

PROPIEDADES DE SUPERFICIE: TENSION SUPERFICIAL Y ESTABILIDAD DE ESPUMAS EN LOS SISTEMAS 2-BUTOXIETANOL Y HEXOXIETANOL EN AGUA.

Francisco Elizalde Báez y Silverio Sánchez-Corona

Depto. de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, D.F.

Se presenta un estudio de las propiedades superficiales, como la tensión superficial y la estabilidad de la espuma transitoria, en la zona rica en agua de los sistemas binarios, 2 butoxietanol + agua y hexoxietanol más agua, estas mezclas son de particular interés ya que presentan la formación de agregados en bulto, los cuales se reflejan directamente en las propiedades superficiales. La estabilidad de una espuma transitoria puede considerarse como una propiedad más para detectar asociación molecular en bulto, debido a la sensibilidad que muestra en bulto al tipo de agregado.

INTRODUCCION

El 2-butoxi etanol (2BE) y el hexoxietanol (HEE) son moléculas que presentan una similitud a los tensoactivos, porque presentan la característica de abatir la tensión superficial del solvente, en este caso el agua; un tensoactivo molecularmente esta constituido por una porción hidrofílica y otra hidrofóbica, esta bifuncionalidad se traduce en posiciones y orientaciones favorables hacia la superficie de los fluidos donde adquieren un estado de mínima energía, por lo tanto, un tensoactivo es una molécula "anfifílica" que en el caso del 2BE y HEE son moléculas mucho más pequeñas; ocupando una función intermedia con respecto a un tensoactivo, por lo cual, no se pueden llamar anfifílicas.

Los estudios sistemáticos de las propiedades termodinámicas de no electrolitos en agua, conduce a la obtención de información relativa a las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto. Estas interacciones son de especial interés cuando se presenta un alto grado de estructuración en solución acuosa, donde las interacciones del solvente y los agregados juegan un papel importante ya que estas propiedades de bulto en tensoactivos convencionales<sup>1,2,3</sup> se han estudiado a través de medidas detalladas de capacidad calorífica, volúmenes, expansibilidades y comprensibilidades. Los datos de capacidad calorífica son de especial interés por su alta sensibilidad a cambios estructurales en solución<sup>3,4</sup>. Las mezclas de 2BE + agua y HEE + agua son de particular interés ya que presentan en las propiedades de bulto cambios drásticos en relación a concentración y temperatura.

El estudio de la tensión superficial ( $\sigma$ ) y estabilidad de la espuma ( $h$ ) se realizó en la zona donde se presenta una sola fase rica en agua, observándose que  $h$  aumenta hasta obtener un valor máximo y después decae hasta un valor mínimo para

cada sistema y decae rápidamente hasta un valor mínimo y constante. Ambas propiedades son directamente influenciadas por la temperatura; al aumentar la temperatura el máximo de  $h$  tiende a ser menos pronunciado y se presenta a concentraciones menores, la  $h$  tiende a abatirse más obteniéndose su valor mínimo a menor concentración alejándose de la temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI) Fig. 1.

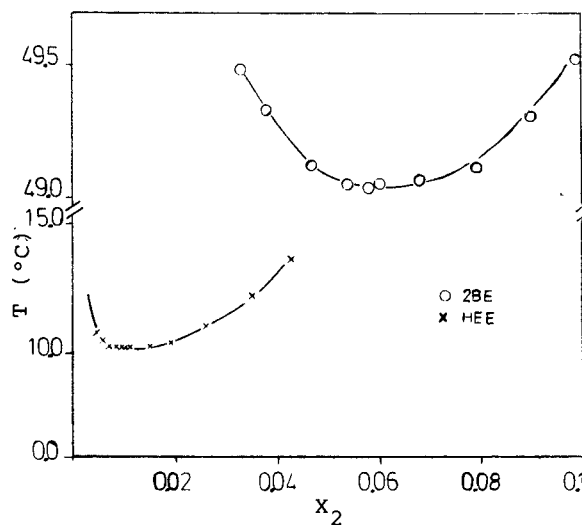


FIG. 1

La formación de agregados en bulto, se refleja directamente en las propiedades superficiales como la tensión superficial y la estabilidad de espuma.

En el caso de la mezcla fenol + agua<sup>5</sup> y 2BE + agua<sup>6</sup>, los cambios en las propiedades de bulto: conductividad molar (fenol + agua) y capacidad ca-

lorífica (2BE + agua) y las propiedades de superficie (tensión superficial y estabilidad de espumas) fueron interpretados en términos de la formación de agregados de fenol y 2BE en solución. En el presente trabajo se reporta la tensión superficial y la estabilidad de espumas transitorias del 2BE y HEE en agua como una función de la concentración y a las temperaturas 4, 25 y 48 °C para 2BE, 5 y 9 °C para HEE. La interrelación de estas propiedades y el comportamiento de las propiedades de bulto<sup>3,5,6,7</sup> proporcionan un cuadro termodinámico que se discute en términos de agregados moleculares en bulto y sus efectos en la superficie.

#### PARTE EXPERIMENTAL

La tensión superficial de las soluciones se determinó por el método del desprendimiento de anillo, con un tensiómetro de tipo Du Nouy (CENCO-70535) de alambre de tensión. El anillo es de Platino-Iridio, con un perímetro medio de  $L=5.992$  cm. y relación de radios  $R/r=53.6$ , fué sometido a limpieza con agua destilada y acetona de forma alterna con el tratamiento del metal a la flama de reducción. Para obtener los valores absolutos de las determinaciones, éstos se corrigieron de acuerdo al trabajo original de W. Harkins y H. Jordan. La celda de operación, con control de temperatura, es de vidrio con una chaqueta para el control de temperatura.

Para medir la estabilidad de las espumas se empleó un medidor de espumas dinámico del tipo desarrollado por Ross y Nishioka, que consiste de un cilindro de vidrio de 3 cm. de radio interno y 35 cm. de altura con una chaqueta para el control de temperatura. En todas las corridas se usó el mismo volumen inicial de la solución (con agitación constante); la altura de la espuma se midió con un catetómetro con precisión de 0.005 cm. Se usó nitrógeno como el gas espumante; el gasto se controló con un rotámetro calibrado. Las medidas en la altura de la espuma se realizaron a un gasto constante de 3.38 ml/seg. para el 2BE y de 0.35 ml/seg. para el HEE.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

La tensión superficial y las alturas de la columna de espuma, como función de la fracción molar de 2BE, a 4, 25 y 48 °C, se muestran en las figuras 2,3 y para el HEE, a 5 y 9 °C se muestran en las figuras 4,5. Comparando las figuras 2,3 y las figuras 4,5 se aprecia que los cambios drásticos en las propiedades aparecen en una región localizada en una fase líquida alejada en concentraciones y temperaturas de la curva de coexistencia líquido-líquido (fig. 1). Comparando la temperatura y los cambios de concentración mostrados en las figuras 2,3 para el 2BE y las figuras 4,5 para el HEE se observa una correlación entre el comportamiento de la tensión superficial y la estabilidad de la espuma. Los resultados de las figuras 2,3 y 4,5 se pueden dividir en tres grandes regiones de concentraciones: a 25 °C para el 2BE corresponden a  $0 < X_2 < 0.001$ ,  $0.001 < X_2 < 0.017$ ,  $X_2 > 0.017$  y a 5°C para el HEE corresponde de  $0 < X_2 < 0.003$ ,  $0.003 < X_2 < 0.004$  y  $X_2 > 0.004$ .

La primera región, la más diluida, corresponde a la formación de la capa superficial de 2BE ó HEE para la superficie aire/agua. La disminución de la tensión superficial y el incremento moderado en la estabilidad de la espuma se produce por la adsorción incipiente.

La superficie de las nuevas burbujas se someten a un tiempo de resistencia en el líquido y de aquí su habilidad para tender a tensiones de equilibrio mediante la captura de moléculas. Algunas de estas burbujas circulantes se a-

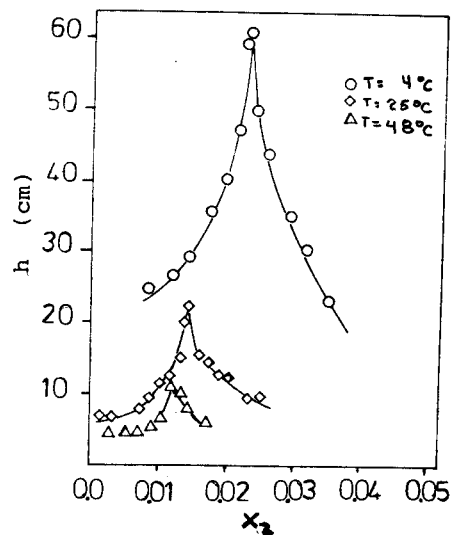


Fig. 2

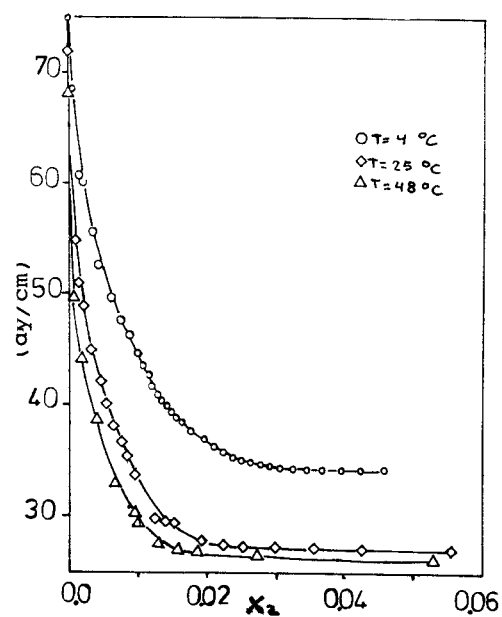


Fig. 3

Fig. 4

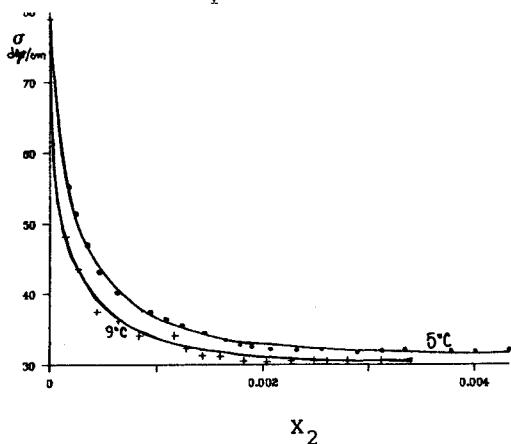
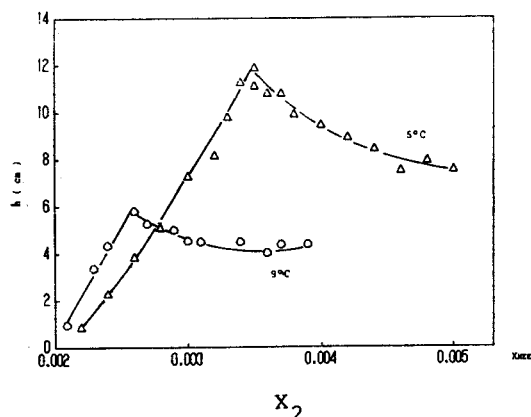


Fig. 5



proximan produciendo concentraciones interfaciales de películas líquidas más estables, este proceso incrementa su eficiencia con respecto a la concentración. La estabilidad de las películas líquidas que constituyen la columna de espuma sobre la solución también incrementan la densidad ya que actúan como tensoactivos. En esta región de concentración la estabilidad de la espuma tiende a aumentar muy lentamente indicando que en el bulto existe una distribución aleatoria de moléculas de 2BE ó HEE.

Al ingresar a la segunda región de concentración, es notable el incremento en  $h$ , propiedad que típicamente aumenta en forma monótona para los tensoactivos en agua, conforme la concentración se aumenta. En contraste el 2BE y HEE muestran un máximo. Cualitativamente cambios similares para  $h$  ocurren en solución acuosa para el fenol<sup>5</sup>.

Aquí el incremento rápido en  $h$  parte de la concentración micelar crítica (cmc) y el mismo pico se identifica como el proceso de micelización; las micelas no se forman instantáneamente a la cmc pero probablemente se forman agregados pequeños produciendo un tamaño óptimo requerido al variar la temperatura. Para este caso la  $h$  en HEE, es análoga a la de la figura 3 para el 2BE, en donde

el pico en  $h$  aumenta de tamaño y aparece a concentraciones mayores conforme se disminuye la temperatura. La variación de  $h$  observada en las figuras 3 y 5 reflejan la asociación entre moléculas de 2BE y HEE respectivamente, este es un proceso estructural en el que se forman agregados de 2BE y HEE. Este tipo de organización puede ser contemplada como asociaciones complejas de solvente compartido similar a la que ocurre en los "clatratos". Esto indica que los agregados de 2BE en agua se parecen a los del 2BE puro<sup>6</sup> y similarmente se presenta este comportamiento en el HEE. Simultáneamente el incremento rápido en  $h$  de las figuras 3 y 5, la tensión superficial disminuye moderadamente comparado con la caída drástica en la primera región de concentraciones. Aquí se presenta una competencia entre la formación de agregados y la migración a la superficie.

La tercera región de concentración se caracteriza por la constancia de la tensión superficial y una completa inversión del comportamiento en la estabilidad de la espuma.

La tensión superficial (fig. 2) se representa por la isoterma Szyszkowsky-Langmuir; modelo que indica que en esta región la concentración de superficie es prácticamente uno, es decir a 25 °C y  $X_2=0.0163$  la superficie está cubierta en un 98.4% con moléculas de 2BE segregado en el bulto impide su transferencia para la resucción del área superficial, haciendo la película de la espuma menos estable. La capa absorbida se acomoda a través de la agregación produciendo el abatimiento de la estabilidad de la espuma. Una solución compuesta de microfases en bulto<sup>3</sup>, que se presenta como una solución macroscópicamente normal.

Esta región se caracteriza por la existencia de algunas estructuras donde moléculas tanto de 2BE como de HEE simultáneamente se estrechan. Para tensoactivos donde el tema de estructura es idóneo, se presentan como micelas en bulto, ejemplo soluciones acuosas de alquilbencensulfonato de sodio<sup>10</sup>, esto se presenta: i) conforme la concentración del tensoactivo se incrementa, la tensión superficial cae rápidamente y la estabilidad de la espuma se incrementa y ii) cuando la tensión superficial alcanza un valor constante, indica que en las vecindades de la cmc la altura de la espuma alcanza un máximo. Al incrementarse más la concentración del tensoactivo la altura de la espuma se mantiene constante. Similarmente, entre el comportamiento de un tensoactivo formal con el 2BE y HEE se sugiere que el 2BE y HEE actúan como pequeños tensoactivos; la formación de las micelas en la solución, permite que muchas moléculas de tensoactivos se acomodan en la superficie hasta saturarla, alcanzando las mezclas acuosas de 2BE el mismo objetivo a través de la formación de agregados, pero parece indicar que para el caso del HEE la formación de agregados se obtiene después de alcanzar la superficie su saturación, dando a entender que la presencia de dos moléculas de oxígeno en la estructura del HEE impide más el fenómeno de agregación, pero a la vez ayuda a la adsorción. Esto nos muestra que la competencia entre la adsorción y la formación de agregados es más fuerte y se beneficia más la vía hacia la adsorción. Estos agregados resultan de un balance delicado entre las diferentes interacciones que se atraen en solución<sup>11</sup>: las auto-asociaciones de moléculas de 2BE y HEE a través de enlaces de hidrógeno vía sus grupos hidroxilo,

los enlaces de hidrógeno entre 2BE ó HEE y agua vía el oxígeno y el grupo hidroxilo en 2BE ó HEE, interacciones entre la cadena hidrofóbica de 2BE ó HEE y agua como fuente entre sus cadenas y finalmente las interacciones agua-agua.

La dependencia de la concentración y temperatura en las figuras 2,3 y 4,5 no presenta una relación con la habilidad de la solución para no mezclarse a 49.04 °C para el 2BE y a 10.30 °C para el HEE, los cambios tienden a hacerse más agudos conforme la temperatura se reduce, esto implica que a bajas temperaturas ambas moléculas (2BE y HEE) primero pasan por una etapa de hidratación favoreciéndose el fenómeno de agregación en forma de di, tri ó tetrámeros en solución, implicando que este tipo de agregados confieren una mayor estabilidad a la espuma, pero al aumentar la temperatura las moléculas tienden a sufrir una deshidratación facilitando de esta manera la incorporación de unidades moleculares de 2BE ó HEE al tipo de agregados formado a baja temperatura, lo cual produce una menor estabilidad en la espuma por efectos del tamaño de agregado y de la temperatura ya que la temperatura influye directamente sobre la espumación. A mayor temperatura, menor espumación e inversamente entonces, el aumento de la temperatura inhibe la formación de espuma. Así el fenómeno más importante para la estabilidad de la espuma esta regido por el tipo de agregado y de esta manera podemos decir que la estabilidad de espumas transitorias no está controlado solamente por efectos superficiales (adsorción) sino también de bulto.

En resumen la estabilidad de una espuma transitoria puede considerarse como una propiedad más para detectar asociación molecular en bulto, debido a la sensibilidad que esta mostró en bulto en estos casos.

#### REFERENCIAS

1. O. Kiyohara, G. Perron and J.E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, 53, 2591 (1975).
2. C de Visser, G. Perron and J.E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, 55, 856 (1977).
3. G. Roux, G. Perron and J.E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 7, 639 (1978); G. Roux, G. Perron and J.E. Desnoyers, *J. Phys. Chem.*, 82, 966 (1978).
4. M. Costas and D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 81, 635 (1985); M. Costas and D. Patterson, *Thermochim. Acta* (in press).
5. J. Gracia, C. Guerrero, J.G. Llañes and A. Robledo, *J. Phys. Chem.*, 90, 1350, (1986).
6. F. Elizalde, J. Gracia and M. Costas, *J. Phys. Chem.*, 92, 3565 (1988).
7. J. Lara and J. E. Desnoyers, *J. Solution Chem.* 10, 465 (1981).
8. W. D. Harkins and H. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1751 (1930).
9. S. Ross and G. Nishioka, *J. Phys. Chem.*, 79, 1561 (1975); S. Ross and G. Nishioka in *Foams*, R.J. Akers, Ed., Academic Press, New York (1976), p 17.
10. F.W. Gray, F. Gerecht and I. J. Krems, *J. Org. Chem.*, 20, 511 (1955); M.J. Rosen in *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience, New York (1978), Chapter 7.

11. D.F. Evans and B.W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, 90, 226 (1986); P. Mukerjee, *Ber Bunsenges. J. Phys. Chem.*, 82, 931 (1978).