

79 24



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**"DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE FASES (T-x) PARA EL SISTEMA AGUA-MIC EN PRESENCIA DE TENSOACTIVO"**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A I**  
**JUSTO FRANCISCO OSORIO**

**FALLA EN LA CALIFICACION**

**1 9 9 0**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.

INDICE	pág.
Capítulo I      INTRODUCCION.	1
Capítulo II     QUIMICA DE SUPERFICIES.	3
II.1. Definición de funciones termodinámicas de superficie.	3
II.2 Trabajo superficial en sistemas de un componente.	4
II.3 Dependencia de la energía libre superficial específica con la temperatura.	7
II.4 Ecuación de adsorción de Gibbs.	9
II.5 Variación de presión en superficies curvas.	11
II.6 Variaciones de presión de vapor por efecto de curvatura.	15
Capítulo III. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO: SISTEMAS BINARIOS Y PSEUDOBINARIOS.	17
III.1 Diagrama de equilibrio de fases con puntos críticos superiores. Heteroazeotropía.	17
III.2 Diagrama de equilibrio de fases con puntos críticos inferiores.	22
III.3. Diagrama de equilibrio agua/aceite/tensioactivo: sistemas pseudobinarios.	25
Capítulo IV. EMULSIONES.	
IV.1 Emulsiones.	37
IV.2 Balance hidrofílico lipofílico.	43
IV.3 Temperatura de inversión de fases.	51
Capítulo V. SECCION EXPERIMENTAL.	56
V.1. Procedimiento experimental.	56
V.2 Resultados experimentales.	61
V.3. Gráficas.	65
V.4 Análisis de resultados.	77
Capítulo VI. CONCLUSIONES.	84
Bibliografía.	85

## CAPITULO I INTRODUCCION

Un diagrama de equilibrio de fases liquido-liquido ( $T, x$ ) para un sistema binario con puntos criticos superiores, está constituido por la superposición de la curva de solubilidad del componente 1 en el componente 2 y la curva de solubilidad de 2 en 1. De esta manera la zona de coexistencia característica de estos sistemas se encuentra delimitada por regiones de solubilidad mutua. En general, la presencia de un tercer componente soluble en cada uno de los líquidos que componen el binario original, incrementa la solubilidad mutua y abate el punto critico. Si el tercer componente es insoluble al menos en uno de ellos, la solubilidad recíproca disminuye en todo el ámbito de temperaturas y en consecuencia la temperatura critica se incrementa.

Un agente anfifílico presenta la característica fundamental de abatir la tensión superficial del disolvente. En solución acuosa, muestra después de la saturación superficial, la formación de micelas o arreglos esféricos, conformándose con la porción hidrofílica hacia el medio acuoso y la porción hidrofóbica constituye el núcleo de la micela. El núcleo micelar al estar construido de un ambiente molecular insoluble en agua, es capaz de incorporar otros materiales también inmiscible en agua. Macroscopicamente este efecto se manifiesta como una mayor solubilidad con respecto a la región original de saturación. En soluciones no acuosas de tensoactivo, la estructura de la micela presentan una configuración inversa; la parte hidrocarbonada orientada hacia el medio orgánico y la porción hidrofílica se dispone hacia el interior de la micela. En esta situación, las moléculas de agua encuentran un medio favorable en el interior de la micela "invertida". Se origina de esta manera, la solubilización de agua en un medio no acuoso.

Un tensoactivo, constituido estructuralmente por

una porción hidrofílica de óxidos de etileno, es fácilmente hidratada en la zona etilénica a bajas temperaturas; con el incremento de la temperatura a consecuencia del movimiento cinético molecular pierden agua. Por esta fenomenología, la mayoría de los sistemas etoxilados-agua son solubles a bajas temperaturas presentan puntos críticos de solubilidad inferior; se separan dos fases agua y tensoactivo a temperaturas altas. Cuando un tercer componente es de este tipo, concurren un sistema con temperatura crítica inferior, agua-tensoactivo etoxilado y otro con temperatura crítica superior aceite-tensoactivo; la intersección de estos binarios tiene como consecuencia la aparición de una zona de tres fases y dos regiones de solubilidad mutua en función de la temperatura. En soluciones ricas en agua, a concentraciones de aceite mayores que la saturación original, se presenta una fase homogénea. Al cruzar el nuevo límite de saturación por el aumento de la concentración de aceite, este se dispersa en la fase continua. Con el aumento de la temperatura el sistema toca la temperatura de solubilización. El aceite es incorporado en el núcleo hidrofóbico de las micelas. A temperaturas mayores el sistema segrega nuevamente en dos fases (punto de enturbiamiento) una formada de tensoactivo-aceite-agua y la otra de agua-tensoactivo. De manera similar, en soluciones ricas en aceite a temperaturas elevadas, ocurre la solubilización de agua en las micelas lipofílicas. A temperaturas bajas las emulsiones formadas son aceite/agua y a temperaturas altas el sistema transita a una emulsión del tipo agua/aceite. En el intervalo de temperaturas en la cual se produce la inversión de fases coexisten tres fases líquidas: aceite, tensoactivo y agua.

Sistemas pseudobinarios de este tipo son escasos en la literatura. Este trabajo presenta el diagrama de fases del sistema metilisobutilcetona en una solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso en función de la temperatura.

CAPITULO II  
QUIMICA DE SUPERFICIES

Las moléculas en una superficie se encuentran en un medio notablemente diferente con respecto de las moléculas del interior del fluido. Están rodeados de menos vecinos que los internos, y hay una distribución anisotrópica de ellos que es característica de la superficie. Definir las propiedades termodinámicas de esta fase superficial asociadas a las propiedades termodinámicas de bulto del líquido, es el objetivo de este capítulo.

I.1. Definición de funciones termodinámicas de superficie.

Llamemos  $U^0$  y  $S^0$  a la energía interna y entropía del líquido por átomo. La energía superficial específica  $U^*$  (energía por unidad de área) está definida por la relación(1):

$$U = NU^0 + AU^* \quad (I)$$

Donde  $U^0$  es la energía total del líquido y  $A$  es el área de la superficie. Según esto,  $U^*$  es el exceso de energía total del líquido respecto al valor  $NU^0$ , que es el valor que tiene si la superficie esta en el mismo estado termodinámico que el interior. De manera análoga, se puede representar la entropía total del líquido como:

$$S = NS^0 + AS^* \quad (II)$$

Donde  $S^*$  es la entropía superficial específica. La magnitud energía de Helmholtz  $A^*$  es definida por:

$$A^* = U^* - TS^* \quad (III)$$

Y la energía libre superficial específica se define mediante la ecuación:

$$G^s = H^s - TS^s \quad (IV)$$

Donde  $H^s$  es la entalpía específica, es decir el calor absorbido por el sistema por unidad de área de superficie creada. La energía libre total del sistema  $G$ , puede ser expresado como:

$$G = NG^0 + AG^s \quad (V)$$

Las ecuaciones (I) y (III) son análogas para la energía total y la entropía. Se tienen así definidas las propiedades termodinámicas del líquido y que son función de la presencia de la superficie que los rodea.

## 1.2. Trabajo superficial en sistemas de un componente.

Para crear una superficie se debe ejercer un trabajo sobre el sistema, que incluye ruptura de enlaces y desplazamiento de los átomos circundantes. En condiciones de equilibrio a temperatura y presión constante, el trabajo superficial reversible  $\delta W$  necesario para aumentar el área de la superficie  $A$  en una cantidad  $\delta A$ , en un sistema de un sólo componente, viene dado por (2):

$$\delta W_{p,T} = \sigma \delta A \quad (VI)$$

La ecuación (VI) puede compararse con el trabajo reversible necesario para elevar el volumen de un sistema a presión constante  $p\delta V$ .  $\sigma$  tiene aquí, en dos dimensiones un significado análogo a la presión y se llama "tensión superficial", mientras que los aumentos de volumen se corresponden con los incrementos de área. Se puede considerar  $\sigma$  como una presión a lo largo del plano superficial que se opone a la creación de más superficie.

En ausencia de procesos irreversibles  $\delta W_{p,T}^*$ , es igual a la variación de la energía libre total de la superficie(3). La energía libre total superficial es entonces, igual a la energía libre específica por el área de la superficie:

$$\delta W_{p,T}^* = \delta(G^*A) \quad (\text{VII})$$

La creación de una interfase va acompañada siempre de una energía libre de formación positiva. Esta resistencia del líquido a formar una superficie define muchas de las propiedades de la interface de fases condensadas. Por ejemplo, los líquidos tienden a minimizar su área superficial adoptando la forma esférica.

En principio hay dos caminos para formar una nueva superficie. Por simple incremento del área superficial ó por dilatación de la ya existente (como si fuera una placa de goma) con el mismo número de átomos, produciendo un estado de tensión en la superficie. El segundo miembro de la ecuación (VII) puede ahora representarse como:

$$\delta W_{p,T}^* = \left\{ \delta(G^*A) / \delta A \right\}_{p,T} \delta A = \left\{ G^* + A(\delta G^* / \delta A)_{p,T} \right\} \delta A \quad (\text{VIII})$$

Si se crea una nueva superficie aumentando el área, la energía libre superficial específica  $G^*$  es independiente del área  $(\delta G^* / \delta A)_{p,T} = 0$  y el trabajo superficial es dado por:

$$\delta W_{p,T}^* = G^* \delta A \quad (\text{IX})$$

Puesto el segundo miembro de la ecuación (VIII) es cero. Esto sucede cuando el líquido es sometido a incrementos de temperatura de tal forma que los átomos interiores se difunden hacia la superficie y forman parte de la nueva. En estas circunstancias no se mantiene el estado de tensión. Esto es verificado con la disminución de  $\sigma$  de los líquidos con el levantamiento de la temperatura.

Combinando las ecuaciones (VI) y (IX) se obtiene:

$$\sigma = G^* \quad (X)$$

La tensión superficial es igual a la energía libre superficial específica en sistemas de un sólo componente.

La tensión superficial  $\sigma$  para una fase no sometida a tensiones, es también igual al incremento de la energía libre total del sistema por unidad de área superficial incrementada:

$$\sigma = G^* = (\delta G / \delta A)_{p,T} \quad (XI)$$

El cambio de la energía libre total,  $\delta G$ , en un sistema de un componente puede ser escrito incluyendo el incremento de energía libre ocasionado por el aumento de área superficial como:

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p + \sigma\delta A \quad (XII)$$

Existen (4) varios métodos experimentales para determinar la tensión superficial de líquidos, entre ellos se encuentra:

Método de la gota estática. Las gotas de un líquido tienden a adoptar la forma esférica porque su tensión superficial minimiza el área de la superficie formada. Por consiguiente, un análisis de la geometría de la gota permite obtener la tensión superficial.

2. Método del anillo. Se mide la fuerza necesaria para desprender un anillo de hilo metálico depositado en la superficie del líquido, y se calcula a partir de este dato, la tensión superficial.

3. Método de pesada de la gota. Se determina el volumen de una gota y el tiempo de desprendimiento en un capilar de diámetro conocido. El peso de la gota nos permite calcular la tensión superficial.

4. Ascensión capilar. Se mide la ascensión de diferentes líquidos por las paredes de un tubo capilar y con este dato se puede

calcular la tensión superficial.

I.3 Dependencia de la energía libre superficial específica con la temperatura.

La ecuación (X) es válida en la mayor parte de los sistemas para los que se pueden realizar medidas de tensión superficial y para los intervalos de temperatura estudiados.

La magnitud G se expresa más convenientemente en función de T y p como variables independientes. En términos de estas variables se obtiene para  $\delta G$  de una sustancia pura:

$$\delta G = (\delta G/\delta T)_p \delta T + (\delta G/\delta p)_T \delta p \quad (\text{XII})$$

Asimismo la energía libre de un sistema esta definida por la ecuación(5):

$$G = H - TS \quad (\text{XIV})$$

y la variación está dada por:

$$\delta G = \delta H - T\delta S - S\delta T \quad (\text{XV})$$

La variación de la energía  $\delta U$ , por vía reversible, debido al calor absorbido por el sistema y por su trabajo de expansión es(6):  $\delta U = q_r - W$ , siendo  $q_r = T\delta S$  y  $W = p\delta V$ . Entonces  $\delta U = T\delta S - p\delta V$

$$y \quad T\delta S = \delta U + p\delta V \quad (\text{XVI})$$

La entalpía está definida(6) como  $H = U + pV$  y la variación de la entalpía por:

$$\delta H = \delta U + p\delta V + V\delta p \quad (\text{XVII})$$

Sustituyendo las ecuaciones (XVI) y (XVII) en la (XV) se obtiene

$$\delta G = \delta U + p\delta V + V\delta p - \delta U - p\delta V - S\delta T \quad (\text{XVIII})$$

$$\delta G = -S\delta T + V\delta p \quad (\text{XIX})$$

Comparando las ecuaciones (XIX) y (XII):

$$(\delta G/\delta T)_p \delta T + (\delta G/\delta p)_T \delta p = -S\delta T + V\delta p \quad (\text{XX})$$

a p=constante

$$(\delta G/\delta T)_p \delta T = -S\delta T \quad (\text{XXI})$$

$$(\delta G/\delta T)_p = -S \quad (\text{XXII})$$

Aplicando la ecuación (XXII) a una superficie:

$$(\delta G^s/\delta T)_p = (\delta \sigma/\delta T)_p = -S^s \quad (\text{XXIII})$$

Esto es, la dependencia con la temperatura de la tensión superficial se puede obtener la entropía superficial específica.

En la mayoría de los líquidos, la tensión superficial se reduce al aumentar la temperatura. Esto indica que el trabajo necesario para crear más superficie disminuye al elevarse la temperatura. La representación gráfica de  $\sigma$  frente a la temperatura tiene pendiente negativa que nos da directamente la entropía superficial específica.

Asimismo se pueden obtener otras propiedades termodinámicas superficiales. De la ecuación (XIV),  $H^s = G^s + TS^s$ , pero de la ecuación (X),  $G^s = \sigma$  entonces

$$H^s = \sigma - T(\delta \sigma/\delta T)_p \quad (\text{XXIV})$$

Que nos determina el calor absorbido en la creación de una superficie igual a la unidad de área a presión constante. Si no hay variaciones de volumen asociados al proceso,  $H^s$  es igual a  $U^s$  y la energía superficial viene representada por la misma

ecuación, así:

$$U_{p,T}^s = \sigma - T(\delta\sigma/\delta T)_{p,v} \quad (\text{XXV})$$

Puesto la tensión superficial disminuye en general al incrementarse la temperatura su derivada  $(\delta\sigma/\delta T)_{p,v}$  es negativa. Por lo cual, la energía superficial específica es algo mayor que la energía libre superficial específica  $G^s$  (ó  $\sigma$ ).

#### I.4 Ecuación de adsorción de Gibbs.

El potencial químico del componente  $i$ ,  $\mu_i$  de un sistema multicomponente es definido(7) por:

$$\mu_i = \bar{u}_i = (\delta U/\delta n_i)_{n_j, v, s} \quad (\text{XXVI})$$

Donde  $\bar{u}_i$  es la energía interna molar parcial y  $(\delta U/\delta n_i)$  es la variación de la energía interna total del sistema con respecto al número de moles del componente  $i$ . El número de moles del resto de los componentes  $n_j$ , excepto  $n_i$  permanecen constantes.

La variación de la energía interna total de un sistema abierto y multicomponente se puede expresar incluyendo el término de superficie como:

$$\delta U = (\delta U/\delta S)_v \delta S + (\delta U/\delta V)_s \delta V + (\delta U/\delta A) \delta A + \sum (\delta U/\delta n_i) \delta n_i \quad (\text{XXVII})$$

donde  $(\delta U/\delta A) = \sigma$ ;  $(\delta U/\delta S)_{v,n} = T$ ;  $-(\delta U/\delta V)_{s,n} = P$   
por lo cual

$$\delta U = T\delta S - p\delta V + \sigma\delta A + \sum \mu_i \delta n_i \quad (\text{XXVIII})$$

Integrando con respecto a las propiedades intensivas,  $T$ ,  $P$ ,  $\mu_i$ ,  $\sigma$  tenemos:

$$U = ST - VP + \sigma A + \sum \mu_i n_i \quad (\text{XXIX})$$

Diferenciando totalmente la ecuación (XXIX) tenemos:

$$\delta U = S\delta T + T\delta S - V\delta P - P\delta V + \sigma\delta A + A\delta\sigma + \sum \mu_i \delta n_i + \sum n_i \delta \mu_i \quad (\text{XXX})$$

Restando de la ec. (XXX) la ec. (XXVIII) obtenemos:

$$A\delta\sigma + \sum n_i \delta \mu_i + S\delta T - V\delta P = 0 \quad (\text{XXXI})$$

Para un proceso isotérmico  $\delta T=0$  y contemplando unicamente la región superficial,  $V=0$

$$A\delta\sigma + \sum n_i^s \delta \mu_i = 0 \quad (\text{XXXII})$$

Dividiendo la ec. (XXXII) por  $A$  tenemos:

$$\delta\sigma + \sum (n_i^s/A) \delta \mu_i = 0 \quad (\text{XXXIII})$$

Donde  $n_i^s/A$  es la concentración superficial ó exceso de superficie,  $\Gamma_i$ , del componente  $i$ . La ecuación (XXXIII) se puede reescribir como:

$$-\delta\sigma = \sum \Gamma_i \delta \mu_i \quad (\text{XXXIV})$$

Esta es la expresión más general de la ecuación de adsorción de Gibbs. Si tenemos una mezcla de dos componentes, la ecuación (XXXIV) se expresa como:

$$-\delta\sigma = \Gamma_1 \delta \mu_1^s + \Gamma_2 \delta \mu_2^s \quad (\text{XXXV})$$

Donde los subíndices 1 y 2 en  $\Gamma$  indica que la mezcla esta compuesta de dos componentes. Siendo  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  excesos

superficiales y considerando al componente 1 como el disolvente,  $\Gamma_1=0$ , se puede expresar la adsorción relativa como:

$$-\delta\sigma = \Gamma_2 \delta\mu_2^s \quad (\text{XXXVI})$$

Además  $\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln X_2$ , donde  $\mu_2^o$  es el potencial químico estandar del componente 2 en la solución y  $X_2$  es la fracción mol. En el equilibrio  $\mu_2^o$  es igual al potencial químico del componente 2 en la superficie ( $\mu_2^{o,s}$ ):

$$\delta\mu_2 = RT \delta \ln X_2 \quad (\text{XXXVII})$$

La ecuación (XXXVI) será:

$$\Gamma_2^1 = RT (\delta\sigma / \delta \ln X_2) \quad (\text{XXXVIII})$$

Esto es si la tensión superficial de la solución disminuye con el aumento de la concentración del soluto, entonces  $(\delta\sigma / \delta X_2)$  es negativo y  $\Gamma_2$  es positivo; hay un exceso de soluto en la interface. Esta es la situación común que se presenta con los materiales tensoactivos, si se acumulan en la interface disminuyen la tensión superficial.

#### I.5 Variaciones de presión en superficies curvas.

Los líquidos tienden siempre a un mínimo en superficie con objeto de hacer disminuir la energía libre superficial. En los líquidos, la superficie de equilibrio origina curvas cuyo radio depende de las diferencias de presión de ambos lados de la interface y de la tensión superficial. La tensión superficial es una presión ejercida tangencialmente a lo largo de la superficie. Ahora considerando también el papel que desempeñan en las propiedades superficiales las presiones interna y externa normales a la superficie de la interface.

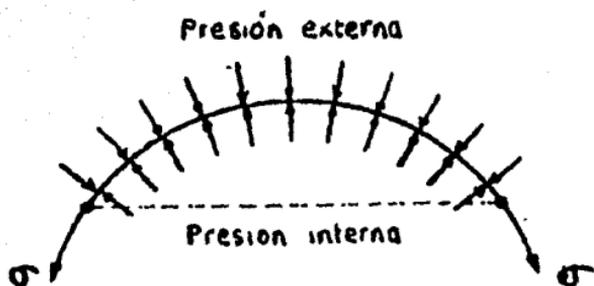


Fig.2.1

En la figura 2.1 tenemos una superficie en equilibrio (una burbuja en este caso) con presiones  $P_{in}$  y  $P_{ext}$ , interna y externa respectivamente, y con una tensión superficial del líquido  $\sigma$ . El radio de curvatura de la burbuja es  $r$ , y su volumen  $V=4/3\pi r^3$ . La fuerza normal a la superficie es  $4\pi r^2(P_{in}-P_{ext})\delta r$ . La fuerza ejercida tangencialmente sobre la superficie de la burbuja es expresado por  $4\pi r^2\sigma$ . Si hay equilibrio toda variación de la presión externa que intente incrementar el volumen deberá contra restarse por el correspondiente aumento de la energía superficial causado por la dilatación de la superficie:

$$\sigma \delta A = 8\pi r \delta r \quad (XXXIX)$$

En el equilibrio los dos cambios deben ser iguales, por lo tanto:

$$4\pi r^2(P_{in} - P_{ext})\delta r = 8\pi r \sigma \delta r \quad (XL)$$

$$(P_{in} - P_{ext}) = 2\sigma/r \quad (XLI)$$

Esta ecuación explica por completo las propiedades de la superficie de un líquido y de las burbujas. En primer lugar, la ecuación indica que puede existir una diferencia de presiones entre ambos lados de una superficie curva en equilibrio. La presión en el interior de una gota o de una burbuja es mayor que el del exterior, debido a la tensión superficial. Las diferencias de presiones es mayor cuanto más pequeño sea el radio de la burbuja ó cuanto mayor sea la tensión superficial. En una superficie plana  $r = \infty$ , la diferencia de presiones en la interfase se hace nula.

La ecuación (XL) es un caso especial de una relación más general y que es la ecuación básica de capilaridad y fue obtenida por Young y Laplace. En general, es necesario considerar dos radios de curvatura para describir una superficie curva(8).

Si una superficie líquida es arqueada, la presión es más grande en el lado cóncavo que en el convexo, en una magnitud que esta en función de la tensión superficial y de la curvatura. Esto es el desplazamiento de una superficie curva, paralelo a si misma, origina un aumento en el área de la superficie trasladada hacia el lado convexo, y un trabajo es efectuado por este incremento de área. Este trabajo es ocasionado por la diferencia de presión que mueve la superficie.

Una sección de una superficie curva arbitraria es mostrada en la Fig. 2.2. Los dos radios de curvatura son indicados.

Los cálculos energéticos involucrados pueden ser hechos considerando un desplazamiento  $\delta z$  de la superficie. Su desplazamiento diferencial es:

$$\Delta A = (x + \delta x)(y + \delta y) - xy \quad (\text{XLII})$$

$$\Delta A = x\delta y + y\delta x \quad (\text{XLIII})$$

El trabajo proporcionado en la formación de esta cantidad adicional de superficie es por lo tanto dado por la ec.(IX),

$W = G^2 \delta A$ , entonces:

$$W = \sigma(x\delta y + y\delta x) \quad (\text{XLIV})$$

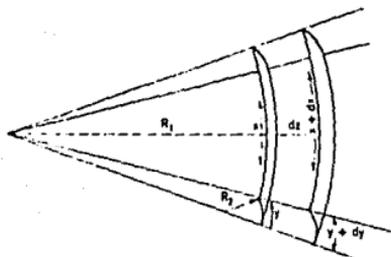


Fig. 2.2

Este cambio en la energía libre superficial originado por el cambio diferencial de la superficie, ocasiona una diferencia de presión,  $\Delta P$ , a través de ella, esto es actúa sobre la superficie  $xy$  a una distancia  $\delta z$ , y como consecuencia se tiene un incremento de volumen igual a  $xy\delta z$ . El trabajo está dado por:

$$W = \Delta P xy \delta z \quad (\text{XLV})$$

Una comparación por triángulos semejantes, se encuentra que:

$$x + \delta x/R_1 + \delta z = x/R_1 \quad (\text{XLVI})$$

$$\delta x = x\delta z/R_1 \quad (\text{XLVII})$$

Análogamente para  $R_2$ :

$$y + \delta y/R_2 + \delta z = y/R_2 \quad (\text{XLVIII})$$

$$\delta y = y \delta z / R_2 \quad (\text{XLIX})$$

En el equilibrio ambos trabajos son iguales:

$$\Delta P x y \delta z = \sigma (x \delta y + y \delta x) \quad (\text{L})$$

Sustituyendo la ec. (XLVI) y la (XLVIII) en la ec. (XLIX):

$$\Delta P x y \delta z = \sigma (x y \delta z / R_2 + x y \delta z / R_1) \quad (\text{LI})$$

$$\Delta P x y \delta z = x y \delta z \sigma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (\text{LII})$$

$$\Delta P = \sigma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (\text{LIII})$$

La ec. (LII) es la ecuación fundamental de la capilaridad, fuera de campos externos. En la expresión diferencial:

$$1/R_1 = y'' / (1 + y'^2)^{3/2}; \quad 1/R_2 = y' / x(1 + y'^2)^{1/2} \quad \text{asi:}$$

$$\Delta P = \sigma \left[ \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1 + y'^2)^{1/2}} \right]$$

#### I.6 Variaciones de la presión de vapor por efecto de curvatura.

Consideremos ahora la variación de la presión de vapor de una gota con un radio de curvatura  $r$ . En el equilibrio, las diferencias de presiones a ambos lados de la interfase viene dado por la ecuación (XL). Si se transfieren átomos del interior de la gota a la fase gaseosa que lo rodea, se origina un pequeño e idéntico desplazamiento del equilibrio a ambos lados de la intercara:

$$\delta P_{in} - \delta P_{ext} = \delta (2\sigma/r) \quad (\text{LIV})$$

A temperatura constante, el cambio de la energía libre producida por este traslado de átomos es representado por:

$$\delta G_{in} = V_{in} \delta P_{in} \quad (LV)$$

$$\delta G_{ext} = V_{ext} \delta P_{ext} \quad (LVI)$$

En el equilibrio, la variación de la energía libre son iguales y tenemos:

$$V_{in} \delta P_{in} = V_{ext} \delta P_{ext} \quad (LVII)$$

La sustitución de la ec. (LVI) en la (LVII) conduce a:

$$(V_{ext} - V_{in}/V_{in}) \delta P_{ext} = \delta (2\sigma/r) \quad (LVIII)$$

Se puede despreciar el volumen molar del líquido con respecto al del gas, mucho mayor,  $V_{ext} \gg V_{in}$ . Y suponiendo que el vapor se comporta como gas ideal (41), el volumen molar se expresa como:

$$V_{ext} = RT/P_{ext} \quad (LVIX)$$

Sustituyendo esta ecuación en la (LVII), se obtiene:

$$\delta P_{ext}/P_{ext} = (2\sigma V_{in}/RT) \delta (1/r) \quad (LX)$$

Integrando la ecuación anterior entre los límites de una superficie plana con curvatura cero ( $1/r = 0$ ,  $P = P_0$ ), y otra superficie curva ( $1/r$ ,  $P$ ). Suponiendo que el volumen molar del líquido no cambia durante el proceso, obtenemos:

$$\ln(P/P_0) = 2\sigma V_{in}/RT r \quad (LXI)$$

Esta es la ecuación de Kelvin para describir la dependencia de la presión de vapor de una partícula esférica con su tamaño.

### CAPITULO III

#### DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO: SISTEMAS BINARIOS Y PSEUDOBINARIOS.

Los compuestos con volúmenes molares cercanos e interacciones cruzadas similares, son en general solubles entre sí; esto no sucede con aquellos cuyas características en estas propiedades difieren. Cuando existen semejanzas de esta naturaleza entre dos sustancias, sus mezclas tendrán un ambiente parecido al de las sustancias puras, de tal forma que pueden tolerarse una de la otra en solución. Por otra parte cuando las sustancias son considerablemente diferentes en estas propiedades, las interacciones cruzadas difieren notablemente al de las sustancias puras. Entre estos dos extremos, es posible encontrar un número considerable de etapas intermedias de semejanza y este hecho explica los amplios intervalos de solubilidad mutua de diversas sustancias.

3.1 Diagrama de equilibrio de fases con puntos críticos superiores. Heteroazeotropía.

Los equilibrios líquido-líquido de dos componentes son clasificados como: completamente miscibles, inmiscibles y parcialmente miscibles. Cuando se mezcla alcohol etílico y agua que están estrechamente relacionados en propiedades se disuelven uno en otro en todas proporciones es decir, no hay límite de saturación. Se dice que estas sustancias son completamente miscibles. Dos líquidos como agua y mercurio, que son químicamente distintos, no se disuelven entre sí en absoluto, y se dice por lo tanto que son completamente inmiscibles. Entre estos dos tipos límites hay pares de líquidos, como éter y agua, que se disuelven uno en otro solamente en un grado limitado. Así, el éter puro disuelve una cierta cantidad de agua hasta formar una solución saturada de agua en éter, en tanto que el agua disuelve una cantidad limitada de éter a una temperatura fija y constituir una solución saturada de éter en agua. En consecuencia, con proporciones elevadas de uno u otro líquido, se

obtiene una solución completamente miscible. Sin embargo, cuando las proporciones tomadas quedan fuera de estos límites de saturación, se obtienen dos fases líquidas mutuamente saturadas, una compuesta de una solución de éter en agua y otra de agua en éter. Pares de líquidos de esta especie se dice que son parcialmente miscibles. Así mismo este tipo de equilibrio se subdivide en dos tipos: equilibrio de fases con puntos críticos superiores y equilibrio de fases con puntos críticos inferiores.

Cuando una pequeña cantidad de anilina se agrega al agua a una temperatura ambiente y se agita la mezcla, la anilina se disuelve en el agua hasta formar una sola fase líquida. Sin embargo, si se añaden cantidades mayores de anilina se forman dos fases líquidas. Una estas consiste en una pequeña cantidad de agua disuelta en la anilina, en tanto que la otra consiste en una mínima cantidad de anilina disuelta en agua. La adición de más anilina al sistema hace que la fase rica en agua disminuya en volumen hasta que finalmente desaparece, dejando sólo una fase líquida compuesta de agua en anilina.

Si se hace este experimento a temperatura constante, se encuentra que las composiciones de las dos fases, aunque diferente una de la otra, permanecen constantes mientras las dos fases estén presentes. La adición de pequeñas cantidades ya sea

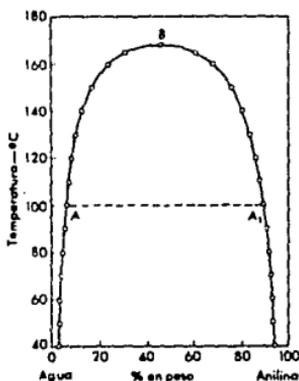


Fig. 3.1

de anilina ó de agua cambia tan sólo los volúmenes relativos de las dos capas, pero no su composición. A medida que la temperatura se eleva, este comportamiento persiste excepto que se produce un aumento de la solubilidad mutua de los dos líquidos. Este comportamiento se repite con el aumento de la temperatura en incrementos cada vez mayores de solubilidad mutua. Finalmente, cuando la temperatura alcanza los  $168^{\circ}\text{C}$ , las composiciones de las dos fases son idénticas, y a partir de este momento los dos líquidos son mutuamente miscibles; a esta temperatura, la anilina y el agua se disuelven una en otra en todas las proporciones y producen una sola fase líquida.

Esta variación de solubilidad mutua del agua y la anilina con la temperatura se ilustra en la Fig.3.1(23). Alrededor de los  $100^{\circ}\text{C}$ , el punto A representa la composición de la fase rica en agua, y el punto  $A_1$  la composición de la fase rica en anilina en equilibrio con A. Entre los puntos A y  $A_1$ , todas las mezclas producen dos fases con composiciones A y  $A_1$ . Fuera de estas composiciones los dos líquidos son mutuamente solubles a los  $100^{\circ}\text{C}$ ; las composiciones comprendidas entre agua pura y A producen soluciones de anilina en agua, en tanto que todas las composiciones entre el punto  $A_1$  y anilina pura resultan soluciones de agua en anilina.

El punto B se denomina temperatura crítica de solubilidad superior,  $168^{\circ}\text{C}$  para el sistema agua-anilina. Cualquier punto situado en la parte externa de la curva presenta una fase líquida o miscibilidad completa. Un punto en el interior al domo representa la región de dos fases líquidas. Es importante señalar que el punto B, la temperatura crítica de solubilidad superior, es la superposición de dos puntos que son los extremos de las curvas de solubilidad de anilina en agua (curva AB) y la curva de solubilidad de agua en anilina (curva  $BA_1$ ).

Algunos sistemas exhiben desviaciones tan grandes del ideal que no se disuelven completamente, por ejemplo isobutanol-agua. El diagrama de fases se muestra en la figura 3.2(24). Las curvas a través de los puntos C y E representan los límites de

solubilidad de los componentes a temperaturas relativamente bajas. Las mezclas de composición y temperaturas representadas por puntos dentro de la región central, tal como el punto D, forman dos fases líquidas en equilibrio en C y E, la línea CE es una línea de unión del líquido. Las mezclas fuera de esta región, como en F, son líquidos homogéneos en una sola fase. La solubilidad generalmente aumenta al incrementarse la temperatura; en consecuencia el área central decrece. Si la presión fuera lo suficientemente alta para que no ocurriera la evaporación, las curvas de solubilidad del líquido continuarían a lo largo de las líneas punteadas hasta alcanzar la temperatura crítica de disolución. Sin embargo, a la presión dominante sucede la evaporación y da lugar a curvas ramificadas de equilibrio líquido-vapor. Para líquidos homogéneos, como en el punto F, ebulle inicialmente en H para formar la primera burbuja de vapor de composición J. Un fenómeno análogo sucede para cualquier solución más rica que M con la excepción que aquí el vapor es más pobre en componente más volátil. Cualquier mezcla líquida de dos fases dentro del intervalo de composiciones de K a M ebulle a la temperatura KM y todas ellas da lugar al mismo vapor de composición L. Una mezcla líquida de composición L, origina un vapor de la misma composición y se denomina un heteroazeotropo. Este diagrama de fases corresponde a la superposición del

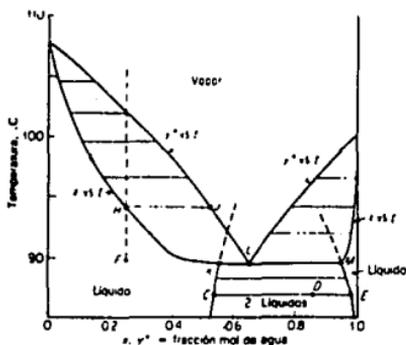
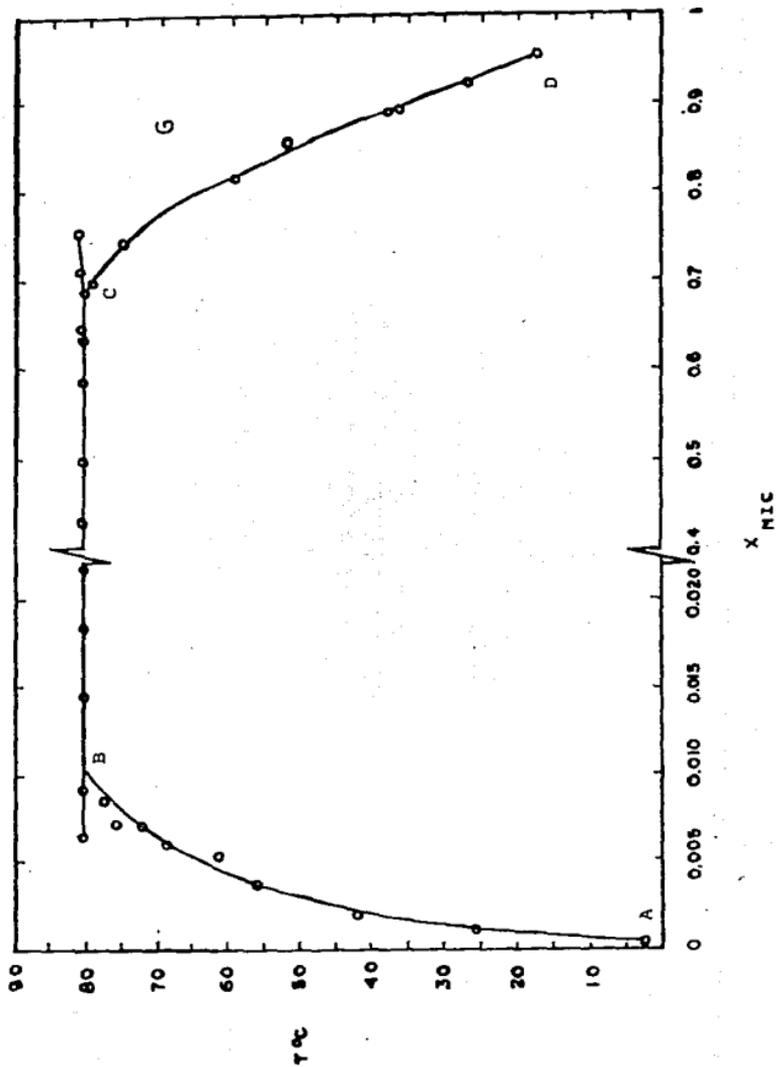


Figura 3.2

Figure 3:3



equilibrio líquido-líquido con puntos críticos superiores y el equilibrio líquido-vapor con desviaciones positivas de la ley de Raoult. Un sistema que presenta un comportamiento analogo al anterior, es el compuesto por metil isobutil cetona (MIC)-Agua; el diagrama de fases ( $t-X$ ) del equilibrio líquido-líquido se observa en la figura 3.3 (25). La curva a través de los puntos ABCD delimita la zona de inmiscibilidad de agua y MIC. Las mezclas de composición y temperatura representadas dentro de la región central, forma dos fases líquidas en equilibrio, mutuamente saturadas. Las mezclas al exterior de esta región, como en G, es un líquido homogéneo en una sola fase; agua y Mic son completamente miscibles. La asimetría de esta zona evidencia una mayor solubilidad de agua en MIC que la de MIC en agua. La curva de solubilidad AB correspondiente a la solubilidad de MIC en agua y la curva de miscibilidad CD representa la solubilidad de agua en MIC son interrumpidas por la línea del equilibrio líquido-vapor del sistema. Así, la temperatura crítica de disolución no se observa a la presión experimental (585 mm Hg).

El diagrama de fases para el equilibrio líquido-vapor para este sistema se muestra en la figura 3.4 (25). Para líquidos homogéneos, como en el punto G, ebulle inicialmente en E para constituir la primera burbuja de vapor de composición F, a medida que aumenta la temperatura, el vapor se va enriqueciendo en MIC, el componente menos volátil. Cualquier mezcla líquida en dos fases en el intervalo de composiciones BC ebulle a la temperatura de 80.8 °C y proporcionan el mismo vapor de una composición de 37.5% en mol de MIC.

### 3.2 Diagrama de equilibrio de fases con puntos críticos inferiores.

La Fig. 3.5(26) muestra el efecto de la temperatura sobre la solubilidad mutua de trietilamina y agua. Los dos líquidos son completamente miscibles por debajo de 18.5°C, pero sólo parcialmente miscibles arriba de esta temperatura. La temperatura

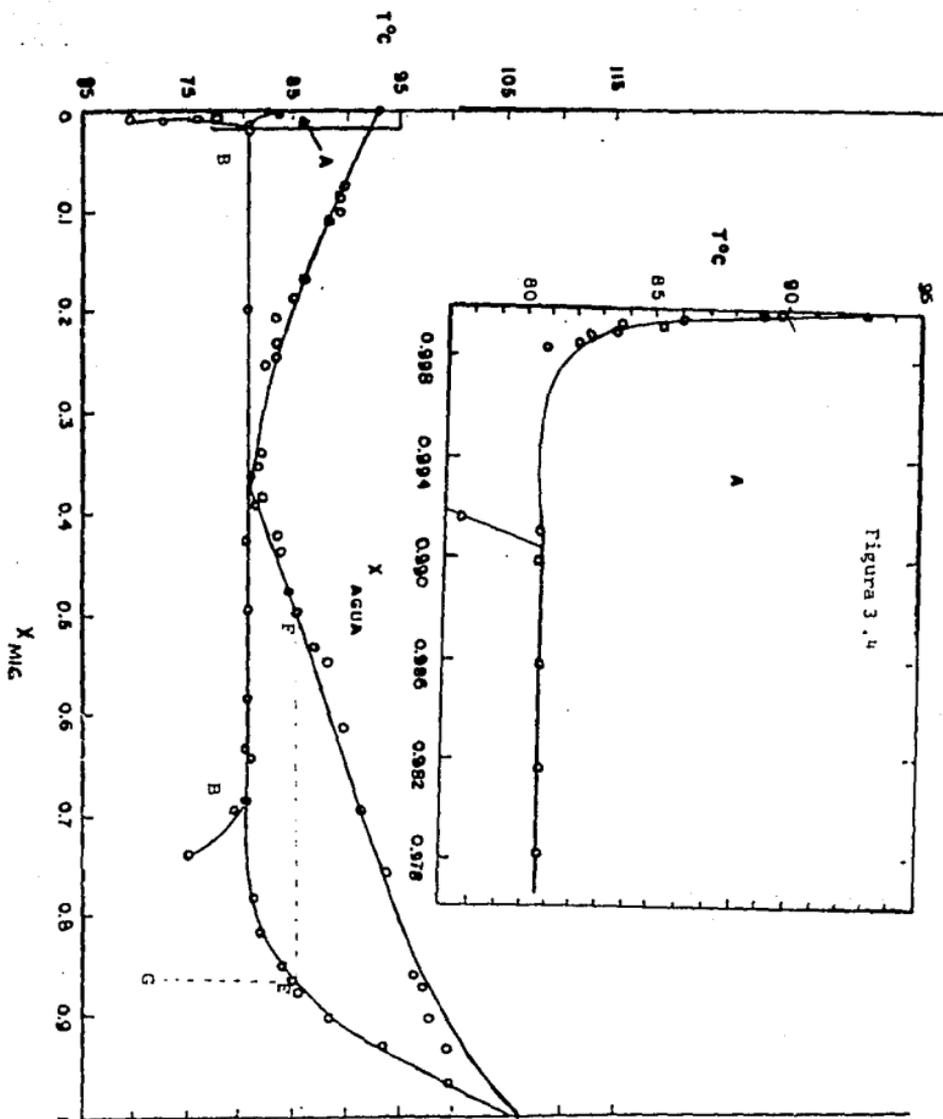


Figura 3.4

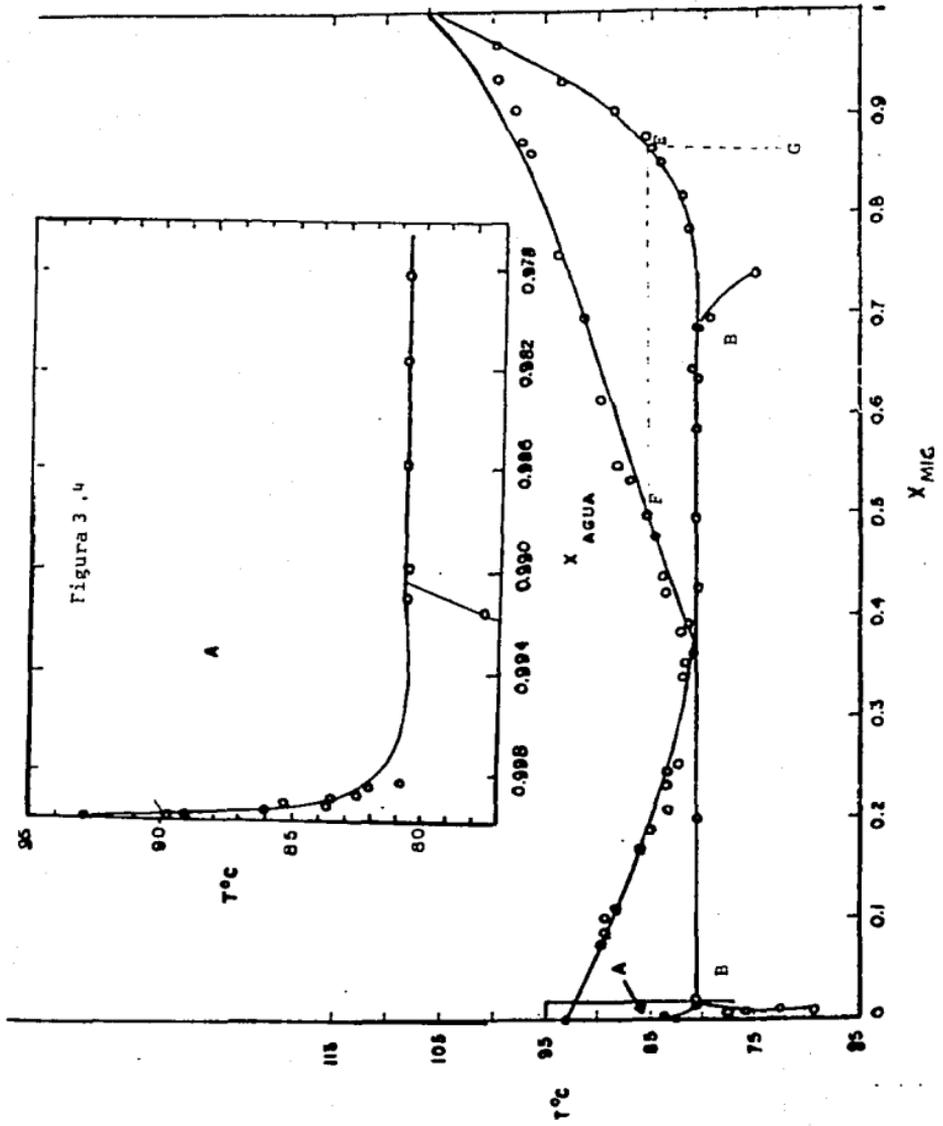


Figura 3,4

a la cual los dos líquidos se tornan completamente miscibles se denomina, en este caso, temperatura crítica de solución inferior, puesto que la curva que delimita el área de miscibilidad parcial presenta un mínimo. Aquí la curva de solubilidad se presenta invertida con respecto al caso anterior.

Dentro de este tipo de comportamiento se encuentran los sistemas compuestos de agua y tensoactivo no iónico etoxilado. El diagrama de fases para agua-nonilfenil de diez moles de óxido de etileno, se muestra en la figura 4.6(27). Los dos componentes son solubles en el interior de la zona II y parcialmente afines en la región I. En este caso la temperatura crítica mínima de solución es de  $67.10^{\circ}\text{C}$ . La temperatura a la cual una solución acuosa de tensoactivo presenta repentinamente opalescencia (separación de fases) se denomina punto de enturbiamiento y la serie de puntos conforman la curva de enturbiamiento. Se ha verificado por viscosidad de difusión(28), por dispersión de luz(29) y por ultracentrifugación que el peso micelar de un tensoactivo no iónico con cadenas de óxido de etileno incrementa con el aumento de la temperatura y es acompañado con una disminución en la concentración micelar crítica(30). La elevación del peso micelar es más marcada a medida que se aproxima a la temperatura de enturbiamiento. En este punto las micelas llegan a ser tan grandes que la turbidez de la solución es perceptible a simple vista. El posterior levantamiento de la temperatura origina la separación de una fase rica en tensoactivo y la concentración de este en la fase rica en agua es nula o muy pocas micelas se presentan. De esta forma el punto de enturbiamiento es relacionado a la formación de micelas gigantes(31).

Este fenómeno de tensoactivos en solución es normalmente atribuido a la hidratación del oxígeno en los grupos de polioxi-etileno(32). La elevación de la temperatura causa una deshidratación parcial y finalmente origina la separación de una fase rica en tensoactivo. Una cadena más larga de polioxi-etileno presenta un punto de enturbiamiento más alto en virtud del elevado grado de hidratación.

Asimismo en la figura 3.6 se observa que en puntos de temperatura y concentración alta de tensoactivo el sistema presenta dos regiones anisotropicas, correspondientes a la conformación de cristales líquidos de estructura diferente. En la zona III el sistema presenta cristales líquidos de estructura hexagonal y la zona IV una estructura lamelar.

### 3.3. Diagramas de equilibrio agua/aceite/tensoactivo: sistemas pseudobinarios.

Un diagrama de equilibrio de fases líquido-líquido (T,x) para un sistema binario con puntos críticos superiores, está constituido por la superposición de la curva de solubilidad del componente 1 en el componente 2 y la curva de solubilidad de 2 en 1. De esta manera la zona de coexistencia característica de estos sistemas se encuentra delimitada por regiones de solubilidad mutua. En general, la presencia de un tercer componente soluble en cada uno de los líquidos que componen el binario original incrementa la solubilidad mutua y abate el punto crítico. Si el tercer componente es insoluble al menos en uno de ellos, la solubilidad reciproca disminuye en todo el ámbito de temperaturas y en consecuencia la temperatura crítica se incrementa.

Un tensoactivo constituido estructuralmente por una porción hidrofílica de óxidos de etileno, es fácilmente hidratada en la zona etilénica a bajas temperaturas; con el incremento de la temperatura a consecuencia del movimiento cinético molecular pierden agua. Por esta fenomenología, la mayoría de los sistemas etoxilados-agua son solubles a bajas temperaturas, presentan puntos críticos de solubilidad inferior; se separan dos fases agua y tensoactivo a temperaturas altas. Cuando un tercer componente es de este tipo, concurren un sistema con temperatura crítica inferior, agua-tensoactivo etoxilado y otro con temperatura crítica superior aceite-tensoactivo, la intersección de estos binarios tiene como consecuencia la aparición de una zona de tres fases y dos regiones de solubilidad mutua en función de la temperatura (ver fig.3.10). Estos últimos corresponden a la

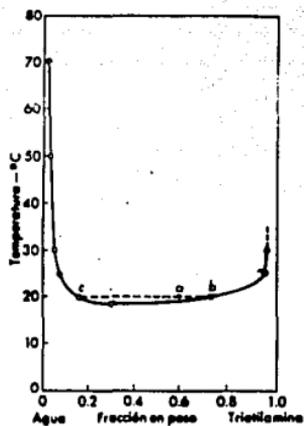


Figura 3.5

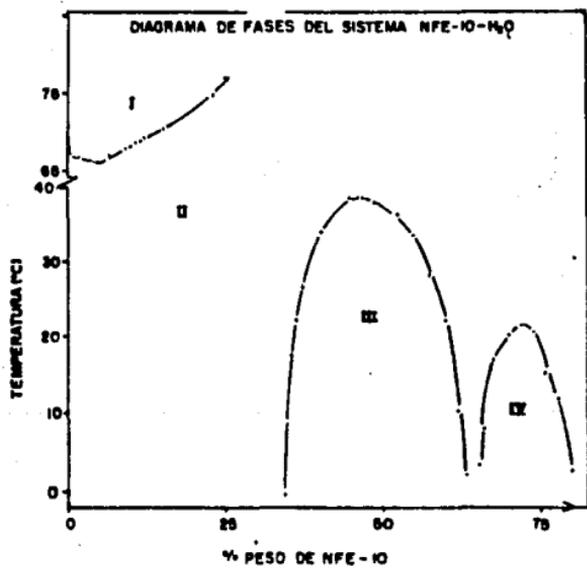


Figura 3.6

solubilización de agua y aceite respectivamente.

Los compuestos orgánicos que son insolubles o ligeramente solubles en agua pueden ser incorporados en solución acuosa por la adición de un tensoactivo adecuado. Poca información se dispone de este efecto para tensoactivos no iónicos y anfotericos(32).

Un agente anfifílico presenta la característica fundamental de abatir la tensión superficial del disolvente. En solución acuosa, muestra después de la saturación superficial, la formación de micelas o arreglos esféricos, conformándose con la porción hidrofílica hacia el medio acuoso y la porción hidrofóbica constituye el núcleo de la micela. El núcleo micelar al estar construido de un ambiente molecular insoluble en agua, es capaz de incorporar otros materiales también inmiscibles en agua.

Tres modelos de solubilización han sido propuestos para tensoactivos no iónicos. Moléculas no polares son disueltas en el núcleo micelar, en donde la parte hidrocarbonada de estos agregados funciona como el disolvente. Moléculas polares compuestas de una cadena hidrocarbonada y un grupo debilmente hidrofílico, tal como una cadena larga de alcoholes o aminas, son miscibilizados en la micela con la parte hidrocarbonada dentro de

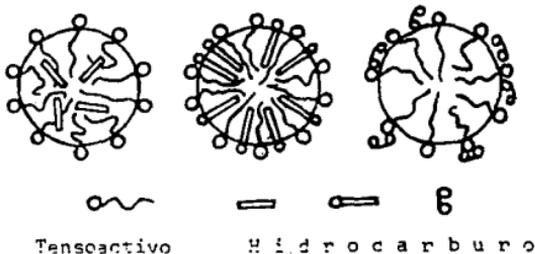


Figura 3.7

ella y la cabeza hidrofílica sobresale la periferia micelar en contacto con la fase acuosa. Algunos compuestos orgánicos que son insolubles en agua, por ejemplo, dimetilftalato, se adsorbe en la

superficie de la micela. Estos tres modelos son representados en la Fig.3.7 y son probablemente analogos para los tensoactivos no iónicos(33)

Otro modelo de solubilización puede ser sugerido para tensoactivos no iónicos que contengan grupos de polioxietileno. Para estos la micela se puede considerar formado por dos partes, un centro compuesto de la parte hidrocarbonada y hacia fuera de él, el polioxietileno hidratado. Los compuestos orgánicos que tienen una fuerte afinidad por el polioxietileno es incorporado en esta parte de la estructura. La representación esquemática se aprecia en la Fig.3.8(34).

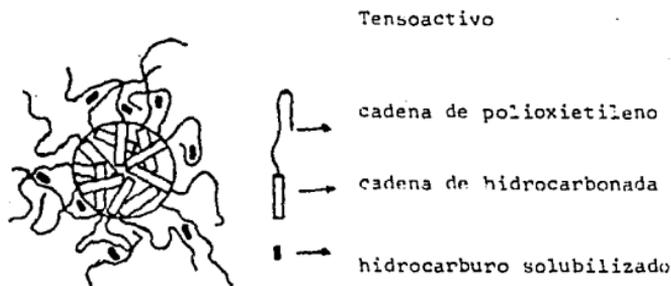


Figura 3.8

Cuando los tensoactivos no iónicos son añadidos a un sistema de dos fases compuesto de agua e hidrocarburo se adsorbe preferentemente en la interfase formando una monocapa adsorbida. El tensoactivo no adsorbido se adhiere en la fase acuosa o en la de hidrocarburo, dependiendo de la temperatura de la solución y del HLB del tensoactivo. El exceso de este último se separa como una tercera fase a concentraciones más altas en un intervalo de temperatura. Esto es para un agente de acción superficial con una parte polar; una cadena de oxietileno normalmente se disuelve en

la fase aceitosa a altas temperaturas, mientras que se disuelve en el agua a bajas temperaturas. Una curvatura concava o convexa de la monocapa adsorbida hacia el agua (o hacia el aceite) es relacionado al estado de disolución del tensoactivo. Las fuerzas de hidratación entre la parte hidrofílica del tensoactivo y el agua son más fuertes a bajas temperaturas y la monocapa adsorbida puede tener una curvatura convexa hacia el agua. Puesto que una fuerte interacción significa una mayor afinidad y una más pequeña energía interfacial, el consecuente aumento en la interfase no resulta en un gran aumento de la energía libre del sistema. Este concepto se relaciona claramente con las emulsiones tipo o/w a bajas temperaturas. Por otro lado, la disminución de la interfase aceite-tensoactivo contribuye más eficientemente a la disminución de la energía libre del sistema a bajas temperaturas. Así la curvatura convexa hacia el agua puede ser termodinámicamente preferente. La disolución de un tensoactivo no iónico en una fase acuosa en forma de micelas abajo del punto de enturbiamiento es considerado como un fenómeno similar.

Si bien una solución micelar que contiene hidrocarburo dentro del límite de solubilización es translúcida e infinitamente estable en contraste a una emulsión, la estructura de una solución de aceite solubilizado se asemeja a una emulsión. La posterior adición de hidrocarburo más alta del límite solubilización resulta en una emulsión tipo o/w, el exceso de aceite es dispersado como gotículas. El tensoactivo adsorbido en la interfase tiene una curvatura convexa hacia el agua a esa temperatura. La Fig.3.9a ilustra el estado de la disolución abajo del punto de enturbiamiento. La Fig.3.9 muestra el cambio en el tipo de dispersión del sistema de tres componentes agua-hidrocarburo-tensoactivo con la temperatura. Si la temperatura de la solución es elevada, las fuerzas de hidratación entre el agua y la parte hidrofílica del tensoactivo disminuye gradualmente y el balance hidrofílico-lipofílico cambia hacia un carácter más lipofílico. La curvatura de la monocapa adsorbida en el agua puede cambiar gradualmente hacia una curvatura concava.

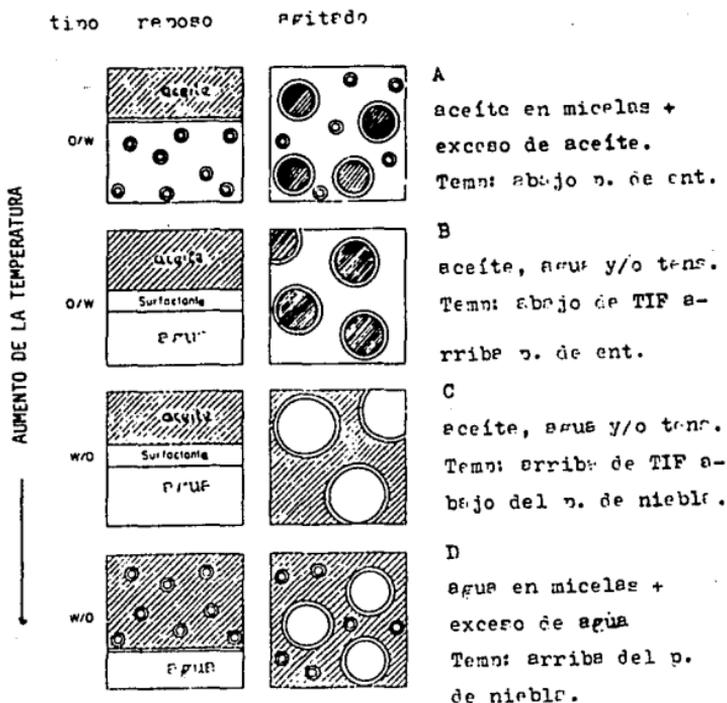
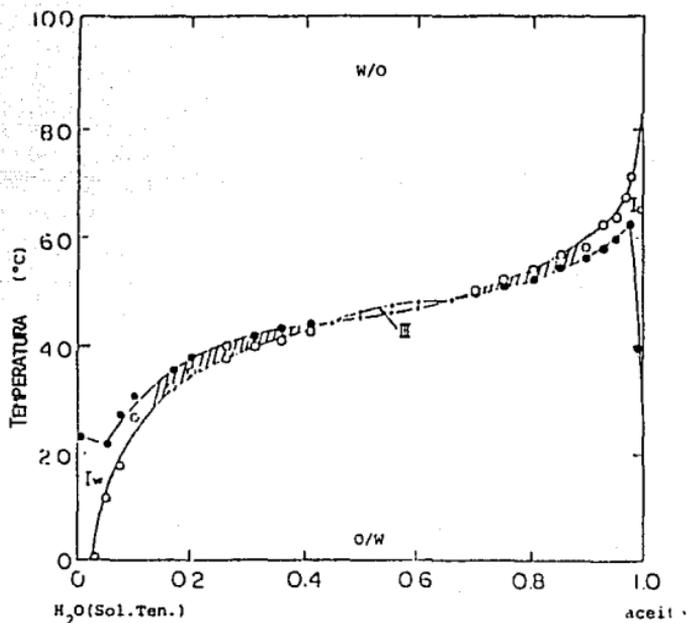


Figura 3.6. Diagrama esquemático del estado de la dispersión por efecto de la temperatura en una solución de agua, aceite, y tensioactivo. Los círculos pequeños representan micelas solubilizadoras y los grandes indican partículas emulsionadas.

En una determinada temperatura en el cual la curvatura de la monocapa es proximo a cero, los agregados y una fase de tensoactivo se separan de la solución. Este fenómeno en una solución de tensoactivo no iónico se le conoce como enturbiamiento y la temperatura a la que ocurre, punto de enturbiamiento. Como las moléculas de tensoactivo se asocian en agregados más grandes, la solución se separa en dos fases y la solubilización ya no ocurre arriba del punto de enturbiamiento.

Solubilización de aceite en solución acuosa de tensoactivo no iónico por efecto de la temperatura. Una fuerte confirmación del modelo anterior es proporcionado por los datos obtenidos de la solubilización de hidrocarburo con solución acuosa de tensoactivo en función de la temperatura (Fig.3.10), región Iv. Los puntos oscuros de la curva superior de esta zona, representan los puntos de enturbiamiento de solución de tensoactivo en función de la cantidad de aceite añadido; la curva inferior de esta región corresponde el límite de solubilización. La región entre las dos curvas es una fase cristalina homogénea en el cual las micelas hidrofílicas y aceite solubilizado en el interior de ellas, son dispersados en agua. A una temperatura abajo de la curva de solubilización el exeso de aceite se separa o es emulsificado. Formando de esta manera una emulsión de aceite en agua. Por otro lado, la fase de tensoactivo se separa arriba de la curva de enturbiamiento. En el caso en que el soluto (aceite) es completamente miscible con la fase de tensoactivo, unicamente se observan dos fases arriba del punto de enturbiamiento; pero en el caso en que el soluto no se disuelva completamente en el tensoactivo, coexisten tres fases a concentraciones más altas de soluto. El exceso de tensoactivo forma una emulsión tipo o/w hasta un poco antes de la temperatura de inversión de fases. La Fig. 3.9b representa esquemáticamente el estado de la dispersión de la disolución, entre el punto de enturbiamiento y la temperatura de inversión de fases. El punto de enturbiamiento de solución de tensoactivos conteniendo hidrocarburo corresponde a una temperatura arriba del cual la curvatura de la monocapa

FIGURA 3.10 DIAGRAMA PSEUDOBINARIO  
 ACEITE - SOLUCION ACUOSA  
 DE TENSOACTIVO



I<sub>w</sub>: región isotrópica rica en agua.

I<sub>o</sub>: región isotrópica rica en aceite.

III: región de tres fases y temperatura de  
 inversión de fases.

o/w: emulsión de aceite en agua.

w/o: emulsión de agua en aceite.

adsorbida cambia de convexa a plana con respecto al agua. La curvatura "plana" corresponde a una completa separación de fases. El punto de enturbiamiento de soluciones saturadas con diferentes hidrocarburos difiere ampliamente con la clase de este.

Solubilización de agua en solución no acuosa de tensoactivo por efecto de la temperatura. En soluciones no acuosas de tensoactivo, la estructura de las micelas tienen una configuración inversa: la parte hidrocarbonada orientada hacia el medio orgánico y la porción hidrofílica se dispone hacia el interior de la micela. En esta situación, las moléculas de agua encuentran un medio favorable en el interior de la micela "invertida". Se origina de esta manera, la solubilización de agua en un medio no acuoso. La curva que circunscribe la parte superior de la región I<sub>0</sub> representa el límite de solubilización, mientras que la inferior representan los puntos de niebla, estos son analogos a los puntos de enturbiamiento excepto que estos suceden con solución de hidrocarburo-tensoactivo. El punto de niebla es la temperatura por debajo del cual la fase de tensoactivo se separa de la solución no acuosa. La región de solubilización de agua se localiza en la región I<sub>0</sub>, comprendida entre las dos curvas anteriores. Aquí se tiene una fase traslúcida y homogénea en la cual las micelas lipofílicas y el agua solubilizada se dispersan en hidrocarburo. Arriba de la curva de solubilización el agua en exceso se dispersa como una emulsión tipo w/o, es decir la monocapa adsorbida de tensoactivo tiene una curvatura cóncava hacia el agua y convexa hacia el hidrocarburo. La Fig.3.9d muestra el estado de la disolución arriba del punto de niebla. Esta curvatura cóncava hacia el agua puede disminuir reduciendo la temperatura y llega a ser plana en la temperatura de inversión de fases.

Para un punto de temperatura y composición en el interior de la zona III, el sistema separa en tres fases. La energía de cohesión entre agua-tensoactivo y aceite-tensoactivo es de la misma magnitud: el tensoactivo se autoasocia y el sistema separa en tres fases de bulto.

En 1970 Saito y Shinoda (35) publicaron la figura 3.11 mostrando el efecto de la temperatura en el volumen de las fases separadas para un sistema ternario Agua(A)-Ciclohexano(B)-NP8.6(C). Donde NP8.6 representa al tensoactivo polioxietilen(8.6) nonilfenileter. El sistema es compuesto de 47.5% en peso de A, 47.5% en peso de B y 5% en peso de C. A temperatura ambiente se observa una fase inferior rica en A y C, y una fase superior rica en B. Con el incremento de la temperatura la fase inferior aumenta a expensas de la fase inferior. Una tercera fase (a) rica en A surge en la parte

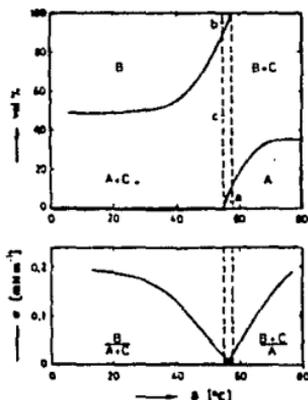


Figura 3.11

inferior de la solución. Las tres fases a, b y c permanecen en equilibrio en un intervalo pequeño de temperaturas. La fase (b) desaparece con el posterior aumento de la temperatura, originando una fase superior rica en B y C, y una fase inferior rica en A. La figura también presenta el efecto de la temperatura en la tensión interfacial entre las fases. Esta disminuye con el aumento de la temperatura, alcanza un valor mínimo durante la separación de las tres fases. El posterior aumento de la temperatura provoca el

incremento de la tensión interfacial.

La aparición de las tres fases puede ser analizado desde la perspectiva de un prisma, el cual tiene como base un diagrama de fases ternario y como ordenada la temperatura. Asimismo se considera en principio el diagrama de fases de los tres sistemas binarios A-B, A-C, y B-C por separado.

La figura 3.12 (36) muestra el diagrama de fases del sistema ternario A-B-C a una temperatura cercana a la temperatura de inversión de fases (TIF). Los diagramas de fases de los tres sistemas binarios se representan en la parte exterior del prisma.

Sistema A-B: agua y aceite son poco miscibles en todo el intervalo de temperatura. Su área de inmiscibilidad es denotado por  $\gamma$ .

Sistema A-C: una solución molecularmente dispersa de tensoactivo en agua a bajas magnitudes de concentración y temperatura. Arriba de la cmc el exceso molecular de tensoactivo forma micelas. A altas concentraciones de tensoactivo llega a ser anisotrópica, aparecen los cristales líquidos con el incremento de la temperatura esta fase alcanza la isotropía. Con el posterior aumento de la temperatura el sistema penetra en la región de inmiscibilidad  $\beta$  y aparecen dos fases. La posición y forma de esta zona depende fundamentalmente de la naturaleza química del tensoactivo: la temperatura crítica inferior (TCI) de la zona  $\beta$  será más baja con una alta oleofiliidad del tensoactivo.

Con la adición de un aceite aparece la zona de inmiscibilidad  $\beta$  a la derecha del plano A-C del diagrama ternario.

Sistema B-C: tensoactivos con baja hidrofiliidad son completamente miscibles en aceite. Estos sistemas presentan una zona de dos fases ( $\alpha$ ), en la región rica en aceite, con una temperatura crítica superior (TCS).

Estas tres regiones de inmiscibilidad se presentan en el sistema triangular. A cierta temperatura estas regiones se traslapan y forman un triángulo de tres fases a-b-c, como se

muestra en el centro de la figura 3.12. Las zonas claras en las esquinas del sistema triangular corresponden a soluciones homogéneas. Las tres áreas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  representan zonas de dos fases. El área sombreada del centro representa a una región de tres fases. Una solución de composición del interior del triángulo, se separa en tres fases a, b y c.

El triángulo de las tres fases se mantiene en un intervalo limitado de temperaturas. Y en vista de la forma particular de las zonas  $\alpha$  y  $\beta$  aparecen a una temperatura cercana de la TCI de la zona  $\beta$  y desaparece a una temperatura aproximada de TCS de la región  $\gamma$ . Dentro de este intervalo de temperaturas cambia de forma y posición en función del efecto de la temperatura en la forma de estas dos zonas de inmiscibilidad.

La región o/w, regresando a la figura 3.10, corresponde a emulsiones de aceite en agua. Por arriba de la temperatura de inversión de fases, zona w/o, el sistema se invierte en una emulsión de agua en aceite.

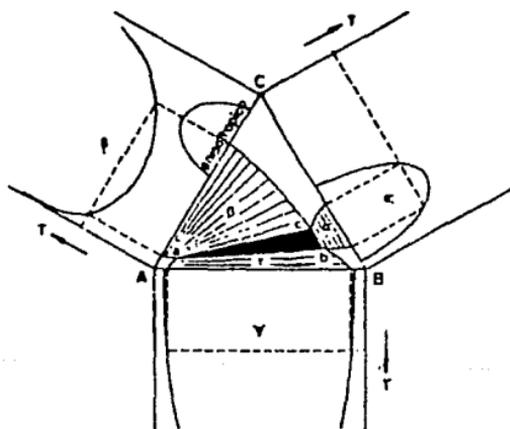


Figura 3.12

#### CAPITULO IV EMULSIONES

Los diagramas de equilibrio líquido-líquido presentan zonas de inmiscibilidad característica de cada sistema. A temperatura y composición en el interior de esta región se establece un equilibrio de separación de fases. La separación de fases se mantiene hasta la temperatura crítica de solución del sistema. Los líquidos separados se pueden incorporar en una sola formulación, dispersando una fase en la otra, mediante una emulsificación. Esta es facilitada con la adición de un agente reductor de la tensión superficial. Esta propiedad disminuye con el incremento de la temperatura(39):

$$\sigma = \sigma^{\circ} (1 - T/T_c)^n$$

donde  $n = 11/9$  para muchos líquidos orgánicos.

$T_c$  = temperatura crítica.

$T$  = temperatura del sistema.

$\sigma^{\circ}$  = tensión superficial a una temperatura de referencia.

$\sigma$  = tensión superficial a la temperatura  $T$ .

La incorporación de las fases es facilitada por la adición de agente que abate la tensión surficial y por el aumento de de la temperatura.

La situación más usual en la aplicación de emulsiones es en donde es necesario incorporar en una sola formulación componentes que son mutuamente insolubles. Otra razón para el uso de las emulsiones es, agregar ingredientes menos costosos en las formulaciones. Por ejemplo, las pinturas basadas en agua consisten esencialmente de pequeñas gotas de pintura-disolvente no acuoso emulsificadas en agua. Esto hace posible elaborar una formulación mas concentrada y reemplazar el disolvente por agua. Muchos de los insecticidas y los plaguicidas son insolubles en agua. Estos materiales deben ser aplicados a los cultivos en muy

pequeñas dosis. Ya que son materiales caros y si no se aplican en dosis pequeñas pueden ser tóxicos para los humanos y a las mismas plantas. Puesto que no son solubles en agua, estos materiales deben ser aplicados disueltos en solución acuosa y después emulsificados en agua. La aplicación de estos agentes en solución acuosa no es deseable debido a que puede ser perjudicial para los cultivos y son más inflamables. Por esta razón el uso de las emulsiones en los agroquímicos son ampliamente utilizados.

Las emulsiones son usadas en diferentes áreas industriales como la textil, curtido de pieles, tratamientos metálicos, alimentos, cosméticos, farmacéuticos, pinturas, agroquímicos, polimerización, limpieza y pulido.

Una emulsión es un sistema que contiene dos o más fases líquidas inmiscibles, una de ellas es dispersa como pequeñas partículas en la otra fase. En principio es inherentemente inestable y eventualmente se separa en dos fases. La variación de la energía interna total del sistema se puede expresar como:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i$$

siendo

$$\sigma = \left[ \frac{\delta U}{\delta A} \right]_{S, V, n_i}$$

Así un sistema emulsificado tiende al equilibrio ( $dU=0$ ) por disminución del área superficial sin que exista una modificación de la tensión interfacial. El área superficial disminuye por la coalescencia de partículas. Esta es regida por la ecuación de Kelvin:

$$\Delta P = 2\sigma/r$$

Una partícula emulsificada de menor radio presenta una presión mayor que una gota de mayor tamaño; esta diferencia de presiones conduce a la incorporación de la partícula pequeña al interior de la gota de mayor tamaño. Origina de esta forma la disminución del área superficial.

El tamaño de partícula es una de las características más

importantes en la preparación de emulsiones. Estas son más estables si este tamaño es pequeño. La preparación de una emulsión implica la incorporación de trabajo necesario en la creación de más área interfacial, este trabajo es definido por:

$$W_s = \sigma dA$$

El trabajo de emulsificación es directamente proporcional al área y a la tensión interfacial. La preparación de una emulsión de menor tamaño de partícula, mayor área interfacial, requiere de una mayor cantidad de trabajo. La adición de un agente reductor de la tensión superficial disminuye el trabajo de emulsificación; facilitando la dispersión de una fase en otra.

Tipo de Emulsión. En emulsiones cuando el aceite (cualquier compuesto no soluble en agua) es disperso en agua se le designa como una emulsión aceite en agua ó emulsión o/w. Si el agua es dispersada en el aceite es una emulsión agua en aceite ó emulsión w/o. El agua es la fase continua en el primer caso y el aceite en el segundo, también se le designa como fase externa. En el primer caso el aceite es la fase discontinua ó interna y en el segundo es el agua. En general una emulsión o/w es buena conductora de la electricidad y son diluibles en agua, secan rápidamente (perdida de agua), son más corrosivos y en general exhiben las propiedades de la fase continua. Las emulsiones w/o son malos conductores electricos, pueden ser diluidos en medios no acuosos, resisten al secado ó la pérdida de agua, o bien pierden el solvente volátil con facilidad. Son menos corrosivos y en general dependen de las propiedades de la fase continua o aceitosa.

Relación del volumen de las fases interna y externa. En emulsiones de fase interna de baja proporción toma todas las características de la fase externa. Y en aquellas en que la fase interna es de alta proporción exhiben viscosidades aparentes altas, ya que el volumen de la fase interna aumenta; aquí ocurre

un espesamiento y es formada una pasta de alta viscosidad. Las propiedades de la fase interna son menos importantes con respecto a las propiedades de la emulsión final. Están más relacionadas a las características de inversión y fácil preparación. La diferencia en gravedad específica entre la fase interna y externa es un factor clave en la estabilidad de la emulsión. El volumen relativo de las fases afecta el tipo y la estabilidad de la emulsión. Por ejemplo, en la preparación de margarina, si el leche se adiciona durante la agitación a una gran cantidad de aceite resulta una emulsión del tipo w/o. Cuando el aceite es mezclado en la leche forma una del tipo o/w (9).

Una mejor estabilidad es observada cuando el volumen de la fase interna es de 40-60% de la emulsión. Si la proporción de la fase interna está por abajo del 30% ó mucho más del 60% la emulsión se rompe fácilmente. Si la fase interna constituye mucho más que el 70% las gotas dispersadas se reagrupan y pierden su forma esférica. La película interfacial pierde su continuidad y las gotas coalescen, ó la emulsión puede invertirse(10).

**Tamaño de partícula.** El tamaño de partícula de una emulsión es una de las características más importantes. Esta propiedad determina la apariencia de la emulsión y tiene gran efecto en la estabilidad. Esta característica es función del método empleado de preparación, energía mecánica agregada, diferencia de viscosidad entre las fases, tipo y cantidad de tensoactivo usado. El tamaño de partícula disminuye generalmente con una vigorosa agitación, por diferencia de viscosidades pequeña entre las dos fases y el uso de una gran cantidad del tensoactivo adecuado. El tamaño de partícula más pequeño favorece la formación de emulsiones más estables.

La configuración termodinámica más estable es la forma esférica. Esta forma minimiza el área superficial así como la energía superficial de la partícula. El tipo y cantidad de tensoactivo debe proporcionar la energía suficiente para mantener la dispersión de las partículas en la fase interna.

La clasificación de W.C. Griffin resulta útil para obtener

en forma cualitativa el tamaño de partícula(10).

Tamaño de partícula	Apariencia
Macroglobulos	Se distinguen dos fases
más grandes que $1\mu$	Emulsión blanca lechosa
1 a $0.1\mu$ aprox.	Emulsión blanca-azulada
0.1 a $0.005\mu$	Gris semitraslucida
$0.005\mu$ y más pequeño	Traslucida

Viscosidad. Las emulsiones pueden ser fluidos de baja y alta viscosidad, pastas ó geles y pueden exhibir tixotropía. La viscosidad depende de las características de la fase externa que incluye aditivos. Así como de la relación en volumen de las dos fases. Y también del tamaño de la partícula. Notese que el tipo de emulsión no es considerado como principal influyente en la viscosidad. Ya que comunmente se cree que una emulsión o/w es menos viscosa que una del tipo w/o. Esto es cierto sólo cuando el aceite utilizado sea más viscoso que el agua. La viscosidad de una emulsión es esencialmente a la que corresponde de la fase externa siempre y cuando represente más de la mitad del volumen total.

La viscosidad de una emulsión es aumentada con la adición de espesantes o agentes gelantes que sean compatibles con el emulsificante. Muchos espesantes, tal como el carboximetil celulosa de sodio, metil celulosa y gomas naturales tienen un efecto mínimo ó nulo en el agente tensoactivo. También puede ser reducido incrementando la proporción de la fase continua que es usualmente agua. La adición de agentes polares, tal como el alcohol ó acetona normalmente afecta la estabilidad de la emulsión. Posiblemente debido a que el emulsificante sea más soluble en el disolvente polar y es extraído de la interfase.

Cambiando la relación del volumen de la fase interna y externa se tiene un marcado efecto en la viscosidad. Cuando la proporción de la fase interna es aumentado por arriba del 50% en volumen, la viscosidad de la emulsión se incrementa hasta en un punto en donde la emulsión ya no fluye.

Estabilidad. La estabilidad de una emulsión es el problema clave del formulador o fabricante de emulsiones. Un producto emulsificado pierde su atractivo de uso, si se separa en dos fases, cambia su consistencia, coloración ó si torna rancio antes de ser usado. Así el químico debe dar un margen de seguridad en la formulación tal que el producto llegue al consumidor en la forma deseada. Dean(11) resumió el problema básico de las emulsiones en cuanto a su estabilidad como sigue: Una emulsión es inherentemente inestable y eventualmente se separa en dos fases. Es inestable debido a que el sistema tiene un gran área interfacial y una gran energía interfacial que es proporcional a esta área. Un cambio que reduzca la energía superficial total proporciona un sistema más estable. Esta es reducida cuando las partículas coalescen, así la energía superficial es disminuída cuando dos gotas forman una sola. Una forma en el cual los agentes de acción superficial proporcionan estabilidad a la emulsión es abatiendo la energía superficial del sistema.

El tensoactivo se orienta en la interfase agua-aceite formando una película interfacial. La naturaleza de esta es también importante en la determinación de la estabilidad. Becher(20) señala que la consistencia de la película interfacial es importante en la estabilidad. La película puede tener consistencia física para reducir la penetración de la fase continua y otras partículas. La carga eléctrica local de la película debe ser lo suficientemente alta para repeler partículas similares. La adición de más tensoactivo genera una película más concentrada. Si la película es de naturaleza iónica la repulsión entre partículas cargadas puede aumentar la estabilidad de la emulsión.

Los dos principales tipos de inestabilidad son el cremado y el rompimiento de la emulsión. Una emulsión se rompe, si se separa en dos fases inmiscibles. Las dos fases pueden ser redispersadas por agitación, pero la dispersión ya no es una verdadera emulsión. El mejor ejemplo de este tipo de inestabilidad es en los medicamentos con la leyenda: "agitese antes de usarse". El

cremado no es un desemulsificado sino que ocurre la separación de dos fases emulsificadas, una sobrepuesta en la otra. En una de ellas la concentración de la fase dispersa es mayor que en la otra. Si la densidad de la fase interna es más baja que la de la fase externa, el cremado se deposita en la parte superior de la emulsión. Si la densidad de la fase interna es más grande se deposita en la parte inferior(13).

Las principales causas de inestabilidad de las emulsiones se resumen como(14): Relación inapropiada de la fase acuosa y de aceite. Incorrecta selección y cantidad de emulsificante. Impurezas en el aceite, agua y/o tensoactivo. Reacción entre dos ó más componentes. Sobrecalentamiento. Evaporación excesiva. Congelamiento. Vibración mecánica. Balance inapropiado de densidades. Inadecuada velocidad y tiempo de mezclado. Adsorción de gases ó partículas extrañas. Partículas grandes de la fase dispersa.

#### IV.2 Balance hidrofílico lipofílico:(HLB).

El balance hidrofílico lipofílico, HLB, cuyas siglas son tomadas de Hydrophile-lipophile Balance, es aplicado a agentes de acción superficial ó tensoactivos. Estos presentan las siguientes propiedades:

Estructura anfifílica. Las moléculas de los tensoactivos están constituidos de tal forma que una parte presenta un grupo hidrocarbonado que tiene repulsión hacia el agua(lipofílico) y otra en donde contiene un grupo polar con afinidad al agua (hidrofílico).

Solubilidad. Un tensoactivo es soluble en cuanto menos una fase de un sistema de líquidos.

Adsorción en la interfase. En el equilibrio la concentración en la interfase es mayor que en el bulto de la solución.

Orientación en la interfase. Los iones y moléculas forman monocapas orientadas en la interfase.

Formación de micelas. Los tensoactivos forman agregados de

moléculas llamadas micelas y la concentración a la cual se llega la formación de micelas se le llama concentración micelar crítica (cmc).

Propiedades funcionales. Las soluciones de tensioactivos exhiben propiedades combinadas espumantes, humectantes, emulsificantes, solubilizantes, propiedades dispersantes y detergentes.

La presencia de dos grupos disímiles dentro de una misma molécula es la característica más importante de los tensioactivos. Estos son clasificados en función de la carga de la parte que proporciona actividad superficial, usualmente la parte más grande de la molécula. Así en un tensioactivo aniónico:  $C_{17}H_{35}CO_2Na$ . En un tensioactivo catiónico, la carga es positiva:  $(C_{15}H_{31})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$ .

En los tensioactivos no iónicos, como su nombre lo indica, no hay una carga en la molécula; la solubilidad la proporciona una cadena de óxido de etileno:  $C_{12}H_{24}(-OC_2H_4)_n-OH$ , para el caso de tensioactivos etoxilados. Finalmente, en un tensioactivo anfoterico, la solubilidad es proporcionada por la presencia de una carga positiva y otra negativa en la molécula:  $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ .

El concepto de HLB es uno de los parametros más importante en la selección del tensioactivo adecuado que emulsificará o solubilizará adecuadamente. Este puede ser calculado o determinado experimentalmente para tensioactivos no iónicos. El procedimiento experimental es largo y laborioso, en el año de 1949 es presentado por Griffin(15). El cálculo del HLB es efectuado mediante formulas basadas en datos analíticos y de composición. Para un emulsificante tipo ester:

$$HLB = 20(1 - S/A)$$

donde S = es el número de saponificación

A = es el número de ácido.

El número de saponificación es una medida de la cantidad de base requerida para saponificar una cantidad determinada de grasa;

comunmente expresado como el número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para saponificar un gramo de grasa. El ácido graso separado del emulsificante por saponificación con exceso de base, transformado en ácido con ácido inorgánico, es extraído de la fase acuosa con hexano y recuperado por evaporación del disolvente. El número ácido es determinado en el ácido recuperado y es el valor de la neutralización expresado como el número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para neutralizar un gramo de grasa.

Para productos que contienen óxido de etileno:

$$\text{HLB} = E/5$$

donde E es el porcentaje en peso de óxido de etileno contenido en la molécula.

El balance hidrofílico lipofílico (HLB) es una expresión de la atracción simultánea del emulsificante hacia el agua y el aceite. Es determinado por su composición química y grado de ionización. Por ejemplo, el propileno glicol monoestearato (puro) tiene un HLB bajo (fuertemente lipofílico), el polioxietileno monoestearato ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ) que contiene una cadena de polioxietileno tiene un HLB alto (hidrofílico). Y el estearato de sodio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$ ), tiene un HLB muy alto (fuertemente hidrofílico) puesto que se ioniza y da un carácter fuertemente hidrofílico. Los valores de HLB para muchos emulsificantes han sido publicados(15). El HLB para la mayoría de los emulsificantes no iónicos, es sólo una indicación del porcentaje en peso de la porción hidrofílica de la molécula. En la tabla IV.1 se dan los valores de HLB para tensoactivos comerciales(p.48):

El HLB de un emulsificante determina el tipo de emulsión al cual tiende a formar. Sin embargo, es una indicación de las características y no de la eficiencia del emulsificante. El HLB es asignado a cada tensoactivo y está relacionado a una escala para su adecuada aplicación. Esto se muestra en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Rangos de HLB y su aplicación

Rango	Aplicación
3-6	emulsificante w/o
7-9	agente humectante
8-18	emulsificante o/w
13-15	detergentes
15-18	solubilizantes

HLB requerido. Aumentando el HLB la eficiencia del emulsificante aumenta hasta llegar a un máximo y entonces tiende a disminuir. El valor del HLB en donde ocurre la máxima eficiencia es llamado HLB requerido para el aceite en el sistema (o/w ó w/o). Lo anterior se puede representar esquemáticamente en la fig. 4.1.

Esto es, para un par de emulsificantes de diferente HLB se hacen varios ensayos con mezclas de ambos a distintos HLB de la mezcla ( puntos claros de la fig. 4.1 ) y el par más eficiente es

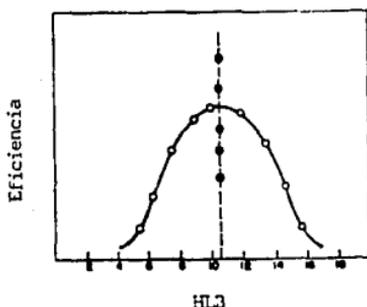


Figura 4.1

determinado para aquella combinación cuya eficiencia se encuentre en el pico de la curva. Quedando así establecido el HLB requerido. No necesariamente este par proporciona la máxima

eficiencia ya que esto depende fundamentalmente de la naturaleza química del tensoactivo. Entonces una vez identificado el HLB requerido, se ensaya con pares de tensoactivos de otro carácter químico ( puntos oscuros de la fig. 4.1 ) a este HLB y obtener de esta manera el par de máxima eficiencia. La máxima eficiencia puede ser aplicado ya sea para una emulsión, estabilización, fácil emulsificación, humectación, dispersión, espumado ó algún otra propiedad deseada. La tabla IV.3 (16) proporciona el HLB requerido para una serie de aceites y ceras.

Tabla IV.3. HLB requerido para emulsificación de aceites y ceras.

Compuesto	HLB	Compuesto	HLB
emulsion o/w			
acetofenona	14	tetracloruro de carbono	16
ácido isoestearico	15-16	aceite de ricino	14
ácido laurico	16	aceite de maiz	8
ácido linoleico	16	ciclohexano	15
ácido rinoleico	17	decahidronaftaleno	15
alcohol cetilico	16	dietilanilina	14
alcohol decilico	15	diisooctilftalato	13
alcohol hexadecilico	11-12	aceite de palma	7
alcohol isodecilico	14	aceite de pino	16
dodecanol	14	estireno	15
alcohol oleilico	14	nitrobenceno	13
alcohol estearilico	15-16	nonilfenol	14
alcohol tridecilico	14	benzoato de etilo	13
benceno	15	aceite de cartamo	7
benzonitrilo	14	laurilamina	12
bromobenceno	13	tolueno	15
estearato de butilo	11	xileno	14

Tabla IV.1. Valores de HLB de tensoactivos comerciales

Nombre químico	Tipo	HLB
ácido oleico	N	1.0
alcoholes de lanolina	N	1.0
diestearato de etilenglicol	N	1.3
monoglicéridos acetilados	N	1.5
trioleato de sorbitán	N	1.8
dioleato de glicerol	N	1.8
triestearato de sorbitán	N	2.1
monoestearato de etilen glicol	N	2.9
diestearato de sacarosa	N	3.0
decaoleato de decaglicerina	N	3.0
monoestearato de propilenglicol	N	3.4
monooleato de glicerol	N	3.4
sesquioleato de diglicerina	N	3.5
sesquioleato de sorbitán	N	3.7
monoestearato de glicerol	N	3.8
monoglicéridos acetilados	N	3.8
octaoleato de decaglicerol	N	4.0
monoestearato de dietilenglicol	N	4.3
monooleato de sorbitán	N	4.3
monolaurato de propilenglicol	N	4.5
nonilfenil POE <sup>a</sup> (1.5) etanol	N	4.6
monoestearato de sorbitán	N	4.7
alcohol oleílico POE (2) glicol eter	N	4.9
alcohol estearílico POE (2) glicol eter	N	4.9
diestearato de PEG <sup>b</sup> 200	N	5.0
monolaurato de glicerol	N	5.2
alcohol octílico POE (2) glicol eter	N	5.3
tetraoleato de decaglicerol	N	6.0
dilaurato de PEG 300	N	6.3
monopalmitato de sorbitán	N	6.7
N,N, dimetil estearamida	N	7.0
alcohol lanolinico POE (5) glicol eter	N	7.7

Tabla IV.1 (continuación)

Nombre químico	Tipo	HLB
lecitina de soya	N	8.0
nonilfenil POE (4) etanol	N	8.9
docecilbencensulfunato de calcio	A	9
alcohol tridecilico POE (4) glicol eter	N	9.3
alcohol laurilico POE (4) glicol eter	N	9.5
monooleato de POE (5) sorbitán	N	10.0
hexaoleato POE (40) sorbitol	N	10.2
dilaureato de PEG 400	N	10.4
nonilfenil POE (5) etanol	N	10.5
triestearato POE (20) sorbitán	N	10.5
nonilfenil POE (6) etanol	N	10.9
trioleato POE (20) sorbitán	N	11.0
hexaoleato POE (50) sorbitán	N	11.4
tridicerol POE (6) glicerol eter	N	11.4
aiguillaril sulfonato	A	11.7
nonilfenil POE (8) etanol	N	12.3
alcohol tridecilico POE (8) glicol eter	N	12.7
monoestearato POE (20) glicerol	N	13.1
monolaurato POE (4) sorbitán	N	13.3
nonilfenil POE (10) etanol	N	13.3
octilfenil POE (10) etanol	N	13.6
nonilfenil POE (14) etanol	N	14.4
dodecanol POE (12) glicol eter	N	14.5
monoestearato POE (20) sorbitán	N	14.9
monolaurato de sacarosa	N	15.0
monooleato POE (20) sorbitán	N	15.0
alcohol estearilico POE (20) glicol eter	N	15.3
alcohol oleilico POE (20) glicol eter	N	15.3
monooleato de PEG 1000	N	15.4
monopalmitato POE (20) sorbitán	N	15.6
alcohol cetilico POE (20) glicol eter	N	15.7
nonilfenil POE (20) etanol	N	16.0

Tabla IV.1 (continuacion)

Nombre quimico	Tipo	HLB
monolaurato POE (20) de sorbitan	N	16.9
alcohol laurilico POE (23) glicol eter	N	16.9
nonilfenil POE (30) etanol	N	17.1
diestearato de PEG 4000	N	17.3
oleato de sodio	A	18.0
dinonilfenil POE (70) etanol	N	18.0
oleato de potasio	A	20
lauril sulfato de sodio	A	31
lauril sulfato de trietanolamina	A	34
alquilsulfato de sodio	A	40

<sup>a</sup>POE = polioxi-etileno

<sup>b</sup>PEG = polietilenglicol

<sup>c</sup>N = no iónico

<sup>d</sup>A = aniónico

#### IV.3 Temperatura de Inversión de Fases.

Se ha observado (17) que el tipo de una emulsión, preparada con tensoactivos no iónicos, invierte de aceite/agua a otra de agua/aceite al elevar la temperatura. Una emulsión es del tipo o/w a bajas temperaturas y del tipo w/o a temperaturas elevadas. La temperatura a la cual ocurre esta transposición de fases se le conoce como temperatura de inversión de fases, TIF ó PIT (phase inversion temperature). En la Fig. 4.2 se muestran las regiones en donde se localizan estos tipos de emulsiones.

Las Figs. 3.9B y 3.9C ilustran los tipos de dispersión arriba y abajo del TIF. Al parecer la monocapa adsorbida del tensoactivo no iónico cambia de la curvatura convexa a la cóncava por efecto de la temperatura, afectando notablemente el tipo de dispersión. Asimismo se observa que el efecto del volumen de las fases sobre la inversión de fases es más pequeño que el que ejerce la temperatura. Este comportamiento es evidenciado por una gráfica TIF-volumen de fases. Una curva típica es mostrada en la Fig. 4.2. La temperatura de inversión de fases permanece casi constante sobre un amplio intervalo del volumen de las fases. La emulsión es del tipo o/w abajo de la curva del TIF y w/o arriba de él. Su reproducibilidad indica también el marcado efecto de la temperatura en la curvatura y en el balance hidrofílico-lipofílico de la monocapa adsorbida.

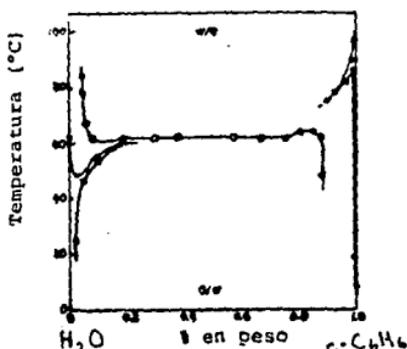


Fig. 4.2

Shinoda y Arai (18) han demostrado la utilidad de las mediciones de la temperatura de inversión de fases como un medio en la evaluación de la estabilidad de emulsiones. Los autores han establecido correlaciones entre el TIF de emulsiones y temperatura de enturbiamiento en soluciones de emulsificantes no-iónicos saturados con varios hidrocarburos.

La inversión de fases demuestra que un tensoactivo no-iónico es hidrofílico a bajas temperaturas y lipofílico a temperaturas elevadas. Basado en un gran número de experimentos Griffin(19) asignó un valor de HLB a cada tensoactivo y es exclusivo de una molécula. El concepto de HBL desarrollado por Griffin no contiene información sobre el efecto de la temperatura, concentración de tensoactivo, tipo de aceite y concentración de sales. Sin embargo para la determinación del HLB requerido para aceites es necesario seleccionar el emulsificante adecuado, que sea específico para la naturaleza del hidrocarburo, temperatura y otros aditivos en las dos fases. Esto es el HLB requerido para aceites y el HLB de tensoactivos son determinados a partir de la máxima estabilidad de emulsiones como una función del emulsificante a 25°C.

Supongamos que a una temperatura una emulsión es del tipo o/w y es elevada a una temperatura arriba del TIP. A esta temperatura la emulsión se invierte a una del tipo w/o. Así una emulsión o/w es inestable arriba del TIF. Por lo cual una emulsión llega a ser inestable por enfriamiento ó calentamiento. En la práctica es claro que el TIF de un emulsificante en una emulsión o/w tiene que ser más alto que las fluctuaciones en la temperatura de almacenamiento. Por consiguiente, información acerca del TIF puede servir en la selección de un emulsificante adecuado.

La existencia de una temperatura de inversión de fases indica un cambio en la atracción del tensoactivo hacia el agua y el aceite con la temperatura. Por consiguiente el balance hidrofílico-lipofílico del emulsificante también varía. El punto de enturbiamiento refleja la propiedades hidrofílicas del

tensoactivo. Y el punto de enturbiamiento en presencia de aceites refleja, también por ende, el HLB de un tensoactivo para un hidrocarburo dado. Por lo tanto se puede adoptar como característica de una emulsión la temperatura de inversión de fases como una medida de HLB. Teniendo como referencia la temperatura a la cual ocurre la transposición de fases, el cual es mucho más preciso  $\pm 1-2^{\circ}\text{C}$ , y no  $25^{\circ}\text{C}$  como lo establece Griffin. Esta característica refleja condiciones experimentales tal como el efecto del tipo, tamaño de grupos hidrofílicos y lipofílicos del tensoactivo. Proporciona una mayor información tal como la influencia en la concentración del tensoactivo, el volumen de las fases, la temperatura, aditivos en ambas fases, etc (20).

La comparación entre el HLB(T), HLB en función de la temperatura, y HLB, sobre varios factores se muestran en la Tabla IV.4(21).

Tabla IV.4. Comparación entre el HLB(T) ó TIF y el HLB sobre varias variables

HLB(T) ó TIF	Factores	HLB
o Balance hidrofílico-lipofílico del tensoactivo		*
o Tipo de la parte hidrofílica del tensoactivo		o
o Tipo de la parte lipofílica del tensoactivo		o
o Tipo de aceite		*
o Aditivos en agua y/o aceite		o
o Concentración de emulsificante		.
o Volumen de las fases		.
o Temperatura		+
o Tipo de emulsión		*
o Correlación con otras propiedades		o

o información adecuada; \* información menos disponible; . información casi nula; + casi no hay información.

Con lo cual el TIF es uno de los parámetros más adecuados para la medida del HLB de tensoactivos. EL HLB asignado a una

molécula de emulsificante en principio no puede dar información de alguna variable adicional. Correcciones empíricas tal como "HLB requerido para aceites", "HLB requerido para agua conteniendo sales" son necesarios.

Ya que el TIF de una emulsión es la temperatura a la cual cambian las propiedades hidrofílicas-lipofílicas del tensoactivo; existe una correlación entre TIF, y HLB. Esta relación es evidenciada en la Fig. 4 .3 (41), para emulsiones agua/aceite(1:1) en base a una concentración de 1.5% en peso de diferentes tensoactivos:

	1,	1-R <sub>9</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>17.7</sub> H;	2,
1-R <sub>9</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>14.0</sub> H;	3,	1-R <sub>9</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9.6</sub> H;	4,
1-R <sub>9</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>7.4</sub> H;	5,	1-R <sub>9</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6.2</sub> H;	6,
1-R <sub>9</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5.3</sub> H.			

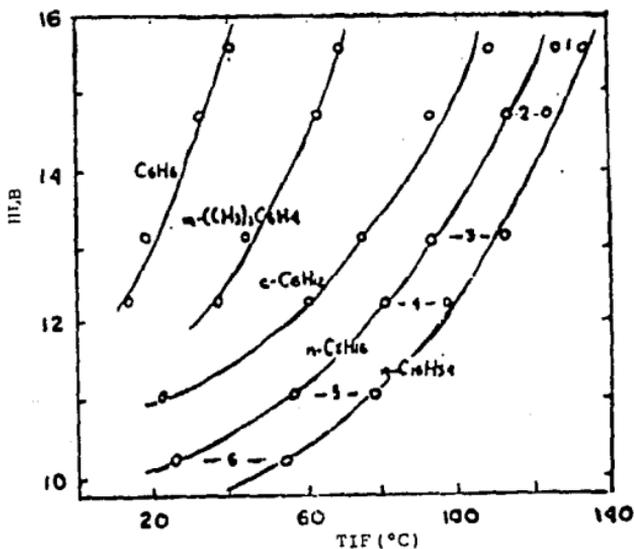


Fig. 4 .3

La gráfica de la Fig. 4.3 es muy útil para encontrar el HLB

requerido para aceites a 25°C, puesto que este es el HLB de tensoactivos cuyo TIF sean de 25-70°C, más altos que la temperatura de almacenamiento. El HLB determinado a partir del TIF y los recomendados por Atlas Chemical Industries, Inc. son comparados en la Tabla IV.5 (22).

Tabla IV.5. Comparación entre el HLB requerido recomendado por Atlas Chemical y el HLB a 25°C determinado a partir del TIF.

Tipo de aceite	HLB	HLB (TIP)	TIF °C
Aceite mineral	10	10	110
tetramero de propeno	14	12	-
queroseno	14	11.5	94
triclorotrifluoroetano	14	12.5	-
ciclohexano	15	13	70
tetracloruro de carbono	16	13.5	53
xileno	14	14.5	46
tolueno	15	15.5	38
benceno	15	16.5	21

## CAPITULO V

### SECCION EXPERIMENTAL

En la construcción de las curvas de coexistencia en un diagrama de fases (T,x), es necesario disponer de datos de composiciones al equilibrio para una temperatura determinada. Existen dos métodos para el establecimiento de estos datos: el sintético y el análico. Este último consiste en el análisis cuantitativo de los componentes de cada fase del sistema en equilibrio para una temperatura y presión fijas. En este caso, el sistema binario compuesto por dos líquidos puros, es agitado a una temperatura definida hasta saturación mutua y lograr por lo tanto el equilibrio. Una vez segregados, en cada fase se determina la composición mediante un método químico o físico. Esto es inoperante cuando los tiempos de equilibrio son largos y/o se trabajan a temperaturas elevadas.

El método sintético se basa en la exploración del estado de la disolución con la temperatura para un sistema de soluto y disolvente de composición constante, previamente conocidas. Manteniendo la agitación en todo momento se eleva o disminuye la temperatura hasta observar la aparición o desaparición de esta fase, correspondiendo este punto a la temperatura de solubilidad para una composición definida.

#### 5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El procedimiento empleado para la obtención de los puntos de equilibrio de la curva de solubilización y enturbiamiento, fue el método sintético, que consiste en identificar los cambios de fase con la temperatura en muestras de composición fija y conocida. El montaje de los equipos empleados se muestran en la figura 4.1. Este se constituye de una celda de vidrio construida con doble pared. Un control de temperatura marca Haake modelo NK 22 con una precisión de  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ . Un termosistor conectado a un termómetro digital marca Cole Parmer modelo 8502-20 de una precisión de

$\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ . Una fuente de Laser He-Ne con una potencia de 3 mW, una fotocelda conectada a un medidor de potencia marca Spectra-physic modelo 404 de una precisión de 0.001 mW. La muestra contenida en el interior de la celda de operación es mantenida en agitación por medio de un agitador magnético.

### MONTAJE DEL EQUIPO

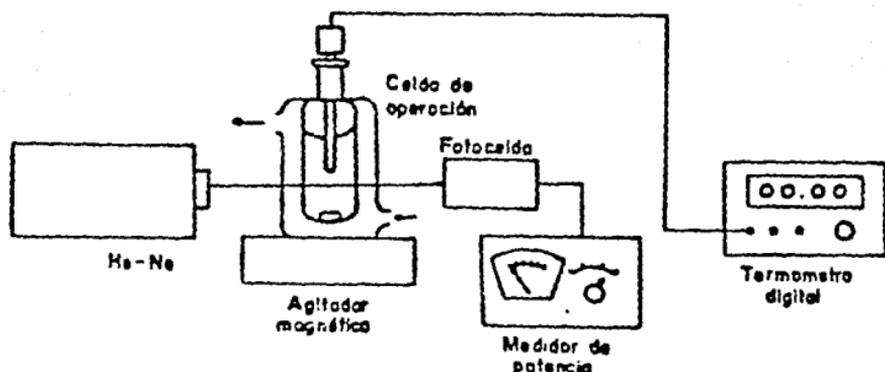


Figura 5.1

Una solución acuosa de tensoactivo etoxilado comercial al 7 % en peso, se prepara en una balanza analítica con una precisión de 0.1 mg. Se añade una cantidad fija de MIC al 98% de pureza marca Merck, se agitan durante 15 minutos y se coloca en la celda de operación. Una vez sellados los puntos de posible fuga de material, se procede a aumentar gradualmente la temperatura ( $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) hasta observar la presencia o desaparición de las fases. El procedimiento se repite para

diferentes concentraciones de MIC. El cambio de fases es observado por la aparición de una solución traslucida (una fase) cuando el sistema toca la temperatura de solubilización. Si el sistema segrega en dos fases se observa una opalescencia. Para prescindir de la apreciación visual, se hace pasar a través de la celda un haz luminoso que incide en un medidor de fotorresistencia: los cambios de fase son registrados en función de la potencia transmitida. En una zona de dos fases el medidor de fotorresistencia traduce la baja intensidad en alta resistencia, esta es mínima en la región de una fase. En la zona de transición de fases ocurren variaciones bruscas de resistencia. La gráfica 4.1 muestra las variaciones de la resistencia en función de la temperatura de una solución acuosa al 7% en peso de tensoactivo y 3.7% en peso de MIC.

Los puntos de solubilización de agua en solución de MIC-tensoactivo se determinan visualmente. Se utiliza el montaje del equipo de la figura 4.1 excepto que se elimina el laser. A una muestra de MIC se le añade una cantidad fija de solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso. Se agitan durante un periodo de 15 minutos; se observa que separa en una fase lechosa emulsionada y una fase homogénea. Se coloca en la celda de operación y se procede a incrementar la temperatura a una velocidad de  $0.05^{\circ}$  C/min hasta observar la presencia de una fase homogénea. El punto en el cual aparece este efecto se toma como la temperatura de solubilización de agua en solución no acuosa de tensoactivo. El posterior calentamiento de la muestra origina la ebullición del sistema sin presentar antes separación de fases. Este procedimiento se repite para diferentes concentraciones de MIC añadida. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.

Los puntos de ebullición de soluciones acuosas de tensoactivo a 7% en peso con diferentes concentraciones de MIC, se determinan por medio de un ebullometro tipo Cottrel(Fig.2). Una muestra previamente pesada se coloca en un matraz de bola que se embona en la boquilla inferior del ebullometro. Se aísla

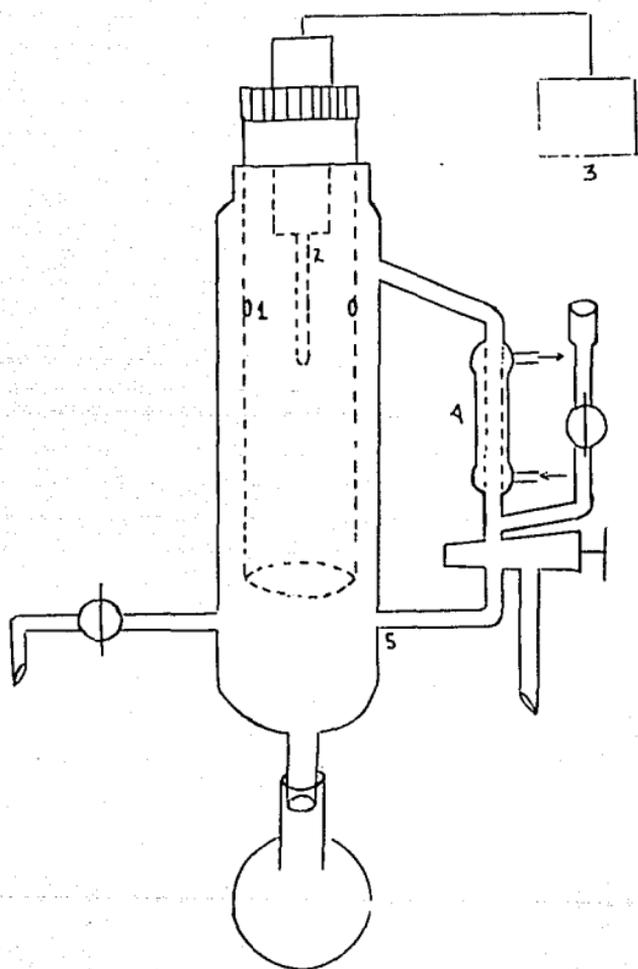
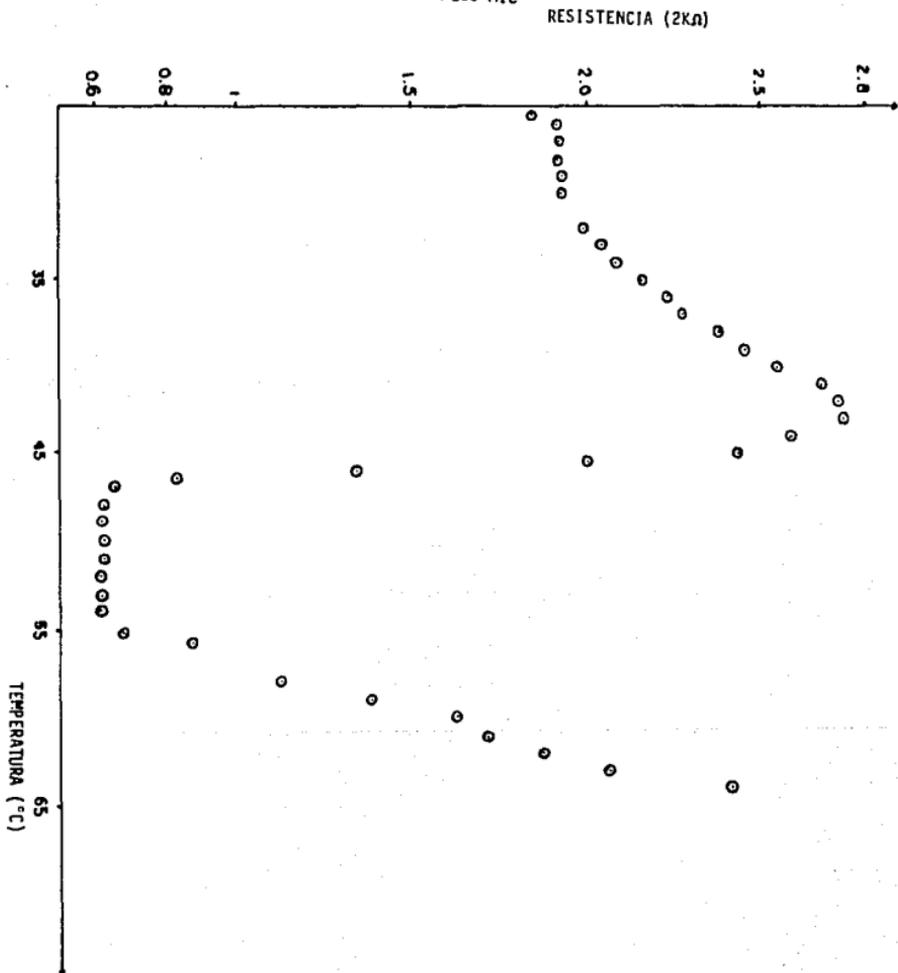


Figura 2.

GRAFICA 1. Variación de la resistencia en función de la temperatura de solución acuosa al 7% de tensoactivo y 3.7% EN PESO MIC



térmicamente y se procede a calentar gradualmente por medio de una resistencia. Los vapores generados ascienden a través del tubo de separación(1) en donde se ponen en contacto con el termistor(2) conectado a un sistema digital de temperatura(3). El vapor que sube por la parte externa asciende hasta el condensador(4) regresando nuevamente por la parte inferior del ebullómetro. La temperatura de estos vapores aumenta con el avance del calentamiento, hasta establecerse el equilibrio líquido-vapor; punto en el cual la temperatura se mantiene constante. Estos resultados se registran en la tabla IV.

## 5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los puntos de solubilidad y de enturbiamiento se determinan a partir de gráficas experimentales de potencia transmitida( $\Omega$ )-temperatura (gráfica 2). A concentraciones mayores de 3.4% en peso de MIC a temperatura ambiente el sistema se encuentra en dos fases: presenta opalescencia. El potenciómetro registra una alta resistencia al paso del haz, conforme se aproxima a la temperatura de solubilización,  $\Omega$  disminuye gradualmente hasta el punto en que es mínima y se mantiene prácticamente constante en un intervalo de temperaturas en el cual el sistema presenta una fase. Al abandonar esta región, por el aumento de la temperatura, el potenciómetro registra un aumento paulatino en la resistencia: el sistema segrega en dos fases, alcanza la temperatura de enturbiamiento. Se trazan rectas sobre la trayectoria de abatimiento e incremento de la resistencia, así como en el intervalo de resistencia mínima (ver gráfica 2). La intersección entre la recta de decaimiento y la línea de resistencia mínima corresponde a la temperatura media de solubilización. El cruce de la línea de resistencia mínima y la de incremento de la resistencia determina el punto de enturbiamiento del sistema. Las temperaturas así obtenidas se presentan en la tabla I y II para los puntos de solubilización y enturbiamiento respectivamente.

Gráfica 2. Obtención del punto de enturbiamiento y solubilización.

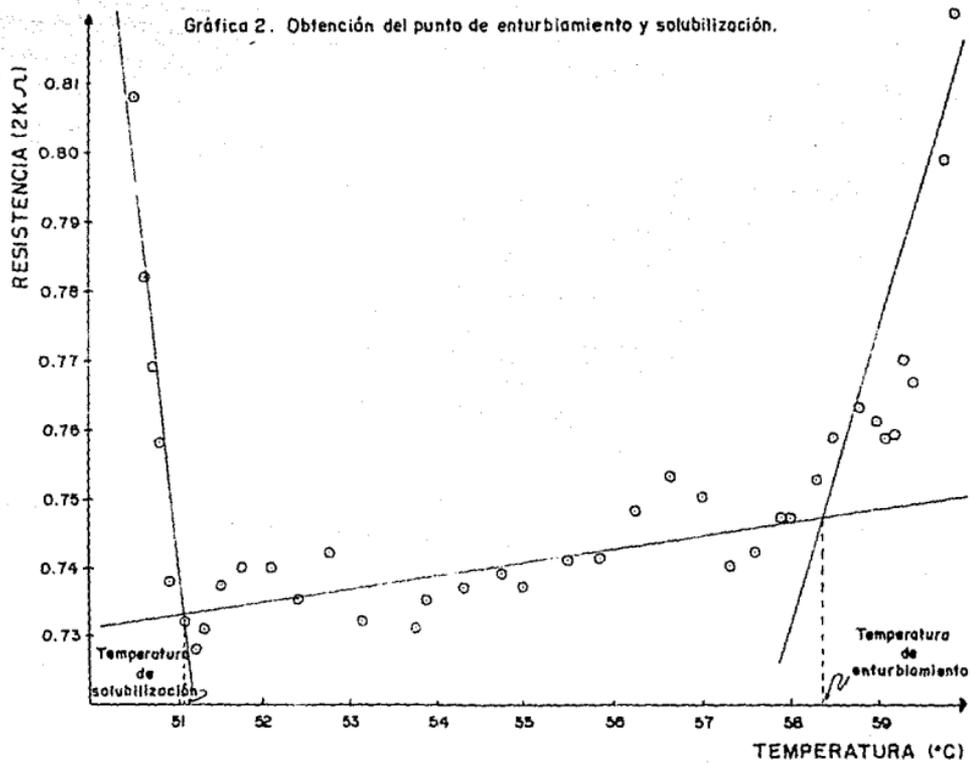


Tabla I. Temperaturas de solubilización de MIC.

Solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso

MIC (% en peso)	Temperatura de solubilización (°C)
3.4	25.00
3.5	32.28
3.6	42.15
3.7	47.30
4.0	51.02
4.5	56.16
5.0	60.25
5.5	66.12

Tabla II. Temperaturas de enturbiamiento

Solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso de tensoactivo

MIC (% en peso)	Temperatura de enturbiamiento (°C)
1.0	78.20
2.0	68.00
3.0	53.19
3.7	55.13
4.0	58.27
4.5	60.05
5.5	66.12

Tabla III. Temperatura de solubilización de agua.

Solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso

MIC (% en peso)	Temperatura de solubilización (°C)
98.0	48
97.5	60
97.0	67
96.5	71
96.0	78

Tabla IV. Temperatura de ebullición  
Solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso

MIC (% en peso)	Temperatura de ebullición (°C)
0	92.82
5.0	80.77
20.0	80.90
50.0	80.88
80.0	80.92
95.0	80.85
96.0	80.86

La tabla III muestra la temperatura de solubilización de agua para diferentes concentraciones de MIC con solución acuosa al 7% de tensoactivo.

La tabla IV presenta la temperatura de ebullición de soluciones de MIC-solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso.

A continuación se presenta la evolución con la temperatura del estado de las fases en una emulsión compuesta de 7% en peso de MIC/93% en peso de solución acuosa de tensoactivo al 7% en peso.

Intervalo de temp. °C	Estado de las fases
20-50	Emulsión lechosa sin separación.
51-65	En este intervalo separa progresivamente una fase traslúcida en la parte inferior de la emulsión. A 65°C la separación de esta fase es de aproximadamente de un 50% en volumen.
66-69	Se forma una "gota gigante" en la solución rodeada de una fase semi-traslúcida.

Intervalo de temp:  
°C

70-74

Estado de las fases.

Se observa una emulsión lechosa en la parte superior e inferior se aprecia una película de líquido translúcida

75-84

La mezcla se separa en dos fases emulsionadas: la superior es lechosa y la inferior es turbia.

85-89

A 85°C se percibe una separación de 3 fases de distinto grado de turbidez. A 89°C se observa claramente la separación de 3 fases en donde la fase superior e inferior son traslúcidas; la intermedia es lechosa. Es separación ocurre después de 8 horas de calentamiento aproximadamente.

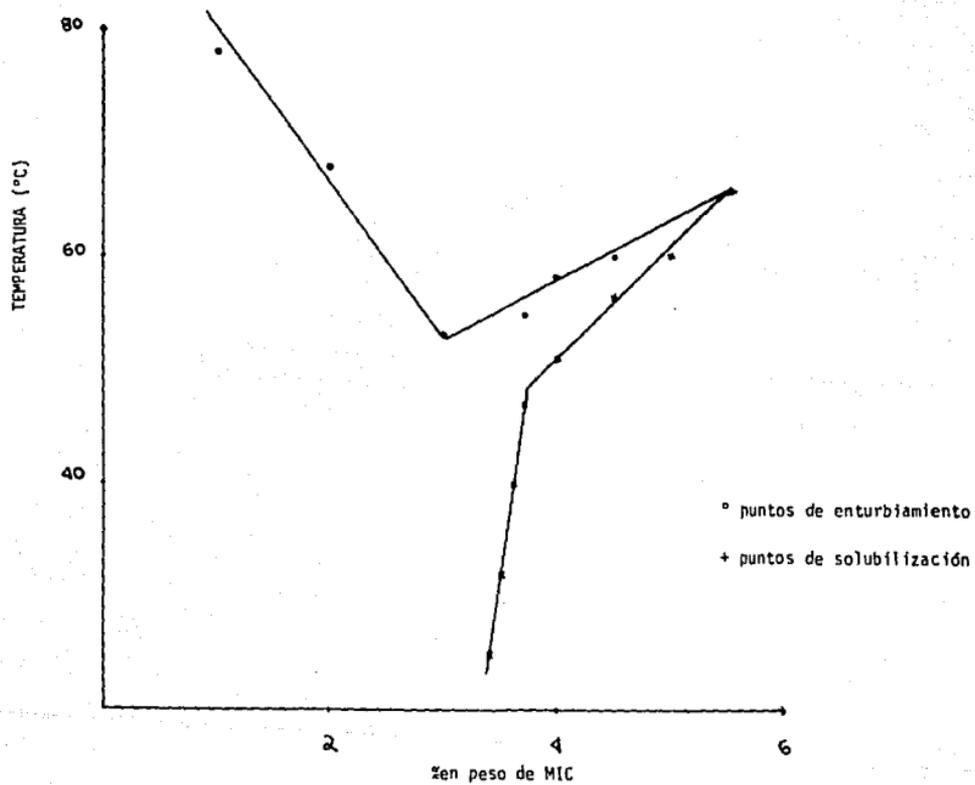
### 5.3 GRAFICAS.

La representación gráfica de los puntos de la tabla I y II se muestra en la gráfica 3. Se muestra la cantidad de MIC solubilizada en función de la temperatura. Así como la curva de los puntos de enturbiamiento.

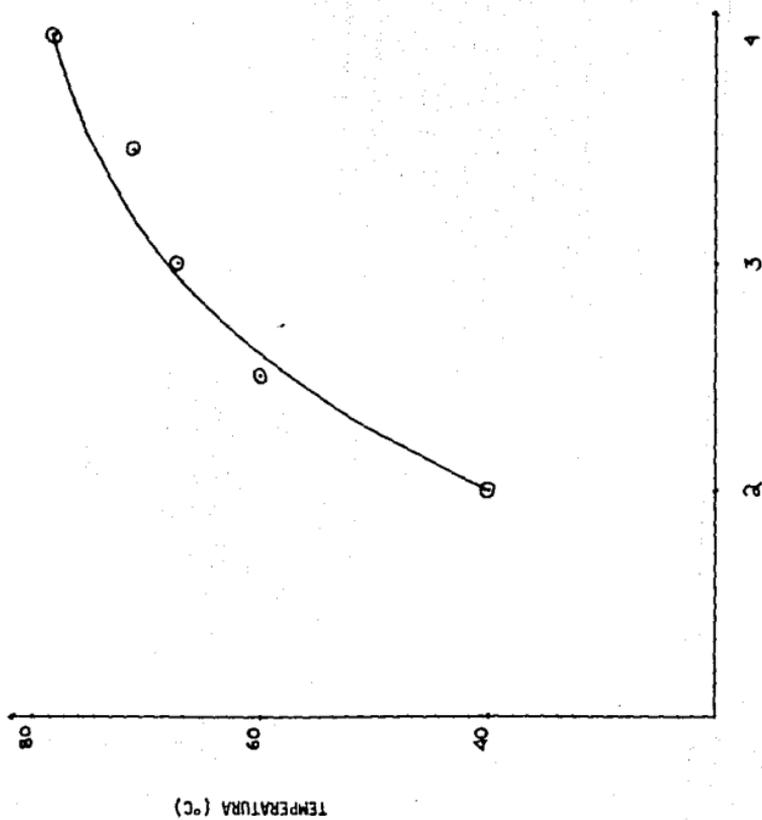
La gráfica 4 representa los puntos de la tabla III, muestra la variación de agua solubilizada en función de la temperatura; en un sistema compuesto de MIC y solución acuosa al 7% en peso de tensoactivo.

La gráfica 5 muestra comparativamente la curva de solubilidad de MIC en agua y la curva de solubilidad de MIC en solución acuosa al 7% en peso de tensoactivo, curva a y b respectivamente.

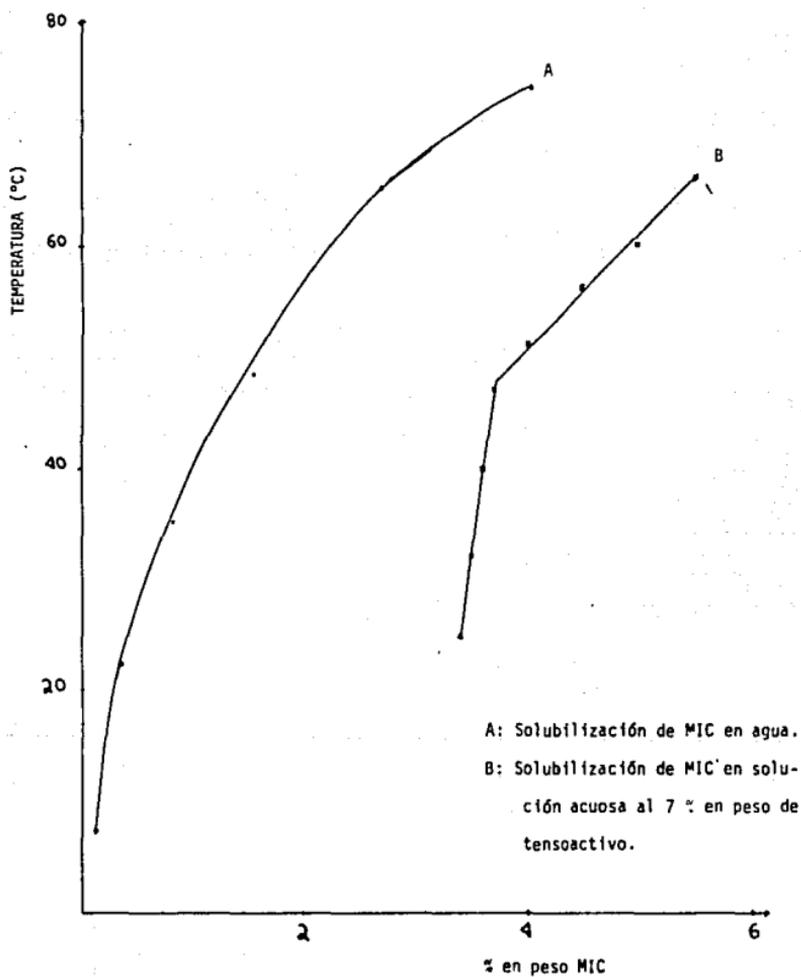
Gráfica 3. Curva de solubilidad y de enturbiamiento.



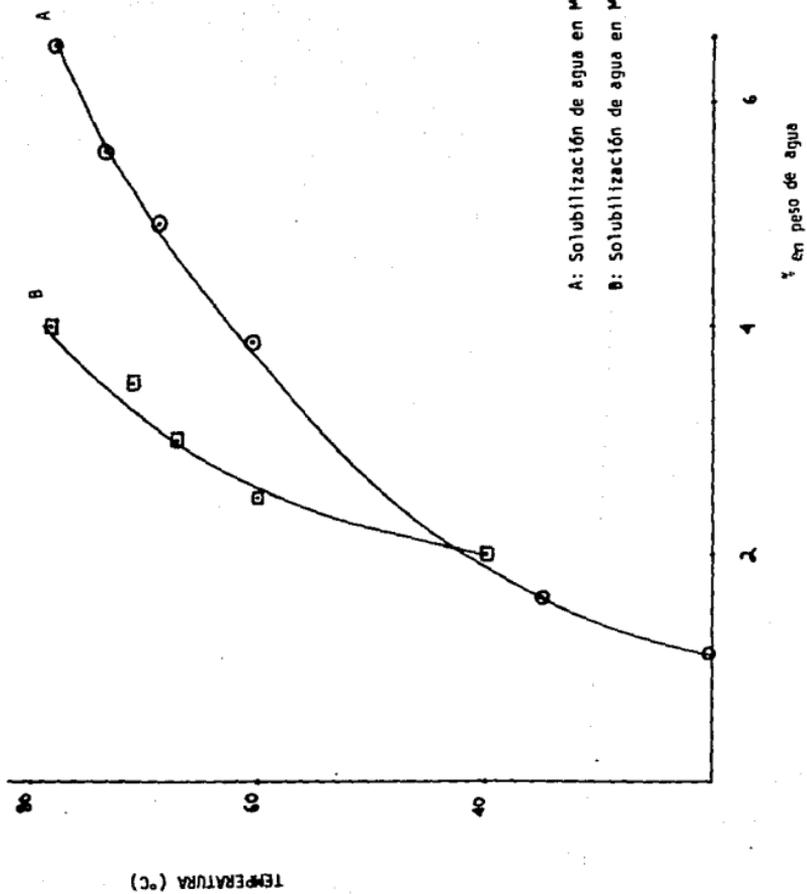
Gráfica 4. Curva de solubilización de agua en M<sup>1</sup>C-tensoactivo.



Gráfica 5. Curvas de solubilización de MIC .



Gráfica 6. Curvas de solubilización de agua.



La curva de solubilidadde agua en MIC y la curva de solubilidad de agua en solución de MIC-tensoactivo, se muestran comparativamente en la gráfica 6.

La tabla V muestra el ln de la fracción mol (x) de MIC solubilizado en agua en función del inverso de la temperatura(37) Mientras la tabla VI indica el ln de de la fracción mol (x) de MIC solubilizada en solución acuosa de tensioactivo al 7% en peso en ralación a 1/T. La representación grafica del ln x vs 1/T se muestra en la gráfica 7, correspondiente a la solubilidad de MIC en agua. Asi mismo en la gráfica 8 se establece esta variación para la solubilidad de MIC por efecto del tensioactivo; para el intervalo de concentración de MIC de 3.7-5.5% en peso. La gráfica 9 representa la variación de este mismo efecto para el intervalo de concentración de MIC de 3.4-3.7% en peso.

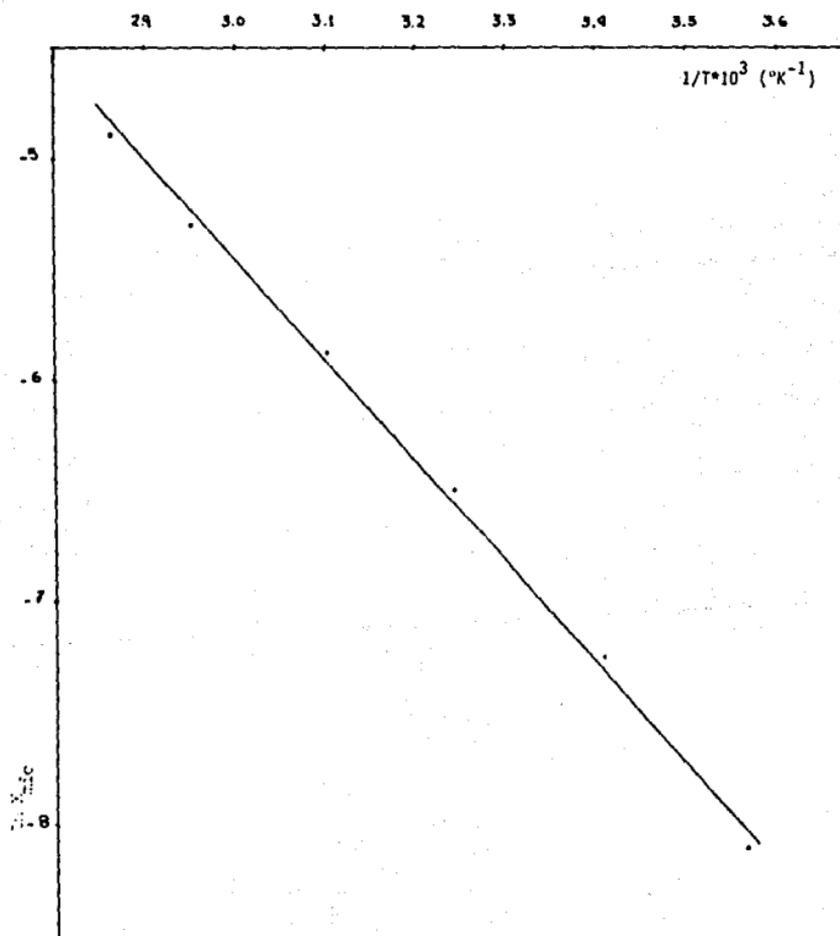
Tabla V

Fracción mol de MIC solubilizada en agua en función del inverso de la temperatura.

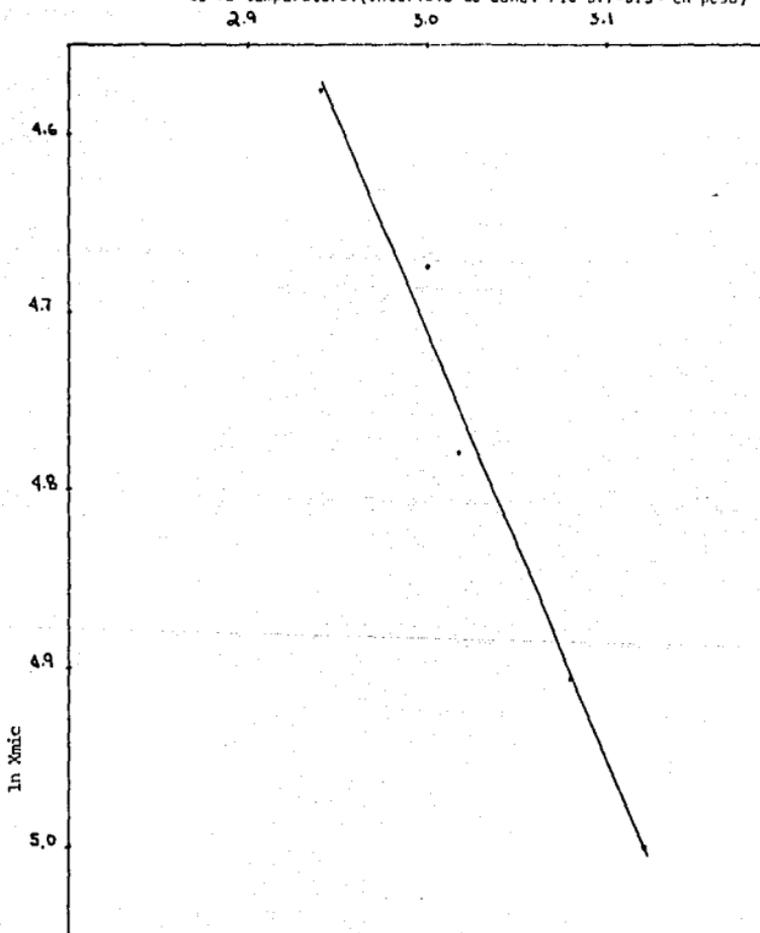
T (°C)	T (°C)	MIC (% en peso)	x	ln x	1/T (°K <sup>-1</sup> )
7.42	280.57	0.16	0.0003	-8.1117	3.56*10 <sup>-3</sup>
22.43	295.58	0.38	0.0007	-7.2649	3.38*10 <sup>-3</sup>
35.35	308.50	0.82	0.0015	-6.5022	3.24*10 <sup>-3</sup>
49.40	322.25	1.53	0.0028	-5.8781	3.10*10 <sup>-3</sup>
65.10	338.25	2.71	0.0050	-5.2983	2.95*10 <sup>-3</sup>
76.00	349.15	4.03	0.0075	-4.8928	2.86*10 <sup>-3</sup>

La tabla VII muestra el ln de la fracción mol (x) de agua solubilizada en función del inverso de la temperatura(38). La tabla VIII presenta esta variación para la solubilización de agua en el medio orgánico-tensioactivo. Los valores obtenidos se representan en la gráfica 11 y 12 respectivamente.

Gráfica 7. Solubilidad de MIC en agua en función de la temperatura.



Gráfica 8. Solubilización de MIC en presencia de tensoactivo en función de la temperatura. (Intervalo de conc. MIC 3.7-5.5- en peso)



Gráfica 9. Solubilización de MIC en presencia de tensoactivo en función de la temperatura. (Intervalo de conc. MIC 3.4-3.7% en peso).

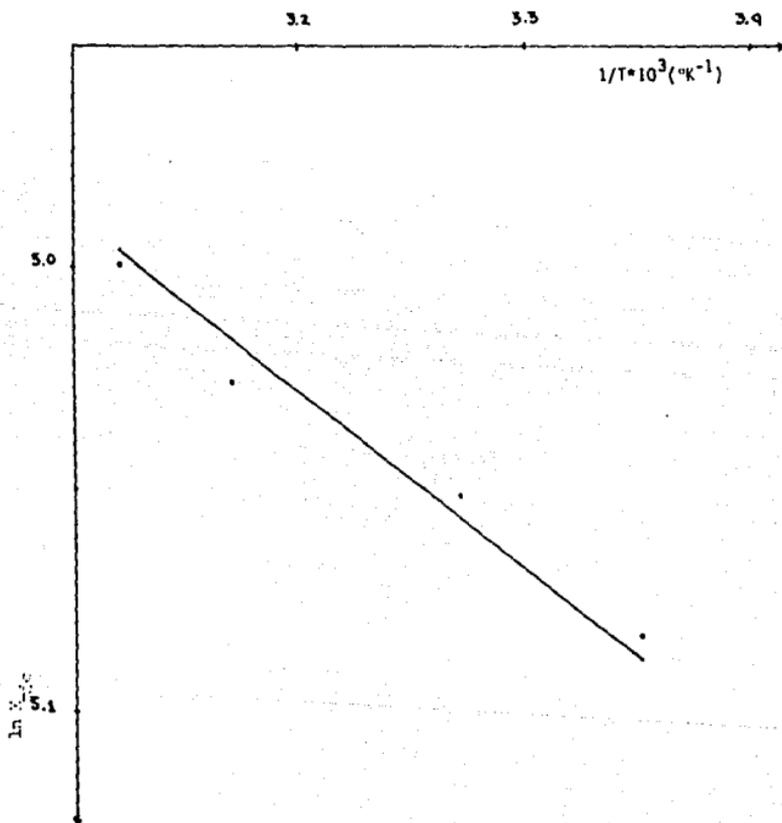


Tabla VI

Fraccción mol de MIC solubilizada en solución al 7% en peso de tensoactivo en función del inverso de la temperatura

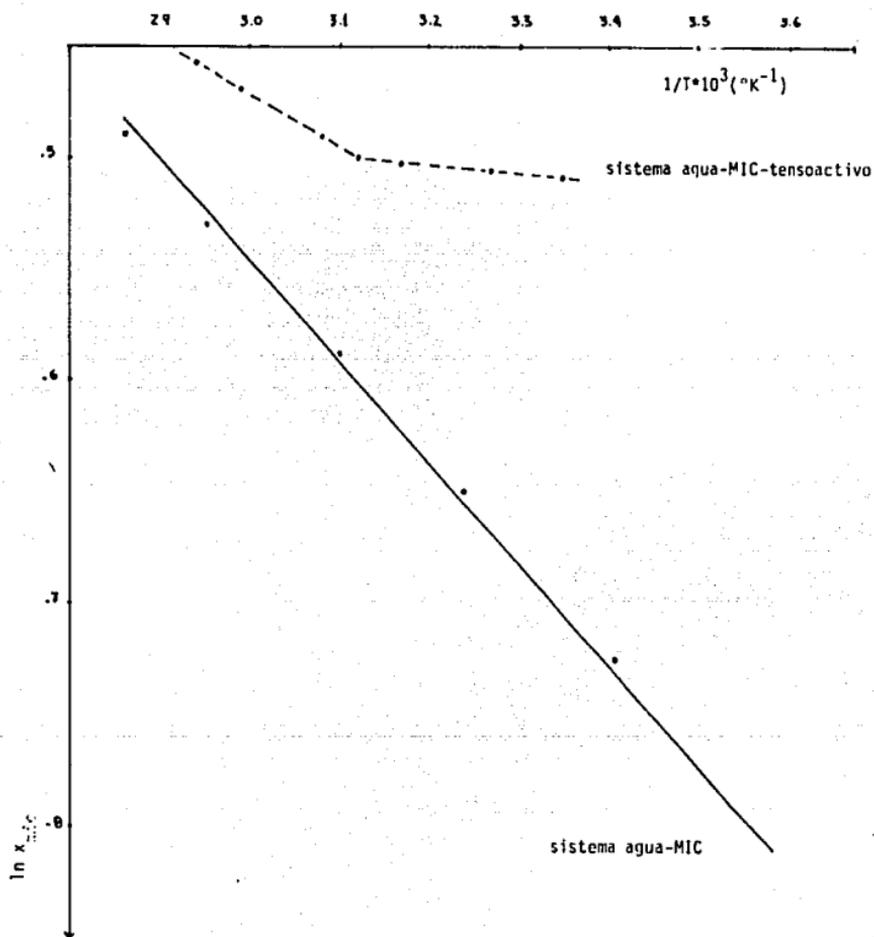
T (°C)	T (°C)	MIC (% en peso)	x	ln x	1/T (°K <sup>-1</sup> )
25.00	298.15	3.4	0.0062	-5.0832	3.35*10 <sup>-3</sup>
32.28	305.43	3.5	0.0064	-5.0514	3.27*10 <sup>-3</sup>
42.15	315.30	3.6	0.0066	-5.0206	3.17*10 <sup>-3</sup>
47.30	320.45	3.7	0.0068	-4.9908	3.12*10 <sup>-3</sup>
51.02	324.17	4.0	0.0074	-4.9062	3.08*10 <sup>-3</sup>
56.16	329.31	4.5	0.0084	-4.7795	3.03*10 <sup>-3</sup>
60.2	333.40	5.0	0.0093	-4.6777	2.99*10 <sup>-3</sup>
66.12	339.12	5.5	0.0103	-4.5756	2.94*10 <sup>-3</sup>

Tabla VII

Fracción mol de agua solubilizada en MIC en función del inverso de la temperatura

T (°C)	T (°K)	agua (% en peso)	x	ln x	1/T (°K <sup>-1</sup> )
20.10	293.25	0.9727	0.0518	-2.96	3.41*10
20.96	294.11	1.0140	0.0539	-2.92	3.40*10
35.49	308.64	1.6325	0.0845	-2.47	3.24*10
60.18	333.33	3.8617	0.1826	-1.70	3.00*10
68.73	341.18	4.9100	0.2231	-1.50	2.92*10
73.47	346.62	5.5555	0.2465	-1.40	2.88*10
77.72	350.87	6.4752	0.2780	-1.28	2.85*10

Gráfica 10. Solubilización de MIC en ambos sistemas.



Gráfica 11. Solubilización de agua en PIC en función de la temperatura.

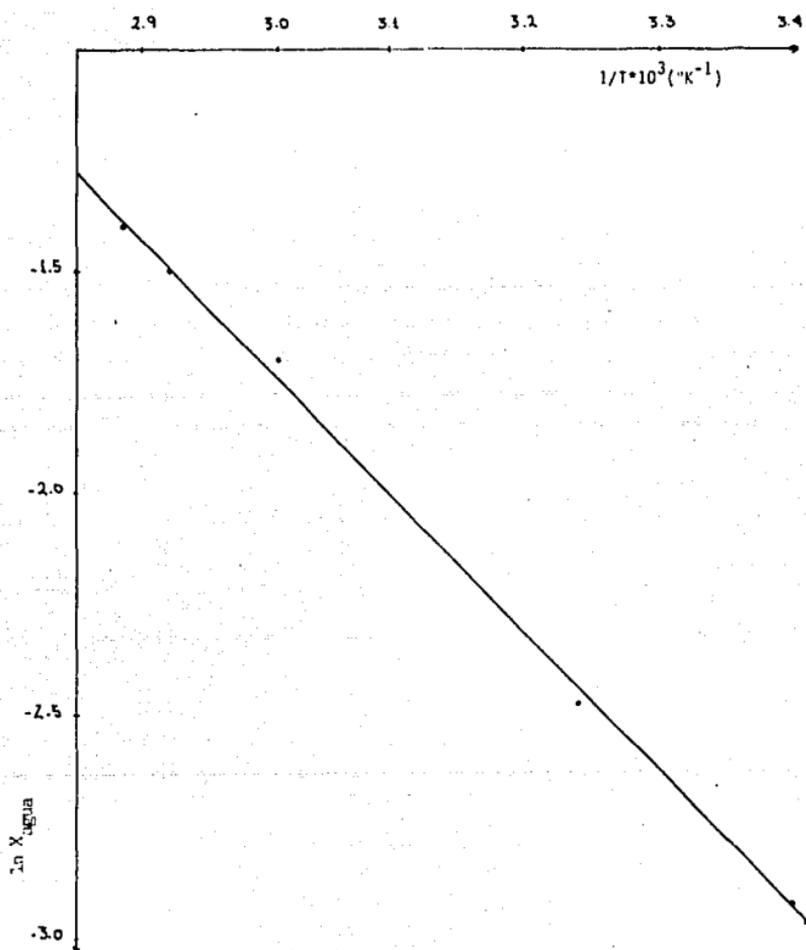


Tabla VIII

Fracción mol de agua solubilizada en MIC y tensoactivo en función del inverso de la temperatura

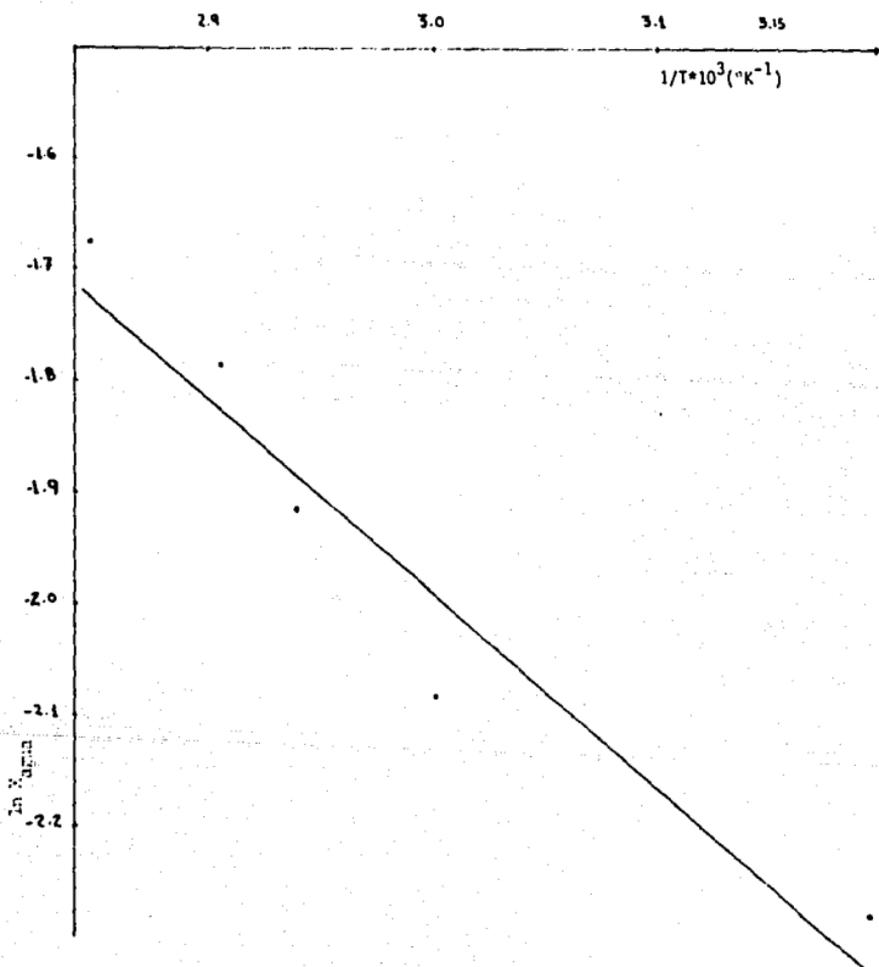
T (°C)	T (°K)	agua (% en peso)	x	ln x	1/T (°K <sup>-1</sup> )
40	313.15	2.0	0.1019	-2.2837	3.193*10 <sup>-3</sup>
60	333.15	2.5	0.1248	-2.0810	3.001*10 <sup>-3</sup>
67	340.15	3.0	0.1467	-1.9193	2.939*10 <sup>-3</sup>
71	344.15	3.5	0.1678	-1.7848	2.905*10 <sup>-3</sup>
78	351.15	4.0	0.1881	-1.6707	2.847*10 <sup>-3</sup>

La gráfica 13 representa el equilibrio de fases pseudobinario (T,x) del sistema agua-MIC en presencia de tensoactivo. Esta comprende la curva de enturbiamiento, la curva de solubilidad de MIC en agua, la curva de solubilidad de agua en MIC. También se exhibe la línea de heteroazeotropía del pseudobinario en el intervalo de concentraciones de 5.0 a 9.6% en peso de MIC registrados en la tabla IV.

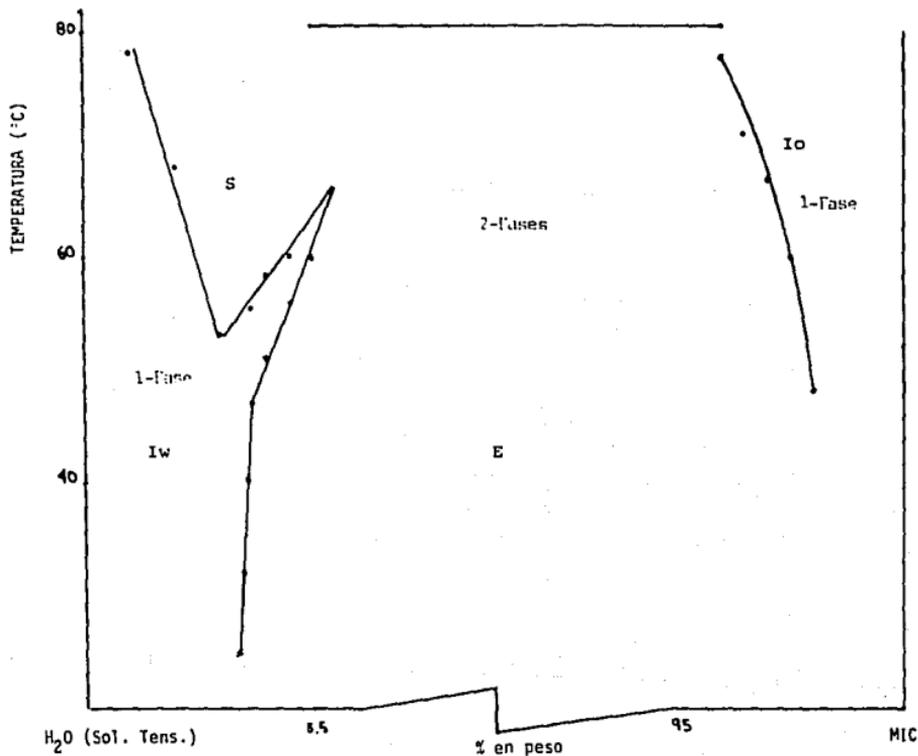
#### 5.4 ANALISIS DE RESULTADOS.

El diagrama de equilibrio de fases que se muestra en la gráfica 13, presenta cuatro regiones. La zona indicada por E representa una solución en la cual la MIC es emulsificado en agua. Por lo cual a temperaturas y concentraciones debajo de la curva de solubilidad, MIC solubilizado coexisten con partículas de MIC emulsificadas en la fase acuosa. A temperaturas arriba de esta curva, zona Iw, ocurre la micelización de tensoactivo etoxilado. MIC solubilizado en el núcleo micelar hidrofóbico son molecularmente dispersos en la fase continua. Macroscopicamente este efecto se manifiesta con la aparición de una solución cristalina. En la región S se conforman agregados micelares de

Gráfica 12. Solubilización de agua en MIC-tensoactivo en función de la temperatura.



Gráfica 13. Diagrama de equilibrio de fases pseudobinario del sistema agua-MIC en presencia de tensoactivo al 7% en peso.



mayor tamaño, consecuentemente se aprecia una separación de fases. Una de ellas constituida de tensoactivo-MIC-agua y otra de tensoactivo-agua.

Emulsiones preparadas en el intervalo de concentraciones comprendidas entre la curva de solubilidad y una concentración menor al 80% en peso de MIC; presentan una mayor estabilidad con respecto a las preparadas a una concentración mayor del 80%. Estas separan inmediatamente, una de ellas se deposita en el fondo y corresponde a la separación de agua-tensoactivo con pequeñas cantidades de MIC emulsificado. La otra fase es una solución homogénea rica en MIC. Estas soluciones al traspasar la curva de solubilidad, por efecto de la temperatura, penetra en la región I<sub>0</sub>. En esta zona las micelas "invertidas" incorporan agua hacia su interior. Así la región I<sub>0</sub>, es un sistema que consiste en una fase.

La gráfica 5 muestra que la curva perteneciente a la solubilidad de MIC por efecto de tensoactivo se desplaza hacia concentraciones mayores de MIC solubilizado. A una temperatura dada la solubilidad de MIC en agua es menor con respecto a la solubilidad de MIC en solución acuosa de tensoactivo. El siguiente cuadro muestra comparativamente, a una temperatura dada, la cantidad de MIC solubilizada en ambos sistemas; obtenidos mediante la gráfica 5. También se presenta el aumento de MIC solubilizado por efecto del tensoactivo.

T (°C)	Sistema agua-MIC (% en peso)	Sistema agua-MIC-tens. (% en peso)	incremento (% en peso)
25	0.04	3.4	3.36
40	1.0	3.5	2.5
50	1.6	3.9	2.3
60	2.2	4.9	2.6
66	2.8	5.5	2.7

La entalpía de solubilización y la temperatura de solubilización se relacionan mediante la ecuación:

$$-R \left[ \frac{\delta \ln a_2}{\delta \ln x_2} \right] \left[ \frac{\delta \ln x_2}{\delta (1/T)} \right] = \Delta H_s$$

donde: a= coeficiente de actividad; T= temperatura; x= fracción mol; R= constante.

En soluciones diluidas:

$$\left[ \frac{\delta \ln a_2}{\delta \ln x_2} \right] \text{ es aproximadamente a } 1$$

Una gráfica de  $\ln x_2$  vs  $1/T$  proporciona curvas cuya pendiente multiplicada por la constante  $R=1.987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$ , corresponde al  $\Delta H$  de solubilización del sistema. El siguiente cuadro muestra los valores de  $\Delta H$  obtenidos mediante una regresión lineal.

Sistema	Gráfica	Coficiente de correlación	$\Delta H_s$ cal/mol
Agua-MIC	7	0.9372	7307
Agua-MIC-tens. 3.4-3.7% en peso	9	0.9991	4674
Agua-MIC-tens. $\text{P}$ 3.7-5.5% en peso	8	0.9936	764

Es claro que los requerimientos energeticos en la solubilización de MIC en presencia de tensoactivo son menores con respecto al sistema agua-tensoactivo. La adición de tensoactivo reduce el  $\Delta H$  de MIC. Existe una diferencia de 2633 cal/mol en la solubilización de 3.4 a 3.7% en peso de MIC, respecto a la solubilización del sistema agua-MIC. Esta diferencia es de 6543 cal/mol en la solubilización de 3.7 a 5.5% en peso de MIC.

La gráfica 10 presenta el  $\ln x$  vs  $1/T$  para el sistema agua-MIC y agua-MIC-tensoactivo. El correspondiente al primer sistema muestra un  $\Delta H$  de solubilización constante. En cambio en el segundo caso existen dos tendencias en la solubilización de MIC. Los cuales corresponden a dos  $\Delta H$  de solubilización diferentes. Ya que la solubilización de aceites en solución acuosa obedece a la conformación micelar; la existencia de dos regimenes de solubilización sugiere la formación de dos agrupaciones micelares, cada agrupación es responsable de un tipo de solubilización. Esto es viable por el hecho que el peso micelar aumenta con el incremento térmico. El aumento de la solubilización en el intervalo de concentraciones de 3.7 a 5.5 en peso, obedecería a la formación de agregados micelares de mayor tamaño.

En la gráfica 6 se observa que la curva de solubilidad de agua en el sistema con tensioactivo se desplaza hacia concentraciones de menor solubilidad de agua. La adición de tensioactivo disminuye la solubilidad de agua. Esto implica que la formación micelar en el medio orgánico es menos favorable con respecto al medio acuoso. A continuación se muestran los  $\Delta H$  de solubilización de estos sistemas.

Sistema	Gráfica	coeficiente de correlación	$\Delta H$ (cal/mol)
agua-MIC	10	0.9996	5930
agua-MIC-tens.	11	0.9667	3498

El calentamiento de soluciones acuosas de tensioactivo etoxilado hasta ebullición a concentraciones de 1 a 7% en peso de tensioactivo no presenta separación de fases: no se observan puntos de enturbiamiento. Esto impide una comparación cuantitativa con respecto a los puntos de enturbiamiento del sistema agua-MIC-tensioactivo. Estos disminuyen con el incremento de la concentración de MIC pasando por un mínimo y aumenta nuevamente a mayores concentraciones de MIC (ver gráfica 3).

La separación de las tres fases ocurre a una temperatura superior a la temperatura de heteroazeotropía. Esto indica que la inversión de fases es posible bajo un sistema presurizado. Bajo las actuales condiciones experimentales no es viable determinar la separación de las tres fases.

La temperatura de heteroazeotropía (ver gráfica 4.4) del sistema MIC-agua no se modifica con la adición de tensoactivo. La temperatura de ebullición promedio de la tabla IV es de 88.86 °C; muy parecido al del sistema MIC-agua.

## CAPITULO VI CONCLUSIONES

Sistemas pseudobinarios de este tipo son escasos en la literatura. El presente trabajo contribuye al establecimiento del comportamiento del sistema agua-MIC-tensoactivo etoxilado en función de la temperatura. Se identifican las curvas de solubilidad de MIC en solución acuosa de tensoactivo, la curva de solubilidad de agua en solución de MIC-tensoactivo etoxilado; se determinan los puntos de enturbiamiento para este sistema, se establece la línea de heteroeazeotropía por efecto del tensoactivo etoxilado.

El estudio del sistema binario agua-MIC, como antecedente, permite hacer una comparación cuantitativa del efecto del tensoactivo. La adición de MIC abate la temperatura de enturbiamiento hasta una temperatura de 52°C a una concentración de MIC del 3% en peso. La máxima solubilidad de MIC obtenida es de 5.5% en peso, en ausencia de tensoactivo es de 4.03% a 76°C. Por otra parte, el tensoactivo disminuye la solubilidad de agua en MIC. En este sistema la máxima solubilidad obtenida es del 4.0% en peso de agua a 78°C, mientras que, para el segundo sistema es de 6.47% a 77.72°C.

Los requerimientos energéticos en la solubilización de MIC en agua son menores con la adición de tensoactivo. Se obtiene un  $\Delta H$  de solubilización de 762 cal/mol para concentraciones de 5.5 a 3.7% en peso de MIC y de 4674 cal/mol para concentraciones de 3.7 a 3.4%. Estos son notablemente diferentes respecto al del binario,  $\Delta H = 7307$  cal/mol. El  $\Delta H$  de solubilización de agua por efecto de tensoactivo disminuye de 5930 a 3498 cal/mol.

Bibliografía.

1. Aveyard R. An introduction to the principles of surface chemistry. Cambridge 1973 p. 5
2. Davies J. T. Interfacial phenomena. Academic Press New York 1965 p.15
3. Osipow Lloyd I. Surface chemistry Reinhold publishing corporation USA 1964 p. 21.
4. Castellan W. Gilbert. Fisicoquímica Ed. SITESA. México 1987.p. 432.
5. Maron H. Samuel. Fundamentos de fisicoquímica, Ed. Limusa. México 1970 p.201.
6. Ibidem p. 202
7. Chumacero Reyes A. Termodinámica fenomenológica en sistemas cerrados y abiertos, Ed. Trillas. México 1975 p.247.
8. Adamson W. Arthur. Physical Chemistry of surface, Interscience publisher. USA 1967 p.4.
9. Bennett H. Practical Emulsion. Chemical Publishing Company, INC. New York 1968 vol. I p.28
10. Becher P. Emulsiones teoría y Práctica, Ed. Blume. Madrid 1972 p.96.
11. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical technology, Third Edition, John Wiley and Sons . USA 1984 vol. 8 p.905.
12. Becher P. op. cit. p. 96.
13. Kirk-Othmer. op. cit. p.908.
14. Griffin C. William. J. Soc. Cosmet. Chem. 5 249 (1954).
15. Ibidem p.253.
16. Kirk-Othmer. op. cit. p.914.
17. Shinoda K., Saito H. J. Colloid Interface Sci. Vol. 35 624 (1971).
18. Shinoda K. J. Colloid Interface Sci. 24 4 (1967).
19. Griffin W.C. J. Soc. Cosmet. Chem. 1 311 (1949).
20. Shinoda K. J. of Physical chemistry 68 3485 (1964).
21. Shinoda K. Emulsions and Solubilization, Wiley Interscience publication. USA 1985 p.60.
22. Kirk-Othmer. op. cit. p.916

23. Maron H. Samuel. op. cit. p. 528.
24. Treybal F. Robert. Operaciones de transferencia de masa. Ed. McGraw Hill. México 1980 p.390.
25. Ayala C. Tesis de Maestría. Facultad de Química UNAM 1990 (en elaboración)
26. Maron H. Samuel op. cit. p.529.
27. Barragán Velasquez A. Nonil fenol etoxilados: propiedades de superficie y de bulto. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM 1988.
28. Shick, J. Martin. Nonionic Surfactans, Marcel dekker INC. New York 1967 p. 558.
29. Ibidem p. 589.
30. Ibidem p. 559.
31. Ibidem p. 559.
32. Ibidem p. 559.
33. Ibidem p. 560.
34. Ibidem p. 560.
35. Saito and Shinoda K. J. Colloid Interface Sci. 32 647 (1970)
36. Kawlwent M. J. Colloid Interface Sci. 82 7 (1981).
37. Ayala C. op. cit.
38. Ayala C. op. cit.