

42  
289

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO Y PROPIEDADES DE SUPERFICIE DEL SISTEMA HEE • 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  
SILVERIO SANCHEZ CORONA

MEXICO, D.F.

1993

TEJIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

## CONTENIDO.

RESUMEN.	0
CAPITULO I INTRODUCCION.	1
CAPITULO II GENERALIDADES	4
A.-CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO.	4
B.-TENSION SUPERFICIAL.	7
C.-ESPUMA.	14
CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.	21
A.-SUSTANCIAS Y EQUIPO.	21
B.-CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO.	22
C.-TENSION SUPERFICIAL.	26
Calibración del tensiómetro.	26
Determinación de la tensión superficial.	28
D.-ESPUMA.	30
CAPITULO IV RESULTADOS.	33
A.-CURVA DE COEXISTENCIA.	33
B.-TENSION SUPERFICIAL.	39
C.-ESPUMA.	42
CAPITULO V DISCUSION.	45
CAPITULO VI CONCLUSIONES.	53
CAPITULO VII SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.	54
REFERENCIAS.	56

## RESUMEN.

En este trabajo se determinaron las propiedades de superficie de la mezcla hexoxietoxietanol (HEE) + agua. Se determinó la curva de coexistencia líquido-líquido para conocer la Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior y con ello escoger las temperaturas de trabajo. La curva se construyó a partir de puntos de solubilidad medidos por una variante del método sintético que se basa, al igual que el método tradicional, en la determinación del punto de opalescencia. El método empleado utiliza un laser y un equipo para medir potencia. La Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior es de  $10.30^{\circ}\text{C}$  y ocurre a una fracción mol de HEE de 0.0109. Las determinaciones de tensión superficial y estabilidad de espuma se hicieron en la zona rica en agua, lejos de la Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior ( $5^{\circ}$  y  $9^{\circ}\text{C}$ ). La tensión se determinó con un tensiómetro Du Nöuy. La altura y/o estabilidad de espuma se midieron en un espumómetro del tipo desarrollado por Ross y Nishioka. Las dos propiedades muestran un comportamiento semejante al que presentan los tensoactivos y la mezcla 2-butoxyetanol + agua reportada anteriormente. La tensión en función de la concentración muestra un decaimiento gradual hasta permanecer constante. La espuma aumenta alcanzando un valor máximo para después disminuir asimétricamente.

## CAPITULO I.

### INTRODUCCION.

El estudio de algunas propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de no electrolitos puede proporcionar información importante referente a las interacciones soluto-soluto, solvente-solvente y soluto-solvente. Este tipo de interacciones son de especial interes ya que originan la formación de agregados moléculares en solución, los cuales pueden manifestarse tanto en las propiedades de superficie (tensión superficial y estabilidad de espuma), como en las de bullo (capacidad calorífica, densidades, expansibilidades y compresibilidades). La determinación de estas propiedades como función de la concentración y la temperatura ha permitido estudiar con detalle la formación de estructuras organizadas en solución para el caso de las mezclas fenol-agua<sup>1</sup> ( $\phi$ -OH-H<sub>2</sub>O) y 2-butoxietanol-agua<sup>2</sup> (2BE-H<sub>2</sub>O) donde el 2BE = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH. Los resultados experimentales de estabilidad de espuma, tensión superficial y capacidad calorífica para el sistema 2BE-H<sub>2</sub>O son de especial interes ya que son consistentes con la existencia de agregados de 2BE en solución. Estos agregados se comportan de manera semejante a las micelas (tensoactivos + agua) a pesar de que el 2BE no es un tensoactivo declarado. La formación de estos agregados en solución depende críticamente del tamaño relativo de las partes hidrofóbicas e hidrofílicas de la molécula de soluto. Por ejemplo, el 2-propoxietanol cuya molécula tiene una sección

hidrofóbica ligeramente menor a la del 2BE, no forma agregados en solución acuosa<sup>3</sup>.

Con objeto de estudiar con más detalle la influencia del tamaño relativo de las secciones hidrofílicas e hidrofóbicas de un soluto dado, en este trabajo se eligió estudiar la mezcla hexoxietoxietanol-agua (HEE-H<sub>2</sub>O) donde el HEE = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O. Tomando el cociente (r) entre el número de grupos químicos hidrofóbicos (CH<sub>3</sub>- y -CH<sub>2</sub>-) y el de grupos hidrofílicos (-O- y -OH) como una medida empírica de la hidrofobicidad de una molécula, mientras que para el 2BE este cociente  $r=6/2=3$  para el HEE  $r=10/3=3.33$  y por lo tanto, globalmente, el HEE es más hidrofóbico que el 2BE. Dada esta situación y el hecho de que la molécula de HEE es más grande que la molécula de 2BE, se espera que el HEE en agua se comporte en forma más similar a un tensoactivo tradicional.

En este trabajo, para la mezcla (HEE-H<sub>2</sub>O) se determinaron la curva de coexistencia líquido-líquido, la tensión superficial y la estabilidad de espuma como función de la concentración y de la temperatura. Para su presentación este trabajo se ha dividido de la siguiente forma: en el capítulo II se describen algunos conceptos generales referentes a la curva de coexistencia, la tensión superficial y la espuma, así como aspectos introductorios a los métodos que se utilizaron experimentalmente. En el capítulo III se proporciona una descripción detallada de las técnicas experimentales y equipos empleados en este trabajo. En los capítulos IV y V se presentan y discuten los resultados obtenidos comparando-

los con los reportados previamente para el sistema ZBE<sup>2</sup>. Finalmente, las conclusiones y sugerencias para trabajo futuro se presentan en los capítulos VI y VII respectivamente.

**CAPITULO II**  
**GENERALIDADES.**

**A.-CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO.**

La solubilidad se define como la capacidad de dos o más sustancias para formar espontáneamente, una con otra y sin reacción química, una dispersión homogénea<sup>4</sup>. Los diagramas de fases o curvas de coexistencia representan en forma gráfica las diferentes fases en equilibrio de un sistema a diferentes condiciones de presión y de temperatura. Según la regla de las fases de Gibbs, en un sistema con dos componentes y dos fases, como en el caso de dos líquidos de miscibilidad parcial, bajo la presión de su propio vapor y a una temperatura constante, el número de grados de libertad es cero y se tiene un equilibrio de solubilidad, definido por la composición de cada fase a esa temperatura.

Los líquidos parcialmente miscibles se pueden representar fácilmente mediante una relación de puntos de solubilidad que es la curva de coexistencia o diagrama de temperatura (T) vs composición (X). Dependiendo de la mezcla podemos encontrar dos tipos de diagramas T vs X (figura II-1) unos con Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior (TCSI) y otros con Temperatura Crítica de Solubilidad Superior (TCSS). Existen también algunas mezclas donde ambas TCSI y TCSS se encuentra presentes.

Para construir una curva de coexistencia líquido-líquido se necesitan datos de composición y temperatura. Cada uno



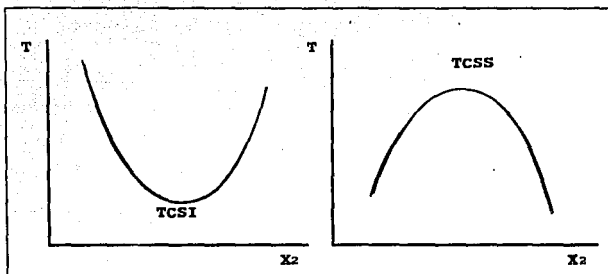


fig II-1. TIPOS GENERALES DE CURVAS DE COEXISTENCIA LIQ-LIQ.

de estos pares de datos representan un punto sobre la curva que divide la zona de una y dos fases. Estos datos se obtienen por diversos métodos. Alexew<sup>5</sup>, los clasifica en métodos analíticos y métodos sintéticos.

En los métodos analíticos la composición de las fases en equilibrio se determina por análisis químico de cada una de ellas (figura II-2-a). Así estos métodos proporcionan datos de composición de las fases en coexistencia a temperatura constante. Estos métodos tienen desventajas cuando los tiempos para alcanzar el equilibrio son largos y cuando se trabaja a temperaturas elevadas.

En los métodos sintéticos se prepara una muestra de composición conocida, y se varía la temperatura hasta la aparición o desaparición de dos fases (punto de opalescencia) (figura II-2-b).

En este trabajo, la determinación de la curva de coexistencia

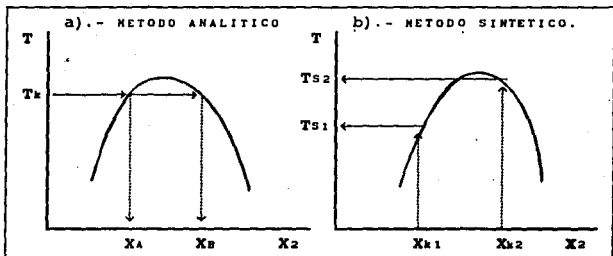


fig II-2. METODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR CURVAS DE COEXISTENCIA. a).- METODO ANALITICO Y b).- METODO SINTETICO.

tencia líquido-líquido se realizó utilizando una modificación del método sintético. Esta consiste en evitar la determinación del punto de opalescencia por apreciación visual y sustituir esta apreciación por un sistema de emisión y registro de potencia luminosa. El sistema lo forman un laser He-Ne y una fotocelda conectada a un registrador de potencia. Con el empleo de este sistema se puede determinar un punto de solubilidad y con la obtención de varios de estos puntos se construye la curva de coexistencia líquido-líquido.

Quando un haz de luz (rayo laser) pasa por una solución, llega con una potencia inicial  $P_0$ , y sale con una potencia final o de salida  $P_r$ , (figura II-3). La potencia  $P_r$  se mide en función de la temperatura  $T$ , obteniéndose una serie de datos que al graficarse nos proporcionan un punto de solubilidad (ver capítulo

III).

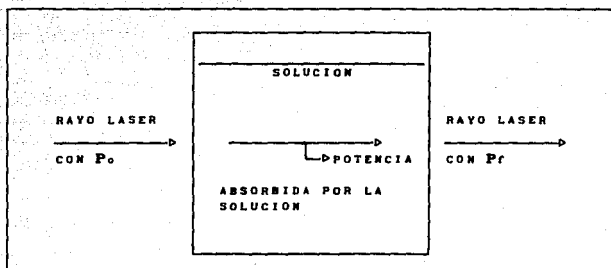


fig II-3. ESQUEMA DEL FENOMENO FISICO EN QUE SE BASA LA MODIFICACION AL METODO SINTETICO.

#### B.-TENSION SUPERFICIAL.

La tensión superficial es un fenómeno conocido desde la antigüedad. Las primeras observaciones cualitativas fueron hechas por el científico árabe Algacini en el siglo XIII<sup>6</sup>. El fenómeno de la tensión superficial puede ser explicado con base en las fuerzas de corto alcance entre las moléculas de un líquido. En una solución las moléculas están sometidas a fuerzas de atracción de Van der Waals; estas fuerzas son de corto alcance y actúan de distinta manera sobre otras moléculas, dependiendo de su localización: las moléculas que se encuentran en el seno del líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas las direcciones, mientras que, las que están en la superficie son atraídas hacia el se

no o bulto de la solución por una fuerza neta que va hacia el centro de la solución. (figura II-4). La acción de esta de esta fuerza hace que muchas de las moléculas abandonen la superficie, por lo cual esta tiende a contraerse espontáneamente. Por esta razón las gotas de los líquidos tienden a la esférica. La tensión superficial es una propiedad que depende de la estructura molecular, por lo que cada líquido está caracterizado por su propia tensión superficial.

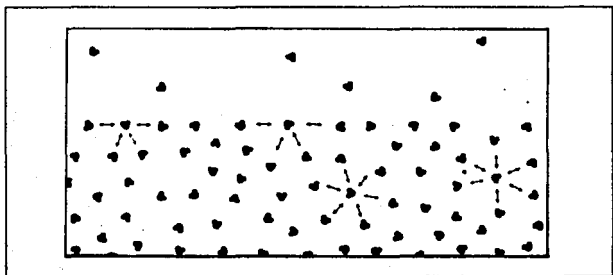


fig II-4. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LA TENSION SUPERFICIAL, COMO CAUSA DE LAS FUERZAS ENTRE LAS MOLECULAS DE UN LIQUIDO.

Una conceptualización de la tensión superficial puede obtenerse considerando el siguiente experimento: imaginemos un pequeño bastidor de alambre, con un lado móvil de longitud  $l$ , y un lado largo  $AD$ , (figura II-5). El área de la película de líquido contenido en el bastidor está dado por  $2(AD \times AB)$ . Si el lado móvil  $CD$  se mueve una distancia  $\Delta d$ , para llegar a una posición  $C'D'$  por medio de una fuerza  $F$ , el

trabajo realizado en el líquido es:

$$W = F \Delta d. \quad (1)$$

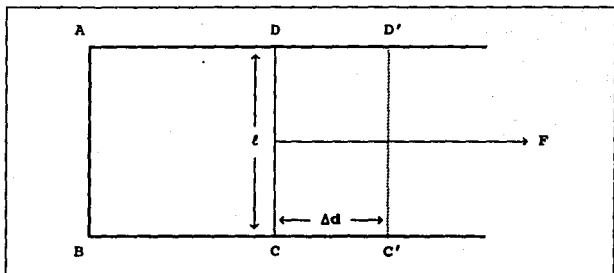


fig II-5. DEFINICION FISICA DE LA TENSION SUPERFICIAL.

La fuerza  $F$  es equilibrada por otra que es en sentido contrario y que actúa a lo largo del lado  $C'D'$ . Si  $\gamma$  se define como la fuerza en dinas por centímetro que actúa a lo largo de la longitud  $C'D'$ , entonces la fuerza que se opone a la expansión de la película es:  $2\gamma l$  y la ecuación (1) se reduce a:

$$W = 2 \gamma l \Delta d = \gamma \Delta S \quad (2)$$

donde  $\Delta S$  es el incremento de superficie. De esta manera obtenemos:

$$\gamma = W / \Delta S \quad (3)$$

Así, podemos definir a la tensión superficial  $\gamma$ , como el trabajo en ergios necesarios para producir  $1 \text{ cm}^2$  de superficie (las unidades más comunes para la tensión son las dinas por cm).

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos (con excepción de ciertos metales líquidos) disminuye con el incremento de la temperatura. La disminución de la tensión se debe a que al aumentar la temperatura de la solución a) la energía cinética de las moléculas se incrementa por lo que cada una de ellas adquiere mayores vibraciones (superarando a las fuerzas de atracción del líquido) y b) favorecemos la disminución de las fuerzas de cohesión entre las moléculas. (figura II-6).

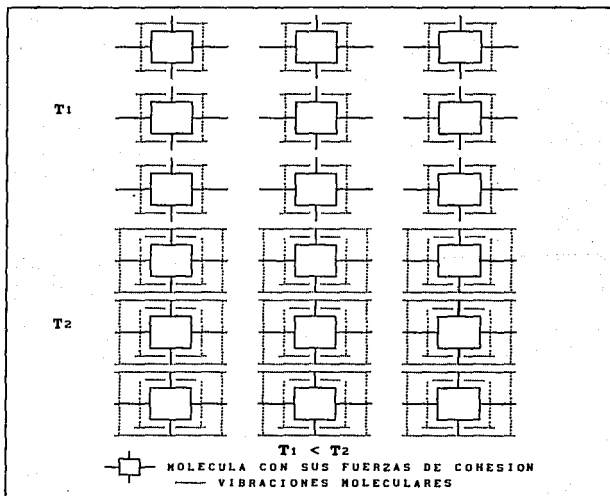


fig II-6. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LAS FUERZAS DE COHESION DE UN LIQUIDO Y DE SUS VIBRACIONES.

Se han hecho diversos intentos por relacionar a la tensión superficial con la temperatura. Eötvös<sup>7</sup> propuso la siguiente relación:

$$\gamma (M v)^{2/3} = k (T_c - T) \quad (4)$$

donde M es el peso molecular, v es el volumen específico, T<sub>c</sub> la temperatura crítica y k una constante universal, Esta ecuación fué modificada por Ramsay y Shield<sup>8</sup>, quedando como sigue:

$$\gamma (M v)^{2/3} = k (T_c - T - d) \quad (5)$$

donde d es otra constante. Esta ecuación es la más empleada para relacionar la temperatura con la tensión superficial.

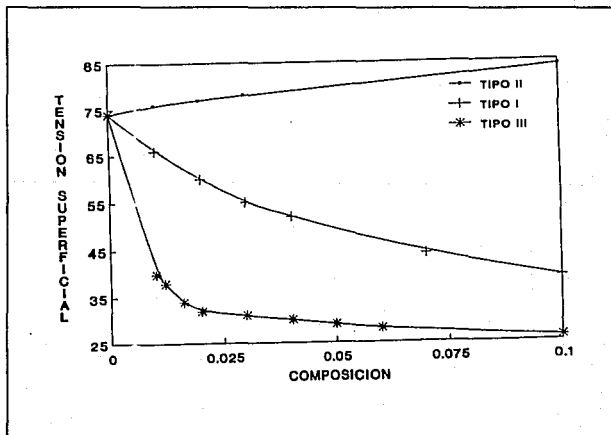


fig II-7. VARIACION DE LA TENSION SUPERFICIAL DEBIDO A DIFERENTES COMPUESTOS CON ACTIVIDAD SUPERFICIAL.

La presencia de un soluto afecta la tensión superficial. Para el caso de soluciones acuosas, se presentan tres tipos de variación de la tensión superficial con la concentración de soluto (figura II-7): la curva tipo II en la que hay un incremento en tensión superficial se encuentra en soluciones de electrolitos fuertes y azúcares; la curva tipo I donde existe un decremento poco drástico de la tensión superficial se encuentra por ejemplo con ácidos grasos y la curva de tipo III donde la tensión superficial decrece rápidamente para después permanecer prácticamente constante se encuentra para jabones y detergentes (tensoactivos). A estos compuestos se les conoce como anfifilos ya que presentan un comportamiento antagónico frente al agua, causado por su estructura. Esta consta de dos partes: la llamada cabeza polar de carácter hidrofílico (formada por una o varias entidades polares) y la llamada cola no polar (cadena hidrocarbonada) que tiene carácter hidrofóbico. Los tensoactivos pueden existir en una gran variedad de combinaciones derivadas del arreglo que tienen sus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, así como de su tamaño, número y tipo. Los tensoactivos se clasifican según su naturaleza iónica como: aniónicos, catiónicos, anfotéricos, y no iónicos. (figura II-8).

Dependiendo de la combinación de los grupos que constituyen a los tensoactivos estos tienen, en mayor o menor grado, ciertas propiedades características que los hacen interesantes e industrialmente importantes: actividad superficial, formación de agregados moleculares (micelas), formación de



crisales líquidos y la capacidad de solubilizar un tercer componente.

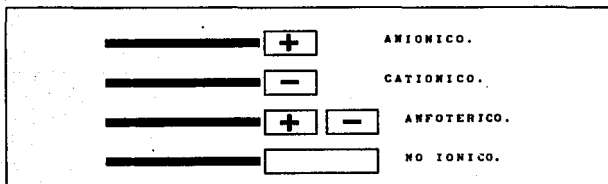


fig II-8. CLASIFICACION DE LOS TENSOACTIVOS SEGUN SU NATURALEZA IONICA.

La solubilización es un fenómeno que se favorece con la formación de micelas. Estas son agregados moleculares (figura II-9) donde las colas hidrofóbicas se orientan hacia el

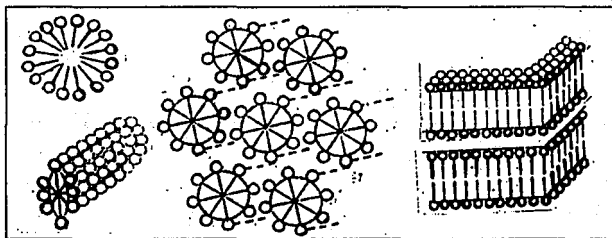


fig II-9. ESTRUCTURAS FORMADAS EN SOLUCIONES ACUOSAS DE TENSOACTIVOS.

interior de la micela y la cabeza polar queda hacia el exterior en contacto con el agua. Si a una solución micelar le

agregamos un compuesto insoluble en agua, debido a que el interior de la micela asemeja una parafina líquida, la sustancia insoluble en agua se solubiliza dentro de las micelas.

Existen diversos métodos para medir tensión superficial. Estos se dividen en tres clases<sup>6</sup>: estáticos, semiestáticos y dinámicos. En los métodos estáticos la medición de la tensión o de los parámetros para obtenerla se hace cuando el sistema esta sin movimiento (método del capilar, método de la gota o burbuja colgante y el método de la placa colgante). En los métodos semiestáticos las mediciones se hacen sobre un sistema no estático pero que esta en equilibrio (método del anillo y el método de pesada o de volumen de gota). En los métodos dinámicos las mediciones se hacen en un sistema que no esta en equilibrio dinámico (método de flujos oscilantes y el método de gotas oscilantes).

### C.-ESPUMAS.

En forma general podemos definir a una espuma como una dispersión en la que el aire u otro gas es la fase dispersa y el líquido es la fase continua (los líquidos puros son incapaces de espumar). Se da el nombre de espuma a este sistema cuando la concentración de la fase dispersa es lo suficientemente grande como para que el sistema conste de burbujas de gas separadas por capas delgadas de líquido. Las espumas son parecidas a las emulsiones concentradas y se diferencian de ellas en que la fase dispersa de las emulsiones es

otro líquido y no un gas.

Las espumas se han clasificado de diferentes formas aplicando diferentes criterios. Una de estas clasificaciones las divide en espumas diluidas y concentradas<sup>9</sup> (esféricas y poliédricas); el criterio que se siguió fue originalmente el de la concentración, pero también se puede atribuir a la geometría de las burbujas presentes en la espuma. Las burbujas esféricas corresponden a una espuma diluida mientras que las burbujas con forma poliédrica corresponden a una espuma concentrada. El criterio de la concentración es relativo ya que se refiere a la cantidad de burbujas presentes en la espuma y no a la cantidad del compuesto espumante (figura II-10). Otra clasificación es la de dividir a las espumas en espumas sólidas y líquidas según su estado de rigidez. Un ejemplo de espuma sólida es el hule espuma. Otra clasificación es aquella que distingue entre espumas persistentes (metaestables) y espumas transientes (inestables)<sup>10</sup>. En las persistentes tenemos a la mayoría de las espumas (producidas por tensoactivos) y en las transientes están todas aquellas que se colapsan tan pronto como se suspende algún factor que las favorece.

Al burbujear un gas en una solución acuosa de algún compuesto anfifílico creamos una espuma. Al pasar una burbuja de gas a través del líquido, las moléculas anfifílicas se adsorben en la interfase gas-líquido; si, cuando esta burbuja llega a la superficie, la tensión superficial en la interfase gas-líquido es aproximadamente la misma que la tensión

en la intercara gas-líquido de la solución, la burbuja no se rompe y se forma la espuma (figura II-11). El soluto anfifílico no solo causa la formación de la espuma sino que también la estabiliza al retardar la coalescencia de las burbujas de gas en la espuma. Existen diversos factores que favo-

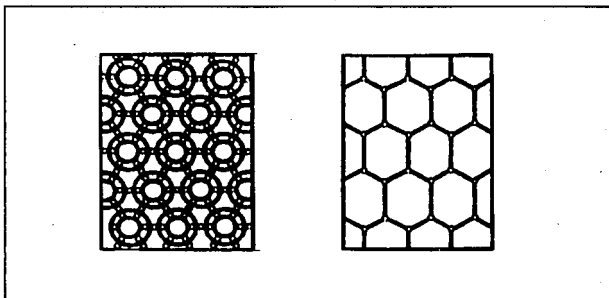


fig II-10. ESPUMAS DILUIDAS (ESFERICAS) Y. CONCENTRADAS (POLIHEDRICAS).

recen la formación de las espumas, siendo los dos más importantes el abatimiento de la tensión superficial y la viscosidad de la solución. Existen dos fenómenos estrechamente relacionados que explican la estabilidad de las espumas. Estos fenómenos son la película elástica de Gibbs y el efecto Marangoni<sup>11</sup>. La película elástica de Gibbs se define como el cociente del incremento de la tensión superficial ( $2d\gamma$ ) y el aumento relativo del área superficial ( $dA/A$ ) en las películas de líquido en la espuma:

$$E = 2\lambda \frac{d\gamma}{d\lambda} = - 2\lambda \frac{d\pi}{d\lambda} \quad (6)$$

La ecuación (6) nos representa la energía aplicada a una película o lamela para incrementar su área provocándole un engrosamiento. Como consecuencia de este engrosamiento disminu

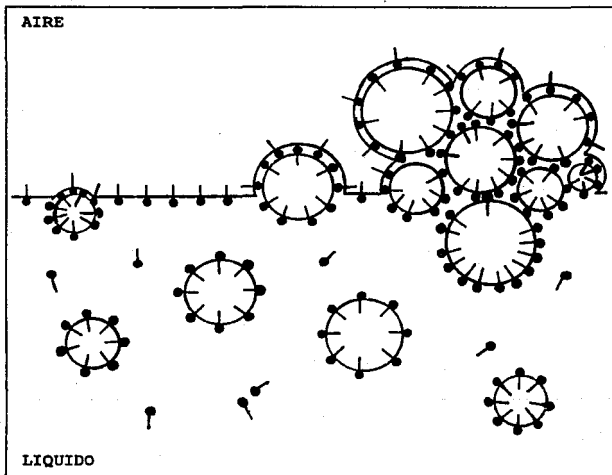


fig II-11. FORMACION DE ESPUMA.

ye el equilibrio de la concentración superficial de tensoactivo y la tensión superficial se incrementa y actúa como una fuerza restauradora. (figura II-12-a). El efecto Marangoni es el resultado de la disminución con el tiempo de la fuerza

restauradora. Esta disminución está determinada por la difusión de las moléculas del bulto a la superficie de la solución. La rápida extensión de la superficie y el engrosamiento de la película o lamela traén como consecuencia la formación de depresiones en la superficie y de zonas con diferente presión superficial. Las moléculas adsorbidas en las zonas extendidas sienten una presión superficial menor que las de las zonas más gruesas. (figura II-12-b). La estabilidad de la película y el efecto Marangoni se compensan produciendo espumas estables.

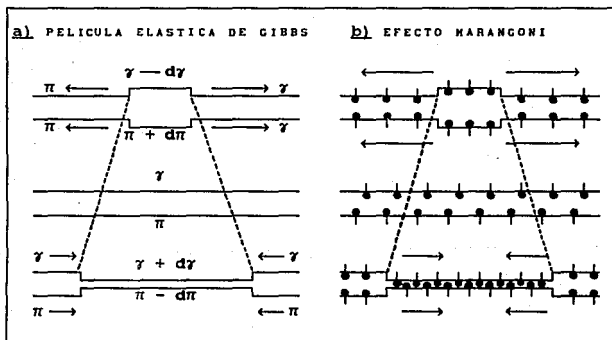


fig II-12. REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL EFECTO DE ELASTICIDAD DE GIBBS Y DEL EFECTO MARANGONI. (LAS FLECHAS REPRESENTAN PARA a LA DIRECCION DE LAS FUERZAS Y PARA b LA DIRECCION DEL TRANSPORTE DE MATERIAL).

Respecto a las conformaciones que toman las espumas es conveniente señalar que el primero en reportar su geometría

fué el físico belga Joseph A.F. Plateau. Estas conformaciones siguen tres principios fundamentales<sup>12</sup>, que conocen como leyes de Plateau. (figura II-13). Estas leyes son: a) Una burbuja o lamela de jabón unida a un arillo de alambre se extiende o se curva suavemente, b) Las superficies de las lamelas se unen de dos formas; i) tres superficies se unen a lo largo de una curva suave, ii) o seis superficies (todas con cuatro curvas) se unen en un vértice y c) Cuando las superficies se unen a lo largo de una curva o cuando las curvas y las superficies se unen en puntos forman ángulos iguales.

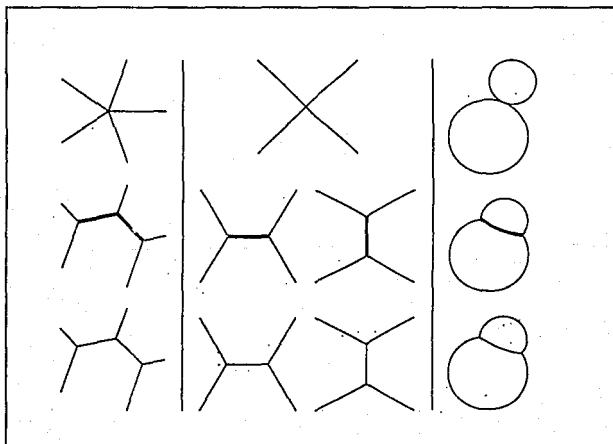


fig II-13. CONFORMACIONES CARACTERISTICAS DE LAS ESPUMAS.

Existen varios metodos para determinar la espumación de líquidos acuosos y no acuosos<sup>13</sup>. Estos se han desarrollado en general para prevenir y resolver problemas específicos de la industria y los podemos dividir en dinámicos y estáticos. En 1938 Bikerman<sup>14</sup>, propone una unidad de espumación para espumas acuosas transientes. Más tarde, en 1941 Hoffman y Peters<sup>15</sup> proponen la misma unidad. A esta unidad de espumación se le llama estabilidad de espuma ( $\Sigma$ ) y representa el tiempo de vida media de una burbuja en la espuma. La estabilidad de espuma es importante ya que establece a la espumación como una propiedad física que es independiente del aparato usado para espumar y de la cantidad de material empleado.  $\Sigma$  esta dada por:

$$\Sigma = \frac{\bar{V}}{G} \quad (7)$$

donde  $\bar{V}$  es el volúmen promedio de espuma y  $G$  es el gasto de gas burbujeado en la solución para producir el volúmen promedio de espuma. El volúmen promedio de espuma se define como la diferencia entre el volúmen del sistema (líquido + espuma) y el volumen a gasto cero (líquido) con ello  $\Sigma$  es:

$$\Sigma = \frac{V(c) - V(c=0)}{G} \quad (8)$$



CAPITULO III  
DESARROLLO EXPERIMENTAL.  
A.-SUSTANCIAS Y EQUIPO.

El hexoxietoxietanol ( $C_{10}H_{22}O_3$ ) o HEE, que se utilizó fué de la marca Aldrich con una pureza reportada por el proveedor de 99%. Esta se comprobó con una cromatografía en columna, en la que se determinó una pureza de 99.35%. El peso molecular del HEE es de 190.29, su densidad a 25°C es de 0.935 g/ml y su punto de ebullición es de 260°C.

El agua que se utilizó se obtuvo en un sistema de destilación, en el cual el agua se mezcla con una solución saturada de permanganato de potasio, permanece en un pozo que tiene una resistencia de cuarzo que calienta y mantiene a la solución en ebullición oxidando la materia orgánica. Parte del vapor se refluja y otra pasa a un sistema refrigerante donde se condensa y se recibe en un garrafón unido al sistema con juntas esmeriladas.

En el desarrollo de este trabajo se emplearon diferentes equipos. A continuación se enlistan los equipos que fueron utilizados en este trabajo.

-Termómetro marca Cole Parmer modelo 8502-20, con una precisión de  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ , con un termistor YSI.

-Control de temperatura modelo Lauda K-2/R fabricado por Brinkmann Instruments.

-Una fotocelda marca Spectra Physics conectada a un medidor de potencia de la misma marca modelo 404.

-El Laser de Helio-Neón Uniphase modelo 1303P con una potencia 1.8 mW.

-Un tensiómetro marca Cenco modelo Du Nolly, número de catálogo 70535.

-Un espumómetro, del tipo diseñado por Ross y Nishioka<sup>16</sup>, consistente en un tubo cilíndrico de vidrio de 3 cm de radio interno y 35 cm de altura con una chaqueta de vidrio para controlar la temperatura.

-Un catetómetro vertical marca Welch con una precisión de  $\pm 0.005$  cm.

-Rotámetros previamente calibrados.

-Una balanza marca Mettler modelo AT-250 con precisión de  $\pm 0.0001$  g.

-Celdas de vidrio, donde se colocó la muestra para determinar la curva de coexistencia líquido-líquido y la tensión superficial, con chaqueta para controlar la temperatura.

#### B.-CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO.

En la determinación de la curva de coexistencia líquido-líquido se siguió el método sintético modificado. Este método consiste en la determinación de la temperatura a la cual, a una composición de la mezcla dada, el sistema pasa de una a dos fases o viceversa. La detección del cambio de fase se realiza con la ayuda de un rayo laser que sustituye la mera observación visual. Determinando los puntos de solubilidad a distintas concentraciones se construye la curva de

coexistencia.

El equipo para la obtención de los puntos de solubilidad se muestra en la figura III-1. La muestra se preparó por pesada y se colocó en una celda con chaqueta por la que cir-

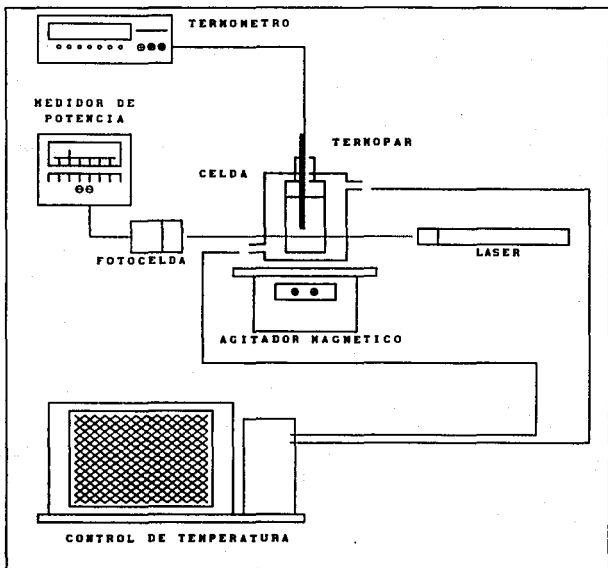


fig III-1. EQUIPO PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE SOLUBILIDAD.

cula agua proveniente del control de temperatura. En el tapón de la celda se colocó un termistor conectado a un termó-

metro. Las muestras se colocaron a la temperatura adecuada para que el sistema este a una fase y se agitaron en forma lenta pero constante. El laser de He-Ne y la fotocelda, conectada a un medidor de potencia, se colocaron a  $180^\circ$ : Cuando la solución ha alcanzado el equilibrio térmico se registra la potencia  $P_r$ , que corresponde a esa temperatura  $T$ . A continuación la temperatura se eleva en pasos de aproximadamente  $0.01^\circ\text{C}$ , esperando el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio térmico, se registran las potencias correspondientes a cada incremento de la temperatura. La temperatura se incrementa cuantas veces sea necesario para llegar a la zona de dos fases y notar que la potencia final se mantiene constante. La figura III-2 muestra esquemáticamente una gráfica de  $P_r$  vs  $T$ . Los valores de potencia a temperaturas bajas son constantes y grandes en magnitud reflejando el hecho de que la mezcla esta a una sola fase. Conforme el sistema se acerca a la zona de dos fases la turbidez aparece y la potencia decrece hasta que, cuando el sistema esta en dos fases, alcanza un valor mínimo. El punto de inflexión en las curvas de la figura III-2 representa el punto de coexistencia o solubilidad. Repitiendo el procedimiento anterior a distintas concentraciones es posible construir la curva de equilibrio líquido-líquido. La figura III-2 ilustra dos tipos de curvas  $P_r$  vs  $T$ . Los puntos de solubilidad que corresponden a estas gráficas pertenecen a diferentes zonas de la curva de coexistencia; las de menor pendiente corresponden a concentraciones donde la curva de coexistencia

T vs X es casi "vertical".

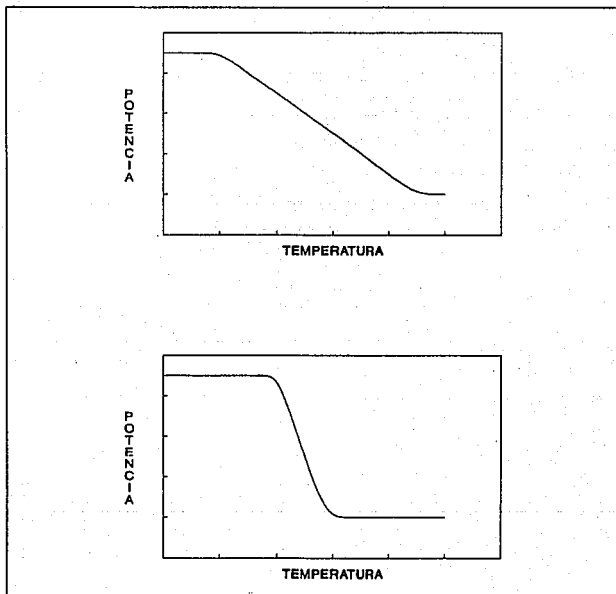


fig III-2. GRAFICAS DE P VS T EN DOS ZONAS DIFERENTES DE LA CURVA DE COEXISTENCIA (MISMA ESCALA DE T)

### C.-TENSION SUPERFICIAL.

Las determinaciones de la tensión superficial se pueden hacer por diversos métodos. En este trabajo se eligió el mé-

todo del anillo que en terminos generales, consiste en medir la fuerza necesaria para romper una superficie líquida con un anillo de platino. A las lecturas que se obtienen del tensiómetro las llamaremos "pull" (P) y las relacionamos con la tensión superficial ( $\gamma$ ) mediante un factor de corrección<sup>17</sup>, que depende de las dimensiones del anillo y de la cantidad de líquido que se desprende de la superficie.

### C.1 CALIBRACION DEL TENSIOMETRO.

El tensiómetro Du Noüy se muestra en forma esquemática en la figura III-3. Este aparato es en realidad una balanza de torsión y su precisión depende de la torsión de un alambre denominado alambre de torsión [(a) en la fig. III-3]. La torsión que pueda tener este alambre se lee en una carátula graduada como vernier con un intervalo de 0.1 a 90 dinas/cm. Para hacer la calibración del aparato es necesario colocarlo según establece la Norma ASTM D 971-50 en una base que este nivelada y sin vibraciones. Cuando el anillo, que debe estar sin dobleces e irregularidades y debe ser perfectamente circular [(b) en la fig. III-3], se coloque en el tensiómetro, debiera estar paralelo a la superficie del líquido.

Para calibrar el instrumento se coloca el anillo en el brazo del tensiómetro y a continuación se hace girar el brazo [(c) en la fig. III-3] hasta que la aguja [(d) en la fig. III-3] que indica la posición del brazo coincida con la marca de equilibrio. Logrado esto se fija la escala en el cero.

Para verificar que la posición es correcta se coloca un peso m (de 500 a 800 mg) sobre el anillo y la lectura que indique el tensiómetro (P en dinas/cm) debe coincidir con la que se obtenga de:

$$m = 2 PL/g \quad (9)$$

donde g es el valor de la gravedad (977.9416 cm/seg<sup>2</sup> en la Cd. de México) y L es el valor de la circunferencia media del anillo empleado, (dato proporcionado por el fabricante).

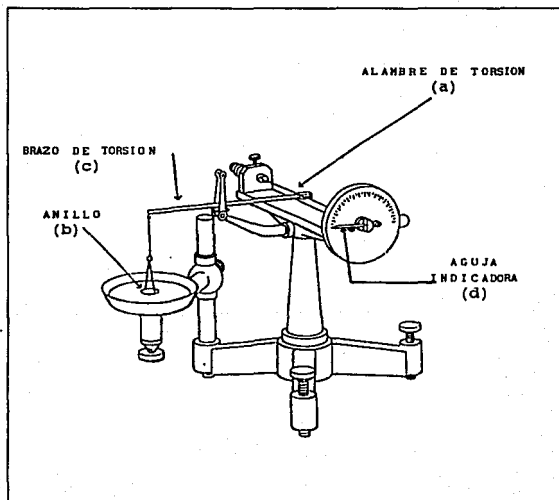


fig III-3. TENSÍOMETRO DU NOUY

El procedimiento se repite hasta que el valor de  $m$  calculado con la ecuación (9) sea el mismo que el adicionado sobre el anillo.

### C.2 DETERMINACION DE LA TENSION SUPERFICIAL.

El arreglo experimental empleado para la determinación

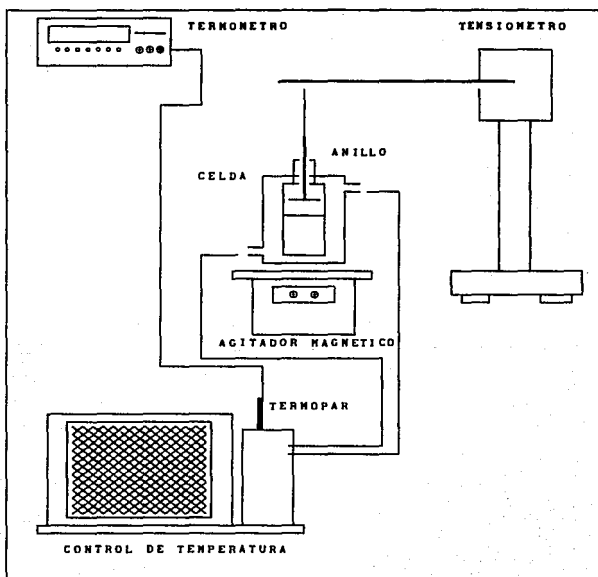


fig III-4. EQUIPO PARA DETERMINAR LA TENSION SUPERFICIAL.



de la tensión se muestra en la figura III-4. El anillo utilizado fue de Pt-Ir (CENCO 70535) con circunferencia media  $2\pi R=L=6.00$  cm donde R es el radio del anillo y una relación de radios  $R/r=54.5$  donde r es la mitad del espesor del alambre del anillo. Las muestras se prepararon por pesada y se colocaron en una celda previamente lavada con mezcla crómica y enjuagada con agua destilada. El anillo se limpió después de cada medición lavándolo con acetona y agua destilada, y calentando en la parte reductora de una flama. Con la muestra en la celda y con la temperatura deseada constante, se procedió a medir el "pull" (P) correspondiente a cada muestra de concentración conocida. El valor de P leído debe corregirse con un factor empírico f que, como ya mencionamos, depende de las dimensiones del anillo y de la cantidad de líquido separado de la superficie. La masa de líquido levantada por el anillo se obtiene como:

$$m = 4 \pi R P / g \quad (10)$$

que, utilizando la densidad de la solución, proporciona el volúmen de líquido elevado por el anillo:

$$v = m / \rho \quad (11)$$

Con los valores de v y R se obtiene los cocientes  $R^3/v$  y  $R/r$  permiten leer el factor f de corrección de las tablas publicadas por Harkins y Jordan<sup>17</sup>. De esta manera, la tensión superficial  $\gamma$  se obtiene como:

$$\gamma = P \times f \quad (12)$$

Como puede verse de lo anterior, la obtención de la tensión superficial requiere el conocimiento de la densidad de la so

lución estudiada.

D.-ESPUMA.

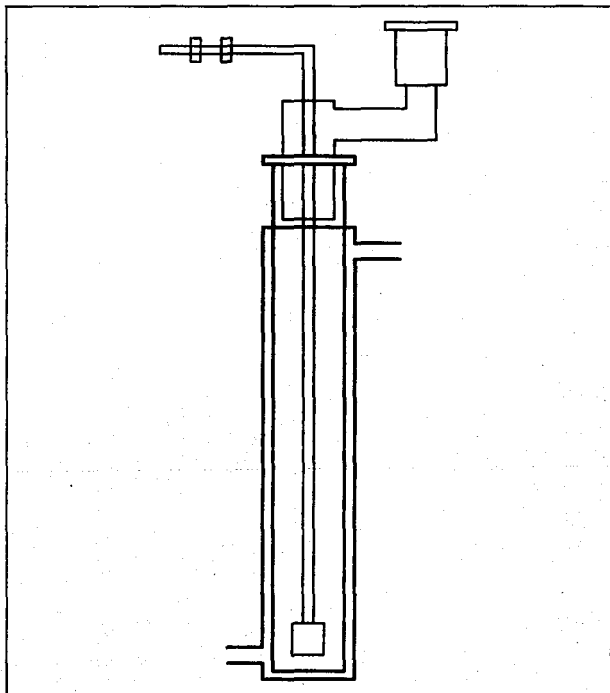


fig III-5. ESPUMOMETRO DEL TIPO DESARROLLADO POR ROSS.

Las mediciones de altura  $h$  o estabilidad de espuma  $\Sigma$  se hicieron utilizando un espumómetro del tipo Ross que se ilustra en la figura III-5. La figura III-6 muestra el arreglo experimental global empleado. La muestra, aproximadamente 50 ml es preparó por pesada y colocó en el espumómetro por

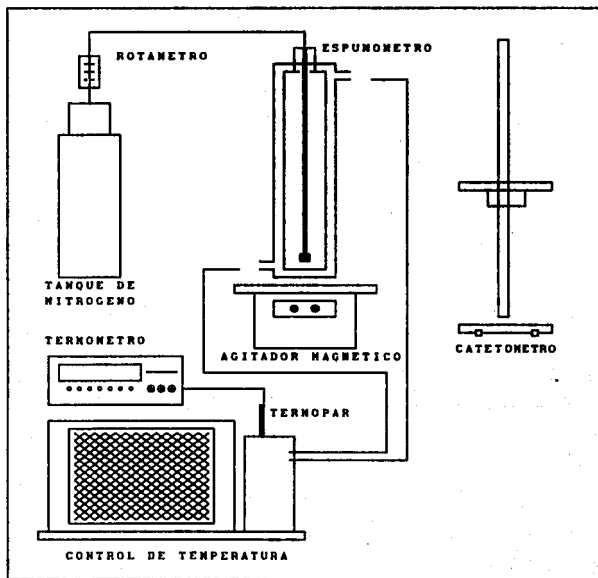


fig III-6. EQUIPO PARA ESPUMAR.

cuya chaqueta circula agua a temperatura constante que pro-

viene de un control de temperatura. La formación de espuma se logró burbujeando nitrógeno (Infra) en el seno de la solución a un gasto constante de 0.4 ml/seg. El flujo de gas se controló con unos rotámetros previamente calibrados. La figura II-7 muestra las cantidades medidas, con el catetómetro, en este experimento: la altura de líquido a gasto cero ( $h(\text{LIQUIDO})$ ), la altura a la cual se encuentra la interfase espuma-aire ( $h(e-a)$ ) y la altura a la cual se encuentra la interfase líquido-espuma ( $h(i-e)$ ). De esta manera, empleando la ecuación (8) la estabilidad de espuma  $\Sigma$  esta dada por:

$$\Sigma = \frac{2\pi r^2 [h(e-a) - h(\text{LIQUIDO})]}{G} \quad (13)$$

donde  $r$  es el radio interno del cilindro de vidrio o espumómetro (3.00 cm) y la altura de espuma es :

$$h = h(e-a) - h(i-e) \quad (14)$$

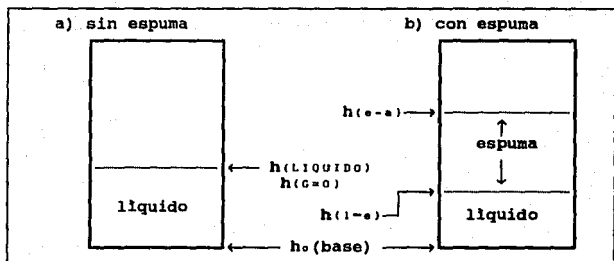


fig. III-7. ESPUMOMETRO SIN (a) Y CON (b) ESPUMA MOSTRANDO LAS ALTURAS NECESARIAS PARA CALCULAR LA ESTABILIDAD DE ESPUMA  $\Sigma$  Y LA ALTURA DE ESPUMA  $h$

## CAPITULO IV

### RESULTADOS.

#### A.-CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO.

El método desarrollado para determinar la curva de coexistencia líquido-líquido del sistema HEE-H<sub>2</sub>O (ver capítulo II) tiene una resolución cuantitativa alta en comparación con el método sintético tradicional. Su precisión es de 0.01°C, y, además, tiene la ventaja de eliminar el error que se comete al hacer la apreciación visual del cambio de fase. Las posibles fuentes de error en el método empleado son dos: la imprecisión en la determinación de la potencia y una deficiente alineación de la fuente laser con la fotocelda. Las muestras fueron preparadas por pesada y la incertidumbre en fracción mol es de  $\pm 0.0001$ .

La tabla IV-1 muestra los valores de potencia (P) y temperatura (T) en °C para dos composiciones diferentes. Como se puede observar el valor de la potencia que corresponde al cambio de fase es casi el mismo. Esto fué útil al determinar cada punto de solubilidad ya que sirvió de referencia para conocer el momento en que se presentaría el cambio de fase. En la figura IV-1 se muestran los datos de la tabla IV-1 indicándose la temperatura que fue considerada como la de coexistencia. Puede notarse que para la concentración baja de HEE el cambio de potencia con temperatura es más abrupto que para la concentración alta haciendo más sencilla la determi-

nación del punto de coexistencia.

X <sub>HEE</sub> = 0.0027		X <sub>HEE</sub> = 0.0109	
P (m W)	T (°C)	P (m W)	T (°C)
0.81	11.83	0.84	10.23
0.82	11.84	0.80	10.24
0.82	11.85	0.88	10.25
0.68	11.86	0.79	10.26
0.58	11.87	0.82	10.27
0.56	11.88	0.82	10.28
0.50	11.89	0.60	10.29
* 0.45	11.90	* 0.46	10.30
0.41	11.91	0.32	10.31
0.26	11.92	0.12	10.32
0.12	11.93	0.08	10.33
0.08	11.94	0.10	10.34
0.06	11.95	0.08	10.35
0.05	11.96	0.09	10.36
0.06	11.97	0.04	10.37

Tabla IV-1. VALORES DE POTENCIA (P) Y DE TEMPERATURA (T) PARA DOS CONCENTRACIONES DE HEE. (VER FIGURA IV-1)  
 \* POTENCIA CORRESPONDIENTE A UNA TEMPERATURA DE SOLUBILIDAD

En la tabla IV-2 se muestran los puntos de solubilidad que forman la curva de coexistencia del sistema HEE-H<sub>2</sub>O. Estos puntos se encuentran graficados en la figura IV-2 donde, por comparación, también se encuentra la curva de coexistencia de la mezcla ZBE-H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>. De los datos de la tabla IV-2 estimamos que la temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI) es de 10.3°C y ocurre a una fracción mol de HEE de 0.0109.

La curva de coexistencia para la mezcla HEE-H<sub>2</sub>O ha sido

previamente reportada en varias ocasiones:

1) Chakhovsky<sup>18</sup> en 1956 encontró que la temperatura crítica de solubilidad inferior era menor a 0°C a una fracción mol de HEE de 0.0060.

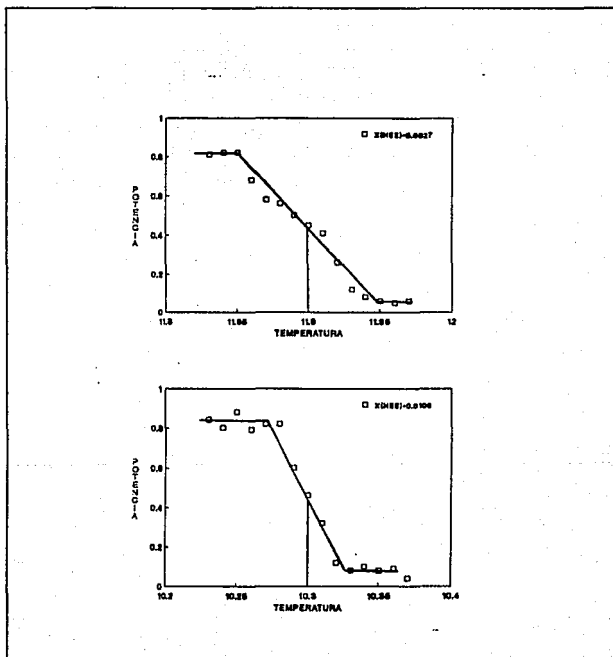


fig IV-1 GRAFICAS DE P VS T PARA FRACCIONES MOL DE HEE (0.0027 Y 0.0109)

X <sub>HEE</sub>	T(°C)
0.0027	11.90
0.0044	10.84
0.0057	10.51
0.0077	10.35
0.0084	10.32
0.0097	10.33
0.0105	10.31
0.0109	10.30
0.0194	10.46
0.0265	11.05
0.0351	12.26
0.0432	13.83
0.0503	15.38
0.0574	16.94
0.0650	18.62
0.0717	20.37
0.0800	22.29
0.0867	23.92
0.0889	24.42
0.0904	24.76

Tabla IV-2. PUNTOS DE SOLUBILIDAD APARTIR DE LOS CUALES SE CONSTRUYO LA CURVA DE COEXISTENCIA PARA EL SISTEMA HEE-H<sub>2</sub>O.

2) M. Kahlweit<sup>19</sup> al estudiar sistemas binarios del tipo C<sub>i</sub>E<sub>j</sub> + agua (C representa una cadena hidrocarbonada lineal con i número de carbonos y E representa un grupo etoxilado que se puede repetir j veces), reportó las temperatura críticas de solubilidad inferior en función i y j. Para el HEE (C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>) este trabajo reporta una temperatura crítica entre 8 y 9°C como puede verse en la figura IV-3a. (dado que la referencia



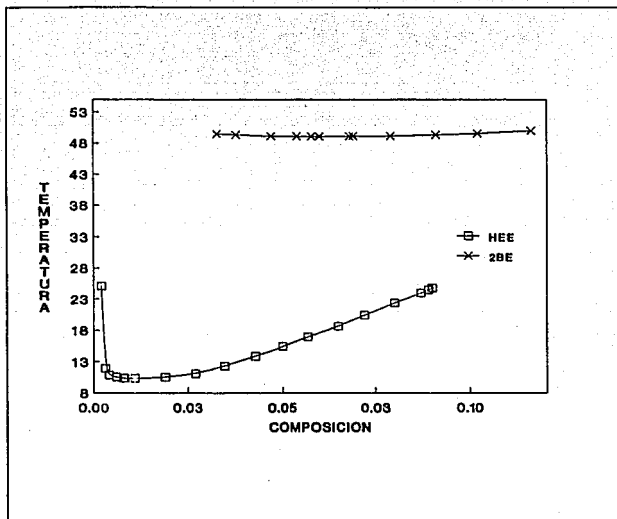


fig IV-2. CURVA DE COEXISTENCIA PARA LOS SISTEMAS 2BE-H<sub>2</sub>O Y HEE-H<sub>2</sub>O.

19 no reporta el valor exacto, la TCSI se leyó de la gráfica IV-3a).

3) Schubert K.-V.<sup>20</sup> reporta curvas de coexistencia para C<sub>6</sub>E<sub>3</sub> con  $\mu$  igual a 3 y 4 y para C<sub>6</sub>E<sub>4</sub> con  $\mu$  igual a 3, 4, 5, y 6. En la figura IV-3b se muestran estos resultados. Suponiendo que la diferencia entre la TCSI del C<sub>6</sub>E<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>E<sub>2</sub> (HEE) sea la misma que entre C<sub>6</sub>E<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>E<sub>4</sub> (30°), la figura IV.3b implicaría que la TCSI para el HEE debería encontrarse alre-

dedor de 16°C. Dado que la figura IV-3a muestra que para una  $j$  dada la TCSI no varía linealmente con  $i$ , esta extrapolación es casi seguramente equivocada.

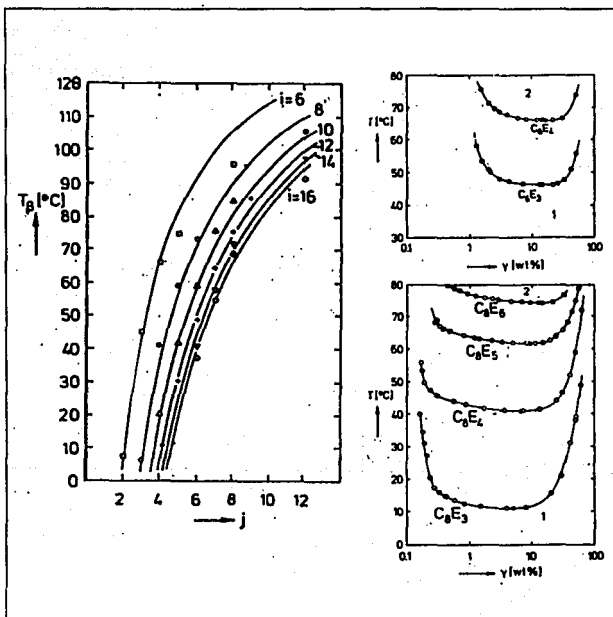


fig IV-3 a) GRAFICA DE TCSI PARA MEZCLAS  $C_1E_j$  REPORTADA EN LA REFERENCIA 19 Y a) CURVAS DE COEXISTENCIA PARA  $C_6E_j$  Y  $C_8E_j$  REPORTADAS EN LA REFERENCIA 20.

Las diferencias entre la TCSI obtenida en este trabajo

y las reportadas en las ref. 18 y 19 pueden deberse a la pureza de HEE empleado en este trabajo (99.35%, capítulo III). Se considera que la TCSI encontrada es la correcta (las purezas de las muestra de HEE utilizado en las ref. 18 y 19 no se reportaron).

#### B.-TENSION SUPERFICIAL.

En base a los resultados obtenidos para la curva de coexistencia líquido-líquido, las determinaciones de tensión superficial se hicieron a 5 y 9°C es decir a temperaturas "cercanas" y "lejanas" de la TCSI. Se utilizó el método del anillo, empleando un tensiómetro du Noddy. (ver capítulo III). La precisión de este método es de 0.1 dinas/cm.

La tabla IV-3 y la figura IV-4 muestran los valores de la tensión superficial para el sistema HEE-H<sub>2</sub>O a 5 y 9°C. Como se indicó en el capítulo III, la medición experimental produce valores del "pull" (P) que utilizando la densidad de la solución (ver ecuaciones (10) y (11)) pueden convertirse en tensión superficial. En este trabajo se utilizaron para ambas temperaturas de trabajo las densidades determinadas por Davis<sup>21</sup> a 5°C. A ambas temperaturas la tensión decrece en forma drástica hasta llegar a un valor a partir del cual se mantiene constante. Denotando por  $X^*$  la fracción mol de HEE donde esto ocurre, la tabla IV-3 indica que  $X^*=0.0023$  y 0.0016 a 5 y 9°C respectivamente.

T (5°C)		T (9°C)	
X (HEE)	$\gamma$ (dinas/cm)	X (HEE)	$\gamma$ (dinas/cm)
0.00000	74.9	0.00000	73.8
0.00007	50.2	0.00015	43.8
0.00013	47.0	0.00027	36.3
0.00021	42.4	0.00045	33.4
0.00029	38.6	0.00065	32.2
0.00038	36.4	0.00084	30.3
0.00045	35.7	0.00117	30.3
0.00053	35.6	0.00128	28.5
0.00061	34.8	0.00143	27.6
0.00073	33.6	0.00160	27.5
0.00086	32.6	0.00182	26.9
0.00100	31.5	0.00204	26.7
0.00110	30.5	0.00227	26.9
0.00120	30.0	0.00249	26.9
0.00130	29.8	0.00261	26.8
0.00150	28.6	0.00280	26.9
0.00160	28.2	0.00312	26.9
0.00170	27.8		
0.00190	27.5		
0.00210	27.6		
0.00230	27.6		
0.00260	27.2		
0.00280	27.6		
0.00300	27.6		
0.00340	28.0		
0.00360	27.8		
0.00390	27.8		

Tabla IV-3. TENSION SUPERFICIAL  $\gamma$  EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACION DE HEE a 5 y 9°C.

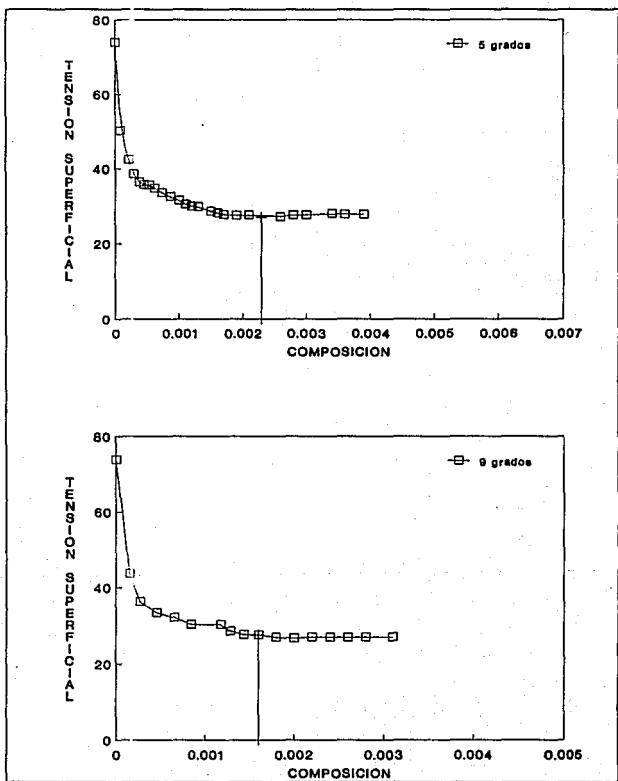


fig IV-4 TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE HEE A 5 y 9 °C . LA LINEA PUNTEADA INDICA LA CONCENTRACION DE HEE APARTIR DE LA CUAL LA TENSION PERMANECE CONSTANTE

C.-ESTABILIDAD DE ESPUMA.

Las propiedades de espumación de la mezcla HEE-H<sub>2</sub>O se determinaron a 5 y 9°C utilizando el equipo y la técnica descrita en el capítulo III. Los resultados experimentales de altura (h) y estabilidad ( $\Sigma$ ) de espuma se presentan en la ta

T(5°C)			T(9°C)		
X <sub>HEE</sub>	h(cm)	$\Sigma$ (seg)	X <sub>HEE</sub>	h(cm)	$\Sigma$ (seg)
0.0019	0.87	102.49	0.0018	0.98	131.45
0.0021	2.28	309.55	0.0020	3.40	473.52
0.0023	3.85	503.20	0.0021	4.37	576.05
0.0025	5.11	646.84	0.0023	5.82	759.05
0.0027	7.27	804.27	0.0024	5.30	692.61
0.0029	8.18	1089.80	0.0025	5.17	684.13
0.0030	9.84	1380.99	0.0026	5.04	671.41
0.0031	11.32	1474.28	0.0027	4.55	593.67
0.0032	11.90	1583.12	0.0028	4.49	600.73
0.0032	11.14	1450.24	0.0031	4.54	600.73
0.0033	10.83	1392.29	0.0033	4.05	537.13
0.0034	10.84	1416.32	0.0034	4.40	579.53
0.0035	9.94	1325.86	0.0035	4.40	586.60
0.0037	9.48	1449.53	0.0038	3.79	508.86
0.0039	8.94	1174.62			
0.0041	8.45	1113.83			
0.0043	7.52	1078.50			
0.0045	7.96	1065.78			
0.0047	7.56	1000.76			
0.0053	6.94	924.43			
0.0059	6.98	927.26			
0.0066	6.98	947.04			

Tabla IV-4. ALTURA h Y ESTABILIDAD DE ESPUMA  $\Sigma$  EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE HEE A 5 y 9°C.

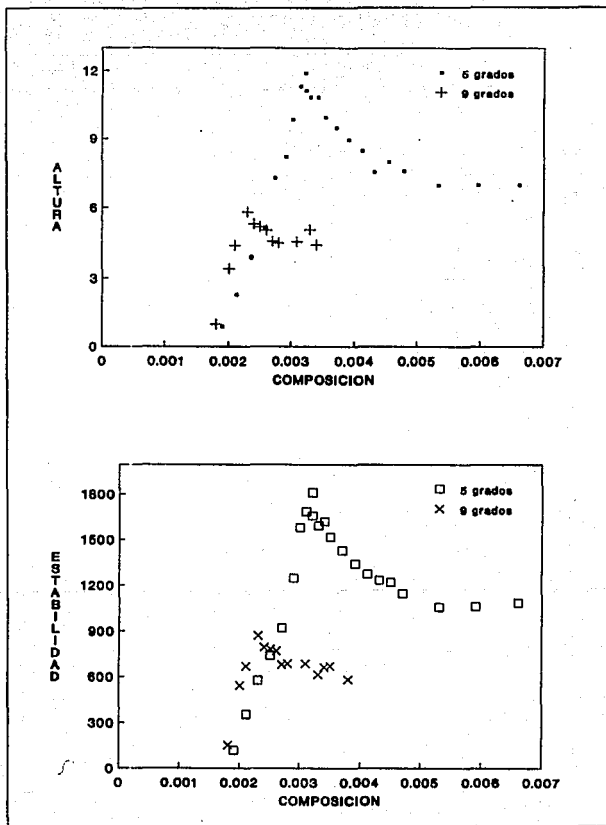


fig IV-5. ALTIMA h Y ESTABILIDAD DE ESPUMA  $\Sigma$  EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE HEE A 5 Y 9°C.

bla IV-4 y en la figura IV-5. La altura y estabilidad de espuma muestran un máximo a las composiciones de 0.0031 y 0.0023 en fracción mol de HEE a 5 y 9°C respectivamente.



## CAPITULO V

### DISCUSION

El trabajo desarrollado con la mezcla hexoxietoxietanol (HEE) + agua tiene como antecedente el realizado por Elizalde et al<sup>2</sup> en donde se determinaron algunas propiedades de su perficie y de bulto del sistema 2-butoxietanol (2BE) + agua, obteniéndose resultados que son consistentes con la presencia de agregados moléculares en solución. Estos agregados se comportan de manera semejante a las micelas que forman los tensoactivos cuando estan en solución acuosa. La discusión hecha para este sistema sirve como referencia y como base para explicar los resultados obtenidos en este trabajo para el sistema HEE-H<sub>2</sub>O. Asi, los resultados obtenidos de estabilidad de espuma y de tensión superficial se discuten, al igual que para el 2BE-H<sub>2</sub>O, en terminos de la formación de agregados moleculares.

La variación de la tensión superficial para el sistema HEE-H<sub>2</sub>O que se observa en la figura IV-4 es análoga a la que se observa para mezclas de tensoactivos en agua<sup>22</sup>, la tensión superficial decrece rápidamente hasta alcanzar un punto a partir del cual se mantiene constante. Esta disminución de la tensión superficial esta asociada con la migración del tensoactivo a la intercara líquido-aire; cuando esta se satura, la tensión se mantiene constante y a esta concentración, conocida como la Concentración Micelar Crítica (CMC), en el bulto de la solución aparecen estructuras conocidas co

mo micelas. La magnitud del abatimiento de la tensión que se observa para el HEE-H<sub>2</sub>O en la figura IV-4 es semejante al que se observa con tensoactivos declarados. Igualmente, la variación de la tensión con temperatura es idéntica a la de mezclas tensoactivo + agua es decir, a menor temperatura la tensión aumenta. En la figura IV-4, la fracción mol de HEE a partir de la cual la tensión permanece constante ( $X^*$ ) aumenta al disminuir la temperatura (de 0.0016 a 9°C 0.0023 a 5°C). De nuevo, la variación de la concentración  $X^*$  con temperatura es análoga a la de las CMC en tensoactivos declarados. Para la mezcla 2BE-H<sub>2</sub>O<sup>2</sup> la variación de la tensión con concentración y temperatura así como la dependencia de  $X^*$  con temperatura son cualitativamente semejantes a las observadas para HEE-H<sub>2</sub>O. Desde esta perspectiva, tanto el 2BE como el HEE se comportan como tensoactivos a pesar de que su tamaño molecular (longitud de la cadena) es menor a la de los tensoactivos clásicos. Estos últimos tienen un tamaño mínimo de cadena de 16 átomos mientras que el 2BE y HEE poseen 7 y 12 átomos respectivamente. De hecho, puede considerarse que la concentración  $X^*$  es equivalente a una CMC y que, por lo tanto, a esta concentración aparecen en el bulto de la solución estructuras que llamaremos agregados. Dado que para compuestos semejantes al HEE se ha encontrado que el número de agregación de estas estructuras es mucho menor al número de agregación en micelas de tensoactivos formales<sup>23</sup> se considera que el término agregados (o quizá pseudomicelas) es más adecuado que el de micelas.

El comportamiento de la espuma para la mezcla HEE-H<sub>2</sub>O mostrado en la figura IV-5 es cualitativamente semejante al reportado previamente para ZBE-H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>. La variación de la altura (h) y/o estabilidad ( $\Sigma$ ) de espuma en la figura IV-5 puede explicarse de la siguiente manera: 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 HEE, de tal manera que al alcanzar la intercara no se rompen produciendo películas de líquido estables. Este proceso es más eficiente a medida que la concentración de HEE aumenta ya que, por un lado, el bulto de la solución contiene más moléculas de HEE y, por otro, estas se empaquetan más eficientemente en las intercaras líquido-aire de las burbujas que constituyen la espuma. 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 HEE en la cual h crece, la tensión superficial (figura IV-4) decrece solo muy moderadamente para luego permanecer constante, es decir, la concentración de HEE donde h es máxima es solo ligeramente mayor a X<sup>o</sup>, la concentración donde de acuerdo a los resultados de tensión superficial, el bulto de la solución ya contiene agregados o pseudomicelas. La formación de estos agregados compete con la migración de moléculas de HEE a las intercaras líquido-aire (superficie y burbujas de gas). La adición de más HEE produce una caída en la estabilidad de espuma. A partir de esta concentración las películas de líquido en la

espuma son menos estables ya que la reducción en su área ocasionada por la transferencia de moléculas de HEE de la superficie al bulto no está desfavorecida energéticamente. En otras palabras, la espuma decrece porque energéticamente hablando las moléculas de HEE prefieren regresar al bulto a formar agregados que permanecer en la superficie. En este sentido los agregados de HEE y ZBE en agua, así como las micelas de tensoactivos declarados, son estructuras que permiten a estas moléculas esencialmente hidrofóbicas permanecer en el bulto de la solución formando una solución homogénea.

Las variaciones de la tensión superficial y la altura o estabilidad de espuma con concentración y temperatura, tanto para el HEE (figuras IV-4 y IV-5) como para el ZBE en la referencia 2, parecen no estar relacionadas con la localización de las TCSI: a medida que la temperatura decrece o el sistema se aleja de su TCSI, los cambios en estas propiedades son más marcados o evidentes. Así por ejemplo, la estabilidad de la espuma para el sistema HEE-H<sub>2</sub>O es mucho mayor a 5°C que a 9°C y la concentración a la cual el máximo ocurre a 9°C está aun más alejada de la composición crítica ( $X_{HEE} = 00.0109$ ) que a 5°C. Los resultados en las figuras IV-4 y IV-5 indican que la formación de agregados o pseudomicelas de HEE se ve favorecida con una disminución en la temperatura. Máximos en la estabilidad de espuma han sido reportados y modelados<sup>16,24</sup> cerca de temperaturas críticas de solubilidad superior (TCSS) en sistemas tales como di-isobutil carbonol carbonol + agua. Los resultados de este trabajo y

y los de la ref. 2 muestran que un máximo en la estabilidad de espuma no está necesariamente ligado a un punto crítico de solubilidad.

La imagen microscópica que se tiene de los agregados o pseudomicelas de HEE en las mezclas HEE-H<sub>2</sub>O consiste en que son organizaciones pequeñas en tamaño en las cuales las moléculas de HEE se agrupan entre ellas de tal manera que, en promedio, una molécula de HEE "solo ve" a otras de su misma especie. 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 HEE comparado con un tensoactivo declarado y la presencia de átomos de oxígeno en su estructura producen organizaciones más pequeñas en las cuales el agua puede penetrar formando puentes de hidrógeno con dichos oxígenos. A partir de datos de densidad a varias temperaturas y utilizando un modelo de asociación, Wiczorek ha reportado recientemente<sup>23</sup> que el número de agregación (número de moléculas por estructura) para dos compuestos pertenecientes a la misma familia que el HEE es el siguiente: para el C<sub>4</sub>E<sub>2</sub> es 8 y para el C<sub>6</sub>E<sub>3</sub> es de 23. Considerando que el HEE (C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>) es un compuesto intermedio entre aquellos, es probable que su número de agregación se encuentre entre esos dos valores.

Es importante señalar que a pesar de las muchas similitudes entre el comportamiento del 2BE y el HEE en agua, existen algunas diferencias. La primera de ellas es que mientras

que en el caso del 2BE la concentración  $X^*$  coincide, dentro del error experimental con la concentración a la cual la estabilidad de espuma es máxima, para el caso del HEE estas dos concentraciones son cercanas pero no iguales. La segunda diferencia se ilustra en la figura V-1; esta consiste en que mientras que en el caso del 2BE el aumento y la disminución

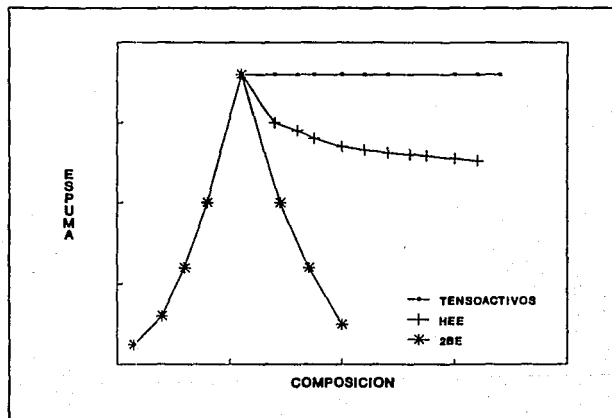


fig V-1. COMPARACION DE LA CAPACIDAD DE ESPUMACION DE: UN TENSOACTIVO, DEL HEE Y DEL 2BE.

de la altura de espuma son simétricos alrededor de la concentración a la cual se presenta el máximo, para el HEE la disminución de  $h$  con concentración es mucho más suave. La figura V-1 indica también la estabilidad de espuma para un tenso

activo clásico<sup>25</sup> (alquilbencen sulfonato de sodio) donde una vez alcanzada la CMC, la altura de espuma permanece constante. Es claro, entonces, que el comportamiento del HEE es intermedio entre el del ZBE y el de los tensoactivos formales. Este hecho puede entenderse en terminos de que el tamaño del HEE es más cercano al de un tensoactivo y que, como se menciona en Capítulo I, es más hidrofóbico que el ZBE.

Para la mezcla ZBE-H<sub>2</sub>O, además de las propiedades de superficie se han determinado propiedades de bulbo y dinámicas: volúmenes molares aparentes<sup>3</sup>, capacidades caloríficas aparentes<sup>3</sup>, velocidad de sonido<sup>26</sup>, expansibilidades<sup>27</sup>, entalpías molares parciales<sup>28</sup> y coeficientes de difusión mutua<sup>29</sup>. El análisis de todos estos resultados apoya la existencia de agregados o pseudomicelas de ZBE. Para el caso de la mezcla HEE-H<sub>2</sub>O, muy recientemente se han reportado<sup>30</sup> mediciones de volumen molar aparente del HEE y velocidad de sonido a 5°C. La variación de estas dos propiedades con concentración de HEE, cambio de pendiente en el volumen aparente y un máximo en la velocidad de sonido (mínimo en la compresibilidad), son indicativas de que en el bulbo de la solución existe un proceso eficiente de empaquetamiento molecular, es decir, las moléculas de HEE en el bulbo de la solución no están aleatoriamente distribuidas sino que están agrupadas formando las estructuras que aquí hemos denominado agregados o pseudomicelas. Es importante señalar que los cambios en el volumen molar aparente del HEE y la velocidad de sonido arriba descritos fueron encontrados a una fracción mol de HEE de

0.004<sup>30</sup>. Esta concentración difiere de la encontrada aquí para el máximo en la estabilidad de espuma y de  $X^*$ . Dado que se ha encontrado<sup>31</sup> que pequeñas cantidades de una impureza tensoactiva tienen un gran efecto sobre las propiedades de superficie de la mezcla 2BE-H<sub>2</sub>O, es probable que estas diferencias sean causadas por las impurezas presentes en nuestro sistema (el HEE utilizado fue de 99.35% de pureza, capítulo III). Explorar en detalle esta posibilidad es una de las sugerencias para trabajo futuro que se detallan en el capítulo VII.



## CAPITULO VI.

### CONCLUSIONES.

Se determinaron experimentalmente la curva de coexistencia, la tensión superficial y la estabilidad de espuma del sistema HEE-H<sub>2</sub>O. La curva de solubilidad muestra una Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior (TCSI) localizada en 10.3°C y una fracción mol  $X_{HEE} = 0.0109$ . La tensión superficial y la estabilidad de espuma fueron medidas en función de la concentración de HEE a 5°C y 9°C. A ambas temperaturas, la tensión decrece drásticamente para después permanecer constante y la estabilidad de espuma presenta un máximo; estos máximos ocurren a aproximadamente la misma concentración a la cual la tensión se torna constante. Estas variaciones pueden explicarse en términos de la formación de agregados o pseudomicelas de HEE.

Por otra parte, dado que los cambios en tensión superficial y estabilidad de espuma descritos son menores en magnitud a medida que la temperatura de la mezcla se acerca a la TCSI, la formación de agregados no parece estar relacionada con este punto crítico de solubilidad.

## CAPITULO VII

### SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

1.- En este trabajo se encontró que para la mezcla HEE-H<sub>2</sub>O, las concentraciones a las cuales la tensión se vuelve constante, la estabilidad de espuma y la velocidad de sonido son máximas no son iguales (como en el caso de la mezcla 2BE-H<sub>2</sub>O). En el capítulo V se menciona que esta diferencia entre las mezclas puede deberse a los distintos grados de pureza de 2BE y HEE que fueron utilizados. Con objeto de comprobar si esta hipótesis es cierta, sería interesante purificar el HEE hasta una pureza de 99.9% y determinar (a una sola temperatura) la tensión superficial, espuma y la velocidad de sonido.

2.- La capacidad calorífica aparente ha mostrado ser un indicador muy sensible de la formación de agregados y otro tipo de estructuras en el bulto de las soluciones<sup>2</sup>. A pesar de contar con el equipo necesario, la viscosidad de las soluciones imposibilitó su medición. En la actualidad ya se cuenta con una bomba de inyección capaz de manejar fluidos de esa viscosidad y, por tanto, se recomienda que se realicen estas mediciones a 5° y 9°C.

3.- Dado que para la mezcla 2BE-H<sub>2</sub>O se conocen los coeficientes de difusión mutua<sup>29</sup> y que estos proporcionaron información valiosa sobre algunas características de agregados de 2BE en agua, se sugiere hacer las mismas mediciones para el caso HEE-H<sub>2</sub>O.

4.- Con objeto de intentar obtener información acerca del tamaño de los agregados de HEE en agua, se sugiere hacer mediciones de dispersión de luz.

## REFERENCIAS

- 1.- Gracia, J.; Guerrero, C.; Llañes, J. G. & Robledo, A.  
*Journal of Physical Chemistry.*, 90, 1350, (1986).
- 2.- Elizalde, F.; Gracia, J. & Costas, M. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 3565, (1988).
- 3.- Roux, G.; Perron, G. and Desnoyers, J.E. *Journal Physical Chemistry* 82, 966, (1978).; Roux, G.; Perron, G. and Desnoyers, J.E. *J. Solution Chem.* 7, 639, (1978)
- 4.- Weissberger, A.  
**Techniques of Chemistry**  
Vol. I Physical Methods for Chemistry  
3rd Edition  
Jhon Willey & Sons, New York, (1971).
- 5.- Alexew, W.; *J.Prakt. Chem.* 25, 518, (1882).
- 6.- Pugacevich, P.P.  
**Experimental Thermodynamics.**  
Vol. II, Cap. 20 *Interphase Surface Tension.*  
Butterworths, London, (1975).
- 7.- Eötvös, R.; *Ann. Physic.* 27, 448, (1886).
- 8.- Ramsey, R. and Shields, J.; *Trans. Roy.Soc.* A184, 647,  
London (1893).
- 9.- Aubert, H.J.; Kraynic, M.A. and Rand B.P.; *Scientific American.*, 254, [5], 74-82, (1986).
- 10.- Kitchener, J. A.  
**Recent Progress in Surface Science.**  
Vol.1,

Academic Press, New York, (1961).

- 11.- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.  
Vol.11, Foam and foam control.  
5th Edition  
Verlag Chemie Frg. (1988).
- 12.- Almgrin, J.F.Jr. & Taylor, E.J.; *Scientific American.*,  
235, [1], 82-93, (1976).
- 13.- Brandy, P. and Ross, S.; *Journal of the American  
Chemical Society* 66, 1348-1356, (1944).
- 14.- Bikerman, J.J.; *Trans. Faraday. Soc.* 34, 634, (1938).
- 15.- Hoffman, H. and Peters, H.; *Colloid-Z.* 97, 161, (1941).
- 16.- Ross, S. & Nishioka, G. *Journal of Physical Chemistry.*,  
79, 1561-1565, (1975).
- 17.- Harkins, D. W. & Jordan, F.H. *Journal of the American  
Chemical Society.*, 52, 1751-1782, (1930).
- 18.- Chakhovskoy, H and Martin, H.R., *Bull. Soc. Chim. Belg.*,  
65, 474-493, (1956).
- 19.- Martelluci, S. and Chester, N.A.  
*Progress in Microemulsions.*  
61-71.  
Plenum Publishing Corporation. (1989).
- 20.- Schubert, K.V., Strey, R. and Kahlweit, M.; *Journal of  
Colloid and Interface Science*, 141, [1], 21-29, (1991).
- 21.- Davis, M.; Depto de Química, Universidad de Texas en el  
Paso, Comunicación personal.
- 22.- Adamson, W.A.

Physical Chemistry of Surfaces

4th Edition

John Wiley & Sons.

USA, (1982).

- 23.- Wieczorek, A.S.; *J. Chem. Thermodynamics.*, **24**, 129-138, (1992).
- 24.- Ross, S. and Townsend, D.F.; *Chem. Eng. Commun.*, **11**, 347, (1981).
- 25.- Gray, F.W. and Geracht, I.J.; *Journal Organic Chemistry* **20**, 511. (1955).
- 26.- Rao, N.P. and Verrall, R.E.; *Can. J. Chem.*, **65**, 810, (1987).
- 27.- Roux, G.; *Int. Data Ser. B*, **47**, (1978).
- 28.- Andersson, B. and Olofsson, G.; *J. Solution Chem.*, **17**, [12], 1169, (1968).
- 29.- Castillo, C.R.; Domínguez, C.H. and Costas, M.; *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 8731-8734, (1990).
- 30.- Douheret, G.; Davis, I.M.; Hernández, E.M.; Hogseth, E. and Holland, H.; *Volumetric Properties of the [2-(2-hydroxyethoxy)ethanol] + Water, at 278.15°K.*; Presentado en 12th IUPAC CONFERENCE ON CHEMICAL THERMODYNAMICS; Snowbird Utah, USA.; 16-21 August 1992.
- 31.- Martínez R.L.M.; *Efecto del HEE sobre la Curva de Coexistencia y las Propiedades de Superficie de la Mezcla 2BE + H<sub>2</sub>O.*; Tesis de Licenciatura, UNAM. Fac. de Química México; (1992).