

Tesis de Posgrado

Obtención de curvas de distribución de partículas de cera de abejas en suspensión en función de los radios

Alvarez Herrero, Ramón

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Alvarez Herrero, Ramón. (1942). Obtención de curvas de distribución de partículas de cera de abejas en suspensión en función de los radios. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0278_AlvarezHerrero.pdf

Cita tipo Chicago:

Alvarez Herrero, Ramón. "Obtención de curvas de distribución de partículas de cera de abejas en suspensión en función de los radios". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0278_AlvarezHerrero.pdf

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR AL
TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

F.C.E.F.N.A.

perteneciente
al ex-alumno

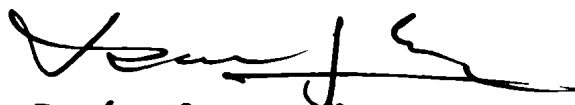
RAMON ALVAREZ HERRERO

ii-----ii

Introducción - El trabajo que se presenta a continuación ha sido realizado de acuerdo al plan de tesis elevado ante el Sr. Decano de la F.C.E.F.N., y aprobado en su oportunidad, con el objeto de optar al título de doctor en Química .

El autor quiere dejar constancia de su agradecimiento al Sr. Prof. D. Carlos E. Prelat por las eficaces indicaciones recibidas y por la lectura y sugerencias hechas sobre el original del trabajo .

Asimismo , hace presente su agradecimiento muy íntimo a los Srs. Constante Klein y J. Mazar Barnett por la ayuda en la parte fotomicrográfica y en la copia fotográfica de los dibujos y curvas que acompañan a la presente contribución .



Ramón Álvarez Herrero .

Bs As Mayo 1972.

Tesis : 278

PLAN DE TESIS PARA OPTAR
AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

COENBA.

PERTENECIENTE
al ex-alumno

RAMON ALVAREZ HERRERO .

OBTENCION DE CURVAS DE DISTRIBUCION DE PARTICULAS DE CERA DE ABEJAS EN SUSPENSION EN FUNCION DE LOS RADIOS.

- I) - Estudio de la bibliografía existente sobre la distribución de partículas en las suspensiones y emulsiones .
- II)- Adopción de una técnica que permita seguir la acumulación ó sedimentación de suspensiones de cera en una determinada zona del sistema .
- III)-Elección de las concentraciones de cera y agentes estabilizantes, con preferencia jabones sódicos y potásicos, necesarias para obtener los sistemas .
- IV) -Normalización ("standardización") de las sustancias empleadas .
- V) - Determinación de curvas de acumulación por la técnica elegida .
- VI)- Determinación de las curvas de distribución de partículas de cera de cada dispersión en función de los radios, por aplicación de la ley de Stokes y del método gráfico de Svedberg .

---000---

INDICE

<u>1) PARTE TEORICA</u>		-Aparato diseñado,	p.17
-Consideraciones Generales, p.1		-Termostatación del dispositivo ,	p.18
-Conceptos Modernos de los fenómenos de interfase, p.2		-Cálculo de las concentraciones de las muestras ,	p.19
-Carga eléctrica de las partículas de disperso, p.5		-Taras, Pesadas, etc.,	p.19
-Trabajo de adhesión y ángulo de contacto, p.6		-Determinación de las concentraciones de cera y jabones emulsificantes,	p.20
-Viscosidad de las Dispersiones y de las fases, p.9		-Normalización de las sustancias empleadas ,	p.20
-		-Determinación de las curvas de acumulación para diversas concentraciones, etc. ,	p.21
<u>2) PARTE EXPERIMENTAL</u>		-Cálculo de la constante K (eq.14) ,	p.25
-Estudio de la Sedimentación , p.12		-Cálculo de r para cada dispersión ,	p.26
-Técnicas que permiten seguir la acumulación , p.15		-Conclusiones ,	p.28
-Adopción de una técnica para seguir la acumulación de dispersiones de cera , p.16		-Bibliografía consultada,	p.31
-Errores en el método de determinación directa de la concentración , p.16			
		<u>APENDICE</u>	
		Material gráfico del trabajo.	

1) PARTE TEORICA .

Consideraciones Generales sobre los Sistemas Dispersos Microscópicos. Revisión de la bibliografía particular.

Un sistema disperso microscópico puede ser obtenido por dos caminos : a) desintegración de la substancia a dispersar en el seno de la fase externa ó medio, y , b) condensación de aquella hasta que los conglomerados alcancen dimensiones microscópicas (unos 0,5 μ). Este último procedimiento es particularmente aplicable al caso de los sistemas coloidales, en tanto que el primero, que produce suspensiones relativamente más groseras, tiene utilidad en el terreno de la industria o de aplicación farmacéutica.

La estabilidad de los sistemas dispersos depende de numerosos factores : 1) viscosidad del medio ; 2) tamaño de las partículas del disperso ; 3) tensión interfacial ; 4) adsorción de cargas eléctricas en la interface ; 5) diferencia de densidades entre la fase dispersa y la externa . El tamaño de las partículas interviene doblemente como factor de estabilización : a menor radio de ellas, la velocidad de sedimentación es menor, según la ley de Stokes (1852), y por otro lado, crece la influencia del movimiento browniano, que se opone al efecto de sedimentación . Según Sumner (1) un factor importante en la estabilidad de una dispersión lo constituye la vejez de la misma.

No se conoce una expresión cuantitativa que relacione en forma dependiente aquellas variables, pero sí se puede vincular el comportamiento de los sistemas dispersos al conocimiento cualitativo de cada una de ellas.

Un aspecto importante del estudio sobre emulsiones y suspensiones es la formulación de teorías generales que expliquen la influencia de cada uno de los factores citados . El problema, enfocado desde diferentes ángulos ha conducido a teorías particulares, como Clay-ton menciona (2). Se puede adelantar, como concepto general, lo siguiente : alta viscosidad del medio, baja tensión interfacial, pequeño radio medio de las partículas, una cierta concentración iónica óptima, reducida ó nula diferencia de densidades, favorecen la estabilidad de los sistemas dispersos.

La estabilidad de una dispersión puede ser mejorada mediante la adición de los llamados agentes emulsionantes, los cuales, por regla general, son substancias que bajan la tensión superficial del medio dispersivo . Precisamente, el punto de ataque de la mayoría de las teorías lo ha constituido la relación entre los fenómenos de adsorción que se producen en la superficie de separación de dos medios, el externo y el disperso, y el descenso de la tensión superficial del primero de ellos. En lo que a esto último se refiere, no existe duda de que la capacidad dispersiva crece con la reducción de la tensión interfacial . Esta observación ha dado origen a la llamada teoría de la tensión superficial, y a admitir la existencia de una lámina ó "film" en la interface , a cuyas propiedades viscoideas se deberían, en ciertos casos, según Donnan (2) las de las emulsiones y dispersiones. Algunos autores, por otra parte, han hecho coincidir la existencia de esa lámina interfacial y los fenómenos de adsorción

de cargas eléctricas en la misma superficie de separación ; tal es teoría de Roberts (3), que admite una doble capa de Helmholtz en ambos lados de la interface.

Conceptos modernos de los fenómenos de interface .

Es posible preparar emulsiones de aceites en agua mediante la adición de OHNa , u otros álcalis, y se ha demostrado que la facilidad de emulsificación crece con la acidez del aceite empleado, ó, lo que es equivalente, con la concentración de jabón formado . Las soluciones jabonosas, como sabemos, tienen menor tensión superficial que el agua pura . Resulta, así, lógico, relacionar la tensión superficial con el poder emulsionante . Según han demostrado, en diferentes oportunidades, Donnan (2), Mayer, Schäffer y Terroine (4), y Dubrissay y Picard (5), el poder emulsificante de los ácidos de la serie grasa crece con el aumento del peso molecular, simultáneamente con el descenso de la tensión superficial del agua y la aparición de las propiedades altamente coloides de las sales alcalinas de los mismos en solución acuosa. El ácido heptílico es el primer término de la serie que muestra esa coincidencia . En el caso de las soluciones jabonosas se ha llegado a la conclusión (Hauser, 6) de que las moléculas de jabón se orientan en la interface, perpendicularmente, estando el extremo polar en la fase externa (agua) para el caso de las emulsiones del tipo "aceite en agua". Las emulsiones inversas, "agua en aceite" responden a un tipo estructural semejante, poseyendo el grupo polar disuelto en el "aceite" (fase externa), para lo cual deben figurar metales de valencia superior a 1, en lugar de metales del primer grupo (2, 6, 21).

En todos esos casos se ha podido comprobar la validez de la ecuación de la isoterma de adsorción de Gibbs, por lo menos en su sentido cualitativo :

$$M = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad (\text{eq. 1})$$

en la que $d\gamma/dc$ es el coeficiente de variación de la tensión superficial con la concentración, y M la masa adsorbida.

Por su parte, Adam (6) ha demostrado que en toda superficie que cumple la isoterma de adsorción de Gibbs se verifica que :

$$\gamma \cdot l^2 = \text{const.} \cdot T \quad (\text{eq. 2}) \quad ,$$

ó sea : el producto de la tensión superficial por la superficie es constante, isotérmicamente; el valor del producto, por tanto, depende de la temperatura . Esta ecuación resume la cinética de las superficies, siendo de observar que la forma de la misma es similar a la de la ecuación general de los gases . Las superficies manifiestan posibilidades de trabajo en un espacio de dos dimensiones, en forma equivalente a como los gases lo realizan en el espacio de tres . Una capa ó lámina límite debe ser considerada como dos superficies adosadas, en cada una de las cuales se manifiestan sendos trabajos, ó sea, que en ambas, en general, el producto $\gamma \cdot l^2$ tiene diferentes valores, dependiendo de la naturaleza de cada lado de aquella . La constante de la ecuación anterior no debe, pues, ser considerada como universal, a la inversa de lo que sucede en el caso de los gases.

dos, de naturaleza sólida y de muy heterogéneas estructuras químicas. De esta última posibilidad de emulsificación se conocen muchos ejemplos, como brevemente se resumirá. Debemos pensar, entonces, que una hipótesis de la emulsificación basada en argumentos puramente químicos (por ejemplo: el grupo polar soluble en agua, y el resto de la cadena soluble en el medio no acuoso) implica una limitación, porque se requeriría respetar la naturaleza química del emulsionante en cada caso particular, respondiendo, al mismo tiempo, a las premisas de una teoría general. Parece poco probable, a primera vista, que esto pueda ser alcanzado. Si se prescindiera, en cambio, de aspectos químicos, ó sea, si se renuncia a explicar como actúa específicamente cada agente, puede llegarse a una serie de relaciones que, en cierto modo, nos facultan, virtualmente, para predecir el comportamiento de un sistema dado. Para esto hace falta hacer intervenir algunos conceptos nuevos: "trabajo de adhesión" y "ángulo de contacto".

El caso mencionado de la emulsificación por materiales sólidos muy subdivididos, en íntima relación con el fenómeno de mojado de las superficies por los líquidos, ha dado lugar a la introducción, en la investigación sobre emulsiones, de aquellos conceptos. Pickering y Bhattacharjee fueron de los más dedicados investigadores en este terreno. El primero ha obtenido emulsiones de aceites en agua mediante la intervención de polvos de sulfatos metálicos (13). El segundo ha asimilado el comportamiento de las capas interfaciales formadas por materiales subdivididos, en medios líquidos, con el fenómeno de mojado, a que se hizo referencia (14). Por supuesto, otros investigadores han contribuido en estas mismas cuestiones (15).

El enorme material experimental acumulado, que complica la interpretación química de los hechos, obligando a recurrir a conceptos de mayor amplitud para interpretar el mecanismo de la interfase líquido-líquido, no ha sido obstáculo para que la investigación química arribase, por su propia cuenta, al conocimiento de las condiciones de estructura interna que deben llenar las moléculas consideradas como superficialmente activas, y con capacidad emulsificadora. Se ha podido descubrir, así, de una vez para siempre, de la necesidad de un balance en el interior de las moléculas, entre los grupos polares, que regulan la solubilidad en el agua, y los no polares. Esa condición vale tanto para los típicos agentes emulsificadores, como para los humectantes y, en general, todas las sustancias que modifiquen la tensión superficial. El caso de los materiales subdivididos debe ser contemplado separadamente. De acuerdo a aquella condición, se requiere una cierta cantidad de grupos polares y de no polares dentro de la molécula para obtener determinado efecto sobre la tensión superficial. Por supuesto, las solubilidades del cuerpo en agua y otros solventes dependen de ese balance, y, en ciertos casos, se ha hallado una estrecha relación entre la solubilidad y el equilibrio eléctrico de la molécula, por un lado, y el efecto humectante o emulsificante. Según la bibliografía existente (16, 17, 18, 19, 20), es posible prever, a partir de conocimientos químicos, y razonando sobre analogías, el comportamiento químico-físico de esas moléculas balanceadas, especialmente en lo que se refiere a la actividad como humectantes y emulsificadores.

Todos estos hechos, experimentalmente fundados, parecerían suficientes para forzar una explicación de la emulsificación con argumentos químicos. Recordemos que se trata de agentes de composición conocida, y

en la mayoría de los casos, sintéticos, y que, por otro lado, la emulsificación se obtiene, como ya está mencionado, por materiales de los más diversos. Una argumentación generalizada podría servir como una hipótesis de trabajo, en forma más ó menos fructífera, pero mientras tanto, nos debemos limitar a la utilización de elementos que nos describan formalmente lo que sucede. McBain (20) ha hecho referencia a la situación diciendo que "es evidente que todavía se sabe muy poco de la naturaleza de las superficies líquidas".

Carga eléctrica de las partículas de disperso -

La existencia de los fenómenos de carga eléctrica en las dispersiones, incluso coloides (cataforesis, potencial de sedimentación, etc.), ha sido reconocida desde hace mucho tiempo con el concepto de la "doble capa de Helmholtz" (1879).

Las partículas dispersas adquieren cargas eléctricas por adsorción. La carga, de igual signo para todas las partículas de un sistema dado, aleja unas partículas de las otras, contribuyendo a la estabilidad de la emulsión. Concebida según Gouy (6), la carga de la partícula, constituida por iones adsorbidos, forma una nube iónica deformable. De este modo, la concentración de electrolito en el seno de la fase externa influye en el espesor de la capa adsorbida: a mayor concentración, menor espesor de la misma, de modo que los iones de esa nube ó atmosfera se aproximan más y más a la superficie de la partícula. McBain ha llamado "micela" al conjunto de la partícula y su atmosfera. El concepto de Gouy está en perfecto acuerdo con la teoría cinética, en tanto que una concepción como la de Helmholtz, al postular una doble capa de discontinuidad determinada, partía de supuestos que, aunque simplificadores, no pueden ser ya admitidos.

El potencial eléctrico establecido entre la superficie de la partícula y el medio ha sido llamado por Freundlich potencial electrocinético. Su orden de magnitud suele ser de 10^{-2} volts, para algunos casos estudiados (21), y debe ser distinguido del potencial termodinámico de Nernst (6, 2, 21), que se establece entre la partícula y el medio. Ambos pueden ser de distinto valor y signo, siendo únicamente el potencial electrocinético el que gobierna la estabilidad de las dispersiones. Esta última afirmación está experimentalmente probada por la existencia de un punto isoeléctrico en las soluciones de proteínas y en las dispersiones (22, 23). La inversión de las dispersiones se puede obtener, en ciertos casos, por la adición adecuada de electrolitos, y la experiencia se ha encargado de demostrar que la acción precipitante sobre una dispersión decrece con la valencia del ión empleado. De estas observaciones se ha podido formar la conocida serie de Hofmeister. Ahora bien: según sea el signo del potencial electrocinético, la adición de electrolitos puede decrecer ó aumentar la estabilidad de una dada dispersión, dentro de ciertos límites. Tal es el resultado del estudio de las curvas experimentales $\xi = f(\text{conc.})$, en las que el potencial electrocinético, ξ , se calcula mediante la expresión:

$$\xi = \frac{4 \pi e d}{D} \quad (\text{eq 3})$$

en la que figuran, además de ξ :

e = carga eléctrica de la partícula,
 d = espesor de la capa eléctrica adsorbida,
 D = constante dieléctrica del medio .

Parece lógico suponer que para un dado sistema, e y d pueden tener distintos signos, esto es, influir en forma opuesta en el valor de ξ . Tal conclusión se obtiene de la observación de las curvas de $\xi = f(\text{conc.})$, las que pasan, particularmente por un mínimo, mostrando efectos de variables contrarias. El razonamiento inmediato es, por tanto, este: al aumentar la concentración de electrolito en el medio, la carga de la partícula se hace mayor, y el espesor de la nube decrece, en un cierto entorno de concentración, prevaleciendo en un primer tiempo un efecto y en un segundo tiempo el efecto contrario. Debido a este cambio de forma en la curva del potencial ξ , se vé claramente como el aumento paulatino de la concentración de un dado electrolito puede afectar la estabilidad de un sistema disperso, produciendo la precipitación de la fase dispersa, ó la peptización del precipitado. Este tipo de curva se ha obtenido por la adición de electrolitos de alta valencia, mientras que por el uso de otros del tipo monovalente, las curvas son planas, ó ligeramente curvadas hacia el eje de la concentración, no pasando por un mínimo, alcanzando, en cambio, un valor suficientemente bajo del potencial ξ , en que el disperso precipita.

Egloff y Berkman (21) hacen notar que en lo que se refiere a los fenómenos eléctricos y su relación con la estabilidad de los dispersos, existen muchas teorías y hechos presumiblemente ciertos, "todos los cuales tienen un poco de verdad, pero no toda, excepto la realidad de la capa doble de Helmholtz (de Gouy-McBain, quizás sea mejor decir, creemos nosotros), que puede ser aceptada como hipótesis de trabajo para todas las clases de emulsiones".

Trabajo de Adhesión y Angulo de Contacto -

El estado del conocimiento sobre las emulsiones, teóricamente, no permite enunciar una teoría generalizada, como hemos adelantado. Las variables son muchas para poder, por el momento, hallar la relación que las vincula, y toda explicación, necesariamente, debe remitirse a describir lo que se ha observado en casos particulares bajo consideración. Se sabe, cualitativamente, que la estabilidad depende de la carga eléctrica, por ejemplo, y se intenta explicar el resultado cuantitativamente para las variables eléctricas de un sistema, nada más. La relación ulterior de ellas con otras de distinta naturaleza no nos es conocida. Asimismo, se hacen hipótesis sobre la forma de actuar del emulsionante, pero no se ha podido desarrollar, con seguridad, una teoría que envuelva el mecanismo de todos los agentes de emulsificación. Solamente se ha podido decir que la emulsificación se halla gobernada por tales factores, ó tales otros, y que en su mecanismo se ponen en manifiesto variaciones de la tensión interfacial entre los dos componentes principales del sistema. Como caso límite, cuando la diferencia de tensiones en una interface es cero, carece de sentido el concepto de emulsificación, y, de acuerdo al llamado teorema de Harkins, el arreglo de la superficie de separación (hipotética) debe ser tal que se alcance la miscibilidad completa. Se trabaja con elementos ó hipótesis de trabajo, no siempre susceptibles de verificación experimental.

Por otro lado, se conocen ciertas reglas prácticas, observadas en lo que llamamos superficies de discontinuidad, que se relacionan con la tensión interfacial de las fases en contacto. Son las de Antonow, Neumann, y las conocidas como "condiciones de equilibrio" de Harkins (2). Un sumario interesante de ellas se halla realizado por Bartell (17, 24, 25), quién es un especialista en la medición de ángulos de contacto. Los conceptos que se emplean en esas reglas, son:

- a) tensión superficial, ó interfacial,
- b) ángulo de contacto, ó sea, el realizado en el punto de reunión de tres fases,
- c) trabajo de adhesión, que es la energía desarrollada por unidad de superficie de dos medios que constituyen una interface, al producir esta última, con el signo cambiado. En otras palabras: el trabajo de adhesión es igual y de signo contrario a la energía libre de superficie,
- d) tensión de adhesión, que no es otra cosa que la expresión de las condiciones de equilibrio en el punto de contacto de tres fases, conocida como ley de Harkins, ó de Young, la que se puede expresar así:

$$A = \gamma_1 - \gamma_{1,2} = \gamma_2 \cos \theta \quad (\text{eq.4})$$

Los subíndices indican de acuerdo a la figura N°1. A su vez, por definición, el trabajo de adhesión es:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2} \quad (\text{eq.5})$$

en la que los subíndices, como anteriormente, señalan: 1 y 2 los medios en contacto, suponiendo como tercero el aire, y 1,2 la nueva superficie formada.

De las expresiones (eq. 4 y 5), deducimos lo siguiente:

- a) el mojado completo de una superficie, sólida ó líquida, por un líquido, se obtiene cuanto menor es el valor de θ , puesto que:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_{1,2}}{\gamma_2} = \frac{W_a}{\gamma_2} - 1 \quad (\text{eq.6})$$

en la que el máximo de W_a se obtiene para el mínimo de γ_2 , que es la tensión, contra el aire, de la fase que moja a la otra fase de tensión γ_1 .

- b) Si suponemos, ahora, una dispersión, cuya fase externa tiene la tensión γ_2 , se cumple que:

$$\begin{aligned} \gamma_{1,2} &= \gamma_1 + \gamma_2 - W_a \\ \gamma_{1,2} &= \gamma_1 - (W_a - \gamma_2) \end{aligned} \quad (\text{eq.7})$$

la que nos dice que para ser $W_a - \gamma_2$ máximo, debe ser γ_2 mínimo. El descenso de γ_2 se consigue por la adición de un cuerpo que se

concentra en la superficie, pues en tal caso, de acuerdo a la (eq.1) se debe producir un descenso de la tensión superficial del medio.
 c) Podemos, ahora, podemos considerar el caso de la emulsificación por la presencia de material finamente subdividido. Anteriormente se ha insinuado que la emulsificación, en estas condiciones, se halla en relación con el fenómeno de mojado. En el razonamiento que se sigue, la interface adquiere una importancia de tercer fase. Mientras que anteriormente se pudo razonar sin referencia a la doble superficie de la interface, ahora se impone considerar la existencia del fenómeno de mojado entre la fase externa y el emulsionante, y entre la fase interna y aquel. Como es lógico, carece de sentido físico suponer como fase interna a un sólido, ó, en otras palabras: no se trata aquí de casos de suspensiones. Para discutir el caso general, llamemos:

$\gamma_{1,2}$ a la tensión de fase externa-fase interna,
 $\gamma_{1,3}$ id. id. id. interna-sólido,
 $\gamma_{2,3}$ id. id. id. externa-sólido.

Se supone, implícitamente, que estas condiciones se cumplen siempre es decir, que la distribución de partículas en la interface es de modo que permite la existencia de la tensión $\gamma_{1,2}$ entre las dos fases, la interna y la externa, como lo muestra el dibujo (fig 2). La expresión de la tensión de adhesión (eq.4), adaptando convenientemente los subíndices:

$$\gamma_{1,3} = \gamma_{2,3} = \gamma_{1,2} \cos \theta \quad (\text{eq.8})$$

de donde:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{1,3} - \gamma_{2,3}}{\gamma_{1,2}} \quad (\text{eq.9})$$

de la cual deducimos que la partículas quedarán rodeadas por las:
 fase 2, si $\gamma_{2,3} > \gamma_{1,3}$ y se tiene: $\cos \theta$ posit., tal que $\theta < 90^\circ$,
 fase 1, si $\gamma_{2,3} < \gamma_{1,3}$ y se tiene: $\cos \theta$ negat., tal que $\theta > 90^\circ$.
 Cuando $\gamma_{2,3} = \gamma_{1,3}$, $\cos \theta = 0$, y por tanto, el polvo emulsionante se distribuye de modo que el ecuador de las partículas, supuestas esféricas, se halla en la línea teórica de interface. En otro caso cuando $\cos \theta = 1$, debe ser:

$$\gamma_{1,2} = \gamma_{1,3} = \gamma_{2,3} \quad (\text{eq.10})$$

que es la condición por la cual el sólido se sumerge en uno u otro líquido, dependiendo de los valores relativos de las tensiones en la misma ecuación.

Llegamos a la siguiente conclusión: supuestas esféricas las partículas de emulsionante, y dado que, entonces, la inclinación de la interface con la superficie de cada una de aquellas es constante, la de mayor poder de mojado (menor tensión con la interface), debe ser la externa, pues para mantener constante la inclinación de la interface con respecto a la superficie de cada partícula, la interface debe ser cóncava hacia el lado del líquido de mayor tensión, ó se

este último constituye la fase interna .
 En este orden de ideas , se puede admitir que la adición de un cuerpo que baje la tensión superficial de la fase externa mejorará las condiciones de emulsificación de un sistema.

Viscosidad de las Dispersiones y de las fases -

Como se ha adelantado, la viscosidad ejerce un determinado papel en la estabilidad de estos sistemas . La influencia es mayor en la permanencia que en la formación de los mismos . A primera vista, la explicación más sencilla parece ser la de admitir que la viscosidad impide la movilidad, y por tanto, la coalescencia, de las partículas ó glóbulos de disperso . Esta influencia es, no obstante, en ciertos casos, muy limitada , yá que soluciones de tan elevada viscosidad como las que se obtienen con 50% de glicerina y 6% de goma arábica, en agua, no son capaces de emulsionar kerosene (21). Por otro lado, aparte de que se debe reconocer que los jabones tienen una notable capacidad dispersiva por su actividad superficial , debemos recordar que su viscosidad en soluciones diluídas, es extraordinariamente baja .
 Para juzgar sobre la estabilidad de una dispersión deben considerarse separadamente las viscosidades del medio de dispersión , y la de la emulsión resultante ; según demostró Beck (21) , la estabilidad de un sistema disperso y la viscosidad , aumentan con la subdivisión de la fase interna , a constancia de concentración y de viscosidad del medio dispersivo.

Clasicamente, desde los trabajos de Plateau , se han considerado dos clases de viscosidad en los líquidos : viscosidad interna, y viscosidad interfacial . Precisamente, algunas teorías de la emulsificación se apoyan en la pretendida existencia de una capa de alta viscosidad interfacial, que impide la reunión de las partículas ó glóbulos de disperso (Donnan y Pickering) . La prueba directa de tal punto de vista es difícil, pues como Egloff y Berkman (21) hacen notar , los cambios de viscosidad de un dado sistema siempre aparecen acompañados de cambios de la magnitud superficial , que enmascaran las causas . Parece aceptable decir, empero , que yá se trate de uno u otro tipo de viscosidad , es posible estabilizar una emulsión , ó suspensión, por la intervención de una fuerza resistente que se oponga al desplazamiento de las partículas de disperso , ó bien, por la formación de una lámina plástica que, rodeando las partículas , impida la coalescencia de las mismas .

La primera explicación es válida, muy probablemente , para aquellos medios de alta viscosidad interna ; la segunda, por su parte, para los casos de alta viscosidad superficial . En ambos casos, la estabilidad deberá crecer con el aumento de viscosidad , a menos, claro está, de las limitaciones apuntadas (2)

La viscosidad del medio de dispersión y el número de partículas del disperso por unidad de volumen condicionan la correspondiente viscosidad de la emulsión ó suspensión . La segunda condición, a la que ya he hecho mención anteriormente, ha sido frecuentemente probada, y tiene una sencilla e innecesaria explicación cinética . Resta considerar la influencia que , en la viscosidad final del sistema disperso, tiene la viscosidad del medio de dispersión . La viscosidad de la fase interna tiene muy poca influencia en la viscosidad de la dispersión resultante . A este resultado demostrativo se ha llegado después de

los trabajos de eminentes investigadores como Einstein , Hatschek y Sibrée . Sibrée (26) ha hallado que por el uso de aceites de parafinas de muy diferentes viscosidades relativas (1: 38) , se obtenían sendas emulsiones cuyas viscosidades eran solamente en una relación de 1 : 1,4 .

Apoyados por las conclusiones que aquí se exponen tan brevemente, Einstein y , también, Hatschek han obtenido algunas expresiones que nos permiten calcular la viscosidad de una emulsión , conocidas la del medio y una magnitud que depende del volumen de disperso :

$$n' = n_e (1 + 2,5 \phi) \quad (\text{eq.11a , Einstein}).$$

$$n' = n_e \left(\frac{1}{1 - \frac{2}{3} \phi} \right) \quad (\text{eq.11b , Hatschek}).$$

En estas ecuaciones se tiene :

$$\begin{aligned} n' &= \text{viscosidad de la emulsión ,} \\ n_e &= \text{id. medio de dispersión ,} \\ \phi &= \text{relación entre el volúmen de las partículas (Vp)} \\ &\text{y el volumen de emulsión, Vt, : } \phi = V_p/V_t . \end{aligned}$$

En el capítulo de la obra citada de Clayton (2) , que trata de Viscosidad de Emulsiones se menciona detalladamente el problema de la viscosidad.

Taylor (27) ha hecho intervenir la viscosidad de la fase interna, obteniendo una expresión algo más complicada que las anteriores :

$$n' = n_e \left(1 + 2,5 \phi \frac{n_i + 2/5 n_e}{n_i + n_e} \right) \quad (\text{eq.11c})$$

donde n_i indica la viscosidad de la fase interna .

Ahora bien : estas ecuaciones se cumplen casi exactamente para los valores de ϕ próximos a 0,5 , y tanto mejor cuanto menor es ese valor. Por otra parte, Beck (28) y Kremann (29) han probado experimentalmente que la viscosidad de emulsiones con hasta el 10% de disperso era muy poco diferente de la del medio (agua).

Desde puntos de vista tanto teóricos como prácticos , la determinación de la viscosidad de dispersiones presenta áridos problemas para resolver , mostrando dificultades comparables a las que aparecen en el campo coloidal. Efectivamente , una dispersión actúa por vía de la fase dispersa y del agente emulsificante , el que, a su vez, es un coloidal. Estos, como hace notar Clayton (2) , presentan cierto grado de plasticidad en su comportamiento, y, por otro lado, a igualdad de circunstancias , pueden influir otras variables en el valor presente de la viscosidad (a) forma de las partículas ; b) cargas eléctricas (6) etc.) El disperso microscópico, pues, en el seno de una fase dispersa contribuye, a su vez , a la complicación del sistema total en tal forma, que "el comportamiento de una emulsión ó suspensión, desde un punto de vista cuantitativo, está lejos de ser satisfactorio"(2). En otras palabras : la determinación ó el calculo de los valores de viscosidad de las dispersiones no son absolutamente reproducibles , considerados a partir de las variables que afectan a cada uno de los componentes del sistema . En la determinación de la viscosidad se manifiestan esos efectos según el dispositivo de medida utilizado .

2) PARTE EXPERIMENTAL

Estudio de la sedimentación . Técnicas que permiten seguir la acumulación (sedimentación) de las emulsiones y suspensiones .

El conocimiento de una emulsión ó suspensión implica determinar la distribución de los glóbulos ó partículas en clases de diferentes intervalos de radios . El resultado se expresa en una curva de distribución .

Las técnicas para ello son de las más diversas , basadas en muy diferentes principios teóricos . Por razones de brevedad , se hará a continuación una sucinta referencia a los métodos aparecidos en la literatura , con la respectiva cita bibliográfica :

a) contaje directo de partículas ó glóbulos , mediante la ayuda de microscópio (31), ó fotográficamente, (32); b) medición de opacidad ó turbiedad etc., en general de complicado y costoso instrumental (33, 34, 35) operando en el espectro visible . El último trabajo (35) se caracteriza , excepcionalmente , por lo económico de sus dispositivos . Otros autores han operado en el infrarojo (36, 37, 38) ; c) determinación de los valores de sedimentación en función del tiempo , de los que se obtienen las curvas de distribución . El presente trabajo trata de esta última posibilidad .

Por cierto que las técnicas que operan según el grupo c) tienen una limitación : en el caso de dispersiones relativamente finas , ó sea de diámetros del orden de 3 a 4 μ ó menos, el movimiento browniano tiende a contrabalancear el efecto acumulativo de la gravedad . En casos de sistemas tales , se puede demorar años en alcanzar el equilibrio de sedimentación (6 , 39) . En esta contingencia , se ha recurrido a la ultracentrifugación (37) , de tal modo que la difusión resulta despreciable frente a la fuerza que actúa en una sola dirección . Por otro lado , en vez de determinar los equilibrios de sedimentación según la conocida ley de Perrin :

$$h = \frac{RT}{4/3g N(s-s_1)r^3} \ln \frac{N_0}{N'} \quad (\text{eq. 12})$$

en la que :

- h = dif. de alturas entre dos capas de la dispersión
- N₀ = partículas por unidad de vol. en una capa.
- N' = id. id. en otra capa a la distancia h de la anterior.
- r = radio medio de las partículas,
- g = aceleración de la gravedad.
- s = densidad del disperso,
- s₁ = id. medio de dispersión,
- N = número de Avogadro .

se puede recurrir a la medida de la velocidad de sedimentación , por medio de la ley de Stokes (1852) :

$$v = \frac{2 r^2 (s - s_1) g}{9 \eta} \quad (\text{eq. 13})$$

donde n representa la viscosidad del medio, la cual, anteriormente, se ha representado con n_e (eq. 11a, 11b, 11c).

De esta (eq. 13) se deduce :

$$r = \sqrt{9/2 \frac{nv}{(s-s_1)g}} = K \sqrt{x/t} \quad (\text{eq. 14}) ,$$

en la que x es la distancia recorrida por la partícula en el campo de la gravedad. Por tanto, dadas K y x , se puede, muy simplemente, calcular r como función de t .

Se debe tener muy en cuenta, según se deduce de las ecuaciones anteriores, que para una dada dispersión, en un cierto tiempo, el valor de la "acumulación" en diferentes capas depende de los radios medios de cada grupo de partículas.

Si llamamos x a la distancia recorrida desde un nivel de valor cero se define como acumulación P_x , al valor instantáneo de la concentración en la capa de nivel x (en gramos de disperso por 100 gramos de emulsión). Llamamos acumulación relativa al cociente P_x/P_0 , donde P_0 es igual al valor de la acumulación al tiempo cero, esto es, la concentración original de la dispersión.

La variación de la acumulación P_x en el tiempo se expresa como una curva de acumulación $P_x = f(t)$.

La curva de distribución será del tipo $S = F(r)$, donde S es igual al porcentaje de un cierto valor de radio medio. Convenientemente expresada, la curva de S puede ser una curva integral, como se verá más adelante.

A continuación, se seguirá una demostración teórica del mecanismo de cálculo para la curva $S = F(r)$, según se halla en la literatura más conocida (40, 2).

Sea una capa de nivel x , esto es, a la distancia x de una de las superficies límites de la dispersión, según la vertical. Al tiempo t_0 , la concentración es la misma en todos los puntos, y la acumulación en el nivel x vale P_0 . Al instante t , habrán alcanzado ese nivel un total de partículas $P_x = S+G$, siendo S la cantidad cuyos radios permiten una velocidad vertical $v_s = x/t$, y G la cantidad cuya velocidad es $v_g = x/t$, lo que se deduce de las ecuaciones anteriores (eq. 13, 14). Naturalmente, no todas las partículas de velocidad v_g han podido llegar al nivel x al tiempo t .

Consideremos ahora la curva de acumulación $P_x = f(t)$. Trazando la tangente a la misma al tiempo t (fig. 3), se divide el eje de acumulación en dos segmentos tales que :

$$P_x = P' + \frac{P}{t} \cdot t \quad , \text{ la que en el límite, derivada}$$

dola, nos dá :

$$\frac{dP_x}{dt} = \frac{dP'}{dt} + \frac{dP_x}{dt} + \frac{d^2P_x}{dt^2} \cdot t \quad , \text{ o sea :}$$

$$\frac{dP'}{dt} = - \frac{d^2P_x}{dt^2} \cdot t$$

El área comprendida entre dos valores de r es , por tanto , igual a la cantidad de partículas entre los valores de r elegidos .

Técnicas que permiten seguir la acumulación $P_x = f(t)$.

Según Alexander (40) , y otros autores , entre ellos Cohan y Hackerman (35) , las técnicas para seguir la sedimentación son numerosas, pero todas adolecen de una objeción común : largo tiempo de observación , independientemente de la precisión requerida, siendo , en consecuencia , muy fatigosas . En síntesis , consisten en seguir la marcha de la concentración de un sistema disperso en función del tiempo , yá sea en forma directa ó indirecta . Muy frecuentemente , cuando la densidad se puede relacionar en forma directa con la concentración, se recurre a determinar la variación de la densidad y calcular de ella la función $P_x = f(t)$.

Las técnicas por densidad son , en general , más exactas y refinadas que las de concentración , pero exigen más atención que estas últimas . En los casos de emulsiones ó suspensiones industriales , como el que , precisamente, nos ocupa , la determinación de la concentración puede conducir a relativamente buenos resultados en el cálculo de la función de P_x . De acuerdo a la experiencia del que escribe, como consecuencia del presente trabajo , el cálculo de la curva de distribución $S = F(r)$, es , en cambio , de dudoso significado , a menos que se adopten especiales cuidados . Existe , asimismo , un método de exclusiva aplicación industrial , que consiste en determinar el volumen de dispersión acumulada en un espacio del recipiente de sedimentación , para diferentes intervalos de t . Como se comprenderá , se presenta una dificultad insalvable si se pretende relacionar el volumen acumulado , de densidad desconocida , con la masa de material disperso realmente acumulada . Un aparato especialmente diseñado para ese fin es el de Travis (Colloid Equipment Co, Inc.) . Se puede asegurar "a priori" que , independientemente del camino seguido en el estudio de una dispersión por medio de curvas de acumulación , los resultados tendrán real significado si se puede probar que las partículas cumplen la ley de Stokes , ó sea , si son esferas ó si se comportan como esferas equivalentes .

En razón de la importancia , se hará una breve mención de la bibliografía concerniente a las técnicas de densidad , no obstante que el trabajo que se expone se refiere a medidas de acumulación , mediante determinaciones de concentración . Las técnicas que utilizan la variación de densidad son numerosas y se apoyan en la idea original de Wiegner (40) , posteriormente perfeccionada por Kelly (41), y luego Stamm y Kraemer (42) , hasta que ultimamente , Beavers y colaboradores (43) han determinado las condiciones de mínimo error compatible con el método, y propuesto un diseño de aparato mejorado. Algunas variantes se deben a Goodhue y Smith (44) , para ciertos casos especiales .

Los dispositivos consisten , en general , en un vaso de amplia sección relativa , al cual se halla soldado un tubo semicapilar lateral , con una cierta inclinación . La idea fundamental es que las variaciones de densidad en una capa de nivel x en el vaso de sedimentación , pueden ser leídas en términos de alturas del menisco en el semicapilar lateral (sensibilizadas por la conveniente inclinación del último). En algunos casos , se ha recurrido al uso de un manómetro de gran sensibilidad , colocado en el semicapilar (45) .

La acumulación puede ser calculada por expresiones del tipo :

$$P_x = \frac{s \cdot s_1}{s_1 - s} (D \operatorname{sen} b + d) \cdot L \quad (\text{eq.18})$$

en la que :

D = sección del tubo de sedimentación ,
 d = id. del semicapilar ,
 L = lectura del menisco del semicapilar ,
 b = ángulo de inclinación del semicapilar .

Otros autores han utilizado expresiones adaptadas a determinados tipos de cálculo (46) , mediante las que se pueden estudiar las acumulaciones de dispersiones de velocidad positiva ó negativa , estas , que acumulan en la superficie libre superior del volumen sujeto a estudio , ó que sedimentan . El semicapilar , necesariamente , debe ser adaptado en posición conveniente , yá en la parte alta del tubo de sedimentación , yá en la parte baja del mismo .

En cuanto a las técnicas que reducen la operación a efectuar medidas directas de concentración , obteniendo de ellas la curva $P_x = f(t)$, se debe mencionar que la idea , originariamente , se debe a Robinson (40) , quien la aplicó al análisis de suelos , siendo después perfeccionada por Jennings y otros (40) . Consiste en extraer muestras periódicas de la dispersión en estudio , y determinar el contenido de disperso , referido a una capa de nivel constante , para la cual se deben considerar positivas las velocidades de acumulación . La principal objeción a hacer a tal método para el estudio de las dispersiones es la inevitable deformación del sistema , siendo presumible que la sensibilidad para las variaciones debidas a las partículas de radios pequeños deba ser baja . Es de hacer notar que esa influencia se manifiesta en los períodos medio y final de la acumulación . Tal presunción ha sido comprobada por los resultados del trabajo que es objeto de exposición .

Adopción de una técnica para estudiar la acumulación de las dispersiones de cera de abejas -

No obstante la objeción citada , en el trabajo presente se ha recurrido a la medida de la concentración para estudiar la función de acumulación $P_x = f(t)$ en el caso de dispersiones de cera de abejas . La limitación que se presumía era de conocimiento puramente cualitativo , de modo que se justifica el intento de verificar la cuantía del efecto . Se ha utilizado un aparato de sedimentación (acumulación del disperso en la superficie superior) que si bién no elimina la causa apuntada de error , permitió decidir sobre la relativa capacidad dispersiva de varios emulsificantes .

Errores en el método de determinación directa de la concentración -

Si se supone un recipiente de sedimentación conteniendo una dispersión en la que se desea estudiar la variación de P_x mediante la extracción periódica de muestras , se pueden prever las siguientes causas de error :

- 1a) cambio de la altura de las capas de sedimentación , al retirar los sucesivos volúmenes de muestras ,
- 2a) perturbación del equilibrio de sedimentación por la extracción

de las mismas ,

3a) imposibilidad de obtener una muestra representativa de la capa de nivel elegido ; en general , la muestra corresponderá a un cierto volumen del entorno del punto en que se retira la muestra.

El primer error tiende a desaparecer si se retiran muestras de pequeño volumen , utilizando , asimismo , vasos de sedimentación de gran diámetro en comparación con el volumen de "solución" en estudio .

El segundo puede ser reducido si se retira la muestra muy lentamente, con el mínimo de turbulencia , y a intervalos de tiempo que permitan restablecer el equilibrio perturbado . El punto de extracción debe ser perfectamente fijo con respecto al resto del sistema , de modo que las sucesivas muestras sean siempre representativas de un mismo nivel de dispersión . En esta forma , la única perturbación es debida al fluir del líquido en el momento de retirar la muestra , y no a la introducción ó desplazamiento de algún dispositivo empleado para retirar aquella .

El tercer error es insalvable . Resulta prácticamente imposible obtener la muestra de una capa fina . En todo caso , cuanto menor es el volumen relativo retirado en cada muestra , tanto más cerca de la concentración de la capa de nivel x será la concentración media de la muestra retirada .

Como consecuencia de esas limitaciones , se puede resumir en lo siguiente las condiciones que deberán reunir el aparato y la técnica de extracción para disminuir los errores :

- a) suficientemente grande volumen de dispersión , y diámetro grande del vaso de sedimentación con relación a aquel ,
- b) punto de extracción de muestras fijo con respecto al volumen de la dispersión ,
- c) volúmenes de muestra, pequeños ,
- d) extracción de muestra, lenta .

Aparato diseñado -

En base a las conclusiones anteriores , se ha construido un aparato de acumulación constituido por un vaso de vidrio de sección circular y fondo plano , abierto en su parte superior , al que se ha provisto de una tapa y de un sifón de drenaje, para el retiro de muestras, en forma de U , con una rama externa y otra interna . La altura del vaso es de 28,5 cm y el diámetro , 15,4 cm. (fig.4) . En un costado se halla un tubo corto en el que se ha cementado el sifón . El extremo interno de este último se encuentra a 18,8 cm del fondo del vaso de sedimentación , siendo la relación de las ramas tal , que permite un goteo de 2 gotas de dispersión por segundo (unos 2 gramos en 5 seg.). Un cierre a goma y pinza de Mohr permite detener el funcionamiento del sifón . La tapa se ha construido en madera , realizándose un cierre prácticamente hermético mediante una cubierta interior de goma y corcho conglomerado .

La capacidad del sifón (semicapilar de aprox. 1 mm de \emptyset) , incluso el cierre de goma y pinza , se determinó por calibración según los métodos habituales , al objeto de una corrección de las medidas que luego se indicará .

Un tubo acodado de vidrio atravesaba la tapa en la parte céntrica. El objeto es realizar la comunicación, mediante un tubo adicional de go-

ma , con un frasco intermediario semilleno con agua , con objeto de reducir la evaporación que necesariamente se produce desde el vaso de sedimentación .

La capacidad del vaso de sedimentación hasta el nivel del pico interno del sifón es de 3412 cm³, habiéndose adoptado un nivel , después de algunos ensayos preliminares , de 4 mm por encima de aquel punto mencionado ; esto es : $x = 19,2$ cm .

Con este aparato se ha efectuado el estudio de la acumulación de dispersiones de cera de abejas , utilizando como medios dispersivos soluciones de jabones alcalinos .

Las muestras retiradas consistían en unos 2 gr cada vez , lo que permitía , dadas las concentraciones de aquellas , obtener un extracto seco con un error relativo pequeño , y con una variación de nivel inferior a 0,01 cm por cada muestra . El análisis de estas se realizaba por desecación , colocando la muestra en pesa-filtro , y este en estufa , a 110°C , por 2 1/2 h . Estas condiciones fueron elegidas después de ensayos que las mostraron como convenientes .

Termostatación del dispositivo -

Se ha recurrido a termostatar a $20^{\circ} \pm 0,6$, utilizando , como se indicará , una atmósfera de aire acondicionado cuyas máximas oscilaciones son de unos 5°C (18°-23°) . El vaso de sedimentación se colocó dentro de otro, metálico, con una capacidad de unos 8 litros , y de este modo se aprovecho la inercia térmica de los líquidos para mantener una temperatura practicamente constante dentro de límites muy estrechos . La tabla N°1 muestra un conjunto de observaciones , efectuadas durante un ensayo preliminar , mediante termómetros convenientemente colocados :

TABLA N° 1

Horas	temp.del ambiente cond.	temp. del agua del termost.	temp.del vaso de sed.
0	19,9°C	19,7°C	20,0°C
1	19,9	19,7	20,0
3	19,5	19,8	20,0
4	20,0	19,9	20,0
5	20,3	20,0	20,0
7	20,5	20,1	20,0
8	20,7	20,2	20,0
9	20,7	20,3	20,1
11	20,3	20,1	20,1
16	20,0	20,0	20,1
22	18,5	19,5	20,0
25	19,0	19,6	19,9
28	20,3	19,8	19,9
29	20,9	20,0	19,9
32	21,7	20,4	20,1
46	18,3	19,5	19,9

Las máximas diferencias del ambiente pueden llegar a ser, como se indicó, de unos 5 °C , y esto entre invierno y verano .El trabajo que se somete a consideración fué realizado durante el invierno , y las dife-

rencias no alcanzaron a ser mayores de 2 á 3 °C .

Cálculo de la concentración de las muestras -

La extracción de la muestra por el camino indicado está sujeta a un cierto y determinado error , como es la cantidad de muestra contenida en el sifón , cuya concentración es igual a la de la muestra anterior ,salvo un indeterminado efecto de difusión , que modifica la concentración en la región extrema interna de la dispersión contenida en el sifón . Se ha realizado un cálculo correctivo para el volumen de dispersión contenido dentro del sifón ,pero despreciando como pequeño el efecto de difusión citado .

Para corregir las determinaciones de ese error se ha determinado la capacidad del sifón , antes de ser montado en el vaso de sedimentación . La capacidad ,por triplicado ,resultó ser de $v_c = 0,54 \text{ cm}^3$, valor que incluye la capacidad del sifón,propiamente dicho, y del cierre a goma y pinza .

Por otro lado , se impone deducir la concentración de los jabones alcalinos de la concentración total determinada por desecación , y siendo nulo, practicamente , como es ,el fenómeno de sedimentación de las soluciones jabonosas , la corrección puede ser realizada sustrayendo la concentración de jabón de la concentración total ,como si fuese una constante . En base a estas consideraciones ,se ha utilizado la siguiente expresión para el cálculo de la concentración de cada muestra :

$$C_r = \frac{G - C_a \cdot V_c \cdot p_a}{M - V_c \cdot p_a} \quad 100 - C_j \quad (\text{eq.19})$$

en la que :

- C = concentración de cera en la muestra,
- G^r = gr de residuo por desecación de la misma,
- M = gr de muestra extraídos ,
- p_a = peso específico de la muestra anterior ,
- C_a = concentración anterior
- C_j = concentración de jabón en el medio de dispersión .

Teniendo en cuenta que V_c es pequeño (1/4) respecto de M , y que p_a varía poco entre los límites de concentración usados , no parece necesario determinar el valor de p_a cada vez , sino que es suficiente utilizar el valor determinado inicialmente para cada dispersión , ó bien ,el del agua , pues ,como se verá , los datos experimentales de los pesos específicos de las dispersiones estudiadas difieren poco de 1,000 , a 20°C .

Taras , Pesadas ,etc. -

Estas operaciones se han efectuado mediante el empleo de una balanza analítica Ainsworth , de alta sensibilidad ,con jinetillo de 0,5 mgr con lo cual se podían realizar lecturas de un límite de 0,00005 gr . Por razones obvias , las muestras se han pesado al 0,001 gr ,empleándose el máximo de sensibilidad en la expresión de las pesadas de los residuos secos , ó sea, $\pm 0,00005 \text{ gr}$. Las determinaciones de densidad se han realizado mediante el empleo

de picnómetros calibrados a 20°C , 25 cm³ de capacidad .

Determinación de las concentraciones de cera de abejas . Clase y concentración de jabones emulsificantes -

Razones completamente especiales , y que no viene al caso enunciar, indujeron a ver que efecto de estabilización se podía obtener en el caso de dispersiones de cera de abejas cuando se utilizaban jabones sódicos comerciales . La incapacidad de asegurar la reproducibilidad de esas sustancias para sacar conclusiones generales , llevaron a la necesidad de utilizar especies definidas , y para ello se recurrió al uso de oleato de sodio . Posteriormente , y con fines comparativos , se estudió también el oleato de potasio . El trabajo que se expone se refiere a dispersiones preparadas con los mencionados oleatos alcalinos , en concentración 0,4-0,8% , con 0,2-0,6 % de cera . Pruebas previas mostraron que esas concentraciones de jabones son suficientes para obtener buenos efectos emulsificantes , como, por otra parte , se ha consignado frecuentemente en la literatura . Era de esperar que ese efecto mostrara algunas relaciones con la concentración del agente , como se pudo demostrar , y que , posiblemente, la eficacia de uno y otro jabón para ese fin no fuese la misma .

"Standardización" de las sustancias empleadas -

Las razones apuntadas obligaron a tratar de expresar los resultados en términos de especies razonablemente puras .

a) Preparación de los oleatos de sodio y potasio : Se prepararon a partir de ácido oléico puro Kahibaum , siguiendo , aproximadamente, las indicaciones de Harkins y Beeman (47) . El ácido oléico se puso en solución alcohólica , y se neutralizó con el respectivo álcali . La solución fué concentrada , recuperando el alcohol , y luego se obtuvo la sal por evaporación a 25-30°C .

Para preparar las dispersiones se procedió a disolver los oleatos en agua destilada , sin empleo de calor, de modo de obtener soluciones madres concentradas (15-25%) . Estas soluciones madres se guardaron en frascos bien cerrados , utilizándose una parte de las mismas para preparar la dispersión requerida, en el momento oportuno .

b) Purificación de la cera de abejas : Se ha utilizado cera de procedencia conocida, que , no obstante , se sometió a las especificaciones de la "Pharmacopoeia of the Unites States, 11th Revision" . Los datos determinados fueron :

Punto de fusión	:	62,9°C
peso específico	:	0,961 á 15,6°C
Nº de saponificación:		96,1 mgr OHK/gr
Nº de acidez	:	18,0-17,9 mgr OHK/gr
Nº de ésteres	:	76,0 mgr OHK/gr
Razon Nº est./Nº ac.	:	4,2 ,

que concordaron perfectamente con lo exigido a una cer a pura de abejas .

De la fracción de la que se obtuvo la muestra se separaron unos 450 gr , para ser ulteriormente purificados , por el siguiente procedimiento , con objeto de eliminar restos de materiales solubles (miel, etc) que acompañan a la cera y no son evidenciados por el análisis, dada su pequeña proporción :

la cera se fundió a baño-maría a 70°C , agitándola con el doble de su peso de agua destilada a igual temperatura , mediante una hélice agitadora . La dispersión se dejó enfriar , retirando a continuación el agua , por filtración . El proceso se repitió 3 veces . Se siguió un lavado análogo con solución de CO_3Na_2 al 1% ; pero en este caso , como la cera emulsionada no es posible separarla como anteriormente , se neutralizó cuidadosamente con ácido acético , a la fenolftaleína , y se procedió a una serie de lavados finales con agua destilada , en la misma forma como se ha mencionado . Finalmente , los pequeños trozos de cera obtenidos se secaron por 3 h , en estufa , a 110°C .

Dispositivo y técnica para preparar las emulsiones -

Se ha utilizado un agitador convencional de unidad motor-hélice , 1/8 HP . La hélice es de 2,8 cm de diámetro , a 3 palas , de 45° de inclinación , girando a razón de 1650 RPM en el aire .

Las dispersiones se obtenían en dos etapas : a) concentrado ; y b) dilución del concentrado a $5,000 \pm 0,010$ kgr .

a) la cantidad de cera necesaria para cada dispersión se colocaba en un recipiente de metal inoxidable de 1 lt de capacidad , fundiéndola a 70°C al baño-maría . Separadamente se preparaba una solución con 150 gr de agua y la cantidad necesaria de solución madre de jabón para obtener la concentración final prevista , y se calentaba a 70°C . Esta solución se agregaba a la parte de cera fundida , y se ponían a la acción del agitador por el tiempo necesario para que la temperatura bajare a 55°C , es decir , suficientemente por debajo de la temperatura de fusión de la cera .

b) la dilución final se hacía en recipientes de metal inoxidable , de 8 lt de capacidad , a $5,000 \pm 0,010$ kgr , como ya está indicado , cuidando que todo el concentrado se incorporase a la solución final.

La cera y la solución madre de jabón se pesaban en una balanza al 0,005 gr . La solución madre era controlada , frecuentemente , por el método de extracto seco , para asegurarse de la concentración . En estas circunstancias , la carbonatación se evitaba , durante la desecación del residuo , colocando el pesa-filtro , en la estufa , cubierto por una tapa de goma munida de una pequeña trampa de cal sodada . Esta precaución no se ha efectuado para los extractos de las muestras de dispersiones , pues se ha considerado muy pequeño el efecto del CO_2 del aire , y , además , de magnitud constante , dado que la acumulación del jabón , como se ha demostrado experimentalmente , nula .

DETERMINACION DE LAS CURVAS DE ACUMULACION PARA DIVERSAS CONCENTRACIONES DE CERA Y OLEATOS DE SODIO Y POTASIO -

A continuación se dan las Tablas con los datos experimentales obtenidos para diferentes dispersiones de cera , con las que se ha preparado el material gráfico que se acompaña . Inicialmente , se determinó el efecto de acumulación en dos soluciones de los oleatos empleados , verificándose el resultado mencionado anteriormente . El resultado de acumulación nula debe ser limitado a la sensibilidad del método por supuesto , y en ningún caso significa que para dispositivos de otra naturaleza (en campos de mayor aceleración que el de la gravedad , por ej .) , pueda ser , igualmente , despreciable la sedimentación de estas soluciones coloidales .

TABLA N° 2

Solución de Oleato de Sodio en concentración 0,500%
 Molaridad : 0,0164 Peso específico : 1,001 (20°C)

tiempo en h	conc.Oleato Na, %
0	0,496
20	0,504
30	0,499
50	0,506
60	0,502
180	0,505

TABLA N° 3

Solución de Oleato de Potasio en concentración 0,500%
 Molaridad : 0,0155 Peso específico : 1,001 (20°C)

tiempo en h	conc.Oleato K, %
0	0,480
20	0,487
40	0,480
80	0,484

Las Tablas que siguen corresponden exclusivamente a observaciones efectuadas sobre dispersiones de cera a diferentes concentraciones.

TABLA N° 4

Cera : 0,626 % Oleato de Sodio : 0,400 % Molaridad : 0,0164
 Peso específico : 0,998 (20°C)

tiempo en h	$C_r + C_j, %$	$C_r, %$
0	1,026	0,626
10	1,062	0,662
20	1,076	0,676
30	1,087	0,687
40	1,092	0,692
50	1,094	0,694
60	1,104	0,704
80	1,109	0,709
100	1,110	0,710
170	1,070	0,670

TABLA N° 5

Cera : 0,440%. Oleato de Sodio : 0,500%. Molaridad : 0,0196
 Peso específico : 0,999 (20°C)

tiempo en h	$C_r+C_j, \%$	$C_r, \%$
0	1,040	0,440
10	1,052	0,452
20	1,064	0,464
30	1,068	0,468
70	1,084	0,484
80	1,079	0,479
160	1,040	0,440

TABLA N° 6

Cera : 0,324%. Oleato de Sodio : 0,700%. Molaridad : 0,0228
 Peso específico : 1,001 (20°C)

tiempo en h	$C_r+C_j, \%$	$C_r, \%$
0	1,021	0,321
10	1,037	0,337
20	1,041	0,341
40	1,055	0,355
60	1,068	0,368
70	1,068	0,368
80	1,058	0,358
150	1,041	0,341

TABLA N° 7

Cera : 0,246% . Oleato de Sodio : 0,800%. Molaridad : 0,0261
 Peso específico : 1,001

tiempo en h	$C_r+C_j, \%$	$C_r, \%$
0	1,047	0,247
10	1,049	0,249
20	1,054	0,254
30	1,062	0,262
40	1,061	0,261
50	1,065	0,265
60	1,059	0,259
70	1,056	0,256
90	1,039	0,239
210	1,030	0,230

Tabla N° 11 (cont.)

tiempo en .	$C_r+C_j, \%$	$C_r, \%$
0	1,094	0,294
20	1,095	0,295
30	1,100	0,300
40	1,105	0,305
50	1,113	0,313
70	1,113	0,313
90	1,105	0,305
140	1,086	0,286

Cálculo de la constante K (eq. 14) -

Para el cálculo de la constante K , y , por consiguiente, el de r , hace falta conocer la viscosidad del medio de dispersión , según la expresión (eq. 14) . Por viscosidad del medio de dispersión debemos entender , a juicio del que escribe , la viscosidad n_d de la dispersión misma , y no la n_e , de la fase externa , puesto que la velocidad de las partículas en el sistema depende del conjunto de resistencias que se oponen al desplazamiento vertical de aquellas . En otras palabras : los choques entre partículas , independientemente de la resistencia viscosa del medio , crean una fuerza resistente que , en primera aproximación , creemos que puede ser considerada una fuerza que se suma a la viscosidad propia del medio de dispersión , siéndo de igual naturaleza . Por las razones apuntadas con anterioridad , se ha omitido la determinación directa de los valores de la viscosidad , adoptándose un procedimiento de cálculo , en base a la fórmula de Einstein (eq. 11a) , y apoyándonos en los argumentos ya dados sobre la aplicabilidad de la misma , cuyas condiciones se cumplen en el caso en estudio . Por otro lado , los valores de n_e han sido tomados de las Tablas , de acuerdo a la molaridad de cada solución jabonosa usada (48) . Como se puede ver , consultando esa información , los valores a 20°C de la viscosidad de diferentes oleatos entre ellos los de K y Na , difieren muy poco del valor del agua pura , para molaridades bajas , y por otra parte , el conjunto de datos muestra muy poca divergencia para las distintas especies . Según Bircumshaw , en el caso del oleato de potasio , $n_e = 0,01005$ poises ($M = 0,01$) , y $n_e = 0,0124$ ($M = 0,032$) , a 20°C . Similarmente , valores próximos se encuentran para el oleato de sodio , y , como se dijo , casi iguales al del agua pura a 20°C ($n_e = 0,01001$) . Esto ha justificado el cálculo total de las viscosidades , sin recurrir a la determinación de las mismas . Las viscosidades así calculadas se han empleado en la determinación del valor de K . Hemos supuesto , asimismo , que la densidad de todos los sistemas estudiados era la misma , igual a 1,000 , lo cual está sensiblemente de acuerdo con los valores experimentales que se muestran en las Tablas 4 á 11 . Esto nos ha facilitado los cálculos , sin desviar extraordinariamente los resultados , los cuales conservan , de este modo , su caracter comparativo .

La tabla que sigue reúne los valores calculados para K , por medio de la (eq.14), a partir de los de n' , para las diferentes dispersiones de cera, utilizando los datos de n_e en la expresión de Einstein (eq.11a). Se ha observado que la viscosidad calculada por esta última introduce una corrección muy pequeña en el valor de n_e obtenido de las tablas, y que, por tanto, los valores de K difieren muy poco entre sí, para las 8 dispersiones estudiadas, estando todos próximos al promedio $0,3796 \text{ c}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$.

TABLA N° 12

Disp. de la Tabla N° :	ϕ	n'_{calc} poises	$K_{20^\circ\text{C}}$ $\text{c}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
4	0,0063	0,01168	0,3805
5	0,0044	0,01162	0,3796
6	0,0032	0,01159	0,3790
7	0,0025	0,01156	0,3786
8	0,0069	0,01170	0,3808
9	0,0049	0,01164	0,3799
10	0,0040	0,01161	0,3794
11	0,0029	0,01158	0,3789

Cálculo de r para cada dispersión estudiada

Dadas las razones anteriormente expuestas, y el valor de instalación $x = 19,2 \text{ cm}$, los de r se obtienen para t , en segundos, en la expresión siguiente, derivada de la (eq.14):

$$\log r = \log K + 0,64165 - 1/2 \log t$$

ó, si tomamos una nueva tolerancia, esto es, $K = 0,3796 \text{ c}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ entonces:

$\log r = 0,22098 + 1/2 \text{ colog } t$, que es la expresión que hemos usado.

El método gráfico de Svedberg (49,40), del que ya se ha hecho mención, se aplicó en la forma que sigue:

Para valores de t (10, 20, 30, horas, etc.) en segundos, se trazaron las tangentes a las curvas de acumulación, suponiendo cada punto de las mismas comprendido en un segmento recto de 15 mm. La perpendicular por el punto medio de ese segmento se la consideró, por tanto, perpendicular a la curva respectiva en ese punto. Para realizar esto se construyó una escuadra transparente que contiene 4 agujeros de $1/3 \text{ mm}$, ordenados según una T, cuyo trazo horizontal mide de 15 mm. En el punto medio de este trazo se marcó uno de los agujeros, que se hacía coincidir con el punto de operación de la curva de acumulación. El agujero del trazo vertical daba la dirección de la perpendicular, de la cual era fácil decidir la de la tangente mediante la construcción habitual. Se ha hallado que este artificio es tan cómodo y rápido como el del espejo; el ajuste de los puntos perforados sobre los de la curva se facilitaban mediante la

Tabla N° 13 (cont.)

46,9-50,6	2,9	6,9	5,0	13,1	3,5	5,8	5,8	6,0
50,6-55,5	3,5	5,3	5,0	8,3	3,1	5,8	7,4	4,6
55,5-62,0	2,7	3,7	5,5	5,0	4,0	3,4	5,2	5,0
62,0-71,6	5,3	4,2	5,5	-	4,2	-	3,2	2,8

CONCLUSIONES (Discusión de los Resultados obtenidos)

El estudio de las curvas $S = F(r)$, así como el de la Tabla N°13, indican que los resultados consignados por nosotros en el presente trabajo deben ser considerados como inverosímiles. Esta afirmación se confirma al mencionar que la observación bajo el microscópio de las dispersiones tabuladas no coincide con los resultados consignados en la misma Tabla N°13. La objeción inmediata es la siguiente: Los diámetros ($2r$) calculados a partir de las medidas de acumulación son enormemente mayores que los observados directamente. Por otro lado, la mayoría de los autores menciona que los valores de r para muchas sustancias en dispersión deben ser de pocos micrones, de tal modo que los resultados aparecen también, por este cotejo, sujetos al juicio que se ha emitido anteriormente.

Las figuras 13 y 14 muestran aspectos de una dispersión de cera de igual procedencia de la empleada por nosotros en nuestras experiencias, que contiene 0,5% de cera y 0,4% de oleato de potasio, preparada por el mismo camino ya indicado, ó sea, correspondiendo con gran aproximación a la dispersión de la Tabla N°8. Como se vé, teniendo en cuenta el valor de una división del retículo fotografiado en aquellas ($2u$), la mayoría de las partículas mide 4-6 u , lo que significa diámetros 10-12 veces menores que los obtenidos por el cálculo en los puntos de mayor frecuencia. Asimismo, la observación directa no ha mostrado diámetros mayores de 15-20 u , y esto excepcionalmente, en todos los casos observados. Esto confirma nuevamente el juicio anterior.

Tal aserto no significa, sin embargo, que el método seguido, por sí mismo, no sea practicable para conducir a mejores resultados. En efecto: como vá se indicó, pocas de las curvas muestran máximos de $\Delta S/\Delta r$, y aún aquellas que, aparentemente, lo han alcanzado, pudiera ser que presentaran valores mayores de ordenada para radios inferiores a $30u$. En puridad, los puntos angulosos ó extremos de las curvas no pueden ser considerados máximos hasta tanto no se alcancen valores de $\Delta S/\Delta r$ y de r simultáneamente próximos a cero.

Si se observan las curvas de acumulación, se puede ver que una vez llegadas al valor máximo de P_x , aquellas tienden a bajar de valor lo que significa que después de un tiempo determinado, la concentración a la altura del nivel x disminuye. Este comportamiento tiene una explicación que creemos fehaciente: en el máximo valor de P_x no participan todas las partículas que han llegado en instantes sucesivos al nivel x . Esto es: a cada instante t la concentración es la suma de incrementos negativos y positivos. Antes del máximo de P_x , los positivos influyen más que los negativos, y después del máximo, los decrementos influyen más que los incrementos positivos.

una explicación eficaz por ese camino . Las tolerancias que nos hemos permitido en el cálculo , por otro lado , no influyen en más del 3% en los resultados . Beavers y colaboradores han explicado la influencia de la densidad que aparentemente tienen las partículas en un medio dado , sobre la validez de la ecuación de Stokes para partículas en ese mismo medio (43) . Tampoco creemos que sea tal explicación aplicable a nuestro caso .

En definitiva : a) el dispositivo que se ha empleado no puede ser recomendado para el cálculo de radios de partículas en dispersión; mediante su uso se puede obtener una información cualitativa , ó , en el mejor de los casos , semicuantitativa , del efecto emulsificante debido a la variación de concentración ; b) parece muy poco probable la posibilidad de mejoras en ese sentido , en tanto se recurra a la extracción de muestras para seguir la sedimentación , y no se realice un límite neto en el nivel de sedimentación elegido ; c) pese a los inconvenientes apuntados , se ha podido encontrar una analogía entre nuestros resultados y los consignados en la literatura para el caso de dispersiones en solución acuosa de oleato de potasio .

Para finalizar , se hará una breve mención de la reproducibilidad de los resultados . Ninguno de ellos es consecuencia de más de una determinación , pero el orden que se observa en la sucesión de los puntos experimentales de cada curva nos indicó que estos últimos podían ser considerados como fehacientes , esto es , que cada punto determinado ratificaba el anterior y el siguiente . En otras palabras : el fenómeno de acumulación de varias muestras de una misma dispersión darían curvas sensiblemente superponibles , a igualdad de todas las circunstancias . Si , en cambio , las concentraciones determinadas hubiesen aparecido según curvas de formas complicadas , tal presunción de verosimilitud no se hubiese podido aceptar . Desde un riguroso punto de vista estadístico , el camino seguido obviara el significado de los resultados , porque no permite dar una idea precisa de la reproducibilidad de los mismos . Las razones para tal proceder , por otro lado , son obvias : lo tedioso del método elegido , y el interés de obtener datos comparativos dentro de un tolerable límite de instrumental .

FORM 9A

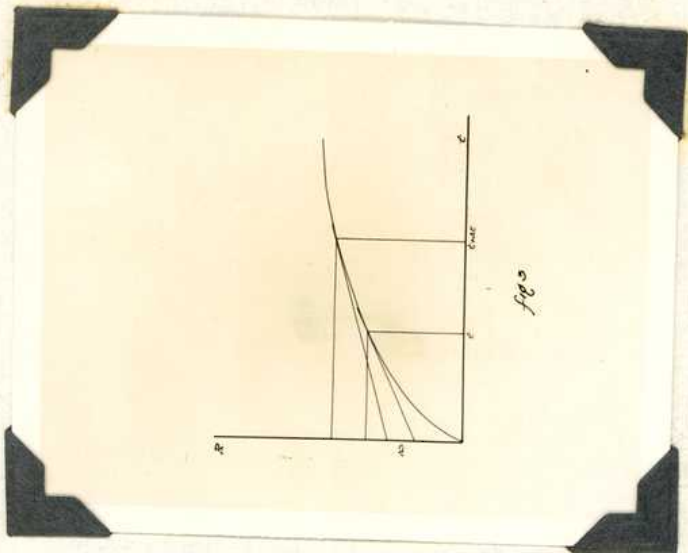


fig. 3

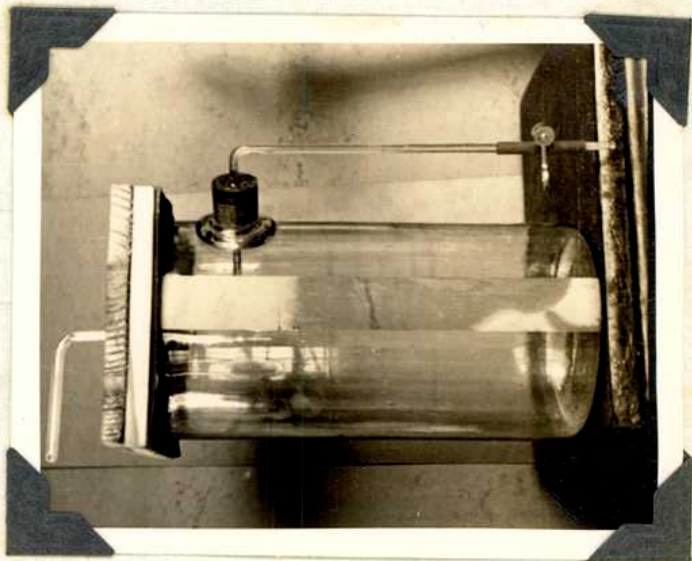


fig. 4

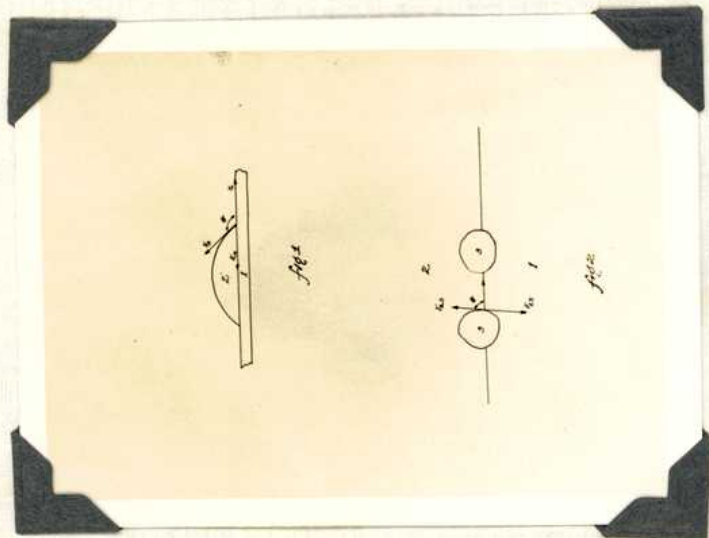
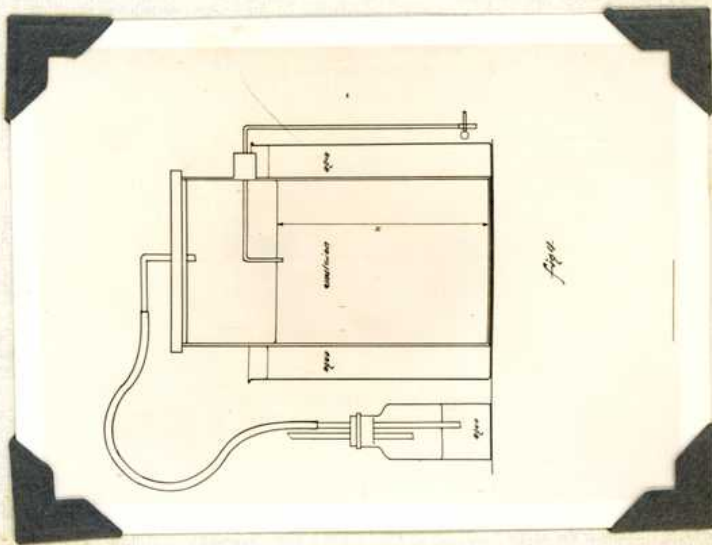


fig. 1 y 2



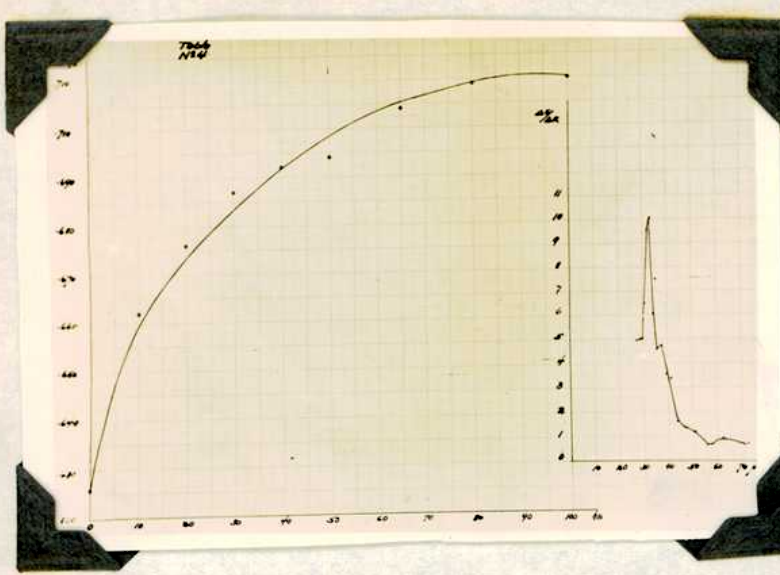


fig.5

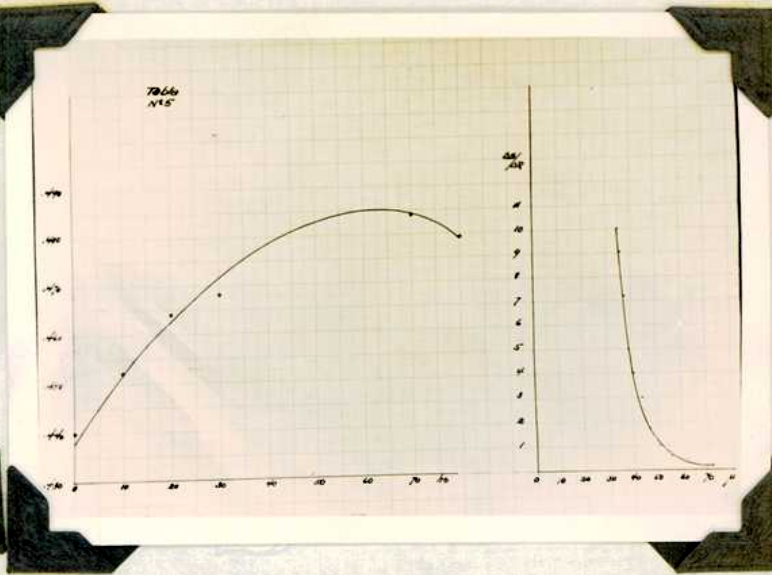


fig.6

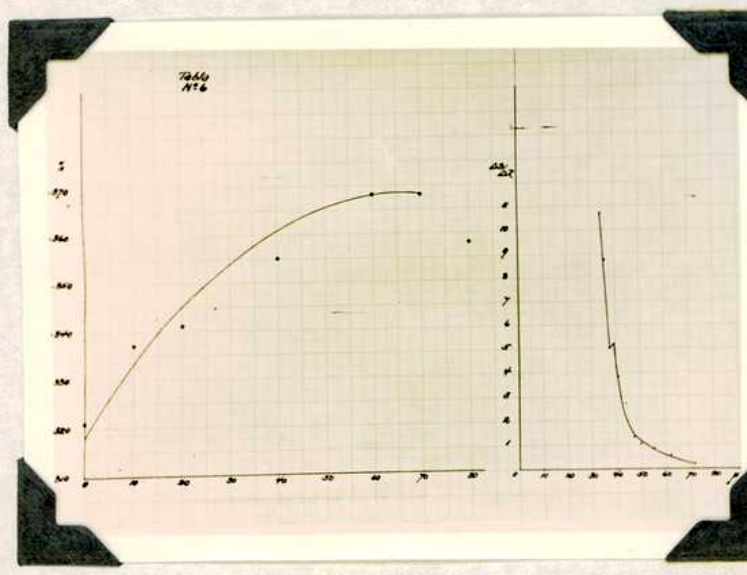


fig.7

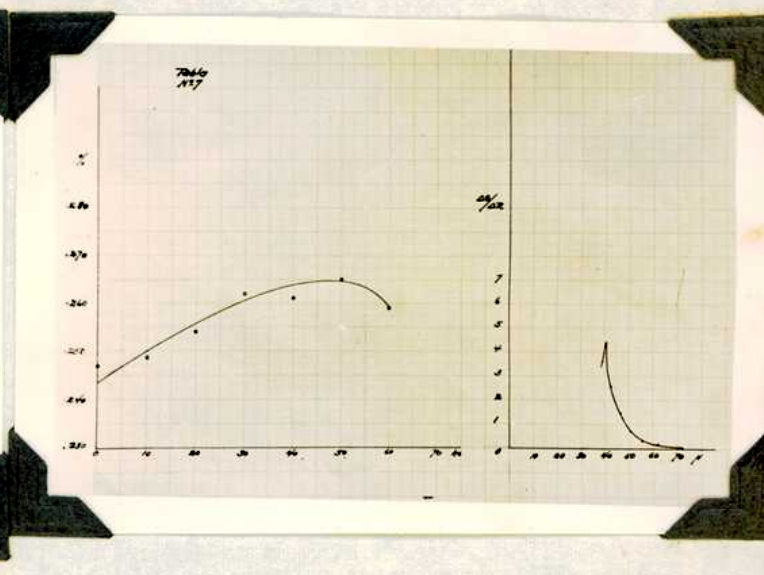


fig.8

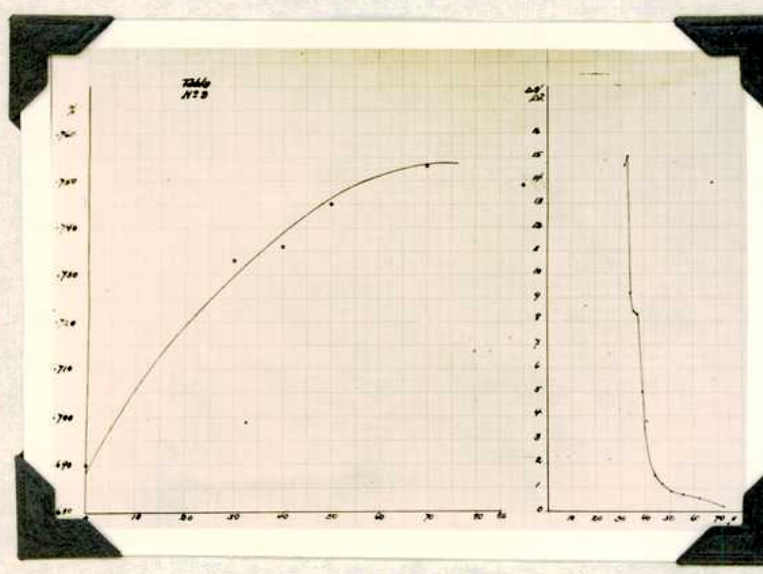


fig.9

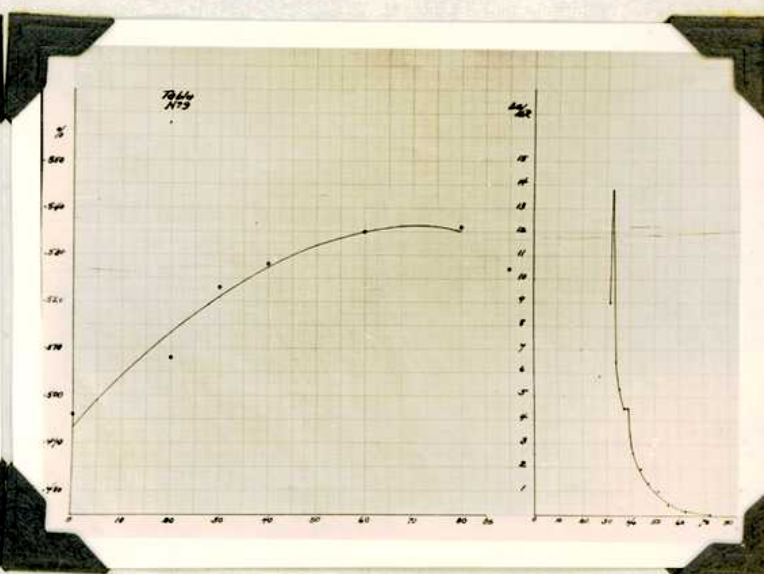


fig.10

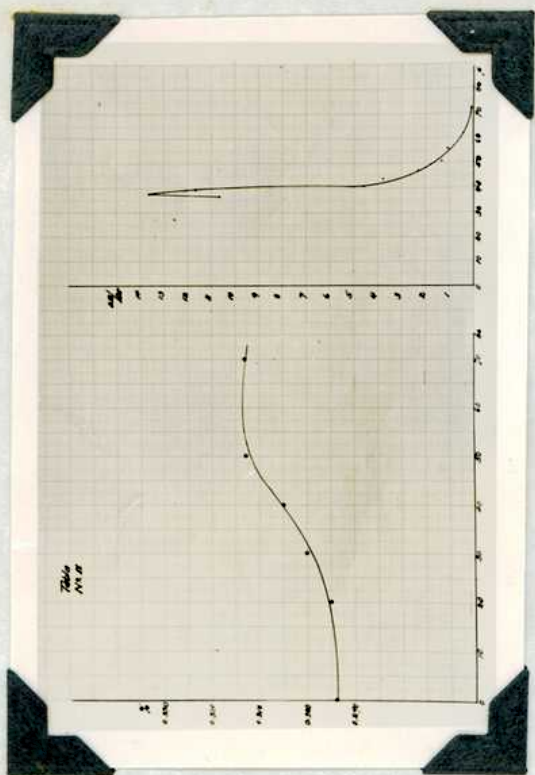


fig. 12

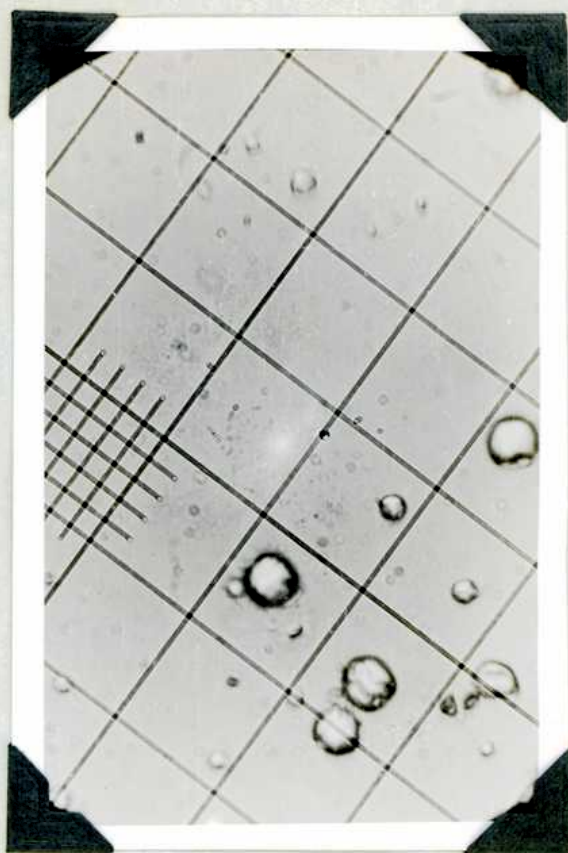


fig. 14

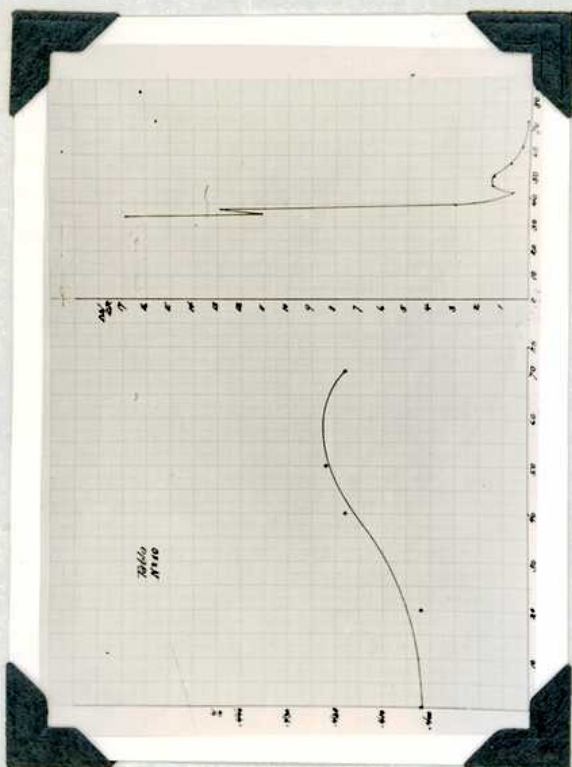


fig. 11

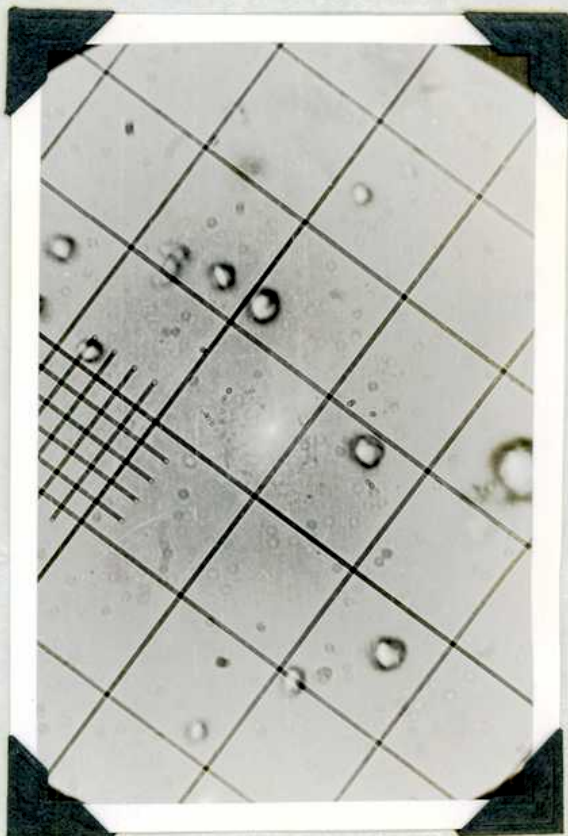


fig. 13