evento indica una transición interfacial de segundo orden (I-2, I-4). Siempre y cuando la transición de mojado parcial a mojado perfecto a lo largo de los estados de tres fases sea de primer orden, los estados de premojado terminarán y se transformarán en estados interfaciales ordinarios (sin presencia de película microscópica L_2) en otra transición interfacial de primer orden (I-2, I-4), conocida como transición de premojado. El lugar geométrico de la transición de premojado se origina en la transición de mojado parcial a mojado perfecto y se extiende a través de la región de estados de dos fases hasta su término en un punto crítico interfacial (distinto del punto crítico terminal de la mezcla). Las líneas de transiciones de mojado descritas se ilustran en la figura I-4a y la estructura de las diferentes intercaras involucradas se muestran en la figura I-4b.

La descripción anterior es fácilmente generalizable al caso de mezclas fluidas de tres o más componentes. En una mezcla ternaria los estados de tres fases ocupan regiones con dos grados de libertad y es posible observar en ellas la transición de mojado parcial a mojado perfecto isotérmicamente. Para un sistema con un diagrama de fases como el que se muestra en la figura I-2a. se obtiene un comportamiento de las tensiones interfaciales con variación en composición como el que se muestra en la figura I-5. La abscisa en esta figura es la variable de composición que indica una progresión a través de una familia de estados de tres fases (líquido rico en agua, L_1 , líquido rico en n-hexano, L_2 , y vapor, V). Estos estados se originan en la línea de unión de la mezcla binaria agua-n-hexano, que define el cero de la variable de composición, $y = 0$, y termina en el punto de pliegue P cuando $y = 1$. De acuerdo con el trabajo de Ross y Patterson (I-8), la variable y puede definirse como $y = 1 - L/L_0$, donde L es la longitud de la línea de unión en cuestión y L_0 la longitud máxima de las líneas de unión, aquella que corresponde a la base del triángulo de composición que describe a la mezcla binaria agua-n-hexano.

Ahora describiremos brevemente el comportamiento de una intercara de premojado (L_1V) en la vecindad de un estado de mojado perfecto (L_1L_2V). Consideremos el funcional de energía libre (I-6)

$$W = \int dz \{w[n_i(z)] + \sum_{i,j} a_{ij} \int dz' \exp[-|z-z'|] \cdot \{[n_i(z)] - [n_i(z')]\} \{[n_j(z)] - [n_j(z')]\}\} \quad (I-1)$$

donde

$$\beta w[n_i(z)] = -n \ln(1 - dn) - \sum_i n_i (1 - \ln n_i) -$$

$$\beta \sum_{i,j} a_{ij} n_i n_j - \beta \sum_i \mu_i n_i, \quad n = \sum_i n_i,$$

y donde n_i es el perfil de densidad de la especie i , a_{ij} son los parámetros de interacción, d el diámetro molecular (tomado igual para las dos especies), μ_i el potencial químico de la especie i y β la temperatura inversa. W dado por la ecuación I-1 es el funcional de la densidad apropiado para el cálculo mecánico estadístico de inhomogeneidades en la mezcla de van der Waals (I-6).

Podemos visualizar como W acepta como soluciones a dos diferentes conjuntos de perfiles n_i para la intercara L_1V de la siguiente manera. Los mínimos no uniformes de W son el resultado de un compromiso entre el primer término en la ecuación I-1, el cual tiende a favorecer que el sistema permanezca en una situación uniforme (y por lo tanto genera perfiles que consisten únicamente en una caída abrupta de los valores de las densidades en una fase a los valores correspondientes a la segunda fase) y el segundo término de la misma ecuación, el cual se minimiza suavizando las variaciones espaciales de los perfiles. W exhibe un tercer mínimo uniforme (el líquido L_2 metaestable) a lo largo de los estados de equilibrio de fases L_1V en la región (en espacio μ_1, μ_2, β) comprendida entre los puntos triples L_1L_2V y la curva espinodal para L_2 . Dependiendo de cuantos mínimos uniformes son empleados en la minimización de W se obtiene uno de dos tipos diferentes de

perfiles para la intercara L_1V . La intercara microscópica común existe para todos los estados L_1V pero los perfiles tipo premojado se obtienen únicamente bajo condiciones bajo las cuales W tiene el tercer mínimo L_2 metaestable. Los estados de premojado serán los que generan la intercara de equilibrio si el valor de W que generan es menor que aquel para la intercara sencilla.

Para describir analíticamente el comportamiento en la vecindad del mojado perfecto es conveniente aproximar los perfiles de densidad de la siguiente manera (I-9)

$$n_1(z) = \begin{cases} n_1(V) & , \quad z < 0 \\ n_1(L_2) & , \quad 0 < z < D \\ n_1(L_1) & , \quad z < D \end{cases} \quad (\text{I-2})$$

donde $n_1(L_1)$, $n_1(L_2)$ y $n_1(V)$ para $i = 1, 2$ son los valores de las densidades de las dos especies para los tres mínimos uniformes de W para un estado de equilibrio L_1V con parámetros β , μ_1 y μ_2 . D es el grosor de la película de premojado. Empleando la ecuación I-1 se puede construir (I-9) la expresión para la diferencia en W , dw , entre el estado con perfiles dados por la ecuación I-2 y cualquiera de los estados de equilibrio uniforme L_1 ó V . Minimizando esta expresión con respecto a D se obtiene (I-9) que el grosor de los estados estables de premojado están dados por

$$D_{eq} = - \ln \left\{ - \sum_{i,j} [n_1(L_2) - n_1(L_1)] a_{ij} [n_1(L_2) - n_1(V)] \right\}^{-1} dw. \quad (\text{I-3})$$

La ecuación I-3 prescribe una divergencia logarítmica de D_{eq} cuando dw se aproxima a cero (y el sistema pasa de dos a tres

fases en equilibrio). Si las ecuaciones I-1 y I-2 se desarrollan en potencias de las densidades n_j se concluye (I-9) que cuando se alcanzan los estados de tres fases (y D_{eq} diverge)

$$\left. \frac{\partial^2 dw}{\partial D^2} \right|_{eq} \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial^2 dw}{\partial n_1(L_2) \partial n_j(L_2)} \right|_{eq} \rightarrow \infty \quad (1.4)$$

En resumen, el análisis del funcional W indica que la tensión interfacial sufre una discontinuidad en su primera derivada en la transición de premojado lo cual señala el comienzo del régimen de mayor adsorción. Este régimen se satura cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio de tres fases, ahí los perfiles de grosor microscópico pierden estabilidad y a medida que D_{eq} diverge aparece el líquido L_2 como una película macroscópica en la región interfacial.

I-4 RELACION ENTRE ESTRUCTURA INTERFACIAL Y ESTABILIDAD DE ESPUMAS Y EMULSIONES TRANSITORIAS.

Podemos ahora sugerir un posible mecanismo acerca de cómo cambios en las propiedades de las intercaras involucradas afectan la estabilidad de las espumas y las emulsiones transitorias. Algunos de los elementos en las figuras I-1 y I-2 pueden relacionarse con aquellos en las figuras I-3, I-4 y I-5. Consideramos a las espumas y a las dispersiones líquidas transitorias como aquellas que están constituidas siempre por películas líquidas y gotas de espesor y diámetro macroscópicos, y rodeados, respectivamente, por vapor y líquido conjugado, en equilibrio con

el líquido L_1 del cual están constituidas. La energía superficial de tal tipo de película líquida es el doble de la energía superficial de una intercara L_1V , pero es la mínima energía libre bajo la restricción geométrica que implica formar una película. La ausencia de simetría de la estabilidad de las espumas con respecto al punto crítico de solución en los diagramas de fases, y en particular su divergencia en un costado de la curva de solubilidad, puede interpretarse como un reflejo del hecho de que los estados de premojado solo ocurren sobre una de las tres familias de intercaras de los estados de tres fases (digamos en la intercara L_1V , pero no en las intercaras L_2V y L_1L_2). El porqué de la pérdida súbita de estabilidad de las espumas al alcanzar el sistema la composición de equilibrio de tres fases se explicaría por la ocurrencia ahí de la transición de los estados de premojado al estado de mojado perfecto, ya que ahí

$$\left. \frac{\partial^2 dw}{\partial D^2} \right|_{eq} \rightarrow 0 ,$$

lo cual indica que la intercara no opone resistencia alguna al engrosamiento interfacial de las dos superficies de las películas de la espuma. Por otra parte, puesto que bajo las mismas condiciones de composición

$$\left. \frac{\partial^2 dw}{\partial n_1(L_2) \partial n_j(L_2)} \right|_{eq} \rightarrow \infty ,$$

en las inmediaciones del domo de inmiscibilidad líquido-líquido

películas y gotas líquidas muestran una mayor estabilidad debido a que la resistencia a absorción o desorción de soluto es muy grande. En contraste, en el extremo opuesto de composición, aquel que corresponde al equilibrio L_2V puede únicamente mostrar estabilidad moderada en sus espumas pues no existen singularidades en las segundas derivadas de la energía libre interfacial (las que determinan su estabilidad respecto a fluctuaciones de su forma promedio). El decaimiento gradual de la estabilidad mostrado dentro de la región de inmiscibilidad en las figuras I-1b y I-2b toma lugar a medida que la proporción de líquido L_1 aumenta, también aumenta la proporción de superficie interfacial de tipo L_1V y esta captura el líquido L_2 disponible para formar la estructura interfacial de mojado perfecto. L_1 actúa como antiespumante de espuma de líquido L_2 , pero las espumas más estables de líquido L_1 son destruidas por la inestabilidad de sus intercaras L_1V ante el aumento de su grosor.

El comportamiento experimental observado para el sistema agua-etanol-n-hexano puede ser racionalizado de la misma manera que hemos descrito para los sistemas binarios. La línea de unión bb' en la figura I-2a, que separa la región I de las regiones II y III, debe corresponder a la composición y_{bb} en la figura I-5, composición a la que ocurre la transición de mojado parcial a mojado perfecto en la intercara del vapor con el líquido rico en agua. Para líneas de unión más cercanas al punto de pliegue, esta intercara consiste de una película macroscópica de líquido rico en n-hexano. Los estados interfaciales de premojado ocurren en la región de un líquido, aquel rico en agua a la izquierda de la

curva de inmiscibilidad en la figura I-2a. Entonces obtenemos el comportamiento mostrado en la figura I-2b para la estabilidad de espuma por medio del mismo razonamiento descrito en el párrafo anterior para las mezclas binarias. Las emulsiones formadas por líquidos con composición global que correspondan a la región III en la figura I-2a tienen como fase continua al líquido rico en agua, y las gotas dispersas ricas en n-hexano son capturadas por las regiones interfaciales líquido-vapor de mojado perfecto. Por el contrario, emulsiones formadas en la región II tienen como fase continua al líquido rico en n-hexano, pero en ellas la intercara líquido-vapor microscópica en grosor no absorbe como en el caso anterior a las gotas ricas en agua, y esta imposibilidad confiere a la emulsión una vida media más grande (gobernada únicamente por coalescencia de gotas).

REFERENCIAS A LA INTRODUCCION Y AL CAPITULO I

- (I-1) J.J. Bikerman, "Foams" (Springer Verlag, New York, 1973); R.J. Akers, Ed., "Foams" (Academic Press, New York, 1976); S.E. Friberg y J.M. Cox, "Nonaqueous Foams" (Chemistry and Industry, London, 1981); P. Becher, "Emulsions, Theory and Practice" (Reinhold, New York, 1965); L.M. Prince, Ed., "Microemulsions" (Academic Press, New York, 1973).
- (I-2) J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3667 (1977); B. Widom, J. Chem. Phys. 62, 1332 (1975); 68, 3878 (1978).
- (I-3) D.E. Sullivan, Phys. Rev. B20, 3991 (1979); J. Chem. Phys. 74, 2604 (1981); Faraday Symposium 16, 191 (1982).
- (I-4) H. Nakanishi y M.E. Fisher, Phys. Rev. Lett. 49, 1565 (1982); R. Pandit and M.E. Fisher, Phys. Rev. Lett. 51,

- 1772 (1983).
- (I-5) M.M. Telo de Gama y R. Evans, Mol. Phys. 48, 251 (1983);
P. Tarazona, M.M. Telo de Gama y R. Evans, Mol. Phys. 49,
283 (1983).
- (I-6) C. Varea, A. Valderrama y A. Robledo, J. Chm. Phys. 73,
6265 (1980); M.E. Costas, C. Varea y A. Robledo, Phys.
Rev. Lett. 51; 2394 (1983).
- (I-7) S. Ross y G. Nishioka, J. Phys. Chem. 79, 1565 (1975); S.
Ross y G. Nishioka en "Foams", R.J. Akers, Ed. (Academic
Press, New York, 1976).
- (I-8) S. Ross y R.E. Patterson, J. Phys. Chem. 83, 2226 (1979).
- (I-9) G. Gracia, C. Varea y A. Robledo, J. Phys. Chem. 88, 3923
(1984).
- (I-10) P.G. de Gennes y C. Taupin, J. Phys. Chem. 86, 2294 (1982);
P.S. Pershan, Phys. Today, p.25, mayo de 1982.

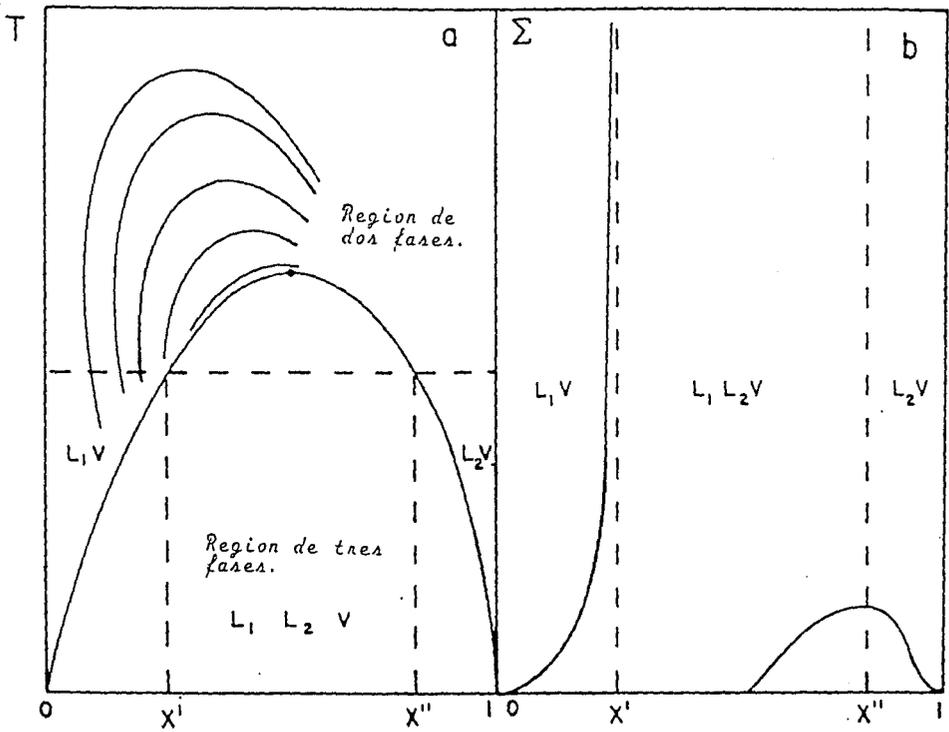


FIGURA 1.1.

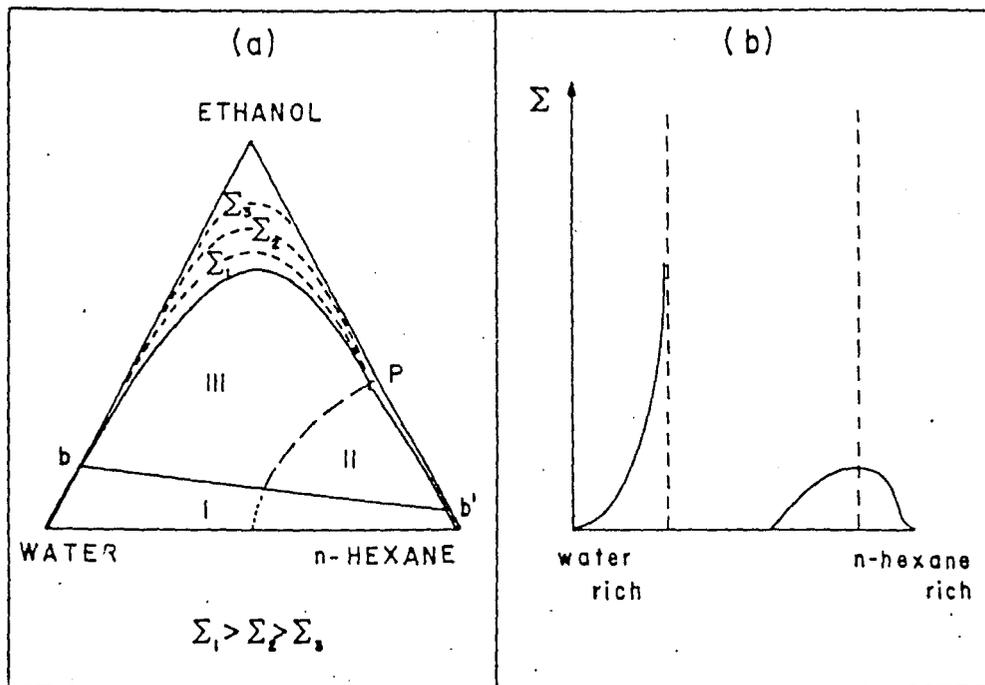


FIGURA 1.2

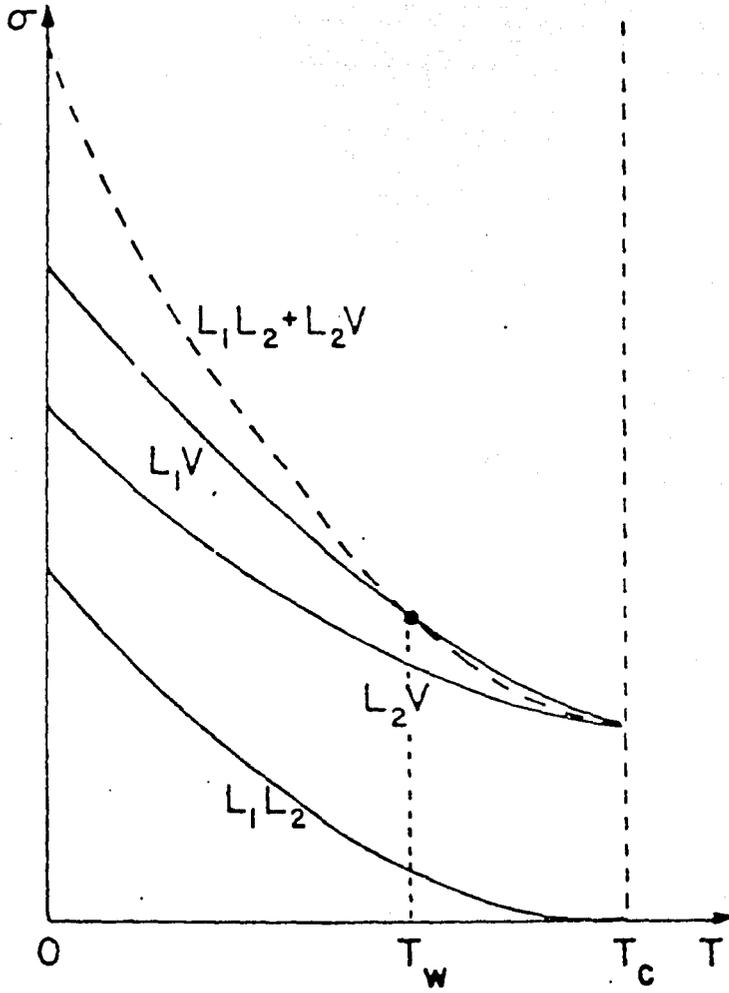


FIGURA 1.3

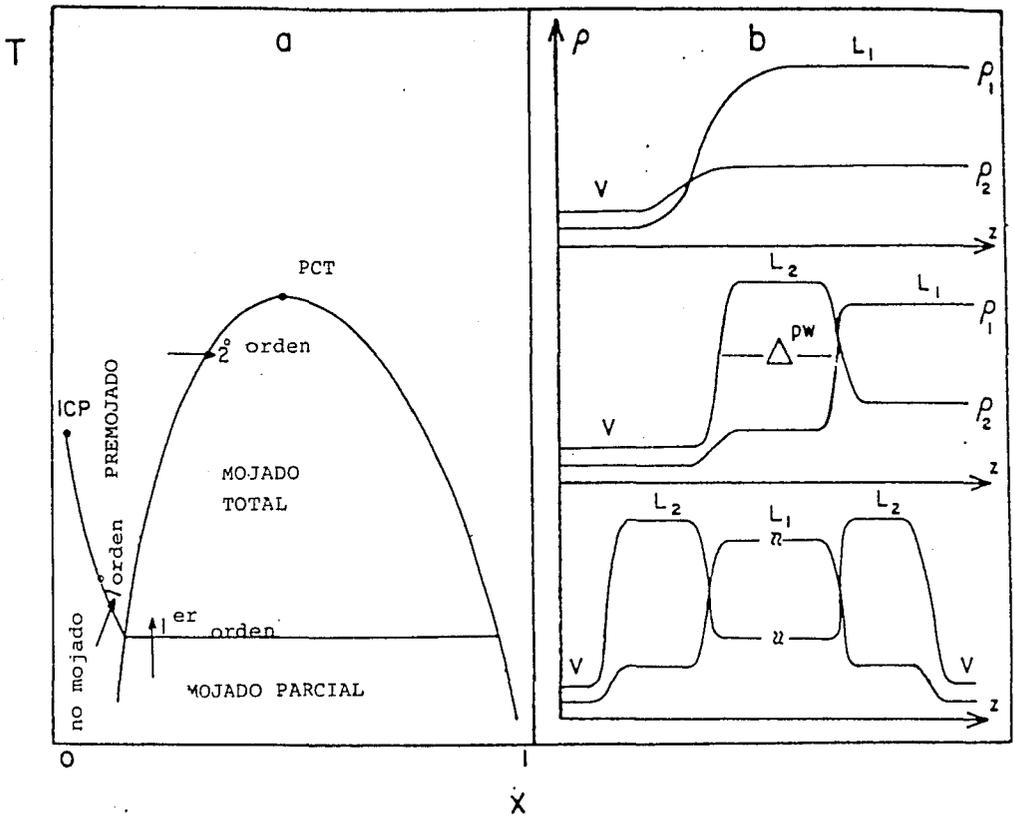


FIGURA 1.4

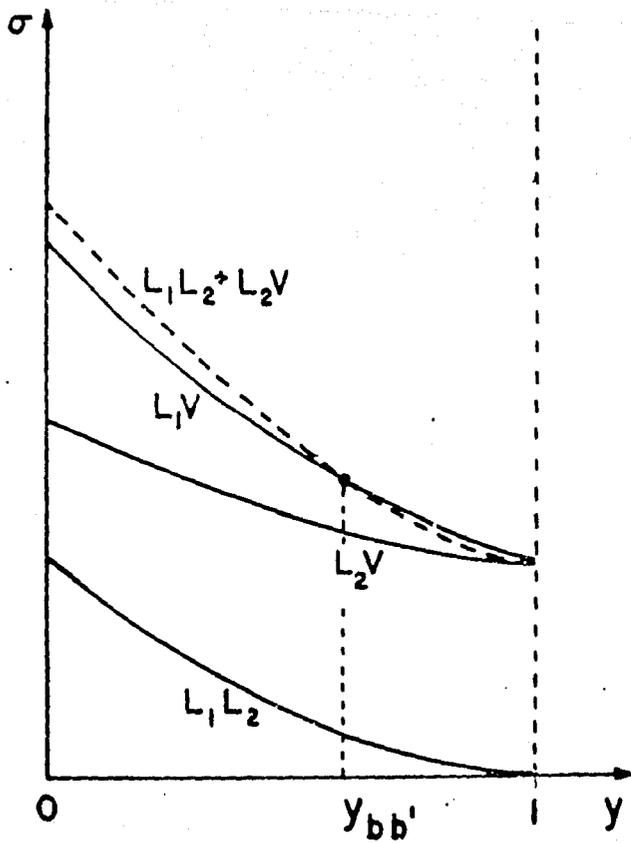


FIGURA 1.5

CAPITULO II

MICELIZACION, MOJADO Y ESTABILIDAD DE ESPUMA.

El caso fenol-agua y 2-butoxietanol-agua

La racionalización del comportamiento de las espumas transitorias tratado en el primer capítulo y su relación con los fenómenos de mojado y premojado, abre un nuevo espacio en la física de superficies en la relación mutua que guardan estos fenómenos.

Los resultados de la discusión anterior están fundados en las escasas experiencias sistemáticas de orden experimental aparecidas en la literatura (1,2), en lo referente al comportamiento de espumas y su posición al interior del diagrama de equilibrio de fases en sistemas binarios y ternarios.

Las ideas expuestas en el primer capítulo, dieron origen al estudio del sistema fenol-agua y al sistema 2-butoxietanol-agua (3,4). En el primer caso, el sistema presenta un punto crítico de solubilidad superior (TCSS) en el segundo, el punto crítico es inferior (TCSI).

El caso fenol-agua exhibe a su vez mojado parcial. El objeto de este capítulo es el de mostrar y comparar el comportamiento de la estabilidad de espuma, tensión superficial y otras propiedades entre los dos sistemas. El protocolo experimental para las

diferentes propiedades ha quedado consignado en el anexo 1 de este trabajo.

La existencia de una espuma depende principalmente de la adsorción o segregación de uno o mas componentes en la superficie. Una espuma requiere para su existencia, la presencia de al menos dos componentes. A diferencia de una emulsión, donde practicamente no es posible sobrepasar en fase dispersa c.a. 70% en volumen; una espuma es mayoritariamente fase dispersa hasta proporciones mayores c.a. 90%. Así ocurre en espumas biliquidas en comparación con las emulsiones tradicionales. La estructura reticulada continua que conforma una espuma, es una matriz continua que soporta una considerable relación de fase dispersa. La estabilidad de esta redicula se explica por la concentración de material segregado en la región inhomogenea y a cambios de elasticidad que puede presentar por efecto Marangoni (3,4). Materiales con actividad superficial moderada y elevada solubilidad en bulto, segregan escasamente en la intercara; su energia de adsorción es baja comparativamente con anfifilos típicos. Los efectos atractivos soluto solvente balancean la adsorción en la superficie líquido vapor (3) y el mantenimiento de una espuma requiere trabajo externo para formar area continuamente y de aquí el caracter transitorio de una espuma o de una emulsión agitada en un sistema binario de líquidos ordinarios.

Termodinámicamente una espuma o una emulsión, constituyen sistemas fuera de equilibrio con la tendencia natural a

desaparecer por minimización de área, sin embargo, soluciones de tensoactivos con clara identificación anfifílica, desarrollan espumas y emulsiones duraderas, con películas delgadas en el orden de diámetros moleculares formadas por lamelas bilingüidas de tensoactivo (5,6). La diferencia entre estos dos tipos de mezclas; entre los líquidos ordinarios y soluciones con carácter anfifílico, se manifiesta aun más en el comportamiento y comparación de los respectivos diagramas de fases. Para los fines de este trabajo y la comparación entre los dos tipos de mezclas, se consideran líquidos ordinarios a los sistemas que no presentan estructuras de asociación, miscibilidad parcial y puntos críticos superiores (7). Las mezclas con la presencia de anfífilos o tensoactivos formales en cambio, presentan en compañía de agua, abatimientos pronunciados en tensión superficial hasta del orden de c.a. 50 dinas/cm, la presencia de agregados micelares, existencia de cristales líquidos y/o puntos críticos inferiores; la simple alternativa de segregación se ve interrumpida por la física de la arquitectura molecular en bulto (8). Cambios entálpicos y entrópicos, parece ser que presentan caminos opuestos en estos extremos del ámbito de las mezclas. Existe evidencia, especialmente para las respectivas intercaras, que el comportamiento comparativo, difiere de manera manifiesta entre los dos tipos de mezclas. Sistemas con miscibilidad parcial, en lo que hemos estimado en denominar de "líquidos ordinarios" parecen estar asociados a la existencia de las transiciones de mojado (9,10), mientras que en el caso de tensoactivos la alternativa energética es la compactación superficial y micelización posterior (8).

Cuando una mezcla binaria en un estado termodinámico líquido-vapor (L1V), viaja en composición hacia un estado de tres fases (L1L2V) en las vecindades del punto crítico, y el sistema presenta mojado perfecto, la superficie (L1V) incrementa en esta dirección la composición del componente mayoritario en L2. Cuando la superficie L1V ha sido saturada con L2, el preferencialmente admisible en la superficie, se inicia el incremento logarítmico del espesor de la intercara hasta la aparición de una tercera fase macroscópica (9,10). Con el origen de esta tercera fase bajo el régimen de mojado perfecto, desaparece el contacto L1V por la aparición de L2. Este mismo estado puede ser apreciado como un cambio en el ángulo de contacto entre las tres posibles interfaces, cuando el avance en temperaturas es hacia T_c y en X_c (temperatura y composición crítica respectivamente). Si dos de las tensiones asociadas igualan a la tercera el ángulo de contacto transita hacia valor cero a una temperatura propia o temperatura de mojado (T_w) (10). Un sistema con la presencia de anfifilos, encuentra una segunda alternativa al engrosamiento de la película: La formación de agregados y así, la disminución esperada de al menos una de las tensiones, por efecto de temperatura y composición, es interrumpida cuando $T \rightarrow T_c$ o $X \rightarrow X_c$; la identidad entre la suma de dos tensiones y la tercera mayor no se presenta. Más aún, si la concentración micelar crítica se mantiene prácticamente constante en función de la temperatura, el efecto es especialmente notorio. Lo que una transición de mojado parcial a perfecto requiere a una temperatura específica (T_w) igualar la suma de dos tensiones a

una tercera, como consecuencia del abatimiento continuo y estrictamente decreciente con temperatura de cada tensión asociada ($\Gamma_{L1V}, \Gamma_{L2V}, \Gamma_{L1L2}$) y en el caso de un anfililo alguno de estos al menos, no decae mas con la temperatura entonces, la variación del ángulo de contacto se interrumpe o cambia de trayectoria en su comportamiento hacia la temperatura crítica (T_c); la transición de mojado se interrumpe y $T_c = T_w$. El caso fenol-agua presenta características especiales en el comportamiento del ángulo de contacto (σ) en función de la temperatura (fig. II-1). La tendencia declarada hacia mojado total que se advierte entre temperatura ambiente y c.a. 38°C , es interrumpida y al régimen de avance con temperatura cambia en su posterior solución hacia T_c . (11,12).

La distinción entre dos tipos de mezclas, definidas en este trabajo, es claramente una división en extremos de comportamiento y donde entre tales extremos pueden ocurrir un gran número de eventos en el universo de las mezclas. La competencia bulo-superficie, solubilidad-actividad superficial está contenida en la primera ley de la termodinámica; también, bajo nuestra actual visión, mojado perfecto-agregación, son condiciones reflejo de esta competencia. La hipótesis de asociación en el sistema fenol-agua, como causa del cambio de régimen en el ángulo de contacto fué sometida a examen experimental. La tensión superficial como medida de asociación ha sido probada extensamente; la saturación de la superficie se manifiesta macroscópicamente como una invariencia en la tensión superficial de la solución en relación a concentración y el

inicio de formaciones micelares. Así, se efectuaron mediciones de tensión superficial de soluciones fenol-agua en la región rica en agua. Las lecturas efectuadas en temperatura ambiente ($T = 23.5^{\circ}\text{C}$) por el método del anillo y corregidas según Harkins y Jordan (13) no sobrepasaron el 8% w de fenol; aquí, se toca la zona de coexistencia L_1L_2 del sistema. Véase anexo I para técnicas experimentales). Los últimos puntos parecen indicar saturación superficial pero la presencia de dos fases líquidas impide aseverar esta condición (véase tabla II-1). El ajuste de estos datos a la ecuación de estado Szyszkowski-Langmuir (14) señala un área de saturación de $52.6 \text{ \AA}^2/\text{molécula} \pm 0.1$:

$$\Pi = \Gamma_s RT \ln [1 + \beta x] \dots\dots\dots (II-1)$$

$$\Pi = 7.7852 \ln [1 + 4953.12 x] \dots\dots\dots (II-1')$$

$$\Gamma_s = 3.1565 \times 10^{-10} \text{ moles/cm}^2 \dots\dots\dots (II-1'')$$

En donde Π es presión superficial (diferencia entre tensión superficial del solvente puro y la solución en dinas- cm^{-1}), Γ_s concentración superficial o saturación del componente con actividad superficial (fenol en este caso) en sistema c.g.s.

El impedimento de la frontera L_1L_2V , obliga a incrementar la temperatura para lograr un aumento de composición y estados L_1V . Los resultados de tensión superficial a 60°C (Tabla II-2) ya cerca de la temperatura crítica $T_c = 66.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ según nuestras

determinaciones (15), fueron ajustados a la misma ecuación de estado superficial empleada a T=23.5°C.

$$\Pi = 9.7865 \ln \left[1 + 2634.3x \right] \dots\dots\dots (II-2)$$

$$A = 47.0 \text{ \AA}^2 / \text{molécula}$$

La figura (II-2), muestra el comportamiento de la tensión superficial a las dos temperaturas de medición (23.5°C y 60°C). De la gráfica II-2 y los ajustes correspondientes se puede apreciar que el cambio en presión superficial contra composición y la región de saturación (Γ =CTE) practicamente son independientes de la temperatura.

La figura (II-3) que representa las ecuaciones de ajuste (II-1' y II-2) confirman la baja dependencia de la presión superficial con la temperatura.

La figura (II-4) indica la fracción de cobertura superficial del fenol obtenido mediante la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{X}{\Gamma_s RT} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial X} \right)_T \dots\dots\dots (II-3)$$

Para las dos temperaturas, el cambio en composición superficial es bajo y en especial la saturación superficial (θ [23.5]= 0.99 -- θ [60°C] = 0.97) coincide para la misma composición de bulto ($w = 7\%$).

El mismo efecto se presenta en el diagrama T-x; la solubilidad del fenol en agua presenta muy baja variación para este mismo intervalo de temperatura. En suma, la actividad superficial del fenol en agua, solubilidad y zona de saturación son prácticamente invariantes con la temperatura para el intervalo $23.5^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$.

La rapidez de saturación superficial del sistema agua-fenol (fig.II-4) es ya típico de sistemas anfifílicos, notese que para composiciones de bulto cercanas al 2%w de fenol, la superficie se encuentra prácticamente saturadas. Si bien, los abatimientos en tensión superficial del agua no son del orden de magnitud de un tensoactivo declarado, la saturación superficial es indicativa de la formación de posibles agregados.

Las mediciones de conductividad destinadas a confirmar esta sospecha de agregación y micelización, aún tratándose de una molécula con dimensiones y proporciones hidrofílicas-lipofílicas lejanas a manifestarse como anfifilo, manifiestan también un cambio drástico cercano al 7%w identificado mediante tensión superficial. La fig. (II-5) muestra el comportamiento de la conductividad de las soluciones fenol-agual, a concentraciones bajas la conductividad aumenta rápidamente con la composición de fenol, alrededor del 6% w el incremento en conductividad se interrumpe; las bandas acotadas representan ± 3 la desviación estándar de los datos experimentales. Estos mismos datos representados como conductividad equivalente fig. (II-6) ponen de manifiesto el cambio de régimen en la estructura de bulto.

Soluciones con composición al 8%w de fenol fueron sometidas

a diferentes velocidades de calentamiento por análisis térmico diferencial. Los cambios exotérmicos alrededor de los 87°C pueden atribuirse al efecto de solubilización de los agregados de fenol en agua fig.(II-7).

La estabilidad de espuma en el sistema fenol-agua, muestra un comportamiento diferente a los diagramas de estabilidad reportados por Ross (1). El máximo de la espuma aparece alrededor del 7%w de fenol, justo donde ocurre la saturación superficial señalada por el comportamiento de la tensión superficial. La figura (II-8) muestra el comportamiento de la estabilidad de la espuma bajo gasto fijo de nitrógeno (5.55 ml/seg) y temperatura fija T = 60°C.

Las mediciones de estabilidad o altura de espuma se efectuaron segun la medida propuesta por Bickerman y empleado por Ross (1,2) o isafróicas (del afros - espuma). Este parámetro proporciona una medida de la estabilidad de la espuma independiente del gasto de gas espumante:

$$\Sigma = \frac{v(G) - V(G=0)}{G} \dots\dots\dots (II-4)$$

La isafroica (Σ) representa el comportamiento lineal de la altura total o volumen total (Líquido + espuma) con relación al gasto, nótese que en la ec. (II-4), el valor de la isafróica es la variación del volumen total con el gasto:

$$V(G)=V(G=0)+\Sigma G \dots\dots\dots (II-5)$$

donde $V(G)$ es el volumen o altura total de la espuma mas el líquido formador evaluado a gasto G ; $v(G=0)$ es el volumen inicial a gasto cero. Las figuras (II-9) y (II-10) muestran el comportamiento de la altura de la espuma - sin el decremento en altura del líquido formador; conforme aumenta la temperatura la altura de la espuma incrementa y el incremento de altura con el gasto no es necesariamente lineal. Los datos consignados en el anexo II, contienen las alturas relativas del líquido espuma y suma total en relación al gasto de nitrógeno. En estos casos, si existe una relación lineal entre gasto y altura total, aunque no siempre la ordenada al origen coincide con el volumen muerto o volumen a gasto cero.

Aun con estas diferencias, fueron construidas las líneas isafróicas en relación a temperatura y composición. La figura (II-11) condensa todo este conjunto de datos. La estabilidad de la espuma a 30° , 40° , 50° y 60°C es en todos los casos máxima al 7% en peso de fenol, tensión superficial, saturación superficial, solubilidad y estabilidad de espuma tanto con las mediciones de conductividad, aportan una panorámica termodinámica de las relaciones bulto superficie. La interrupción del fenómeno de mojado parece estar limitado por la formación de agregados en bulto y los datos experimentales de la estabilidad de espuma son un reflejo de la topología de la tensión superficial en relación a composición. En comparación con el caso fenol-agua, el sistema 2-butoxietanol agua (2BE-H₂O), explorado en cuanto a solubilidad, tensión superficial, estabilidad de espuma y capacidad calorífica molar aparente, presenta coincidencias y similitudes al sistema fenol agua.

El sistema 2BE-H₂O presenta un punto crítico de solubilidad inferior a $T = 49.5 \pm 0.01^{\circ}\text{C}$, figura (II-12), la tensión superficial de sus soluciones a 4,25 y 48°C presenta una zona clave de saturación superficial- figura (II-13)- y la estabilidad de la espuma es máxima a los valores equivalentes de concentración micelar crítica (CMC) de un anfifilo declarado - figura (II-14); los valores de capacidad calorífica molar aparente, medida de alta sensibilidad para asociación molecular, presentan máximos que se corresponden con los máximos en estabilidad de espuma fig. (II-15). Los avances de investigación en estos dos sistemas, fenol-agua y 2BE-agua han sido ya publicados (16-19). Los siguientes capítulos contienen la discusión y comparación de estos resultados.

- (II-1) S. Ross y G. Nishioka. J. Phys Chem. 79, 1561 (1975)
Foams, R. J. Akers Ed. Academic Press. Londres 1976.
- (II-2) J.J. Bickerman. Foams Springer-Verlang. N.Y. 1973. Cap. 1
- (II-3) D. Andelman, J.F. Joanny. J. Phys. Chem. 89, 2119 (1985)
- (II-4) J. Gracia, C. Varea y A. Robledo, J. Phys. Chem. J.Phys Chem 88, 3923 (1984);
- (II-5) B.V. Derjaguin. Acta. Phys. Chem. USSR. 10, 333 (1939);
J.S. Clunie, J.F. Goodman y B.T. Ingram "Surface and Colloid Science", E. Matijevic Ed., Wiley Interscience. N.Y. 1971.
- (II-6) S. Friberg y H. Saito, Foams. R.J. Akers Ed., Academic Press, Londo 1976; Friberg, Advances in Liquid Crystals, G.H. Brown, Ed., Academic Press. N.Y. 1978.
- (II-7) P.H. Van Kongnenburg y R.L. Scott, Philos, Trans, R. Soc. London, Ser. A. 298, 495 (1980)
- (II-8) P. Ekwall in Advances in Liquid Crystals, G.H. Brown ed. Academic P. N.Y. Vol.I, 1975 p.1.
- (II-9) J.W. Cahn. J. Phys Chem. 66, 3667,
B. Widom, J. Chem. Phys 68, 3878 (1978)
- (II-10) M.E.Costas, C.Varea y A. Robledo, Phys Rev. Lett 51, 2394 (1983)
- (II-11) J.G. Llanes Ocaña, Tesis de Maestría. F.Q. UNAM. 1984
- (II-12) J. Gracia, C.Guerrero, J.G.Llanes y A. Robledo. J. Phys. Chem 90, 1350, (1986)
- (II-13) W.D. Harkins y H. F. Jordan, JACS 52, 1751, (1930)
- (II-14) B. Szyszkowski, Z. Phys Chem 64, 385 (1908)
- (II-15) A.V. Campbell y J.R. Campbell JACS 59, 2482 (1937);
E. Schürmann y R. Diederichs, Ber, Busenges Phys. Chem. 50, 434 (1964)
- (II-16) J.Gracia, C.Guerrero, J.G. Llanes y A. Robledo, J. Phys Chem. 90, 1350, (1986)
- (II-17) F.Elizalde, J.Gracia, M.Costas. III Coloquio de Termodinámica Experimental. 213-226. México 1988.

(II-18) F. Elizalde. Tesis de Licenciatura UNAM En curso

(II-19) F. Elizalde. J. Gracia, M. Costas. J. Phys Chem. 92,
3565, 1988.

TABLA II-1

TENSION SUPERFICIAL FENOL/AGUA 23.5°C ± 0.05

W	$X_2 \cdot 10^3$	f (dinas/cm)	Δf^* (dinas/cm)	P_4^{23} (g/cm ³)	R ³ /V	σ (dinas/cm)	II exp. (dinas/cm)	II Teo (dinas/cm)	Δ (t-e)
1	1.9373	58.20	0.00	0.9984	1.21	53.72	18.88	18.34	-0.54
2	3.8910	54.60	0.30	0.9996	1.30	50.07	22.53	23.43	+0.90
3	5.8817	50.90	0.05	1.0001	1.34	46.47	26.13	26.51	+0.38
4	7.9092	48.00	0.00	1.0010	1.48	43.63	28.97	28.75	-0.22
5	9.9767	46.10	0.00	1.0025	1.54	41.77	30.83	30.52	-0.31
6	12.0732	44.40	0.05	1.0032	1.60	40.14	32.46	31.98	-0.48
7	14.1932	43.50	0.00	1.0034	1.63	39.28	33.32	33.22	-0.10
8	16.3692	43.00	0.00	1.0034	1.65	38.79	33.81	34.31	+0.50
8.07	16.50	43.00	0.00	1.0034	1.65	38.79	33.81	-----	-----

W% Porcentaje en peso fenol

X_2 Fracción mol. de fenol

f Lectura experimental

Δf Diferencia entre dos réplicas

ρ Densidad de las soluciones

Tensión superficial real

II exp. Presión superficial experimental

II teo Presión superficial teorica (ec II-1)

Δ Diferencia en II teórico-experimental

$$\left[\frac{\sum \Delta^2}{n} \right]^{1/2} = 0.48 \text{ dinas/cm}$$

TABLA II-2

TENSION SUPERFICIAL FENOL/AGUA T=60°C ± 0.02

% W	σ (dinas/cm)	R^3/v	σ (dinas/cm)
1	54.2	1.28	49.76
2	45	1.53	41.27
3	42.2	1.65	38.06
4	39.2	1.78	35.16
5	37.5	1.86	33.56
6	35.9	1.95	31.99
7	35.5	1.97	31.63
8	36.0	1.94	32.08
9	37.5	1.87	33.53
10	37.5	1.86	33.74

$\sigma^0 = 66.25$ dinas/cm.

FIG. II-1

ANGULO DE CONTACTO/ FENOL - AGUA

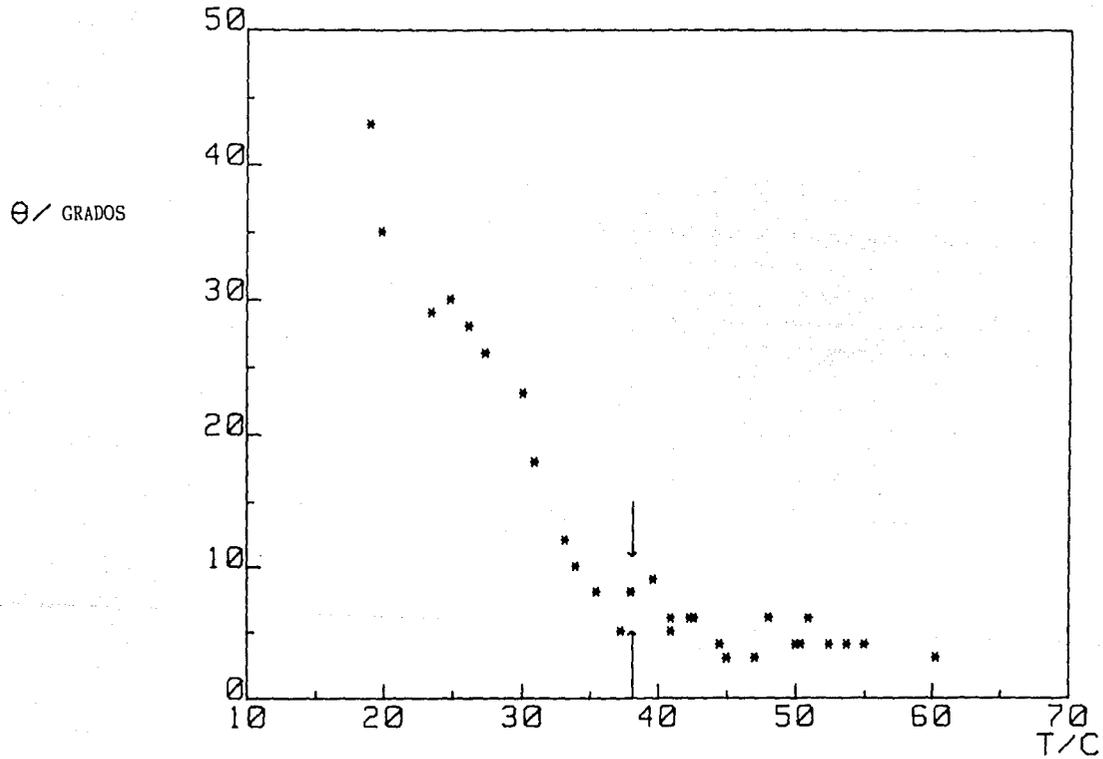


FIG. II-2

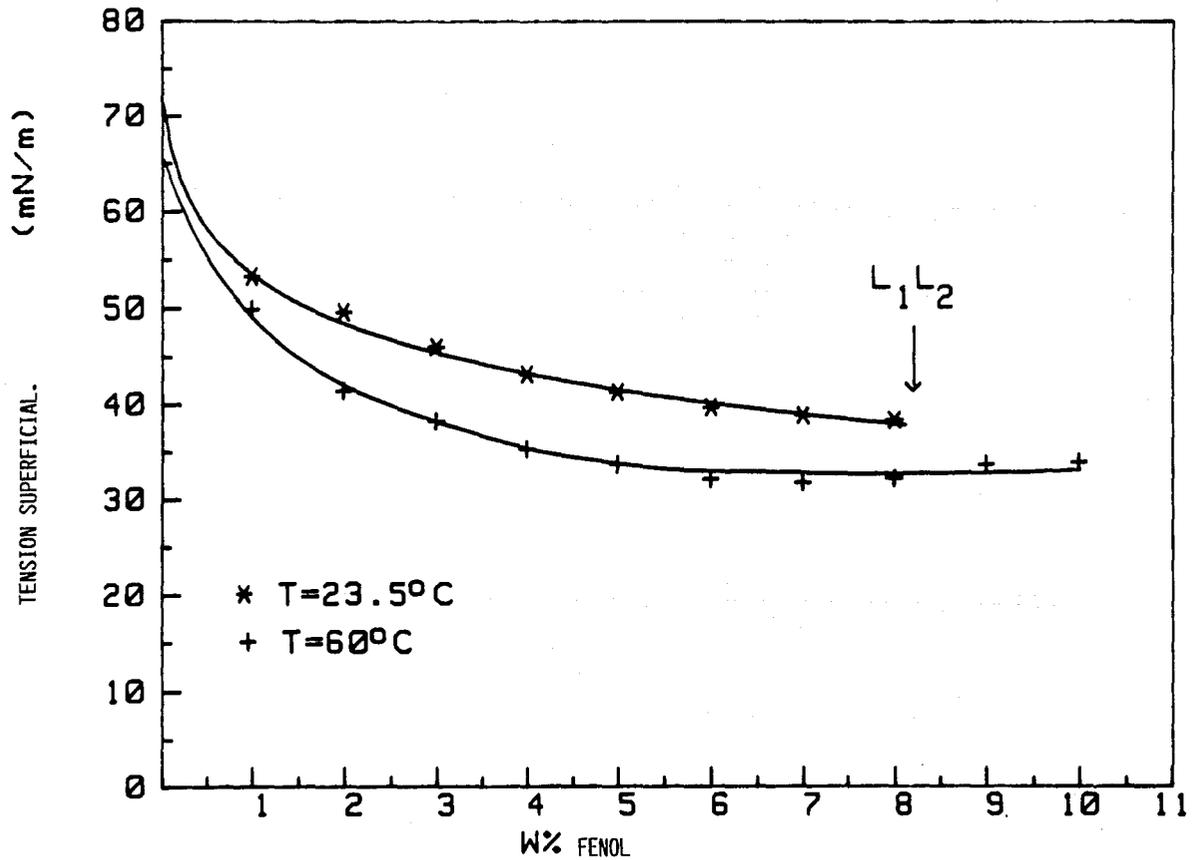


FIG. II - 3

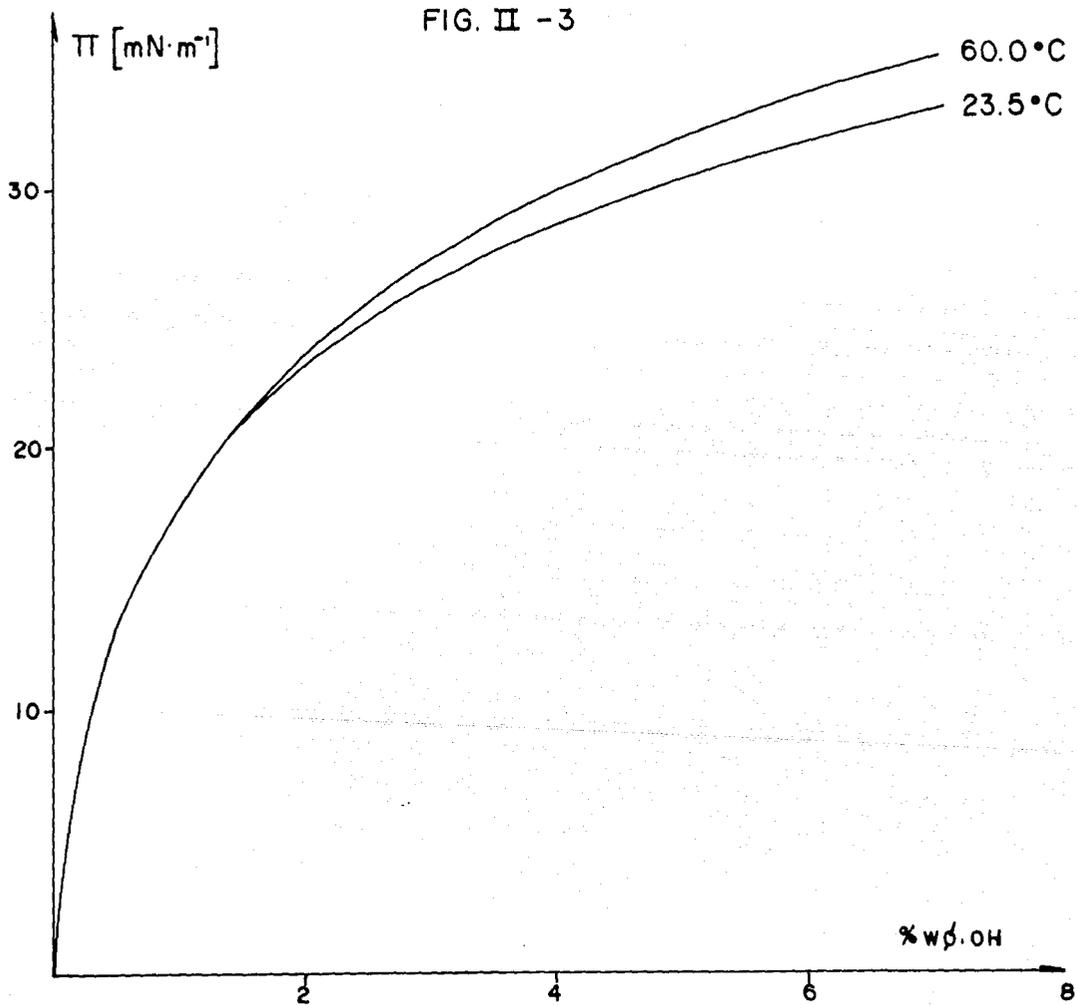


FIG II-4

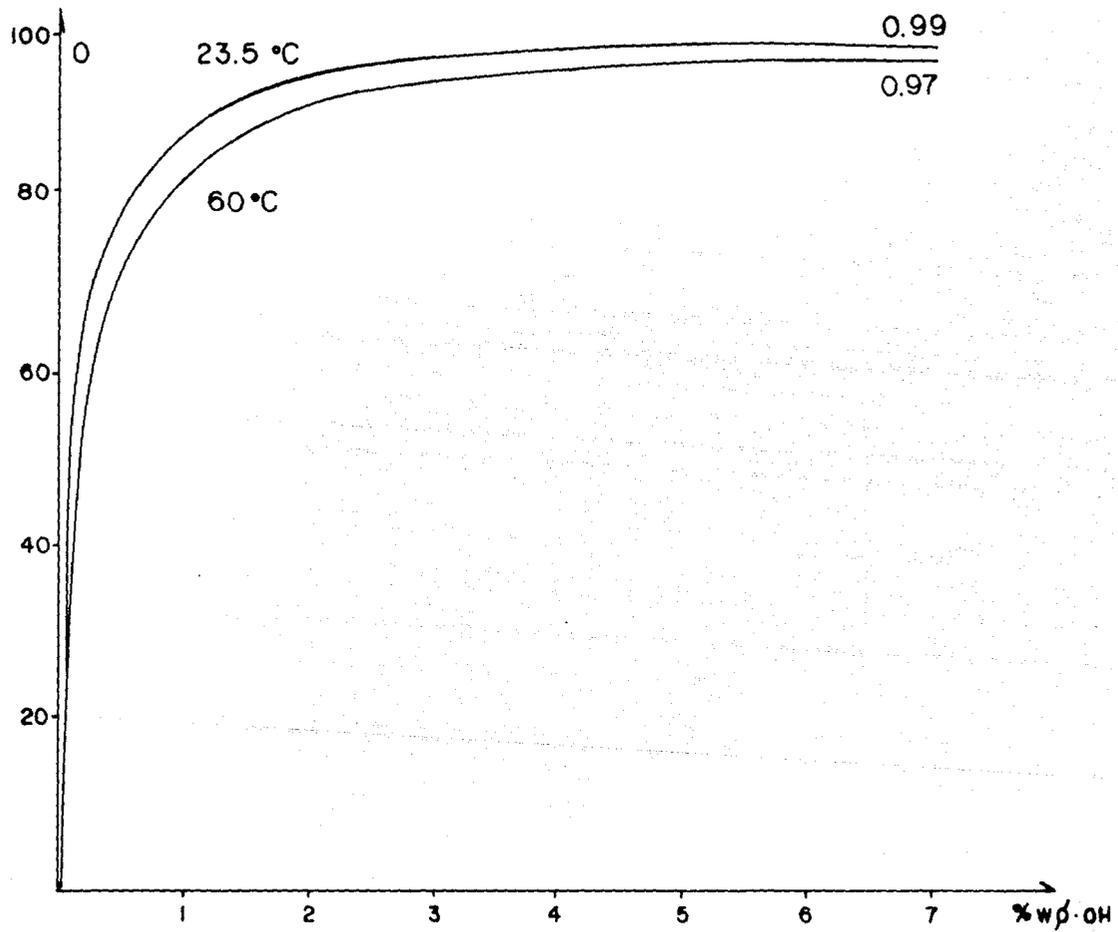


FIG. II - 5

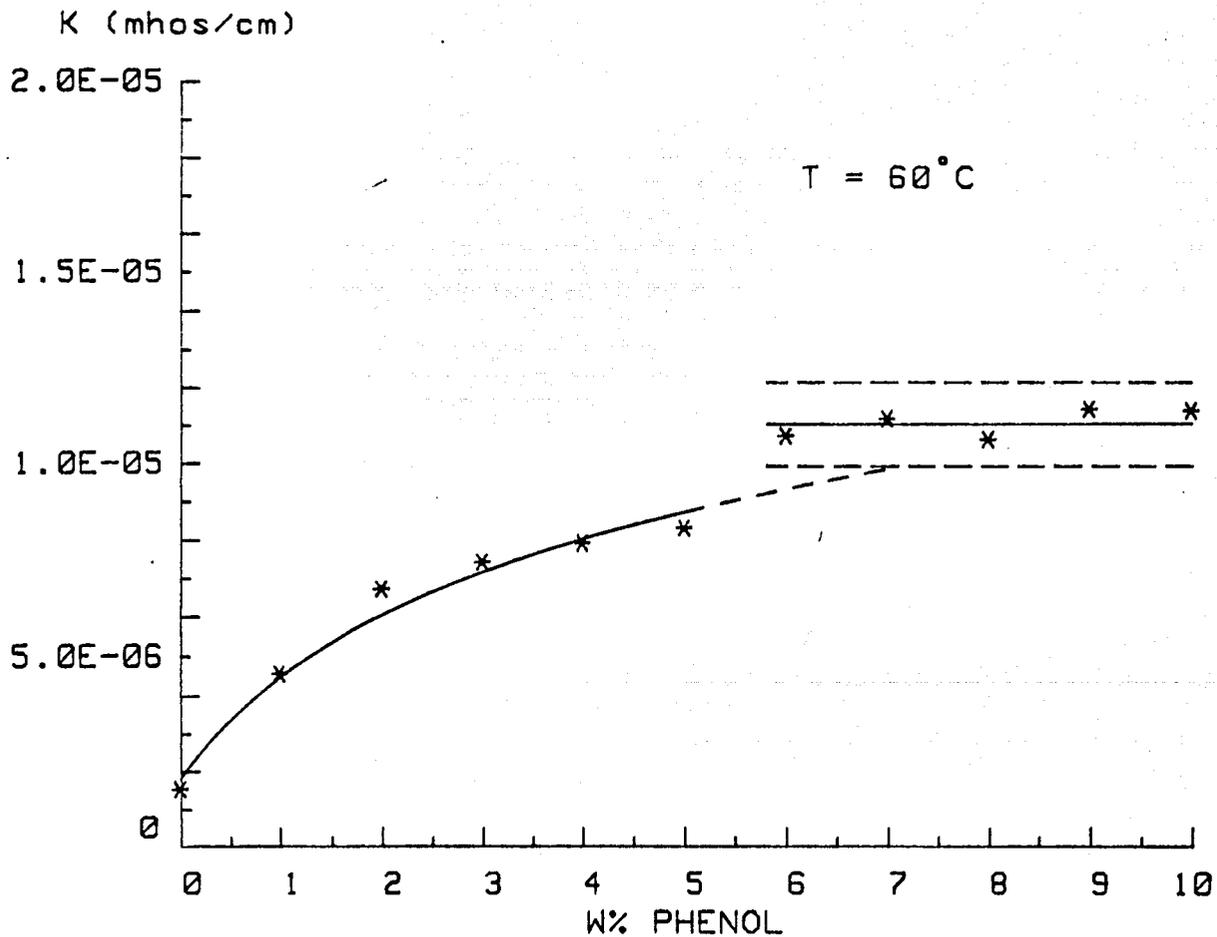


FIG. II - 6

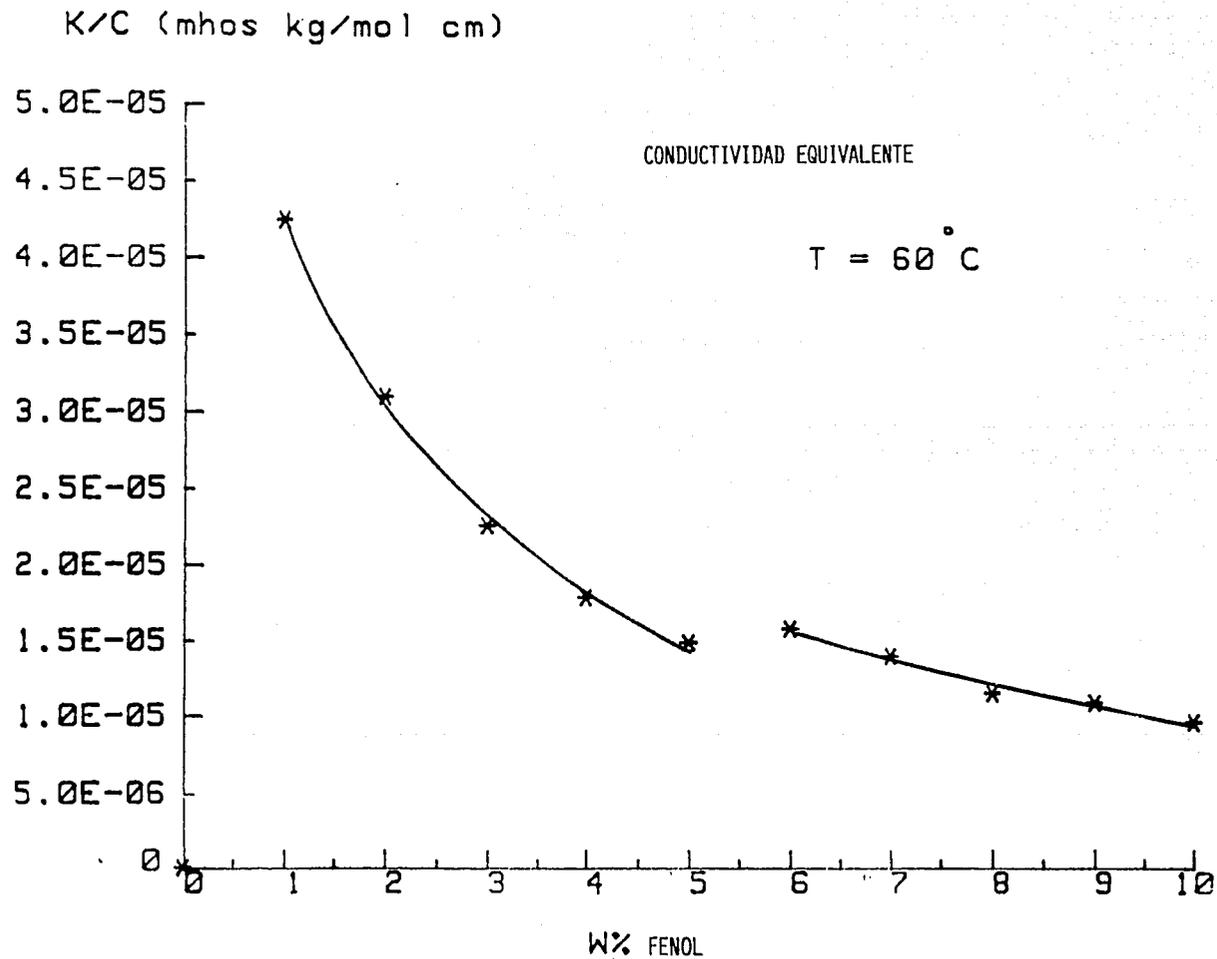


FIG. II - 7

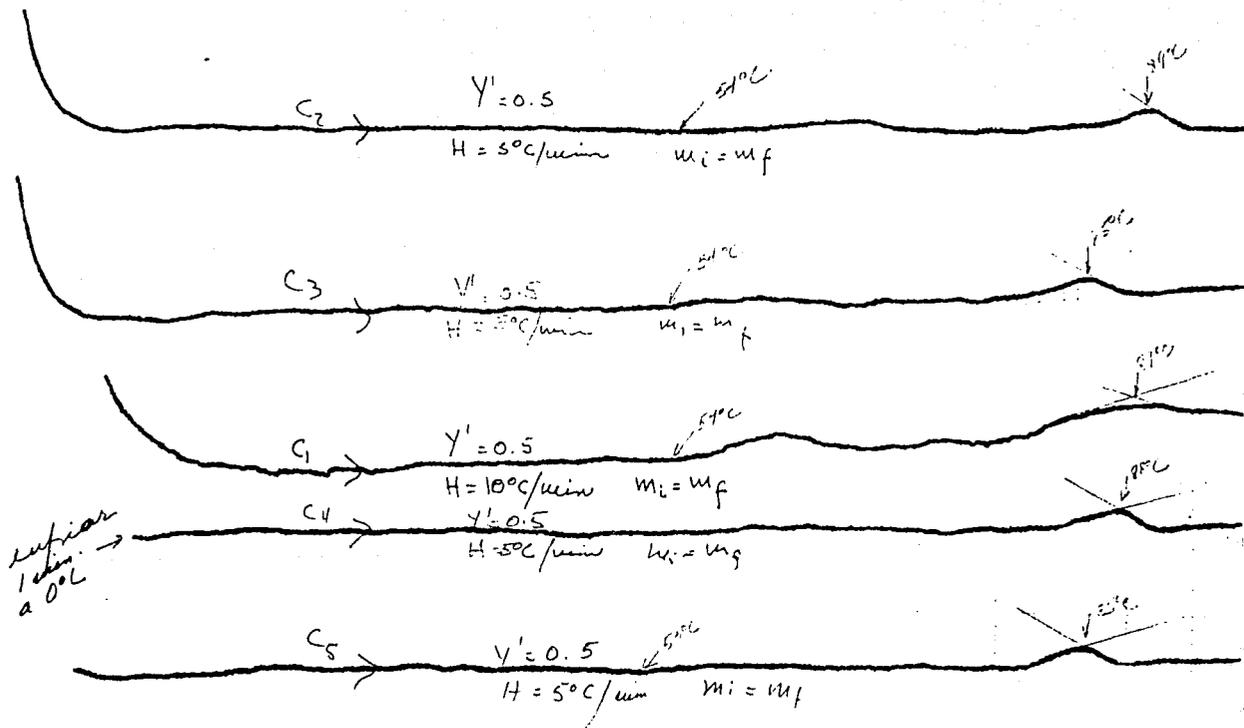
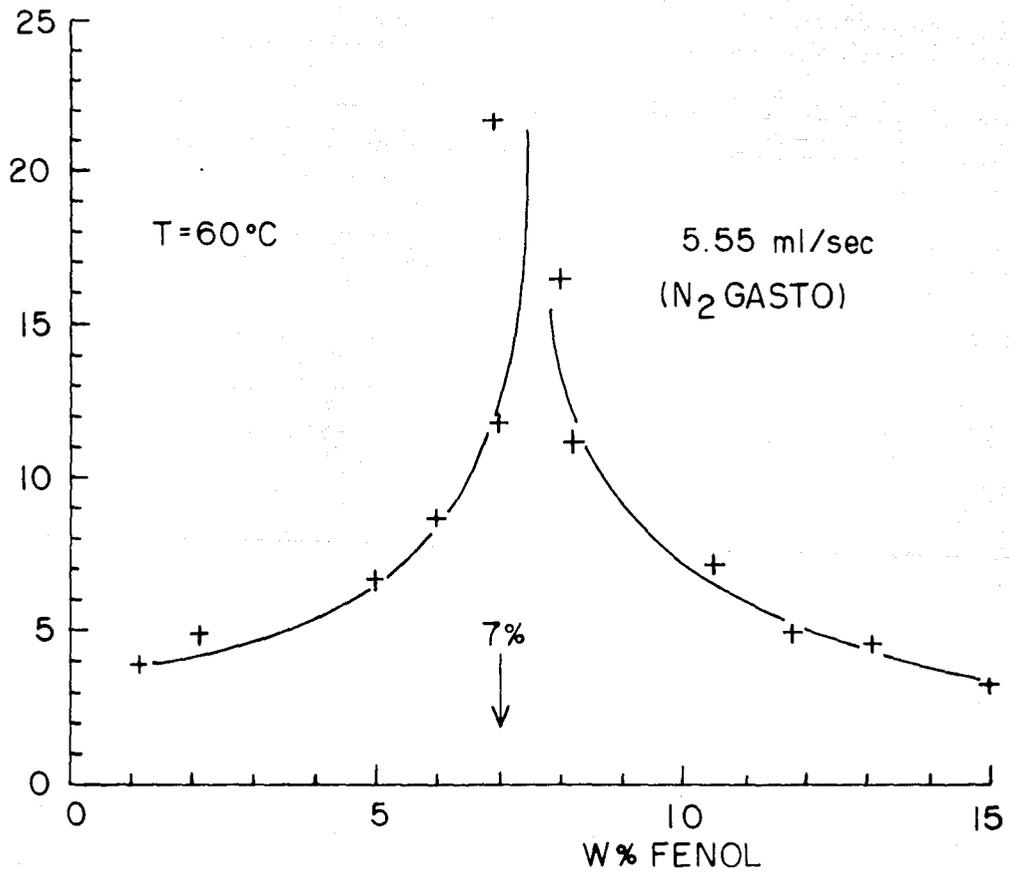


FIG. II - 8

h ESPUMA (cm)



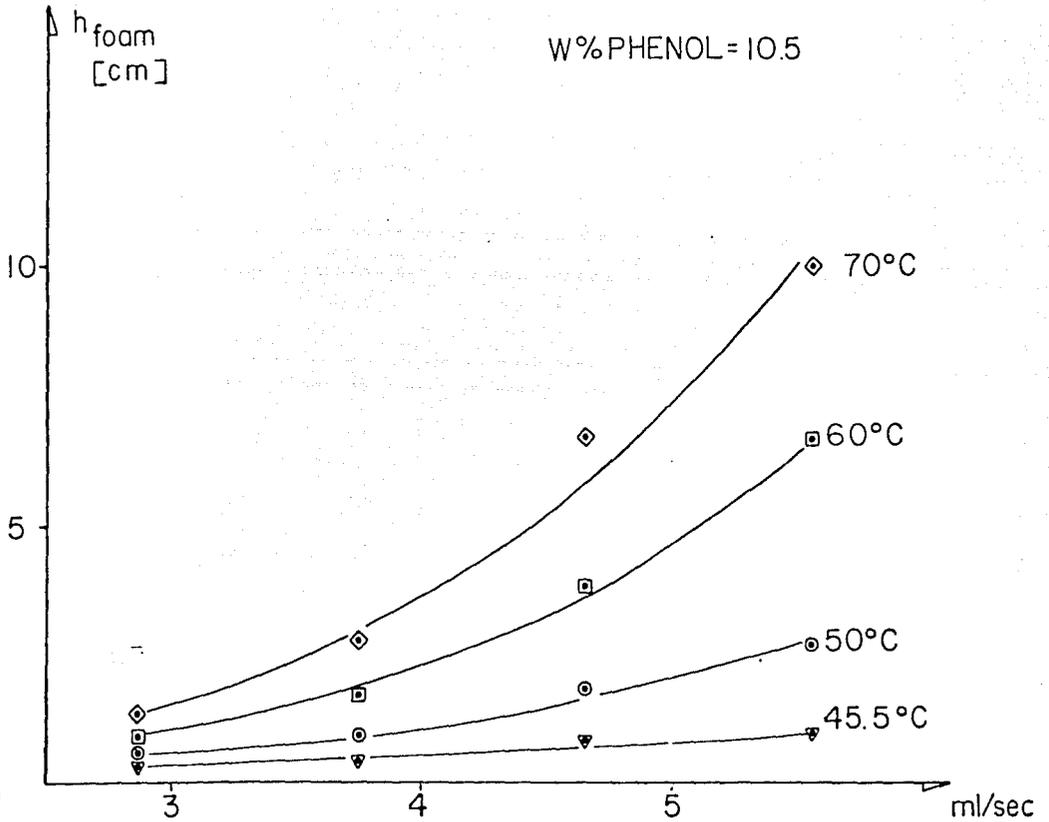
T=60°C

5.55 ml/sec
(N₂ GASTO)

7%
↓

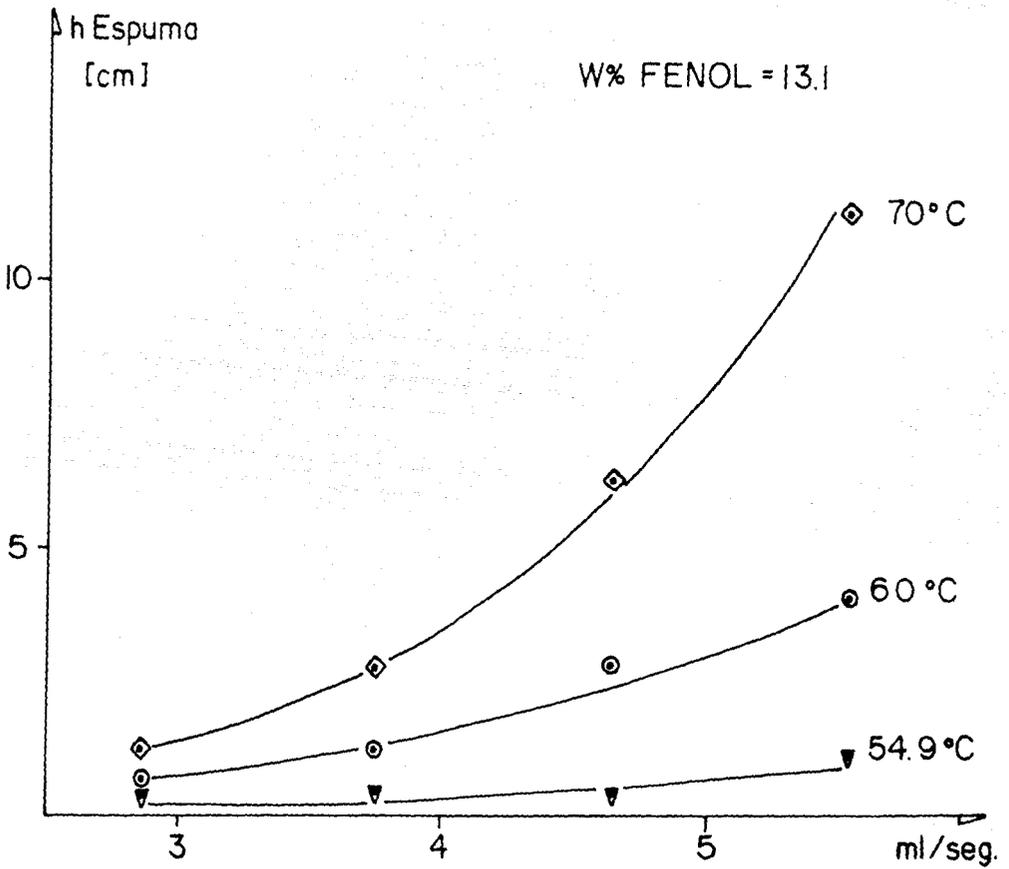
W% FENOL

FIG. 11 - 9



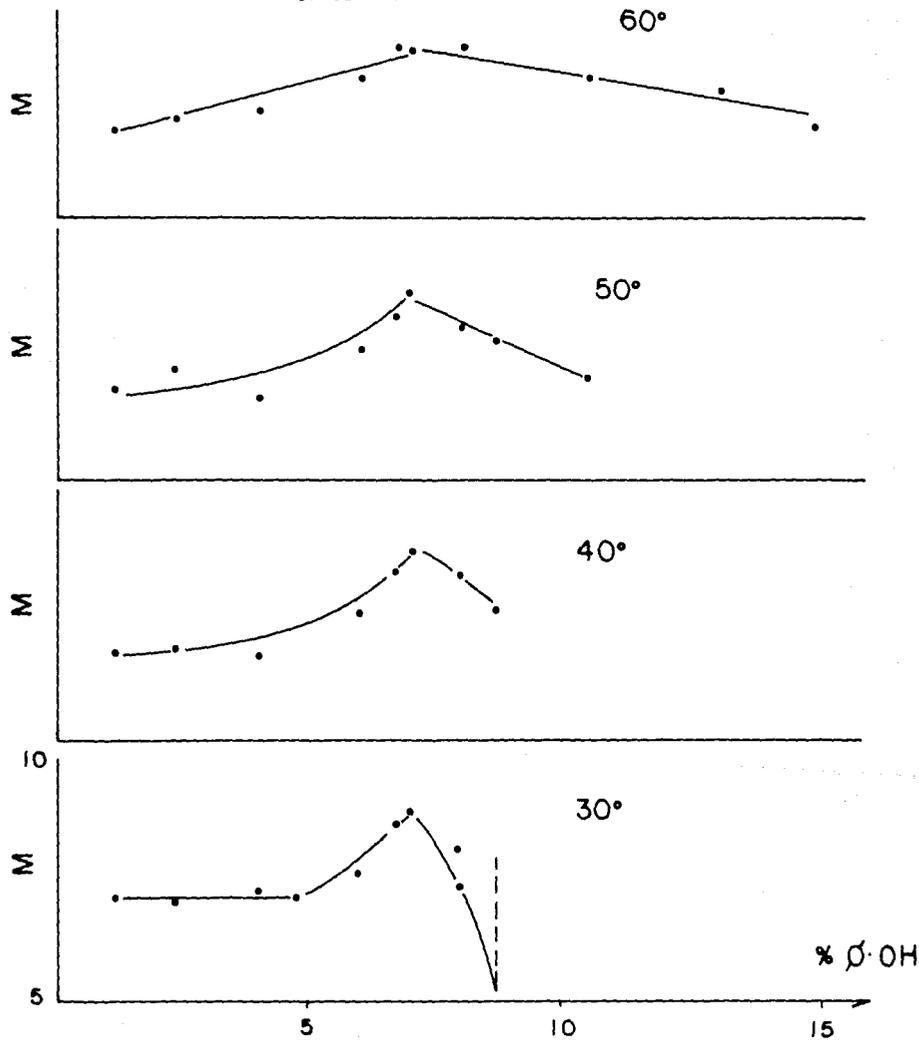
N_2 FLOW RATE

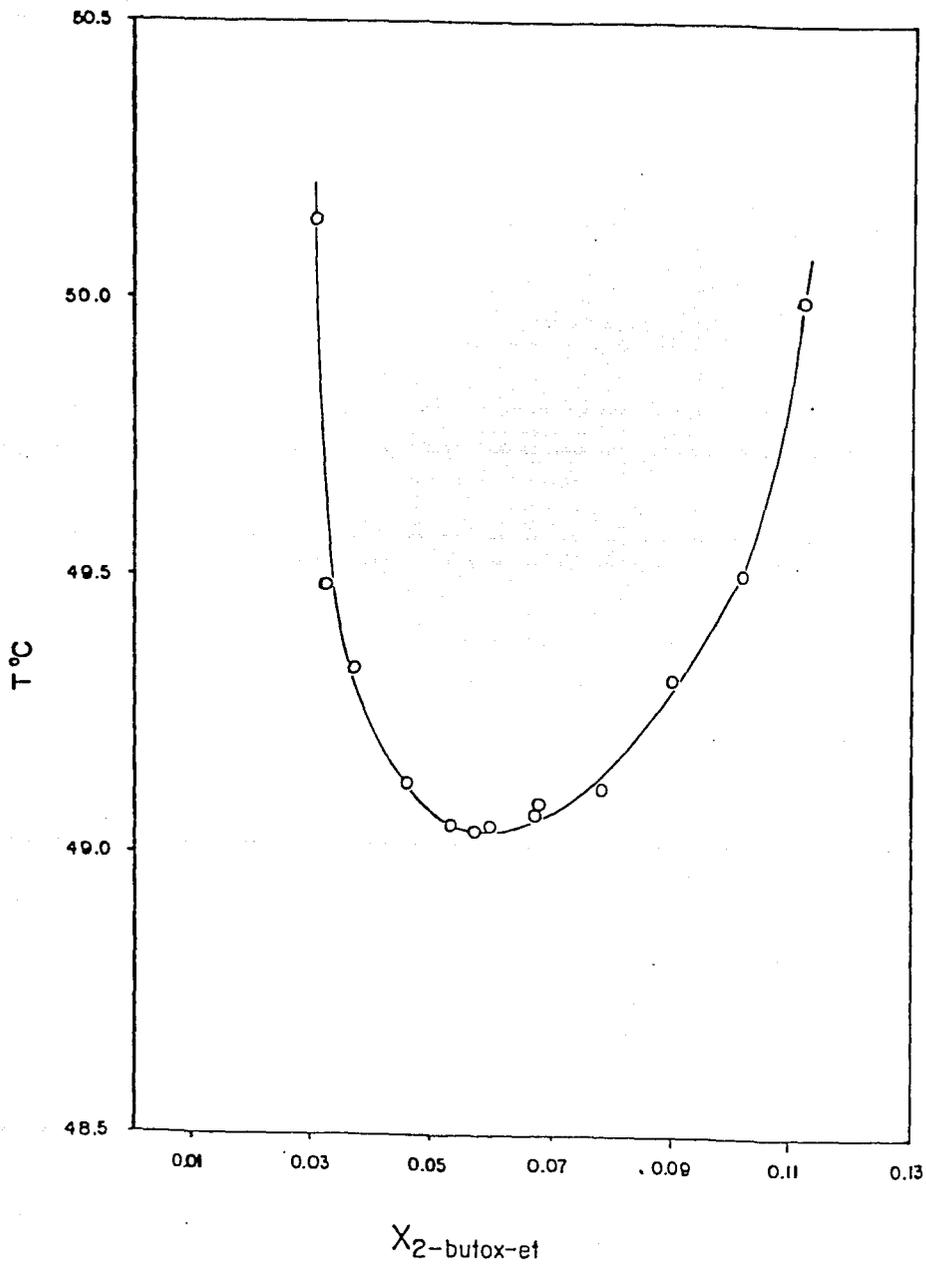
FIG. II - 10

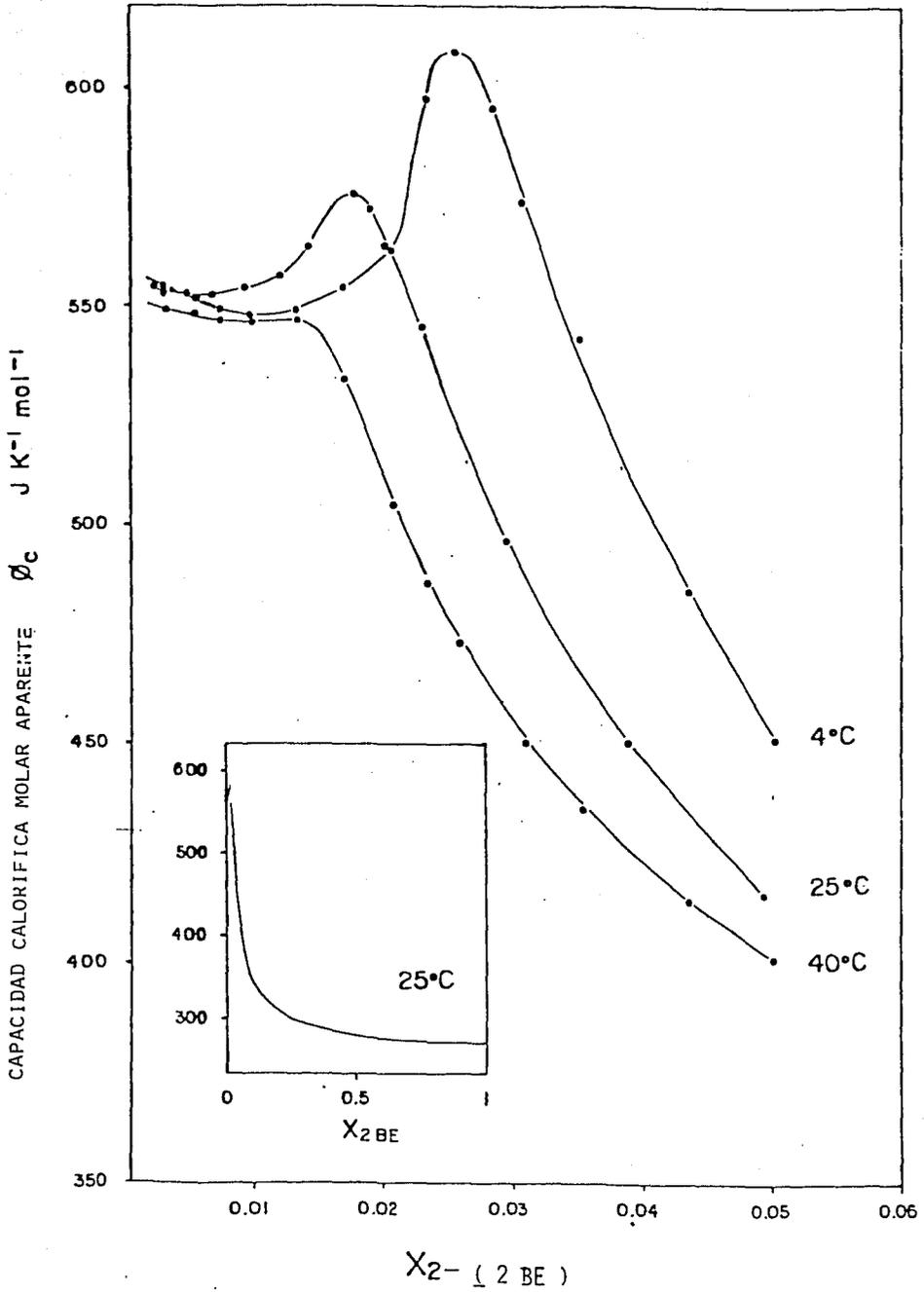


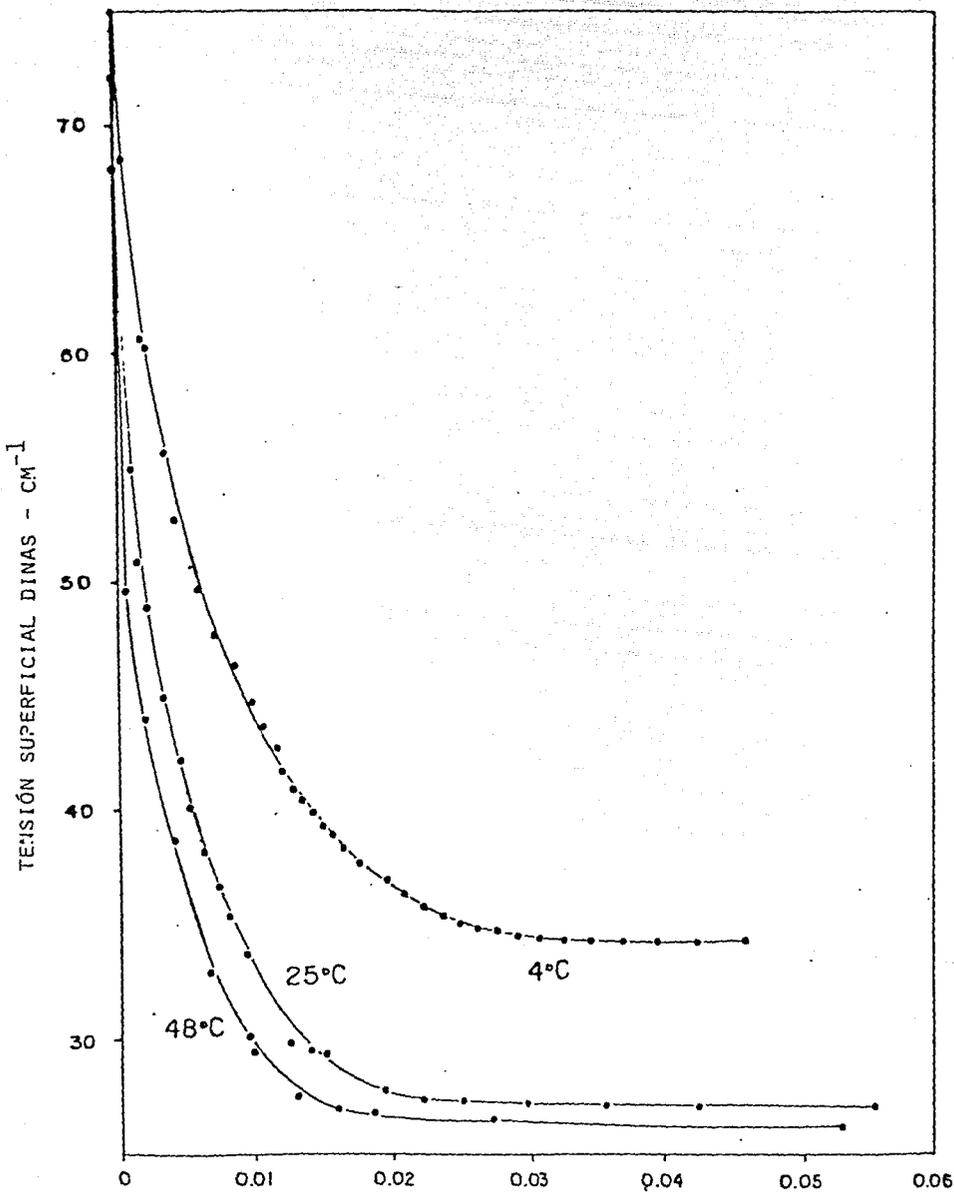
N₂ GASTO

FIG. II-11

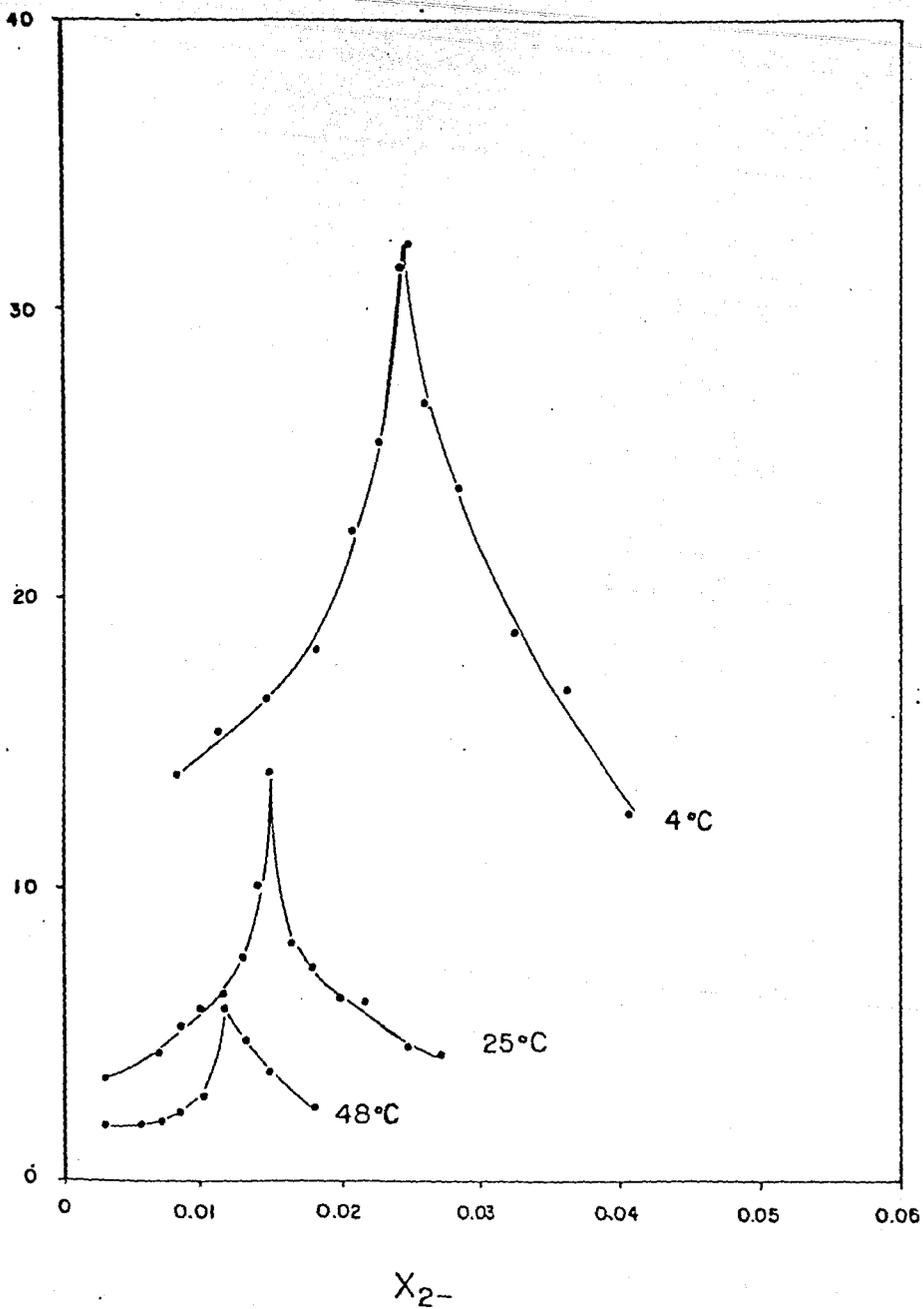








X₂ - (2BE)



CAPITULO III

ESPUMAS TRANSITORIAS. PREDICCIÓN

Los estudios sistemáticos sobre el comportamiento de espumas transitorias al interior del diagrama de fases, efectuados por Ross et al, Gracia et al y Elizalde et al (III-1-6) conforman un esquema novedoso sobre la física de las espumas. Sin embargo, su predicción aún no han sido aclarada. La siguiente discusión sobre la estabilidad de las espumas transitorias se apoya en la fundamentación termodinámica de regiones inhomogéneas:

La diferencia de presiones entre dos fases, implica la presencia de curvatura. Fuera de campos externos una superficie tiende a la adquisición de la forma esférica; en este caso la diferencia de presiones es dos veces la tensión de la tensión de intercara veces la curvatura esférica. Sobre esta expresión, Gibbs establece el concepto de módulo de elasticidad para superficies fluidas:

$$c = 2 \frac{\partial \sigma}{d \ln a} \quad \text{(III-1)}$$

Donde c es el módulo de elasticidad, σ la energía de superficie y (a) el área superficial asociada. Sea σ intercambiada por la presión superficial $\pi = \sigma_1^0 - \sigma$, y (a) por el área molar \bar{a}_2 asociada al área de saturación \bar{a}_s o sus respectivos valores inversos de concentración superficial Γ_2 y Γ_s respectivamente, la ecuación (III-1) toma la forma:

$$c = 2 \frac{\partial \pi}{\partial t n \Theta} \quad (\text{III-2})$$

donde Θ es Γ_2/Γ_s o cobertura superficial. Con esta nueva presentación del módulo de Gibbs, es posible recurrir a diferentes relaciones o ecuaciones superficiales de estado, donde resulte explícita la relación de presión superficial y fracción superficial de Gibbs.

Tomemos el caso superficial de comportamiento ideal definido por:

$$\bar{\pi} a = RT \quad (\text{III-3})$$

ó

$$\pi = \Gamma_2 RT \quad (\text{III-3}')$$

ó

$$\pi = \Gamma_s RT \Theta \quad (\text{III-3}''')$$

ó

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (\text{III-3}''')$$

Ya que el reparto bulto-superficie a dilución infinita es $\Theta = \beta x$. De la ec. (III-2), el módulo de elasticidad c para el caso de una película líquida ideal es:

$$c = 2 \Gamma_s RT \beta x \quad (\text{III-4})$$

ó

$$c = 2 \Gamma_s RT \Theta \quad (\text{III-4}')$$

Las ecs. 4 y 4', señalan que una espuma de tipo ideal presentará elasticidad o estabilidad proporcional a la composición de bulto o superficie.

Una de las ecuaciones de superficie de mayor versatilidad en la representación del comportamiento de tensoactivos con la presencia de concentraciones micelares bajas, es la propuesta por Szyszkowski-Langmuir:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (\text{III-5})$$

$$\text{ó} \quad \pi = \Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad (\text{III-5}')$$

La relación entre composición superficial y de bulto, está dada por isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (\text{III-6})$$

Los límites a dilución infinita de las ecs. (III-5) y (III-5') corresponden al comportamiento ideal de las ecs. (III-3'') y (III-3'''). Del módulo de elasticidad de Gibbs (ec. III-2) y la ec. (III-5'), resulta:

$$\epsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (\text{III-7})$$

La ec. (III-7) muestra ya una divergencia de la estabilidad de la espuma o elasticidad con la composición superficial. Sin embargo, por la estructura del modelo de Langmuir, la ec. (III-7) en relación a la composición de bulto, toma nuevamente la forma ideal:

$$\epsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\theta}{1 - \theta} = \epsilon = 2\Gamma_s RT \beta x \quad (\text{III-8})$$

Otras ecuaciones de estado superficial, resultaron también infructuosas en la descripción del comportamiento experimental de la estabilidad de espumas. Las ecuaciones sujetas a comprobación fueron en su conjunto de monocapas superficiales. Este fracaso para describir la realidad experimental se explica en relación a la estructura de la espuma. Una columna de espuma en contacto con líquido de su propia solución original ($Z = 0$), está compuesta por partículas de vapor dispersas en la matriz continua de solución a manera de una emulsión; la película de líquido que separa partículas de vapor o gas adyacentes, es una película de espesor infinito en relación a los diámetros moleculares del material segregado en la superficie (L/V). En la medida que progresa la altura de la columna de espuma ($Z > 0$), se establece un reflujo de material a contracorriente: en la posición $Z = Z_{max}$, la espuma colapsa y forma instantáneamente líquido de bulto que retorna a la solución formadora viajando a través de lamelas que componen los estadios de posiciones menores a Z_{max} . En este proceso la superficie tiende a composiciones de equilibrio con el líquido de bulto; el resultado es el de un mayor enriquecimiento superficial. El líquido ascendente transportado por el gasto volumétrico del gas, tiende a diluir este efecto. Sin embargo el drenado y secado de las etapas superiores es acelerado por el efecto de gravedad y flujos de Plateau. El resultado neto de este proceso de rectificación y drenado, es el adelgazamiento y enriquecimiento de las películas de líquido que conforman la columna de espuma. El comportamiento lineal que prescriben las

ecs. (III-4) y (III-8), resulta válido si son aplicadas a espumas de baja estabilidad localizadas en la zona diluida de diagramas de fases, donde el comportamiento con actividad superficial es el minoritario y donde la matriz del líquido mantiene a la fase dispersa en la calidad esférica; donde los espesores de líquido son infinitos en relación a los espesores del material superficial. En la medida que la espuma asciende ($Z \rightarrow Z_{\max}$), la altura hidrostática disminuye, la diferencia de presión al interior de la fase dispersa disminuye y se incrementa simultáneamente radio y volumen de la fase dispersa con el consecuente decremento volumétrico de la matriz. La rectificación y enriquecimiento bulto-superficie, viaja en composición hacia la posición del tensoactivo puro en su propio diagrama de fases; si el diagrama presenta regiones de cristales líquidos, la espuma adquiere entonces carácter permanente: la cercanía y colisión de dos partículas dispersas, cada cual con una estructura compacta de monocapa orientada, reproduce un estado de equilibrio local del diagrama temperatura-composición. Esta estructura de mínima energía y alta viscosidad, compensa el efecto de curvatura y energía superficial ca. Si el diagrama de fases del binario que forma la espuma pertenece al tipo de solubilidad total o parcial con temperatura, y no micelización, las partículas dispersas formadoras de redes de espuma compacta asemejan en el mayor de los casos al menos a la estructura de una bicapa con líquido de bulto común. Es por esta razón que una ecuación de estado superficial de una monocapa resulta insuficiente para describir el comportamiento de la espuma transitoria. Proponemos entonces, como ecuación de estado superficial, la extensión natural del

modelo de Szyszkowski-Langmuir a multicapas:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left[\frac{1 - x + \beta x}{1 - x} \right] \quad (\text{III-9})$$

La forma de θ para la ecuación 9, puede obtenerse de la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$\theta = \frac{\beta x}{(1 - x)(1 - x + \beta x)} \quad (\text{III-10})$$

Y de las ecs.(III-10) y (III-9) se obtienen las derivadas correspondientes:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\beta(1 - x^2 + \beta x^2)}{(1 - x)^2(1 - x + \beta x)^2} \quad (\text{III-11})$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial x} = \frac{\beta}{(1 - x)(1 - x + \beta x)} \quad (\text{III-12})$$

El módulo de elasticidad de Gibbs (ϵ) o estabilidad en términos de espuma es como:

$$\epsilon = 2\Gamma_s RT \frac{\beta x}{1 - x^2 + \beta x^2} \quad (\text{III-13})$$

Nótese que bajo condición a dilución infinita, la ec.(III-13)

reproduce los resultados de las ecs. (III-4) y (III-8):

$$\lim_{\theta} c = 2\Gamma_s RT\beta x \quad (\text{III-14})$$

$$x \rightarrow 0$$

La ec. (III-13) presenta un valor máximo en:

$$X_{\max} = (\beta - 1)^{-1/2} \quad (\text{III-15})$$

y la altura máxima de la espuma a temperatura constante es:

$$c(X_{\max}) = \Gamma_s RT \frac{\beta}{\beta - 1} \quad (\text{III-16})$$

Si $\beta \gg 1$ entonces

$$c(X_{\max}) \cong \Gamma_s RT \quad (\text{III-16}')$$

Cuando $\theta = 1$, implica para x :

$$x = \frac{1}{\beta^{1/2} + 1} \quad (\text{III-17})$$

Si nuevamente, $\beta \gg 1$, comparando las ecs. (III-15) y (III-17), el pico máximo de la espuma se logra cuando la película toca prácticamente la saturación superficial en términos de monocapa.

De las ecs. (III-15) y (III-17) y la condición de saturación en una monocapa $\theta = 1$ tenemos:

$$X_{\max} \cong X(\theta = 1) = X_{\text{cmc}} \quad (\text{III-18})$$

El parámetro β , generalmente obtenido por iteración numérica de

los datos experimentales, contiene en este caso, información termodinámica del sistema:

$$\beta = \left[\frac{1 - X_{cmc}}{X_{cmc}} \right]^2 \quad (III-19)$$

La ec.(III-19) puede emplearse para evaluar el parámetro de reparto β a partir de los datos experimentales de concentración micelar crítica (cmc) o contando con datos de ajuste, evaluar analíticamente la cmc.

SISTEMA FENOL-AGUA

La tabla (II-1), muestra el comportamiento de la tensión o presión superficial de soluciones acuosas de fenol a 296.65°K (23.5°C). Los parámetros de ajuste corresponden a las ecs.(III-9) y (III-10). Como puede apreciarse, $\beta \gg 1$ y de aquí, el empleo de la ec.(III-19) resulta permisible.

$$\beta = 4335.8$$

$$\Gamma_g = 32.842 - 10^{-11}$$

La concentración crítica o concentración de agregación en bulto, evaluada experimentalmente, gráficas (III-I) y (III-II), es de 0.0146 en fracción mol; mediante las ecs.(III-17) y (III-19) la cmc es 0.0150, lo que representa una diferencia de 4.10^{-4} en fracción mol. De acuerdo a la ec.(III-16') la altura máxima de espuma es:

$$\Gamma_s RT = 8.1004$$

cuando $x = X_{cmc}$, $e = 1$.

Los datos experimentales de las gráficas (III-3-7) confirman estos resultados: la fracción molar $x = 0.015$ corresponde al porcentaje en peso de fenol a 7.37%. (Veáse gráficas II-8 y II-11)

SISTEMA AGUA-2BUTOXIETANOL.

El ajuste de los datos experimentales-tensión superficial Vs. fracción mol mediante la Ec.(III-9), para el sistema agua-2butoxi-etanol, en función de la temperatura genera los coeficientes siguientes (Véase gráfica II-15).

T (°C)	$\Gamma_s RT$ (dinas-cm ⁻¹)	β
4	11.09	1483
25	10.13	4528
48	9.08	6626

Según la Ec.(III-15), el máximo en espumación (X_{max}) en función de la temperatura ocurre en las composiciones (véase gráfica II-15).

T (°C)	X_{max} (Ec. III-15)	X_{max} (experimental)
4	0.0260	0.0252
25	0.0149	0.0150
48	0.0123	0.0118

La comparación de la magnitud de la columna de espuma es según la Ec. (III-16) en sus respectivos máximos:

T (°C)	$c(X_{max})^*$ (Ecs. III-16)	$c(X_{max})$ (experimental)
4	11.10	32.24
25	10.13	13.99
48	9.08	5.95

* nótese sobre relaciones $\exp c$ Vs. $c \exp$

La concentración micelar crítica (CMC^{*}) según las Ecs. (III-17-18) en relación a temperatura son:

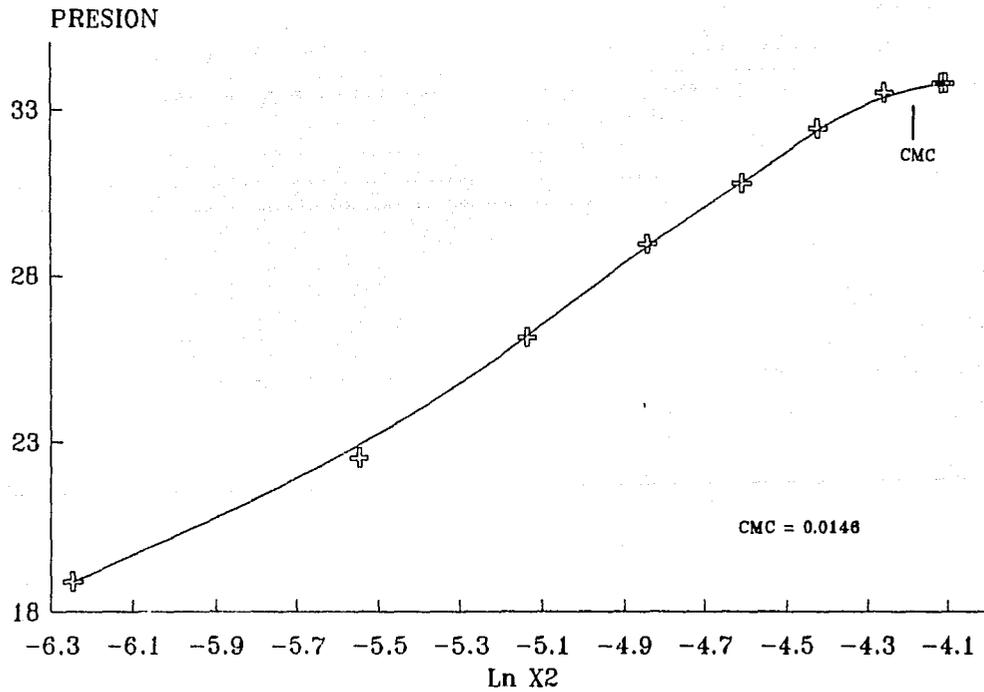
T (°C)	CMC (Ecs. III-17-18)	CMC (experimental)
4	0.0253	0.0257
25	0.0146	0.0151
48	0.0121	0.0130

* mediante Ec. de Ads. Gibbs Π Vs. $\ln x$

BIBLIOGRAFIA

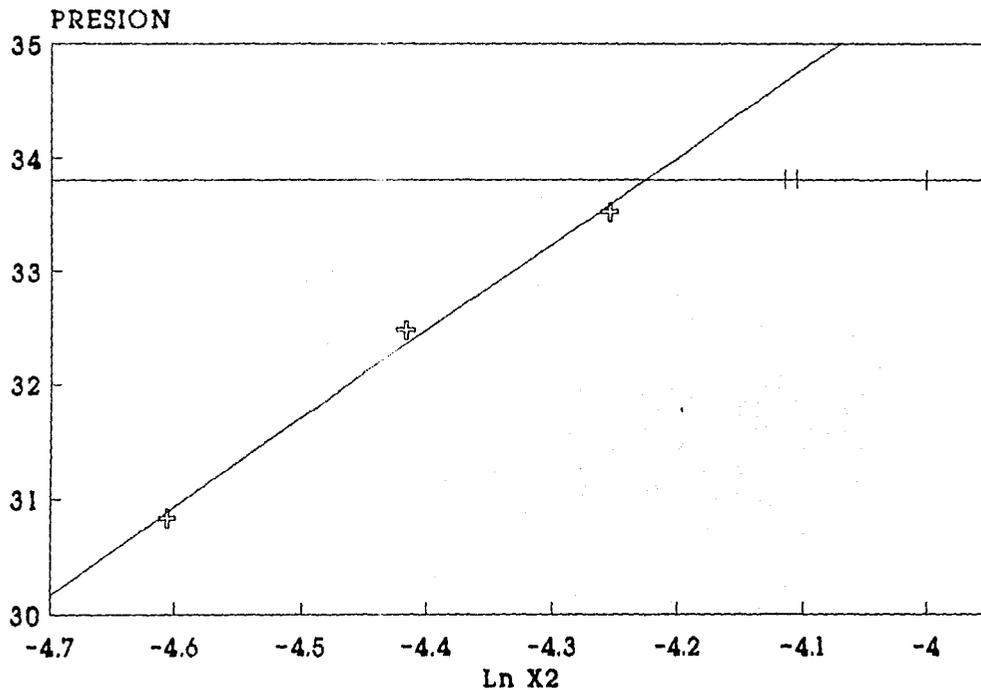
- (III-1) J.J. Bikerman. "Foams". Springer Verlag. N.Y..1973.
- (III-2) R.J. Akers Eol. "Foams". Academic Press. N.Y..1976.
- (III-3) S. Ross y G. Nishioka. J. Phys. Chem. 79, 1565. 1975.
- (III-4) S. Ross y R.E. Patterson. J. Phys. Chem. 83, 2226, 1979.
- (III-5) J. Gracia, C. Guerrero, J.G. Llanes y A. Robledo. J. Phys. Chem. 90, 1350, 1986.
- (III-6) F. Elizalde, J. Gracia, M. Costas. J. Phys. Chem. 92, 3565, 1988.

FENOL/AGUA
23.5°C

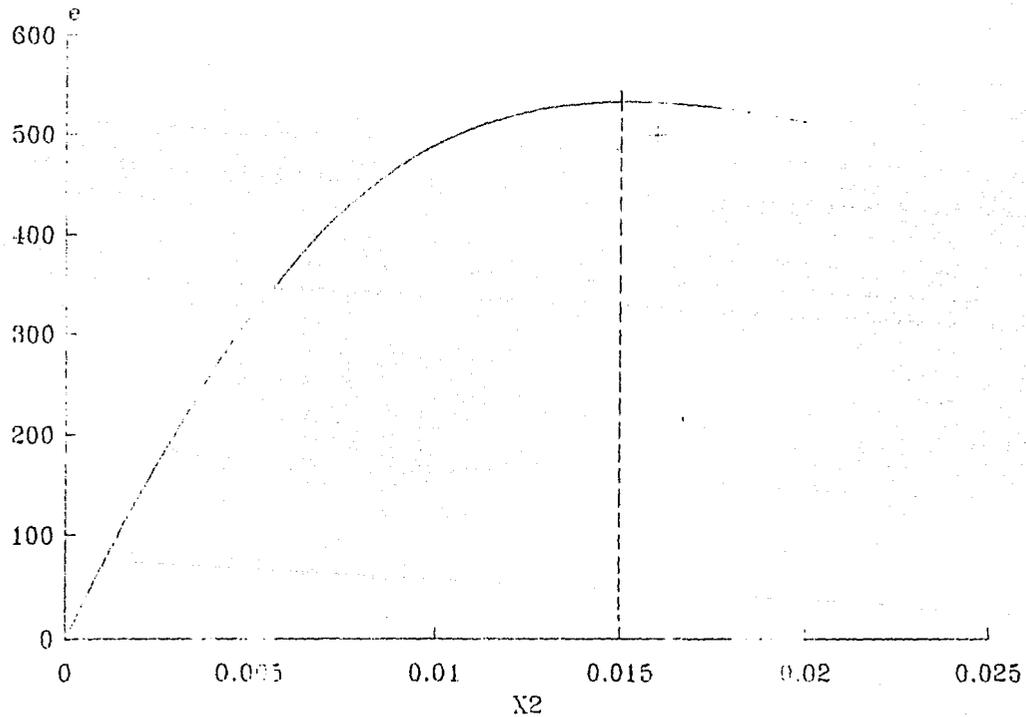


GRAFICA III-2

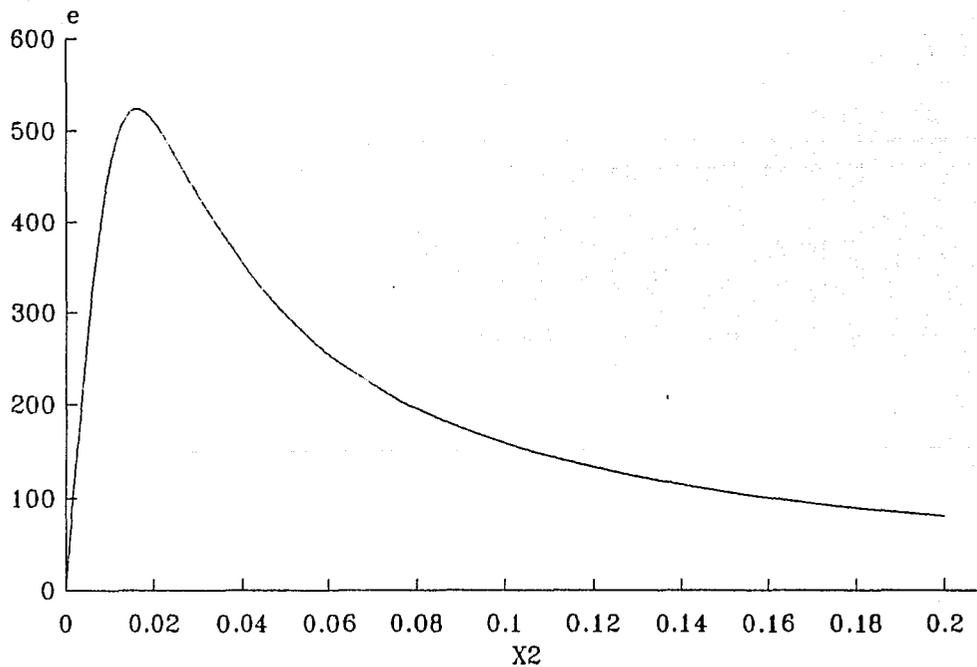
FENOL/AGUA
23.5 °C



MODULO DE ELASTICIDAD DE GIBBS

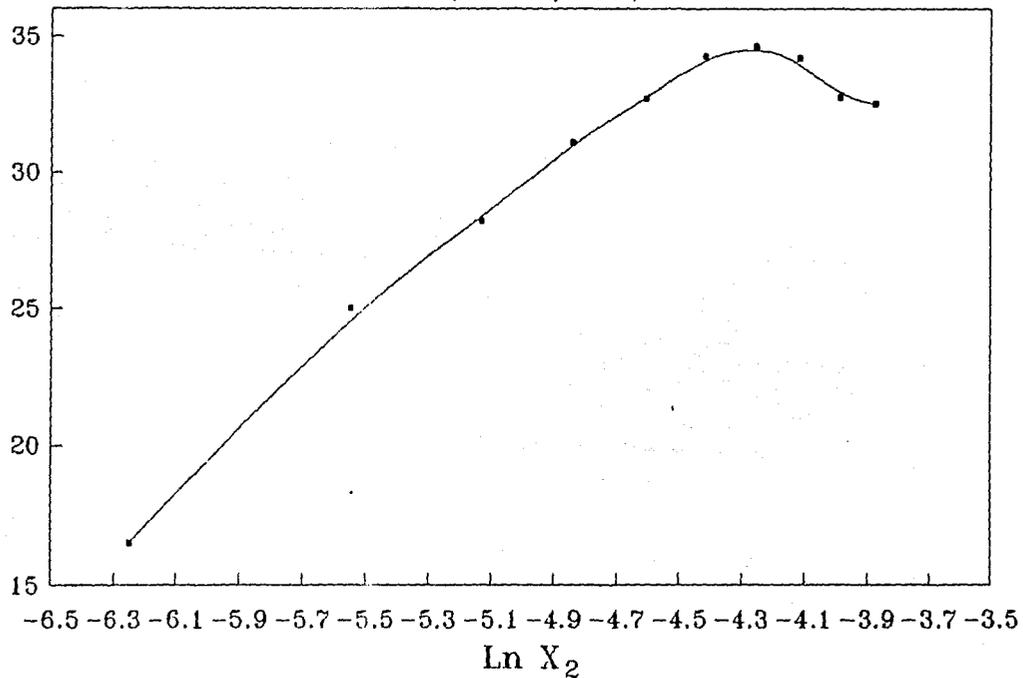


MODULO DE ELASTICIDAD DE GIBBS
 FENOL /AGUA 23.5 °C

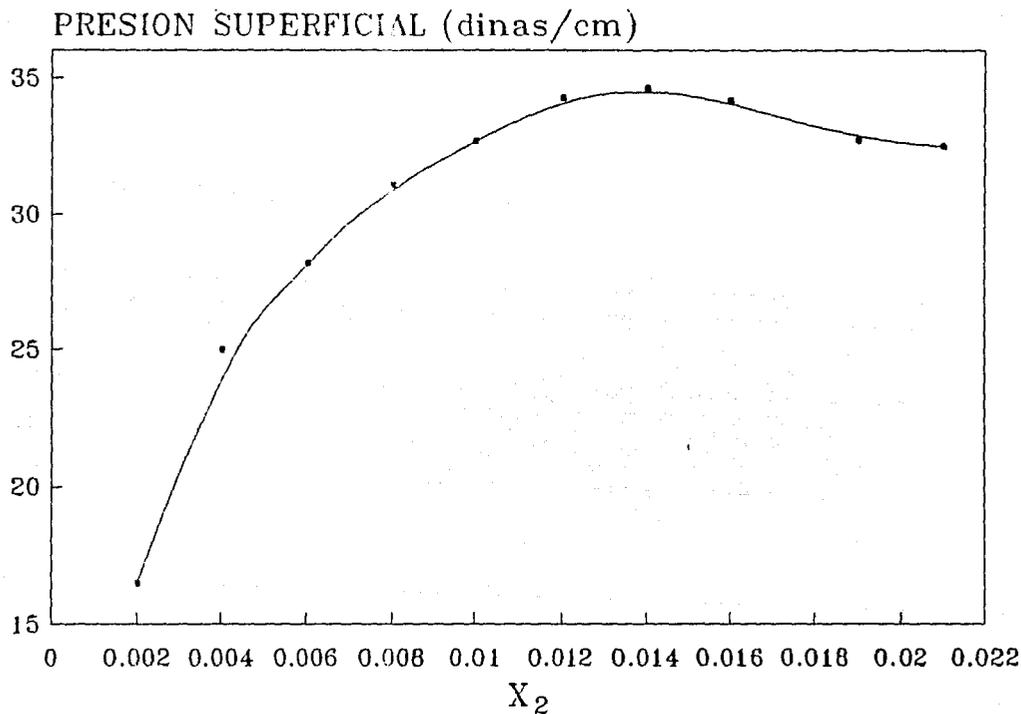


FENOL-AGUA $60 \pm 0.02 \text{ } ^\circ\text{C}$

PRESION SUPERFICIAL (dinas/cm)

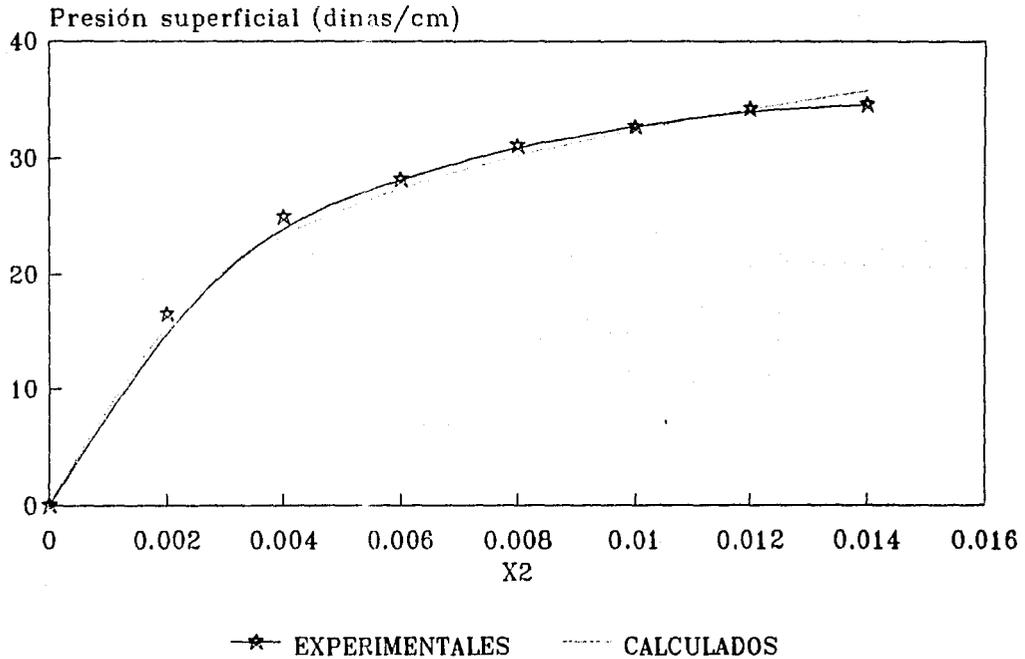


FENOL-AGUA $60 \pm 0.02 \text{ } ^\circ\text{C}$

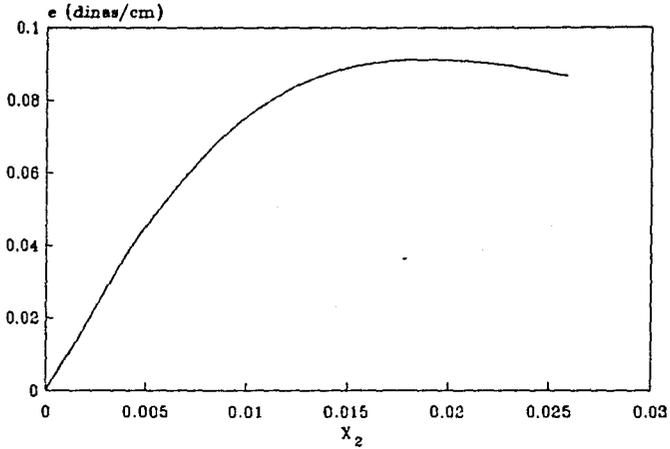


GRAFICA III-6'

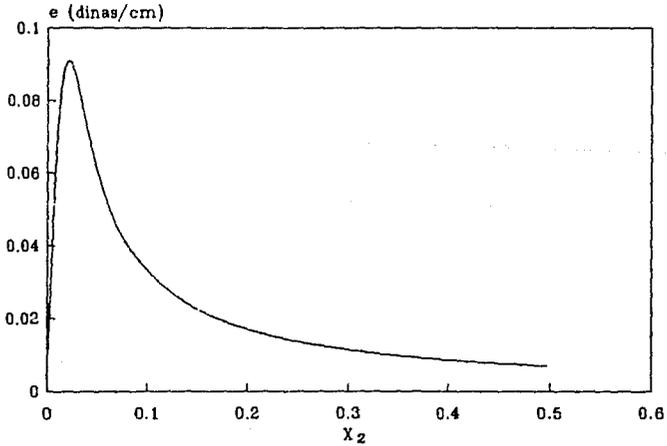
TENSION SUPERFICIAL
FENOL-AGUA 60 ± 0.02 °C



MODULO DE ELASTICIDAD DE GIBBS
 FENOL/AGUA 60 ± 0.02 °C



MODULO DE ELASTICIDAD DE GIBBS
 FENOL/AGUA 60 ± 0.02 °C



CAPITULO IV

SOLUBILIDAD SUPERIOR E INFERIOR. ACTIVIDAD SUPERFICIAL OPUESTA

El capítulo III mostró la predicción de la estabilidad de las espumas transitorias, sin embargo, la dependencia con la temperatura reflejada en los parámetros de ajuste no ha sido aclarada. El capítulo presente intenta responder, en el panorama del diagrama binario, el cambio de comportamiento bulto-superficie en la región L_1/V en donde la actividad superficial varía drásticamente y su relación con posiciones críticas (T_c , X_c). La consideración de las regiones de intercara en sistemas multicomponentes, se traduce en la inclusión del término de energía libre de superficie por unidad de área, asociado a los cambios de superficie de las fases volumétricas. Así, los potenciales químicos de energía interna (u), entalpía (H), energía libre de Helmholtz (A) y Gibbs (G), adquieren las siguientes formas :

$$du = Tds - Pdv + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (IV-1)$$

$$dH = Tds + vdP + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (IV-2)$$

$$dA = -SdT - Pdv + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (IV-3)$$

$$dG = -SdT + vdP + \sigma da + \sum \mu_i dn_i \quad (IV-4)$$

Los potenciales que incluyen el trabajo volumétrico Pdv (U, A) presentan signo contrario al término de trabajo bidimensional o superficial, mientras que los potenciales asociados a cambios de

presión (H,G) contribuyen en curvatura para las regiones superficiales.

En esencia, la naturaleza dicta una competencia entre regiones volumétricas y superficiales; entre participación de bulto y superficie de las especies presentes.

Esta participación o reparto de especies entre regiones homogéneas e inhomogéneas está termodinámicamente establecida por la ecuación de Gibbs-Duhem, con la conclusión del término superficial que en el caso ideal toma la forma :

$$\Gamma_i = - \frac{X_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dX_i} \right)_T \quad (IV-5)$$

Donde Γ_i representa la concentración superficial en exceso con relación a la composición de bulto X_i . El signo resultante para Γ_i depende del comportamiento de la tensión superficial σ en relación a la composición de bulto X_i ; si adiciones sucesivas de X_i repercuten en abatimientos progresivos de la energía superficial σ , la especie i presenta una tendencia preferencialmente energética por la región superficial, todo material con este comportamiento es calificado de tensoactivo o material con actividad superficial.

Cuando la región superficial agota su capacidad de ocupación y la concentración de superficie es la de saturación Γ_s , el abatimiento de la tensión superficial cesa y la especie inicia una

nueva etapa energética: la asociación de bulto en estructuras de agregados o micelas. Adiciones posteriores de soluto.-el componente i^o primero incrementa el número de agregados, después tamaño y forma en progresiones generales donde la micela pierde curvatura; agregados esféricos evolucionan a cilindros y estos logran empaquetamiento para formar después lamelas. En la mayoría de los casos, estos fenómenos asociativos concluyen con la aparición de dos fases líquidas o en la formación de regiones de cristales líquidos liotrópicos. En esencia el mismo fenómeno de formación de dos fases; en el primero de los casos es la de una segregación en dos fases líquidas ordinarias, mutuamente saturadas, en el segundo caso, sin segregación y con propiedades atípicas vgr alta viscosidad, birrefringencia etc.

Hasta el momento, no es clara la relación entre la presencia de agregados moleculares y su evolución, tanto en temperatura como en composición, como anunciantes de la aparición de una nueva fase volumétrica.

El caso del 2-butoxietanol que aquí se presenta, constituye un caso de especial interés a la respuesta de esta interrogante, su comparación termodinámica con el caso de los n-alcoholes y otros tensoactivos, marca la presencia de topologías distintas, como distinto es la dependencia de puntos críticos de solubilidad superiores e inferiores respecto a la temperatura y composición.

Relaciones Bulto-Superficie. Un tensoactivo típico presenta decrementos en tensión con el aumento de la concentración de bulto.

La topología simplificada de este comportamiento es primero, la de un comportamiento lineal de la tensión en relación a composición, seguido de una zona de alta rapidez de cambio para concluir en una zona donde la variación de la tensión es practicamente nula. La primer región, a dilución infinita, presenta un comportamiento ideal :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial X_1} \right)_{X_1 \rightarrow 0} = \text{CONSTANTE} \quad (\text{IV.6})$$

Donde π es la presión superficial o diferencia entre la tensión superficial del solvente σ_0 y la tensión de la solución σ . La ec. (IV-6) es útil para comparar las diferencias de actividad superficial entre tensoactivos; a mayor pendiente, mayor actividad de superficie.

En una familia homóloga, el incremento en número de carbonos repercute en un incremento de actividad superficial o capacidad liofóbica, que medida a través de la energía estándar de adsorción, presenta un incremento fijo en relación al número de carbonos. La Tabla IV-I muestra el caso de los n-alcoholes.

Los valores de la energía estándar de adsorción ΔG° para los n-alcoholes, muestran un incremento promedio de 643.24 cal/mol por cada grupo $-\text{CH}_2-$ adicional. Valores similares se observan para otro tipo de familias homólogas de grupos hidrofílicos constantes. La magnitud ΔG° refleja el comportamiento a dilución infinita del tensoactivo:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln \left(\frac{\pi}{X} \right) \quad (IV.7)$$

$X \rightarrow 0$

Esta propiedad, resultado de la igualdad de potenciales químicos bulto-superficie o dilución infinita, es la cantidad de energía necesaria para transferir una mol de tensoactivo de la superficie, bajo un estado de referencia de 1 dina/cm de presión superficial.

De la misma fuente (1), calculamos la dependencia específica de cada alcohol respecto a número de carbonos (n_c) y temperatura, como se muestra en las siguientes relaciones (Gráfica IV-1)

$$\Delta G^{\circ} (20^{\circ}\text{C}) = - 2,917.61 - 643.24 n_c \quad \text{C. CORR} = - 0.99995$$

$$\Delta G^{\circ} (25^{\circ}\text{C}) = - 2,970.25 - 651.60 n_c \quad \text{C. CORR} = - 0.99986$$

$$\Delta G^{\circ} (30^{\circ}\text{C}) = - 3,004.70 - 663.86 n_c \quad \text{C. CORR} = - 0.99985$$

$$\Delta G^{\circ} (35^{\circ}\text{C}) = - 3,063.91 - 669.41 n_c \quad \text{C. CORR} = - 0.99968$$

La dependencia lineal con el número de carbonos (n_c) está asegurada por los coeficientes de correlación correspondientes. Las pendientes indican, en cada caso, el incremento -en calorías por mol- y contribución de cada átomo de carbón o grupo - CH_2 - presente en la porción hidrocarbonada o hidrofóbica.

La variación en pendiente y ordenada al origen muestra nuevamente un menor incremento sistemático con la temperatura.

$$\frac{\partial (\Delta G^\circ / n_c)}{\partial T} = - 111.23 - 1.82 T \quad \text{C.CORR} = - 0.9909$$

$$\frac{\partial (\Delta G^\circ)_{n_c \rightarrow 0}}{\partial T} = - 142.86 - 9.46 T \quad \text{C.CORR} = - 0.9954$$

De la dependencia con la temperatura de energía estándar de adsorción (Gráfica IV-I) fueron calculados los valores de entalpía y entropía estandar de adsorción ΔH° , ΔS° , respectivamente, para los n-alcoholes y el 2BE. (Tabla IV-II).

Para los n-alcoholes la contribución entálpica a ΔG° , disminuye con el número de carbonos para metanol, etanol y propanol, en cambio la contribución entrópica crece para estos mismos. Nótese que estos tres alcoholes representan al grupo de solubilidad total en agua a toda temperatura; en cambio butanol y pentanol, grupo de inicio con presencia de puntos críticos superiores, la contribución entálpica es notablemente sensible al cambio en número de carbonos, mientras que la contribución entrópica es la misma. La comparación con el 2 BE indica un comportamiento diferente; la participación entrópica es practicamente el doble al de los alcoholes de mayor peso molecular - butanol y - pentanol y la contribución entálpica es de tipo endotérmico ($\Delta H^\circ > 0$).

Si bien ΔG° es función de la actividad superficial por su dependencia en $\frac{(\pi)}{X} X_{\rightarrow 0}$ y su significado es claro a temperatura fija comparado con diferentes tensoactivos, no lo es para los casos de comparación entre temperaturas diferentes. La tendencia contraria de $\frac{(\pi)}{X} X_{\rightarrow 0}$ entre alcoholes y 2BE, se pierde en ΔG° por la

ponderación del término RT y los valores de entropía mayores a los n-alcoholes. Es entonces "la entalpía" el indicador más fiel del incremento de actividad superficial con la temperatura :

$\Delta H_s > 0$ mayor actividad superficial con el aumento con el aumento de la temperatura.

$\Delta H_s < 0$ menor actividad superficial con la disminución de la temperatura.

La molécula del tensoactivo en su dualidad estructural liofóbica-liofílica, presenta alternativas energéticas favorables hacia el bulto cuando predominan los efectos atractivos soluto-solvente (lío-fílico), en cambio las repulsiones o carácter liofóbico favorece la alternativa superficial y entonces el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) refleja esta dualidad; de aquí entonces la competencia entre solubilidad y actividad superficial.

Solubilidad del 2-Butoxietanol. La molécula de 2-Butoxietanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) difiere con los n-alcoholes por la presencia del grupo éter que confiere a la molécula propiedades termodinámicas diferentes vgr presenta un punto crítico inferior cercano a los 49°C. Nuestras mediciones de solubilidad, tensión superficial y estabilidad de espuma de la temperatura han sido reportadas previamente (3). Los valores de composición crítica (X_c) y temperatura crítica T_c , resultado de nuestras mediciones, se comparan con la de otros autores en la Tabla IV-IV.

La solubilidad del 2BE se muestra en la Tabla IV-V y Gráfica IV-II.

De las desviaciones a la dependencia del logaritmo de la solubilidad con la temperatura mostradas en la Tabla IV-V y Gráfica

IV-II, se confirma el valor constante de la entalpía molar parcial de solución del 2BE, $\Delta\bar{H}_{2BE}$, para las vecindades del punto crítico:

$$\Delta\bar{H}_{2BE} = RT^2 \left[\frac{\partial \ln X_2}{\partial T} \right] \quad (IV-8)$$

De la integración de la ec. (IV-8), bajo el considerando de $\Delta\bar{H}$ constante para el intervalo en cuestión se obtiene :

$$\ln X = - \frac{\Delta\bar{H}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \frac{1}{T_c} \quad (IV-9)$$

De la pendiente se obtiene el valor $\Delta\bar{H}$: 227.9 kcal/mol

Del suministro de la composición crítica al término restante de la ec. (IV-9) se obtiene el valor de la temperatura crítica $T_c = 48.96^\circ\text{C}$, que comparado con nuestros datos totales de solubilidad difiere en un 0.80°C . El valor de $\Delta\bar{H}$ resulta atípicamente elevado y de carácter exotérmico ($\Delta\bar{H} < 0$).

Capacidad superficial del 2BE. La región a dilución infinita en tensión superficial del 2BE, fué evaluada mediante el límite de la ecuación integral de Langmuir :

$$\pi = \Gamma_s RT \ln [1 + \beta x] \quad (IV-10)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (IV-11)$$

La Tabla IV-VI consigna los resultados a tres diferentes temperaturas:

Si se comparan estos datos con los expuestos en la Tabla IV-I para el caso de los n-alcoholes se advertirá que el comportamiento del 2BE es el de incrementar su actividad superficial con el aumento en temperatura. A temperaturas bajas (4°C), se comporta como un alcohol de cuatro carbonos, y a 25°C la actividad es ya cercana al pentanol (Gráfica IV-III).

El desarrollo de una mayor capacidad tensoactiva o incremento de carácter hidrofóbico se ve también acompañada de una segunda evidencia dependiente: La concentración del bulto necesaria para lograr la saturación superficial Γ_s disminuye también con el incremento de temperatura; la formación de agregados moleculares aparece a menores concentraciones de 2BE cuando la temperatura aumenta. (Tabla IV-VII).

La continua actividad superficial del 2BE con la temperatura, indica a su vez un decremento en la solubilidad y la sospecha de la futura segregación en dos fases líquidas.

Comparando nuevamente con los n-alcoholes la Tabla IV-VIII y Gráfica IV-IV muestran que el efecto de la temperatura en $\left(\frac{\pi}{X}\right)$ es opuesto al caso 2BE. El incremento en temperatura imprime un incremento de solubilidad y pérdida de actividad superficial para los n-alcoholes. La presencia de puntos críticos superiores integra el panorama de este comportamiento.

Ya fué señalado, que el mejor indicador de la variación de actividad superficial con la temperatura es la entalpía estandar de adsorción que puede calcularse por :

$$\Delta H^{\circ} \frac{\partial(\Delta G^{\circ}/T)}{\partial(1/T)} \quad (IV-12)$$

De las ecuaciones (IV-7) y (IV-12) se obtiene:

$$\Delta H^{\circ} = - R \frac{\partial \ln \left(\frac{\pi}{X} \right)_{X \rightarrow 0}}{\partial(1/T)} \quad (IV-13)$$

De la integración de la ec. (IV-13) entre T y Tc (T < Tc) para el caso del 2BE, es posible establecer la relación formal entre actividad superficial y la temperatura crítica (véase Gráfica IV-V):

$$\ln \left(\frac{\pi}{X} \right)_{X \rightarrow 0} = \left[\ln \left(\frac{\pi}{X} \right)_{X(Tc) \rightarrow 0} + \frac{\Delta H^{\circ}}{RTc} \right] - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \frac{1}{T} \quad (IV-14)$$

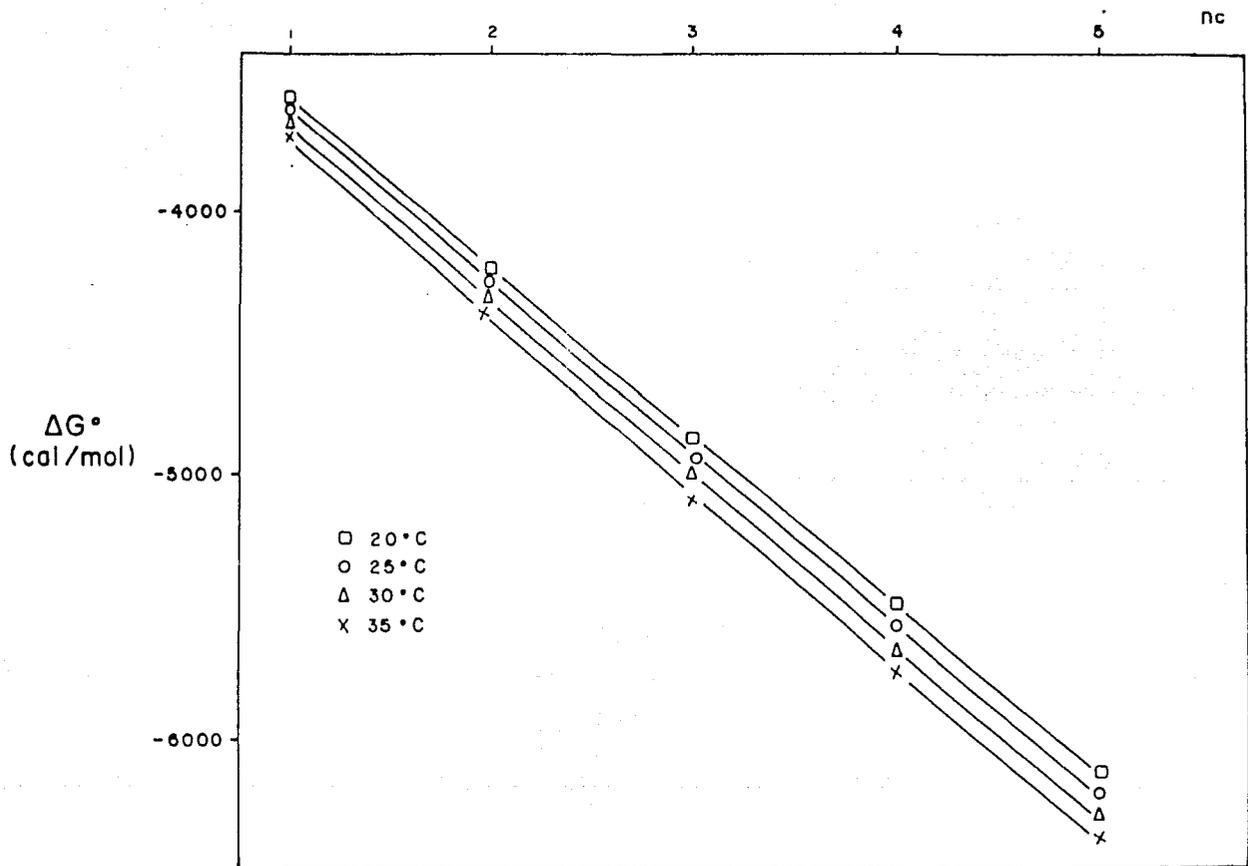
De la ec. (IV-14) se requiere del valor de $\left(\frac{\pi}{X} \right)_{X(Tc) \rightarrow 0}$ evaluando en la isoterma crítica. En su lugar tomamos nuestros datos $\left(\frac{\pi}{X} \right)$ evaluada en T = 48°C; un grado antes de la temperatura crítica inferior (Tc = 49.05°C). Este dato permite resolver para Tc en la ec. (IV-13), de la pendiente y ordenada al origen se obtiene Tc = 44.90°C. Si consideramos que el ajuste estadístico y el valor de $\left(\frac{\pi}{X} \right)_{X(Tc)}$ no está evaluado, la actividad superficial proporciona un acercamiento y anuncio a la temperatura

crítica inferior.

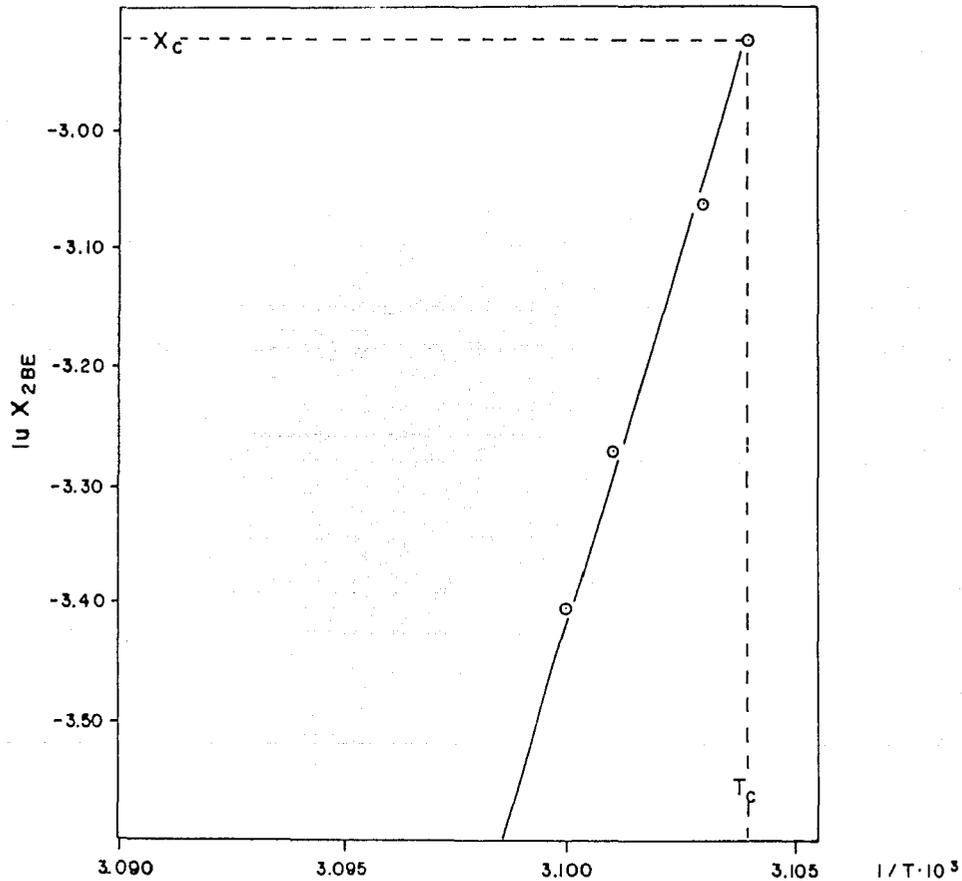
El ajuste de los datos experimentales a partir de la ecuación 14 es :

$$\ln \left(\frac{\pi}{X} \right)_{X \rightarrow 0} = 20.20 - 2923.82 \frac{1}{T} \quad \text{C.CORR} = - 0.9792$$

La desviación en el cálculo de la entalpía estandar de adsorción ΔH° , a través de la ec. (IV-14) y Tabla IV-II es C.A. 100 cal/mol.

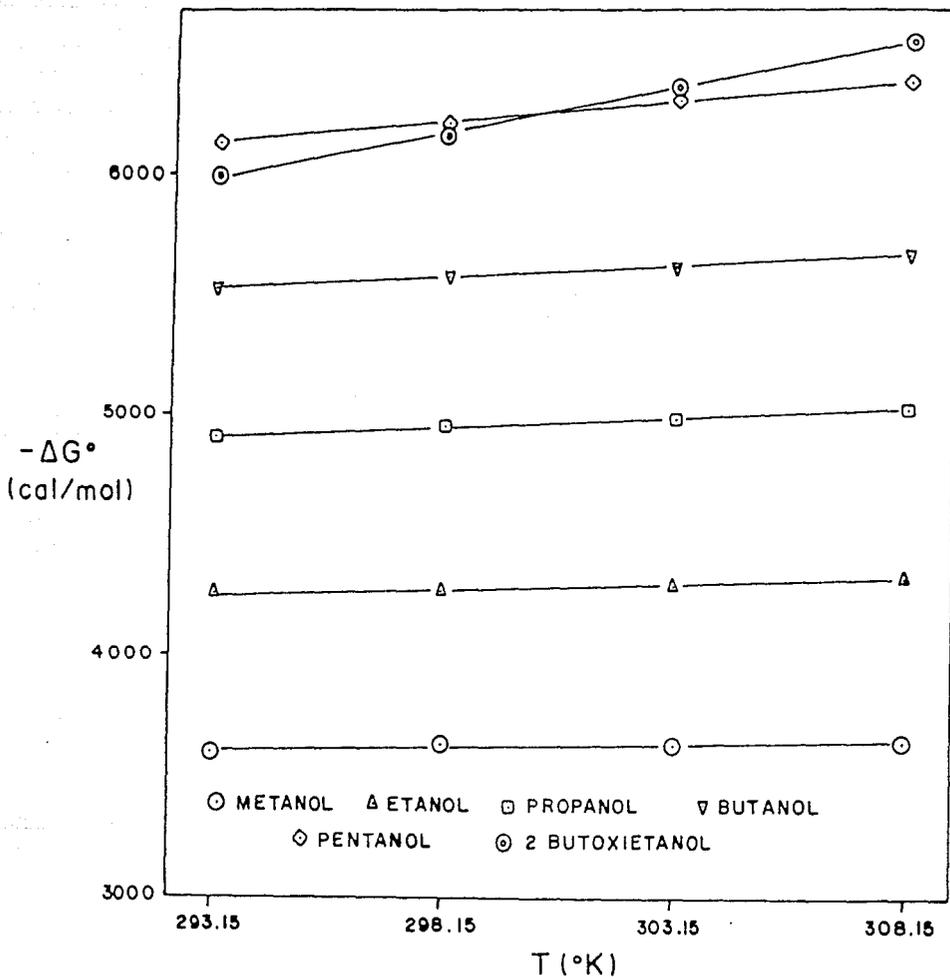


GRAFICA IV-1 Dependencia de la Energía Estandar de adsorción ΔG° con el número de Carbones y Temperatura. n-alcoholes



GRAFICA
IV-2

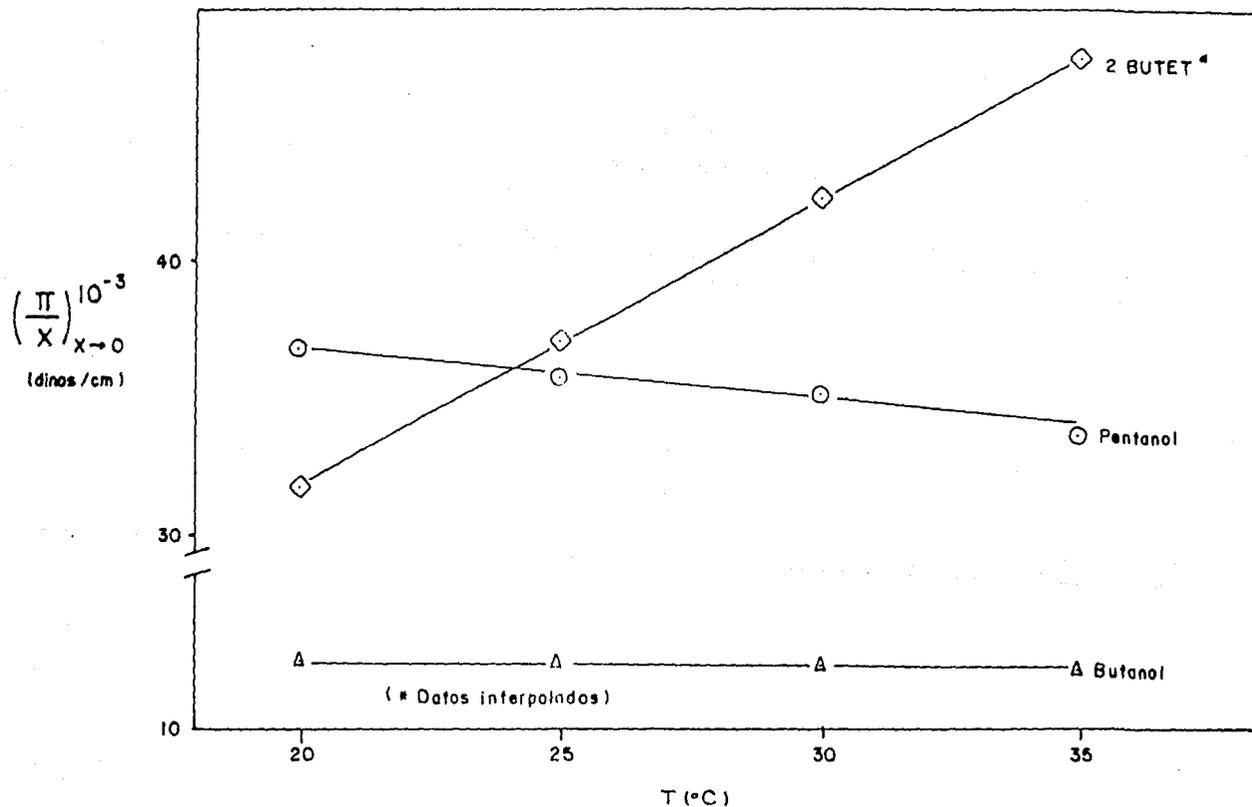
Solubilidad del 2 Butoxietanol en agua en las cercanías de la Temperatura crítica.

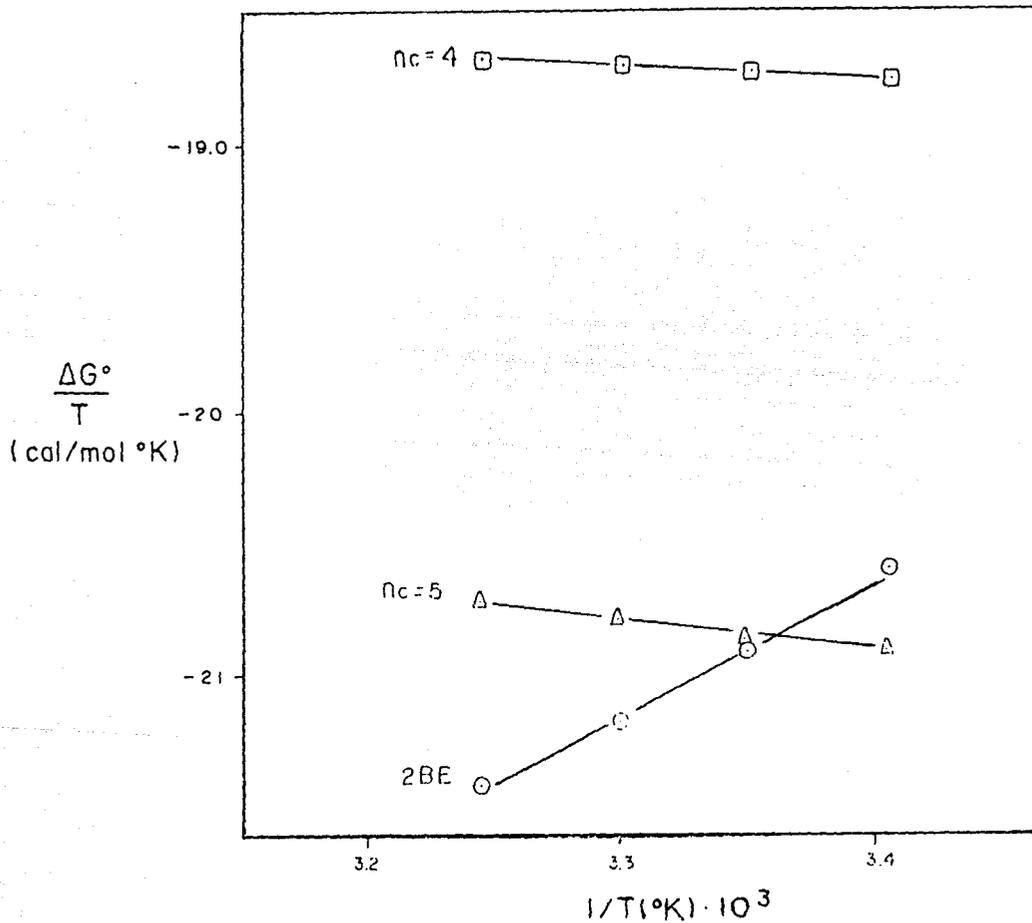


GRAFICA
IV-3

Energía Estandar de adsorción en función de
Temperatura n-alcoholes y 2 Butoxietanol.

GRAFICA IV-4 PRESION SUPERFICIAL A DILUCION INFINITA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA
 Butanol, Pentanol y 2 Butoxietanol.





GRAFICA
 IV-5

RELACION DE LA ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION
 CON TEMPERATURA, N-BUTANOL, N-PENTANOL Y 2-BUTOXIETANOL

B I B L I O G R A F I A

(IV-1) J. H. Clint, J. M. Corkill, J.F. Goodman y J.R. Tafe
Hydrophobic Surface. Kendall Award Symp. p 189 (1968).

(IV-2) K. Kinoshita, H. Ishikawa, K. Shinoda
Boll Chem. Soc. Japan, 31, 1081, (1958)

(IV-3) Francisco Elizalde, Jesús Gracia, Miguel Costas
J. Phys. chem. 1988, 92, 3565

(IV-4) Cox. H.L., Creteher, L.H.
J. Am. Chem. Soc. 1926, 48, 451.

(IV-5) Ellis, C.M.
J. Chem. Educ. 1967, 44, 405

(IV-6) Guzmán, F.; Pegg, I.; McLure, I.A.
Int. Data Ser; Ser B. 1980. 105.

T A B L A I V . I

PRESION SUPERFICIAL A DILUCION INFINITA (H₂O) Y
ENERGIA ESTANDAR DE ADSORCION PARA N-ALCOHOLES*

T = 20°C

Número de átomos de carbón	$\left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0}$	ΔG° (cal/mol)
1	443	-3549.79
2	1375	-4209.61
3	4200	-4860.10
4	12440	-5492.65
5	36800	-6124.47

*(IV-1) J.H. Clint, J.M. Corkill, J.F. Goodman y J.R. Tafe

Hydrophobic Surfaces. Kendall Award Symp. p.180 1968

T A B L A I V . I I

PARÁMETROS ESTANDAR DE ADSORCIÓN

N-ALCOHOLES Y 2 BUTOXIETANOL

n_c	ΔH° (cal/mol)	ΔS° (cal/mol)	C. CORR
1	- 461.55	10.54	- 0.9973
2	- 426.14	12.90	- 0.9992
3	- 86.30	16.30	- 0.9985
4	- 354.51	17.53	- 0.999997
5	-1,058.17	17.29	- 0.9995
2BE ^a	5,707.59	39.80	- 0.9949

T A B L A I V . I I I

SOLUBILIDAD DE N-ALCOHOLES

ALIFATICOS EN AGUA.

T = 25^oc

COMPUESTO	SOLUBILIDAD (moles/litro)
C ₄ H ₉ OH	0.97
C ₅ H ₁₁ OH	0.25
C ₆ H ₁₃ OH	0.059
C ₇ H ₁₅ OH	0.0146
C ₈ H ₁₆ OH	0.0038
C ₉ H ₁₉ OH	0.00097
C ₁₀ H ₂₁ OH	0.000234

(IV-2) K. Kinoshita, H. Ishikawa, K. Shinoda

Bull Chem. Soc. Japan, 31, 1081 (1958)

$$\ln C(\text{moles/litro}) = 5.5168 - 1.3870 n_c$$

$$C.CORR = -0.99997 ; \quad 4 \leq n_c \leq 10$$

T A B L A I V . I V

COMPOSICION Y TEMPERATURA CRITICA INFERIOR

2 BUTOXIETANOL - AGUA

Xc	Tc
0.058	49.05 ± 0.01 (IV-3)
0.048	49.1 (IV-4)
0.054	48.8 (IV-5)
0.059	49.02 (IV-6)

(IV-3) Francisco Elizalde, Jesús Gracia, Miguel Costas.

J. Phys. Chem. 1988, 92, 3565.

(IV-4) Cox, H.L., Cretcher, L.H.

J. Am. Chem. Soc. 1926, 48, 451.

(IV-5) Ellis, C.M.

J. Chem. Educ. 1967, 44, 405.

(IV-6) Guzman, F., Pegg, I., McLure, I.A.

Int. Data Ser; Ser B. 1980, 105.

T A B L A I V . V

SOLUBILIDAD DEL 2 BUTOXIETANOL EN AGUA EN FUNCIÓN DE LA
TEMPERATURA EN LAS VECINDADES DEL PUNTO CRITICO INFERIOR.

X_{2BE} (Fracción Mol)	X_{2BE}^* (Fracción Mol)	T (°K)	ϵ (%)
0.0330	0.0326	322.63	+ 1.2
0.0380	0.0384	322.48	- 1.1
0.0468	0.0484	322.27	- 3.4
0.0540	0.0523	322.20	+ 3.1

$$\bullet \ln X_{2BE} = - 358.82 + 114,662.28 \frac{1}{T} ; C.CORR = 0.9927$$

$$\epsilon = \frac{EXP-TEO}{EXP} .100$$

T A B L A I V . V I

2 BE PRESIÓN SUPERFICIAL A DILUCIÓN INFINITA Y
ENERGÍA ESTANDAR DE ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

T	$\left[\frac{\pi}{X} \right]_{X \rightarrow 0}$	ΔG° (cal/mol)
4	14,279.75	- 5268.83
25	38,818.84	- 6260.57
48	60,298.49	- 7024.59

T A B L A I V . VII

PROPIEDADES SUPERFICIALES DEL 2BE A SATURACION
EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

T (°C)	$X_{2BE}(\Gamma_s)$	$\left(\frac{\pi}{X} \right)$ (dinas/cm)	$\Gamma_s \cdot 10^{10}$ (mol-cm ⁻²)	e_s
4	0.028	1433.93	5.208	97.80
25	0.016	2671.88	4.256	98.33
48	0.013	3128.46	3.408	99.50

T A B L A I V . V I I I

ACTIVIDAD SUPERFICIAL DE LOS N-ALCOHOLES $\left(\frac{\pi}{X} \right)_{X \rightarrow 0}$,

EN RELACION A TEMPERATURA Y NUMERO DE CARBONES

n_c	20°C	25°C	30°C	35°C
1	443	444	430	429
2	1375	1342	1331	1325
3	4200	4270	4170	4200
4	12440	12330	12200	12080
5	36800	35800	35100	33600

CAPITULO V

ENERGIA LIBRE DE ADSORCION APARENTE.

UNA NUEVA MEDIDA DE ASOCIACION BULTO-SUPERFICIE.

Las transiciones de superficie en relación a mojado parcial-mojado perfecto y premojado-mojado perfecto, representan uno de los encuentros recientes de mayor importancia en la física de mezclas fluidas. Sin embargo, la búsqueda de sistemas con la presencia de transición de mojado aún no ha sido racionalizada y los casos experimentales reportados en la literatura son escasos hasta el momento⁽¹⁻⁹⁾.

Para el caso experimental, sabemos que una mezcla binaria puede ser candidato a la exhibición de transición superficial si el material que segrega en la superficie es el de mayor densidad y a la vez, si la diferencia de sus densidades entre las dos fases líquidas tiende a cero. El caso acetonitrilo-ciclohexano es un buen ejemplo en relación a estos requisitos⁽⁹⁾. Sin embargo, estas condiciones no son suficientes para asegurar la presencia de transición superficial, el caso fenol-agua presenta mojado parcial en condiciones ambientales⁽⁸⁾. El ángulo de contacto disminuye linealmente conforme aumenta la temperatura hasta un cierto valor a partir del cual esta tendencia se interrumpe y la variación del ángulo de contacto cambia de régimen; se interrumpe la trayectoria hacia la transición de mojado y el mojado total ocurre en la temperatura crítica de solubilidad (T_c). La

transición esperada, lejos de T_c , queda suspendida para una temperatura característica del sistema: el punto Krafft.

El comportamiento de la tensión superficial vs. composición es también indicativa del cambio de régimen en el comportamiento del ángulo de contacto. A temperaturas menores al punto Krafft, la tensión superficial de soluciones ricas en agua decaea violentamente con el incremento en la composición de fenol; en este caso, las curvas son estrictamente decrecientes y se "interrumpen" en el momento de tocar la región de tres fases (L_1L_2V). En cambio, a temperaturas superiores al punto Krafft, la tensión, además de mostrar decrementos conforme crece la composición de fenol, aparece una zona de saturación previa al colapso con la región L_1L_2V .

Existe evidencia sobre la fenomenología de superficies fluidas, en que las transiciones de mojado ocurren en sistemas donde la alternativa de agregación o micelización en bulto es una alternativa cancelada y entonces, el sistema puede proceder hacia la formación de películas macroscópicas o mojado total^(10,11). Todo parece indicar que en estos casos, las interacciones binarias no llegan a manifestarse en caracter liofilico-liofóbico. En cambio, moléculas con estructura anfifilica creciente, proceden por la vía de la micelización y cancelan en cambio, el camino energético de la transición superficial. El caso fenol-agua representa un caso intermedio en este esquema de comportamientos extremos⁽⁸⁾.

Luego entonces, la observación de parámetros termodinámicos indicativos de estructura molecular en bulto, pueden ser traductores e indicadores de sistemas que manifiesten la

transición de mojado.

La capacidad calorífica molar aparente, ha sido declarada en los últimos años, como la herramienta más sensible de estructura molecular en solución^(12,13). La tensión superficial e interfacial, la conductividad, la densidad, presión osmótica, estabilidad de espumas y otras propiedades, son también de uso cotidiano en la manifestación de agregados moleculares micelares^(14,15). Todas estas propiedades pueden contribuir a la detección de asociación o transición superficial. Sin embargo, la micelización es solo un tipo de estructura particular dentro de las posibles alternativas de arquitectura molecular en solución, que cuenta con la ventaja de señalar la saturación límite de las regiones superficiales e interfaciales. En este sentido, las propiedades termodinámicas capaces de indicar estructura molecular en bulto y su relación con el comportamiento de las regiones inhomogéneas, resultaron promisorias y más adecuadas al estudio de las transiciones y estructura superficial. La ecuación de adsorción de Gibbs, es bajo esta visión, el constituyente fundamental para la construcción de indicadores de micelización. El empleo de la ec. de Gibbs en la forma:

$$\Gamma_2 = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial \pi}{\partial \ln X_2} \right] \quad (V-1)$$

donde π es la presión superficial, X_2 la concentración en bulto y Γ_2 la concentración superficial.

La ec.(V-1) manifiesta en la mayoría de los casos, el cambio de régimen durante la micelización; la región de pendiente

cercana a cero después de la *cmc* y la ec. (V-1) en las vecindades de la *cmc* y antes de ella presenta un máximo en:

$$\left[\frac{\partial \pi}{\partial \ln X_2} \right]_{\Gamma}^{\max} = \Gamma_s RT = \Gamma_{\max} RT \quad (V-2)$$

Estas dos pendientes señalan en su intersección el valor de la *cmc*. Cuando la zona de saturación alrededor de la *cmc* no cambia drásticamente el valor de la *cmc* carece de exactitud.

Presentamos a continuación la construcción de un indicador de asociación termodinámico de mayor versatilidad y mayor contenido de información en relación a las propiedades mutuas bulto-superficie y en especial de la zona superficial de saturación y asociación. Las regiones inhomogéneas L/V y L₁/L₂, son en la mayoría de los casos bien representadas en composición bulto-superficie, por modelos tipo monocapa, donde los efectos de área ocupan el primer lugar respecto a desviaciones de la idealidad; parámetros indicativos de la interacción molecular tipo atractivo van der Waals se manifiestan difícilmente de los datos experimentales. Así, seleccionamos una ecuación de estado superficial donde las desviaciones de la idealidad son provocadas exclusivamente por efectos del área de exclusión. La ecuación de Volmer cumple con estos requisitos:

$$\pi \left[A - A_0 \right] = RT \quad (V-3)$$

donde π es la presión superficial o diferencia en tensión superficial entre el solvente puro de no segregación superficial y el valor de la tensión de la solución a una concentración dada en bulto, A es el área promedio por molécula y A_0 el área límite o área de saturación. A dilución infinita $A \gg A_0$ y la ec. (V-3) adquiere la forma de gas ideal bidimensional.

De la ecuación de adsorción de Gibbs, ec.(V-1) y la ec.(V-3), se obtiene como forma integral:

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right) = \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (V-4)$$

Toda superficie a dilución infinita adquiere el comportamiento ideal y la distribución de anfifilo bulto superficie es lineal y proporcional a una constante de reparto (β). El término a dilución infinita en la ec.(V-4) puede escribirse como:

$$\left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT \beta \quad (V-5)$$

y la ec.(V-4) toma la forma:

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right) = \ln (\Gamma_s RT \beta) - \frac{\pi}{\Gamma_s RT \beta} \quad (V-6)$$

donde Γ_s es el inverso de A_0 o concentración límite de saturación superficial expresada en moles/cm².

Cuando un sistema dado cumple con la ec.(V-6) el comportamiento es lineal en la relación $\left(\frac{\pi}{X}\right)$ vs. π . La relación $\left(\frac{\pi}{X}\right)$ es altamente sensible a las fluctuaciones experimentales y de aquí, que pueda ser empleada como prueba de consistencia en la región lineal. Cuando la ec.(V-6) es empleada con datos presión-composición con la presencia de *cmc*, el comportamiento lineal se interrumpe en la *cmc* y la función se "desploma" en los valores de la presión de saturación. Cuando la presión superficial de la mezcla, toca la tensión superficial del componente adsorbido, la presión superficial de saturación π_s es igual a la diferencia de tensiones entre los componentes puros π_0 . La Fig.(V-1) muestra este comportamiento; el típico en soluciones con la presencia de anfífilos. La abscisa Fig.(V-1) viaja de presión cero a presión de saturación π_s y/o π_0 . En las ordenadas, el sistema inicia en comportamiento ideal ($\Gamma_s RT\beta$) cuando presión o composición viajan a dilución infinita y pierde esta condición en la medida que π o X aumentan. La condición de pendiente constante se pierde en la *cmc* y presión máxima o presión de saturación π_s y la función presenta un cambio de régimen. Para los casos donde el experimento muestra datos de tensión-composición en todo el ámbito de composición, la ordenada mínima es $\ln\pi_0$ ya que se toca el extremo donde $X_2 = 1$ y π_0 .

Ahora bien, si los sistemas con asociación micelar presentan un cambio de régimen en la *cmc* bajo esta representación, sistemas

sin asociación carecen de este cambio y la función viajará de acuerdo a la ec.(V-6) en todo el intervalo comprendido entre $0 \leq \pi \leq \pi_0$. Por lo tanto, podemos definir a la función de no asociación como:

$$\ln\left(\frac{\pi}{X}\right) = \ln(\Gamma_s RT\beta) - \left[\frac{\ln(\Gamma_s RT\beta) - \ln\pi_0}{\pi_0} \right] \pi \quad (V-7)$$

Esta función hipotética parte del mismo comportamiento a dilución infinita como lo hace el sistema real, pero no presenta cambio de pendiente. Es en esencia el mismo sistema original donde se ha cancelado la presencia de asociación (Fig.V-2).

En analogía a la capacidad calorífica molar aparente de asociación, donde a la porción experimental es calculada como:

$$\phi_{C_2} = \frac{C_p - C_p^0 X_1}{X_2} \quad (V-8)$$

La ec.(V-8) representa la contribución del componente 2 a la capacidad calorífica de la solución bajo la suposición de que la contribución del componente 1, es como un estado puro. En la ec.(V-8) C_p es la capacidad calorífica de la mezcla, C_p^0 , la capacidad calorífica en componente 1 puro y los X_1 las respectivas fracciones mol. Si en la ec.(V-8) se elimina la contribución a dilución infinita entonces:

$$\phi_c(\text{asoc}) = \phi_{c_2} - \lim_{X_2 \rightarrow 0} \phi_c \quad (\text{V-9})$$

Esta propiedad ha demostrado ser un indicador de alta sensibilidad de asociación molécula (12,13).

En analogía a la ec. (V-8) podemos escribir para una superficie

$$\phi_{s_2} = \frac{\sigma - \sigma_1^0 X_1}{X_2} \quad (\text{V-10})$$

donde X_2 representa el componente con actividad superficial. En términos de presión superficial, $\pi = \sigma_1^0 - \sigma$, la ec. (V-10) es de la forma:

$$\phi_{s_2} - = \frac{\pi}{X_2} + \sigma_1^0 \quad (\text{V-11})$$

La relación (π/X_2) es el parámetro de orden equivalente a la ec. (V-8) y que representa además, la parte constitutiva de la ec. (V-6).

Si ahora restamos no sólo el comportamiento a dilución infinita en la ec. (V-6) sino también la parte hipotética de no asociación dada por la ec. (V-7), obtendremos para la superficie un indicador equivalente a la ec. (V-9) para relaciones bulo-superficie:

$$\phi_s(\text{asoc}) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{\text{exp}} - \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{\text{noasoc}} \quad (\text{V-12})$$

En este caso, la forma de la ec.(V-12) es como las formas obtenidas para ϕ_{c_2} (asoc); inicia la función en cero, ya que el comportamiento es el mismo a dilución infinita, adquiere un máximo en la *cmc* y posteriormente decae a cero en la presión de saturación.

A continuación se tratarán una serie de sistemas binarios en relación a la nueva representación dada por la ec.(V-12).

SISTEMAS N-ALCOHOLES-AGUA.

La Fig.(V-3) muestra el comportamiento del sistema metanol-agua ($T = 20^{\circ}\text{C}$) en la representación de la ec.(V-6) (puntos experimentales) y la ec.(V-7) (línea continua). En este caso, los puntos experimentales coinciden en promedio con el comportamiento de no asociación dada por la ec.(V-7); la diferencia indicada por la ec.(V-12) es en promedio cero, el máximo es inexistente y la asociación micelar en bulto no se presenta ($\phi_s(\text{asoc}) = 0$). La capacidad calorífica molar aparente de asociación ($\phi_c(\text{asoc})$) tampoco presenta indicios de agregación para el intervalo de composición reportado por sus autores (Fig.V-4). En cambio, en casos de etanol y propanol en agua muestra diferencias entre asociación y no-asociación (Figs. V-5,6). La función $\phi_s(\text{asoc})$ que muestra la Fig.(V-7), indica en los máximos correspondientes, las condiciones de asociación y/o micelización.

El caso de ciclohexano-nitrobenceno Figs. (V-8,9,10), seleccionado por presentar ligeras desviaciones del comportamiento ideal ($\sigma^{Ex} \approx 0$), muestra que la representación asociación-no-asociación y en especial la función ϕ_g (asoc), amplifica notablemente el caso asociativo en función de la temperatura. Esta evidencia, por ejemplo, no se manifiesta en la representación clásica de asociación de Gibbs.

Las Figs. (V-11,12,13,14,15,16) muestran el caso agua-2butoxiethanol, considerado por sus valores de presión superficial (π) como tensoactivo de actividad superficial intermedia. La función ϕ_g (asoc), muestra para las distintas temperaturas un máximo característico en la concentración micelar crítica y un descenso característico de moléculas con carácter anfifílico. La posición y magnitud del máximo en función de la temperatura, concuerda a su vez, con la presencia de un punto crítico de solubilidad inferior presente en este sistema.

La energía libre estándar de adsorción es la energía necesaria para transportar una mol de bulto a superficie:

$$-\Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (V-13)$$

La ec.(V-13) es el resultado de las condiciones de equilibrio bulto-superficie a dilución infinita bajo un estado estándar de presión igual a 1 dina/cm. Para cualquier otra condición fuera de la región a dilución infinita la ec. (V-13) es:

$$\Delta G(x) = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right) \quad (V-14)$$

Para un componente que segrega en la superficie, la relación $\left(\frac{\pi}{x}\right)$ es positiva y el valor negativo en ΔG° se conserva; todo material con actividad superficial tiende espontáneamente al reparto positivo superficial ($\Delta G^{\circ} < 0$).

Si se compara la ec.(V-4) con las ecs.(V-13) y (V-14), es posible escribir la ec.(V-4) en términos de la energía de adsorción, mediante la incorporación del término RT:

$$RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right) = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s} \quad (V-15)$$

ó

$$\Delta G(x) = \Delta G^{\circ} - \frac{\pi}{\Gamma_s} \quad (V-15')$$

De igual forma, la ec.(V-7) puede expresarse como:

$$RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right) = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{RT \ln \left[\frac{\Gamma_s RT \beta}{\pi_0} \right]}{\pi_0} \pi \quad (V-16)$$

ó

$$\Delta G(x) = \Delta G^{\circ} - RT \ln \left[\frac{(\Gamma_s RT \beta)}{\pi_0} \right] \frac{\pi}{\pi_0} \quad (V-16')$$

La diferencia entre las ec.(V-15) y (V-16) o entre las ecs.(V-15') y (V-16') es el mismo indicador propuesto en la ec.(V-12), veces el valor RT, donde ahora las dimensiones del indicador corresponden a una energía molar parcial relativa o aparente del componente

Bibliografía.

(V-1) Heady, R.B, Cahn, J.A.

J. Chem. Phys. 58, 3, 896-910 (1973).

(V-2) Moldover, Y.R., Cahn, J.W.

Science 207, 7, 1073-75 (1980).

(V-3) Pohl, D.W., Golburg, W.I.

Phys. Rev. Lett. 48, 16, 1111-14 (1982).

(V-4) Hauge, E.M., Schick, M.

Phys. Rev. B 27, 4288 (1983).

(V-5) Schmidt, J.W., Moldover, M.R.

J. Chem. Phys. 79, 1, 379-87 (1983).

(V-6) Vani, V., Guha, S., Gopal, E.S.R., Rao, M.

Physics Letters 99A, 9, 441-44 (1983).

(V-7) Chatterjee, S., Vani, V., Guha, S., Gopal, E.S.R.

J. Physique 46, 1533-41 (1985).

(V-8) Gracia, J., Guerrero, C., Llañes, J.G., Robledo, A.

J. Physical Chemistry 90, 1350 (1986).

(V-9) Trejo, L.M., Gracia, J., Varea, C., Robledo, A.

Europhys. Lett. 7, 6, 537-542 (1988).

(V-10) Robledo, A., Varea, C., Gracia, J., Llañes, J.G.,

Ontiveros, C., Irazoque, G.

KINAM, 6, A, 57 (1984).

- (V-11) Gracia, J., Varea, C., Robledo, A.
J. Phys. Chem. 88, 3923-3925 (1984).
- (V-12) Andreoli-Ball, L., Patterson, D., Costas, M., Caceres-Alonso, M.
J. Chem. Soc. Faraday Trans 1 84, 11, 3994-4012 (1988).
- (V-13) Costas, M., Yao, Z., Patterson, D.
J. Chem. Soc. Faraday Trans 1 85, 8, 2211-2227 (1989).
- (V-14) Elizalde, F., Gracia, J., Costas, M.
J. Phys. Chem. 92, 3565-3568 (1988).
- (V-15) Adamson, A.W.
Physical Chemistry of Surfaces, 4a. ed. pag. 448 (1982).
- (V-16) Martínez, G., Tesis de Maestria Biofarmacia, Facultad de Quimica, UNAM (1977).
- (V-17) Rook, G., Roberts, D., Perron, G. and Desnoyers, J.E.,
Journal of Solution Chemistry, 9, 9, 629-647 (1980).
- (V-18) Jolicoeur, C., Lacroix, G., Can. J. Chem. 54, 624 (1976).
- (V-19) de Visser, C., Perron, G. and Desnoyers, J.E., Can. J. Chem. 55, 856 (1977).
- (V-20) Suri, S.K. and Ramakrishna, the Journal of Physical Chemistry, 72, 9 (1968).

Fig. 1 COMPORTAMIENTO TÍPICO DE LA EC DE VOLMER PARA SISTEMAS CON ASOCIACIÓN MICELAR

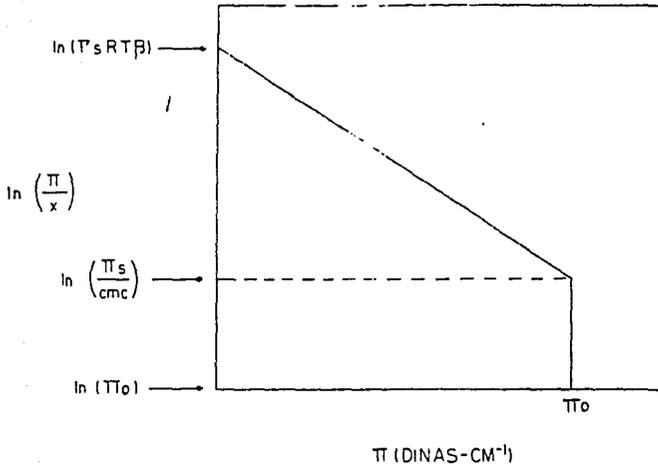
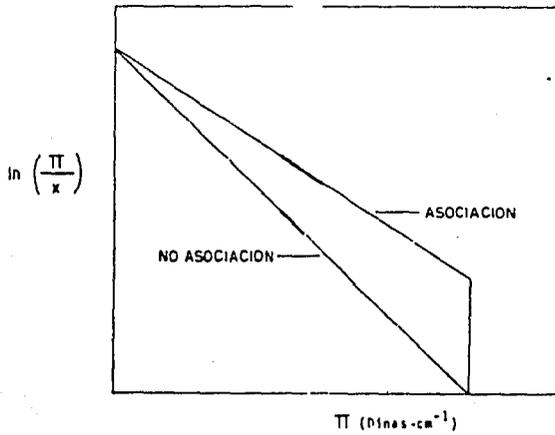


FIG. 2 COMPARACION ENTRE EL MODELO DE NO ASOCIACION Y EL COMPORTAMIENTO REAL CON ASOCIACION



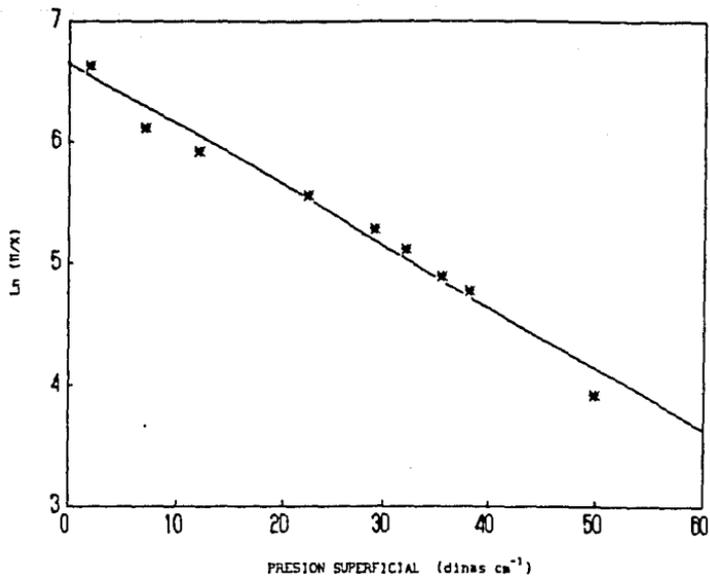


Fig. 4 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR APARENTE A 25°C. REF. 17,18 y 19

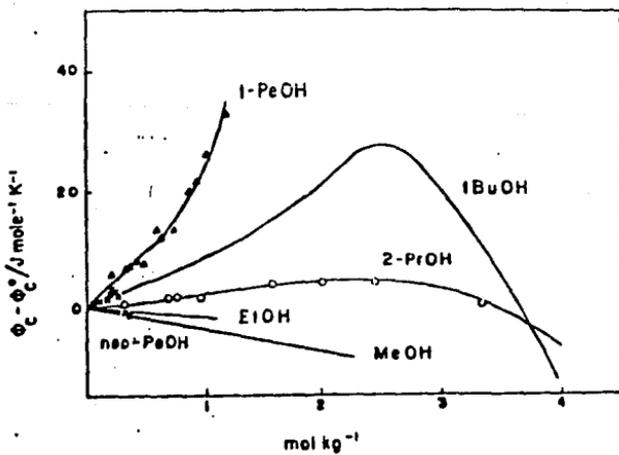


FIG. 5 ETANOL-AGUA T=20°C (16)

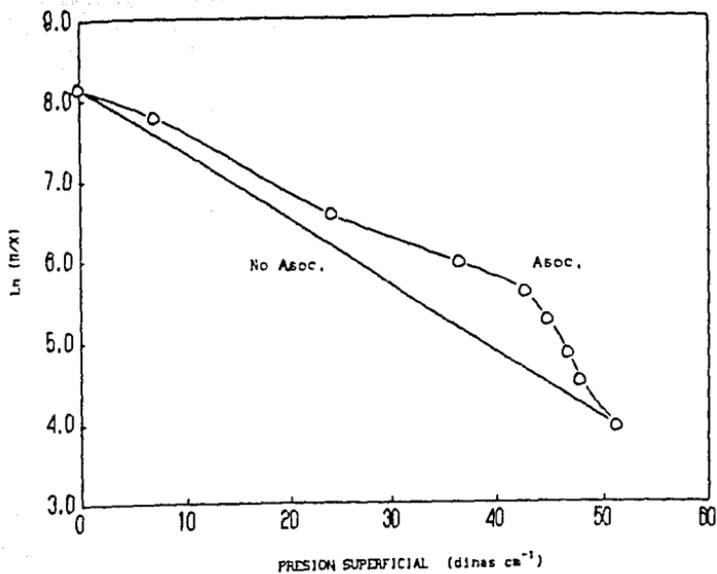


FIG. 6 PROPANOL-AGUA T=20°C (16)

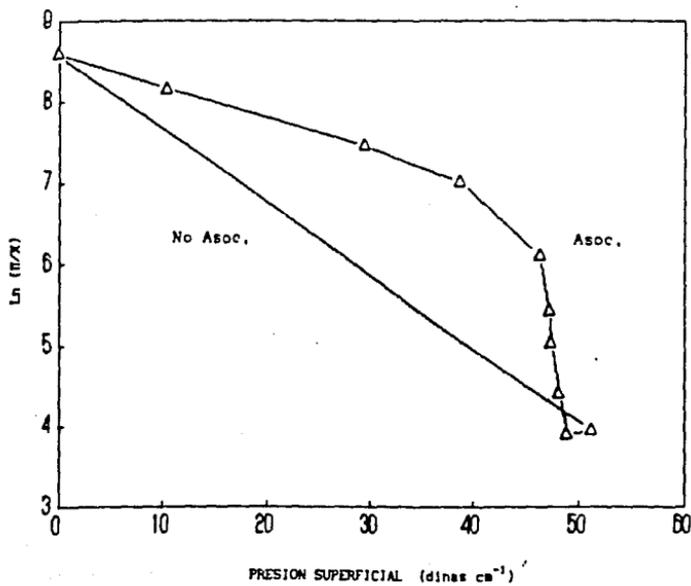


FIG. 7 ALCOHOLES-AGUA T=20°C (16)

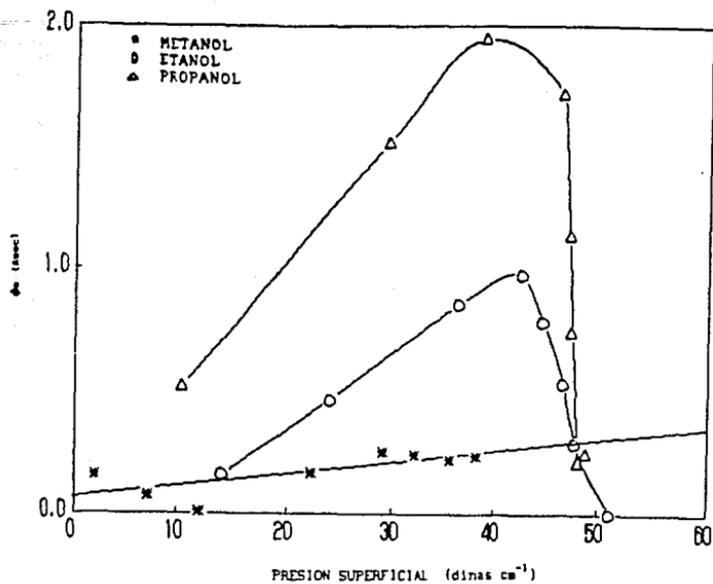


FIG. 8 CICLOHEXANO-NITROBENZENO T=20°C (20)

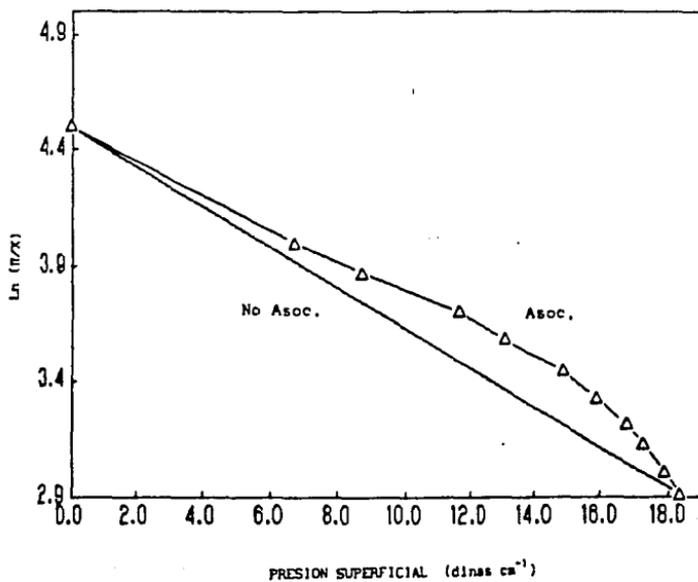


FIG. 9 CICLOHEXANO-NITROBENZENO T=30°C (20)

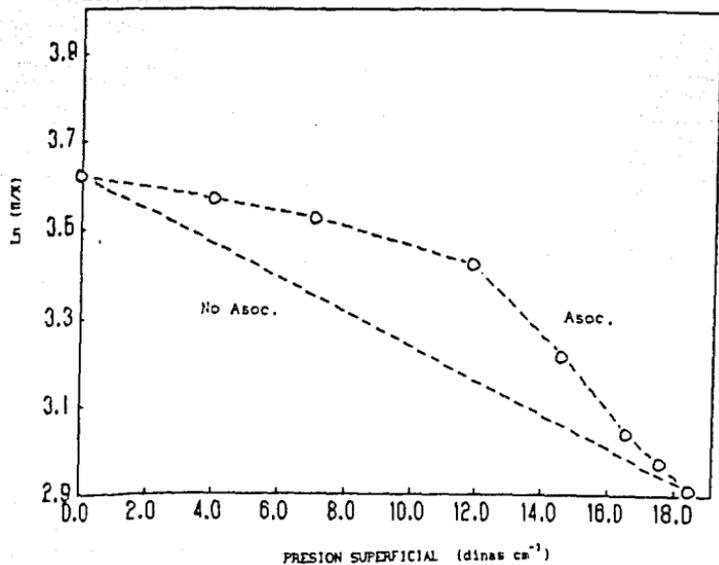


FIG. 10 CICLOHEXANO-NITROBENZENO (20)

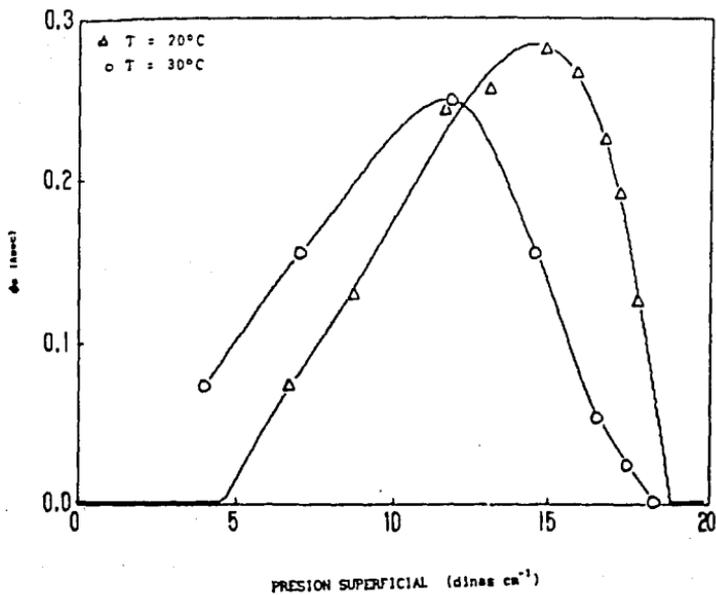


FIG. 11 2-BUTOXIETANOL-AGUA T=4°C (14)

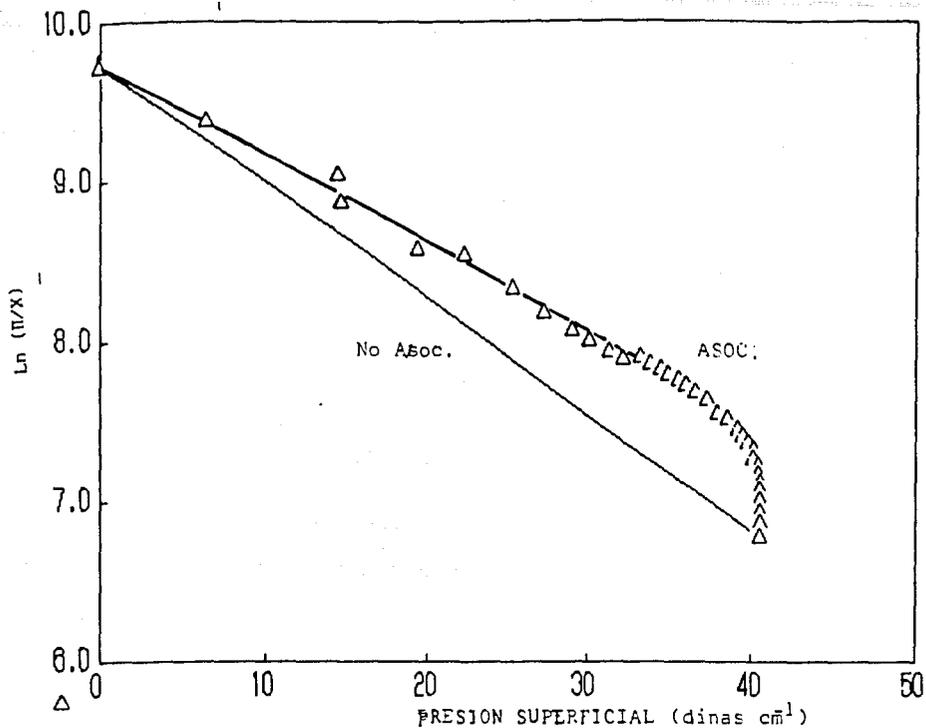


FIG. 12 2-BUTOXIETANOL-AGUA T=25°C (14)

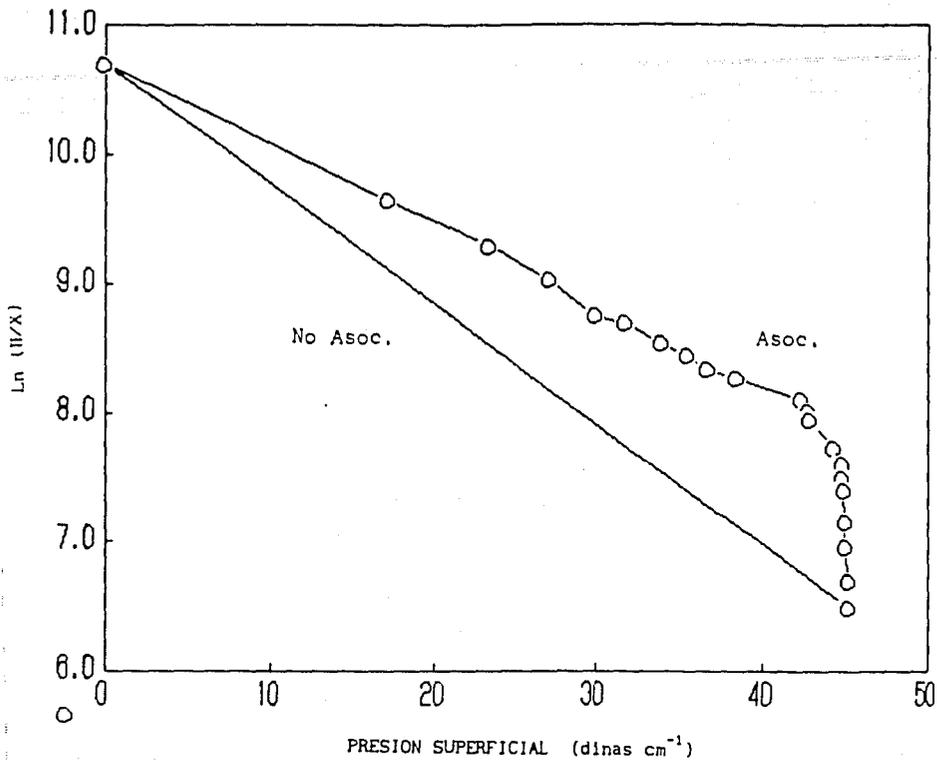


FIG. 13 2-BUTOXIETANOL-AGUA T=48°C (14)

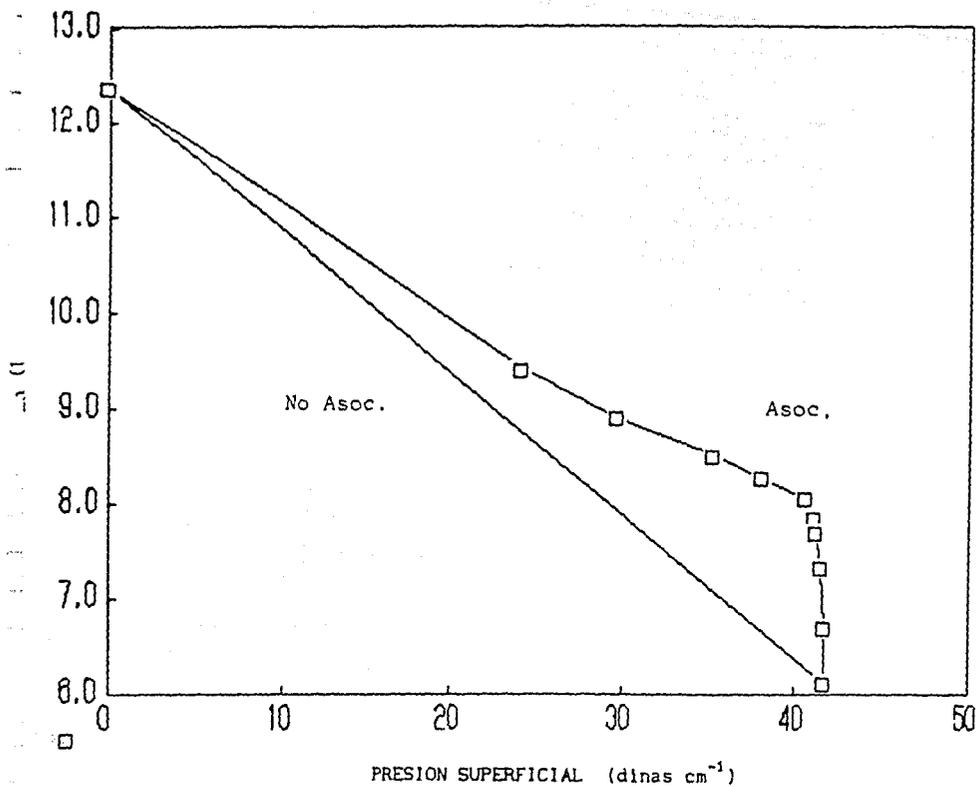


FIG. 14 2-BUTOXIETANOL-AGUA T=4°C (14)

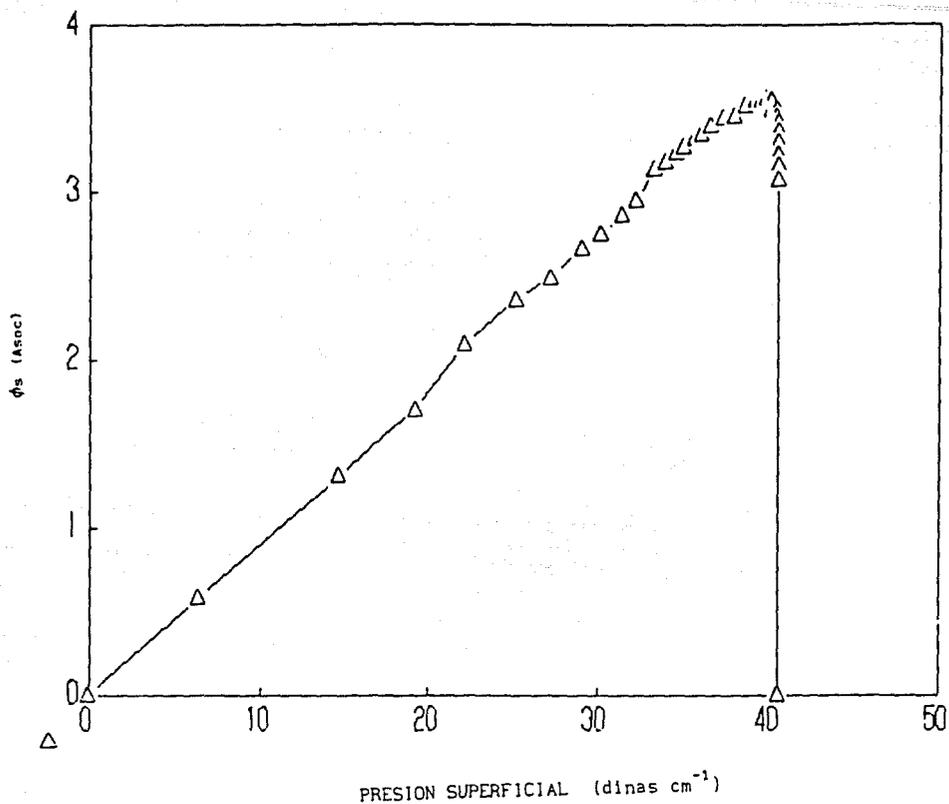


FIG. 15 2-BUTOXIETANOL-AGUA T=25°C (14)

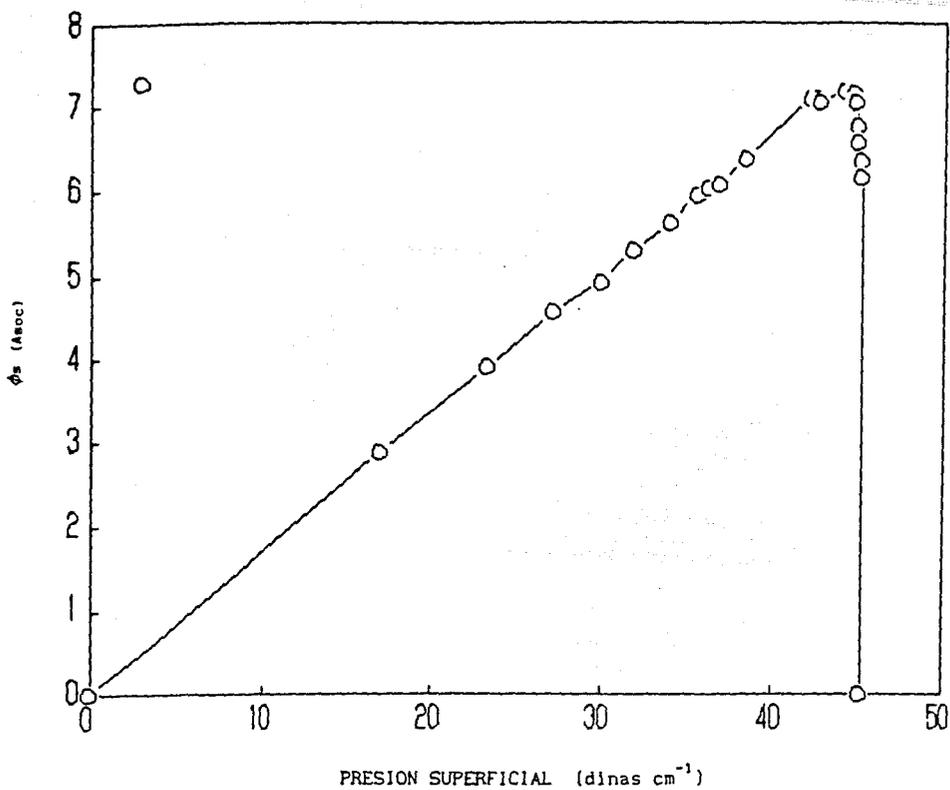
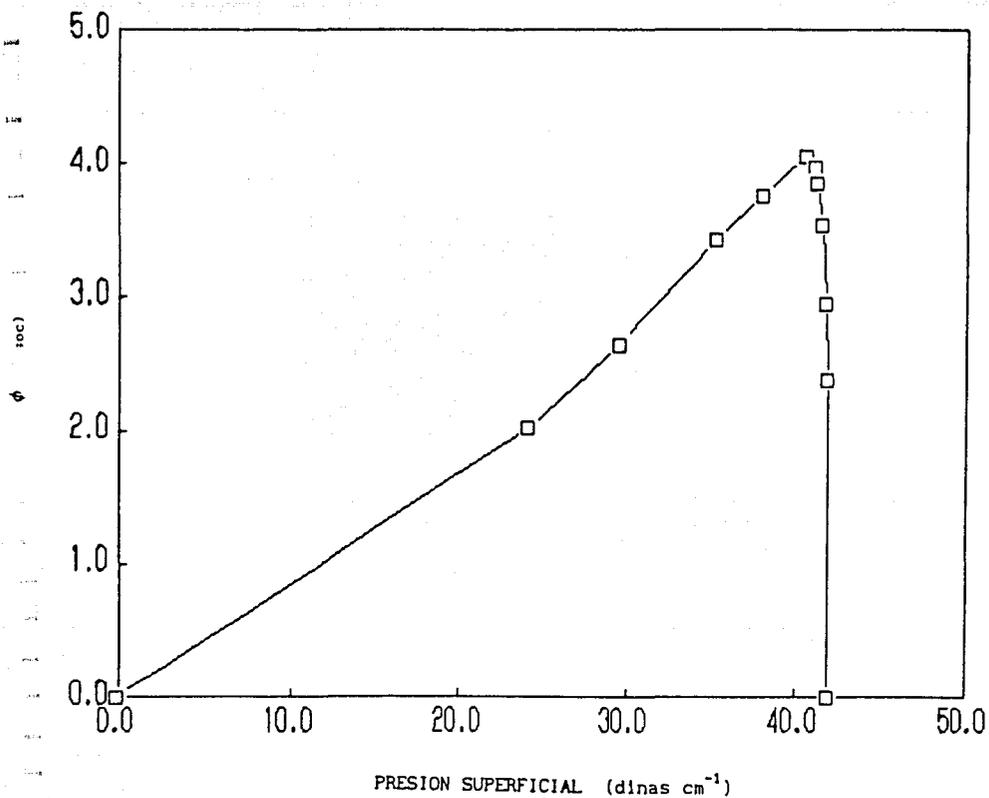


FIG. 16 2-BUTOXIETANOL-AGUA T=48°C (14)



C O N C L U S I O N E S

LAS TRANSICIONES DE MOJADO SON EL RESULTADO DE LA ADSORCION MULTIMOLECULAR QUE CONCLUYE DE LA FORMACION DE UNA SEGUNDA FASE VOLUMETRICA. ESTOS CAMBIOS SE PRESENTAN EN LAS VECINDADES DE PUNTOS CRITICOS DE SOLUBILIDAD, DE DONDE SE CONOCE QUE LA INVERSION ENERGETICA PARA ESTOS CAMBIOS ES ELEVADA EN RELACION A LA MICELIZACION.

EL PROCESO DE MICELIZACION INVOLUCRA UNA ALTERNATIVA FAVORABLE-ENERGETICA, DESPUES DE SATURADA LA SUPERFICIE. SI ESTA OPCION NO ESTA PERMITIDA, ENTONCES PROCEDE, EN CONDICIONES MAS DRASTICAS, EL PREMOJADO Y EL MOJADO PERFECTO.

TERMODINAMICA Y EXPERIENCIA, ESTRUCTURA MOLECULAR Y PARAMETROS FISICOS, INDICAN QUE LA SOLUBILIDAD DE UN LIQUIDO EN OTRO Y ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL COMPONENTE ANTIFILICO, SON PROPIEDADES DE COMPETENCIA. LA EXTENSION DE ESTE CONCEPTO, HA SIDO CUANTIFICADO EN ESTE TRABAJO, DONDE SE DEMUESTRA QUE SISTEMAS CON PUNTOS CRITICOS SUPERIORES DE SOLUBILIDAD VIAJAN HACIA CONDICIONES CRITICAS EN COMPANIA DE UNA PERDIDA DE ACTIVIDAD SUPERFICIAL; POR EL CONTRARIO, SISTEMAS CON PUNTOS CRITICOS DE SOLUBILIDAD INFERIOR TRANSCURREN DE UNA FASE A DOS FASES Y TEMPERATURA INFERIOR A SUPERIOR, CON UN AUMENTO EN ACTIVIDAD SUPERFICIAL DEL COMPONENTE ANTIFILICO.

LA MEDIDA DE AGREGACION BULTO-SUPERFICIE DISEÑADA EN LA ULTIMA PARTE, PERMITE EFECTUAR LA SELECCION DE NUEVOS CANDI - DATOS AL FENOMENO DE MOJADO PERFECTO. PARA LOS SISTEMAS -- QUE PRESENTAN ASOCIACION DEL TIPO MICELAR ES YA POSIBLE CO - NOCER EL COMPORTAMIENTO DE LA ESTABILIDAD DE LA ESPUMA SI - CONTAMOS CON LA INFORMACION DEL COMPORTAMIENTO DEL DIAGRAMA DE FASES Y LA FUNCIONABILIDAD DE LA CONCENTRACION MICELAR - CRITICA CON LA TEMPERATURA. LA ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA - ES DESCRITA CORRECTAMENTE POR EL MODULO DE ELASTICIDAD DE - GIBBS DISEÑADO EN 1906 E INTERPRETADO EN ESTE TRABAJO COMO - CONDICION ISAFROICA.

LOS EFECTOS DE AGREGACION MOLECULAR DEL TIPO MICELAR, SE -- MANIFIESTAN COMO MAXIMOS EN ESTABILIDAD DE ESPUMA QUE DE - PENDE DIRECTAMENTE DE LA COBERTURA SUPERFICIAL Y DE LA RAPI - DEZ DE CAMBIO DE LA PRESION SUPERFICIAL CON LA COMPOSICION - DE LA SUPERFICIE.

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

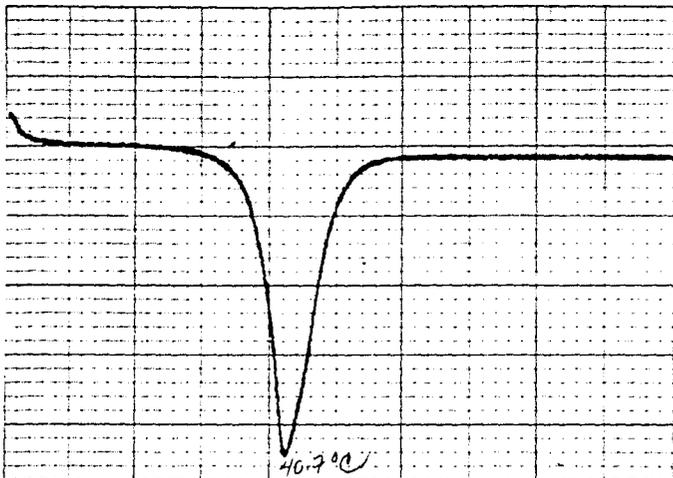
Fenol grado analítico (U.T. Baker) fué purificado mediante cristalizaciones sucesivas; el sólido fué sometido a calentamiento y mantenido a temperatura fija -- ($T = 40.5^{\circ}\text{C} \pm 0.02$) por períodos de dos horas. El sólido en equilibrio con la solución rica en fenol, fué separado y repetido el procedimiento hasta obtener un solo pico a $T = 41^{\circ}\text{C} \pm 1$, por análisis térmico diferencial -- (Dupont 990).

El termograma adjunto muestra el caso de una determinación. La exactitud en temperatura es de menor importancia ante la presencia de uno o más picos; es la presencia de más de un pico el indicador de la presencia de contaminantes.

La temperatura crítica de solubilidad (TCS) para una mezcla al 34.5% en peso de fenol en agua, purificado por el procedimiento anterior, fué de $66^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, obtenida -- por el método sintético.

El agua empleada en la preparación de las soluciones, -- fué preparada por destilación continua en un equipo de --

vidrio con resistencia de calentamiento de cuarzo y operado a presión atmosférica. La materia prima fueron soluciones diluidas de permanganato de potasio para inducir la oxidación de la materia orgánica presente en el agua. La conductividad promedio del agua destilada fué de --
 1.5×10^{-6} s/cm; estos valores son el resultado de aire disuelto y p.p.m. de silicatos solubles.



Determinación de DSC de muestra
fuerza recristalizada

$H = 10^\circ/\text{min}$

$\gamma = 1.0$

Escala = 0.4 mV/pulg

corriente = 0

atm = aire / punto cerrado

TEMPERATURA Y COMPOSICION CRITICA

FENOL/AGUA.

T.C.S. (°C)	AUTOR	REF.
66.0±0.5°C	Este Trabajo	
66.2	Campbell	(1)

COMPOSICION CRITICA

(% peso fenol)

34.5	Merk	(2)
34.0	E. Schulmann	(3)
35.0	J. Timmermans	(4)

(1) J. Am. Chem. Soc. 59, 2481, (1937)

(2) Index Merk.

(3) Ber. Bunsenges 68, 434, (1964)

(4) Arch. Neerland Sci. 6, 147 (1922)

TENSION SUPERFICIAL

Las mediciones de tensión superficial se efectuaron con un tensiómetro de torsión (CENCO 70535) y anillo de -- Platino-Iridio con circunferencia media de 5.992 cm y relación de radios $R/r = 53.6$. Las determinaciones a 60°C , se efectuaron acoplado al tensiómetro una celda con control de temperatura exterior por recirculación y boca 24/40 con tapa de vidrio y capilar por donde se -- suspendió el anillo al interior del recipiente por un alambre delgado sujeto al brazo del tensiómetro. De -- esta manera se impidió en lo posible la pérdida de ma -- terial.

C O N D U C T I V I D A D

Las mediciones de conductividad se efectuaron con un -
puente de compensación (Leeds-Northrup 4959) y celda de
placas paralelas de 1 cm^2 de area y constante $K = 1$. A
la temperatura de medición $T = 60^\circ\text{C}$, la perdida de fenol
es apreciable, por lo cual se empleó una celda sellada -
con camisa y baño externo de recirculación ($\pm 0.02^\circ\text{C}$). -
Todas las determinaciones se efectuaron por duplicado y-
con formulación independiente.

E S P U M O M E T R O

El equipo de espumación empleado es una modificación al propuesto por S. Ross et al (*), consta de un cilindro -- de 3 cm. de diámetro interno y 35 cm de altura, recubierto con camisa para control de temperatura. El cabezal está compuesto por una tubería de ingreso para el gas espumante con vidrio poroso al fondo del espumómetro y una unión para el acoplamiento de condensadores que impiden la pérdida de material y variaciones en composición. El gas de espumación, nitrógeno, fluye previamente al espumómetro por un rotámetro calibrado.

(Gilmont No. 1. L-115), con un medidor acumulativo de volumen y cronómetro. La relación entre el gasto de Nitrógeno (G) en ml/min y la lectura (L) del rotámetro fué:

$$G = 5.97 + 4.4720 \cdot 10^{-2} L^2 - 1.9293 \cdot 10^{-6} L^4$$

$$C.CoRR = 0.9998$$

La temperatura de las soluciones se controló con un baño externo de recirculación (LAUDA K L 2) con precisión a $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$. La temperatura del gas operó igual o cerca de la de la solución, mediante aire caliente dirigido a un serpentín metálico de paso - colocado entre el rotámetro y el espumómetro. El volumen inicial de las soluciones fué constante y durante cada corrida - a composición y temperatura fija se registraron alturas de líquido y espuma bajo diferentes gastos de nitrógeno. Las alturas respectivas y total, se midieron con un catetómetro y lámpara de contraste. Las oscilaciones en altura fueron canceladas a saturar las paredes del espumómetro con una solución de igual concentración a la experimental, mantenida por 12 hrs antes de cada corrida, desechada y substituida por la muestra recién preparada. El apéndice II, consigna las relaciones gasto-altura para diferentes composiciones y temperaturas.

*S. Ross y G. Nishioka

The Journal of Physical Chemistry 79, (15), 1561, (1975)

ANEXO II

NOMENCLATURA PARA LAS TABULACIONES DE DATOS ISAFROICOS FENOL/AGUA EN FUNCION DE GASTO TEMPERATURA Y COMPOSICION.

- h_T : Altura relativa total de la columna de espumas a columna de líquido. (cm)
- h_L : Altura relativa de la columna de líquido.
- L: Lectura del rotámetro.
- T: Temperatura al interior del espumómetro(°C)
- T_g : Temperatura del nitrógeno a la entrada del espumómetro.(°C)
- Δh_e : Altura absoluta de la columna de espuma ($h_T - h_L$)
- Δh_L : Altura relativa de la columna de líquido en relación al vidrio poroso.
- V_e : volúmen absoluto de la espuma.
- V_L : volúmen relativo del líquido ($V_L + V_0$)
- V_0 : volúmen muerto del espumómetro.
- G : gasto de nitrógeno (ml/seg)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

W (FENOL) = 1.1479

T = 28.17°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L (ROT)	T (°C)	G (ml-seg ⁻¹)
89.22	87.34	67.5	28.17	3.52
90.79	87.58	78.5	28.18	4.51
91.64	87.59	87.5	28.16	5.32
91.83	87.60	88.5	28.16	5.41

Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e^3} (cm ³)	V_{L^3} (cm ³)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (seg ^{$\frac{1}{2}$})
1.88	15.03	13.29	106.25	7.44
3.22	15.27	22.73	107.91	7.14
4.05	15.28	28.63	108.01	6.82
4.23	15.29	29.90	108.09	6.82

$W(\text{FENOL}) = 1.1474\%$ $T = 29.98^\circ\text{C}$

h_T (cm)	h_L (cm)	L (cm)	T ($^\circ\text{C}$)	T_G ($^\circ\text{C}$)
87.175	86.03	60.0	29.98	29.98
87.42	86.06	65.0	29.99	29.03
87.73	86.04	70.0	29.97	28.98
88.96	85.79	80.0	29.98	28.98
89.71	85.66	88.5	29.98	28.85
91.74	84.93	99.5	29.97	28.80

G ($\text{m}\cdot\text{seg}^{-1}$)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm^3)	V_L (cm^3)	$\Delta^{\frac{1}{2}}$ ($\text{seg}^{\frac{1}{2}}$)
2.85	1.15	17.99	8.09	50.76	5.88
3.30	1.36	18.02	9.61	50.97	5.64
3.74	1.64	18.00	11.91	50.83	5.48
4.64	3.17	17.75	22.41	49.06	5.45
5.41	4.05	17.62	28.63	48.14	5.28
6.36	6.81	16.89	48.14	42.98	5.35

 $V_{\text{co1}} = 125 \text{ ml}$ $\Delta h_L (G=0) = 17.683 \text{ cm}$ & $(h=0) = 68.04 \text{ cm}$. $h(G=0) = 85.67 \text{ cm}$ $\Delta h_L (G=0)_{\text{ex}} = 17.635 \text{ cm}$ $c.\text{coRR} = 0.9828$ $\Sigma = 9.08 \text{ seg}$ $V(G=0) = 106.84$

W(FENOL) = 1.1479%

T = 39.96°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L (ROT)	T (°C)	T_G (°C)
89.03	87.65	69.0	39.96	41.67
90.15	87.51	78.5	39.97	40.00
90.48	87.67	84.0	39.95	41.52
90.61	87.60	84.0	39.95	39.02
91.05	87.79	90.5	39.99	39.50

G (ml-seg ⁻¹)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$
3.65	1.38	15.34	9.76	108.44	7.08
4.51	2.64	15.20	18.66	107.45	6.92
5.01	2.81	15.36	19.86	108.58	6.65
5.01	3.01	15.29	21.28	108.09	6.71
5.59	3.27	15.48	23.08	109.39	6.46

W(FENOL) = 1.1479%

T = 50.00°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L (ROT)	T (°C)	T_G (°C)
89.62	87.69	72.5	50.00	48.45
90.70	88.06	79.5	50.00	47.54
91.45	88.25	88.0	50.00	47.26
92.56	88.41	94.5	50.00	46.66
93.44	88.39	98.5	50.00	47.00
93.52	88.44	49.0	50.00	47.00

G (ml-seg ⁻¹)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e3} (cm ³)	V_L (cm ³)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$
3.96	1.93	15.38	13.64	108.72	7.09
4.60	2.64	15.75	18.66	111.34	6.94
5.37	3.20	15.94	22.62	112.68	6.63
5.94	4.15	16.10	29.34	113.81	6.60
6.28	5.05	16.08	35.70	113.67	6.64
6.32	5.08	16.13	35.91	114.02	6.63

W(FENOL) = 1.1479%

T = 60°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L (ROT)	T (°C)	T_G (°C)
90.65	88.44	80	60.00	55.60
91.20	88.59	85	60.00	55.60
91.62	88.79	89	60.00	55.31
93.50	89.20	98	60.00	54.66

G (ml-seg ⁻¹)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e3} (cm ³)	V_{L3} (cm ³)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$
4.64	2.21	16.13	15.62	114.02	6.79
5.10	2.61	16.28	18.45	115.08	6.65
5.46	2.83	16.48	20.01	116.50	6.54
6.23	4.30	16.89	30.40	119.40	6.58

W(FENOL) = 1.1479%

T = 69.66°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L (ROT)	T (°C)	T_G (°C)
91.02	88.77	74.5	69.64	60.77
92.34	89.52	80.5	69.66	60.11
93.23	90.00	87.0	69.69	59.34

G (ml-seg ⁻¹)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e3} (cm ³)	V_L (cm ³)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$
4.14	2.25	16.46	15.91	116.36	7.26
4.69	2.82	17.21	19.93	121.66	7.16
5.28	3.23	17.69	22.83	125.05	6.95

ESTABILIDAD DE ESPUMA
 EN FUNCION DE LA TEMPERATURA
 CONCENTRACION DE FENOL = 1.1479% w

T (°C)	V(G→0) (cm ³)	Σ (seg)	C.CORR. (V _T -G)
30	116.33	9.52	0.9955
40	121.79	7.35	0.9907
50	106.46	11.40	0.9901
60	98.74	12.77	0.9808
70	106.09	13.67	0.9913
30*	106.84	9.08	0.9828

* replica w = 1.1474%

W (FENOL) = 2.345%

T = 30.00°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L	T (°C)	T_G (°C)	$\Sigma \frac{1}{2}^*$ (cm ³)
94.685	86.720	100.0	30.00	30.00	6.89
93.300	87.000	95.0	30.00	30.65	6.83
92.220	87.150	89.5	30.00	30.66	6.80
90.420	87.520	80.0	30.00	30.67	6.85
89.730	87.420	75.0	30.00	30.70	6.96

G (ml-seg ⁻¹)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
6.40	7.965	14.410	56.30	101.86	187.97
5.98	6.300	14.690	44.53	103.84	178.17
5.50	5.070	14.840	35.84	104.90	170.54
5.10	3.770	15.110	26.65	106.81	163.26
4.64	2.900	15.210	20.50	107.52	157.82
4.19	2.330	15.090	16.47	106.67	152.94

* CORRECCION $(T/T_0)^{1.5}$

W (FENOL) = 2.345%

T = 40.00°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L	T (C)	T_G (C)	$\Sigma 1/2^*$ (seg ^{1/2})
94.37	87.36	100.0	40.00	40.44	6.65
93.14	87.51	95.0	40.00	40.44	6.61
91.515	87.68	89.0	40.00	41.23	6.48
90.77	87.66	83.5	40.00	40.96	6.57
90.32	87.64	80.0	40.00	39.50	6.64
89.56	87.56	75.0	40.00	43.14	6.70

G (ml-seg ⁻¹)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
6.40	7.01	15.05	49.55	106.39	155.94
5.98	5.63	15.20	39.80	107.45	147.25
5.45	3.835	15.37	27.11	108.65	135.76
4.98	3.11	15.35	21.98	108.51	130.49
4.64	2.68	15.33	18.94	108.37	127.31
4.19	2.00	15.25	14.14	107.80	121.94

W (FENOL) = 2.345%

T = 50.0°C

h_T (cm)	h_L (cm)	L	T (°C)	T_G (°C)	$\Sigma 1/2$ (seg ^{1/2})
95.03	86.97	94.5	50.0	47.90	6.88*
93.15	87.03	89.0	50.0	49.54	6.80
91.70	87.26	85.0	50.0	49.67	6.66
91.07	87.30	81.0	50.0	50.30	6.72
89.645	87.245	74.0	50.0	50.67	6.70

G (ml-seg ⁻¹)	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
5.94	8.06	14.66	56.98	103.63	160.61
5.46	6.12	14.72	43.26	104.06	147.32
5.10	4.44	14.95	31.39	105.68	137.07
4.73	3.77	14.99	26.65	105.96	132.58
4.10	2.40	14.935	16.97	105.58	122.55

* CORRECCION $(T/T_0)^{1.5}$

W (FENOL) = 2.345%

T = 60.00°C

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-seg ⁻¹)	T (°C)	T_G (°C)	$\Sigma^{1/2}$ (seg ^{1/2})
94.620	87.405	6.32	60.00	57.27	6.43
94.240	88.055	6.28	60.00	57.82	6.34
90.975	87.940	5.10	60.00	57.60	6.17
90.40	87.80	4.64	60.00	57.71	6.32
89.555	87.580	4.19	60.00	57.96	6.38

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
99.0	7.22	15.22	51.00	106.71	157.71
98.5	6.19	15.75	43.76	111.30	155.06
85.0	3.035	15.63	21.45	110.49	131.94
80.0	2.60	15.49	18.38	109.50	127.88
75.0	1.975	15.27	13.96	107.94	121.90

W(FENOL) = 2.345% T=70°C ±0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-S ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	Σ^{1*} (S ^{1/2})
95.88	87.83	6.28	70.00	62.52	6.51
94.65	87.96	5.94	70.00	62.84	6.46
93.09	88.20	5.50	70.00	63.11	6.36
91.87	88.37	5.01	70.00	63.51	6.32
91.19	88.17	4.64	70.00	63.69	6.38
90.09	87.86	4.14	70.00	64.01	6.42

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V _e (cm ³)	V _L (cm ³)	V _T (cm ³)
98.5	8.05	15.52	56.41	109.71	166.62
94.5	6.69	15.65	47.29	110.63	157.92
89.5	4.89	15.89	34.57	112.32	146.89
84.0	3.50	16.06	24.74	113.53	138.27
80.0	3.00	15.88	21.21	112.26	133.47
74.5	2.23	15.55	15.73	109.92	125.65

* Corrección por Temperatura

W(FENOL) = 4.7639%

T = 30°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{-1/2})
94.96	86.32	6.23	30.0	30.71	7.11
93.63	86.44	5.74	30.0	30.78	7.15
91.86	86.85	5.41	30.0	30.82	6.91
90.31	86.92	4.69	30.0	30.86	6.95
89.59	86.85	4.65	30.0	30.89	6.74
88.44	86.92	3.56	30.0	30.94	7.12

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V _e (cm ³)	V _L (cm ³)	V _T (cm ³)
98.0	8.64	14.01	61.04	99.04	160.08
93.0	7.19	14.13	50.83	99.88	150.71
88.5	5.01	14.54	35.42	102.78	138.20
80.5	3.39	14.61	23.96	103.28	127.24
73.0	2.75	14.54	19.40	102.75	122.15
68.0	1.52	14.61	10.74	103.28	114.02

W(FENOL) = 4.7639%

T = 40°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-seg ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (seg ^{-$\frac{1}{2}$)}
92.87	87.83	6.36	40.00	39.60	6.52
91.51	87.82	5.94	40.00	42.77	6.39
90.86	87.85	5.77	40.00	41.36	6.27
90.40	87.71	5.41	40.00	39.62	6.36
90.04	87.66	5.19	40.00	41.02	6.37
89.43	87.53	4.55	40.00	41.70	6.58

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V _e (cm ³)	V _L (cm ³)	V _T (cm ³)
99.5	5.04	15.52	35.63	109.71	145.34
94.5	3.69	15.51	26.08	109.64	135.72
92.5	30.1	15.54	21.28	109.85	131.13
88.5	2.69	15.40	18.98	108.86	127.84
86.0	2.38	15.35	16.82	108.51	125.33
79.0	1.90	15.22	13.43	107.59	121.02

W(FENOL) = 4.7639%

T = 50°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-seg. ⁻¹)	T (°C)	T_G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (seg. ^{-$\frac{1}{2}$)}
92.42	88.61	6.32	50.00	46.89	6.34
91.30	88.44	5.90	50.00	48.39	6.25
90.51	88.19	5.46	50.00	48.50	6.27
90.04	88.08	5.28	50.00	49.90	6.22
89.57	87.83	4.64	50.00	49.04	6.49

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
99	3.81	16.30	26.93	115.22	142.15
94	2.86	16.13	20.22	114.02	134.24
89	2.33	15.88	16.44	112.22	128.66
87	1.96	15.77	13.86	111.48	125.34
80	1.74	15.52	12.30	109.71	122.01

W(FENOL) = 4.7639%

T = 60°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	T_G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{-1/2})
93.63	89.49	6.36	60.0	57.74	6.52
92.09	89.15	5.90	60.0	58.08	6.37
91.36	88.83	5.55	60.0	58.40	6.38
90.84	88.69	5.28	60.0	58.60	6.38
90.00	88.27	4.51	60.0	58.81	6.65
89.42	87.95	4.10	60.0	58.96	6.79

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
99.5	4.14	17.18	29.27	121.45	150.72
94.0	2.94	16.84	20.78	119.04	139.82
90.0	2.53	16.52	17.88	116.78	134.66
87.0	2.15	16.38	15.20	115.79	130.99
78.5	1.74	15.96	12.26	112.79	125.05
74.0	1.48	15.64	10.43	110.52	120.95

W(FENOL) = 4.7639%

T = 70°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-S ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (S ⁻¹)
97.09	89.94	5.98	70.0	65.73	7.47
94.31	90.01	5.38	70.0	65.93	7.20
93.08	89.72	5.01	70.0	66.21	7.14
93.20	89.39	4.60	70.0	66.18	7.24
90.86	88.76	4.05	70.0	66.59	7.27
89.61	88.15	3.39	70.0	66.93	7.50

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V _e (cm ³)	V _L (cm ³)	V _T (cm ³)
95.0	7.15	17.63	50.54	124.63	175.17
89.0	4.3	17.70	30.40	125.12	155.52
84.0	3.36	17.41	23.75	123.07	146.82
79.5	2.91	17.08	20.57	120.74	141.31
73.5	2.10	16.45	14.84	116.29	131.13
66.0	1.46	15.84	10.32	111.97	122.29

W(FENOL) = 6.7564%

T = 30°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	Σ^{\ddagger} (s ^{1/2})
70.09	50.03	5.55	30.0	30.03	8.18
67.95	51.49	5.10	30.0	30.04	8.33
66.10	53.11	4.60	30.0	30.06	8.53
64.42	54.24	4.14	30.0	30.05	8.67
61.35	56.82	3.74	30.0	30.08	8.15
60.39	56.87	3.30	30.0	30.08	8.32
59.99	56.89	2.87	30.0	30.13	8.74

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e3} (cm ³)	V_{L3} (cm ³)	V_{T3} (cm ³)
90.0	20.06	7.67	141.80	54.18	195.98
85.0	16.46	9.13	116.36	64.50	180.86
79.5	12.99	10.75	91.63	75.96	167.79
74.5	10.18	11.88	71.96	83.84	155.90
70.0	4.53	14.46	31.99	102.18	134.17
65.0	3.52	14.51	24.88	102.54	127.42
60.0	3.10	14.53	21.88	102.68	124.56

W(FENOL) = 6.7564%

T = 40°C ±0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml - s ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
69.75	52.15	5.72	40.0	41.45	8.14
68.08	53.31	5.19	40.0	41.32	8.35
66.24	53.53	5.72	40.0	42.17	7.68
65.55	54.44	5.01	40.0	- - -	8.09
63.54	55.93	4.01	40.0	40.48	8.55
59.91	56.96	3.13	40.0	41.70	8.32
59.24	56.96	2.79	40.0	41.91	8.49

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e3} (cm ³)	V_{L3} (cm ³)	V_{T3} (cm ³)
92	17.60	9.79	124.41	69.17	193.58
86	14.77	10.95	104.41	77.37	181.78
92	12.71	11.17	89.85	78.93	168.78
84	11.11	12.08	78.54	85.36	163.90
73	7.61	13.57	53.80	95.89	149.69
63	2.95	14.59	20.85	103.14	123.99
59	2.28	14.60	16.12	103.17	119.29

W(FENOL) = 6.7564%

T = 50°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
70.64	50.08	5.63	50.0	40.00	8.19
68.88	51.52	5.63	50.0	47.24	8.06
65.62	54.12	4.92	50.0	47.83	8.17
64.65	54.78	4.64	50.0	47.94	8.23
62.44	55.91	4.01	50.0	48.16	8.28
60.08	56.89	3.47	50.0	48.40	7.99
58.47	57.28	2.71	50.0	48.62	8.19

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
91	20.56	7.72	145.34	54.53	199.87
91	17.37	9.15	122.75	64.68	187.43
83	11.50	11.76	81.29	83.10	164.39
80	9.28	12.42	69.77	87.76	157.53
73	6.53	13.65	46.16	95.75	141.91
67	3.19	14.53	22.55	102.68	125.23
58	1.58	14.53	11.17	102.68	113.85

W(FENOL) = 6.7564%

T = 60°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
70.45	49.80	5.55	60.0	57.16	8.21
69.75	50.86	8.55	60.0	56.89	8.20
68.23	53.03	4.92	60.0	56.97	8.59
63.10	55.96	4.10	60.0	57.32	8.35
60.83	57.01	3.47	60.0	57.51	8.25
59.00	57.43	2.96	60.0	57.86	7.94
66.12	54.47	5.90	60.0	56.70	7.55
67.79	52.85	6.40	60.0	56.70	7.47

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V _{e3} (cm ³)	V _{L3} (cm ³)	V _{T3} (cm ³)
90	20.65	7.44	145.97	52.56	198.53
90	18.89	8.50	133.53	60.05	193.58
83	15.20	10.67	107.45	75.39	182.84
74	7.14	13.60	50.47	96.10	146.57
67	3.82	14.65	27.00	103.53	130.53
61	1.57	15.07	11.10	106.49	117.59
94	11.65	12.11	82.53	85.57	168.10
100	14.94	10.49	105.61	74.12	179.73

W(FENOL) = 6.7564%

T = 70°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	T _G (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
66.29	55.31	5.28	70.0	63.45	8.0
65.17	56.51	4.64	70.0	63.86	8.27
63.14	57.41	3.92	70.0	64.52	8.43
60.80	57.86	3.30	70.0	65.02	8.27
59.40	57.82	2.79	70.0	65.39	8.26

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
87.0	10.98	12.95	77.62	91.51	169.13
80.0	8.66	14.15	61.22	99.99	161.21
72.0	5.73	15.05	40.51	106.35	146.86
64.0	2.94	15.50	20.78	109.53	130.31
59.0	1.58	15.46	11.17	109.25	120.42

W(FENOL) = 7.9863%

T = 30°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-S ⁻¹)	T (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (S ^{$\frac{1}{2}$})	
59.20	58.50	2.87	30.0	7.68	
60.64	58.40	3.74	30.0	7.62	
63.85	56.74	4.64	30.0	8.03	
69.09	53.42	5.55	30.0	8.28	

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
60	0.70	16.47	4.91	116.41	121.32
70	2.24	16.37	15.84	115.70	131.54
80	7.11	14.71	50.26	103.96	154.22
90	15.67	11.39	110.77	80.50	191.27

W(FENOL) = 7.9863%

T = 40°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	$\Sigma \frac{1}{S^2}$ (s ²)
60.15	58.36	2.87	40.0	8.44
63.26	57.27	3.74	40.0	8.73
67.71	54.73	4.64	40.0	8.85
70.57	52.43	5.55	40.0	8.45

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e3} (cm ³)	V_{L3} (cm ³)	V_T (cm ³)
60	1.79	16.33	12.65	115.42	128.07
70	5.99	15.24	42.31	107.71	150.02
80	12.98	12.70	91.76	89.76	181.52
90	18.14	10.40	128.20	73.50	201.7

W(FENOL) = 7.9863%

T = 50°C = 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
60.20	58.57	2.87	50.0	8.38
62.99	57.74	3.74	50.0	8.60
68.14	55.00	4.64	50.0	8.92
69.85	54.03	5.55	50.0	8.40

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
60	1.63	16.54	11.49	11.90	128.39
70	5.25	15.71	37.08	111.03	148.11
80	13.14	12.97	92.89	91.66	184.55
90	15.82	12.00	111.80	84.81	196.61

W(FENOL) = 7.9863%

T = 60°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
59.95	58.95	2.87	60.0	8.02
62.08	58.77	3.74	60.0	8.13
66.87	56.28	4.64	60.0	8.68
69.84	54.00	5.55	60.0	8.40

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
60	1.00	16.92	7.07	119.59	126.66
70	3.32	16.73	23.43	118.28	141.71
81.5	10.59	14.25	74.86	100.71	175.57
90	15.84	11.97	119.94	84.60	205.54

W(FENOL) = 7.9863%

T = 70°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
61.36	59.24	2.87	8.79
64.45	58.31	3.74	8.95
71.15	53.89	4.64	9.38

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e (cm ³)	V_L (cm ³)	V_T (cm ³)
60	2.12	17.21	14.95	121.64	136.59
70	6.14	16.28	43.40	115.06	158.46
80	17.26	11.86	121.98	83.82	205.80

W(FENOL) = 8.6827%

T = 40°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	T (°C)	G (ml-S ⁻¹)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (S ^{$\frac{1}{2}$})
59.10	58.57	40.0	2.87	7.52
60.25	58.78	40.0	3.74	7.24
62.45	58.49	40.0	4.64	1.92
64.14	57.76	40.0	5.55	7.33
69.98	53.88	40.0	6.40	7.83

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_{e3} (cm ³)	V_{L3} (cm ³)	V_{T3} (cm ³)
60	0.53	16.54	3.75	116.90	120.65
70	1.47	16.75	10.39	118.39	128.78
80	3.96	16.46	27.99	116.34	144.33
90	6.39	15.72	45.14	111.14	156.28
100	16.10	11.85	113.81	88.75	197.56

W(FENOL) = 8.6827%

T = 50°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (s ^{$\frac{1}{2}$})
59.38	58.73	2.87	50.0	7.67
60.60	59.00	3.74	50.0	7.40
62.67	58.62	4.64	50.0	7.51
57.13	65.41	5.55	50.0	7.63
71.35	52.00	6.40	50.0	7.94

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e	V_L	V_T
60	0.65	16.70	4.56	118.03	122.59
70	1.60	16.97	11.28	119.94	131.22
80	4.05	16.59	28.63	117.25	145.88
90	8.28	15.10	58.53	106.72	165.25
100	19.35	9.97	136.75	70.46	207.21

W(FENOL) = 8.6827%

T = 60°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	$\bar{z}^{\frac{1}{2}}$ (s ^{1/2})
59.77	58.90	2.87	60.0	7.91
61.05	59.12	3.74	60.0	7.59
64.02	58.16	4.64	60.0	7.95
66.79	56.34	5.55	60.0	7.92

L	Δh_e (cm)	Δh_L (cm)	V_e	V_L	V_T
60	0.87	16.87	6.15	119.23	125.38
70	1.93	17.08	13.68	120.79	134.47
80	5.87	16.12	41.46	113.97	155.43
90	10.46	14.30	73.91	101.10	175.01

W(FENOL) = 8.6827%

T = 70°C ± 0.02

h_T (cm)	h_L (cm)	G (ml-s ⁻¹)	T (°C)	$\Sigma^{\frac{1}{2}}$ (S ^{$\frac{1}{2}$})
60.29	59.29	2.87	70.0	8.09
62.00	59.30	3.74	70.0	7.97
66.35	57.19	4.64	70.0	8.54
69.87	54.90	5.55	70.0	8.41

L	Δh_e	Δh_L	V_e	V_L	V_T
60	1.01	17.25	7.10	121.95	129.05
70	2.71	17.26	19.12	122.03	141.15
80	9.16	15.16	64.75	107.15	171.90
90	14.97	12.87	105.82	90.96	196.78

N O M E N C L A T U R A

TCSS	Temperatura crítica de solubilidad superior.
TCSI	Temperatura crítica de solubilidad inferior.
T_c	Temperatura crítica.
X_c	Composición crítica.
T_w	Temperatura de mojado.
L_1V	Estado termodinámico líquido-vapor.
L_1V_2U	Estado termodinámico líquido-líquido-vapor.
cmc	Concentración micelar crítica.
%w	Por ciento en peso.
π	Presión superficial. Diferencia entre la tensión superficial del solvente puro y la solución.
σ	Tensión superficial.
σ^0	Tensión superficial del solvente puro.
Γ	Concentración superficial.
Γ_s	Concentración superficial límite o de saturación.
x	Fracción mol.
e	Fracción de cobertura superficial.
e_s	Fracción de cobertura límite o de saturación.
Σ	Isafróica. De áfros: espuma. Estabilidad de espuma constante.
A	Area por molécula.
a	Area.
\bar{a}	Area específica en general. A es un caso particular.
G	Gasto volumétrico de gas.
ΔG^0	Energía estándar de adsorción.
ΔH^0	Entalpia estándar de adsorción.

- AS° Entropía estándar de adsorción.
- $\Sigma^{1/2}$ Isafróica difusional. Suma de tiempos de residencia del gas en el líquido y en la espuma, exp 1/2 c.u.
- c Módulo de elasticidad de Gibbs.
- β Coeficiente de reparto bulfo-superficial a dilución infinita.