

29
2ej-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DOCUMENTOS PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EFEECTO DEL HEE SOBRE LA CURVA DE
COEXISTENCIA Y LAS PROPIEDADES DE
SUPERFICIE DE LA MEZCLA ZBE + AGUA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
LUZ MARIA MARTINEZ ROBLES

MEXICO D. F.

1972

FALLA DE ORIGEN



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.

CONTENIDO

CAPITULO I	Introducción	1
CAPITULO II	Generalidades	
	2.1 Curva de coexistencia líquido-líquido	3
	2.2 Tensión Superficial	5
	2.3 Espumas	7
	2.4 Velocidad de Sonido	11
CAPITULO III	Desarrollo Experimental	
	3.1 Propiedades de las sustancias utilizadas	13
	3.2 Curva de coexistencia líquido-líquido	14
	3.3 Tensión Superficial	15
	3.4 Espuma	17
	3.5 Velocidad de Sonido	19
CAPITULO IV	Resultados y Discusión	21
CAPITULO V	Sugerencias para trabajo futuro	40
APENDICE A	Tablas de datos	42
BIBLIOGRAFIA	48

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los tensoactivos son compuestos formados por una cadena hidrocarbonada conocida como parte hidrofóbica y por una cabeza polar llamada parte hidrofílica. A una cierta concentración en agua (concentración micelar crítica), los tensoactivos se agrupan formando unas organizaciones conocidas como micelas. Recientemente se han estudiado las propiedades de bulto y superficie de las mezclas binarias 2-butoxietanol (2BE) + agua y hexoxietoxietanol (HEE) + agua ⁽¹⁻²⁾. Los resultados indican que a pesar de que, por su tamaño molecular y estructura química, el 2BE y el HEE no son tensoactivos tradicionales se comportan como si lo fuesen. Estos resultados han sido interpretados, entonces, en términos de la formación de agregados o pseudomicelas en el bulto de las soluciones. Estas estructuras, al igual que las micelas, se forman en el bulto de la solución y su formación se refleja tanto en las propiedades de bulto como en las de superficie. Para el caso de 2BE + agua, se ha medido la capacidad calorífica de la mezcla y se observó que sufría cambios drásticos en función de la concentración y la temperatura. Dado que la capacidad calorífica es una propiedad muy sensible a cambios estructurales, esta es una evidencia muy importante de la existencia de dichos agregados. En cuanto a las propiedades de superficie: estabilidad de espuma y tensión superficial, se observó que también sufren cambios que es posible atribuir ⁽³⁾ a la formación de agregados. Estudios similares ⁽²⁾ han mostrado que en la mezcla HEE + agua también ocurre la formación de agregados o pseudomicelas.

Con objeto de continuar el estudio detallado de estas organizaciones, en este trabajo se estudian el diagrama de fases y las propiedades de bulto y superficie de la mezcla ternaria 2BE + (1% en peso HEE + agua). Con ello se desea estudiar el efecto que la presencia de una impureza con actividad superficial (HEE) tiene sobre la formación de agregados de 2BE en agua.

Este trabajo se ha dividido en varios capítulos. En el capítulo II se presenta una breve explicación acerca de las curvas de coexistencia líquido-líquido, así como de las propiedades de bulto y superficie que se midieron; en el capítulo III se explican detalladamente las técnicas experimentales que se utilizaron en el laboratorio para obtener la curva de coexistencia líquido-líquido, la tensión superficial, la estabilidad de espuma y la velocidad del sonido y por último en el capítulo IV se presentan y discuten los resultados obtenidos. Para no perder continuidad en la discusión de resultados sólo se muestran las gráficas de los resultados obtenidos y en el Apéndice A se encuentran tabulados los datos con los que se construyeron las gráficas.

CAPITULO II

GENERALIDADES

2.1 CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO

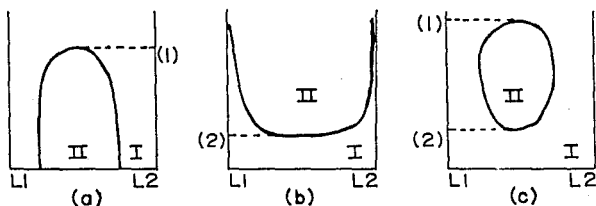
La solubilidad se puede definir como la capacidad de dos o más sustancias de formar espontáneamente, una con la otra y sin reacción química, una dispersión homogénea molecular ⁽³⁾. Se llaman fases a las partes homogéneas de un sistema separadas de las demás partes por superficies divisorias conocidas como interfases.

Si se añaden cantidades de un líquido L_1 a otro líquido L_2 y la mezcla permanece en una sola fase líquida sin importar la cantidad de líquido que se añade, entonces se dice que los líquidos son completamente miscibles. Si se añade L_1 a L_2 y al llegar a una cierta concentración se observa que hay dos capas líquidas, entonces se dice que los líquidos son parcialmente miscibles. En este caso el sistema consiste de una capa rica en L_1 con trazas de L_2 y otra rica en L_2 con trazas de L_1 ⁽⁴⁾.

Los diagramas de fase representan en forma gráfica las diferentes fases en equilibrio de un sistema a diferentes condiciones de presión y temperatura. Hay diagramas de fase para sistemas puros, binarios, ternarios, cuaternarios y diagramas que muestran una dependencia con alguna variable específica como puede ser la temperatura, presión, índice de refracción y densidad, entre otras.

Para líquidos parcialmente miscibles, la forma más usual de representar la relación de solubilidad o coexistencia líquido-líquido es el diagrama de temperatura (T) vs composición (x) a presión constante. En la gráfica 2.1(a) la zona I representa la región de una fase, la zona II es la región de dos fases y el punto 1 representa la temperatura crítica de solubilidad superior TCSS. En cualquier punto dentro de la curva de coexistencia el sistema consta de dos fases líquidas en equilibrio. En la gráfica 2.1(b) se ilustra el caso donde se observa una temperatura crítica de solubilidad inferior TCSI (punto 2). Algunas mezclas presentan tanto

la TCSI como la TCSS (gráfica 2.1(c)).



Gráfica 2.1

En 1882 Alexejew ⁽¹⁾ clasificó los métodos para determinar una curva de coexistencia líquido-líquido en dos tipos: el método analítico y el sintético. En el método analítico la composición de las fases se determina por análisis químico a una temperatura y presión dadas. En una celda se coloca un volumen determinado de cada sustancia, se fija una temperatura y se espera a que el líquido se segregue formando dos fases. Se toman muestras de cada fase a esa temperatura y la composición de las fases es determinada, por ejemplo, por cromatografía. El procedimiento se repite para diferentes temperaturas hasta obtener la curva completa. Este método es muy eficaz lejos de la TCSS. El método sintético consiste en tener una mezcla de composición conocida, a presión constante y se varía la temperatura hasta que se observe turbidez, lo que indica la presencia de dos fases. El procedimiento se repite para diferentes concentraciones hasta generar por completo la curva de coexistencia. Al diferencia del método analítico, el sintético es adecuado en las cercanías de la TCSS. El inconveniente de este método es que la apreciación del cambio de fase por parte de el

observador es subjetiva.

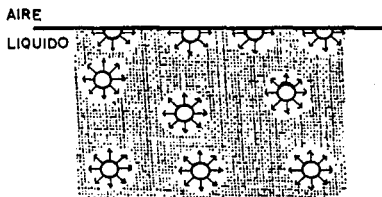
2.2 TENSION SUPERFICIAL

Existen cinco tipos de interfases posibles: sólido-gas, sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-gas y líquido-líquido. En este caso nos referiremos a una interfase líquido-gas y una propiedad importante de dicha interfase es la tensión superficial. Es común observar que las gotas de agua en una superficie caliente toman una forma esférica; ésto sugiere que los líquidos están rodeados por una película elástica, lo que provoca que haya una contracción de la superficie a la menor área posible. La tensión superficial es lo que hace posible dicho fenómeno.

En un líquido existen fuerzas de atracción que son lo suficientemente grandes como para conservar a todas las moléculas "unidas", excepto a un pequeño número de éstas que se evaporan. Estas fuerzas tienden a equilibrarse en todo el líquido pero dado que las moléculas que se encuentran en la superficie no están rodeadas por otras (gráfica 2.2) y hay un efecto claro de una fuerza de atracción hacia el bulto, es decir, las moléculas de la superficie tienden a irse al bulto. Mientras más pequeña es la superficie, más baja es esta fuerza neta. Así, una condición de superficie mínima lleva a una energía más baja y es que la superficie del líquido tiende a contraerse. En estos términos la tensión superficial se define como la fuerza que tiende a disminuir el área superficial de un líquido.

La tensión superficial en la mayoría de los líquidos puros, decrece al aumentar la temperatura. A medida que aumenta la temperatura, la energía cinética impartida a las moléculas superficiales tiende a sobrepasar a las fuerzas de atracción, es decir, la energía libre de superficie tiende a jalar a las moléculas hacia el interior (bulto), mientras que al aumentar la temperatura la agitación térmica empuja a las moléculas del bulto a la superficie. A medida que la temperatura del líquido se acerca a la temperatura crítica, las fuerzas de cohesión entre las moléculas se aproximan a cero, por lo tanto puede esperarse que la tensión

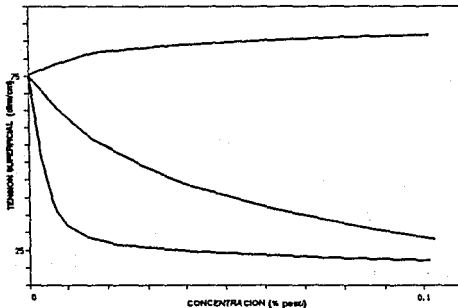
superficial desaparezca a la temperatura crítica.



Gráfica 2.2

McBain, Ford y Wilson han clasificado los principales tipos de curvas de concentración contra tensión superficial en tres tipos ⁽⁶⁾ (gráfica 2.3): el tipo I es típico de los ácidos grasos; en la curva del tipo II hay un ligero incremento en la tensión superficial y se da en soluciones de electrolitos fuertes y para ciertos compuestos que contienen un gran número de grupos hidróxilo y las curvas del tipo III corresponden a jabones y tensoactivos, a diferencia de la curva del tipo I, la pendiente va cambiando pero llega un momento en que permanece constante y esto quiere decir que la superficie se satura mientras que en la curva del tipo I no sucede esto.

Existen varios métodos para medir la tensión superficial los cuales se dividen en estáticos y dinámicos ⁽⁷⁾. En los métodos estáticos las mediciones se llevan a cabo con un líquido estacionario, es decir, la superficie es formada antes de la medición y bajo estas condiciones se supone que se ha establecido un equilibrio entre los solutos tanto en el bulto como en la superficie. En el caso de los métodos dinámicos, la superficie se forma en el momento de la medición y el equilibrio de adsorción no siempre se establece. Los métodos dinámicos requieren de menor tiempo que los estáticos y son de interés en el estudio de la cinética de adsorción.



Gráfica 2.3

2.3 ESPUMAS

Una espuma es un sistema disperso. Una dispersión es una suspensión de partículas divididas finamente en un medio continuo; las partículas se denominan fase dispersa y el medio es el medio dispersante. Las dispersiones se diferencian de las disoluciones ordinarias por el tamaño de las partículas; en una dispersión el tamaño de las partículas va de 10^{-7} a 10^{-2} cm. Los sistemas dispersos se dividen en 8 ⁽⁸⁾:

- | | |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1.-Líquido en gas | aceites líquidos |
| 2.-Gas en líquido | espumas y emulsiones gaseosas |
| 3.-Líquido en líquido | emulsiones |
| 4.-Gas en sólido | espumas sólidas |
| 5.-Sólido en gas | humo (aerosoles sólidos) |
| 6.-Líquido en sólido | algunos geles |

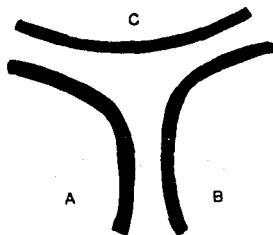
7.-Sólido en líquido

suspensiones y algunos geles

8.-Sólido en sólido

Las espumas corresponden a un sistema gas en líquido, es decir, son dispersiones en las que el gas es la fase dispersa y el líquido es la fase continua. Las propiedades de una espuma dependen de la composición química y de las propiedades de las películas adsorbidas. Hay factores que afectan las propiedades de la espuma como la reología de la capa adsorbida, el tamaño de las burbujas, la tensión superficial del líquido, la presión externa y la temperatura, entre otras.

A diferencia de la mayoría de los sistemas coloidales, las espumas tienen una estructura definida. Presentan la forma de un panal de abejas y son metaestables. Cada pared de una burbuja consiste de una película líquida delgada con sus lados planos aproximadamente paralelos. Los dos lados de la película se conocen como lamela de la espuma. Donde tres burbujas se unen, se forma el Borde de Plateau o Triangulo de Gibbs. (gráfica 2.4)



Gráfica 2.4

Para que haya formación de espuma, el gas debe mezclarse con el líquido, que se puede lograr mediante la generación química de gas en el seno del líquido o mediante la introducción mecánica del gas en el líquido. Las burbujas se forman y suben a la superficie a una velocidad que depende de su tamaño, de la viscosidad del líquido y de la diferencia de densidades entre el gas y el líquido. La cantidad de espuma formada en un tiempo determinado es consecuencia del equilibrio entre la rapidez de su formación y la rapidez de su desintegración. Las espumas acuosas generalmente están formadas por 95% de aire y 5% de líquido; del líquido 99% es agua y el 1% restante es una impureza que consiste en tensoactivo u otros aditivos como alcoholes o polímeros. Un líquido puro no es capaz de formar espuma, ya que para que ocurran espumas con un grado razonable de estabilidad, es necesario un segundo componente con actividad superficial. A este componente se le llama agente espumante y tiene la capacidad de disminuir la tensión superficial del componente puro.

A menor tensión superficial la estabilidad de la espuma es mayor y es importante que el líquido tenga tensión superficial reversible, es decir, que la extensión mecánica de la superficie ocasione un aumento temporal de la tensión superficial y que la contracción de la superficie disminuya dicha tensión. Gibbs definió esta acción como elasticidad de la película. La desintegración que con el tiempo experimenta una espuma tiene varias causas: el adelgazamiento de la película que separa a las burbujas, debido al desagüe o drenaje a causa de la gravedad y la evaporación. El desagüe es proporcional a la viscosidad del líquido; Plateau comprobó que la viscosidad de la película que separa a las burbujas a menudo es mucho mayor que la viscosidad del líquido de que se formaron las burbujas⁽⁹⁾. También la temperatura es un factor que afecta a la estabilidad, ya que al aumentar ésta se acelera la desintegración debido la expansión térmica del líquido. La película que forma las burbujas, esta sujeta a tensiones externas debidas a la gravedad o a fuerzas que jalen o empujan al líquido deformando la curvatura de las burbujas que forman la espuma. La película es inestable debido a que hay fuerzas que se oponen a su formación, una de estas fuerzas es la tensión superficial, que aumenta cuando el líquido empieza a fluir.

En 1938 Bikerman propuso una unidad de espumación para espumas dinámicas⁽¹⁰⁾; Bikerman propone que las espumas son una propiedad física definida de un líquido, que es independiente del aparato usado. La unidad que propone se denomina tiempo promedio de residencia de una burbuja, se representa con la letra griega Σ . En otras palabras, Σ es el tiempo de vida de una burbuja y se calcula de la siguiente manera:

$$\Sigma = \frac{(V - V_0)}{G} \quad \dots (1)$$

donde V es el volumen de la espuma, V_0 es el volumen del líquido cuando el gasto del gas es cero y G es el gasto. Si se trabaja con un espumómetro cilíndrico, entonces la ecuación anterior se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Sigma = \frac{2\pi r^2(H - h_0)}{G} \quad \dots (2)$$

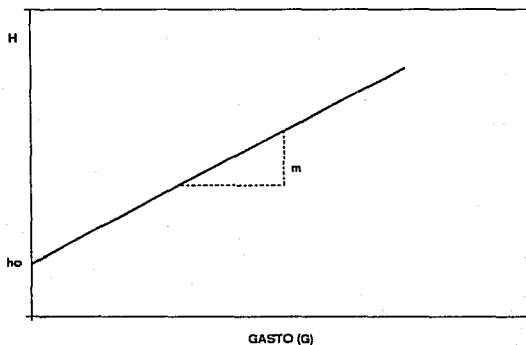
En donde r es el radio del espumómetro, H es la altura de la espuma y h_0 es la altura del líquido cuando el gasto es cero. Suponiendo que el tiempo de residencia en el líquido es cero, Σ puede considerarse como el tiempo de residencia en la espuma.

$$\Sigma \cdot G = 2\pi r^2(H - h_0) \quad \dots (3)$$

Despejando H

$$H = \frac{\Sigma \cdot G}{2\pi r^2} + h_0 \quad \dots (4)$$

Trazando la gráfica H contra G, se obtiene una recta de ordenada al origen h_0 y pendiente $\Sigma/2\pi r^2$. Como se puede ver, la variación de la altura con el gasto es lineal (gráfica 2.5), por lo que el gasto se elige, en este caso, de acuerdo a la capacidad del espumómetro.



Gráfica 2.5

2.4 VELOCIDAD DE SONIDO

Si una onda viaja en el vacío y rebota, la trayectoria que va a seguir de regreso va a ser la misma que de ida, pero si la misma onda viaja en un líquido, la trayectoria de regreso no será la misma que la de ida y va a depender de la densidad del líquido. En una solución, la densidad cambia de acuerdo a la concentración, por lo que si se tienen soluciones a diferentes concentraciones, una onda viajará de diferente manera en cada una de ellas; si se traza la gráfica de las concentraciones contra la velocidad de sonido, se obtendrá una línea recta y por interpolación se puede conocer la concentración de otra solución, con los mismos

componentes de la solución con la que se trazó la gráfica, sabiendo la velocidad de sonido.

La velocidad de sonido se utiliza, en general para determinar el contenido de sólidos disueltos, la concentración de soluciones, el control de calidad de líquidos en producción, para el monitoreo del avance de reacciones químicas y biológicas, así como para la caracterización de propiedades físicas y químicas de líquidos.

Existen varias técnicas experimentales para medir la velocidad de sonido en líquidos⁽¹¹⁾: las técnicas de pulso estándar, el efecto Debye-Sears, las medidas a bajas frecuencias y el salto de presión y temperatura. La técnica de pulso estándar consiste en: a la disolución a medir se le introduce un sensor, en donde hay un transductor el cual transmite un pulso de sonido en la disolución, y un reflector que está separado del transductor por una distancia conocida regresa el pulso al transductor. El pulso es procesado mediante un circuito que está dentro del aparato y se transforma en un pulso eléctrico; la repetición de pulsos (frecuencia) se puede relacionar directamente con la concentración u otros parámetros del líquido. El tiempo de tránsito (tiempo desde que se transmite el pulso hasta que lo recibe la disolución), es determinado electrónicamente; la frecuencia de salida, la cual es el recíproco del tiempo de tránsito, aparece a la salida donde es monitoreada por un contador electrónico en el cual se lee el valor de la frecuencia. En el capítulo IV se explicará como se transforma la frecuencia a velocidad de sonido. Dependiendo del sistema que se mida los resultados que se obtienen son diferentes ya que se pueden tener sistemas que presenten isomerismo, se pueden tener líquidos asociados o mezclas de líquidos no asociados, mezclas de agua con alcoholes, entre otras.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS

Butoxietanol.⁽¹⁷⁾

También es conocido como butil cellosolv, glicilenglicol monobutil éter. Peso molecular 118.17 g/gmol (60.98% de C, 11.94% de H y 27.08% de O). Líquido incoloro, olor suave, soluble en aceites minerales y agua. Punto de ebullición 171.2°C, índice de refracción (25°C) 1.4190, presión de vapor 0.76 mmHg (20°C). Combustible, poco tóxico, tolerancia 50ppm en el aire.

Usos: disolvente para resinas de nitrocelulosa, lacas en aerosol, barnices, esmaltes, compuestos para limpieza; en la industria textil se utiliza para la prevención de la formación de manchas en el estampado o teñido, también se utiliza como disolvente mutuo para aceites minerales y para mantener los jabones en solución y mejorar las propiedades emulsificantes.

La fórmula desarrollada es la siguiente: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

El 2-Butoxietanol que se utilizó fue marca Aldrich, con una pureza de 99.7%, la cual fue determinada por cromatografía de gases.

Hexoxietoxietanol.

Su peso molecular es de 190.29 g/gmol. Su fórmula desarrollada es la siguiente:



El hexoxietoxietanol que se utilizó fue marca Aldrich con una pureza del 99.7%, la cual fue determinada por cromatografía de gases.

Agua

El agua que se utilizó en la preparación de las soluciones fue bidestilada, con una tensión superficial de 72.3 dina/cm.

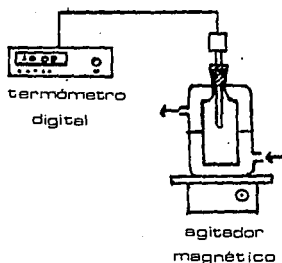
3.2 CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO

La curva de coexistencia líquido-líquido se determinó mediante el método sintético. En una celda de vidrio con chaqueta para control de temperatura, la cual se controló con un baño para control de temperatura marca Lauda K-2R, se agregó una mezcla de composición conocida. El sensor del termómetro (RTD Pt-100 Cole Parmer modelo 8502-20 con una sensibilidad de 0.01 °C) se encuentra en el seno de la solución el sistema se mantiene en agitación constante. La temperatura se elevó gradualmente con un baño de temperatura hasta llegar a la zona de dos fases o hasta que se aprecia un cambio franco de turbidez (ver Capítulo IV). En este caso las temperaturas que se reportan son del paso de una a dos fases. La gráfica 3.1 muestra el equipo utilizado para la determinación de la curva de coexistencia líquido-líquido. La apreciación visual de la turbidez puede mejorarse si el sistema se mantiene iluminado y se ubica el mejor ángulo de dispersión. Las soluciones se prepararon por pesada usando una balanza analítica marca Mettler modelo AT250 con una precisión de 0.0001 gramos. Con objeto de ahorrar reactivos y de minimizar el tiempo total invertido en el lavado de la celda, una vez determinado un punto de la curva se cambió de concentración añadiendo más 2BE a la solución anterior. La concentración de la nueva solución está dada por:

$$\% W_{2BE} = \frac{\Sigma m_{2BE}}{m_a + \Sigma m_{2BE}} \times 100 \quad \dots (5)$$

Donde Σm_{2BE} es la cantidad total de 2BE añadido. Se trabajó con dos soluciones: 2BE + agua y 2BE + agua*; el agua* es una solución de HEE al 1%, para calcular el porcentaje en peso de las soluciones que se prepararon con agua* se utilizó la ecuación 6 en este caso el término m_a es la masa de agua*.

Los resultados de estas determinaciones se encuentran en la tabla 8 del Apéndice A. Se estima que la precisión en la temperatura es de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.



Gráfica 3.1

3.3 TENSION SUPERFICIAL

Las determinaciones se realizaron mediante el método del anillo. Este consiste en determinar la fuerza necesaria para separar el anillo de la superficie líquida. En la gráfica 3.2 se muestra esquemáticamente el tensiómetro utilizado. Consiste en una balanza de torsión y su precisión depende de la torsión del llamado alambre de torsión. El tensiómetro está graduado como vernier y el intervalo de medición va de 0.1 a 90 dinas/cm. Para poder realizar las mediciones es necesario calibrar el tensiómetro, de acuerdo con la Norma ASTM. Para poder calibrar el instrumento es necesario colocarlo en un soporte exento de vibraciones y nivelado, el anillo debe estar libre de irregularidades y ser perfectamente circular. El anillo se coloca en el tensiómetro y debe estar paralelo a la superficie del líquido que se va a medir.

Para calibrar el tensiómetro se coloca el anillo en el tensiómetro con una masa m conocida entre 500 y 800 mg y se realiza una lectura P la cual debe coincidir con la calculada con la siguiente fórmula ⁽¹³⁾:

$$m = \frac{2PL}{g} \quad \dots (6)$$

donde g es el valor de la gravedad (977.9416 cm/s en la Ciudad de México) y L es la circunferencia media del anillo empleado (proporcionado por el fabricante). Si la fuerza leída es mayor que la calculada el brazo que sostiene al anillo se tiene que acortar: si sucede lo contrario entonces el brazo se tiene que alargar.

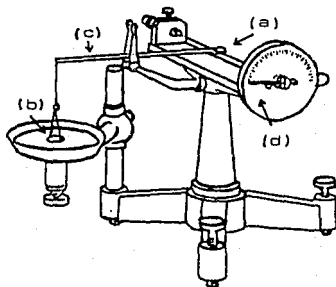


Figura 3.2

Esquema del tensiómetro.

(a) alambre de torsión
(b) anillo

- (c) brazo de torsión
- (d) aguja indicadora de la posición del brazo.

Se utilizó un tensiómetro de tipo Du Noüy marca CENCO Cat. No 70535 con un anillo de platino No 70535, $R/r = 54.5$, $R = 6.001$ cm y la preparación de las soluciones se realizó por pesada. Las soluciones se prepararon de manera análoga a las de la curva de coexistencia por lo que para calcular el porcentaje en peso se utiliza también la fórmula 6 En una celda con chaqueta para control de temperatura ($T=25^{\circ}\text{C}$), la cual se controla con un baño marca Lauda K-2/R, se coloca una cantidad X de agua o agua* según fuera el caso y se pesaba la cantidad de 2BE que se adicionaba. Una vez preparada la solución el sistema se dejaba en agitación durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio ya que la migración del soluto a la superficie toma varios minutos especialmente si la solución es diluida y si las moléculas de soluto son grandes ⁽¹⁴⁾. Una vez alcanzado el equilibrio se realizó la medición. Para controlar la agitación se utilizó un agitador magnético Sargent-Welch, Cat No s-76490, 115v, 50-60Hz.

Después de cada determinación el anillo se lavó con acetona y posteriormente con agua desionizada; después de cada lavada se calentó al rojo vivo en la parte reductora de una flama.

Cada valor leído en el tensiómetro debe ser corregido mediante los factores de corrección de Harkins y Jordan; en este caso se reportan los valores sin aplicar el factor de corrección ya que se tendría que conocer la densidad de cada solución preparada. Las tensiones superficiales medidas aquí, se reportan en las tablas 1 y 2 del Apéndice A. Se estima que la precisión es de ± 0.1 dinas/cm.

3.4 ESPUMAS

El método utilizado en el laboratorio es un método dinámico. La espuma se formó a 25°C , es decir, en presencia de una sola fase y se midió en función de la composición. Se empleó

un espumómetro del tipo reportado por Ross y Nishioka ⁽¹⁵⁾ (gráfica 3.3). El espumómetro consiste en un cilindro de vidrio con chaqueta para control de temperatura, de 3cm de radio interior y 35 cm de altura.

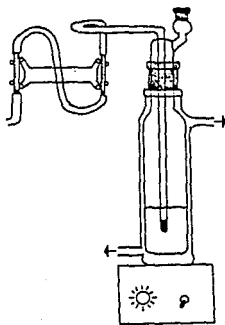


Figura 3.3

Las mezclas se prepararon por pesada de manera independiente y procurando utilizar siempre el mismo volumen. La mezcla se introdujo al espumómetro y durante 15 minutos aproximadamente se mantuvo en agitación a temperatura constante para asegurar una temperatura homogénea en el sistema. Antes de espumar se mojaron las paredes del espumómetro para permitir que el líquido de la espuma drenara con facilidad. Con el sistema a temperatura constante y las paredes húmedas se abre el flujo de gas nitrógeno manteniendo un gasto constante de 3.38 cm³/seg. Una vez que se alcanza el equilibrio es decir cuando la altura de la espuma no varía con el tiempo se realiza la medición de la altura de espuma. Las mediciones de altura de la columna de espuma se realizaron mediante un

catetómetro con una precisión de 0.005 cm.

Los parámetros que se midieron fueron los siguientes: altura a flujo cero h_0 es decir es la altura del líquido sin que haya espuma; la altura desde la base del espumómetro hasta el inicio de la columna de espuma (h_1) y la altura desde la base del espumómetro hasta la superficie superior de la espuma (h_2).

Los datos obtenidos se reportan en las tablas 3 y 4 del Apéndice A. La precisión en H es de 0.4 cm.

3.5 VELOCIDAD DE SONIDO

La velocidad de sonido se determinó con un analizador ultrasónico Nusonic modelo 6105. En un recipiente se colocan aproximadamente 200 g de agua o agua* según sea el sistema que se va a medir, se introduce el termómetro y el sensor del equipo; se debe tener cuidado de que no se formen burbujas en el sensor ya que esto podría dar una lectura falsa. En la gráfica 3.4 se muestra un esquema del equipo utilizado. La frecuencia (f) leída se puede transformar a la velocidad de sonido c mediante ⁽¹⁶⁾:

$$c = \frac{A(1 + \alpha T)}{\frac{1}{f} - B \times 10^{-6}} \quad \dots (7)$$

Donde $A = 0.082091$ m, $B = 2.86055$ m seg, $\alpha = 16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $T =$ Temperatura en $^\circ\text{C}$,
 $f =$ frecuencia leída en Hertz.

Las soluciones se prepararon de manera análoga a las que se prepararon en tensión superficial y para calcular la concentración también se utiliza la ecuación 6. Como se puede ver de la ecuación 7, la velocidad de sonido depende de la temperatura pero en este caso dado que el recipiente que se utilizó no tenía chaqueta para controlar la temperatura, las

mediciones se realizaron a temperatura ambiente (23-28°C) utilizándose en dicha ecuación la temperatura de cada medición. Los resultados aquí obtenidos se encuentran en las tablas 6 y 7 del Apéndice A. La precisión en c se estima de 2 m/seg.

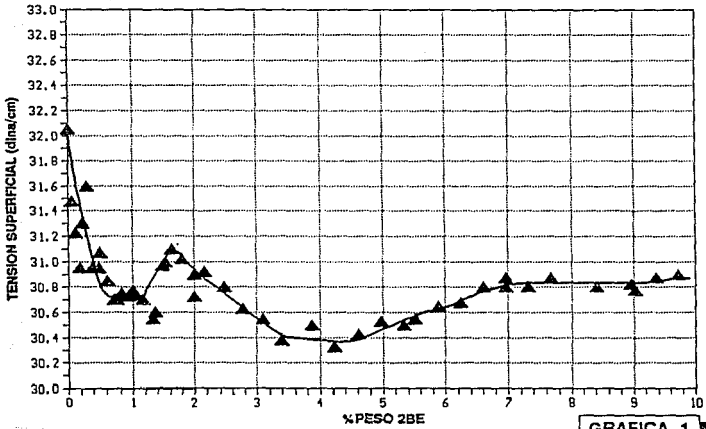
CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

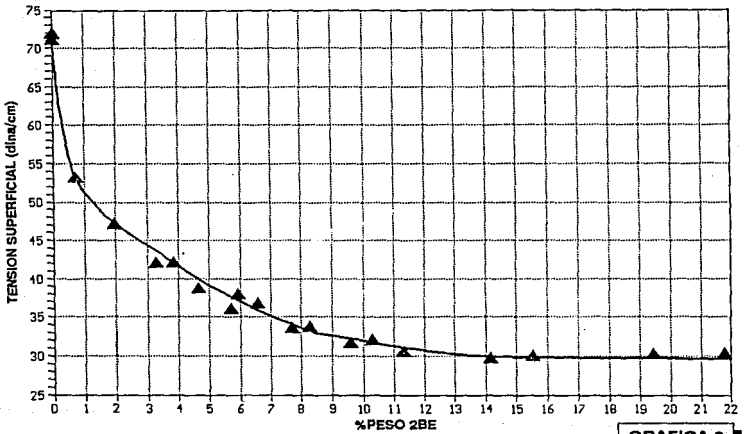
En este Capitulo se presentan y discuten los resultados experimentales de la tensión superficial, estabilidad o altura de espuma, velocidad de sonido y coexistencia líquido-líquido del sistema 2BE + agua* a 25°C, donde agua* denota la mezcla binaria (1% en peso de HEE + agua). Todos los experimentos se realizaron variando la concentración de 2BE y manteniendo constante la concentración relativa de HEE y agua. Estos resultados fueron obtenidos utilizando las técnicas y metodologías descritas con detalle en el Capítulo III.

La gráfica 1 muestra la variación de la tensión superficial de la mezcla ternaria 2BE + agua* como función de la concentración de 2BE. Estos mismos resultados se comparan con los de la mezcla binaria 2BE + agua en la gráfica 2. En estas gráficas, así como en las que a continuación se muestran, el eje de las abscisas representa la concentración de 2BE en la mezcla binaria 2BE + agua y en la ternaria 2BE + agua* de tal manera que para este último caso el 0% de 2BE² representa la mezcla binaria de HEE + agua (agua*) que, a 25°C, está en una sola fase. La variación de la tensión superficial para el sistema 2BE + agua es análogo al que se observa para mezclas de tensoactivos en agua⁽¹⁾: la tensión superficial decrece muy rápidamente hasta alcanzar un punto a partir del cual se mantiene constante. La disminución de la tensión superficial está asociada con la migración del tensoactivo a la interfase líquido-aire; cuando ésta se satura, la tensión se mantiene constante y a esta concentración, conocida como la Concentración Micelar Crítica (CMC), en el bulbo de la solución aparecen estructuras conocidas como micelas. La magnitud del abatimiento de la tensión que se observa para el 2BE en la gráfica 2 es semejante al que se observa con tensoactivos declarados. Este comportamiento, junto con el observado para otras muchas propiedades de bulbo y superficie⁽¹⁺²⁰⁾, ha sido interpretado en términos de la formación de agregados o pseudomicelas de 2BE + agua*, las gráficas 1 y 2 indican que el abatimiento en la tensión superficial es mucho menos pronunciado ya que en este caso se parte de una

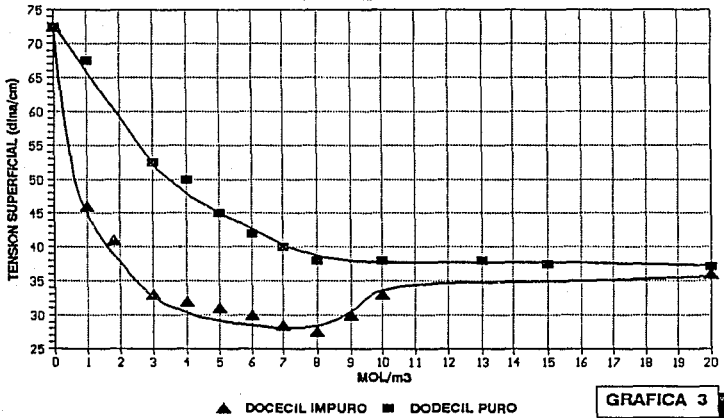
**TENSION SUPERFICIAL
2BE + H2O***



GRAFICA 1

**TENSION SUPERFICIAL
2BE + H₂O****GRAFICA 2**

**TENSION SUPERFICIAL
DODECIL SULFATO DE SODIO**

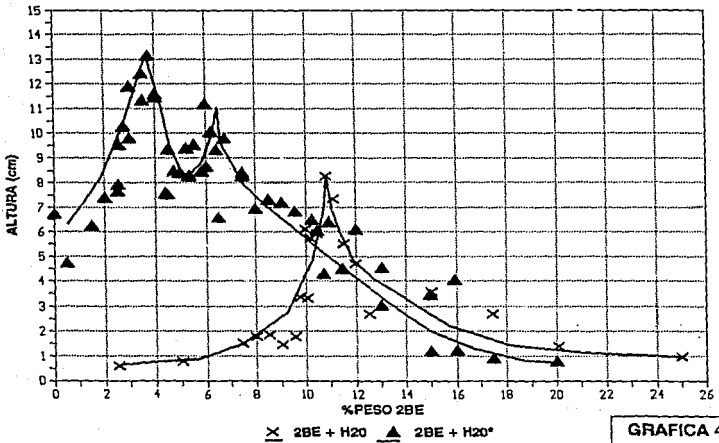


GRAFICA 3

binaria (agua*) cuya intercara líquido-aire se encuentra ya prácticamente saturada por HEE que, como se mostró en la ref(2), se comporta también como un tensoactivo o pseudotensoactivo. Las variaciones en la tensión superficial que se observan en la gráfica 1 indican que existen dos zonas de concentración donde las moléculas de 2BE se adsorben en la superficie (tensión superficial decrece) y dos zonas en las que estas moléculas se desorben de la superficie (tensión superficial aumenta). Zonas de adsorción y desorción se han reportado en la literatura ⁽¹⁹⁾ al estudiar el efecto que tiene la presencia de una impureza sobre la tensión superficial; la gráfica 3 muestra este efecto para el caso del tensoactivo Dodecil Sulfato de Sodio (DSS). Es importante notar que mientras en la gráfica 3 la razón de concentraciones DSS/impureza se mantiene constante, en la gráfica 1 la razón 2BE/HEE varía. De esta manera, las dos gráficas no representan exactamente la misma situación física y por lo tanto su comparación directa no es posible; sin embargo, la gráfica 3 muestra que la presencia de un tercer componente con actividad superficial (impureza) tiene un efecto importante sobre el comportamiento de la tensión superficial del sistema. Por lo tanto, puede concluirse que el comportamiento complejo que se observa en la gráfica 1 para 2BE + agua* es el resultado de que en la superficie se da una competencia entre el HEE y el 2BE. Es probable que este comportamiento, en especial el segundo mínimo en tensión, esté relacionado con eventos en el bulbo de la solución (formación de algún tipo de organización) que favorezcan la adsorción y desorción de 2BE de la superficie.

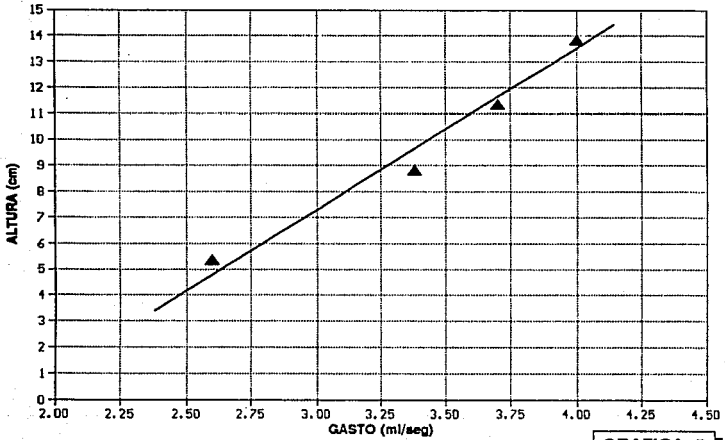
La influencia que sobre el comportamiento superficial tiene la formación de algún tipo de organización en el bulbo de la solución puede apreciarse más claramente en la estabilidad de la espuma H. Esta propiedad se muestra en la gráfica 4 para los casos de la mezcla binaria 2BE + agua y la mezcla ternaria 2BE+ agua*, ambos como función de la concentración de 2BE. La selección del gasto de gas burbujeador en la solución se basó en las dimensiones del espumómetro con el que se realizaron las mediciones (ver capítulo III) de manera de garantizar que para toda concentración de 2BE la altura de la espuma fuese, por un lado, cómoda de medir y, por otro, no inundase el espumómetro. La gráfica 5 muestra que la altura H de espuma varía linealmente con el gasto de tal manera que si H se mide para una

ESTABILIDAD DE ESPUMA



GRAFICA 4

RELACION ALTURA-GASTO

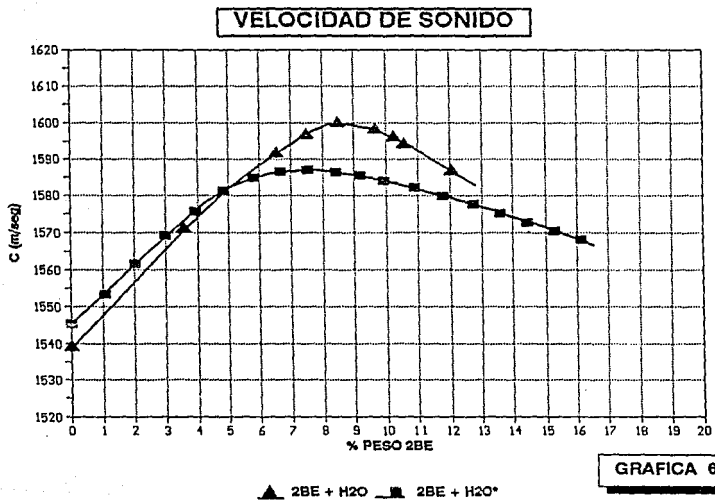


GRAFICA 5

mezcla dada a distintos gastos, la curva de H vs. concentración se desplazará a valores mayores o menores por una constante. Con objeto de poder hacer una comparación entre el comportamiento de H para las mezclas 2BE + agua y 2BE + agua*, se utilizó el mismo gasto para ambas (3.38 cm³/seg). Como se mencionó en el capítulo III, las alturas H en la gráfica 4 pueden transformarse a tiempos medios de residencia de una burbuja en el sistema SIGMA (ver ecuación 2); dado que ambas representaciones, H vs. concentración y SIGMA vs. concentración, son equivalentes y que en las ref (1) y (2) se utilizó la primera, aquí se ha elegido mostrar la estabilidad de espuma representando H vs. concentración. Para la mezcla 2BE + agua la estabilidad de espuma en la gráfica 4 puede compararse con la reportada previamente en la ref 1 observándose que en esta última el máximo en H es mayor (mismo gasto) y ocurre a una concentración de 2BE ligeramente menor que la obtenida en este trabajo. Estas ligeras diferencias pueden atribuirse a pequeños cambios en la pureza del 2BE que en este trabajo fue de 99.7% mientras que en la ref 1 se utilizó una pureza de 99.92%. La variación de la estabilidad de espuma para 2BE + agua en la gráfica 4 puede explicarse en los siguientes términos⁽¹⁾: la superficie de las burbujas formadas en el seno de la solución, mientras viajan a la intercara líquido-aire, son capaces de capturar moléculas de 2BE, de tal manera que al alcanzar esta intercara no se rompen produciendo películas de líquido estables. Este proceso es más eficiente a medida que la concentración de 2BE aumenta ya que, por un lado, el bulto de la solución contiene más moléculas de 2BE y, por otro, éstas se empaquetan más eficientemente en las intercaras líquido-aire. Este proceso tiene como consecuencia que las películas delgadas de líquido que constituyen la espuma sean más estables y la altura de espuma H aumente. En la región de concentración de 2BE en la cual H aumenta, la tensión superficial (ver gráfica 2) decrece sólo moderadamente y la capacidad calorífica⁽¹⁸⁾ aumenta indicando la formación de agregados de 2BE en el bulto de la solución. La formación de estos agregados o pseudomicelas de 2BE compite con la migración de moléculas de 2BE a las intercaras líquido-aire (superficie y burbujas de gas). La gráfica 4 muestra que a una cierta concentración de 2BE (aproximadamente 11% en peso), H alcanza un máximo y la adición de más 2BE produce una caída en la estabilidad de espuma. Este comportamiento es más favorable que la migración a la superficie. En otras palabras, a

partir de esta concentración las películas de líquido en la espuma son menos estables ya que una reducción en su área ocasionada por la transferencia de moléculas de 2BE de la superficie al bulto no está desfavorecida energéticamente. La gráfica 4 muestra que en el caso de la mezcla ternaria 2BE + agua* aparecen 2 máximos (aproximadamente a 3.5 y 6.0% en peso) en H a concentraciones menores al máximo observado para 2BE + agua. Esta gráfica también muestra que el efecto de la presencia de HEE es el de aumentar la estabilidad de espuma; de hecho, la mezcla binaria (1% en peso HEE + agua) que corresponde en la gráfica 4 a cero concentración de 2BE ya posee una estabilidad de espuma comparable al máximo en la curva correspondiente a 2BE + agua. En la ref(2) se reportó que: a) al mismo gasto de gas la estabilidad de espuma de la mezcla binaria HEE + agua es varios órdenes de magnitud mayor que para la binaria 2BE + agua y b) el máximo en H para HEE + agua ocurre a una concentración mucho menor que en 2BE + agua. Dada esta evidencia, es posible pensar que el primer máximo en la gráfica 4 se debe primordialmente a la presencia de HEE mientras que el segundo máximo es debido, principalmente, al 2BE contaminado por HEE. Es probable que la interpretación a nivel molecular del comportamiento de H dada arriba y en la ref 1 también sea válida, en lo esencial, para el caso de la mezcla ternaria 2BE + agua*; en este caso la situación es más complicada ya que además de existir una competencia entre eventos en el bulto y la superficie, existe una competencia entre las moléculas de 2BE y HEE. Esta última competencia se refleja claramente en el comportamiento de la tensión superficial (gráfica 1) y H (gráfica 4) en el intervalo de concentración de 2BE entre 1 y 7% en peso; a concentraciones mayores a 7% en peso de 2BE, la mezcla ternaria 2BE + agua* se comporta cualitativamente muy parecido a la binaria 2BE + agua.

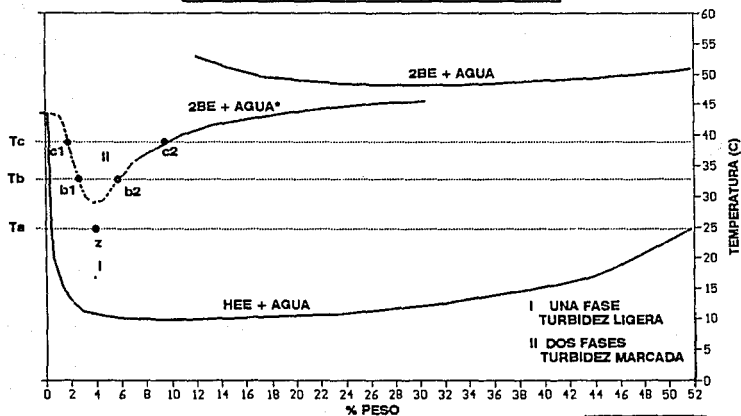
La competencia entre 2BE y HEE que ocurre en la superficie de la solución también debe tener un efecto importante sobre la formación de los agregados de 2BE en el bulto de la solución. La gráfica 6 muestra la variación de una propiedad de bulto, la velocidad de sonido c , como función de la concentración de 2BE para las mezclas de 2BE + agua y 2BE + agua*. Esta propiedad fue determinada con anterioridad ⁽²⁰⁾ para el caso 2BE + agua.



Los resultados de la gráfica 6 están desplazados por una constante respecto de los de la ref (20); esta diferencia puede atribuirse a la pureza del agua empleada y a la precisión del equipo utilizado. De no ocurrir la formación de agregados en la mezcla 2BE + agua, se esperaría que c decreciera monotónicamente desde su valor para el agua pura hasta el correspondiente al 2BE puro; la aparición de un máximo en c es indicativo de que la solución no es aleatoria sino que en ella ocurre la formación de una estructura. A nivel molecular esto es más fácil de entender en términos de la compresibilidad adiabática beta relacionada con c por medio de $\beta = 1/c^2 d$ donde d es la densidad de la mezcla. De acuerdo a esta relación, el máximo en c corresponde a un mínimo en la compresibilidad beta. A medida que la concentración de 2BE aumenta, sus moléculas pueden ocupar los espacios libres dejados por la estructura del agua y, también, organizarse en agregados. Ambos efectos tienen como consecuencia neta un empaquetamiento más eficiente que reduce la compresibilidad de la solución. Al llegar a una cierta concentración de 2BE, donde la formación de agregados o pseudomicelas es muy favorecida energéticamente, el sistema se relaja y la compresibilidad aumenta. La gráfica 6 muestra que para la mezcla ternaria 2BE + agua* la velocidad de sonido c también tiene un máximo y su compresibilidad beta un mínimo. Ello indica que en esta mezcla también se forman agregados o pseudomicelas en el bulto de la solución. La comparación entre las dos curvas en la gráfica 6 muestra que: a) el decremento en la compresibilidad para la mezcla 2BE + agua* es menor que para 2BE + agua, b) el máximo en c o mínimo en beta ocurre a una concentración de 2BE menor en el caso de la ternaria y c) el incremento en la compresibilidad después del mínimo es menor en el caso de la mezcla ternaria. Esto indica que la presencia de HEE "acelera" la formación de agregados que ahora contienen HEE y altera en cierto grado su estructura.

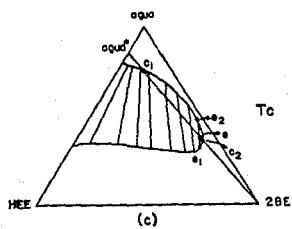
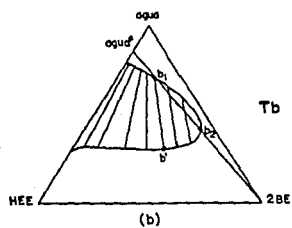
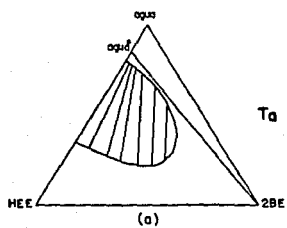
La gráfica 7 muestra las curvas de coexistencia líquido-líquido de las mezclas binarias 2BE + agua ⁽¹⁾ y HEE + agua ⁽²⁾ así como un diagrama de fases parcial de la mezcla ternaria 2BE + agua*. Para esta mezcla, la línea continua en la gráfica 7 indica puntos de coexistencia de dos fases, es decir, puntos en los cuales la mezcla se separa claramente en dos fases en equilibrio. Estos puntos fueron observados para concentraciones de 2BE mayores a 8% en

CURVA DE COEXISTENCIA L-L



GRAFICA 7

peso. A concentraciones menores, las mezclas ternarias pasaron gradualmente, al aumentar la temperatura, de presentar una ligera turbidez a una turbidez mucho más marcada (opacidad evidente). La línea punteada en la gráfica 7 muestra la frontera entre estos dos tipos de turbidez. Se observó que las soluciones sobre esta línea punteada permanecían con un alto grado de turbidez por grandes periodos de tiempo sin que se observara una separación clara en dos fases. Dado que el paso de un tipo de turbidez a otro no está claramente definido, es decir, depende del criterio del observador, esta línea punteada solo distingue cualitativamente una zona donde existen dos fases (zona II en la gráfica 7) de la zona donde sólo existe una fase (zona I). Es importante señalar que la línea punteada no representa una línea de coexistencia de fases y su mínimo no es una temperatura crítica de solubilidad inferior. Esto puede entenderse considerando el diagrama de fases de la mezcla ternaria 2BE + HEE + agua como función de la temperatura. La gráfica 8 muestra esquemáticamente este diagrama a tres temperaturas distintas: estos diagramas no fueron obtenidos experimentalmente sino que representan la situación que hace congruente las observaciones señaladas en la gráfica 7. En los diagramas de fase de la figura 8 se indica la línea de concentración en la cual se mantiene constante la concentración relativa de HEE y agua (agua*) y se incrementa la concentración de 2BE. Esta línea corresponde a moverse en la gráfica 7 incrementando la concentración de 2BE en una línea paralela al eje de las abscisas (temperatura constante). Así, a la temperatura T_a en la gráfica 7, el diagrama de fases ternario debe ser como se indica en la gráfica 8a es decir, la trayectoria experimental pasa cerca de la zona de dos fases pero no la toca o atraviesa y por tanto el sistema esta a una sola fase. A la temperatura T_b , la trayectoria experimental cruza la región de dos fases en la figura 8b cortándola en los puntos b_1 y b_2 que, en la gráfica 7, se encuentran sobre la línea punteada. Los puntos b_1 y b_2 sin embargo, no están en coexistencia ya que a cada uno de ellos le corresponde una línea de unión distinta en el diagrama de fases ternario. Así, la fase b_1 está en equilibrio con la fase b' en la gráfica 8b teniendo esta última un volumen muchísimo mayor que la fase b_1 . Por esta razón, las soluciones sobre la línea punteada no se separan claramente en dos fases sino que permanecen opacas. A la temperatura T_c en la gráfica 7 le corresponde el diagrama en la gráfica 8c. Aquí los puntos c_1 y c_2 son

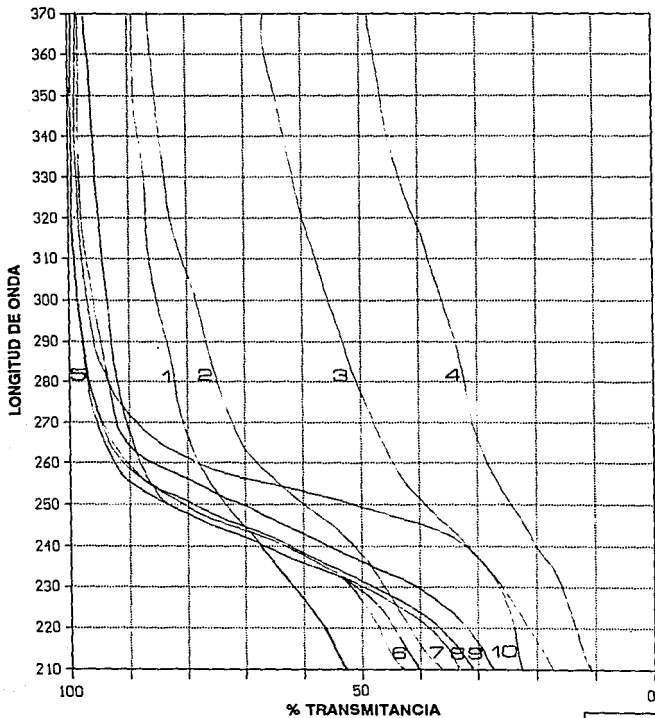


GRAFICA 8

equivalentes a los puntos c1 y c2 en la gráfica 7. Sin embargo, a una concentración de 2BE ligeramente menor el sistema se encuentra en el punto e que se separa en las dos fases en equilibrio e1 y e2 cuyos volúmenes son semejantes y por tanto su separación (una intercara clara entre ellas) se puede observar fácilmente.

Los diagramas de fase en la gráfica 7 muestran que la presencia de HEE, es decir, al pasar de agua a agua*, produce que la solubilidad del 2BE disminuya. La comparación entre las distintas curvas indica que mientras a concentraciones bajas de 2BE el comportamiento de fases de la mezcla ternaria tiende a parecerse a la del sistema HEE + agua, a altas concentraciones de 2BE el diagrama de fases se aproxima al de la mezcla 2BE + agua. La gráfica 7 indica también que las mediciones de tensión superficial, de estabilidad de espuma y de velocidad de sonido, que se llevaron a cabo a una temperatura (25°C), muestran que a ciertas concentraciones de 2BE las soluciones presentaban una turbidez ligera. En esta zona, señalada en la gráfica 7, las soluciones son casi transparentes y a una sola fase. Esta zona corresponde en la gráfica 8a a la zona donde la trayectoria experimental seguida en este trabajo pasa muy cerca de la zona de dos fases. Se observó que la turbidez decrece a medida que la concentración de 2BE o la temperatura decrecen y que con aumento de concentración de 2BE desaparece. Es probable que esta ligera turbidez esté asociada con la formación, en el bulto de la solución, de alguna organización de un tamaño tal que sea capaz de dispersar una cantidad considerable de luz. Con objeto de mostrar objetivamente la existencia de esta zona de turbidez ligera, se tomaron los espectros UV y visible (blanco o referencia = agua) de un conjunto de soluciones con distintas concentraciones de 2BE a temperatura ambiente (aprox. 24°C). Estos espectros fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro Varian. La gráfica 9 muestra el espectro UV (transmitancia contra longitud de onda) de la mezcla ternaria 2BE + agua* para concentraciones de 2BE de 1 a 10% en peso. Se observa una diferencia significativa entre las cuatro primeras soluciones (1 a 4%) y las restantes seis. Esta diferencia coincide con la observación visual de las soluciones que muestra que mientras en las primeras cuatro la turbidez aumenta gradualmente, para concentraciones mayores (5%) ésta desaparece. De hecho al correr los espectros UV para cinco soluciones entre 4 y 5%

ESPECTROSCOPIA UV 2BE + AGUA*

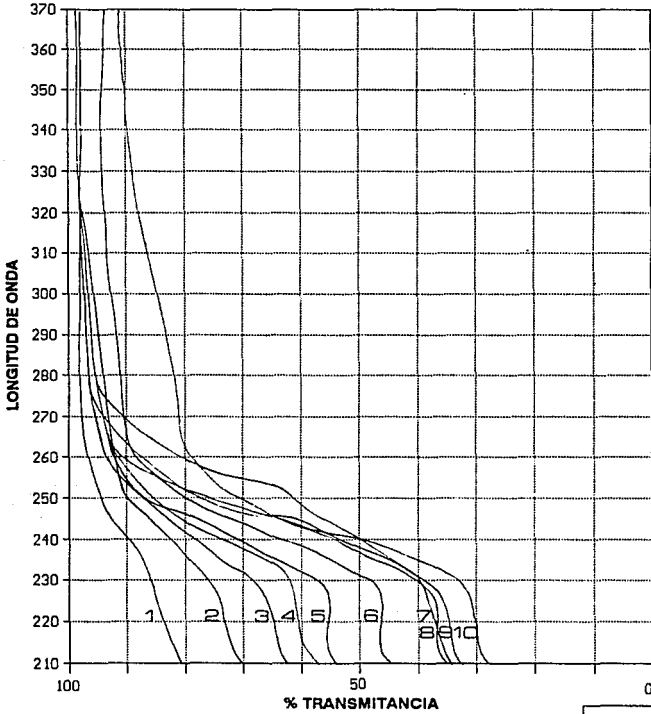


GRAFICA 9

de 2BE se observó que el paso de turbidez a no turbidez ocurre entre 4.2 y 4.4% (punto z en la gráfica 7). La diferencia significativa entre los espectros de 1 a 4% de 2BE y los restantes no puede asignarse a un cambio en las especies en solución ya que el decremento en la transmitancia está asociado a la presencia de dispersión de luz causada por la turbidez. De hecho, si se toma el valor de transmitancia en el visible (que resulta constante como función de longitud de onda) para las soluciones de 1 a 4% y se sustrae de los espectros de la gráfica 9 se obtienen espectros muy parecidos a los observados para el intervalo de 5-10% de 2BE. La gráfica 10 muestra los espectros UV para distintas concentraciones de 2BE de la mezcla binaria 2BE + agua (blanco o referencia = agua). Al comparar las gráficas 9 y 10, es decir al pasar de agua a agua*, se observa que la presencia de HEE decrece la transmitancia (aumenta absorbancia) de la solución y produce curvas de transmisión (o absorción) sin mínimos (ver zona entre longitud de onda de 210 y 230). Estas diferencias deben corresponder a las diferencias entre los agregados de 2BE en agua y en agua*.

La imagen microscópica que se tiene de los agregados o pseudomicelas de 2BE en las mezclas 2BE + agua ^(1,21) consiste en que estos agregados son organizaciones pequeñas en tamaño en las cuales las moléculas de 2BE se agrupan entre ellas de tal manera que, en promedio, una molécula de 2BE "solo ve" a otras de su misma especie. Algunos autores ⁽¹¹⁾ han considerado que de hecho estos agregados constituyen una "microfase" en el bulto de la solución. La diferencia entre estos agregados y las micelas (tensoactivos declarados en agua) es que estas últimas tienen un tamaño mayor y el agua tiene muy poca penetración en la estructura; en contraste, el menor tamaño del 2BE comparado con un tensoactivo declarado y la presencia de oxígenos en su estructura producen organizaciones más pequeñas en las cuales el agua puede penetrar formando puentes de hidrógeno con dichos oxígenos. De los resultados de las propiedades de superficie y bulto, el diagrama de fases y los espectros UV para la mezcla 2BE + (1% de HEE + agua) presentados y discutidos en este capítulo puede concluirse que esta solución también presenta agregados cuya formación se hace evidente a una concentración de 2BE menor que en el caso de la mezcla binaria 2BE + agua. Tentativamente puede ofrecerse la siguiente imagen microscópica de los agregados presentes

**ESPECTROSCOPIA UV
2BE + AGUA**



GRAFICA 10

en la solución ternaria motivo de este trabajo: a bajas concentraciones de 2BE, la presencia de HEE induce la formación de agregados "mixtos" en donde moléculas de 2BE y HEE se agrupan tendiendo a separarse del agua. Esta formación "temprana" de agregados puede deberse al hecho de que el HEE es una molécula más hidrofóbica que el 2BE y por tanto debe preferir estar en contacto con 2BE que con agua. Considerando la estructura química del HEE y del 2BE, es posible imaginar que estos agregados mixtos no tengan una geometría definida sino que sean un conjunto de moléculas de 2BE, HEE y agua unidas por diversos puentes de hidrógeno que tienden a separarse del agua que las rodea. La turbidez que se observa a estas concentraciones de 2BE puede indicar que estos agregados mixtos son de tamaño considerable y, a la vez, que la solución está cerca de llegar a un punto de separación de fases. La desaparición de esta turbidez (punto z en la gráfica 7) al agregar más 2BE debe estar asociada con un cambio en las características de los agregados. En este intervalo de concentración el 2BE es muy abundante y por ello es probable que agregados semejantes a los que se encuentran en 2BE + agua sean ahora los dominantes en la mezcla ternaria. Aquí, la pequeña cantidad de HEE presente en la solución puede encontrarse "solubilizado" en los agregados de 2BE, disperso en el agua o ambos. La evidencia experimental con la que se cuenta no parece ser suficiente para hacer esta distinción. Las sugerencias para trabajo futuro que se presentan en el capítulo V van dirigidas a tratar de obtener una imagen más precisa de las características de los agregados en la solución ternaria 2BE + HEE + agua.

CAPITULO V

SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

1. Dado que la capacidad calorífica ha demostrado ser una de las propiedades de bulto más sensibles a cambios de estructura u organización en el bulto de una solución, se sugiere determinarla para la mezcla ternaria que se estudió en este trabajo. Esta determinación podría proporcionar más evidencia de a) la existencia de agregados en la solución y b) el cambio que dichos agregados sufren al aumentar la concentración de 2BE.
2. Dado que la turbidez en algunas de las soluciones que se estudiaron pueden indicar la presencia de agregados de tamaño considerable, sería interesante realizar mediciones de dispersión de luz como función del ángulo de incidencia para determinar su tamaño aproximado.
3. Para las mezclas binaria 2BE + agua y HEE + agua se encontró ⁽¹⁻²⁾ que la formación de agregados se hace más evidente al disminuir la temperatura. Por ello, sería interesante determinar para la mezcla ternaria 2BE + agua* la tensión superficial, la estabilidad de espuma, la velocidad de sonido y la capacidad calorífica a una temperatura menor a los 25°C.
4. En este trabajo se encontró que la presencia de una pequeña cantidad de HEE tiene un efecto drástico sobre las propiedades de superficie, bulto y diagrama de fases. Por ello, se sugiere medir estas propiedades a otras concentraciones de HEE (por ejemplo a 0.5% y 1.5%). Estas mediciones podrían dar información valiosa sobre la interpretación de la estabilidad de espuma dada aquí es correcta, se esperaría que a concentraciones menores a 1% de HEE, el primer máximo en la espuma se desplazará a menor concentración de 2BE y el segundo a mayor concentración.
5. En el Capítulo IV, la aparición de dos picos o máximos en la estabilidad de espuma para la mezcla 2BE + agua* (gráfica 4) se interpretó en términos de que cada uno de estos

máximos está asociado predominantemente con HEE (el primero) y 2BE (el segundo). Esto sugiere que si se realiza un proceso de espumación-eliminación de la espuma-espumación, muchas veces, sería posible eliminar el HEE de la solución original, es decir, purificar la solución ternaria para convertirla en una binaria 2BE + agua. La importancia industrial que tiene la separación y purificación de tensoactivos hace atractivo intentar el proceso mencionado. Aquí, se sugiere seguir las concentraciones de HEE y 2BE en la espuma colapsada y la solución madre por medio de cromatografía.

APENDICE A

TENSION SUPERFICIAL
2BE + AGUA* (@ 25C)

					TABLA 1	
%W 2BE	X 2BE	T1	T2	T3	T4	<T>
0.00	0.00E+00	31.9	32.1	32.3	31.9	32.1
0.06	8.83E-05	31.2	31.3	31.7	31.7	31.5
0.11	1.71E-04	31.1	31.2	31.4	31.2	31.2
0.17	2.64E-04	31.0	31.0	30.9	30.9	31.0
0.23	3.56E-04	31.4	31.3	31.3	31.2	31.3
0.30	4.52E-04	31.9	31.5	31.6	31.4	31.6
0.38	5.79E-04	31.0	31.0	30.9	30.9	31.0
0.48	7.39E-04	30.9	31.0	31.0	30.9	31.0
0.49	7.58E-04	31.0	31.1	31.1	31.1	31.1
0.81	9.32E-04	30.9	30.8	30.9	30.8	30.9
0.72	1.10E-03	30.7	30.7	30.8	30.6	30.7
0.75	1.15E-03	30.7	30.7	30.6	30.8	30.7
0.83	1.28E-03	30.7	30.7	30.8	30.8	30.8
1.00	1.54E-03	30.7	30.8	30.9	30.7	30.8
1.00	1.54E-03	30.9	30.9	30.5	30.7	30.8
1.16	1.79E-03	30.7	30.8	30.7	30.8	30.7
1.32	2.04E-03	30.6	30.5	30.5	30.6	30.6
1.36	2.10E-03	30.6	30.6	30.7	30.5	30.6
1.48	2.29E-03	31.0	31.0	30.9	31.0	31.0
1.52	2.35E-03	31.0	30.9	31.1	31.0	31.0
1.63	2.53E-03	31.0	31.1	31.2	31.1	31.1
1.60	2.79E-03	31.1	31.0	31.0	31.0	31.0
1.99	3.09E-03	31.0	30.9	30.8	30.9	30.9
2.00	3.10E-03	30.8	30.7	30.8	30.8	30.7
2.18	3.36E-03	30.9	30.9	31.0	30.9	30.9
2.47	3.85E-03	30.8	30.8	30.8	30.8	30.8
2.78	4.34E-03	30.6	30.6	30.6	30.7	30.6
3.06	4.84E-03	30.6	30.5	30.6	30.5	30.6
3.40	5.34E-03	30.3	30.5	30.4	30.3	30.4
3.66	6.09E-03	30.5	30.6	30.4	30.5	30.5
4.23	6.69E-03	30.3	30.4	30.3	30.3	30.3
4.60	7.31E-03	30.4	30.5	30.3	30.5	30.4
4.98	7.93E-03	30.5	30.5	30.6	30.5	30.5
5.33	8.52E-03	30.5	30.4	30.6	30.5	30.5
5.52	8.83E-03	30.6	30.6	30.5	30.5	30.6
5.89	9.45E-03	30.6	30.6	30.7	30.7	30.7
6.25	1.01E-02	30.7	30.7	30.6	30.7	30.7
6.61	1.07E-02	30.7	30.9	30.9	30.7	30.8
6.97	1.13E-02	30.8	30.7	30.9	30.8	30.8
6.97	1.13E-02	30.8	30.9	31.0	30.8	30.9
7.32	1.19E-02	30.8	30.9	30.7	30.8	30.8
7.67	1.25E-02	30.9	30.8	30.9	30.9	30.9
8.41	1.38E-02	30.7	30.8	30.8	30.9	30.8
8.96	1.48E-02	30.8	30.7	30.9	30.9	30.8
9.02	1.49E-02	30.8	30.7	30.8	30.8	30.8
9.36	1.55E-02	30.9	31.0	30.9	30.7	30.9
9.72	1.62E-02	30.8	30.8	31.0	31.0	30.9

T1, T2, T3, T4 : TENSION SUPERFICIAL (dina/cm)
<T>: PROMEDIO ARITMETICO DE T1, T2 T3 Y T4

**TENSION SUPERFICIAL
2BE + AGUA (@ 25C)**

					TABLA 2	
%W 2BE	X 2BE	T1	T2	T3	T4	<T>
0.00	0.00E+00	72.0	72.1	71.9	72.0	72.0
0.00	0.00E+00	71.9	72.0	72.1	71.9	72.0
0.00	0.00E+00	71.2	71.1	71.0	71.2	71.1
0.73	1.12E-03	53.2	53.1	53.3	53.3	53.2
1.95	3.02E-03	47.0	47.1	47.4	47.4	47.2
1.96	3.05E-03	47.2	46.9	46.9	47.3	47.1
3.26	5.11E-03	42.1	42.2	42.0	42.1	42.1
3.84	6.06E-03	42.4	42.3	42.0	42.1	42.2
4.67	7.41E-03	38.0	38.8	38.8	38.7	38.8
5.71	9.15E-03	36.2	36.1	36.0	36.0	36.1
5.92	9.50E-03	37.9	37.9	37.9	38.0	37.9
6.59	1.06E-02	36.9	37.0	36.5	36.8	36.8
7.71	1.26E-02	33.8	33.6	33.5	33.6	33.6
8.28	1.36E-02	33.6	33.5	33.6	33.9	33.8
9.57	1.56E-02	31.8	31.7	31.7	31.9	31.8
10.31	1.72E-02	32.3	32.0	32.0	32.0	32.1
11.32	1.91E-02	30.7	30.6	30.5	30.7	30.6
14.17	2.46E-02	29.7	29.9	29.7	29.7	29.7
15.53	2.73E-02	30.2	30.0	30.2	30.0	30.1
19.41	3.54E-02	30.3	30.3	30.2	30.4	30.3
21.80	4.08E-02	30.4	30.4	30.3	30.3	30.4

T1, T2, T3, T4 : TENSION SUPERFICIAL (dina/cm)
<T> : PROMEDIO ARITMETICO DE T1, T2 T3 Y T4

ESTABILIDAD DE ESPUMA
2BE + AGUA (@ 25C)

				TABLA 3	
% W 2BE	X 2BE	h0(cm)	h2(cm)	h1(cm)	H
2.50	3.90E-03	9.3	9.7	9.1	0.6
5.02	8.00E-03	9.3	9.9	9.1	0.8
7.50	1.22E-02	9.3	10.4	8.9	1.5
8.02	1.31E-02	9.3	10.6	8.8	1.8
8.54	1.41E-02	9.3	10.6	8.7	1.9
9.02	1.49E-02	9.3	10.3	8.9	1.5
9.56	1.56E-02	9.3	10.7	8.9	1.8
9.78	1.63E-02	9.3	11.3	8.0	3.4
10.00	1.67E-02	9.3	13.9	7.8	6.1
10.09	1.68E-02	9.3	11.9	8.6	3.3
10.19	1.70E-02	9.3	13.2	7.4	5.8
10.49	1.78E-02	9.3	14.2	8.2	6.0
10.83	1.82E-02	9.3	15.8	7.5	8.3
11.12	1.87E-02	9.3	15.2	7.9	7.4
11.52	1.95E-02	9.3	13.8	8.3	5.5
11.98	2.03E-02	9.3	13.3	8.6	4.7
12.50	2.13E-02	9.3	12.6	9.9	2.7
15.02	2.63E-02	9.3	12.6	9.1	3.5
17.47	3.13E-02	9.3	11.8	9.1	2.7
20.11	3.70E-02	9.3	10.8	9.2	1.4
25.00	4.84E-02	9.3	10.1	9.2	0.9

ESTABILIDAD DE ESPUMA
2BE + AGUA* (@ 25C)

				TABLA 4	
% W 2BE	X 2BE	h0(cm)	h2(cm)	h1(cm)	H
0.00	0.00E+00	9.2	13.9	7.1	6.8
0.51	7.74E-04	9.2	12.6	7.8	4.8
1.50	2.32E-03	9.2	13.1	6.9	6.3
2.02	3.13E-03	9.2	14.2	6.8	7.4
2.50	3.90E-03	9.2	14.6	6.9	7.7
2.54	3.95E-03	9.1	14.5	6.6	8.0
2.57	4.01E-03	9.2	15.5	6.0	9.8
2.76	4.31E-03	9.2	16.1	5.8	10.3
3.01	4.70E-03	9.6	16.4	6.6	9.8
3.01	4.71E-03	9.2	17.5	5.6	11.9
3.50	5.51E-03	9.4	18.1	5.8	12.5
3.52	5.53E-03	9.2	17.3	6.0	11.4
3.76	5.93E-03	9.1	18.7	5.8	13.2
4.03	6.36E-03	9.3	17.4	5.8	11.6
4.04	6.38E-03	9.3	16.0	4.6	11.5
4.42	7.00E-03	9.2	14.1	6.5	7.6
4.50	7.13E-03	9.3	14.5	7.0	7.6
4.54	7.21E-03	9.4	15.7	6.4	9.4
4.79	7.62E-03	9.3	14.9	8.4	8.5
5.01	7.99E-03	9.4	14.7	6.3	8.4
5.25	8.38E-03	9.3	15.9	6.5	9.4
5.38	8.60E-03	9.4	15.3	7.0	8.3
5.54	8.87E-03	9.5	16.5	6.9	9.6
5.84	9.38E-03	9.5	15.5	7.1	8.5
5.98	9.61E-03	9.5	17.6	6.4	11.2
6.02	9.68E-03	9.4	15.6	6.9	8.6
6.20	9.96E-03	9.4	15.8	5.8	10.1
6.40	1.03E-02	9.4	15.5	6.1	9.4
6.50	1.05E-02	9.3	14.3	7.7	8.6
6.78	1.09E-02	9.1	15.8	6.0	9.8
7.50	1.22E-02	9.5	16.9	8.5	8.4
7.50	1.22E-02	9.2	15.8	7.5	8.3
8.00	1.31E-02	9.1	15.4	8.5	7.0
8.54	1.40E-02	9.1	15.7	8.4	7.3
9.04	1.49E-02	9.1	16.0	8.8	7.2
9.57	1.59E-02	9.5	15.3	8.4	6.9
10.25	1.71E-02	9.4	14.9	8.4	8.5
10.49	1.76E-02	9.5	14.7	8.6	6.1
10.71	1.80E-02	9.6	12.8	8.5	4.3
10.93	1.84E-02	9.5	15.0	8.6	6.4
11.50	1.94E-02	9.6	13.3	8.8	4.5
12.00	2.04E-02	9.7	14.8	8.7	6.1
13.01	2.23E-02	9.7	12.0	6.9	3.0
13.02	2.23E-02	9.7	12.6	9.2	4.6
14.88	2.62E-02	9.3	12.1	8.7	3.4
15.00	2.62E-02	9.2	10.4	9.2	1.2
15.94	2.81E-02	9.6	13.6	9.5	4.1
16.01	2.83E-02	9.2	10.4	9.2	1.3
17.50	3.13E-02	9.2	10.1	9.2	0.9
20.00	3.67E-02	9.3	10.0	9.2	0.8

RELACION ALTURA-GASTO

		TABLA 5	
FLUJO ml/seg	h2 (cm)	h1 (cm)	H (cm)
2.60	13.2	7.9	5.3
3.38	15.2	8.4	6.8
3.70	17.0	5.6	11.3
4.00	19.3	5.5	13.9

VELOCIDAD DE SONIDO 2BE + AGUA*

		TABLA 6	
%W 2BE	FRAC MOL	f Hertz	C
0.00	0.00E+00	124550	1540
3.58	5.01E-03	126985	1571
6.55	1.06E-02	128548	1592
7.50	1.22E-02	128940	1597
8.48	1.38E-02	129184	1600
9.05	1.60E-02	129000	1599
10.25	1.71E-02	128890	1596
10.58	1.77E-02	128737	1594
12.06	2.05E-02	128161	1587

VELOCIDAD DE SONIDO 2BE + AGUA

		TABLA 7	
%W 2BE	FRAC MOL	f Hertz	C
0.00	0.00E+00	125008	1548
1.07	1.64E-03	125611	1553
2.04	3.16E-03	126238	1562
2.99	4.68E-03	126812	1569
3.94	6.22E-03	127333	1576
4.85	7.72E-03	127760	1581
5.80	9.30E-03	128011	1585
6.68	1.08E-02	128148	1587
7.55	1.23E-02	128175	1587
8.40	1.38E-02	128126	1586
9.18	1.52E-02	128064	1585
9.92	1.65E-02	127962	1584
10.68	1.83E-02	127803	1582
11.80	2.00E-02	127637	1580
12.72	2.17E-02	127478	1578
13.59	2.34E-02	127279	1575
14.43	2.51E-02	127092	1573
15.28	2.68E-02	126915	1570
16.12	2.85E-02	126737	1568

**CURVA DE COEXISTENCIA
2BE + AGUA***

TABLA 8		
%W 2BE	X 2BE	T (C)
0.00	0.00E+00	43.9
0.00	0.00E+00	43.5
1.07	1.65E-03	43.0
2.07	3.22E-03	41.3
2.10	3.26E-03	43.1
3.03	4.75E-03	33.7
3.63	5.71E-03	29.7
3.98	6.26E-03	31.7
4.30	6.80E-03	28.8
4.69	7.45E-03	30.4
5.25	8.36E-03	29.8
5.31	8.46E-03	31.3
5.86	9.41E-03	32.6
6.19	9.96E-03	32.4
6.41	1.03E-02	34.8
7.09	1.15E-02	34.3
7.95	1.30E-02	36.2
9.15	1.51E-02	38.1
10.05	1.66E-02	39.3
10.79	1.81E-02	38.4
11.71	1.98E-02	40.3
12.76	2.16E-02	41.1
13.24	2.27E-02	41.7
13.98	2.42E-02	41.8
14.83	2.59E-02	42.1
16.95	3.02E-02	43.1
20.34	3.75E-02	44.0
23.44	4.46E-02	44.6
26.33	5.17E-02	45.2
28.00	5.84E-02	45.6

PARA LAS CONCENTRACIONES DE 2BE MENORES A 7.9% PESO, T ES LA TEMPERATURA DONDE SE OBSERVO EL PASO DE TURBIDEZ LIGERA A TURBIDEZ MARCADA.

PARA LAS CONCENTRACIONES DE 2BE MAYORES A 7.9% PESO, T ES LA TEMPERATURA DONDE SE OBSERVO CLARAMENTE LA FORMACION DE DOS FASES.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Elizalde, F., Gracia, J. y Costas, M., *J. Phys. Chem.*, **92**, 3565-8 (1988)
- 2.- S. Sánchez-Corona., Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM (1992)
- 3.- Weissberger, A., *Techniques of Chemistry*, Vol. 1, Physical Methods of Chemistry 3rd ed., John Wiley & Sons, Co., p 256
- 4.- Castellan, W. G., *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano. México (1971) p 322-5
- 5.- Alexew, W., *J. Prakt. Chem.*, **25**, 518 (1882)
- 6.- Becher, P., *Emulsiones*, 1^a edición en Español de la 2^a americana. España (1972)
- 7.- Sheludko, A., *Colloid Chemistry*, Elsevier Publishing, Co. Amsterdam (1966)
- 8.- Bikerman, J. J., *Surface Chemistry*, 2nd ed., Academic Press, Inc. U.S.A. (1958)
- 9.- Kirk Ohtmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Tomo VII, Editorial Hispanoamericana. México (1962)
- 10.- Bikerman, J. J., *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 634-8 (1938)
- 11.- Kruus, T., *Liquids and Solutions Structure and Dynamics*, Marcel Dekker, Inc. (1977)
- 12.- Hawley, G. G., *Diccionario de Química y Productos Químicos*, Ediciones Omega. Barcelona, (1975) Inc.
- 13.- Manual de Operación del Tensiómetro de Dunoüy
- 14.- Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterwaths 3rd ed. (1980)
- 15.- Ross, J., Nishioka, G. J., *Phys. Chem.*, **72** 1561 (1975)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 16.- Manual de Operación del Medidor Ultrasónico de Velocidad
- 17.- B. Andersson y G Oloffson, *J. Solution. Chem.*, 17, 1169 (1988).
- 18.- G. Roux., G. Perron y J.E Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 7, 639 (1978)
- 19.- Gebhardt, J.E y Fuerstenau, D.W., *J. of Colloid Interface Science*, 101, [1] (1984)
- 20.- Rao, N. P y Verral, R. E., *Can. J. Chem.*, 65, 810-6 (1987)
- 21.- Castillo, R., Domínguez, H y Costas, M., *J. of Physical Chemistry.*, 94 8731-4 (1990).