

00583



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

A
28j

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA
AGREGACION DE
ANFIFILOS NO IONICOS C_mE_n EN
AGUA Y DISOLVENTES NO POLARES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :
LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

FALLA DE ORIGEN



MÉXICO, D.F.

1995



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.

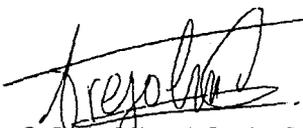
JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Dr. RAUL CETINA ROSADO
PRIMER VOCAL : DR. ENRIQUE BAZUA
SEGUNDO VOCAL : DR. LUIS ALFONSO TORRES
TERCER VOCAL : DR. ANATOLI YATSIMIRSKI
SECRETARIO: DRA. CARMEN VAREA GILABERT
1er. SUPLENTE: DR. JESUS GRACIA FADRIQUE
2do. SUPLENTE: DR. ARTURO TREJO RODRIGUEZ.

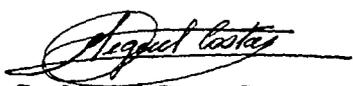
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

CANDIDATO AL GRADO :


M. en C. Luis Miguel Trejo Candelas.

ASESOR :


Dr. Miguel Costas Basin.

A mi padre, por su recuerdo

A mi familia, por su cariño

A Xochitl, por su amor

Agradecimientos.

A Miguel Costas por su confianza, por el asesoramiento y por el continuo apoyo recibidos durante la realización de este trabajo y, sobre todo, por su valiosa amistad.

A Jesus Gracia por su amistad y por el entusiasmo y consejos aportados a mi formación.

A los miembros del jurado por la revisión de este manuscrito.

A Manfred Kahlweit & Vladimir Dohnal por permitirme realizar una estancia en cada uno de sus laboratorios durante febrero y mayo de 1995, las que ayudaron a definir los objetivos de esta tesis.

A Patrick Picker por su valiosa ayuda durante la puesta a punto del microcalorímetro utilizado en esta tesis.

A J.E.Desnoyers por sus valiosos y desinteresados comentarios sobre los resultados obtenidos en esta tesis.

A Makoto Aratono, Rebecca Silveston, Cesar Vargas, al personal de la Biblioteca de Estudios Profesionales y, especialmente, al personal de la Biblioteca de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, por el apoyo recibido en la obtención de la mayoría de las referencias bibliográficas utilizadas en este trabajo.

A Luis Lugand de Cristalab, S.A. por la realización magnífica de las celdas de vidrio utilizadas en la medición de tensión superficial y estabilidad de espumas transitorias.

A Luz Elena Vera por haber proporcionado el agua de alta pureza utilizada en este trabajo.

A CONACYT por haberme apoyado con una beca de estudios de Posgrado en la parte inicial de mis estudios de Doctorado.

A PADEP por haberme apoyado económicamente via los Proyectos de Investigación Tesis Doctorales DFC 9249 (1992), DFC 005304 (1993) y DFC 005336 (1994) para la adquisición de diversos materiales utilizados durante la realización de este trabajo.

A la Facultad de Química por el apoyo recibido durante la escritura de esta tesis, en especial al Consejo Técnico y al Control Escolar de Estudios de Posgrado.

Al Departamento de Física y Química Teórica por su continuo respaldo y confianza durante mis estudios doctorales.

A todos los compañeros del Laboratorio de Termofísica, pasados y presentes, que han convivido conmigo durante mi estancia en este grupo, especialmente a Juan M., Francisco E., Silverio S., Pilar M., Jose Antonio R., Celerina A., Justo F., Silvia P.C., Ernesto C., Jesús H., Angélica H., Dara S., María Eugenia V., Carlos F., Yamilet M. y Angeles O.

A los tesisistas que me ha tocado asesorar durante mis estudios doctorales (Juan L., Alberto, Mauricio, Pati, Saul, Juan Q., Federico e Ismael) y a los alumnos de Licenciatura y Maestría con los que me ha tocado aprender con ellos hasta ahora, por las valiosas experiencias.

A Mayu por su alegría, su apoyo, su amistad, porque por ella empezó mi interés por la Físicoquímica, y por todo lo compartido hasta ahora.

A Fidel, Felipe, Jose Luis y Victor por su extraordinaria amistad.

A los químicos 89 & 90 por su amistad, en especial a Xochitl, Estrella, Pati, Julio, Ernesto, Dara, Cesar, Vanessa, Fernando, María Eugenia, Juan Pablo, Yuri, Kira y Vanesaa.

A German, Juan Carlos, Glinda, Gustavo, Luis Vicente, Adela, Lilia, Alvaro, Miguel M., Gabriel (q.e.p.d.), Luz María, Nelly, Ricardo, Honza, Makoto, Paul, Vinod, Ascención, Blanca M., Gaby, Karina, etc. por su amistad, por su ayuda, por el apoyo, por los consejos, etc. que han enriquecido esta etapa.

Resumen

Se estudió la agregación de anfífilos no-iónicos del tipo éter monoalquílico del polietilenglicól, con estructura $C_mE_n = CH_3(CH_2)_{m-1}(OCH_2CH_2)_nOH$, con m de 1 a 8 y n de 0 a 5 en soluciones acuosas y no polares (n -alcanos), via el análisis de i) resultados experimentales de propiedades de bulto (densidad y capacidad calorífica volumétrica) y de superficie (tensión superficial y estabilidad de espuma transitoria) a 298.15 K, ii) propiedades termodinámicas derivadas (propiedades molares aparentes ϕ_j , propiedades molares parciales y propiedades de exceso), y iii) la aplicación de los modelos de acción de masas (soluciones acuosas) y de auto-asociación (soluciones no polares) a ϕ_{c1} . Los resultados muestran que la agregación de estos solutos en agua es muy diferente a la que ocurre en soluciones de n -alcanos.

En las soluciones acuosas, todas las propiedades medidas y derivadas demuestran que los anfífilos con $m \geq 6$ presentan una agregación del tipo micelar en la cual : i) la concentración micelar crítica (cmc) depende principalmente de m : $\log C = 2.0 - 0.5 m$ (donde C es molaridad) y aumenta muy ligeramente al incrementar n , ii) el intervalo de X_1 donde ocurre la cmc disminuye su amplitud al aumentar m y aumenta ligeramente al incrementar n , iii) la magnitud del cambio en las propiedades medidas alrededor de la cmc aumenta al incrementar m o disminuir n y se intensifica al calcular las propiedades molares derivadas; iv) los cambios de micelización en el volumen molar son positivos y negativos para la capacidad calorífica molar, y ámbos aumentan su magnitud al incrementar m o disminuir n ; v) los números de agregación obtenidos al aplicar el modelo de acción de masas son mayores a 40 monómeros, aumentan con m y disminuyen con n ; y forman espumas persistentes. En comparación, los anfífilos con $m \leq 3$ forman agregados muy lábiles en solución y los anfífilos con $m = 4$ o 5 presentan una concentración de agregación crítica (cac) caracterizada por cambios drásticos en las propiedades medidas (forman espumas transitorias), cuyos análisis indican la formación de pequeños agregados.

En las soluciones con los n -alcanos como solventes, todas las propiedades de bulto medidas y derivadas cambian gradualmente en función de la composición. En particular, se presenta un máximo en la capacidad calorífica molar aparente entre $X_1 = 0.2$ y 0.3 , independiente de m y n , que se hace menos evidente al incrementar n . Esta conducta y su análisis via el modelo de auto-asociación corroboran la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares en las especies monoméricas y la ocurrencia de una débil y gradual agregación en solución donde la especie predominante son los dímeros. Las propiedades de superficie medidas presentan cambios importantes en composiciones concentradas, alrededor de la composición equimolar, que relacionan la formación de espumas transitorias a la existencia de gradientes en la tensión superficial de la solución.

Abstract

We have studied the aggregation of polyethyleneglycol monoalkyl ethers, a kind of non-ionic amphiphiles of the type $C_mE_n = CH_3(CH_2)_{m-1} (OCH_2CH_2)_n OH$, with m from 1 to 8 and n from 0 to 5 in aqueous and non-polar (n -alkane) solutions, via the analysis of : i) experimental results of bulk (densities and volumetric heat capacities) and surface (surface tension and transient foam stability) properties at 298.15 K; ii) derived thermodynamic properties (apparent ϕ_i , partial & excess molar quantities); & iii) the application of mass action (aqueous solutions) & self-association (alkane solutions) models to ϕ_{C1} results. The results show that the aggregation process is very different in water and n -alkane solutions.

In water, every experimental and derived property demonstrate that the amphiphiles with $m \geq 6$ aggregate as micelles. For these systems we find : i) the critical micellar concentration (cmc) depends primarily on m : $\log C = 2.0 - 0.5 m$ (where C is molality) and increases slightly with n ; ii) the interval of X_1 around the cmc where the changes in the behavior of the properties occur decrease its amplitude on increasing m and is wider on increasing n ; iii) the size of these changes around cmc are bigger on increasing m or decreasing n & they become sharper with the derived molar properties; iv) during micellization the change in volume is positive and the change in heat capacity is negative, and both magnitudes are bigger on increasing m or decreasing n ; v) the aggregation number calculated via the mass action model are bigger than 40 and they rise on increasing m or decreasing n ; and, finally, v) they do form persistent foams. In comparison, the amphiphiles with $m \leq 3$ form labile aggregates in solution and the amphiphiles with $m = 4$ or 5 show up a critical aggregate concentration (cac) characterize by dramatic changes in the measured properties (they form transient foams) which reveal by analysis the formation of small aggregates.

In n -alkane, every experimental and derived property change gradually as function of X_1 . In particular, the apparent molar heat capacity show a maximum around $X_1 = 0.2 - 0.3$, which is independent of m & n , and decrease in magnitude on increasing n . This behavior and its analysis via the self-association model corroborate both the presence of intramolecular hydrogen-bonded monomeric species and the occurrence of a weak and gradual aggregation in solution where the predominant specie is the dimer. The surface properties exhibit important changes around equimolar composition, which relate the formation of transient foams to the existence of surface tension gradients in the solution.

Índice.

| Capítulo | Página |
|--|--------|
| 1. Introducción. | |
| 2. Antecedentes. | 1 |
| 2.1 Líquidos puros. | 1 |
| 2.1.1 Agua. | 2 |
| 2.1.2 n-Alcanos. | 6 |
| 2.1.3 n-Alcoholes y anfífilos C_mE_n . | 9 |
| 2.2 Soluciones y Mezclas líquidas. | 13 |
| 2.2.1 Sistemas agua + n-alcano. | 14 |
| 2.2.2 Sistemas agua + n-alcohol o anfífilo C_mE_n . | 18 |
| 2.2.3 Sistemas n-alcano + n-alcohol o anfífilo C_mE_n . | 56 |
| 2.2.4 Sistemas agua + n-alcano + n-alcohol o anfífilo C_mE_n . | 73 |
| 3. Definición del problema, objetivos e hipótesis. | 92 |
| 4. Métodos experimentales. | 96 |
| 4.1 Reactivos. | 96 |
| 4.2 Composición. | 101 |
| 4.3 Densidad. | 104 |
| 4.4 Capacidad calorífica volumétrica. | 106 |
| 4.5 Tensión superficial. | 110 |
| 4.6 Estabilidad de espumas transitorias. | 111 |
| 5. Modelos teóricos. | 112 |
| 5.1 Relaciones generales. | 113 |
| 5.2 Modelo de pseudo separación de fases. | 116 |
| 5.3 Modelo de acción de masas. | 119 |
| 5.4 Modelo de auto asociación. | 125 |

| | |
|---|-----|
| 6. Resultados y discusión. | 134 |
| 6.1 Sistemas binarios con agua. | 135 |
| 6.1.1 Propiedades de bulto. | 135 |
| 6.1.1.1 Anfífilos de prueba. | 136 |
| 6.1.1.2 Anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ | 170 |
| 6.1.1.3 Anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$ | 201 |
| 6.1.2 Propiedades de superficie | 216 |
| 6.1.2.1 Anfífilo de prueba. | 216 |
| 6.1.2.2 Anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ | 235 |
| 6.1.2.3 Anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$ | 249 |
| 6.1.3 Análisis global del proceso de agregación | 256 |
| 6.1.3.1 Efecto hidrofóbico y adsorción | 256 |
| 6.1.3.2 Interacciones hidrofóbicas y saturación | 259 |
| 6.1.3.3 Agregación en solución | 260 |
| 6.1.3.4 Estructura en composiciones concentradas | 267 |
| 6.2 Sistemas binarios con alcanos. | 268 |
| 6.2.1 Propiedades de bulto. | 268 |
| 6.2.1.1 Volúmenes | 268 |
| 6.2.1.2 Capacidades caloríficas | 278 |
| 6.2.2 Propiedades de superficie | 295 |
| 6.2.3 Análisis global del proceso de agregación | 298 |
| 6.3 Sistemas ternarios. | 300 |
| 6.3.1 Fase acuosa | 302 |
| 6.3.2 Fase orgánica | 305 |
| 7. Conclusiones y recomendaciones. | 307 |
| 7.1 Agregación en agua | 307 |
| 7.2 Agregación en n-heptano | 308 |
| 7.3 Agregación en fase acuosa y orgánica en equilibrio. | 308 |
| 7.4 Recomendaciones para trabajo futuro. | 309 |
| 8. Bibliografía. | 311 |
| 9. Tablas de datos | 341 |

1. Introducción.

El estudio termodinámico experimental y/o teórico de mezclas líquidas permite estudiar tanto las fuerzas físicas entre dos moléculas de diferente especie como la aparición de nuevos fenómenos que no se presentan en las sustancias puras. La complejidad de éstos depende de las fuerzas intramoleculares presentes en cada sustancia y de las fuerzas intermoleculares que surgen de la interacción entre los compuestos; es decir, depende de la estructura química de cada componente de la mezcla (Rowlinson, 1982).

Uno de los fenómenos más interesantes que ocurren en solución es la agregación de moléculas anfífilas, tanto por su importancia teórica como por sus innumerables aplicaciones prácticas, como en los procesos de solubilización y detergencia. Un anfifilo es una molécula cuya estructura contiene dos porciones distinguibles que son relativamente de carácter polar y no-polar (Winsor, 1948). Inicialmente a los anfifilos se les llamó moléculas anfipáticas (Hartley, 1936). Cuando los anfifilos tienden a acumularse en forma pronunciada en las interfaces y así reducen drásticamente la tensión interfacial se les conoce como agentes de actividad superficial o tensoactivos (Becker, 1982). A la fecha, aún existe controversia sobre qué características mínimas debe tener un anfifilo para que se le considere un tensoactivo (p. ej. Bourrel, 1988; Bonkhoff, 1991; Schubert, 1991 & Kahlweit, 1993).

De entre las moléculas anfífilas existentes, se escogió estudiar uno de los grupos de anfifilos no iónicos más sencillos: los éteres monoalquílicos del polietilenglicol, de fórmula general $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{(m-1)}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{OH}$ y abreviatura C_mE_n . Las ventajas en el estudio de los anfifilos no iónicos con respecto a otros tipos son su estructura carente de carga en solución y la facilidad de modificación de su estructura hidrofílica-lipofílica, que permite balancear en forma adecuada su aplicación particular dependiendo del solvente y de las condiciones de uso. Es por esto que los anfifilos no iónicos se utilizan prácticamente sin limitación en la industria. Desde el punto de vista teórico, estas características hacen que se les seleccione frecuentemente como moléculas modelo en la descripción de sistemas complejos como las macro y las microemulsiones. En particular, se ha reportado que los miembros más pequeños de este grupo, los n-alcoholes con $E = 0$ y los alcoholes etoxilados de bajo peso molecular como C_4E_1 , pueden ser considerados como prototensoactivos o precursores de tensoactivos (Laughlin, 1978 & Kilpatrick, 1986).

Para poder optimizar la aplicación de estas sustancias se requiere conocer más acerca de su comportamiento en soluciones acuosas y no polares. En la actualidad está bien documentado que los anfifilos C_mE_n con $m \geq 8$ forman micelas en agua (Degiorgio, 1985), sin embargo se requieren más estudios para determinar qué agregados forman estos anfifilos si $m < 8$. Con respecto a su agregación en solventes no polares, la evidencia existente señala que no forman micelas inversas en ausencia de agua (Tanaka, 1988 & Ravey, 1989).

Del conocimiento de los sistemas binarios en la región diluida (micelas acuosas y especies auto asociadas en solventes no polares) se puede predecir en cierta forma el comportamiento de sistemas más complejos, como las macroemulsiones, microemulsiones, micelas normales e inversas hinchadas, etc. que se presentan en los sistemas ternarios agua + solvente no polar + anfifilo no iónico (Kahlweit, 1985 & 1993).

El trabajo de investigación contenido en este informe tiene como objetivo general realizar un estudio termodinámico experimental del proceso de agregación de anfifilos no iónicos del tipo C_mE_n con $m \leq 8$ en soluciones acuosas y de solventes no polares, via la medición y análisis de propiedades de bulto (densidad y capacidad calórfica) y de superficie (tensión superficial y estabilidad de espuma) de estos sistemas. En general se busca incrementar el conocimiento actual de las interacciones moleculares presentes en el fenómeno de la agregación de anfifilos en solución. En particular se desea describir las condiciones necesarias (características estructurales del anfifilo, composición, etc) para que estos anfifilos formen agregados micelares en solución que eventualmente evolucionen en microestructuras más organizadas.

Este informe se ha organizado en nueve capítulos que inician con esta introducción. El siguiente capítulo (antecedentes) contiene lo reportado en la literatura sobre las estructuras que presentan el agua, los n-alcenos y los anfifilos C_mE_n en estado puro y en sus mezclas, así como la información termodinámica relacionada. El tercer capítulo contiene la definición de los problemas a estudiar junto con sus objetivos e hipótesis. El capítulo cuatro (métodos experimentales) revisa la metodología seguida para la medición de densidades, capacidades caloríficas, tensión superficial y estabilidad de espumas, mientras que el capítulo quinto contiene los modelos teóricos seleccionados para el tratamiento cuantitativo de algunos resultados obtenidos. En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos, su tratamiento e interpretación termodinámica, así como su discusión en el contexto de los últimos avances presentes en los antecedentes y del análisis de los datos via los modelos teóricos empleados. El capítulo séptimo, de conclusiones y recomendaciones, sintetiza el producto de la investigación realizada y propone diferentes proyectos para continuar el estudio de la agregación de anfifilos en solución. Finalmente, la sección de tablas de datos registra todos los resultados experimentales obtenidos y calculados en este estudio, y la última sección enlista las referencias bibliográficas citadas en esta tesis.

2. Antecedentes.

En este capítulo se presenta una selección de diversa información termodinámica y fisicoquímica para discutir e interpretar apropiadamente los resultados obtenidos en esta tesis. En la primera parte se incluyen resultados experimentales selectos de los líquidos puros utilizados (agua, alcanos y alcoholes y anfífilos) así como su interpretación en términos de estructura. Esta información permite distinguir los fenómenos nuevos que ocurren en solución de los que ya existen en el estado líquido puro. En la segunda parte se muestran las características generales de las diversas soluciones y mezclas a estudiar (sistemas binarios acuosos y no polares y sistemas ternarios) para presentar el estado actual de conocimiento macroscópico y microscópico del fenómeno de agregación en solución. La información no termodinámica incluida se utiliza para completar el estudio y para diferenciar entre explicaciones alternativas de datos termodinámicos.

2.1 Líquidos puros.

En el presente, no existe un modelo matemático manejable que de una aproximación exacta del estado líquido. Como esta fase es la más difícil de comprender, al presentar un orden molecular que cambia rápidamente pero que retiene un grado considerable de cohesión entre sus moléculas, un modelo adecuado requiere tratar sus propiedades estructurales y térmicas con igual énfasis (en contraste con los modelos para gases y sólidos) (Egelstaff, 1992).

La Termodinámica puede ayudar a explicar el estado líquido. Por ejemplo, la estabilidad que presenta esta fase en un intervalo sorprendentemente amplio de temperaturas puede asignarse a i) sus fuerzas intermoleculares, que disminuyen la energía libre del sistema debido a su contribución entálpica negativa, y a ii) su libertad de movimiento, que contribuye con una entropía alta y positiva. En conjunto, $\Delta G < 0$ ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) (Isaacs, 1987).

El estudio termodinámico completo de un líquido requiere conocer todas sus propiedades termodinámicas. En principio, éstas pueden obtenerse a partir de diferentes expresiones matemáticas de la función $G(P, T, n)$. Sin embargo, para generar esta función se necesita una gran cantidad de datos precisos y exactos. La alternativa es obtener y discutir por separado las propiedades termodinámicas: propiedades energéticas o térmicas y propiedades mecánicas (ecuación de estado). Por ejemplo, al comparar las propiedades térmicas de líquidos, gases y sólidos se observa que la capacidad calorífica (C_p o C_v) de la fase líquida: i) es típicamente una mayor magnitud y ii) presenta una contribución configuracional debida al cambio estructural que ocurre en la fase líquida al modificar la temperatura (Kruus, 1977). Estas características la hacen una propiedad importante en el estudio de las estructuras presentes en estado puro y en solución.

2.1.1 Agua.

La estructura de la molécula del agua H_2O ha sido estudiada por numerosas técnicas (Eisenberg, 1969 & Franks, 1972) que coinciden en su geometría tetraédrica (figura 1a) y en la posición de oxígeno e hidrógenos formando un triángulo isóceles con una longitud de enlace O-H de 0.957 \AA y un ángulo H-O-H de 104.52° (figura 1b). En primera aproximación, se puede considerar a la molécula del agua como una esfera de radio 1.41 \AA (Ben-Naim, 1974).

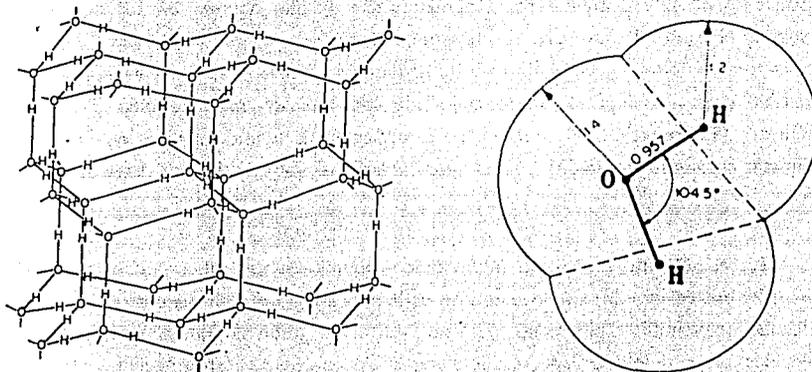


Figura 1. a) Estructura cristalina del hielo a baja presión (Némethy, 1962) y b) geometría de una molécula del agua indicando los radios Van der Waals de oxígeno e hidrógeno (Ben-Naim, 1974).

Parte de la estructura microscópica del agua líquida ha sido determinada con las funciones de distribución radial generadas de experimentos de dispersión de rayos X. La figura 2 muestra la función que proporciona el número promedio de moléculas en una capa esférica de grosor δr a una distancia r (en \AA) de la molécula central, a 25°C . De ella es evidente que la distribución de las moléculas de agua a primeros y segundos vecinos no es aleatoria (orden a corto alcance). El máximo en 1.10 \AA se debe a la distancia O-H y las flechas en las abscisas en 2.75 y 4.50 \AA indican las distancias de primeros y segundos vecinos en la estructura del hielo, que son muy similares a las del H_2O líquida (2.88 y 4.90 \AA) y así es razonable decir que el agua líquida presenta una estructura similar a la del hielo (figura 1a) (Kosower, 1968). Con experimentos similares en el agua líquida se ha deducido que la separación promedio entre átomos de oxígeno de moléculas vecinas de agua es de 2.77 \AA (cerca del punto de fusión) y aumenta gradualmente de 2.84 \AA a 4°C a 2.94 \AA a 200°C y que el número de coordinación promedio es independiente de la temperatura y que es ligeramente mayor de cuatro (Narten, 1972).

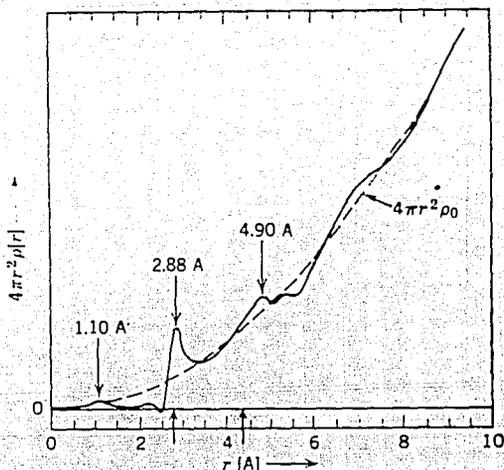


Figura 2. Función de distribución radial para el agua en estado líquido a 25 °C (Kosower, 1968).

Una visión microscópica más completa del agua líquida en su bulo debe incluir una red de moléculas enlazadas totalmente por puentes de hidrógeno tridimensionales (como en el hielo) junto a regiones consistentes de moléculas semi enlazadas (sólo los hidrógenos o el oxígeno están unidos y no ambos), cavidades y moléculas aisladas o monoméricas (Isaacs, 1987 & Kruus, 1977).

El estudio termodinámico del agua en estado líquido permite conocer el comportamiento de la energía de Gibbs o sus propiedades derivadas en función de la temperatura y/o la presión (Eisenberg, 1969 & Kell, 1972). Si alguna de estas propiedades termodinámicas es sensible a la estructura presente en el agua, entonces puede contribuir, junto con un modelo adecuado, a confirmar la estructura microscópica promedio de todas sus orientaciones moleculares (estructura difusional) que se obtiene de, p. ej., las técnicas de dispersión de rayos X o de desplazamientos químicos de la RMN (Eisenberg, 1969). En especial, las segundas derivadas de la energía de Gibbs, los coeficientes de respuesta térmicos (las capacidades caloríficas molares a presión C_p y a volumen constante C_v) y los coeficientes de respuesta mecánicos (la expansibilidad isobárica α y la compresibilidad isotérmica κ) han probado ser propiedades termodinámicas importantes en el estudio de la estructura de los líquidos y sus mezclas (Rowlinson, 1982).

La figura 3 muestra a C_p (a 1 atm) y C_v en función de la temperatura. Se observa que C_v disminuye en un 11% al incrementar la temperatura de 0 a 100 °C, mientras que C_p cambia menos de 1% en el mismo intervalo y pasa por un mínimo cerca de los 38 °C (Eisenberg, 1969).

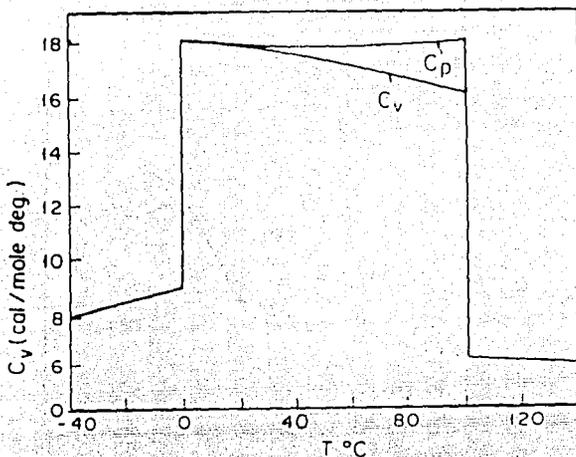


Figura 3. Dependencia de C_p y C_v del agua con la temperatura (Eisenberg, 1969).

Este comportamiento se puede explicar al considerar que C_p y C_v tienen dos contribuciones: i) la vibracional, que aumenta con la temperatura y contiene las oscilaciones moleculares y ii) la configuracional, que al aumentar la temperatura, para C_v disminuye continuamente, y para C_p disminuye inicialmente y luego aumenta. Esta contribución contiene los cambios estructurales del agua con la temperatura (Rowlinson, 1982).

El comportamiento de las propiedades termodinámicas del agua puede explicarse también con los modelos de mezcla y los modelos continuos (Horne, 1972). En los primeros, el agua está constituida por dos formas: una no asociada o monomérica y la otra, asociada o multinérica, con estructura similar a la del hielo (figura 1a). De éstos, el modelo de Némethy y Scheraga (Némethy, 1962) propone que la formación de enlaces puente de hidrógeno (PH) sea cooperativa, que se formen y se rompan varios al mismo tiempo y no uno a la vez. Este modelo produce agregados conocidos como "clusters" con regiones de un gran número de puentes de hidrógeno. Las fluctuaciones locales de energía son las que gobiernan su formación y disolución. La contribución configuracional se debe a la ruptura de enlaces PH al aumentar la temperatura. Por otro lado, en los modelos continuos, los enlaces PH no se rompen y en su lugar se doblan. En el hielo los enlaces pueden arquearse pero mantienen el orden cristalino. Al elevar la temperatura del hielo, los enlaces se doblan más hasta que se rompe el orden a largo alcance en el sólido. En el líquido, los enlaces PH se doblan independientemente y la contribución configuracional se debe al incremento en la distorsión de los enlaces al aumentar la temperatura (Kruss, 1977).

Los comportamientos anómalos de α (es negativo hasta 4 °C, p. ej. $\alpha = -0.0000685 \text{ K}^{-1}$ a 0.01°C, y entonces se hace positivo, p. ej. $\alpha = 0.0002067 \text{ K}^{-1}$ a 20 °C) y κ (disminuye al aumentar la temperatura hasta 46 °C, p. ej. $\kappa = 0.00004589 \text{ atm}^{-1}$ a 20 °C y $0.00004424 \text{ atm}^{-1}$ a 40 °C, y entonces aumenta, p. ej. $\kappa = 0.00004614 \text{ atm}^{-1}$ a 80 °C) pueden ser explicados también con las contribuciones vibracional y configuracional. Una explicación alternativa se da, por ejemplo, en un modelo de mezcla que considera contribuciones de relajación (equilibrio de especies) y estáticas (composición de especies) para las propiedades mecánicas. Para α , la contribución de relajación es la responsable del comportamiento observado y para κ lo es la contribución estática, que por sí sola tiene el mínimo observado (Hvidt, 1978).

La conducta peculiar del volumen molar (el $\Delta V_{\text{fusión}}$ es negativo en un 8.3 % a 1 atm y la subsecuente disminución en volumen de 0 a 4 °C es de sólo un 0.013 % (figura 4) la explican los modelos de mezcla primero con un descenso inicial del volumen debido a un ajuste inicial de los monómeros intersticiales a la estructura de red, y después, este efecto se balancea más por el incremento en las amplitudes de vibración (mayor expansión térmica) al aumentar la temperatura. Los modelos continuos explican el descenso en volumen como debido a un colapso de la estructura del enlace puente de hidrógeno que permite la cercanía de más moléculas vecinas. Sin embargo, no existen aún pruebas contundentes de la validez de uno u otro modelo. (Kruus, 1977).

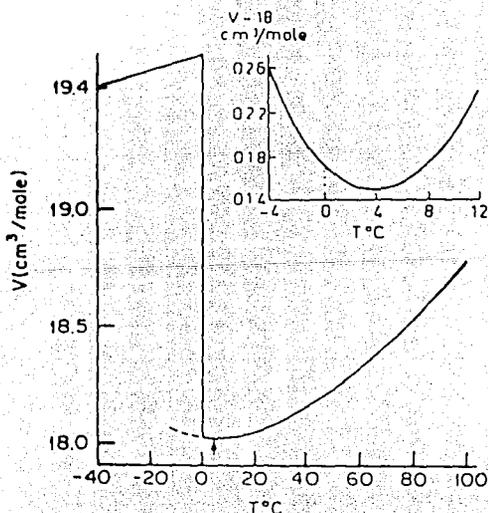


Figura 4. El volumen molar del agua de - 40 a 100 °C a 1 atm (Eisenberg, 1969).

2.1.2 n-Alcanos.

Los hidrocarburos saturados lineales (n-alcanos) líquidos son sustancias que provienen del petróleo, están formados por uniones sucesivas de grupos $-\text{CH}_2-$ con grupos CH_3- terminales y tienen como fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ donde n es el número de átomos de carbono en el alcano.

La estructura alrededor de cada átomo de carbono en un n-alcano es casi tetraédrica con los siguientes valores prácticamente constantes: ángulos $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ de 109.5° y longitudes de enlace para $\text{C}-\text{H}$ de $1.095 \pm 0.01 \text{ \AA}$ y para $\text{C}-\text{C}$ de $1.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Las moléculas de los n-alcanos a partir del etano presentan diferentes arreglos tridimensionales con respecto a los hidrógenos y grupos $-\text{CH}_2-$ y CH_3- adyacentes a un simple enlace $\text{C}-\text{C}$ ya que éstos pueden rotar libremente (rotación interna) y así dan lugar a diferentes conformaciones de cada molécula. Estas conformaciones son importantes a partir del n-butano y se hacen evidentes en la curva de energía potencial de su molécula en función de ángulo de torsión del enlace $\text{C}-\text{C}$ central (figura 5) que incluye las proyecciones de Newman de varios conformeros. Se observa que el estado más estable es la conformación escalonada o *anti* en donde los grupos metilos mostrados están lo más lejos posible y que los otros dos mínimos son equivalentes a la conformación *oblicua* donde los dos metilos son adyacentes pero no están eclipsados. Como la diferencia de energía entre las formas *oblicua* y *anti* es de sólo 0.8 kcal/mol , deben existir ambos conformeros en el n-butano a temperatura ambiente (Orville, 1974).

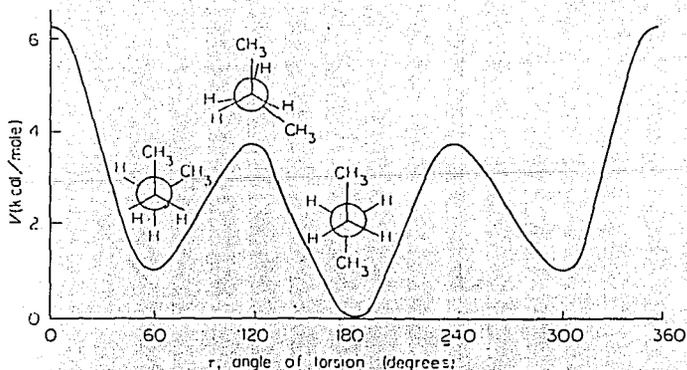


Figura 5. Curva de energía potencial para el n-butano (Orville, 1974).

Estudios de refracción electrónica en el n-butano alrededor de los 300 K indican que la proporción de moléculas en la configuración *anti* es de un 59.1 % y el resto permanece en la configuración *oblicua* (Bartell, 1963).

El análisis conformacional de mayores n-alcenos indica que pueden existir mucho más de tres conformeros alrededor de cada enlace C-C. En el caso extremo del polietileno, todos sus conformeros estables producen una cadena helicoidal y el más estable (todo *anti*) genera una cadena completamente extendida, como se encuentra por dispersión de rayos X (Scott, 1966).

Las funciones de distribución radial para el n-butano, n-pentano, n-hexano y n-heptano determinadas con difracción electrónica, se muestran en la figura 6. De su análisis se observa que las distancias C-H ($\approx 1 \text{ \AA}$) y C-C ($\approx 1.5 \text{ \AA}$), así como las demás distancias, p.ej. para el C-C-C ($\approx 2.5 \text{ \AA}$), son muy similares e independientes del alcano. El área pequeña de los picos en distancias mayores elimina la posibilidad de que las cadenas estén extendidas muy rígidamente. Del análisis de estas funciones entre 2.7 y 5 \AA se calculó la distribución de conformeros. Para el n-C₅ los conformeros *anti-anti* (AA), *anti-oblicuo* (AO) y *oblicuo-oblicuo* (OO) existen en un 38.4, 52.7 y 9.0 %, respectivamente. Para el n-hexano sus conformeros y porcentajes son : (AAA) 24.5, (AAO) 33.6, (AOA) 16.8, (A \overline{O} O) 11.6, (OAO) 11.6 y (OOO) 2.0 % mientras que para el n-heptano los valores correspondientes son : (AAAA) 15.7, (AAA \overline{O}) 21.5, (AAOA) 21.5, (AAOO) 7.4, (OAAO) 7.4, (AOAO) 14.8, (AOOA) 3.7, (A \overline{O} OO) 2.8, (OAOO) 5.1 y (OOOO) 0.4 % (Bartell, 1963). Estos resultados coinciden con los de espectroscopia Raman (Mizushima, 1954).

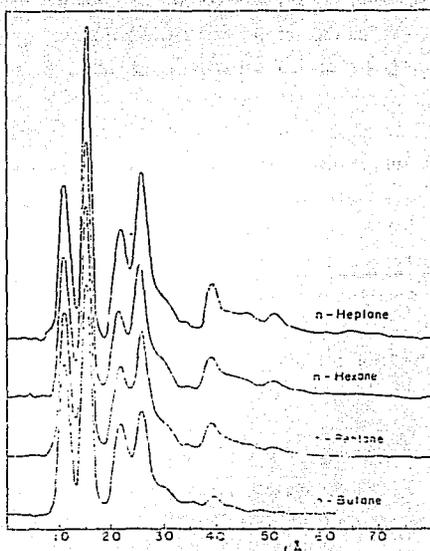


Figura 6. Función de distribución radial para varios n-alcenos a $\approx 300 \text{ K}$ (Bartell, 1963).

Las propiedades termodinámica de los n-alcanos cambian regularmente como se observa en la tabla 1. Este comportamiento es común de los compuestos que forman una serie homóloga. En los n-alcanos esto se debe a que cada miembro sucesivo difiere sólo por un grupo $-CH_2-$.

Tabla 1. Propiedades Termodinámicas de n-alcanos (Riddick, 1970).

| Molécula | P. ebul. (°C) | P. vap. ²⁹⁸ (torr) | ρ^{298} (g/cm ³) | α^{293} (1/K) | C _p ²⁹⁸ (cal/molK) | κ^{298} (1/atm) |
|-----------|------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|---------------------------|
| n-hexano | 68.740 | 151.3 | 0.65481 | 0.00134 | 46.71 | 0.000157 |
| n-heptano | 98.427 | 45.7 | 0.67951 | 0.00122 | 53.76 | 0.000141 |
| n-octano | 125.665 | 14.0 | 0.69849 | 0.00113 | 60.74 | 0.000126 |
| n-nonano | 150.798 | 4.3 | 0.71381 | 0.00107 | 67.97 | 0.000115 |
| n-decano | 174.123 | 1.3 | 0.72625 | 0.00102 | 75.16 | 0.000108 |

El incremento prácticamente lineal en cada propiedad al aumentar el tamaño del n-alcano se explica con las interacciones Van der Waals presentes en estas moléculas. Esta interacción es de muy corto alcance (varia según $1/r^6$) y depende del área de contacto que tienen las moléculas. Así, cada grupo $-CH_2-$ adicional proporciona una zona de contacto mayor, lo que aumenta la fuerza total de atracción (La energía de atracción por cada grupo $-CH_2-$ es ≈ 1 a 1.5 kcal/mol). Esto se traduce en, por ejemplo, un incremento en el punto de ebullición, C_p, etc. al aumentar el tamaño de cada alcano con un grupo metileno (Streitwieser, 1979).

Al aumentar la temperatura, cada molécula incrementa su volumen libre y este cambio produce, en una primera aproximación, el aumento en C_p, α y κ . Por ejemplo, para el heptano a 80 °C, C_p = 59.18 cal/mol K, $\alpha = 0.00145$ K⁻¹ y $\kappa = 0.000242$ atm⁻¹ (Rowlinson, 1982).

Existen diferentes modelos que reproducen adecuadamente el comportamiento de estas propiedades, como lo hace la teoría de Prigogine-Flory-Patterson con las propiedades mecánicas (Patterson, 1970). Sin embargo, aún no es posible el calcular las propiedades termodinámicas para n-alcanos de cadena larga a partir de una teoría estadística completa debido a las diferentes conformaciones que presenta y a las diversas contribuciones que tienen sus interacciones intermoleculares (Heintz, 1982).

Parte del problema se debe al orden orientacional de los n-alcanos de cadena larga en temperaturas bajas, i. e. el alineamiento entre algunos segmentos de las cadenas alifáticas de moléculas que son primeros vecinos. Este estado es muy sensible a la temperatura, no afecta la conformación total de la cadena y sólo disminuye ligeramente sus propiedades energéticas. Por ejemplo, para el n-hexadecano a 298 K la U₀₀ = 2 kJ/mol, sólo 2.6 % del total (Kronberg, 1981).

2.1.3 n-Alcoholes y anfífilos C_mE_n .

Los anfífilos C_mE_n son los éteres mono-n-alquílicos del polietilenglicol y su fórmula general es $CH_3-(CH_2)_{(m-1)}(-O-CH_2-CH_2-)_nOH$. Se puede considerar que los miembros más sencillos de esta familia (con $n = 0$) son los n-alcoholes.

La estructura y propiedades de los n-alcoholes en fase líquida se deben principalmente al grupo hidroxilo $-OH$. La porción alquímica, dependiendo de su tamaño, sólo las modifica ligeramente. Alrededor del grupo hidroxilo se mantiene la estructura tetraédrica: el ángulo $C-O-H$ es de 109° y la longitud de enlace para $O-H$ es de 0.96 \AA y para $C-O$ es de 1.43 \AA .

En las funciones de distribución radial del metanol y del etanol (figura 7) se aprecian varios máximos que se asocian a enlaces e interacciones por separado o traslapados, a excepción del pico en 2.7 \AA , que señala la distancia entre dos oxígenos unidos via el puente de hidrógeno. Al integrar éste se encuentra que cada oxígeno tiene dos primeros vecinos (Wertz, 1967).

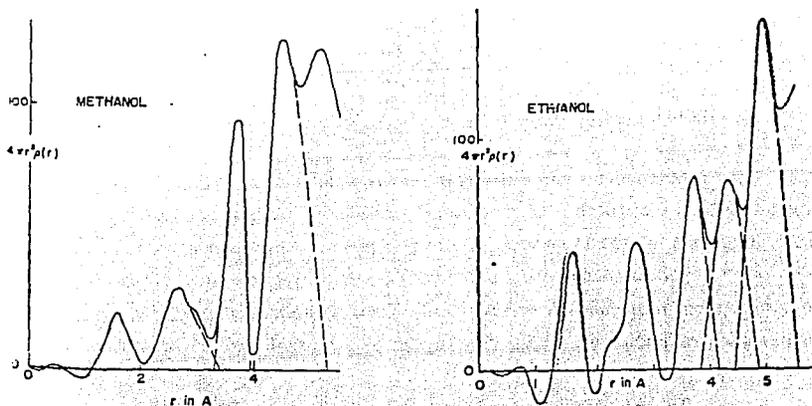


Figura 7. F. D. R. para el metanol y el etanol a temperatura ambiente (Wertz, 1967).

La simulación mecánico estadística del metanol reproduce su F.D.R., sus propiedades termodinámicas y proporciona su estructura: existen monómeros libres en un 2.5% (coincidiendo con resultados del I.R., Luck, 1976a) y moléculas coordinadas con uno, dos, tres y cuatro P.H. en un 24.2, 56.1, 16.5 y 0.6%, respectivamente. El promedio de primeros vecinos es de dos. Los oligómeros predominantes son los trimeros y los tetrámeros. Comparado con el sólido, el metanol líquido está muy desordenado, pero mantiene los puentes de hidrógeno locales y la estructura en cadenas. Estas cadenas son lineales y están muy arqueadas o son cíclicas. (Jorgensen, 1980).

La estructura de los n-alcoholes de cadena larga en estado líquido es similar a la del metanol líquido y sólo difieren en que su número máximo de enlaces PH por molécula es de dos (Salveti, 1991). En ellos continúan existiendo agregados lineales y cíclicos de tamaño modesto que se destruyen al aumentar la temperatura (Vinogradov, 1971 & Kohler, 1972).

Con respecto a sus conforméromos en estado líquido, el etanol presenta dos conforméromos *anti* por cada *oblicuo*, considerando el enlace C–O, y en el n-propanol, los conforméromos *anti* alrededor del enlace C–C central son los preferidos (figura 8). Para n-alcoholes de mayor cadena alquílica los resultados son similares con respecto al enlace C–C cercano al grupo –OH (Truax, 1976).

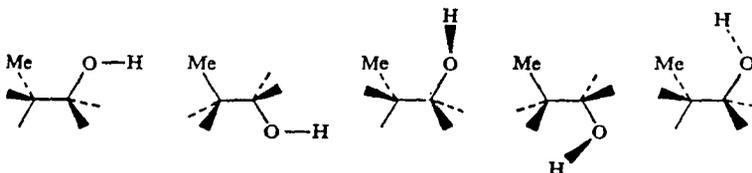


Figura 8. Conforméromos OA, AA, OO, AO y OO del n-propanol (Truax, 1976).

Las propiedades termodinámicas de los n-alcoholes cambian regularmente (tabla 2). Su grupo –OH les confiere una moderada polaridad y permite su asociación via puentes de hidrógeno. Esta interacción hace que sus densidades sean mayores, sus primeros miembros sean líquidos a temperatura ambiente y sus puntos de ebullición sean mucho más altos que los n-alcanos de similar peso molecular (Monick, 1968). Diversas teorías explican el comportamiento de sus propiedades en función del puente de hidrogeno (Vinogradov, 1971 & Salvetti, 1991).

Table 2. Propiedades Termodinámicas de n-alcoholes (Riddick, 1970).

| Molécula | P.ebull. (°C) | P.vap. ²⁹⁸ (torr) | ρ^{298} (g/cm ³) | α^{293} (1/K) | C_p^{298} (cal/molK) | κ^{298} (1/atm) | μ^{293} (D) |
|------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| metanol | 64.70 | 125.03 | 0.78664 | 0.00117 | 19.41 | 0.000122 | 1.66 |
| etanol | 78.29 | 59.77 | 0.78504 | 0.00108 | 26.77 | 0.000111 | 1.69 |
| 1propanol | 97.20 | 20.85 | 0.79975 | 0.00096 | 34.37 | 0.000099 | 1.68 |
| 1-butanol | 117.66 | 6.18 | 0.8060 | 0.00093 | 42.31 | 0.000091 | 1.66 |
| 1-pentanol | 137.8 | 2.35 | 0.8115 | 0.00092 | 49.78 | | |
| 1-hexanol | 157.0 | 0.82 | 0.8159 | 0.00087 | | | |

La estructura microscópica y las propiedades termodinámicas de los anfifilos C_mE_n se deben principalmente a la presencia de los grupos $-OH$ terminal y etoxilados ($-O-CH_2-CH_2-$). La sustitución de un grupo metileno por un oxígeno para formar un grupo éter mantiene la geometría tetrahédrica (ángulos $C-O-C$ de $110 \pm 3^\circ$ y longitud de enlace $C-O$ $1.426 \pm 0.05 \text{ \AA}$), las conformaciones preferidas y las barreras torsionales (Dale, 1974). En especial, la adición de grupos etoxilados incrementa el momento dipolar de la molécula (Purohit, 1991).

La conformación molecular de la cadena polietoxilada es compleja por si sola. Por ejemplo, estudios de difracción de rayos X y de espectroscopias I.R. y Raman del polietileno en fase cristalina indican que esta molécula forma una cadena helicoidal que se repite cada 1.93 nm (figura 9) (Braun, 1986). En ésta, la conformación del enlace $C-O$ es preferentemente *anti* mientras que la del enlace $C-C$ es preferentemente *oblicua* (Flory, 1969).

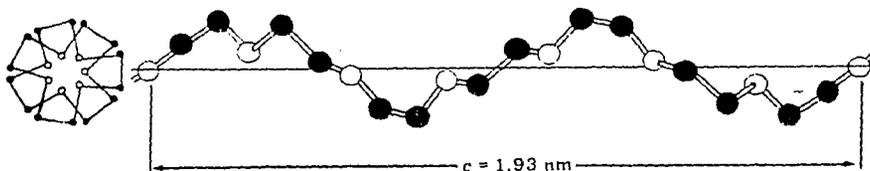


Figura 9. Estructura helicoidal del polietileno cristalino (Braun, 1980).

Con respecto a la estructura en estado líquido de oligómeros con varios grupos etoxilados, Staudinger postuló dos estructuras espirales : i) en bajos grados de polimerización (< 9) los grupos etoxilados se arreglan en la cadena en una forma de zig-zag, donde la unidad se repite cada 3.5 \AA y la cadena tiene un grosor de 2.5 \AA (figura 10), y ii) en altos grados de polimerización (> 9) la cadena polimérica tiene una forma de meandros, donde la unidad se repite cada 1.9 \AA y la cadena tiene un grosor de 4 \AA (figura 10) (Schönfeldt, 1969).

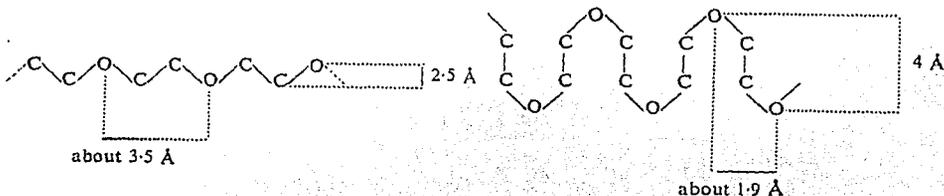


Figura 10. Estructuras de zig-zag y de meandros de oligómeros etoxilados (Schönfeldt, 1969).

Estas estructuras se han identificado por diferentes técnicas. La estructura de meandros se he explicado considerando la atracción mutua de los átomos de oxígeno presentes en la cadena, lo que hace que la cadena se contraiga cuando el grado de polimerización es alto (Schönfeldt, 1969). Otra explicación señala que la contracción de la cadena se debe a un arreglo equidistante de dipolos antiparalelos, ya que cada unidad etoxilada forma un dipolo donde los grupos metilenos adyacentes se repelen unos a otros mientras que los grupos $-O-$ y $-CH_2-$ adyacentes se atraen (Rösch, 1966).

Los anfífilos C_mE_n también presentan estas estructuras de zig-zag y de meandros y la única gran diferencia es la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre el grupo hidroxilo terminal y los grupos éter cercanos (Vinogradov, 1971, Joesten, 1974 & Singelenberg, 1991a). Este puente de hidrógeno obliga que la conformación entre el enlace $C-O$ final de los anfífilos C_mE_n sea *oblicua* (Dale, 1974). Con respecto a los conforméromos que puede favorecer este puente de hidrógeno intramolecular, resultados espectroscópicos y de cálculos de mecánica molecular han señalado que en los anfífilos $CH_3-(CH_2)_{(m-1)}(-O-CH_2-CH_2-)_nOH$ se presentan tres conforméromos cíclicos principales en función de n . Así, cuando $n = 1$, se presenta sólo la conformación "anillo de cinco miembros" (A-5), en donde el protón del grupo $-OH$ está unido sólo al grupo éter vecino. Cuando $n = 2$ se observan dos conforméromos, el A-5 y el "anillo de ocho miembros" (A-8), en donde el protón del grupo $-OH$ se une a los dos grupos éter más cercanos (enlace bifurcado, figura 11). En $n \geq 3$ existen tres conforméromos, el A-5, el A-8 y el "anillo de once miembros" (A-11), en donde el protón del grupo $-OH$ se une a los tres grupos éter más cercanos de la misma molécula (enlace trifurcado, figura 11) (Singelenberg, 1991b)

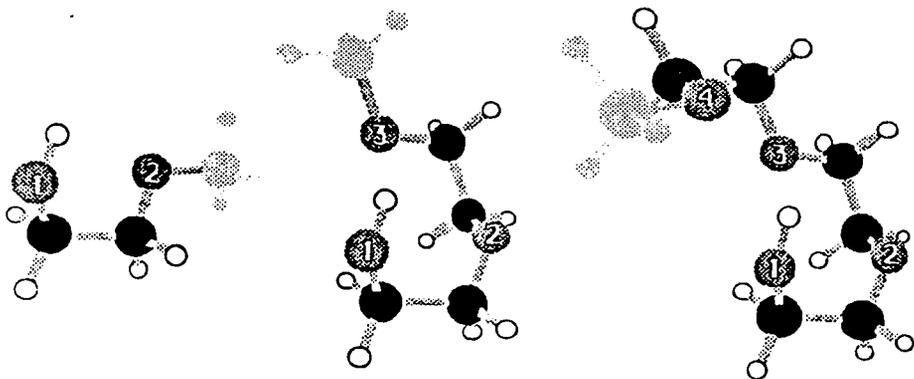


Figura 11. Conforméromos A-5, A-8 y A-11 de anfífilos C_mE_n (Singelenberg, 1991b).

Las propiedades termodinámicas de los anfífilos C_mE_n cambian regularmente con el incremento de m y/o n (Tabla 3). Se observa que para los anfífilos C_mE_n con m y n pequeños, el punto de ebullición y C_p aumentan mientras que la presión de vapor y la densidad disminuyen al aumentar m y/o n , y que el cambio en la propiedad es mayor al incrementar el número de grupos etoxilados que el número de grupos metileno (Curme, 1953). Comparando un n -alcohol y un anfífilo C_mE_n de similar peso molecular, p. ej. n -butanol con el metoxietanol C_1E_1 , se observa que el grupo éter del C_1E_1 aumenta la densidad y la presión de vapor del compuesto.

Tabla 3. Propiedades Termodinámicas de anfífilos C_mE_n (Curme, 1953 & Riddick, 1970).

| Molécula | P.ebull. (°C) | P.vap. ²⁹⁸ (torr) | ρ^{298} (g/cm ³) | α^{293} (1/K) | C_p^{298} (cal/molK) | κ^{298} (1/atm) | μ^{408} (D) |
|----------|------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| C1E1 | 124.6 | 9.7 | 0.96024 | 0.00095 | 40.0 | 0.000109 | 2.24 |
| C2E1 | 135.6 | 5.3 | 0.92520 | 0.00097 | 50.0 | 0.000093 | 2.26 |
| C4E1 | 170.2 | 0.852 | 0.89460 | 0.00092 | 66.0 | 0.000432 | 2.24 |
| C1E2 | 194.1 | 0.18 | 1.0167 | 0.00086 | 64.8 | | 2.75 |
| C2E2 | 202.0 | 0.045 | 0.9841 | 0.00090 | 72.0 | 0.000025 | 2.78 |
| C4E2 | 231.0 | | 0.967 | 0.00085 | | | 2.65 |

2.2 Soluciones y mezclas líquidas.

Las soluciones líquidas tienen propiedades únicas al ser una fase condensada con estados macroscópicos homogéneos que permite controlar las condiciones físicas con gran uniformidad y acercar eficientemente a las moléculas de los solutos disueltos. También permite romper las restricciones de la red cristalina de solutos sólidos, vía el proceso de disolución. En este proceso se forma una fase líquida homogénea (solución líquida) al mezclar él o los solutos (gas, líquido o sólido) con un solvente líquido en gran cantidad. El mecanismo en que ocurre la disolución puede contener los siguientes elementos: a) creación de una cavidad o espacio en el interior del solvente (reducción de interacciones solvente - solvente), b) separación de moléculas de soluto de su zona de bulto (reducción de interacciones soluto - soluto), c) inserción de una molécula de soluto en la cavidad (creación de interacciones soluto - solvente = solvatación) y d) mezclado aleatorio del soluto y del solvente (entropía de mezclado). Si el solvente y el soluto son similares químicamente, el tipo y la magnitud de las interacciones a) + b) será equivalente a las de c), como d) es negativo, ΔG_{sol} también lo será y entonces se esperará una solubilidad alta. Esta es la base de la regla empírica "lo similar disuelve a lo similar" (Isaacs, 1987).

Por otro lado, el soluto y las moléculas de solvente a su alrededor presentan una atracción mutua neta. Las moléculas de solvente se agregan alrededor de las del soluto (solvatación) formando una región llamada cibotáctica (o coesfera del disolvente alrededor del soluto), que comprende tanto la primera capa de coordinación como la región de transición, mas alla de la cual se mantiene el orden presente en las moléculas de solvente (no olvidar también que, al mismo tiempo, el movimiento térmico permite mas o menos una libre rotación y un intercambio rápido de moléculas de solvente en todas areas). Una consecuencia de la presencia de esta región cibotáctica es que en ella la densidad del sistema es mayor que la que existe en el bulto del solvente, entonces la solvatación es acompañada por una reducción en el volumen y así, las fuerzas intermoleculares en solución generan una "presión interna" que actúa sobre todas las moléculas en el bulto de la solución (Isaacs, 1987).

2.2.1 Sistemas agua + n-alcano.

Los sistemas agua + n-alcano son prácticamente insolubles como lo indican las solubilidades mutuas en fracción mol a 298.15 K (tabla 4). Al agitar juntos ambos solventes el resultado son dos fases líquidas que contienen en solución una cantidad mínima de soluto. De los dos solutos, el agua es más soluble en un n-alcano que un n-alcano en agua. No obstante esto, el comportamiento de las propiedades termodinámicas de cada fase resultante es casi idéntico al del líquido puro correspondiente.

Tabla 4. Solubilidad Mutua de sistemas Agua + n-Alcano a 298.15 K (Shaw, 1989).

| Solubilidad | n-hexano | n-heptano | n-octano | n-nonano | n-decano |
|---|----------|-----------|----------|----------|----------|
| X _n C _n en H ₂ O | 2.30 E-6 | 4.31 E-7 | 1.12 E-7 | 2.4 E-9 | 1.8 E-9 |
| XH ₂ O en nC _n | 4.69 E-4 | 5.56 E-4 | 6.34 E-4 | 5.6 E-4 | 6.0 E-4 |

Los n-alcanos son solutos no polares, son casi insolubles en agua y entonces se considera que sus soluciones acuosas están a dilución infinita. Sus solubilidades se han medido por un gran número de investigadores y debido a sus bajísimos valores, de ellas se han derivado directamente coeficientes de actividad o ΔG_{sol} . Por la misma razón, se ha preferido derivar el resto de las propiedades termodinámicas de estas soluciones de la dependencia de su solubilidad con la temperatura (Franks, 1972a).

La figura 12 muestra la solubilidad del n-heptano en agua en función de la temperatura. Se observa que la solubilidad presenta un mínimo alrededor de la temperatura ambiente y este comportamiento es común para todos los n-alcanos (Shaw, 1989).

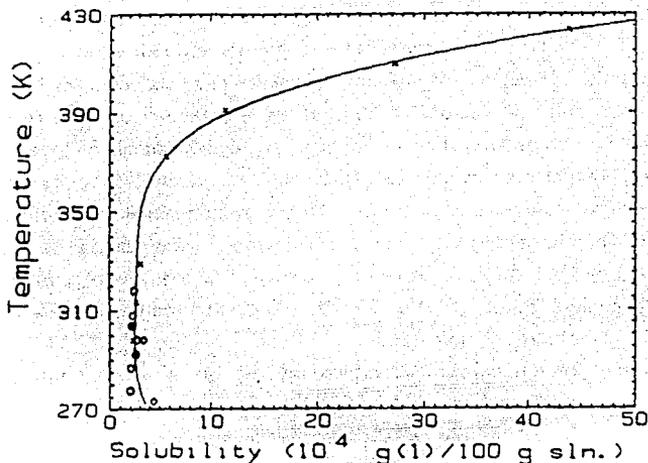


Figura 12. Solubilidad de n-heptano en agua en función de la temperatura (Shaw, 1989a).

Para explicar la disolución de n-alcenos en agua se considera el proceso de transferencia de moléculas del n-alceno desde su fase líquida pura (HC) al estado estandar del n-alceno en dilución infinita en agua (W), es decir $\Delta G_{\text{Sol}} = \mu_{\text{W}} - \mu_{\text{HC}} = -RT \ln X_{\text{Sol}}$. Como el valor de X_{Sol} es muy pequeño, ΔG_{Sol} es grande, positivo y aumenta con el tamaño del n-alceno (Gill, 1976b). Conociendo que $d(\Delta G/RT)/dT = -\Delta H/RT^2$, $\Delta H_{\text{Sol}} = 0$ en el mínimo de la figura 12 y como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, entonces ΔS_{Sol} debe ser grande y negativa. Así, la baja solubilidad de los n-alcenos en agua parece deberse a una disminución de entropía al transferirlos al agua (Privalov, 1989).

Los valores de ΔH_{Sol} y ΔC_{pSol} a 298.15 K para soluciones acuosas de n-pentano y n-hexano se han medido directamente (Gill, 1976a) y se comparan junto con los valores de ΔG_{Sol} y ΔS_{Sol} a 298.15 K en la tabla 5. De los valores de ΔC_{pSol} se deriva la capacidad calorífica molar estandar (a dilución infinita) para n-pentano $C_{\text{p}}^{\infty}(\text{nC}_5) = 572 \pm 70 \text{ J/mol K}$ y para n-hexano $C_{\text{p}}^{\infty}(\text{nC}_6) = 635 \pm 45 \text{ J/mol K}$.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos para la disolución de n-alcenos en agua (Gill, 1976b).

| n-alceno | ΔH_{Sol} (kJ/mol) | ΔG_{Sol} (kJ/mol) | ΔS_{Sol} (J/mol K) | ΔC_{pSol} (J/mol K) |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| n-pentano | -2.0 ± 0.2 | 28.62 ± 0.13 | -102.7 ± 0.8 | 400 ± 70 |
| n-hexano | 0.0 ± 0.2 | 32.54 ± 0.34 | -109.1 ± 1.3 | 440 ± 45 |

La solubilidad limitada de n-alcenos en agua ha sido malinterpretada como debida a una supuesta antipatía entre las cadenas alquílicas y el agua (efecto hidrofóbico) a pesar de que, desde hace tiempo (Hartley, 1936), se propuso acertadamente que esta conducta es el resultado de las fuertes atracciones entre las moléculas del agua en el estado líquido en comparación con las débiles atracciones entre cadenas alquílicas y entre agua-cadena alquílica (Tanford, 1980).

Para explicar razonablemente los parámetros de la tabla 5 se ha considerado que la presencia de moléculas no polares en agua provocan un incremento en el orden de las moléculas de agua que rodean a las moléculas de soluto. A la región más ordenada se le llamo "iceberg" y a su formación se asignó el ΔS_{sol} negativo experimental. Además, si uno considera que el aumento de temperatura pudiera "fundir" parte de esta estructura extra, entonces también se puede explicar el positivo $\Delta C_{p,\text{sol}}$ reportado (Frank, 1945).

Una descripción termodinámica reciente considera que el efecto hidrofóbico se debe a dos contribuciones : i) una favorable, debida a la estructura o rearrreglo de moléculas de agua en la vecindad de una molécula hidrófoba (figura 13a), que es producto de una compensación entalpia - entropía y resulta muy dependiente de la temperatura, y ii) otra desfavorable, debida a la formación de una cavidad en el agua para acomodar a la molécula hidrófoba y que domina sobre la otra (figura 13b) y que se asumió independiente de la temperatura. El resultado total en función de la temperatura se observa en la figura 13c. Se observa también que la pendiente de ΔH en función de T (ΔC_p) es grande, positivo y disminuye con el aumento de temperatura (Kronberg, 1994).

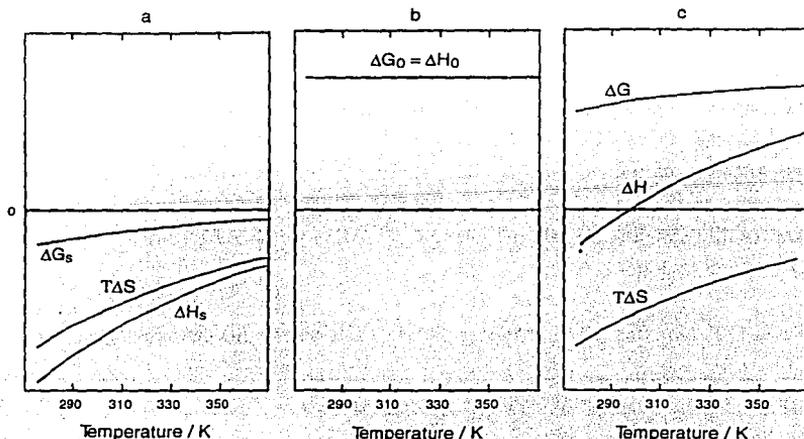


Figura 13. Contribuciones en función de la temperatura del efecto hidrofóbico (Kronberg, 1994).

Con respecto a la solubilidad del agua en los n-alcenos, existen pocos valores reportados en la literatura. La tabla 4 muestra que la solubilidad del agua en los n-alcenos no cambia dramáticamente al incrementar el tamaño del n-alceno a 298.15 K. La figura 14 muestra que la solubilidad del agua en n-heptano aumenta con la temperatura en forma gradual (conducta común para los n-alcenos) pero también que los datos reportados tienen una amplia dispersión. De estos resultados se estima que $\Delta G_{\text{sol}} = 18.6 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{sol}} = 23.0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_{\text{sol}} = 14.8 \text{ J/mol}$ y $\Delta C_{p\text{sol}} = -1050 \text{ J/mol K}$ a 298.15 K y de estos valores se establece que la baja solubilidad de agua en n-alcenos se debe principalmente a la débil interacción entre el agua y los n-alcenos que se traduce en una entalpía desfavorable (Shaw, 1989a).

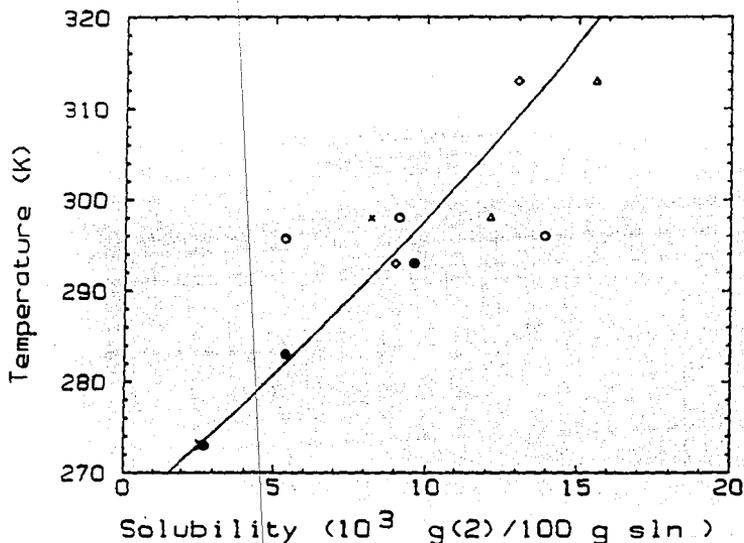


Figura 14. Solubilidad del agua en n-heptano en función de la temperatura (Shaw, 1989).

Las propiedades de estas soluciones son típicas de sistemas no acuoso. Evidencia termodinámica de crioscopia, presión de vapor y de volúmenes molares parciales indica que el agua se disuelve en los n-alcenos en forma de monómeros aunque cerca de límite de saturación parecen existir especies asociadas (Franks, 1972). De hecho, la solubilidad molar del agua en los n-alcenos es cercana a $1.28 \text{ E} - 3 \text{ mol/litro}$, la concentración de monómeros en el vapor de agua líquida a 298.15 K. Además, la dependencia con la temperatura para la solubilidad de agua en los n-alcenos y para la presión de vapor del agua pura es similar (Luck, 1987).

2.2.2 Sistemas agua + n-alcohol o anfifilo C_mE_n .

Los sistemas agua + n-alcohol varían desde ser completamente solubles a cualquier temperatura y presión (metanol y etanol) hasta presentar solubilidad parcial en condiciones ambientales (n-butanol). La tabla 6 presenta las solubilidades mutuas en fracción mol a 298.15 a partir del n-butanol. Se observa que la solubilidad del n-alcohol en agua depende fuertemente del tamaño de su porción alquílica y que la solubilidad de agua en los n-alcoholes es muy alta.

Tabla 6. Solubilidad Mutua de sistemas Agua + n-Alcohol a 298.15 K (Barton, 1984).

| Solubilidad | n-butanol | n-pentanol | n-hexanol | n-heptanol | n-octanol |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| XOH en H ₂ O | 1.91 E - 2 | 4.58 E - 3 | 1.06 E - 3 | 2.70 E - 4 | 7.56 E - 5 |
| XH ₂ O en OH | 0.5298 | 0.3261 | 0.2992 | 0.2691 | 0.2585 |

En estos sistemas, la solubilidad del n-alcohol en el agua en función de la temperatura presenta un mínimo mientras que la solubilidad del agua en el n-alcohol aumenta gradualmente. Ambas curvas se unen en la temperatura crítica de solubilidad superior TCSS como se observa para los sistemas agua + n-butanol (a) y agua + n-pentanol.(b) en la figura 15.

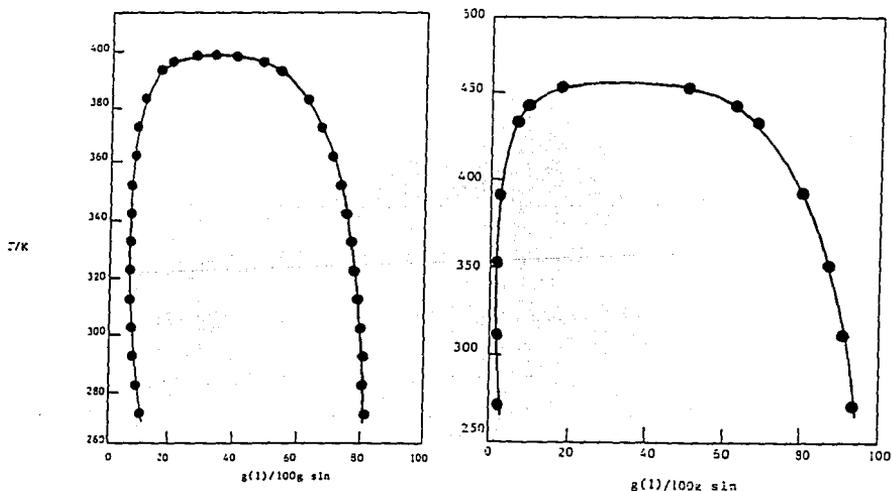


Figura 15. Solubilidad mutua en % peso del alcohol para los sistemas agua + n-butanol (a) y agua + n-pentanol (b) en función de la temperatura (Barton, 1984).

Si consideramos que las soluciones se refieren a composiciones diluidas donde las interacciones importantes son las soluto - solvente y las solvente - solvente, y que en las mezclas se consideran composiciones en todo el intervalo donde todas las interacciones son relevantes, entonces existen varias opciones para el estudio del comportamiento de soluciones y de mezclas.

En el estudio de mezclas se recomienda utilizar las funciones termodinámicas de exceso ($A^E = A_{\text{exp}} - A_{\text{ideal}}$, donde A_{exp} y A_{ideal} son las propiedades termodinámicas molares experimentales y de la solución ideal) ya que son las que mejor expresan el grado de desviación de la idealidad observado en mezclas líquidas reales. La figura 16 muestra los resultados de G^E , H^E y TS^E a 298, 343 y 383 K del sistema agua + etanol (Rowlinson, 1982).

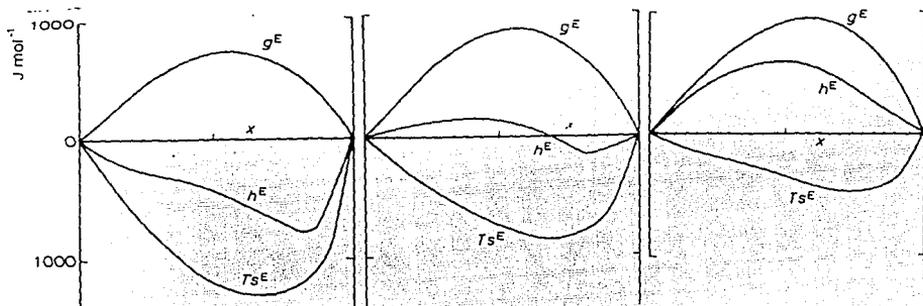


Figura 16. Funciones termodinámicas de exceso para el sistema agua + etanol en función de la fracción mol de agua a 298 (a), 343 (b) y 383 K (c) (Rowlinson, 1982).

Se observa que G^E es positiva y aumenta con la temperatura indicando desviaciones positivas a la idealidad en estas condiciones. También, como $TS^E > H^E$, el proceso está controlado por la contribución entrópica. A 298.15 el proceso de mezclado se explica suponiendo la degradación del orden tridimensional del agua ($TS^E < 0$) sin reemplazar el orden bidimensional del etanol con un orden estructural radicalmente diferente. De hecho, se considera que los n-alcoholes solubles completamente en agua actúan como destructores del orden y que los n-alcoholes parcialmente solubles en agua son promotores del orden (Franks, 1972). La evolución de calor en este sistema ($H^E < 0$) indica que o bien la fuerza de las interacciones individuales entre las moléculas en la mezcla ha aumentado o que han aparecido nuevas interacciones. Aunque el aumento en la energía de interacción se le puede intentar asignar a las interacciones dipolo - dipolo y a las Van der Waals, es más apropiado que esto se explique en términos del enlace puente de hidrógeno (Kosower, 1968).

El comportamiento de H^E en función de la composición es complejo : en bajas composiciones del alcohol H^E es negativa y al aumentar la fracción mol del alcohol X_2 pasa por un mínimo. En este mínimo, los valores de muchas propiedades han indicado la posibilidad de una temperatura crítica de solubilidad inferior TCSI, reflejando el balance precario de las regiones polares y no polares de estos solutos. Finalmente, en X_2 muy altas se llega a presentar un máximo endotérmico. Esta forma S parece depender del tamaño y forma de la parte alquímica del alcohol (figura 17). Para explicar esta conducta se considera que en la zona de alta dilución se favorece principalmente la formación de enlaces agua - agua por el soluto (H^E exotérmica) hasta que, pasando el mínimo de H^E , se rompen más puentes de hidrógeno de los que se forman (H^E endotérmica) y la estructura general se destruye progresivamente (Franks, 1972a).

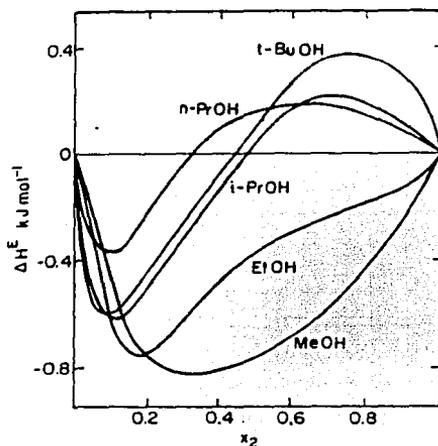


Figura 17. H^E en función de X_{alcohol} a 298.15 para varios alcoholes (Kertes, 1987).

La Cp^E de los sistemas agua + n-alcohol son positivas en todo el intervalo de composición (figura 18). Su signo y gran magnitud en valores diluidos de X_2 indican la ocurrencia de cambios en la estructura del agua debidas al soluto mientras que su dependencia compleja en mayores composiciones del alcohol (alrededor de $X_2 = 0.5$) revela la presencia de una región microheterogénea (Naberukhin, 1971) donde coexisten dos microfases de diferente proporción estequiométrica de los dos componentes. Esta visión se refuerza con estudios que sugieren la existencia de clatratos en la zona diluida que colapsan cuando la proporción de moléculas alcohol - agua excede a la de los clatratos (Roux, 1980). Al aumentar la temperatura la Cp^E aumenta para metanol y etanol pero disminuye para el n-propanol en la región diluida. (figura 18).

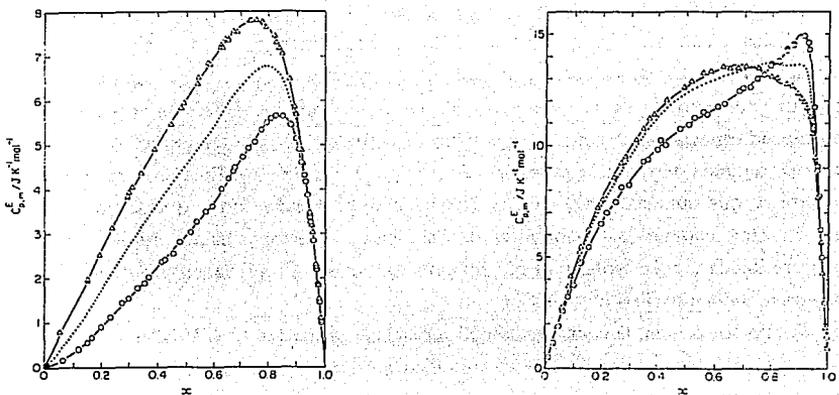


Figura 18. C_p^E en función de X_{agua} a 288.15, 298.15 y 308.15 K para agua + metanol (a) y + n-propanol (b) (Benson, 1982).

El comportamiento de V^E en función de la composición es similar al que presenta la H^E (figura 19), pero su interpretación es más complicada. Los V^E son negativos y presentan un mínimo anterior al de H^E . Al aumentar la porción alquílica del alcohol se incrementan tanto la pendiente negativa inicial como la pendiente positiva que ocurre en altas X_2 y el mínimo se mueve a menores valores de X_2 , lo que indica que los alcoholes con mayor estructura hidrofóbica modifican más la estructura del agua (Franks, 1972).

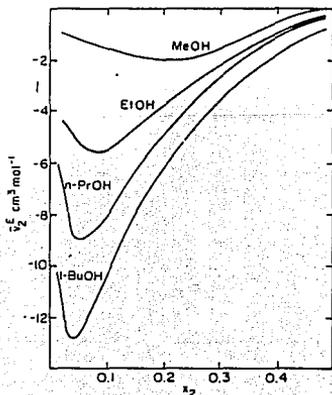


Figura 19. V^E en función de $X_{alcohol}$ a 298.15 para varios alcoholes (Kertes, 1987).

En la actualidad, para caracterizar la conducta termodinámica de sistemas agua + alcohol es suficiente con medir G y H a una sola temperatura pues su dependencia en función de la temperatura se puede calcular conociendo C_p mientras que su dependencia en función de la presión, por ejemplo de G , puede calcularse conociendo V . De éstas, C_p ha probado ser una propiedad especialmente sensible al cambio de estructura con la temperatura ($C_p = T(\delta S/\delta T)_p$) al ser una segunda derivada de la energía libre ($C_p = (\delta^2 G/\delta T^2)_p$). Existen otros dos coeficientes de respuesta, que también son segundas derivadas de la energía libre y que también son importantes en detectar cambio de estructuras en solución, la expansibilidad molar isobárica E_p y la compresibilidad molar isotérmica K_t , sin embargo, ambas propiedades son muy difíciles de obtener experimentalmente (Franks, 1985).

Por otro lado, la compresibilidad molar adiabática $K_s (= \delta V/\delta P)_s$ es muy fácil de medir pues $K_s = M/(\rho^2 u^2)$, donde u es la velocidad del sonido en la solución, ρ es la densidad y M el peso molecular. La relación con K_t es: $K_t = K_s + T E_p^2/C_p$. Su importancia práctica se observa del comportamiento de u y K^E a 298.15 K para los sistemas agua + metanol, etanol, *n*-propanol e isopropanol en función de X_2 (figura 20). Al aumentar X_2 hay un incremento inicial en u hasta alcanzar un máximo que coincide con los mínimos del V^E para cada alcohol y que se desplaza a menores valores de X_2 al incrementar la porción alquílica del alcohol. La K^E es negativa en todo el intervalo de X_2 como los V^E , lo que indica que la desviación a la idealidad de estas propiedades es en dirección de una mayor densidad y una mayor resistencia a la compresión (Douheret, 1993). Los máximos en u y los mínimos en V^E indican que en las composiciones en donde ocurren (menores a los mínimos de H^E) existe un cambio en la naturaleza de las interacciones en solución (Franks, 1972). Por ejemplo, el máximo en la velocidad ultrasónica se ha asociado a la destrucción de la estructura del agua alrededor del soluto (Andreae, 1965).

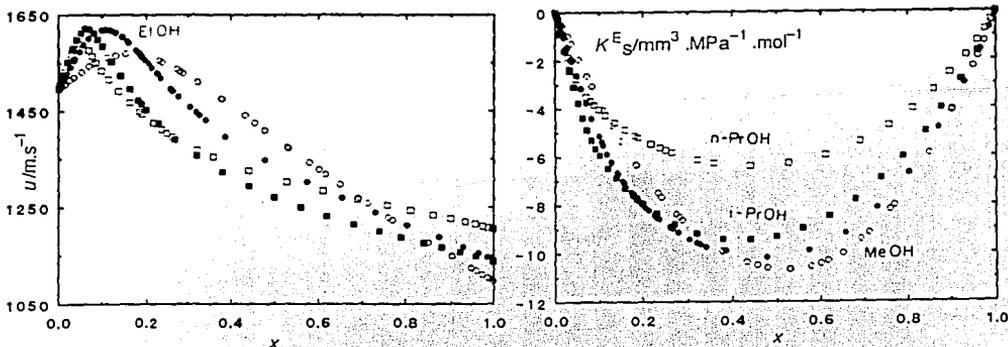


Figura 20. u (a) y K^E (b) en función de $X_{alcohol}$ a 298.15 para varios alcoholes (Douheret, 1993).

De los resultados anteriores es evidente que los cambios más importantes que ocurren en los sistemas agua + n-alcohol se realizan en la zona rica en agua. Como las propiedades molares de exceso tienden a atenuar los cambios en los extremos del intervalo de composición, se recomienda utilizar en esta zona i) las propiedades termodinámicas molares de exceso en forma reducida ($A^E / X_1 X_2$) o de su derivada parcial ($\delta A^E / \delta X_2$), 'o bién, ii) las propiedades molares parciales o aparentes. Ambas alternativas son proporcionales (Roux, 1987 & Douheret, 1993).

En el estudio de soluciones se recomienda utilizar las propiedades termodinámicas molares parciales ($A_2 = (\delta A / \delta n_2)_{T,P,n=1}$) o, en su defecto, las propiedades termodinámicas molares aparentes ($\phi_{A2} = (A_{\text{exp}} - n_1 A^{\circ}_1) / n_2$, donde A°_1 es el valor del disolvente puro y 2 es el soluto) ya que ambas propiedades dan una idea de las interacciones soluto - solvente (Franks, 1972a).

En las propiedades termodinámicas de soluciones se considera como valor estándar A_2° el valor a dilución infinita (excepto para G y S) ya que sólo depende de la contribución intrínseca de la molécula misma y de las interacciones soluto - solvente. A bajas concentraciones se puede expresar $A_2 = A_2^{\circ} + A_{22} m^2 + A_{222} m^3$, donde A_{22} es la suma promedio de todas las interacciones soluto - soluto. En la tabla 7 se reportan A_2° , A_{22} y las funciones termodinámicas de transferencia de un mol de alcohol desde su estado puro a una solución infinitamente diluida $\Delta A^{\circ}_{(\text{OH} \rightarrow \text{w})}$ para diferentes propiedades y n-alcoholes a 298.15 K (Franks, 1985).

Tabla 7. A_2° , A_{22} y $\Delta A^{\circ}_{(\text{OH} \rightarrow \text{w})}$ para n-alcoholes a 298.15 K (Franks, 1985).

| Propiedad | metanol | etanol | n-propanol | n-butanol | n-pentanol |
|---|----------|----------|------------|-----------|------------|
| C_p° (J/mol K) | 158 | 261 | 350 | 437 | 525 |
| V° (cm ³ /mol) | 38.2 | 55.1 | 70.7 | 86.5 | 102.4 |
| E_p° (V ^o /K) | 0.013 | 0.016 | 0.032 | 0.031 | |
| K_s° (V ^o /bar) | 0.00125 | 0.00099 | 0.00062 | 0.00046 | 0.00024 |
| G_{22} (J/mol m) | -238 | -230 | | -1170 | |
| H_{22} (J/mol m) | 218 | 248 | 540 | 1220 | |
| C_{p22} (Cp ^o K) | -3.2 | -0.7 | 6.0 | 13.7 | 28.7 |
| V_{22} (V ^o /m) | -0.13 | -0.51 | -1.06 | -1.35 | -4.55 |
| K_{s22} (Ks ^o /m) | -0.00003 | -0.00016 | 0.00007 | 0.00016 | 0.00018 |
| ΔH° (J/mol) | -7339 | -10138 | -10142 | -9410 | -7816 |
| ΔC_p° (Cp ^o) | 76.8 | 149 | 209 | 260 | 315 |
| ΔV° (V ^o) | -2.5 | -3.6 | -4.5 | -5.5 | -6.3 |
| ΔE_p° (Ep ^o) | -0.038 | -0.048 | -0.043 | -0.054 | |
| ΔK_s° (Ks ^o) | -0.00305 | -0.00478 | -0.00586 | | |

Para analizar la tabla 7 nos vamos a concentrar en aquellas propiedades que se medirán en este trabajo: la capacidad calorífica, el volumen y la compresibilidad.

Los líquidos tienen normalmente una mayor C_p que los gases y sólidos, y esta diferencia se relaciona a la alta dependencia de las fuerzas intermoleculares en el estado líquido con la temperatura. Si la C_p se toma como una medida de la cantidad de estructura en el sistema, entonces los altos valores de C_p° (y ΔC_p° positivos) que tienen los alcoholes en agua con respecto a sus valores molares puros se deben a que estos solutos promueven la estructura del agua (principalmente la parte hidrofóbica pues el grupo polar afecta poco la estructura del agua, Franks, 1972a). Como la C_p no mide la energía de interacción sino las fluctuaciones de energía, entonces la coesfera hidrofóbica del soluto está más estructurada y es más sensible a la temperatura (que se funda más fácilmente o que tenga un mayor ΔH) que el agua en bulto a 25 °C. La absorción total del calor de fusión de los clusters durante un aumento de temperatura de un grado debe ser mayor que en el agua pura (Leduc, 1974 & de Visser, 1977). Al aumentar el tamaño del n-alcohol se incrementa su porción alquílica y así también el efecto en C_p° y ΔC_p° .

Los valores bajos de V° (y ΔV° negativos) de los alcoholes en agua con respecto a sus valores molares puros se deben también al efecto hidrofóbico. Como la hidratación hidrofóbica alrededor de los solutos incrementa la estructura del agua, en principio se esperaría una disminución en la densidad de la solución. Sin embargo, la hidratación hidrofóbica ocurre con una economía total de espacio, donde el soluto ocupa las cavidades intersticiales existentes. Esta pérdida en volumen libre es mayor que el debido al incremento en la estructura y así se obtiene una disminución neta en V° (Desnoyers, 1967). De nueva cuenta, este efecto se magnifica al incrementar el tamaño de la porción alquílica del alcohol.

Los valores de K_s° disminuyen en magnitud al incrementar el tamaño del n-alcohol y son menores a sus valores molares puros (sus ΔK_s° son negativos) debido a que el agua estructurada alrededor de estos solutos es menos compresible que en el bulto (Hoiland, 1986b)

Al aumentar la temperatura C_p° y ΔC_p° disminuyen en magnitud y mantienen su signo mientras que V° y K_s° aumentan, indicando que el incrementar la temperatura destruye progresivamente la estructura del agua alrededor del soluto (Hoiland, 1986 & Makhatadze, 1989).

La C_p es una propiedad muy sensible a los cambios estructurales en solución. Experimentalmente se observa que la conducta de C_{p2} en función de X_2 cambia de acuerdo a la naturaleza del soluto (Roux, 1980) : i) la C_{p2} del metanol disminuye en forma pronunciada (valor negativo de C_{p22}) hasta $X_2 \approx 0.2$ y luego se comporta en forma casi lineal hasta $X_2 = 1$, ii) la C_{p2} del etanol disminuye inicialmente con menor pendiente que el metanol pero después de $X_2 \approx 0.1$ cae más rápido, y iii) la C_{p2} del n-propanol aumenta inicialmente hasta presentar un máximo en $X_2 \approx 0.05$ para después disminuir dramáticamente hasta $X_2 \approx 0.15$ donde disminuye lentamente (figura 21, en donde se presenta la función $\delta C_p^E / \delta X_2$, proporcional a C_{p2}).

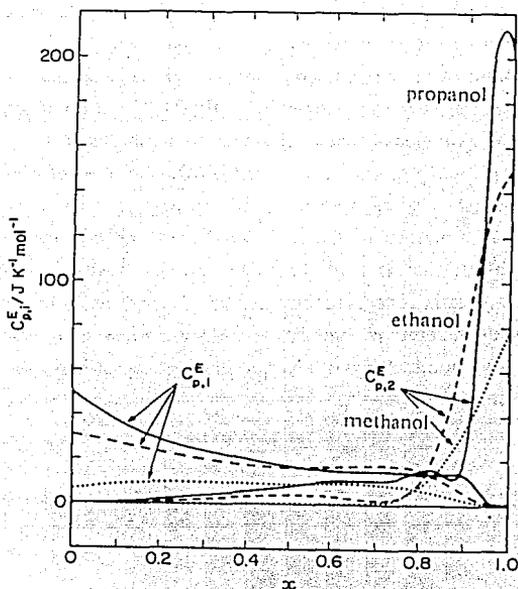


Figura 21. $\delta C_p^E/\delta X$ en función de Xagua para n-alcoholes + agua a 298.15 K (Benson, 1980).

La conducta de V_2 en función de la composición es igual a la de C_{p2} para el metanol y para el etanol presenta un mínimo en $X_2 \approx 0.1$ y un máximo en $X_2 \approx 0.7$ (figura 22).

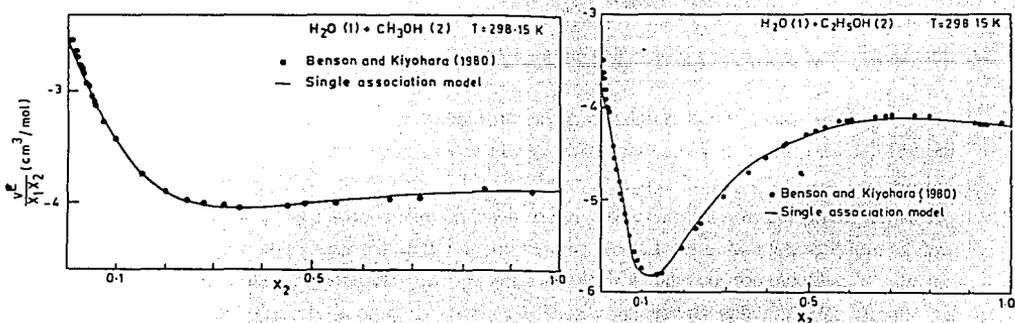


Figura 22. $V_2/(X_1 X_2)$ vs X_2 para metanol (a) y etanol (b) + agua a 298.15 K (Roux, 1987).

La forma más común de obtener experimentalmente las propiedades molares parciales es primero medir la propiedad molar aparente ϕ_A y segundo calcular A_2 de su dependencia con la composición (por ejemplo, $A_2 = \phi_A + m(\delta\phi_A/\delta m)$, donde m es la molalidad del soluto). Esto se demuestra para el sistema agua + *tert*-butanol en la figura 23. El comportamiento de este sistema en función de la composición ejemplifica la conducta de alcoholes en agua a partir del *n*-propanol. Todas las propiedades ϕ_A y A_2 presentan un cambio drástico alrededor de la misma composición diluida ($X_2 \approx 0.05$ para este alcohol) indicando fuertes interacciones entre las partes alquílicas de las moléculas del soluto (interacción hidrofóbica). Estas interacciones resultan de modificar o disminuir las coesferas de hidratación hidrofóbica de dos solutos que se acercan uno al otro (Perron, 1981). Al aumentar la concentración ($X_2 > 0.12$ para este alcohol) el comportamiento es monótono y similar al de sistemas no acuosos (de hecho, A_2 es \approx el valor del alcohol puro). Los cambios drásticos en la zona diluida indican algún tipo de transición de microfase en estos sistemas (de Visser, 1977 & Franks, 1985).

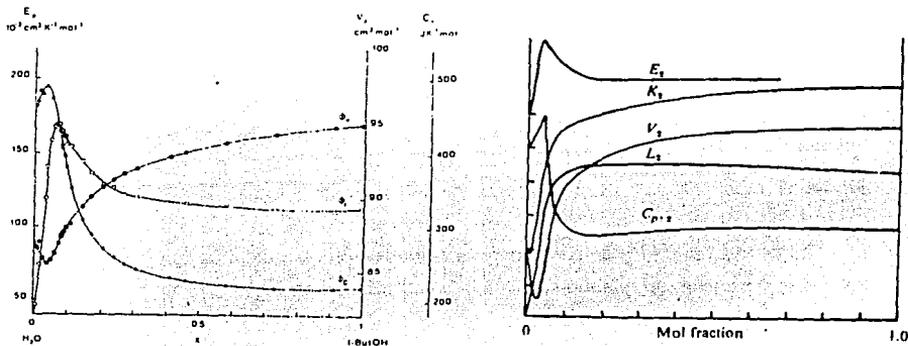


Figura 23. ϕ_A (a) y A_2 (b) para el *tert*-butanol en agua a 298.15 K (Alary, 1982 & Franks, 1985).

Analizando el comportamiento de las propiedades ϕ_A y A_2 de los *n*-alcoholes en agua se ha establecido que : i) el metanol participa en la estructura del agua formando enlaces puente de hidrógeno con ella y sin afectar sus monómeros libres y ii) los *n*-alcoholes a partir del etanol presentan una transición de microfase que se desplaza a menores composiciones al incrementar la cadena alquílica del *n*-alcohol. Las microfases pueden estar formadas por moléculas de alcohol sin solvatar o inclusive por agregados similares a las micelas (Blandamer, 1968, Naberukhin, 1971 & de Visser, 1977). Estas transiciones son más drásticas a temperaturas bajas indicando que la formación de estas microfases se favorecen al disminuir la temperatura (de Visser, 1977).

El comportamiento del agua como soluto en soluciones de n-alcoholes a dilución infinita es especial : el valores estandar de V_w° aumenta con el tamaño del n-alcohol hasta alcanzar el valor del agua pura con el n-octanol y Cp_w es siempre mayor al valor del agua pura y se incrementa con n. El comportamiento de Cp_w puede indicar que el grado de enlaces puente de hidrógeno de las moléculas de agua en soluciones alcohólicas es mayor que en agua pura (DeGrandpré, 1982).

En el caso de ϕ_{K_S} para agua como soluto, su valor aumenta con la concentración del agua. El incremento es lineal para el metanol y se dice que la estructura del agua no se compacta más al estar rodeada de metanol. Con etanol y n-propanol se observan desviaciones negativas pequeñas, indicando que el agua en alta dilución modifica la estructura lineal de los oligómeros de los n-alcoholes en alta dilución (Lara, 1981). En esta región el agua mantiene su estructura tetrahédrica. Al aumentar la concentración los n-alcoholes de cadena larga se saturan de agua y así, en la fase rica en n-octanol, cada molécula de agua tiene 1.7 moléculas de agua vecinas (Marcus, 1990).

Con respecto a las teorías que explican exitosamente el comportamiento termodinámico de los sistemas agua + n-alcoholes, existen por ejemplo : la teoría de contribución de grupos (Cabani, 1981), la teoría de mezcla (Hvidt, 1978 & Desnoyers, 1982), el modelo de composición de cuatro segmentos (Davis, 1985) y con diversos modelos de asociación (Roux, 1987).

La estructura microscópica de los sistemas agua + alcoholes es compleja y muy sensible a la concentración del alcohol, especialmente en soluciones diluidas (Kertes, 1987). Estudios de dispersión de luz en soluciones acuosas de t-Butanol (TBA) a 297.15 K indican que en $0 < X_2 < 1/22$ existen en solución agua estructurada como en el bulto y clatratos $(H_2O)_{21}TBA$ (figura 24a), que en $1/22 < X_2 < 0.16$ existen en solución trimeros de TBA y clatratos unidos del tipo $5\{(H_2O)_{21}TBA\}$ (figura 24b), y que en $X_2 > 0.16$ los clatratos unidos se rompen gradualmente (Iwasaki, 1977). El aumento de temperatura rompe también estas estructuras (Iwasaki, 1979).

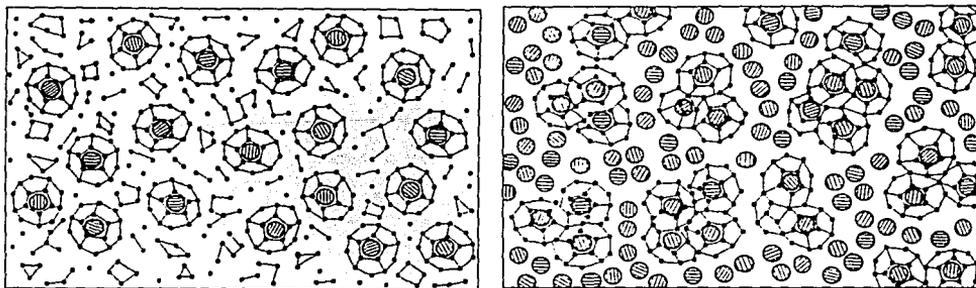


Figura 24. Estructura microscópica del sistema ter-butanol (O) + agua (•) a 297.15 K en los intervalos $0 < X_2 < 1/22$ (a) y $1/22 < X_2 < 0.16$ (b) (Iwasaki, 1977).

La tensión superficial (σ) es la propiedad fundamental de la termodinámica de superficie. Se define como la energía necesaria para incrementar la interface de un sistema, y para el caso de G se obtiene de $\sigma = (\delta G/\delta A)_{T,p}$. La magnitud de la σ de un líquido en contacto con su vapor a una temperatura dada depende principalmente de la cercanía entre dicha temperatura y la temperatura crítica líquido - vapor del líquido, en la cual σ desaparece. En temperaturas bajas, los líquidos asociados, como el agua y los n-alcoholes, presentan valores más grandes de σ con respecto a compuestos de similar peso molecular. La tabla 8 contiene los valores de σ y de $d\sigma/dT$ a 293.15 K junto con las temperaturas críticas de agua y n-alcoholes. Alrededor de la temperatura ambiente, σ disminuye prácticamente en forma lineal con el aumento de temperatura (Bikerman, 1958).

Tabla 8. σ y $d\sigma/dT$ a 293.15 K y T_c (K) de agua y n-alcoholes (Riddick, 1970 & Jasper, 1972).

| líquido | agua | metanol | etanol | n-propanol | n-butanol | n-pentanol |
|-----------------------------|--------|---------|--------|------------|-----------|------------|
| σ (mN/m) | 72.58 | 22.55 | 22.32 | 23.70 | 24.57 | 25.60 |
| $d\sigma/dT$ (σ/K) | -0.152 | -0.077 | -0.084 | -0.078 | -0.089 | -0.087 |
| T_c ($^{\circ}C$) | 372.4 | 239.43 | 243.1 | 263.56 | 298.78 | 312.0 |

En virtud de la correlación inversa entre los valores de σ y de la presión de vapor, se ha estimado que, en general, el comportamiento de la tensión superficial en función de la composición es el opuesto del comportamiento de la curva presión de vapor- composición (Hildebrand, 1964 & Deffay, 1966). Como los sistemas agua + n-alcohol presentan desviaciones positivas a la ley de Raoult (G^E positivas en todo el intervalo de X_2) se espera que la conducta superficial de estos sistemas presente desviaciones negativas a la conducta ideal de σ , lo que se ha comprobado experimentalmente (p. ej. Livingston, 1913 & Posner, 1952). En la figura 25 se observa que la presión superficial $\pi = \sigma_0 - \sigma$ (σ_0 es la tensión superficial del solvente puro) a 293.15 K de los n-alcoholes en la región diluida no aumenta linealmente y que al incrementar la parte alquílica del n-alcohol el aumento en π es mayor. De la pendiente $d\pi/dX_2$ a dilución infinita (p. ej. π entre 0 y 3) se obtiene el cambio de energía libre estandar de adsorción $\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln (d\pi/dX_2)_{x \rightarrow 0}$, considerando $\pi = 1$ como estado estandar. De la dependencia de ΔG_{ads}° con la temperatura se evalúan ΔH_{ads}° y ΔS_{ads}° (Rosen, 1989). Estos valores, para soluciones acuosas de n-R-OH a 298.15 K (tabla 9), indican que los n-alcoholes tienen actividad superficial : ΔG_{ads}° es negativa para todos los n-alcoholes (la adsorción superficial es espontánea) y su magnitud aumenta con el peso molecular (los n-alcoholes se adsorben más fuertemente en la superficie al incrementar su porción alquílica y así, los alcoholes desde el n-decanol forman monocapas (Addison, 1949)). Se observa también que el proceso de adsorción lo controla el término $T\Delta S_{ads}^{\circ}$.

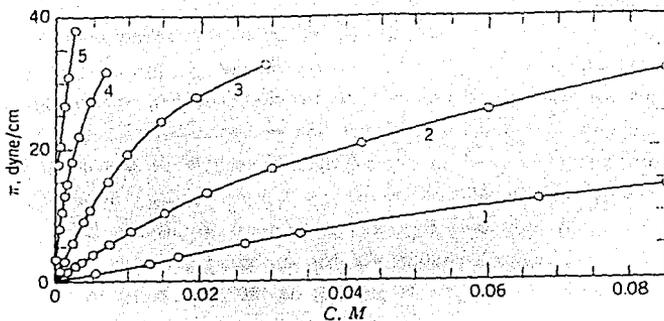


Figura 25. π en función de la molaridad a 293.15 K para n-alcoholes en agua (Adamson, 1990).

Tabla 9. ΔG_{ads}° , ΔH_{ads}° y $T\Delta S_{ads}^{\circ}$ (kcal/mol) a 298.15 K de n-alcoholes en agua (Clint, 1969).

| n-alcohol | metanol | etanol | n-propanol | n-butanol | n-pentanol |
|---------------------------|---------|--------|------------|-----------|------------|
| ΔG_{ads}° | -3.61 | -4.27 | -4.95 | -5.58 | -6.22 |
| ΔH_{ads}° | -0.80 | -0.42 | -0.10 | -0.36 | -1.05 |
| $T\Delta S_{ads}^{\circ}$ | 2.82 | 3.85 | 4.86 | 5.22 | 5.17 |

Si graficamos π vs $\ln M$ se observa que, para todos los n-alcoholes, π aumenta lentamente al principio al incrementar M hasta que su aumento es mucho mayor y lineal (figura 26).

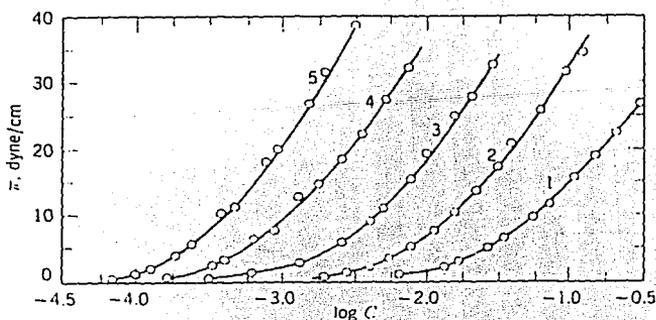


Figura 26. π en función de $\log M$ a 293.15 K para n-alcoholes en agua (Adamson, 1990).

Esta conducta se explica con la ecuación de adsorción de Gibbs $\Gamma_2 = (1/RT) (d\pi/d \ln X_2)$, donde Γ_2 es la concentración superficial de moléculas del soluto en mol/cm². El aumento gradual de la pendiente $d\pi/d \ln X_2$ indica un enriquecimiento progresivo de la superficie líquido-vapor del sistema por moléculas del n-alcohol (adsorción positiva). Al aumentar X_2 , la pendiente constante se asocia a una saturación de la superficie por parte las moléculas adsorbidas (máximo empaquetamiento) y en ella $\Gamma_2 = \Gamma_{sat}$: concentración superficial de saturación. De Γ_{sat} se calcula el área transversal de las moléculas de soluto $a_2 = 10^{16} / (N_A \Gamma_{sat})$, donde N_A es el número de Avogadro y a_2 está en Å²/molécula. El área ocupada por las moléculas de los n-alcoholes es entre 27 y 28 Å² y así, en la región de saturación, sus moléculas se acomodan paralelamente unas a otras con un grado de inclinación grande (pero no de 180°) con respecto a la superficie. El valor de a_2 obtenido de las monocapas comprimidas de alcoholes superiores es de ≈ 20.7 Å² y aún menor para n-alcoholes sólidos (Hardkins, 1952; Defay, 1966 & Rosen, 1989). Con moléculas tensoactivas, después de que $d\pi/d \ln X_2$ es > 0 y constante, es $= 0$ (σ , π y Γ_{sat} son constantes, figura 27a). A partir de entonces se presume que las moléculas disueltas forman micelas (p. ej. Clint, 1992). En el caso de las soluciones acuosas de n-alcoholes, no existe evidencia de formación de micelas y solo se ha especulado que formen microagregados (p.ej. de Visser, 1977) a pesar de que para n-alcoholes de cadena larga como n-octanol se observa que σ es constante ligeramente antes de su límite de solubilidad (Shinoda, 1959).

Por último, conviene resaltar aquí la débil adsorción que se da en la superficie del agua al exponerla a vapores de n-alcános en función de la presión a 288.15 K (figura 27b). Se observa que el aumento de π es menor al aumentar el tamaño del n-alcáno (efecto hidrofóbico).

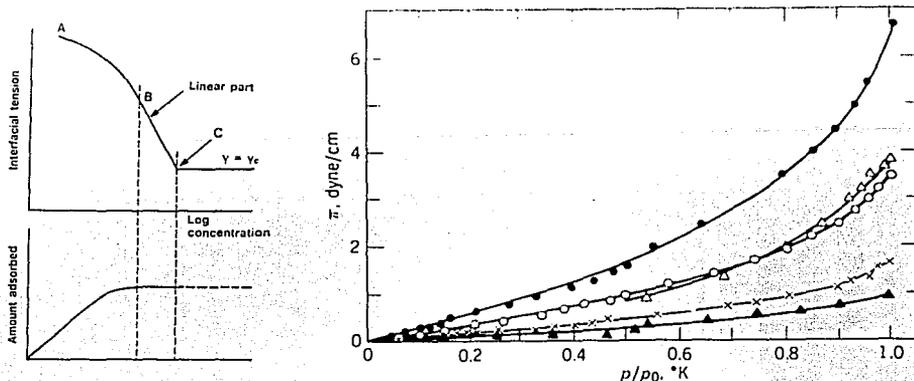


Figura 27. Conducta de σ y Γ_2 en función de X_2 para un tensoactivo (a) (Clint, 1992) y π en función de la P vapor a 288.15 K para n-alcános en agua (Adamson, 1990).

Los sistemas agua + anfifilo C_mE_n , dependiendo del balance $m - n$, presentan las características típicas de sistemas agua + tensoactivo (Degiorgio, 1985): i) forman soluciones micelares, ii) poseen TCSI y iii) presentan diferentes mesofases líquido cristalinas, .

Los sistemas agua + anfifilo C_mE_n son completamente solubles si $m \leq 3$ sin importar n y son parcialmente solubles exhibiendo temperaturas críticas de solubilidad inferior TCSI desde $m = 4$ y $n = 1$. La tabla 10 contiene las TCSI y la tabla 11 las X_2 críticas para estos sistemas.

Tabla 10. TCSI (°C) de los sistemas Agua + Anfifilo C_mE_n (Schubert, 1991 & van Os, 1993).

| m | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|-------|------|------|------|------|------|
| n = 1 | 49.0 | ≈ 10 | < 0 | < 0 | < 0 | < 0 |
| n = 2 | ≈ 60 | ≈ 40 | 10.3 | < 0 | < 0 | < 0 |
| n = 3 | ≈ 70 | ≈ 60 | 46.0 | 11.0 | < 0 | < 0 |
| n = 4 | ≈ 80 | ≈ 70 | 66.1 | 40.8 | 20.5 | 6.6 |
| n = 5 | ≈ 90 | ≈ 80 | 75 | 61.7 | 45.5 | 32.0 |
| n = 6 | ≈ 100 | ≈ 90 | 83 | 74 | 63 | 51.3 |

Tabla 11. X_2 crítica de los sistemas Agua + Anfifilo C_mE_n (Schubert, 1991 & van Os, 1993).

| m | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| n = 1 | 0.058 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | ≈ E - 3 | ≈ E - 3 | ≈ E - 4 |
| n = 2 | ≈ E - 2 | 0.0112 | 0.0109 | ≈ E - 3 | ≈ E - 3 | ≈ E - 4 |
| n = 3 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | 0.0130 | 0.0038 | ≈ E - 3 | ≈ E - 4 |
| n = 4 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | 0.0125 | 0.0045 | 0.0014 | 0.00050 |
| n = 5 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | 0.0054 | 0.0017 | 0.00067 |
| n = 6 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | 0.0064 | ≈ E - 3 | 0.00090 |

Se observa que al incrementar m o al disminuir n , el sistema exhibe una TCSI a una temperatura más baja y a una menor X_2 (figura 28), i. e. el soluto es menos soluble. Esta conducta se ha explicado (Rupert, 1992) al considerar: i) la hidratación del grupo etoxilado (que solubiliza estos anfifilos en agua) disminuye al aumentar la temperatura hasta que se presenta la TCSI (Schick, 1962), ii) la separación de fase ocurre por un cambio en la conformación de la porción hidrofílica del anfifilo, que reduce el μ del grupo etoxilado y lo hace menos hidrofílico (Karlström, 1985), y iii) la TCSI es el resultado de una compensación entálpica - entrópica en función de la temperatura entre la interacción de un grupo etoxilado con el agua (Kjellander, 1982).

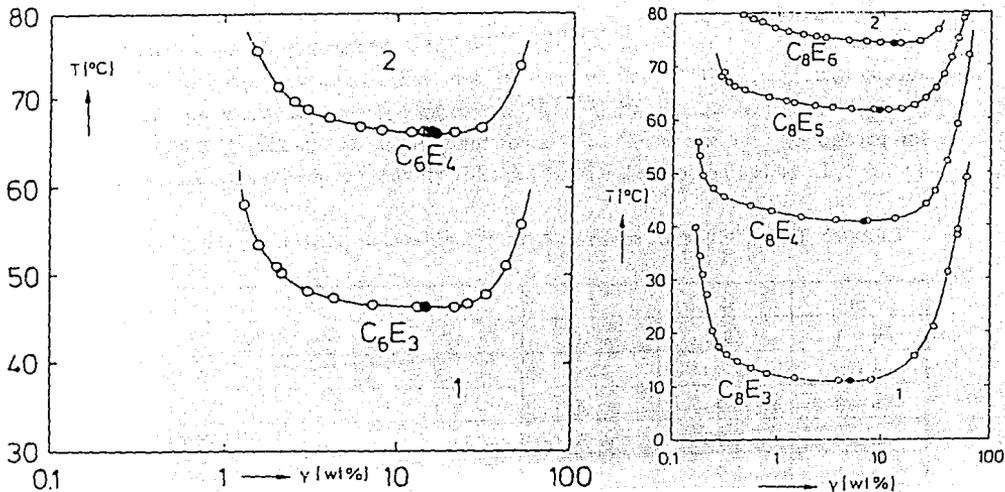


Figura 28. Solubilidad mutua en % peso del anfifilo para los sistemas C_6E_n (a) y C_8E_n (b) + agua en función de la temperatura (Schubert, 1991).

Los sistemas agua + anfifilo C_mE_n con $m \leq 6$ (por ejemplo C_6E_3) no presentan fases de cristal líquido liotrópico en todo el intervalo de composición y entre 0 y 100 °C (Mitchell, 1983 & Degiorgio, 1985). Sin embargo, a partir de $m = 8$ empiezan a aparecer diferentes mesofases (por ejemplo, C_8E_3 presenta una fase lamelar en altas concentraciones y abajo de 7 °C, C_8E_4 no presenta mesofases (Mitchell, 1983), y C_8E_5 tiene una fase hexagonal entre 40 y 60 % peso y abajo de 5 °C (Van Os, 1993)) y cuando m aumenta, las fases anisotrópicas se multiplican y los diagramas se complican mucho (figura 29) (Mitchell, 1983; Van Os, 1993 & Degiorgio, 1985). De las mesofases existentes resaltan la cúbica (I_1), la hexagonal (H_1) y la lamelar ($L\alpha$). La mesofase cúbica se describe como una arreglo muy empaçado de micelas esféricas con agua llenando los intersticios, la mesofase hexagonal está formada por un arreglo empaçado de micelas cilíndricas con agua intersticial y la mesofase lamelar consiste de bicapas de anfifilo en forma de membrana que alternan con capas de agua. En general, para los sistemas agua + anfifilo C_mE_n , la fase I_1 aparece sólo cuando $n > 8$ y la fase $L\alpha$ es muy extensa cuando $n < 5$. Además, las fronteras entre estas mesofases y la solución isotrópica (L_1) representan transiciones orden - desorden para micelas esféricas (I_1), para micelas cilíndricas (H_1) y para micelas en forma de disco ($L\alpha$). Al aumentar la temperatura las mesofases pueden fundirse para dar lugar a una solución isotrópica (Mitchell, 1985 & Degiorgio, 1985).

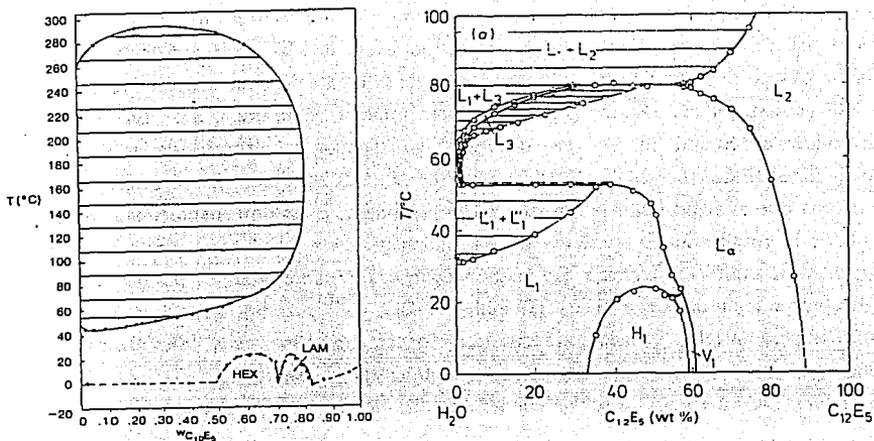


Figura 29. Diagrama de fases y mesofases en función de la composición del anfífilo para los sistemas agua + $C_{10}E_5$ (a) (Lang, 1980) y agua + $C_{12}E_5$ (b) (Strey, 1990).

Los sistemas agua + anfífilo C_mE_n con $m \geq 6$ forman micelas (Mulley, 1962; Corkill, 1964a; Becker, 1967; Schöenfeldt, 1969; Degiorgio, 1985 & Schick, 1987) mientras que aún existe controversia sobre que nombre se les da a los agregados que forman los anfífilos con $m \leq 4$ ó 5 (Roux, 1978; Sokolowski, 1985; Douhéret, 1989 & 1993b; Davis, 1991 & 1993; & Smith, 1994). La tabla 12 contiene la concentración micelar crítica (cmc) y las llamadas constantes críticas de agregación (cac) (Smith, 1994) en fracción mol de estos anfífilos en agua a 298.15 K.

Tabla 12. cmc y cac en X_2 para los sistemas agua + anfífilo C_mE_n a 298.15 K (Becher, 1967; Degiorgio, 1985; Frindi, 1992; Douhéret, 1993b; Van Os, 1993 & Smith, 1994).

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|----------|---------|---------|----------|-----------|------------|
| n = 1 | ≈ E - 2 | 0.0190 | ≈ E - 3 | 0.000088 | ≈ E - 6 | ≈ E - 7 |
| n = 2 | ≈ 0.0556 | 0.0152 | ≈ E - 3 | ≈ E - 4 | ≈ E - 6 | 0.00000059 |
| n = 3 | ≈ E - 2 | 0.0093 | 0.00169 | 0.000135 | 0.0000111 | ≈ E - 7 |
| n = 4 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | 0.00162 | 0.000127 | 0.0000131 | 0.00000083 |
| n = 5 | ≈ E - 2 | ≈ E - 2 | 0.00196 | 0.000166 | 0.0000145 | 0.00000100 |
| n = 6 | ≈ E - 2 | 0.0139 | 0.00124 | 0.000178 | 0.0000157 | 0.00000157 |

Las micelas (*micella* = objeto pequeño) son agregados de moléculas anfifílicas de dimensión coloidal que se forman espontáneamente en solución en condiciones adecuadas de composición y temperatura. Su caracterización inició con el estudio sistemático de soluciones jabonosas para mejorar la solubilidad en agua de diferentes sustancias : Peroz, 1846, W.Kuehne, 1886 (colesterol), E.Pfluger, 1899 (colorantes solubles en aceites), etc. En 1913, J.W.McBain introduce el término "micela" para describir las dispersiones coloidales de las soluciones acuosas de jabones (Patterson, 1987). Después, el grupo de C.R.Bury contribuyó en forma importante : i) reportó que el ácido butírico formaba micelas similares a las de las soluciones jabonosas (Jones, 1927), ii) resaltó que la tendencia de los ácidos grasos a asociarse era una consecuencia de su naturaleza anfifílica y enfatizó que cuando ocurriera la micelización debía presentarse un cambio abrupto en las propiedades físicas (Grindley, 1929), y iii) introdujo el concepto de "concentración crítica para micelas" y mencionó que para los ácidos grasos esta concentración disminuye al incrementar la cadena hidrocarbonada o al aumentar la temperatura (Davies, 1930). En 1936, G.S.Hartley, interpretó en forma correcta su formación y propuso que la micela fuera esférica. Estudios posteriores y el desarrollo de nuevas técnicas y modelos han permitido estudiar la micela y sus propiedades a nivel molecular (Patterson, 1987).

La estructura y dimensiones de los agregados formados por anfífilos en solución acuosa dependen críticamente de la estructura molecular de los anfífilos. Así, si el parámetro crítico de empaque $v/a_0l_c < 1/3$ (donde v y l_c son el volumen y la longitud de la parte alquílica y a_0 es el área óptima de la porción hidrofílica) se forman micelas esféricas. Esto ocurre, por ejemplo, con moléculas anfifílicas que tienen una porción hidrofílica de gran tamaño y cuya parte hidrofóbica es una cadena alquílica lineal y flexible (figura 30) (Israelachvili, 1985).

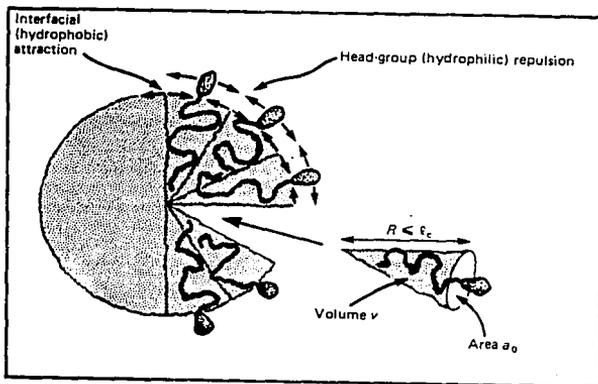


Figura 30. Requerimientos estructurales para formar micelas esféricas (Israelachvili, 1985).

La formación de micelas en solución acuosa está gobernada por dos factores : i) la hidratación o efecto hidrofóbico (que limita la solubilidad de la porción alquílica del anfifilo) y las interacciones hidrofóbicas (que favorece la interacción de las porciones hidrofóbicas hidratadas) que en conjunto favorecen la asociación de las porciones hidrofóbicas en microregiones, y ii) la hidratación hidrofílica (la solvatación de las cabezas polares) que favorecen la solubilidad. El balance entre estos factores determina la concentración en la que aparecen las micelas, su distribución de tamaños y sus propiedades fisicoquímicas (Tanford, 1980 & Patterson, 1987).

El proceso de formación de micelas es complejo y está determinada por la estructura anfifílica del soluto : Todas las primeras moléculas que entran en contacto con el agua se hidratan rápidamente y permanecen prácticamente como monómeros (aunque pueden formar dímeros, trímeros, etc. (Kresheck, 1975 & Vold, 1992)) sin importar el aumento de la concentración. Para minimizar el contacto de las porciones hidrofóbicas con el agua, las moléculas de soluto se adsorben, p.ej. en la superficie líquido vapor, con la parte hidrofílica en contacto con el agua y la parte hidrofóbica en contacto con el aire. Al aumentar aún más la concentración, esta superficie se satura de moléculas de anfifilo y se alcanza el límite de solubilidad del monómero hidratado o concentración micelar crítica (cmc). A partir de la cmc el anfifilo se solubiliza porque sus especies monoméricas en exceso se agregan via la interacción hidrofóbica formando las primeras micelas (figura 31), de forma esférica, cuyo núcleo son las cadenas alquílicas sin solvatar y cuya superficie son las porciones hidrofílicas hidratadas y algunas secciones de cadenas alquílicas, asemejando una gota de aceite cubierta por una capa polar (Tanford, 1980; Hoffman, 1986 & Patterson, 1987).

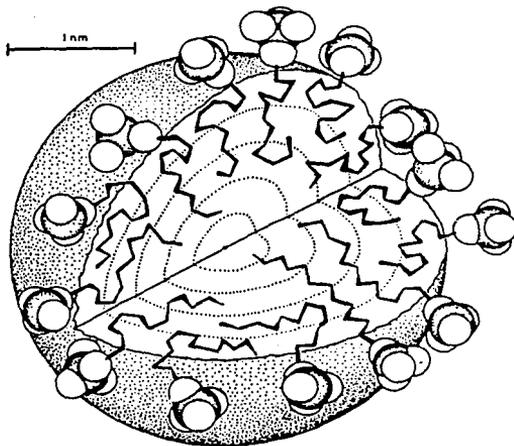


Figura 31. Representación detallada a escala de una micela de SDS (Israelachvili, 1985).

Diversos resultados fisicoquímicos han ayudado a caracterizar y a generar un modelo satisfactorio de micelas (Menger, 1984) : i) El núcleo hidrofóbico tiene la estructura de los n-alcános líquidos, aunque con menor movilidad, con sus segmentos residiendo un tiempo en la superficie y sus cadenas ligeramente extendidas, así el radio micelar es aproximadamente la longitud de la cadena extendida (la micela del dodecil sulfato de sodio (SDS) contiene 60 moléculas, su volumen es de 350 Å³ y tiene una distancia de 5 Å entre la porción polar y los contraiones). ii) La superficie micelar es rugosa y presenta cavidades donde el agua puede penetrar (hasta siete átomos de carbono desde la sección hidrofílica). iii) La micela es una especie muy dinámica : el tiempo medio de residencia de un monómero en ella es de microsegundos y el tiempo medio de formación de las micelas es de milisegundos. Con estas propiedades, la micela aumenta la solubilidad de sustancias insolubles en agua y modifica la distribución y cinética de especies disueltas (Tanford, 1980; Attwood, 1983; Hoffman, 1986; Patterson, 1987 & Shaw, 1993).

La determinación experimental de la cmc se obtiene del cambio en comportamiento (zona de transición) de diferentes propiedades fisicoquímicas en función de la concentración del anfílico (figura 32). Desde 1966 ya se conocían 71 diferentes métodos para su evaluación. Entre los métodos sensibles a la concentración de monómeros están la tensión superficial y los relacionados a las propiedades coligativas, mientras que las mediciones de densidad, viscosidad, dispersión luminosa, etc. son sensibles a la concentración de micelas (Krescheck, 1975 & Hoffman, 1986).

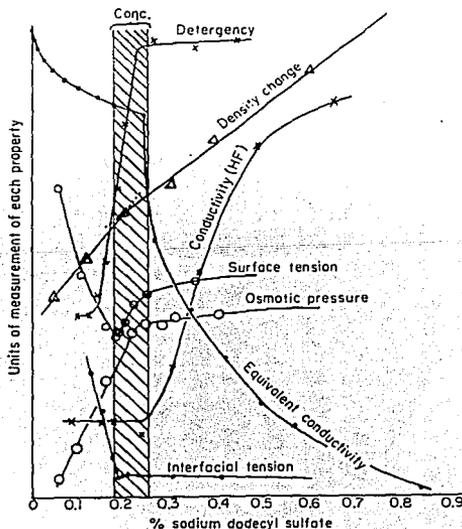


Figura 32. Determinación experimental de la cmc del SDS (Adamson, 1990).

Los valores de cmc dependen de la hidrofobicidad de la cadena hidrocarbonada, de la carga neta del tensoactivo, de la naturaleza de la cabeza polar y del contraión, de la temperatura, de la presión y del tipo y composición de terceros componentes. Por ejemplo, la ausencia de cargas eléctricas en anfifilos no iónicos dificulta la solubilidad de estas moléculas y hace que sus cmc sean dos órdenes de magnitud menores que las de anfifilos iónicos con la misma cadena hidrofóbica (Para SDS = $C_{12}OSO_3Na$, $X_{cmc} = 0.00014$ mientras que para $C_{12}E_n$, $X_{cmc} \approx 0.000001$) (Tanford, 1980 & Patterson, 1987).

Para un mismo grupo de anfifilos, la longitud de la porción hidrofóbica es el factor más importante que decide en que intervalo de composición ocurre la cmc ya que al aumentar ésta, la cmc se reduce (ver tabla 12). De hecho, las cmc's de anfifilos con cadena lineal alquílica siguen la función $\log cmc = A - B m$, donde m es la longitud de la cadena hidrofóbica y la cmc está en moles por litro. En el caso de anfifilos C_mE_n , los valores de A y B aumentan ligeramente con n y sus valores típicos son $A \approx 2$ y $B \approx 0.5$ (Degiorgio, 1985; Hoffman, 1986 & Meguro, 1987).

El aumento de la porción hidrofílica de un anfifilo aumenta su solubilidad en agua, lo que normalmente resulta en un incremento en su cmc. En los anfifilos C_mE_n esto se observa para $m > 6$ (Becker, 1967; Degiorgio, 1985 & Meguro, 1987). Sin embargo, para valores de n pequeños y entre 1 y 6, con $m < 8$, el grupo etoxilado ($O-CH_2-CH_2$) se comporta como hidrofóbico y así sus cmc aumentan con n (tabla 12) (Sokolowski, 1983 & Smith, 1994). Esto se debe a que el grupo hidroxilo terminal forma puentes de hidrógeno intramoleculares que disminuyen su carácter hidrofílico cuando m es menor a 6 (Manabe, 1975 & Sokolowski, 1983). También ocurre que al incrementar mucho el número de grupos etoxilados ($N \approx 100$) la solubilidad del anfifilo en agua pasa por un mínimo y entonces su cmc disminuye (Schick, 1962).

Para los anfifilos C_mE_n abajo de 50 °C, sus cmc's disminuyen al aumentar la temperatura sin importar la longitud de las porciones hidrofóbica e hidrofílica (Corkill, 1964; Meguro, 1981, Rosen, 1982; Wieczoreck, 1992 & Smith, 1994) ya que al incrementar la temperatura cambia i) la estructura del agua alrededor del grupo etoxilado, ii) el enlace PH entre agua y este grupo, y iii) la conformación del grupo ($O-CH_2-CH_2$). Estos efectos disminuyen la hidratación del grupo etoxilado y hacen que el anfifilo se torne más hidrofóbico (Crook, 1964 & Clint, 1992).

Aún cuando las micelas son estructuras dinámicas, es conveniente conocer el número promedio de monómeros que la forman (número de agregación N). Para anfifilos C_mE_n , N es muy sensible a los valores de m y n y a la temperatura. Por ejemplo, a 298.15 K, N aumenta al incrementar m o al reducir n (tabla 13) porque: i) el núcleo micelar no presenta huecos y entonces requiere de un número mayor de monómeros si se incrementa la parte alquílica del anfifilo, y ii) al disminuir el número de grupos etoxilados, la hidratación y área superficial de la cabeza polar disminuyen y así la superficie micelar necesita más monómeros para balancear la interacción de las porciones alquílicas (Schönfeldt, 1969; Attwood, 1983 & Degiorgio, 1985).

Tabla 13. Número de agregación N , forma (esférica E , oblato O y prolato P) y radio menor (\AA) para las micelas de anfifilos C_mE_n en agua a 298.15 K (Becher, 1967; Elworthy, 1968; Llanos, 1981; Nilsson, 1983; Degiorgio, 1985; Zulauf, 1985; Faucompre, 1987; Herrington, 1988; Jonströmer, 1991; Frindi, 1992; Alami, 1993; Douhéret, 1993b; Van Os, 1993 & Smith, 1994).

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|---------|---|---|----------|-------------|----|---------------|
| $n = 1$ | | 5 | | | | |
| $n = 2$ | 5 | 7 | 40 (5°C) | | | |
| $n = 3$ | | 7 | 57 | | | |
| $n = 4$ | | | | 85 | | 165 (0°C) O |
| $n = 5$ | | | 53 | 65 E 26.3 | | 112 P |
| $n = 6$ | | 4 | | 32 | 73 | 103 P 32.5 |

Las mejores técnicas para la obtención de N son la dispersión estática de luz, la dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y la dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS). Inclusive, estos métodos permiten obtener el radio de giro y la forma de las micelas (Hoffman, 1985).

La forma y tamaño de las micelas depende de N y de la hidratación de la micela (tabla 13). Como los primeros cuatro a seis grupos metilenos cercanos a la porción hidrofílica de un anfifilo retienen su hidratación al formar la micela (Kresheck, 1975) y la estructura abierta de la cadena etoxilada permite atrapar grandes cantidades de agua además del máximo de dos moléculas unidas al átomo de oxígeno del grupo etoxilado vía enlaces puente de hidrógeno (Attwood, 1983), entonces se considera que todo el solvente atrapado es parte de la micela como partícula hidrodinámica (Tanford, 1980). En micelas formadas por anfifilos C_mE_n , los números de hidratación H se refieren al número de moléculas de agua solvatando la cabeza polar y que le corresponden a cada grupo etoxilado. Se sabe que el grado de hidratación aumenta con n pero que al aumentar mucho la porción etoxilada ocurre una deshidratación (p. ej. H es 5.5 y 2.5 para C_8E_4 y C_8E_5 y 4 y 2 para $C_{12}E_5$ y $C_{12}E_6$) (Attwood, 1983 & Zulauf, 1985).

En el caso de anfifilos cuya porción hidrofóbica es una cadena alquílica lineal larga (como los anfifilos C_mE_n con m grande), se sabe que por consideraciones geométricas no forman micelas esféricas (E) (Attwood, 1983) sino elipsoides de revolución (figura 33). Y de éstos, prefieren la forma de un oblato (O) (disco) que la de un prolato (P) (balón de Rugby) (Tanford, 1980). Si a esto le sumamos las restricciones de espacio de la porción hidrofílica hidratada, entonces, en general, las micelas que poseen un gran número de monómeros (C_mE_n con n pequeño y m no tan grande) son más o menos esféricas mientras que si N es pequeño (altas n sin importar m) se espera que sean oblatos o prolatos (tabla 13) (Becker, 1967).

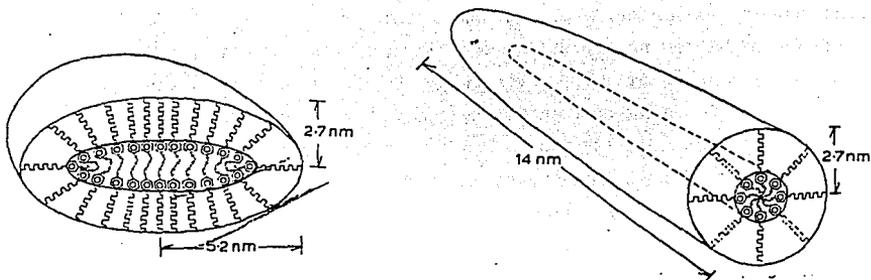


Figura 33. Micelas acuosas de Tritón X-100 de forma oblatada (a) y prolada (b) (Attwood, 1983).

La microestructura de las micelas de los anfifilos C_mE_n (tamaño, forma, etc.) depende de la estructura química del anfifilo (m,n), de su concentración y de la temperatura. P. ej., se sabe que la dependencia de N con la concentración es una manifestación directa de la polidispersidad micelar y que las micelas pequeñas tienen distribuciones de tamaño estrechas (Tanford, 1980 & Attwood, 1983). Así, se ha reportado para C_mE_n con $m \geq 8$ y $n \geq 5$ que i) la estructura micelar se conserva hasta alcanzar una composición de 50 % en peso, ii) en bajas concentraciones N cambia poco con la composición si la temperatura es menor a la TCSI pero a una temperatura mayor a la TCSI, N se incrementa con la composición y la polidispersidad micelar es importante (figura 34a), iii) la dependencia de T vs N es función de la composición y la temperatura (figura 34b), y iv) a % peso mayores de 50, las micelas pierden su identidad en forma progresiva y la mezcla tiene una estructura similar a una microemulsión con una extensa conectividad entre las micelas y agregados de éstas (Alami, 1993).

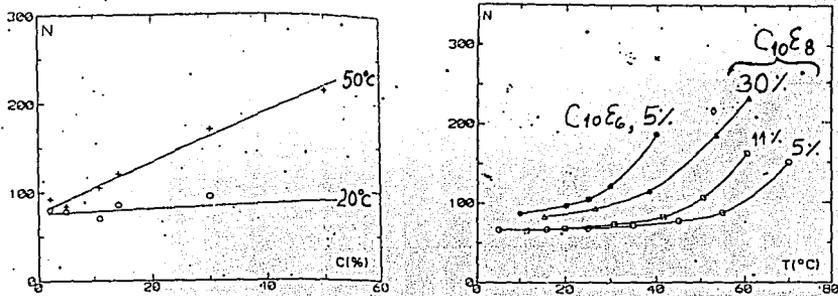


Figura 34. N vs % peso de $C_{10}E_8$ a dos temperaturas (a) y N vs temperatura en tres % peso de $C_{10}E_8$ y un % peso de $C_{10}E_6$ (b) (Alami, 1993).

Para obtener las funciones termodinámicas asociadas a la micelización existen dos procedimientos, el directo o experimental (Desnoyers, 1979 & 1987 & Hoffman, 1986) y el indirecto que las obtiene a partir de aplicar un modelo termodinámico a los valores de cmc y su dependencia con temperatura y presión (Hall, 1967; Kresheck, 1975 & Attwood, 1983).

Los métodos directos para evaluar funciones termodinámicas de micelización se han optimizado con los avances tecnológicos que han permitido medir parámetros termodinámicos con una alta confiabilidad y en regiones de concentración antes inexploradas (en 1979 el límite molar era 0.01 y en 1987 era de 0.001). Como el intervalo de concentración donde los anfífilos se agregan es en la zona diluida, entonces se utilizan las cantidades termodinámicas más convenientes en esta zona : las propiedades molares parciales y las propiedades molares aparentes. Las propiedades que se evalúan alrededor de la zona de transición y los métodos más comúnmente empleados son : i) Energía libre, a partir de coeficientes de actividad o coeficientes osmóticos; ii) Volumen, a partir de densidades; iii) Entalpía, a partir de entalpías de dilución, de solución y de mezclado; iv) Capacidad Calorífica a presión constante, con microcalorímetros de flujo, calorímetros de solución y calorímetros de barrido diferencial; v) Compresibilidad adiabática, con la velocidad del sonido; y vi) Expansibilidad isotérmica, con dilatómetros. En la figura 35 se observa el comportamiento típico de estas propiedades para un anfífilo (Bromuro de noniltrimetilamonio) (Desnoyers, 1987).

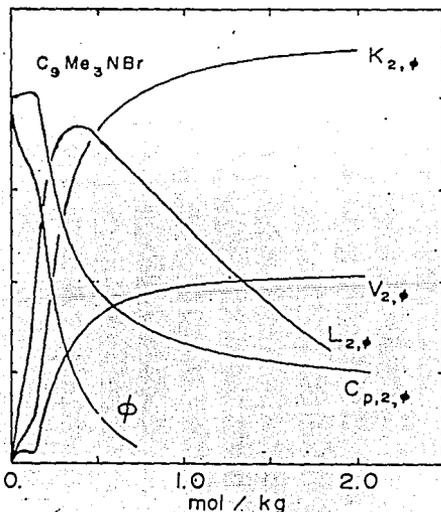


Figura 35. Comparación de propiedades termodinámicas alrededor de la zona de micelización para el bromuro de noniltrimetilamonio a 298.15 K (Desnoyers, 1987).

Para evaluar en forma directa las funciones termodinámicas de micelización ΔA_{mic} a partir de las propiedades molares aparentes es necesario calcular de ellas las propiedades molares parciales (existen diferentes procedimientos, p. ej. Glasstone, 1977 & Klotz, 1994) y restar de la gráfica en función de la concentración el valor de la función antes y después de la zona de transición, como se observa para el volumen y la capacidad calorífica del bromuro de noniltrimetilamonio a 15°C en la figura 36 (Musbally, 1976).

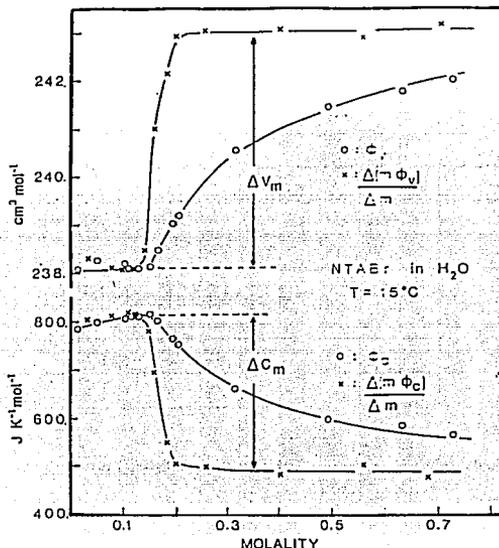


Figura 36. Valores de ΔV_{mic} y $\Delta C_{p,mic}$ a partir de cantidades molares parciales (Musbally, 1976).

Sin embargo, se recomienda que una vez que se han calculado las propiedades molares parciales, se realice un análisis detallado del comportamiento de estas cantidades en función de la concentración via un modelo adecuado para evaluar en forma más precisa las cantidades termodinámicas de micelización y para obtener parámetros adicionales, como por ejemplo, números de agregación. Aunque existen diversos modelos termodinámicos estadísticos que se han desarrollado para sistemas micelares, en el presente sólo los modelos químicos han reproducido en forma cuantitativa el comportamiento observado, y de éstos existen dos categorías, los de pseudo separación de fases (p.ej. Douhéret, 1981), que se aplican a anfifilos de cadena larga y los de acción de masas (p.ej. Desnoyers, 1983), que se aplican indistintamente (Desnoyers, 1987).

En un método indirecto, al aplicar el modelo de acción de masas (Jones, 1927; Hartley, 1936; etc) a los resultados de la cmc para anfífilos no iónicos, se calcula el cambio de energía libre estándar de micelización $\Delta G_{mic}^{\circ} = RT \ln X_{cmc}$. De la dependencia de la cmc con la temperatura se estiman ΔH_{mic}° y ΔS_{mic}° y de la dependencia de la cmc con la presión se obtiene ΔV_{mic}° (Krescheck, 1975).

En las tablas 14 a 18 se muestran los valores de ΔG_{mic} , ΔH_{mic} , ΔS_{mic} , ΔV_{mic} y $\Delta C_{p,mic}$ para los anfífilos C_mE_n obtenidos a 298.15 K por los métodos directo e (indirecto).

Tabla 14. Valores de $-\Delta G_{mic}$ (kJ/mol) a 298.15 K para los anfífilos C_mE_n obtenidos por los métodos directo e (indirecto) (Corkill, 1964a & 1964b; Becker, 1967; Andersson, 1988; Douhéret, 1993; Van Os, 1993 & Smith, 1994).

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|------|------------|---------------------|-------------|--------|-------------|
| n = 1 | | (10.5) | | (23.1) | | |
| n = 2 | 4.06 | 7.4 (11.1) | 14.0 ^{5°C} | | | (35.6) |
| n = 3 | | (11.6) | 14.7 (15.8) | (22.1) | (28.3) | |
| n = 4 | | | (15.9) | 12.2 (22.2) | (27.9) | (34.7) |
| n = 5 | | | (15.5) | (21.6) | (27.6) | 24.2 (34.2) |
| n = 6 | | (10.6) | (16.6) | (21.3) | (27.4) | 23.9 (33.1) |

Los valores negativos de ΔG_{mic} indican que la agregación de los anfífilos C_mE_n en agua es un proceso espontáneo. Para anfífilos con $m \geq 6$, el aumento en ΔG_{mic} debido a un grupo metileno es constante (≈ 6 kJ/mol) y así, este proceso se favorece al aumentar la longitud de la cadena alquílica (efecto hidrofóbico), mientras que el efecto del grupo etoxilado es el opuesto.

Tabla 15. Valores de ΔH_{mic} (kJ/mol) a 298.15 K para los anfífilos C_mE_n obtenidos por los métodos directo e (indirecto) (Corkill, 1964a; Rosen, 1982; Anderson, 1988 & Smith, 1994).

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|---|--------|--------|-------------|-------------|------------|
| n = 1 | | (9.7) | | | | |
| n = 2 | | (13.6) | | | | (4.2) |
| n = 3 | | (23.4) | (13.8) | (15.5) | (9.62) | (5.9) |
| n = 4 | | | | 16.8 | | (8.8) |
| n = 5 | | | | | | 13.5 (9.9) |
| n = 6 | | | 23.0 | 20.1 (18.0) | 15.1 (17.6) | 14.8 |

El $\Delta H_{mic} > 0$ corresponde a la deshidratación de entre 2 a 2.5 grupos etoxilados cercanos al núcleo micelar (el ΔH de hidratación ≈ -7 kJ/mol por cada grupo etoxilado). Al aumentar n del anfifilo, disminuye N y la deshidratación al formar la micela es mayor, por lo que ΔH_{mic} es más positivo. Y al aumentar m , ΔH_{mic} se hace menos positivo porque aumenta la contribución negativa de la reformación de enlaces puente de hidrógeno en el solvente (previamente rotos por la cadena alquílica) al micelar (Corkill, 1964b & Olofsson, 1985).

Estudios cinéticos muestran que el intercambio de energía durante la micelización es más complejo ya que las micelas existen en una distribución de números de agregación con un máximo en N y el ΔH de transferencia de una cadena alquílica del agua en bulto a la micela depende del valor de número de agregación: es positivo y grande para micelas pequeñas, disminuye con el tamaño micelar y finalmente es negativo y grande para micelas abundantes. Es decir, ΔH cambia continuamente de positivo a negativo con cada paso de agregación y así, el experimento termodinámico sólo observa el ΔH_{mic} integral sobre todos los pasos (Hoffman, 1986).

Tabla 16. Valores de $T\Delta S_{mic}$ (kJ/mol) a 298.15 K para los anfifilos C_mE_n obtenidos por los métodos directo e (indirecto) (Corkill, 1964a; Rosen, 1982; Andersson, 1988 & Smith, 1994).

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|---|--------|--------|--------|--------|-------------|
| n = 1 | | (20.0) | | | | |
| n = 2 | | (24.7) | | | | (29.8) |
| n = 3 | | (35.2) | (29.6) | (37.6) | (37.9) | (30.4) |
| n = 4 | | | | 28.9 | | (32.8) |
| n = 5 | | | | | | 37.6 (33.7) |
| n = 6 | | | 38.5 | 41.4 | 42.3 | 38.8 |

Los valores de $T\Delta S_{mic} > 0$ a temperatura ambiente se asocian normalmente al efecto hidrofóbico: al hidratarse, las cadenas alquílicas del anfifilo provocan un incremento en el orden de las moléculas de agua que rodean a las porciones hidrofóbicas. Cuando éstas se agregan en la micela se deshidratan y el agua que estaba alrededor de ellas se desordena provocando un ΔS muy positivo que domina al ΔS negativo natural del proceso de agregación. El efecto hidrofóbico y la deshidratación de la porción hidrofílica aumentan con m y n , y así también ΔS_{mic} . Al aumentar m se observa que el incremento entrópico es cada vez menor y se considera que los monómeros asumen una configuración en solución acuosa que minimiza su relación área/volumen y entonces la proporción del monómero en contacto con el solvente disminuye. En el límite, se espera que este incremento entrópico sea nulo (Corkill, 1964b; Andersson, 1988 & Clint, 1992).

La magnitud negativa de ΔG_{mic} a temperatura ambiente, como todo proceso de ordenamiento muy dependiente de la temperatura, proviene de una compensación entrálpica - entrópica casi completa (Kresheck, 1975 & Patterson, 1976). Ambos valores, ΔH_{mic} y $T\Delta S_{mic}$, son de gran magnitud pero de signo contrario, de manera que las contribuciones individuales casi se compensan entre si, aunque a bajas temperaturas el término entrópico es mayor (debido al efecto hidrofóbico y a la posterior deshidratación durante la agregación micelar) y entonces es el responsable de la micelización (figura 37). Al aumentar la temperatura ΔG_{mic} sigue siendo negativo, indicando que las micelas se pueden formar muy bien inclusive a 160 °C, donde el grado de moléculas de agua unidas unas a otras por enlaces puente de hidrógeno debe ser muy bajo y donde el efecto hidrofóbico y el grado de hidratación de la porción hidrofílica deben tener una contribución muy reducida. Esto se ha corroborado ya que, al incrementar la temperatura, los resultados experimentales de ΔH_{mic} y ΔS_{mic} se hacen menos negativos e, inclusive, se tornan negativos (indicando que el proceso de ordenamiento micelar es más importante que el proceso de hidratación monomérica → deshidratación micelar). Es decir, en estas condiciones el término entrálpico es el que domina (figura 37) (Crook, 1964; Shinoda, 1977; Evans, 1988 & Clint, 1992).

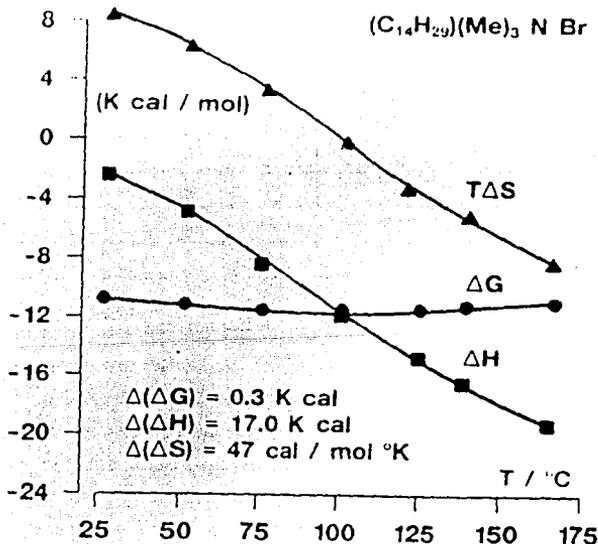


Figura 37. ΔG_{mic} , ΔH_{mic} y $T\Delta S_{mic}$ para un tensoactivo catiónico en función de la temperatura y su disminución $\Delta(\Delta A_{mic})$ en el intervalo señalado (Evans, 1988).

Tabla 17. ΔV_{mic} (cm^3/mol) a 298.15 K para los anfifilos C_mE_n obtenidos por el método directo (Frindi, 1992 & Douhéret, 1993)

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|------|------|---------------------|---|----|----|
| n = 1 | | | | | | |
| n = 2 | 5.37 | 6.81 | 8.73 ^{5°C} | | | |
| n = 3 | | | 9.12, 9.6 | | | |
| n = 4 | | | | | | |
| n = 5 | | | 10.0 | | | |
| n = 6 | | | | | | |

Al incrementar la presión aumenta la cmc (y disminuye N), se hace mínima y luego disminuye (y aumenta N). Es decir, al aumentar la presión ocurre primero una disociación y después una promoción de la agregación micelar, lo que genera valores de ΔV_{mic} positivos a bajas presiones que disminuyen con la presión y eventualmente se tornan negativos. La explicación se ha dado en términos de solidificación del interior de la micela, aumento en la constante dieléctrica del agua y el efecto de la presión en la interacción hidrofóbica y el enlace puente de hidrógeno (Attwood, 1983). Para anfifilos C_mE_n sólo se ha encontrado el aumento de la cmc con la presión (i.e. ΔV_{mic} positivos) y que, una vez formadas las micelas, el aumento de presión disminuye el número de agregación N y aumenta la concentración de micelas. Esta conducta se explica por dos factores que promueven la micelización y disminuyen con la presión: el efecto hidrofóbico y la deshidratación de los grupos etoxilados cercanos al núcleo micelar que ocurre al empaquetar las cadenas alquílicas. Además, al aumentar la presión se incrementa la solubilidad del anfifilo en estado monomérico (Tanaka, 1982).

Es más preciso obtener ΔV_{mic} directamente a partir de la densidad (figura 36). Los pocos resultados reportados para anfifilos C_mE_n muestran que ΔV_{mic} es positivo y aumenta con m (tabla 17), como ocurre a 298.15 K para cualquier familia de tensoactivos (Vikingstad, 1983 & Hoffman, 1986). Este comportamiento se debe a que la porción alquílica de los monómeros dentro de la micela aumenta de volumen al deshidratarse del agua estructurada que disminuía su volumen neto en el estado monomérico (Desnoyers, 1967). Este efecto es mayor si aumenta la cadena alquílica y así el incremento en ΔV_{mic} debido a cada grupo metileno es $\approx 0.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, como el que ocurre en otros tensoactivos (Vikingstad, 1983) mientras que el aumento en ΔV_{mic} se debe a la deshidratación adicional de los grupos etoxilados cercanos al núcleo alquílico micelar durante la agregación. Si $n > 10$, entonces ΔV_{mic} es prácticamente constante porque la porción hidrofílica en la micela se enrolla aleatoriamente y presenta un carácter hidrofílico constante (Davis, 1989).

Tabla 18. Valores de $-\Delta C_{p\text{mic}}$ (J/mol K) a 298.15 K para los anfífilos C_mE_n obtenidos por un método directo (Olofsson, 1985 & Andersson, 1988)

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|---|---|----------|----------|-----------|----------|
| n = 1 | | | | | | |
| n = 2 | | | | | | |
| n = 3 | | | | | | |
| n = 4 | | | | 392 ± 20 | | |
| n = 5 | | | | | | 605 ± 50 |
| n = 6 | | | 335 ± 95 | 362 ± 95 | 335 ± 108 | 634 ± 40 |

Existen dos métodos experimentales para calcular $\Delta C_{p\text{mic}}$: i) a partir de valores de capacidades caloríficas molares parciales (figura 36, más directo y más preciso) y ii) a partir de conocer ΔH_{mic} en función de la temperatura (como se obtuvieron los valores de la tabla 18, de menor precisión). Como ΔH_{mic} disminuye al aumentar la temperatura, se generan valores negativos de $\Delta C_{p\text{mic}}$ para todos los anfífilos C_mE_n (Olofsson, 1985). Estos valores se deben principalmente a la deshidratación de la porción alquílica del anfífilo al agregarse, ya que los monómeros hidratados tienen una estructura mucho más sensible a la temperatura (C_p alto) que cuando están deshidratados dentro de la micela (C_p bajo). Por la misma razón, mientras mayor es la cadena alquílica del anfífilo, mayor es cambio negativo de $\Delta C_{p\text{mic}}$ (Leduc, 1974 & de Visser, 1977). Los valores de $\Delta C_{p\text{mic}}$ son similares al ΔC_p^∞ de transferencia de la cadena alquílica del agua al n-alcano puro (p. ej. si ΔC_p^∞ por cada grupo metileno es ≈ -65 J/mol K, entonces para C_{12} el $\Delta C_p^\infty \approx -780$ J/mol K, magnitud cercana a los 600 J/mol K para los anfífilos C_mE_n). De los resultados e incertidumbres de $\Delta C_{p\text{mic}}$ de la tabla 18 es difícil establecer cuál es el efecto de incrementar los grupos etoxilados en el $\Delta C_{p\text{mic}}$. Lo que si se conoce es que la contribución que proviene de cambio en la hidratación de los grupos etoxilados más cercanos al núcleo micelar debe ser mucho más pequeño que el ΔC_p de transferencia de agua a poli(óxido de etileno), que es de ≈ 30 J/mol K por cada grupo etoxilado. Los valores negativos y de gran magnitud de $\Delta C_{p\text{mic}}$ indican que ΔH_{mic} debe disminuir muy rápidamente con la temperatura hasta ser cero y después negativo arriba de temperatura ambiente. Este comportamiento genera un valor mínimo en la cmc muy cercano a 50°C para los anfífilos C_mE_n sin importar n e independiente de la cercanía a la TCSI de estos sistemas (Olofsson, 1985).

Los valores positivos de ΔE_{mic} y ΔK_{mic} obtenidos para diversos tensoactivos se pueden explicar por la deshidratación hidrofóbica que ocurre durante la micelización. Sin embargo, estos datos aún no se han reportado en anfífilos C_mE_n (Hoffman, 1986 & Desnoyers, 1987).

Para los sistemas anfífilo C_mE_n + agua se han medido relativamente pocas funciones termodinámicas de exceso A^E . El sistema más estudiado ha sido C_4E_1 + agua : su presión de vapor a 298.15 K presenta desviaciones positivas a la ley de Rault en prácticamente todo el intervalo de composición (Koga, 1991) de manera que su G^E es positiva y poco simétrica en función de X_2 (figura 38a). El comportamiento de este sistema está dominado por el término entrópico y esto parece indicar, como en el caso de los n-alcoholes (figura 16), la degradación del orden tridimensional del agua, mientras que el término entálpico negativo indica la formación de diversos enlaces puente de hidrógeno en la mezcla (Hvidt, 1993). Contando con suficiente información experimental (Siu, 1989), es posible derivar las contribuciones de ambos componentes de la mezcla a la H^E (figura 38b) donde se observa que la contribución debida al agua es mayor que la del anfífilo. Los resultados entre $0.03 < X_2 < 0.4$ sugieren que las moléculas de C_4E_1 se asocian de forma micelar, mientras que el comportamiento en $X_2 > 0.4$ se interpreta como una disolución del agua en el grupo etoxilado del C_4E_1 (Hvidt, 1993).

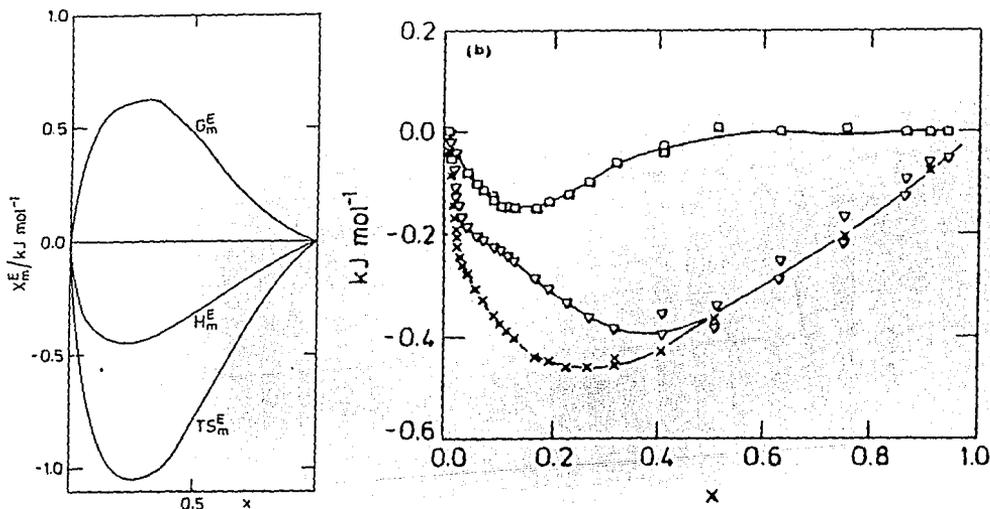


Figura 38. G^E, H^E & $T S^E$ (a) y contribuciones a H^E (b) del sistema C_4E_1 + agua en función de X_2 a 298.15 K (Hvidt, 1993).

De conocer en forma detallada, p. ej. $H^E_2 = \delta H^E / \delta X_2$ en función de X_2 , se puede evaluar gráficamente $N(\delta H^E_2 / \delta n_2)$ a n_1 , T y p constantes que, siendo una tercer derivada de la energía libre de Gibbs, da una idea de las interacciones soluto - soluto en términos de la entalpía y así de las microestructuras presentes en solución (Koga, 1988, 1990 & 1990, & Siu, 1989).

Analizando las funciones de exceso molares parciales H^E_2 y TS^E_2 (figura 39a) y la interacción soluto-soluto en términos entrópicos $N(\delta TS^E_2 / \delta n_2)$ (figuras 39b) para el C_4E_1 en la región diluida a 298.15 K. Se observa que la primera molécula de soluto se disuelve con una gran ganancia en entalpía (-17 kJ/mol) y una gran pérdida en entropía (-25 kJ/mol) a dilución infinita (efecto hidrofóbico), implicando que el C_4E_1 actúa como un promotor de la estructura del agua. Al aumentar X_2 la interacción C_4E_1 - C_4E_1 es favorable en términos entálpicos pero desfavorable en términos entrópicos. Como el término TS^E_2 es mayor al H^E_2 , las moléculas de C_4E_1 se acercan unas a otras más que si estuvieran al azar (interacción hidrofóbica) (Koga, 1991). Al aumentar aún más X_2 , las interacciones soluto-soluto en términos entálpicos (Siu, 1988) y entrópicos (Koga, 1991) se incrementa notablemente hasta $X_2 = 0.0175$, donde disminuyen de repente en forma dramática. Este comportamiento se ha interpretado como una transición de corto a mediano alcance que ocurre en la solución, consistente con la formación de agregados en solución (Koga, 1990 & 1991).

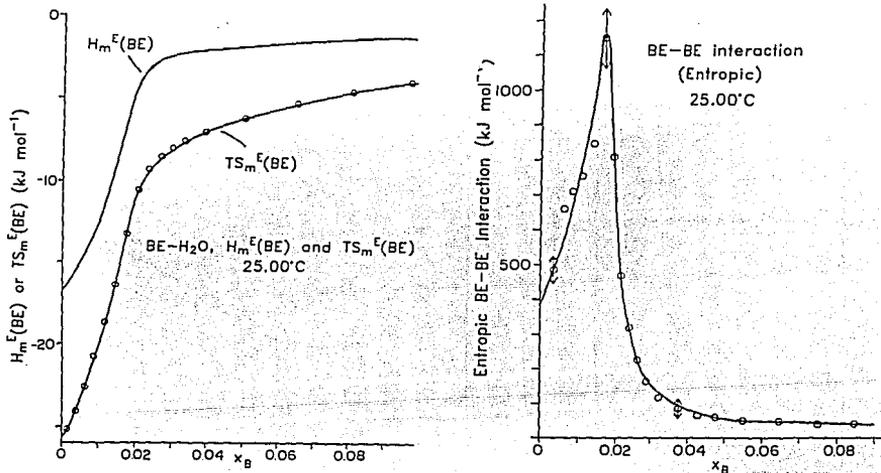


Figura 39. H^E_2 y TS^E_2 (a) y $N(\delta TS^E_2 / \delta n_2)$ (b) de C_4E_1 en función de X_2 para el sistema C_4E_1 + agua a 298.15 K (Koga, 1991)

Es decir, analizando el comportamiento de propiedades termodinámicas que son segundas derivadas de la energía de Gibbs, p. ej. $C_p(T, T)$, $\alpha(P, T)$, $\kappa(P, P)$, $H(T, n)$, $S(T, n)$, $V(P, n)$, etc, en función de la composición X_2 se puede hacer evidente la existencia de agregados en solución, como en la figura 39a (Koga, 1991).

El efecto de la temperatura en el comportamiento de segundas y terceras derivadas de la energía de Gibbs en el intervalo donde ocurre la formación de agregados de tipo micelar para el sistema C_4E_1 + agua se observa en la figura 40. El volumen molar aparente ϕ_V (y la capacidad calorífica molar aparente ϕ_C) presenta un mínimo (máximo) pronunciado a bajas temperaturas que se mueve a menores composiciones y eventualmente desaparece al aumentar la temperatura a $55^\circ C$, similar al comportamiento de los tensoactivos (Roux, 1978). De ambas propiedades, la tercera derivada de la energía de Gibbs con respecto a T , P y n_2 , ϕ_C , presenta un comportamiento más drástico que la segunda derivada de la energía de Gibbs respecto a P y n_2 , ϕ_V (figura 40a). La otra tercera derivada de la energía de Gibbs con respecto a T , n_2 y n_2 , $N(\delta H^E_2 / \delta n_2)$ (figura 40b), presenta un máximo que disminuye al aumentar la temperatura y cuya composición se mueve a menores composiciones. En forma sorprendente, el máximo no desaparece a $60^\circ C$, lo que indica que la naturaleza de esta transición depende íntimamente del orden de diferenciación de la energía de Gibbs (Koga, 1990).

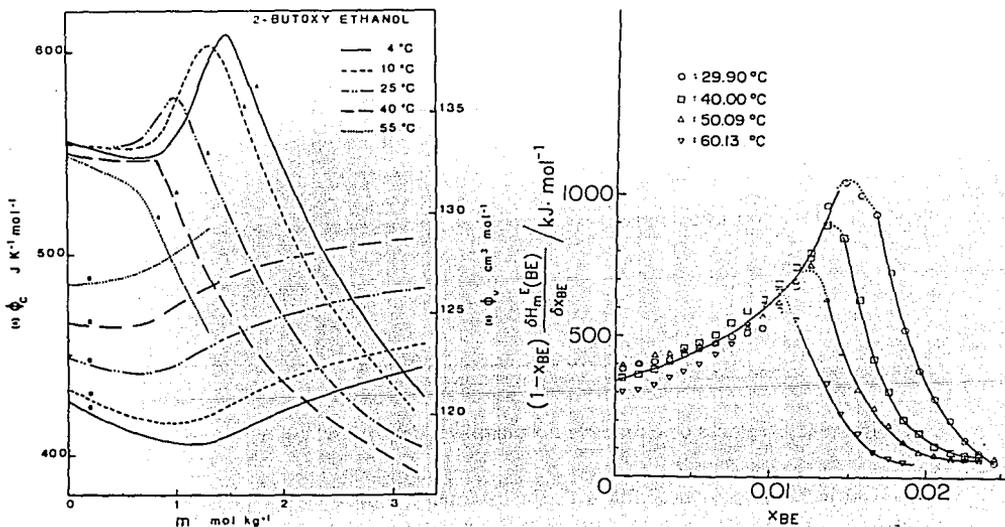


Figura 40. ϕ_C y ϕ_V (a) (Roux, 1978) y $N(\delta H^E_2 / \delta n_2)$ (Koga, 1990) (b) de C_4E_1 en función de X_2 para el sistema C_4E_1 + agua a diferentes temperaturas.

Una compilación de muy diversas propiedades termodinámicas de exceso en función de la composición para el mismo sistema y en todo el intervalo de composición revela que el anfífilo C_4E_1 forma agregados micelares (Douhéret, 1989).

Con el análisis de toda la información termodinámica presentada, junto con los resultados y conclusiones de experimentos dinámicos como dispersión luminosa y relajación ultrasónica (Kato, 1984 & 1986) se supone que las primeras moléculas de C_4E_1 disueltas en agua fomentan su estructura y al incrementar X_2 se agregan ($X_2 = 0.0175$ en 298.15 K) en "pseudomicelas" formadas por cinco monómeros de C_4E_1 (línea b, fig. 41). En el intervalo $0.0175 < X_2 < 0.14$ existen en solución, además de las micelas, clusters del tipo $[C_4E_1(H_2O)_{55}]$ y $[C_4E_1(H_2O)_4]$ y que son los precursores de las fases que coexisten arriba de la TCSI de este sistema (línea a, fig. 41). Al aumentar la composición, estos clusters se modifican hasta $X_2 = 0.46$ en 298.15 K ($X_2 \approx 0.38$ en 308.15 K), donde el ambiente alrededor de las moléculas de C_4E_1 es similar al del C_4E_1 puro (línea c, fig. 41) (Kato, 1991 & Hvidt, 1993).

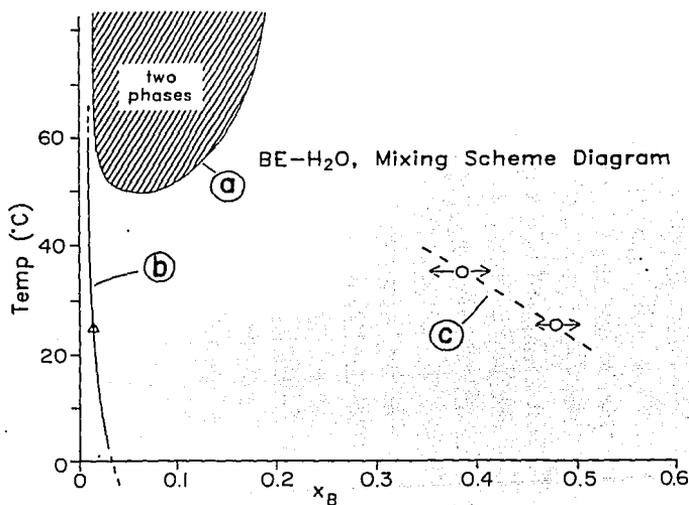


Figura 41. Regiones de existencia de microfases del sistema C_4E_1 + agua (Kato, 1991).

Al incrementar n en anfífilos C_4E_n su sistema acuoso es completamente soluble (desde C_4E_2 , ver tabla 10), de acuerdo con la generalización de que el grupo etoxilado es hidrofílico (Griffin, 1954; Schönfeldt, 1969 & Becker, 1984). Los primeros estudios de sistemas tipo C_4E_n + agua han mostrado que la velocidad ultrasónica presenta un máximo en ≈ 1 molar a 298.15 K y que la fracción de monómeros libres en agua pura ($\beta = 0.24$) disminuye menos si n aumenta ($\beta = 0.027$ para C_4E_1 y $\beta = 0.0285$ para C_4E_3), indicando que la porción alquílica promueve la estructura del agua (β disminuye dramáticamente) y que el grupo etoxilado actúa la destruye ligeramente, disminuyendo el carácter hidrofóbico del anfífilo (Nishikawa, 1984 & 1986).

El V^E de los sistemas C_4E_n + agua a 298.15 K es negativo, aumenta con n (mayor número de puentes de hidrógeno formados en solución) y su mínimo se desplaza a menores X_2 al aumentar n (Smith, 1994). Un análisis detallado de V^E y K_S^E en la zona de alta dilución muestra que ocurre un cambio de pendiente para C_4E_2 en $X_2 \approx 0.02$, ligeramente después que para C_4E_1 , asociada a la formación de agregados pseudomicelares (figura 42a), comprobando el carácter hidrofílico del grupo etoxilado (Douhéret, 1992). En contraste, resultados de RMN y de tensión superficial indican que en anfifilos C_4E_n , el grupo etoxilado se comporta como hidrofóbico y así la formación de agregados ocurre a menor X_2 al aumentar n (ver tabla 12) (Smith, 1994).

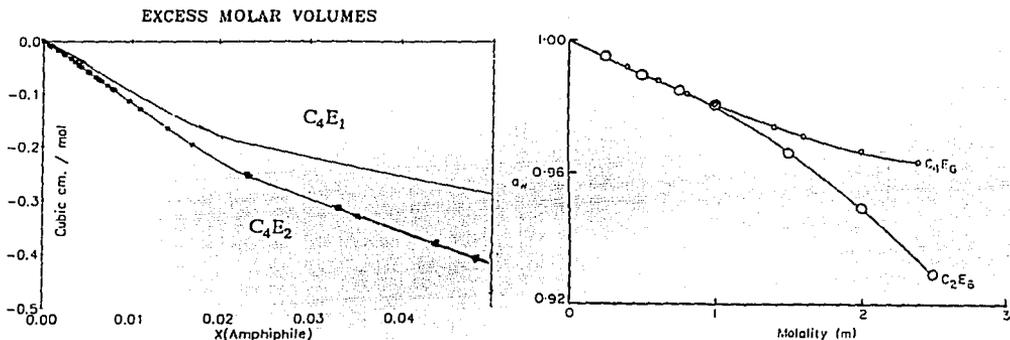


Figura 42. V^E en la zona diluida de X_2 para dos C_4E_n en agua (a) (Douhéret, 1992) y actividad del agua en solución para C_2E_6 y C_4E_6 en función de la molalidad (b) (Elworthy, 1968).

Al aumentar aún más el número de grupos etoxilados en anfifilos C_4E_n se mantiene la formación de agregados (figura 42b) (la disminución de la pendiente de la actividad del agua del sistema acuoso de C_4E_6 en función de m_2 se asocia a la formación de micelas) (Elworthy, 1968).

En el caso de anfifilos con una porción alquílica muy corta, como por ejemplo los C_2E_n , los resultados indican que no forman agregados en solución porque su porción hidrofóbica es demasiado débil para fomentar algo más que una tendencia modesta a la formación de clusters muy lábiles (Douhéret, 1992). Por ejemplo, el comportamiento de la actividad del agua para C_2E_6 es t  pica de un soluto no electrolito hidratado (figura 42b, Elworthy, 1968). Al disminuir el número de grupos etoxilados de los anfifilos C_2E_n , se observa que las propiedades molares parciales de exceso del agua (p. ej. $V^E_1 = V^E - X_2(\delta V^E/\delta X_2)$) empiezan a disminuir a mayor X_2 indicando que los grupos etoxilados ayudan a promover un esquema de agregación menos compresible que el del agua pura y que las moléculas de agua se incorporan más fácilmente a los anfifilos de cadena alquílica corta mientras mayor sea su número de grupos etoxilados (Douhéret, 1993b & Davis, 1993).

Del comportamiento de segundas y terceras derivadas de la energía de Gibbs en función de X_2 en todo su intervalo a 298.15 K (figura 43) para los sistemas C_mE_1 + agua con $m = 1$ a 4 se obtiene : i) la conducta de $\phi_V - \phi_V^\infty$ es típica de la mayoría de los solutos orgánicos en agua, con un mínimo que es más pronunciado y que ocurre a menor X_2 para el soluto más hidrofóbico, y ii) el comportamiento de $\phi_C - \phi_C^\infty$ para C_1E_1 y C_2E_1 es también el típico de solutos orgánicos mientras que el de C_3E_1 y C_4E_1 (figura 43b) es similar al de la formación de micelas (figura 36) : primero un incremento hasta un valor máximo, seguido por una gran disminución durante la micelización. El máximo ocurre a mayor composición para el soluto menos hidrofóbico y, para un anfífilo dado, se acentúa al disminuir la temperatura y ocurre a mayor X_2 (Roux, 1978).

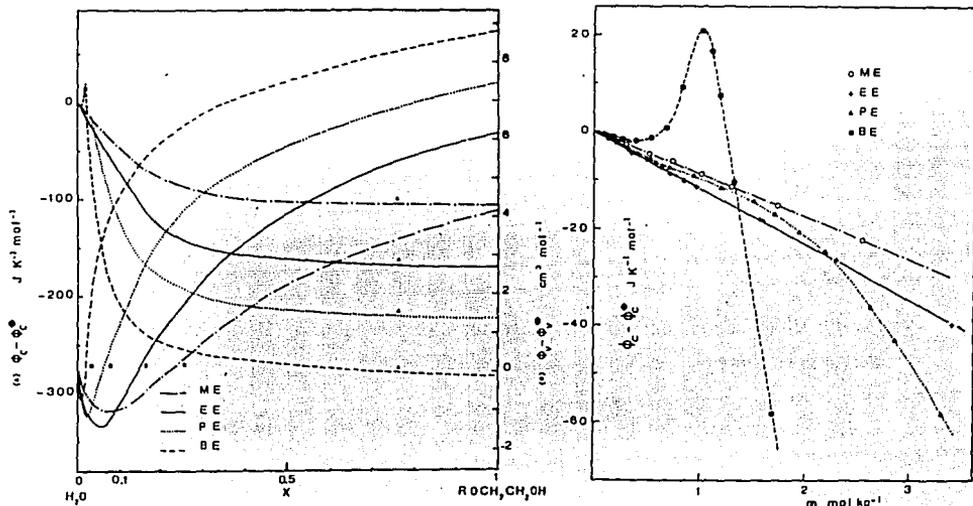


Figura 43. $\phi_C - \phi_C^\infty$ y $\phi_V - \phi_V^\infty$ en todo el intervalo de X_2 (a) y en la zona diluida (b) para los sistemas C_mE_1 + agua con $m = 1$ a 4 a 298.15 K (Roux, 1978).

Los anfífilos C_mE_n con $m > 4$ forman micelas en agua más similares a las de los tensoactivos comunes al incrementar m . Entre los pocos estudios termodinámicos reportados para estos anfífilos, los V^E reducidos, $V^E/(X_1X_2)$, de C_6E_2 a 278.15 K (figura 44, Douhéret, 1993b) y C_6E_3 a 288.15, 298.15 y 308.15 K (Wieczorek, 1992), como el ϕ_V de un tensoactivo común (figura 36) presentan un valor inicial constante seguido de un cambio dramático en un intervalo pequeño de X_2 hasta alcanzar muy rápido casi el valor del soluto puro. Para el anfífilo C_6E_3 la composición de inicio de formación de agregados (cmc) obtenida con el V^E reducido, disminuye al aumentar la temperatura, como en todos los anfífilos no iónicos (Wieczorek, 1992).

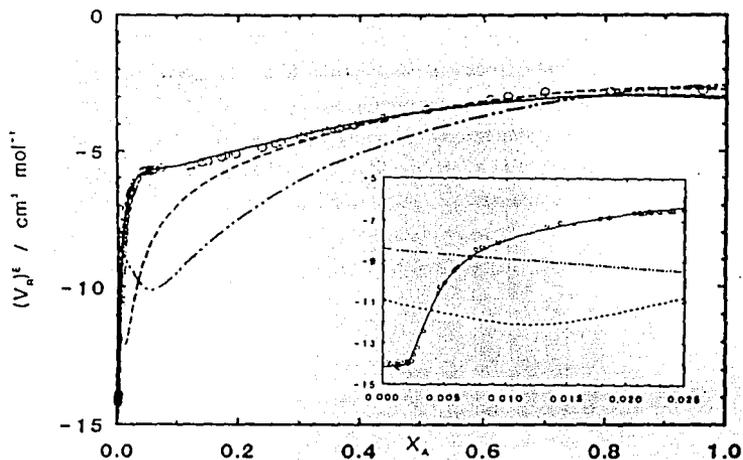


Figura 44. V_a^E reducido de los sistemas C_6E_2 (a 278.15 K), C_4E_2 y C_2E_2 (a 298.15 K) + agua en función de X_2 en todo el intervalo y en la zona diluída (Douhéret, 1993b).

Para los anfífilos C_mE_n con $m > 6$ existen pocos estudios termodinámicos. Por ejemplo, la entalpía (y la C_p) diferencial de solución ΔH_{sol} ($\Delta C_{p,sol}$) de C_8E_4 en agua (arriba de la cmc y a varias temperaturas, figura 45) se incrementa (disminuye) muy lentamente hasta un 50 % peso (en contraste con las de C_4E_1 (figuras 39 y 43a)) indicando que la solvatación del anfífilo C_8E_4 en la micela no cambia en este intervalo, que la porción hidrofóbica tiene contacto nulo con el agua y que el grupo etoxilado interactúa con el solvente via enlaces PH. Al aumentar la composición las micelas se disuelven gradualmente (Andersson, 1989).

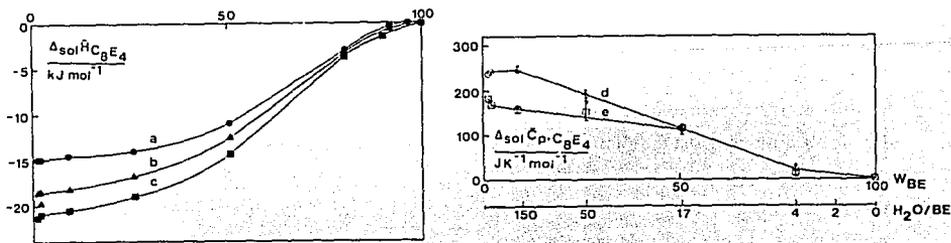


Figura 45. ΔH_{sol} y $\Delta C_{p,sol}$ de C_8E_4 a diversas T en función del %peso (Andersson, 1989).

Con respecto a la conducta superficial de los anfífilos C_mE_n en agua, se sabe que presentan desviaciones negativas a la conducta ideal de la tensión superficial (Shinoda, 1959; Mulley, 1962; Corkill, 1964a; Rosen, 1982; Sokolowski, 1983; Smith, 1994; etc). La disminución de σ en función de la composición es dramática en la zona diluida y aumenta con la porción alquílica del anfífilo. El aumento gradual de la pendiente negativa $d\sigma/d \ln X_2$ indica un enriquecimiento progresivo de la superficie líquido - vapor del sistema por moléculas del anfífilo (adsorción positiva). Al aumentar X_2 , la pendiente constante se asocia a una saturación de la superficie por parte las moléculas adsorbidas (máximo empaquetamiento) y a partir de entonces se presume que las moléculas disueltas forman micelas (p. ej. Clint, 1992) (figura 46).

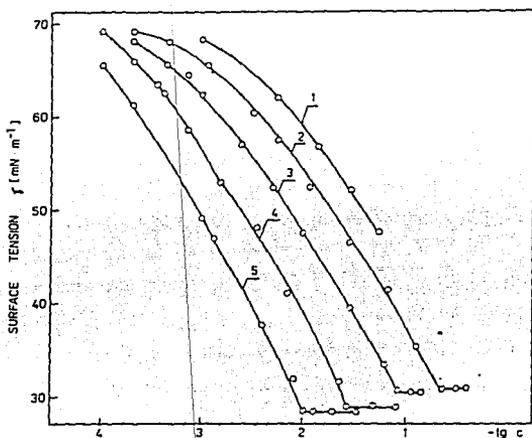


Figura 46. σ en función de $\ln X_2$ a 293.2 K para C_mE_4 en agua (Sokolowski, 1983).

De la pendiente $d\pi/dX_2$ a dilución infinita se ha obtenido que ΔG_{ads}° es negativo para los anfífilos C_mE_n , confirmando que estos anfífilos tienen actividad superficial y que se adsorben espontáneamente. Su adsorción aumenta al incrementar la porción hidrofóbica debido al efecto hidrofóbico. El que ΔG_{ads}° se haga más negativa al incrementar la porción hidrofílica puede deberse a que, en estas condiciones, las cadenas etoxiladas se enrollan y deshidratan más mientras más largas son (Schick, 1962) (tabla 19). De la dependencia de ΔG_{ads}° con la temperatura se han evaluado ΔH_{ads}° y ΔS_{ads}° , y de su comparación se ha concluido que el término $T\Delta S_{ads}^\circ$ controla la adsorción. Al aumentar la temperatura, ΔG_{ads}° y ΔH_{ads}° son más negativas, indicando que el anfífilo (que está menos hidratado) requiere menos deshidratación para adsorberse y que lo hace más fácilmente (Rosen, 1989).

Tabla 19. Valores de $-\Delta G_{ads}$ (kJ/mol) a 298.15 K para los anfifilos C_mE_n (Rosen, 1982 & 1989; Sokolowski, 1983 & Smith, 1994).

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|---|------------|------|------------|----|------|
| n = 1 | | 27.3, 20.3 | 32.3 | 35.8, 31.8 | | |
| n = 2 | | 29.9, 30.3 | 34.6 | 36.8 | | |
| n = 3 | | 31.4, 24.7 | 35.3 | 38.1 | | 45.5 |
| n = 4 | | 33.6 | 36.9 | 40.9 | | |
| n = 5 | | 36.1 | 39.5 | | | 46.2 |
| n = 6 | | | | | | |

Con la ecuación de adsorción de Gibbs o alguna otra isoterma de adsorción se puede calcular el area superficial que le corresponde a cada molécula de soluto a diferentes concentraciones. A veces se obtiene este valor cuando $\pi = 20$ mN/m (A_2) pero es más conveniente evaluarlo en la zona de máximo empaquetamiento, ya que entonces se calcula el area transversal de las moléculas de soluto a_2 . En la tabla 20 se observa que ambas areas aumentan con el número de grupos etoxilados ya que la cadena etoxilada inmersa en la fase acuosa se enrolla más y ocupa una superficie mayor (Schick, 1962). Además, para un valor de n fijo, el area ocupada por las moléculas disminuye cuando aumenta la porción alquílica del anfifilo porque aumentan las interacciones laterales de las cadenas alquílicas (Rosen, 1989). Comparando las areas transversales de los anfifilos C_mE_n con la de los n-alcoholes (entre 27 y 28 Å²) es evidente que las porciones alquílicas de los anfifilos etoxilados pueden presentar un grado de inclinación mucho más grande con respecto a la superficie. Al aumentar la temperatura el area transversal de estos anfifilos aumenta al incrementarse la agitación térmica de las moléculas adsorbidas (Rosen, 1982).

Tabla 20. Valores de A_2 a $\pi = 20$ mN/m y a_2 (Å²/molécula) a 298.15 K para los anfifilos C_mE_n (Sokolowski, 1983; Rosen, 1989; Van Os, 1993 & Smith, 1994).

| m | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|---|----------|----|--------|----|----|
| n = 1 | | 47, 35.9 | 44 | 35, 32 | | |
| n = 2 | | 52, 76.8 | 48 | 37 | | |
| n = 3 | | 57, 58.0 | 50 | 39 | | 42 |
| n = 4 | | 63 | 56 | 63, 49 | | 46 |
| n = 5 | | 69 | 62 | | | 50 |
| n = 6 | | | 62 | | 55 | 63 |

2.2.3 Sistemas n-alcano + n-alcohol o anfifilo C_mE_n .

Los sistemas n-alcano + n-alcohol desde n-propanol son completamente solubles. La solubilidad mutua a 298.15 K de sistemas con metanol disminuye al incrementar el n-alcano (tabla 21) y aumenta gradualmente hasta la TCSS, que aumenta con el tamaño del n-alcano (Tabla 22). Para el sistema etanol + nC_{16} , su TCSS = 325 K en $X_{EtOH} = 0.80$ (Rowlinson, 1982).

Tabla 21. Solubilidad Mutua de sistemas Metanol + n-Alcano a 298.15 K (Sørensen, 1979).

| Solubilidad | n-hexano | n-heptano | n-octano | n-nonano | n-decano |
|----------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| X_{nC_n} en MeOH | 0.202 | 0.104 | 0.0612 | 0.0391 | 0.0247 |
| X_{MeOH} en nC_n | 0.210 | 0.137 | | | |

Tabla 22. TCSS y X_1 crítica de los sistemas Metanol + n-Alcano (Bernabe, 1987).

| n-Alcano | n-pentano | n-heptano | n-nonano | n-undecano |
|--------------------|-----------|-----------|----------|------------|
| TCSS (°C) | 15.17 | 56.12 | 82.73 | 102.89 |
| X_{MeOH} crítica | 0.461 | 0.552 | 0.660 | 0.737 |

Las G^E y H^E de sistemas n-alcohol + n-alcano son positivas, indican fuertes desviaciones positivas a la idealidad (G^E) y la ruptura neta de enlaces puentes de hidrógeno durante el mezclado (H^E) (Costas, 1987a) y disminuyen al incrementar el tamaño del n-alcohol (figura 47).

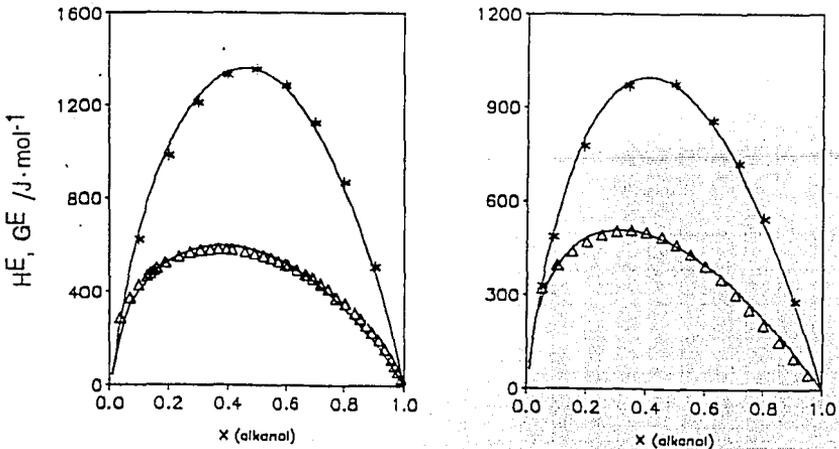


Figura 47. G^E y H^E vs $X_{alcohol}$ para EtOH (a) y nC_6OH (b) + nC_6 a 25 °C (Bender, 1993).

G^E y H^E reducen su magnitud al disminuir el tamaño del n-alcano o la temperatura (Liu, 1989 & Bender, 1993). Como $H^E < G^E$, TS^E es negativa y refleja la degradación del orden bidimensional del n-alcohol puro durante el mezclado (Rowlinson, 1982).

La Cp^E de los sistemas n-alcohol + n-alcano son positivas en prácticamente todo el intervalo de composición excepto en la región diluida del alcohol (figura 48) (Tanaka, 1986). La $Cp^E > 0$ indica que la mezcla está más estructurada que el alcohol puro, lo que puede explicarse al suponer que los pocos puentes de hidrógeno en solución se deben a moléculas de alcohol que viajan mayores distancias para unirse que en alcohol puro. Las $Cp^E < 0$ de la región diluida pueden deberse a la destrucción neta de la estructura de los alcoholes puros en la solución muy diluida. La Cp^E de estos sistemas se hace más positiva al aumentar el tamaño del n-alcano (Andreoli-Ball, 1989) y al aumentar la temperatura (Costas, 1985 & 1987a).

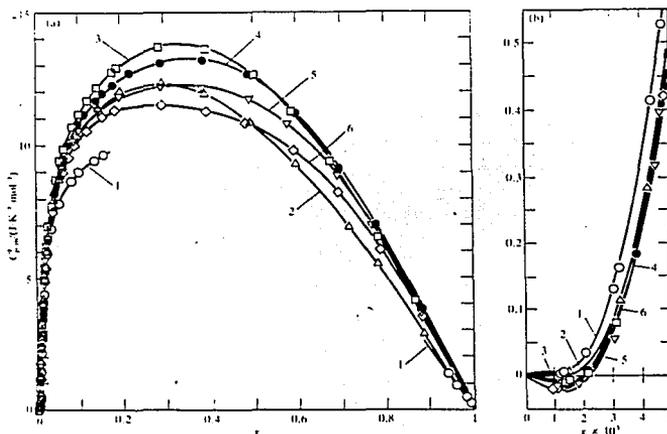


Figura 48. Cp^E en función de $X_{alcohol}$ a 298.15 K para 1-alcoholes + n-heptano (Tanaka, 1986).

El comportamiento de V^E es complicado: para n-alcoholes pequeños es positivo en todo el intervalo de composición y disminuye de magnitud al disminuir la temperatura (figura 49a) o al aumentar el tamaño del n-alcohol. Cuando aumenta mucho el tamaño del alcohol se obtienen formas S, donde en composiciones diluidas del alcohol el V^E es positivo pero a mayores $X_{alcohol}$ se torna negativo (figura 49b) (Liu, 1989). Para interpretar correctamente los V^E se han considerado tanto la autoasociación del alcohol como el volumen de reacción por la formación del enlace puente de hidrógeno, además de la contribución debida al cambio de volumen libre durante el mezclado (Treszczanowicz, 1985 & Costas, 1987b).

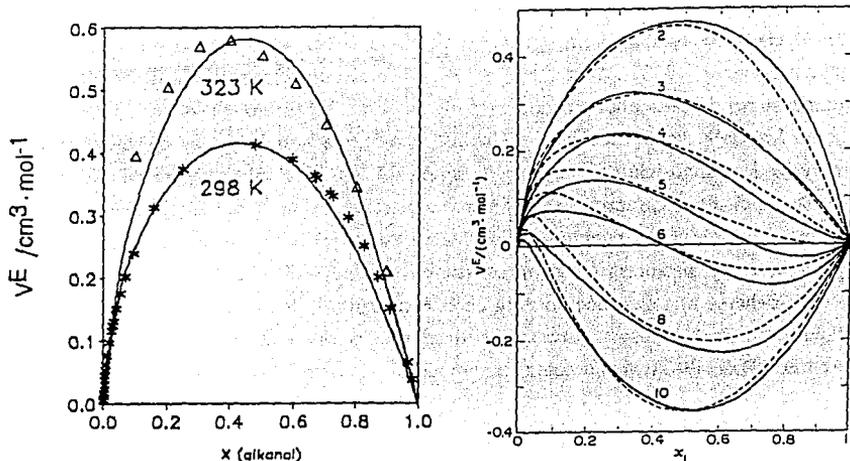


Figura 49. vE vs x_{alcohol} para EtOH + nC_6 a dos temperaturas (a) (Bender, 1993) y para n -alcoholes + nC_7 a 298.15 K (b) (Trezszanowicz, 1985).

Las mezclas de n -alcoholes con n -alcanos son los modelos más sencillos para probar las teorías de líquidos asociados idealmente, ya que en ellos sólo existen los grupos CH_3 , CH_2 y OH . Como los n -alcanos son componentes inertes, su desviación a la idealidad se debe casi en forma exclusiva al n -alcohol. Por ejemplo, en soluciones diluidas la autoasociación de los n -alcoholes es el fenómeno relevante (Vinogradov, 1971; Joesten, 1974; Smith, 1977 & Kertes, 1987). La tabla 23 contiene algunas propiedades termodinámicas estandar A_2° (a dilución infinita) y funciones termodinámicas de transferencia de un mol de alcohol desde su estado puro a un solución infinitamente diluida $\Delta A^\circ_{(OH \rightarrow W)}$ para los n -alcoholes en soluciones de n -heptano a 298.15 K.

Tabla 23. A_2° y $\Delta A^\circ_{(OH \rightarrow W)}$ para n -alcoholes en n -heptano (u otro nC_n) a 298.15 K (Smith, 1977; Trezszanowicz, 1985; Tanaka, 1986 & Costas, 1987b)

| Propiedad | metanol | etanol | n -propanol | n -butanol | n -pentanol |
|------------------------------------|---------|--------|---------------|--------------|---------------|
| ΔH° (kJ/mol) | 22.4 | 23.2 | 23.4 | 22.2 | 22.4 |
| C_p° (J/molK) | 84 | 107 | 132 | 155 | 190 |
| ΔC_p° (C_p°) | 0 | -6 | -12 | -21 | -19 |
| V° (cm^3/mol) | 50.3 | 66.8 | 82.8 | 98.1 | 114.3 |
| ΔV° (V°) | 9.6 | 8.1 | 7.6 | 6.1 | 5.6 |

Las ΔH^∞ positivas de n-alcoholes en alcanos se afectan poco al incrementar el peso molecular de cualquier componente. Se deben totalmente a la transferencia de un grupo OH del alcohol puro a la solución del alcano y se componen de dos contribuciones, una endotérmica y grande, para romper los puentes de hidrógeno en el alcohol puro, y otra exotérmica y pequeña, producto de la interacción del grupo OH con el solvente (Kertes, 1987).

Los valores C_p° de los n-alcoholes en n-heptano son menores a las C_p de los alcoholes puros y así las ΔC_p^∞ son negativas y aumentan con el tamaño del n-alcohol. Esto indica que la solución a dilución infinita (donde no existen especies asociadas) tiene una estructura menos sensible a la temperatura que la del alcohol puro (Tanaka, 1986).

El volumen V° de los n-alcoholes en n-heptano es mayor al del estado puro, donde las moléculas se encuentran compactadas debido al enlace puente de hidrógeno. ΔV^∞ es positivo y disminuye al aumentar el tamaño del n-alcohol (Costas, 1987b).

En las región diluida del n-alcohol las propiedades molares aparentes, molares parciales y las de exceso reducidas (A^E/x_1x_2) reflejan su autoasociación. Por ejemplo, aunque los valores límites de H^E/x_1x_2 y V^E/x_1x_2 dependen poco de la temperatura, su disminución en función de $X_{alcohol}$ es muy sensible a la temperatura, consistente con la formación de especies asociadas en solución via puentes de hidrógeno entre grupos de moléculas del n-alcohol (auto asociación). En altas $X_{alcohol}$ las funciones de exceso reducidas son insensibles a la composición reflejando que la estructura de la mezcla se modifica poco (figura 50) (Rowlinson, 1982).

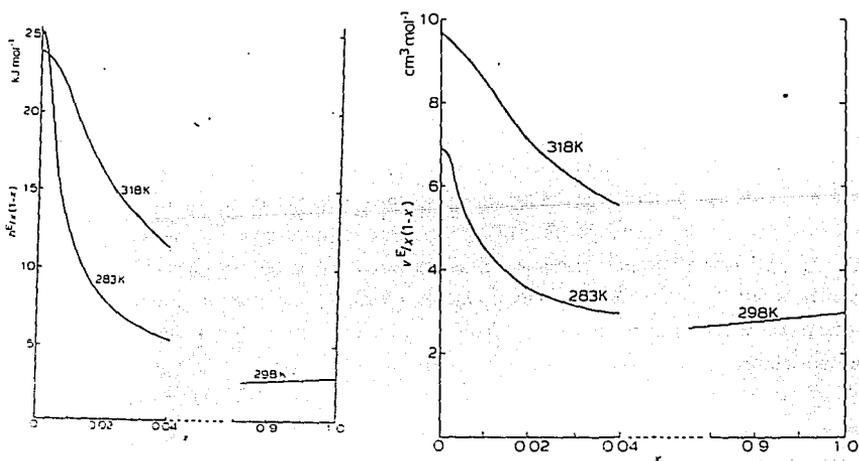


Figura 50. Valores reducidos de H^E (a) y V^E (b) en las regiones diluidas del sistema etanol + ciclohexano a varias temperaturas (Rowlinson, 1982).

El comportamiento de la C_p molar parcial C_{p2} en función de X_{alcohol} para los sistemas n-alcohol + n-alcano es muy sensible a los cambios estructurales en solución (figura 51) : al disminuir X_{alcohol} , el valor de C_{p2} se reduce muy poco con respecto al valor del alcohol puro hasta alcanzar una $X_{\text{alcohol}} \approx 0.1$, donde se empieza a incrementar hasta alcanzar un valor máximo que sobrepasa los 540 J/mol K en $X_{\text{alcohol}} \approx 0.008$ y disminuye dramáticamente al diluir más la solución. En el límite de composición esta caída se amortigua (Tanaka, 1986).

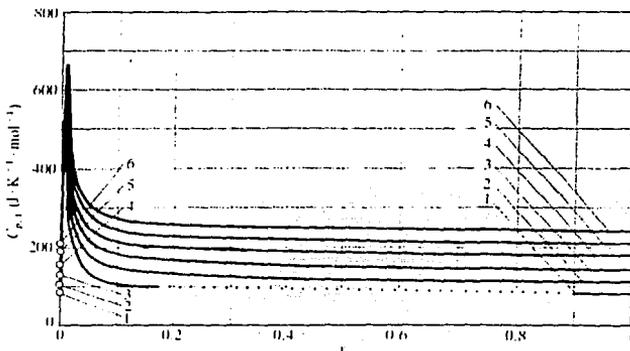


Figura 51. C_{p2} de n-alcoholes en nC_7 en función de X_{alcohol} a 298.15 K (Tanaka, 1986).

En la mayor parte del intervalo de composición el valor del C_p de la solución es mayor al del correspondiente alcohol puro ya que se requiere más energía para romper un enlace puente de hidrógeno en las especies autoasociadas de alcoholes de la mezcla que en el alcohol puro al incrementar la temperatura (Tanaka, 1986).

En un estudio más detallado se midió la C_p molar aparente ϕ_C a diferentes temperaturas y en varios sistemas n-alcohol + n-alcano. Se encontró que : i) la C_p° aumenta ligeramente con la temperatura; ii) la ϕ_C se incrementa rápidamente en composiciones diluidas hasta alcanzar un valor máximo, reflejando el rápido crecimiento de especies asociadas muy sensibles a la temperatura y formadas por puentes de hidrógeno entre moléculas que viajan grandes distancias; iii) el incremento y el máximo en ϕ_C se favorecen a temperaturas bajas donde ocurren a menores composiciones; y iv) la ϕ_C disminuye luego del valor máximo con una pendiente menor a la de subida, porque las especies asociadas ahora se forman entre moléculas que se encuentran más cerca unas de otras y así la estructura de la solución se hace poco a poco menos sensible a la temperatura (figura 52a). Esta conducta sigue un principio de estados correspondientes para cualquier sistema n-alcohol + n-alcano si la ϕ_C debida a la asociación se grafica en función de la composición de grupos OH en solución ψ_1 (figura 52b) (Costas, 1985 & Andreoli-Ball, 1988).

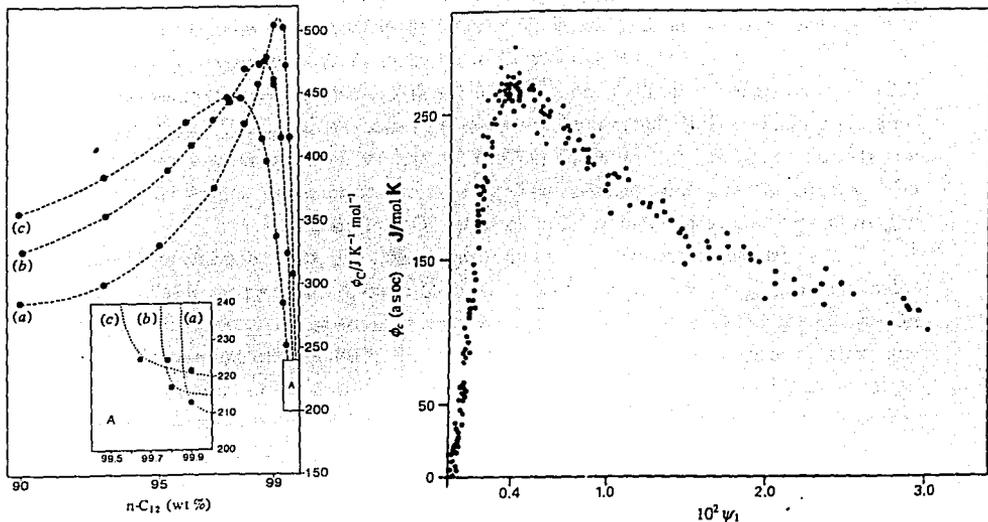


Figura 52. ϕ_c de n-hexanol en n-dodecano a varias temperaturas (a) (Costas, 1985) y ϕ_c en función de ψ_1 para todos los sistemas n-alcohol + n-alcano reportados (b) (Andreoli-Ball, 1989).

Con el conjunto de información termodinámica y espectroscópica, así como la aplicación de diferentes modelos de asociación, se ha establecido que a partir de dilución infinita en los sistemas alcohol + alcano se inicia un proceso secuencial de autoasociación de las moléculas del alcohol en oligómeros lineales y cíclicos (figura 53), donde el tetrámero es la especie predominante. Esta asociación es débil y tiene una ΔH entre 16 - 24 kJ/mol a temperatura ambiente y casi independiente del alcohol o solvente (Vinogradov, 1971 & Kertes, 1987).

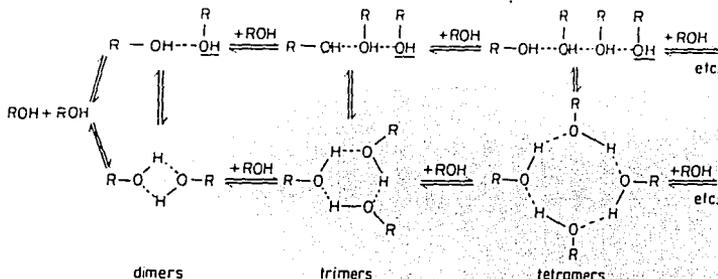


Figura 53. Equilibrios posibles en la auto asociación de n-alcoholes (Vinogradov, 1982).

Respecto al comportamiento superficial de los sistemas n-alcohol + n-alcano, lo primero que hay que notar es que los valores de tensión superficial (σ en mN/m) de los n-alcoholes a 293.15 K : metanol (22.55), etanol (22.32, n-propanol (23.70), n-butanol (24.57) y n-pentanol (25.60), son i) mayores que la σ de n-hexano (18.40), n-heptano (20.14) y n-octano (21.62); ii) similares según el n-alcohol para n-decano (23.83) y n-dodecano(25.35); y iii) menores que la σ de n-tetradecano (26.56) y n-hexadecano (27.47) (Jasper, 1972). Sin embargo, considerando que las G^E de estos sistemas son positivas, se espera un comportamiento superficial con desviaciones negativas para todos estos sistemas (Hildebrand, 1964 & Deffay, 1966).

Los sistemas n-alcohol + n-alcano reportados muestran desviaciones negativas a la "idealidad" ($\sigma_{ideal} = x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2$) (McLure, 1983), como se observa para el sistema n-propanol + nC7 a 303.15 K (figura 54a). Para analizar estos resultados se necesita calcular la concentración superficial relativa Γ real del alcohol y el alcano. Si se utiliza sólo la variación de σ vs x_2 se obtienen las Γ ideales, pero al considerar también el equilibrio líquido - vapor se tienen las Γ reales (figura 54b). Como las Γ ideales son muy diferentes a las Γ reales es evidente que el efecto de la no idealidad del bulbo es muy importante. Al analizar la Γ del n-alcohol relativa al n-alcano ($\Gamma_{A,S}$) se observa que : i) $e_s < 0$ para todas x , i. e. el alcohol se adsorbe negativamente de la superficie; ii) a bajas x del n-alcohol, entre $x = 0$ y 0.1 no existe adsorción neta en la superficie; iii) entre $x = 0.1$ y 0.5, alrededor de donde ocurre el azeótropo en el bulbo ($x = 0.29$), $\Gamma_{A,S}$ cambia rápidamente, reajustándose al cambio de predominancia en la fase vapor del n-alcohol antes y del n-alcano después del azeótropo; y iv) arriba de 0.5 la desorción superficial del n-alcohol es monótona (McLure, 1982).

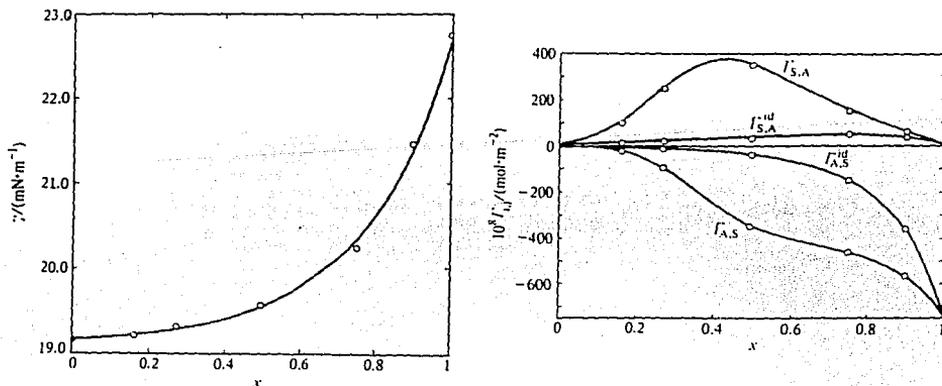


Figura 54. σ en función de $x_{alcohol}$ del sistema n-propanol + n-heptano a 303.15 K (a) y Γ ideal y real de n-propanol (A) y de n-heptano (S) a 303.15 K (b) (McLure, 1983).

Los sistemas n-alcano + anfífilo C_mE_n , dependiendo del balance $m - n$, pueden exhibir : i) solubilidad parcial y ii) "micelas inversas", sin reporte aún de fases anisotrópicas (Kertes, 1976; Kahlweit, 1985; Ravey, 1984 & 1987; Kon-no, 1987 & 1993; Jones, 1987 & Pacynko, 1989). Su temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS) ocurre muy cerca de su equilibrio líquido-sólido (Kahlweit, 1985 & Kon-no, 1993). La solubilidad mutua del anfífilo C_1E_1 disminuye al aumentar el alcano y al disminuir la temperatura (Tabla 23). Para el anfífilo C_6E_5 , sus TCSS aumentan y su $X_{crítica}$ se desplaza hacia mayor $X_{anfífilo}$ al aumentar el nC_n (Tabla 24 y figura 55a). Y para el sistema $nC_{12} + C_{12}E_n$, al aumentar n , aumenta su TCSS (figura 55b)

Tabla 23. Solubilidad Mutua de sistemas $C_1E_1 + n$ -Alcanos (Macedo, 1987).

| Solubilidad | nC_7 (30°C) | nC_7 (47°C) | nC_{16} (30°C) | nC_{16} (50°C) |
|------------------------|---------------|---------------|------------------|------------------|
| X_{nC_n} en C_1E_1 | 0.1264 | 0.1917 | 0.0075 | 0.0124 |
| $X_{C_1E_1}$ en nC_n | 0.1102 | 0.2616 | 0.0573 | 0.1180 |

Tabla 24. TCSS (°C) y X_2 crítica de sistemas $C_6E_5 + n$ -alcanos (Van Os, 1993).

| n-Alcano | nC_{10} | nC_{12} | nC_{14} | nC_{16} |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TCSS (°C) | 18 | 30 | 42 | 55 |
| $X_{C_6E_5}$ crítica | 0.0568 | 0.1231 | 0.1854 | 0.2398 |

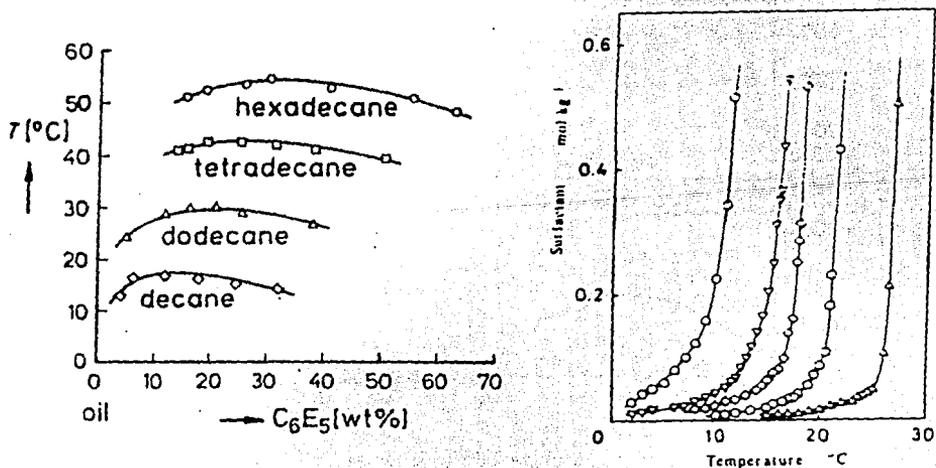


Figura 55. Solubilidad de $C_6E_5 + n-C_n$ (a) (Kahlweit, 1985) y $C_{12}E_n + nC_{12}$ (b) (Kon-no, 1993).

Al comparar las $X_{crítica}$ donde ocurren las TCSS de estos anfífilos en agua y en n -alcanos, se observa que los valores para n -alcanos son varias órdenes de magnitud mayores. Si se considera además que las TCSS se pueden ver como las temperaturas críticas para la formación de agregados en solución (Kon-no, 1987), entonces se puede inferir que la agregación micelar de los sistemas n -alcano + anfífilo C_mE_n debe ser muy baja y que la formación de micelas inversas debe ocurrir sólo cuando las porciones hidrofóbica e hidrofílica son grandes (Ravey, 1987).

En virtud de la controversia actual sobre la posible formación de "micelas inversas" en estos sistemas, se analizarán las propiedades termodinámica de exceso, las propiedades molares parciales y finalmente, se discutirán los resultados con información fisicoquímica adicional.

Los equilibrios líquido-vapor de los sistemas n -alcano + anfífilo C_mE_n presentan desviaciones positivas a la idealidad (Gmehlin, 1990) y por lo tanto, se espera que sus G^E sean positivas como para los sistemas n -alcano + n -alcohol. En forma similar, sus H^E a 298.15 K son positivas y mayores que las H^E sistemas n -alcano + n -alcohol similares (Christensen, 1984), indicando la ruptura neta del orden presente en el anfífilo durante el mezclado (figura 56). Se observa además que la H^E reducida del sistema $C_4E_1 + nC_7$ cambia dramáticamente en la región diluida del anfífilo y luego permanece prácticamente constante, reflejando que la estructura de la mezcla se modifica poco en la región concentrada del anfífilo (Rowlinson, 1982).

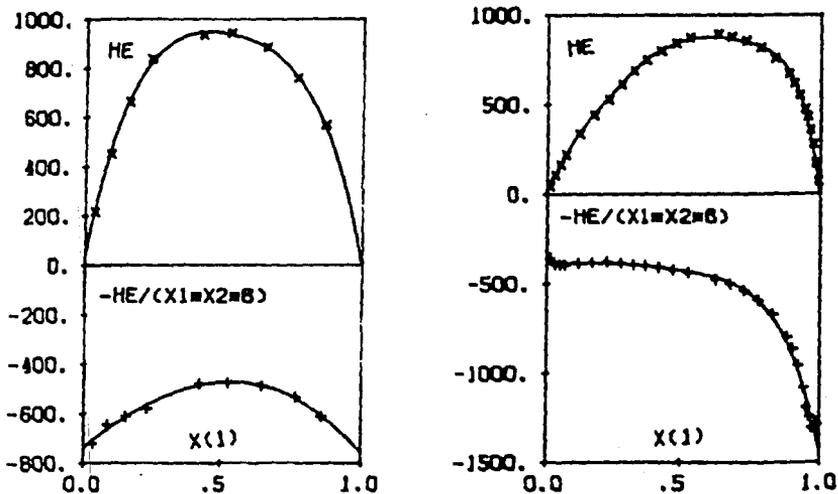


Figura 56. H^E y $H^E/(x_1x_2)$ en kJ/mol de los sistemas $C_2E_1 + nC_8$ (a) y $C_4E_1 + nC_7$ (b) a 298.15 K en función de X_{alcano} (Christensen, 1984).

En la región de alta dilución del anfífilo de los sistemas $C_{12}E_n + nC_{12}$ a $29^\circ C$, se obtuvo que la entalpía de mezclado en función de la composición presenta una discontinuidad para $E = 1$ a 4 pero no para $E = 0$, lo que se asoció a la formación de micelas inversas por los anfífilos (Miura, 1977). La composición donde ocurre la discontinuidad disminuye al aumentar E (figura 57). Estas composiciones, los cambios de entalpía asociados a la discontinuidad y las entalpías de transferencia de estos solutos a dilución infinita se presentan en la tabla 25.

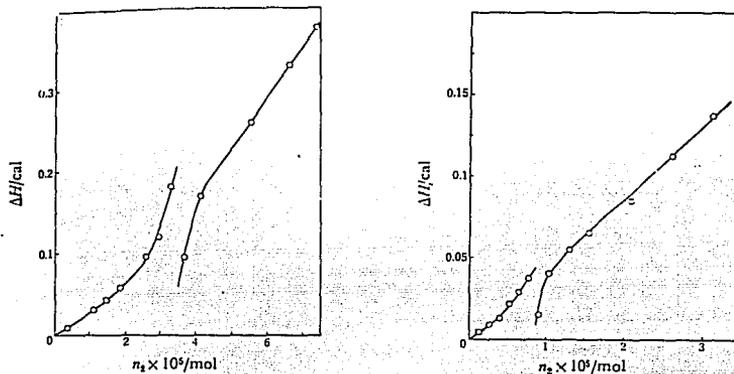


Figura 57. ΔH_{mez} de n moles de $C_{12}E_1$ (a) y $C_{12}E_4$ (b) en 25 ml de nC_{12} a $29^\circ C$ (Miura, 1977).

Tabla 25. X^{cmc} , " ΔH_{mic} " y ΔH^∞ para diversos $C_{12}E_n$ en nC_{12} a $29^\circ C$ (Miura, 1977).

| Propiedad | $C_{12}E_1$ | $C_{12}E_2$ | $C_{12}E_3$ | $C_{12}E_4$ | $C_{12}E_5$ |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| X^{cmc} | 0.00033 | 0.00017 | 0.00014 | 0.000066 | 0.000057 |
| $\Delta H_{mic} (kJ/mol)$ | 20.9 | 16.7 | 13.4 | 16.7 | 25.1 |
| $\Delta H^\infty (kJ/mol)$ | 9.6 | 6.3 | 10.9 | 13.4 | 17.2 |

Estos valores de " cmc " y " ΔH_{mic} " han sido muy cuestionados tanto por su confiabilidad, conducta e interpretación, como por su reproducibilidad (p. ej., la entalpía molar aparente relativa del anfífilo $C_{12}E_1$ en nC_7 a 298.15 K decae monótonamente sin presentar discontinuidad) (Tanaka, 1988 & 1992).

Los valores positivos de ΔH^∞ indican la ruptura del orden presente en el anfífilo puro al diluirlo infinitamente en nC_{12} . Para $C_{12}E_2$ a 5, ΔH^∞ sigue una función lineal con E que, extrapolada a $E = 0$ (n -dodecanol) pasa por el origen. Esto sugiere que el grupo OH terminal de estos anfífilos no está libre y forma un enlace puente de hidrógeno intramolecular en solución (Miura, 1977) en concordancia con resultados espectroscópicos (p.ej. Singelenberg, 1991a y b).

El comportamiento de ϕ_V y ϕ_C de las soluciones de anfifilos $C_{10}E_n$ en alcanos a 298.15 K reflejan su agregación (Tanaka, 1988, 1990 & 1992). Por ejemplo, el volumen estándar V° (a dilución infinita) en n-C7 y n-C10 de estos anfifilos se incrementa linealmente en 39 y 40 cm^3/mol por cada grupo etoxilado. El valor aparente ϕ_V disminuye rápidamente hasta una composición 0.3 molal ($X_{\text{anfifilo}} \approx 0.03$) para luego permanecer prácticamente constante (figura 58) que se explica por las interacciones atractivas entre las secciones hidrofílicas de los anfifilos (principalmente dipolo-dipolo) y del acomodo intersticial de moléculas moléculas del solvente dentro de los agregados de los anfifilos, como ocurre en los sistemas n-alcohol + n-alcano (Kumaran, 1983).

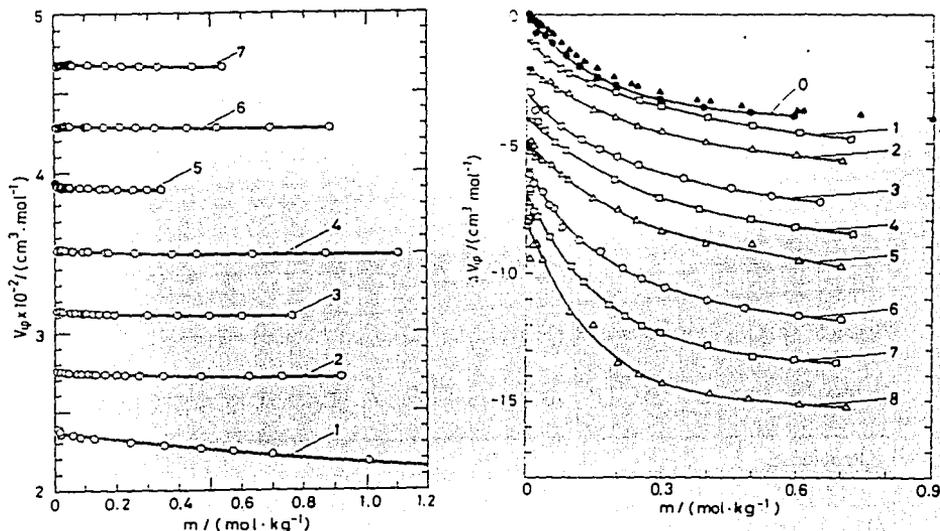


Figura 58. ϕ_V o $\Delta\phi_V$ de $C_{10}E_n$ en n-C7 (a) y n-C10 (b) a 298.15 K (Tanaka, 1988 & 1990).

La C_p estándar C_p° (a dilución infinita) de cada anfifilo $C_{10}E_n$ en n-C7, n-C10 o ciclo-C6, es independiente del solvente dentro del error experimental. El valor de C_p° se incrementa en forma lineal por cada grupo etoxilado en $\approx 100 \text{ J/mol K}$ pero experimenta un salto drástico entre E = 3 y E = 4 (tabla 26), debido a un cambio conformacional en los monómeros (Tanaka, 1990).

Tabla 26. C_p° (J/mol K) del anfifilo $C_{10}E_n$ en n-C7 a 298.15 K (Tanaka, 1990)

| $C_{10}E_n$ | $C_{10}E_0$ | $C_{10}E_1$ | $C_{10}E_2$ | $C_{10}E_3$ | $C_{10}E_4$ | $C_{10}E_5$ | $C_{10}E_6$ | $C_{10}E_7$ | $C_{10}E_8$ |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C_p° | 314 | 428 | 523 | 616 | 843 | 928 | 1050 | 1192 | 1236 |

Al aumentar la composición, el valor aparente ϕ_c de los anfífilos $C_{10}E_n$ con una porción hidrofílica corta, p. ej $E = 1$ a 3 , se incrementa lentamente sin presentar el máximo acentuado del n -decanol ($C_{10}E_0$) y es muy similar para los tres solventes (figura 59a). Estos resultados sugieren que éstos anfífilos se agregan en forma gradual al incrementar la composición. Si se considera que los anfífilos $C_{10}E_n$ pueden presentar los conformeros A-5, A-8 y A-11 con puentes de hidrógeno intramoleculares, entonces su grupo OH terminal está bloqueado parcialmente y su agregación se realiza sobre todo por fuerzas de Van der Waals (Tanaka, 1990). A partir del anfífilo $C_{10}E_4$ el ϕ_c disminuye inicialmente en la región diluída hasta 0.05 molal ($X_{\text{anfífilo}} \approx 0.005$) para después aumentar ligera (con $E = 4$ y 5) y rápidamente (con $E = 6, 7$ y 8) en nC_{10} al aumentar la composición (figura 59). Se ha especulado que la disminución inicial se debe a la destrucción del puente de hidrógeno intramolecular del anfífilo en alta dilución. Al aumentar la composición el conformero con el grupo OH libre favorece la agregación en solución. El aumento en ϕ_c en el ciclo- C_6 es pequeño y muy amplio, indicando que los anfífilos $C_{10}E_n$ con $n \geq 4$ se asocian gradualmente en este solvente. En cambio, los cambios drásticos de ϕ_c en nC_{10} señalan que la agregación de los anfífilos $C_{10}E_n$ con $n \geq 4$ se favorece en n -alcanos de n grandes (que presentan un arreglo molecular paralelo). La $\Delta\phi_c$ (ϕ_c máximo - ϕ_c mínimo) es de hasta 180 J/mol K para $C_{10}E_8$, que es considerable al compararlo con los ≈ 280 J/mol K del n -decanol (Tanaka, 1990).

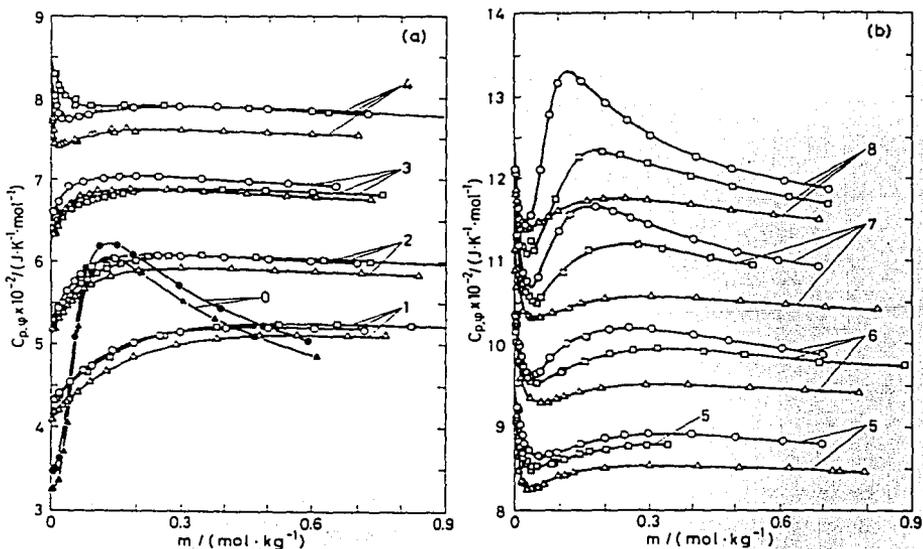


Figura 59. ϕ_c de $C_{10}E_n$ en $c-C_6$ (Δ), $n-C_7$ (\square) y $n-C_{10}$ (O) a 298.15 K (Tanaka, 1990).

Para obtener la estructura de los agregados que forman los anfífilos $C_{12}E_n$ en solución de n-alcános se realizaron experimentos de dispersión de neutrones a bajo ángulo (SAXS en inglés) a varias composiciones (1-5 % peso) y temperaturas (10 a 45°C) (Ravey, 1984). El análisis de sus resultados indica que el sistema $C_{12}E_4$ en n-heptano a 20 °C no exhibe una transición drástica en función de la composición pero revela agregados muy pequeños que se incrementan con la composición (tabla 27) y que tienen una estructura de bicapa interpenetrada (figura 60).

Tabla 27. Números de agregación N del anfífilo $C_{12}E_4$ en n-heptano a 20 °C (Ravey, 1984).

| Xanfífilo | 0.017 | 0.030 | 0.046 | 0.065 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| N | 1 | 5 | 6 | 8 |

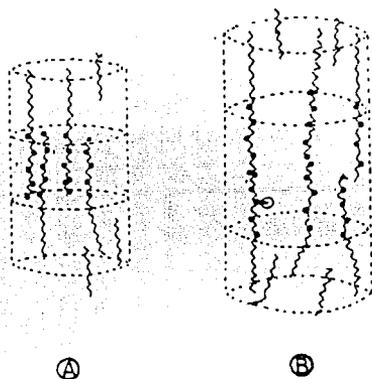


Figura 60. Estructuras de bicapa interpenetrada (A) y de lamela (B) que forman los anfífilos C_mE_n en solución de n-alcános (Ravey, 1984).

Los anfífilos $C_{12}E_4$, $C_{12}E_5$ y $C_{12}E_6$ presentan una concentración de agregación crítica (cac), debajo de la cual sólo se detectan monómeros o dímeros, y por arriba de ella, se detectan agregados de 10 a 50 monómeros del tipo bicapa interpenetrada o lamela. La cac depende de la temperatura, del anfífilo C_mE_n y del solvente. Para los anfífilos $C_{12}E_n$ con n entre 4 y 6, la cac disminuye en fracción mol, aunque poco, al incrementar el número de grupos etoxilados del anfífilo y al disminuir el tamaño del n-alcáno (tabla 28). Al aumentar la temperatura la cac aumenta lentamente (tabla 29). La estructura lamelar de estos agregados se favorece al aumentar la composición, al incrementar los grupos E del anfífilo y al disminuir la temperatura (tablas 29 y 30).

Tabla 28. Cac (Xanfifilo) de los anfifilos $C_{12}E_n$ en n-alcano a 293.15 K (Ravey, 1984)

| Anfifilo | $C_{12}E_4$ | $C_{12}E_6$ | $C_{12}E_4$ | $C_{12}E_5$ | $C_{12}E_6$ |
|-----------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Solvente | n-decano | n-decano | n-hexadecano | n-hexadecano | n-hexadecano |
| Xanfifilo | 0.018 | 0.011 | 0.025 | 0.020 | 0.016 |

Tabla 29. Cac, N y estructura (*BI* = bicapa interpenetrada y *L* = lamela) a diversas composiciones y temperaturas para $C_{12}E_6$ en n-decano (Ravey, 1984).

| | $t = 10\text{ }^\circ\text{C}$ | | cac (Xanf=0.003) | |
|-------------|--------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Xanfifilo | 0.0097 | 0.0163 | 0.0232 | 0.0375 |
| N (estruc.) | 22 (<i>L</i>) | 25 (<i>L</i>) | 28 (<i>L</i>) | 30 (<i>L</i>) |
| | $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ | | cac (Xanf=0.011) | |
| Xanfifilo | 0.0197 | 0.0267 | 0.0339 | 0.0413 |
| N (estruc.) | 23 (<i>BI</i>) | 23 (<i>BI</i>) | 23 (<i>BI-L</i>) | 28 (<i>BI-L</i>) |
| | $t = 45\text{ }^\circ\text{C}$ | | cac (Xanf=0.012) | |
| Xanfifilo | 0.0129 | 0.0197 | 0.0267 | 0.0339 |
| N (estruc.) | 10 (<i>BI</i>) | 10 (<i>BI</i>) | 10 (<i>BI</i>) | 10 (<i>BI</i>) |

Tabla 30. N y estructura (*BI* = bicapa interpenetrada y *L* = lamela) a diversas composiciones para anfifilos $C_{12}E_n$ en n-hexadecano a 20 °C (Ravey, 1984).

| | | | | |
|-----------------------|--------|------------------|------------------|--------------------|
| Xanfifilo $C_{12}E_4$ | 0.0189 | 0.0383 | 0.0649 | 0.0992 |
| N (estruc.) | 1-2 | 10 (<i>BI</i>) | 10 (<i>BI</i>) | 13 (<i>BI-L</i>) |
| Xanfifilo $C_{12}E_5$ | 0.0112 | 0.0227 | 0.0402 | 0.0582 |
| N (estruc.) | 1-2 | 11 (<i>BI</i>) | 12 (<i>BI</i>) | 15 (<i>BI-L</i>) |
| Xanfifilo $C_{12}E_6$ | 0.0101 | 0.0205 | 0.0306 | 0.0529 |
| N (estruc.) | 1-2 | 35 (<i>L</i>) | 40 (<i>L</i>) | 45 (<i>L</i>) |

Los autores apuntan que : i) si $N = 10$ a 15 se favorecerán las bicapas interpenetrada, donde su porción polar se aísla efectivamente del solvente; ii) que la fuerza que promueve la formación de agregados deben ser las interacciones entre los dipolos que se encuentran distribuidos a lo largo de la cadena etoxilada, ya que pueden sobreponerse fácilmente al incremento en la repulsión debido a la pérdida de grados de libertad al incrementarse el tamaño de los agregados o durante la transición bicapa interpenetrada - lamela; y iii) el cambio en volumen libre del solvente es el principal responsable de la variación de N con el medio (Ravey, 1984).

Para estudiar la agregación de anfifilos C_8E_n y $C_{12}E_n$ en $n-C_7$ y $n-C_{10}$, se realizaron medidas de presión de vapor en sus soluciones: Todas ellas presentaron desviaciones graduales positivas que se atribuyeron a una agregación paulatina, excepto para $C_{12}E_{12}$ que presenta un cambio drástico, similar al de las micelas. De estos datos se calculó a) la concentración de especies monoméricas en n -heptano, la cual disminuye más rápidamente mientras mayor es el número de grupos etoxilados en el anfifilo (figura 61a); y b) los números promedios de agregación, que se incrementan al aumentar el número de grupos etoxilados del anfifilo (figura 61b) (Jones, 1987).

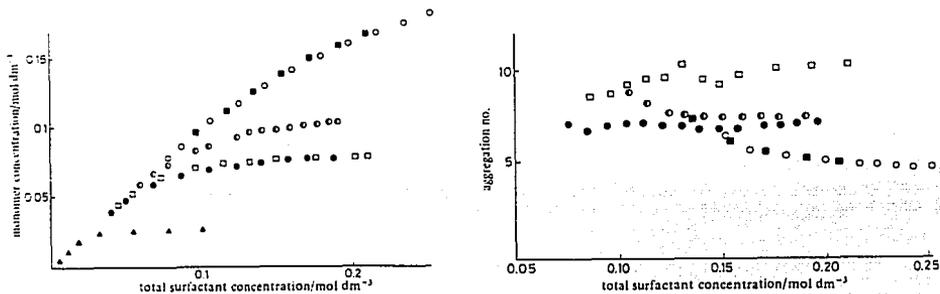


Figura 61. M de monómeros y N de anfifilos C_mE_n en n -heptano a 308 K (Jones, 1987).

Al considerar también los resultados de dispersión de luz y relajación ultrasónica se concluyó que : i) la longitud E_n es el factor determinante en el proceso de agregación de anfifilos C_mE_n en n -alcanos; ii) su grado de asociación y sus agregados son pequeños ($N \approx 5$ a 15); iii) el proceso de asociación es de tipo micelar sólo en altas composiciones de $C_{12}E_6$ y $C_{12}E_8$; y iv) la asociación depende del solvente y comienza a menor composición en n -decano (Jones, 1987).

Con espectroscopía de I.R. para los anfifilos $C_{12}E_n$ en $n-C_7$ a 30 °C se ha demostrado que, al considerar que sus monómeros son conformeros cíclicos con puentes intramoleculares de hidrógeno, cada grupo etoxilado contribuye a la agregación con una débil fuerza intermolecular atractiva (≈ 15 a 20 % de un enlace puente de hidrógeno) formada por interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dispersión, etc. Al calcular N y las ΔG_{ag} del equilibrio de agregación, se obtiene que sólo el anfifilo $C_{12}E_8$ muestra conducta micelar (tabla 31).

Tabla 31. N y $-\Delta G_{ag}$ (kJ/mol) para anfifilos $C_{12}E_n$ en $n-C_7$ a 30 °C (Pacynko, 1989).

| $C_{12}E_n$ | $C_{12}E_0$ | $C_{12}E_1$ | $C_{12}E_2$ | $C_{12}E_3$ | $C_{12}E_4$ | $C_{12}E_5$ | $C_{12}E_8$ |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| N | 5 | 3.5 | 2.8 | 3.7 | 2.9 | 3.9 | 8 |
| $-\Delta G_{ag}$ | 24 | 9 | 9 | 14 | 10 | 17 | 59 |

En general, hay dos clases de agregación de anfifilos en solventes no polares : la clase I donde la asociación es limitada (las especies predominantes son monómeros, dímeros, tetrámeros, etc) y la clase II donde la agregación sucesiva da lugar a especies de entre 12 a 30 monómeros (p. ej. las micelas inversas de las sales de dialquilsulfo-succinatos y de dialquilnaftalensulfonato). En la formación de micelas inversas en solventes no polares la estructura del solvente se modifica poco (el efecto solvofóbico es nulo), la agregación es gradual (i. e. pueden coexistir en equilibrio monómeros, dímeros, trímeros y oligómeros mayores) y no se presenta un cambio muy drástico en el número de agregación ni en la mayoría de las propiedades de bulto y superficie de la solución en un intervalo pequeño de composición. La "micela inversa" tiene una estructura tal que las porciones hidrofílicas del anfifilo se orientan entre sí en el interior y las porciones hidrofóbicas se orientan hacia el solvente (figura 62). Su formación proviene del balance entre las interacciones solvente-porción hidrofóbica del anfifilo y las interacciones dipolo-dipolo de las porciones hidrofílicas de los anfifilos que producen un ΔH de agregación < 0 (en ocasiones el enlace puente de hidrógeno puede presentarse). Su forma la determinan las interacciones de las porciones hidrofílicas y su habilidad para reordenarse. En general, se espera que las micelas inversas tengan una estructura lamelar (figura 62). El número de moléculas por agregado es pequeño (en ausencia de aditivos como el agua N pocas veces es > 10) y el proceso ocurre a composiciones de soluto muy bajas (en general, la "cmc" es menor a la cmc acuosa y ocurre alrededor de 10^{-6} M, i.e., en el límite de detección experimental). Con respecto al efecto de impurezas en este proceso de agregación, aún no se determina si la micelización puede ocurrir por sí sola o si requiere pequeñas trazas de agua (Ray, 1971; Kertes, 1976; Magid, 1979; Ruckenstein, 1980; Fendler, 1982; Atwood, 1983; Rosen, 1989; Kon-no, 1993 & Ward, 1993).

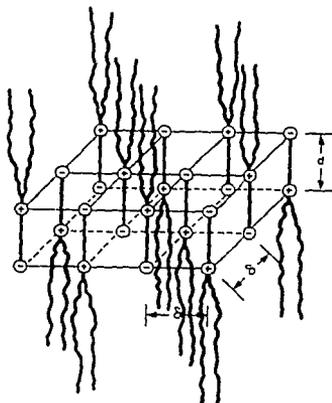


Figura 62. Estructura lamelar de una micela inversa (Ruckenstein, 1980).

De las constantes de agregación de estos sistemas en función de la temperatura se pueden calcular la entalpía y la entropía de agregación. Así, para el p-tripentilmetilbencensulfonato de potasio en n-heptano $\Delta H_{\text{agreg}} = -79.5 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta S_{\text{agreg}} = -62.8 \text{ J/mol}$. Esto corrobora que la formación de micelas inversas es un proceso controlado por la entalpía (Kertes, 1976).

El tamaño de los agregados de anfifilos en solventes no polares está limitado por el balance entre las fuerzas dipolo-dipolo (cohesivas y no específicas) y el cambio de entropía del proceso de agregación (ΔS de agregación < 0). Por un lado, la estructura del anfifilo, y en particular su porción hidrofílica, determina su μ y su agregación en solución, lo que explica el porqué N es muy sensible a la naturaleza del grupo polar en solventes no polares pero no en agua. Por el otro lado, los efectos estérico y geométrico previenen un crecimiento indefinido de los agregados al restringir el empacamiento de las cadena hidrocarbonadas y favorecen que N disminuya al incrementar la porción hidrocarbonada del anfifilo (Kertes, 1976).

En soluciones de alcanos ni los ácidos grasos de cadena larga ni los sulfonatos de alquilarilo forman micelas inversas, pero sus sales de sodio, amonio o de calcio sí lo hacen, al poder extraer el agua disuelta en el solvente y transferirla al interior de la micela inversa. De esta manera que el interior de la micela inversa tiene una fuerza iónica excepcionalmente grande y su concentración puede llegar a ser 550 molal (Ross, 1988).

Los métodos más utilizados para obtener las "cmc" de micelas inversas se basan en la solubilización de agua, un colorante o yodo. Sin embargo, se recomienda utilizar técnicas que sean altamente sensibles a los cambios estructurales que se presentan en esta agregación, como RMN, SANX y la antinihilación de positrones (Ward, 1993). Para calcular el número de agregación promedio N se emplean los métodos criscópico, ebulloscópico, de presión de vapor, de dispersión luminosa, etc. En general, N disminuye al aumentar la temperatura (Kertes, 1976).

El tamaño pequeño de la micela inversa y su carácter dinámico permiten un rápido acceso a reactantes y solventes. Además, como su núcleo puede ser un medio muy ácido o básico, pueden utilizarse como medio catalítico en reacciones orgánicas (Luisi, 1984 & Ross, 1988).

Con respecto a las mesofases anisotrópicas que se podrían presentar en los sistemas anfifilos C_mE_n en n-alcános, se presume que deben ser cristales líquidos lamelares, ya que es la forma más común encontrada en sistemas no acuosos y porque su ordenamiento es similar al que presentan muchos anfifilos en estado puro (Kertes, 1976 & Ward, 1993).

Finalmente, las tensiones superficiales σ en mN/m de los anfifilos C_mE_n a 293.15 K son altas: C_1E_1 (31.3), C_2E_1 (28.8), C_4E_1 (26.6), C_6E_1 (27.7), C_6E_2 (29.6), C_6E_3 (31.0), C_6E_4 (32.1), C_8E_2 (30.7), C_8E_4 (32.0), C_8E_6 (32.9), etc. (Jasper, 1972). Sin embargo, considerando que las G^E de sus sistemas con n-alcános son positivas, se espera un comportamiento superficial con desviaciones negativas para los sistemas $C_mE_n + nC_n$ (Hildebrand, 1964 & Deffay, 1966).

2.2.4 Sistemas agua + n-alcano + n-alcohol o anfifilo C_mE_n .

Relativamente poco se conoce del comportamiento termodinámico de sistemas ternarios. La mayor cantidad de información existente es sobre su equilibrio de fases y sobre su equilibrio líquido - vapor. Se han reportado resultados aislados en diferentes sistemas ternarios sobre su conducta volumétrica y calorimétrica.

Entre los sistemas ternarios más estudiados están los del tipo agua + n-alcano + n-alcohol, debido en parte a su utilidad en la recuperación de alcoholes de una variedad de fuentes (Kertes, 1987). Los datos más relevantes para el estudio de la agregación de alcoholes en sistemas con agua + n-alcano son sus diagramas de fase y sus coeficientes de partición. Los sistemas ternarios agua + n-alcano + n-alcohol a 298.15 K presentan equilibrios líquido - líquido del tipo 1, 2 y similares al 3, con regiones de una, dos y tres fases líquidas en equilibrio, respectivamente (Sørensen, 1980 & Backlund, 1985) (figura 63).

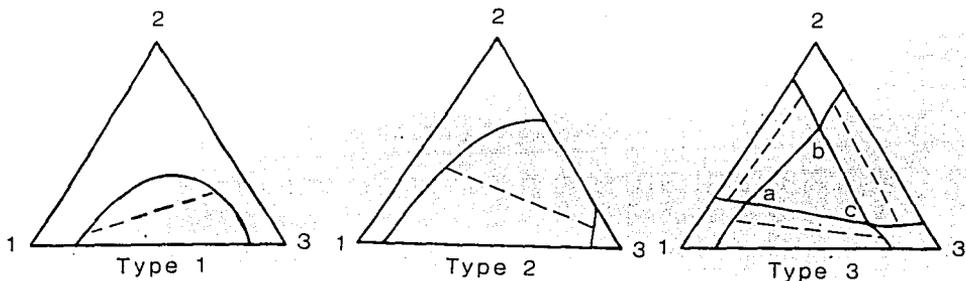


Figura 63. Equilibrios líquido-líquido esquemáticos que se presentan en sistemas ternarios agua (3) + n-alcano (1) + n-alcohol (2) a 298.15 K (Sørensen, 1980).

En los equilibrios tipo 1 de estas mezclas se observa que al añadir, p. ej. etanol a la mezcla agua + n-hexano (prácticamente insoluble), la solubilidad de las fases en coexistencia aumenta poco a poco hasta que se presenta un sistema homogéneo. La pendiente de la línea de unión indica que los n-alcoholes como metanol o etanol se solubilizan más en la fase rica en agua. (Kertes, 1987). Si aumenta el tamaño del n-alcohol (p. ej. n-butanol) pueden aparecer los equilibrios tipo 2 (ya que este alcohol es parcialmente soluble con agua) donde ahora el n-alcohol se solubiliza más en la fase rica en el n-alcano como lo indica la pendiente de sus líneas de unión. En general, si se incrementa el tamaño del n-alcano la zona de coexistencia de dos fases aumenta y eventualmente aparecen los equilibrios tipo 3, donde, al aumentar el tamaño del n-alcohol, se modifica el área de existencia del equilibrio entre tres fases líquidas, una rica en agua, otra rica en el n-alcano y la otra, rica en el n-alcohol (figura 64) (Sørensen 1980 & Backlund, 1985).

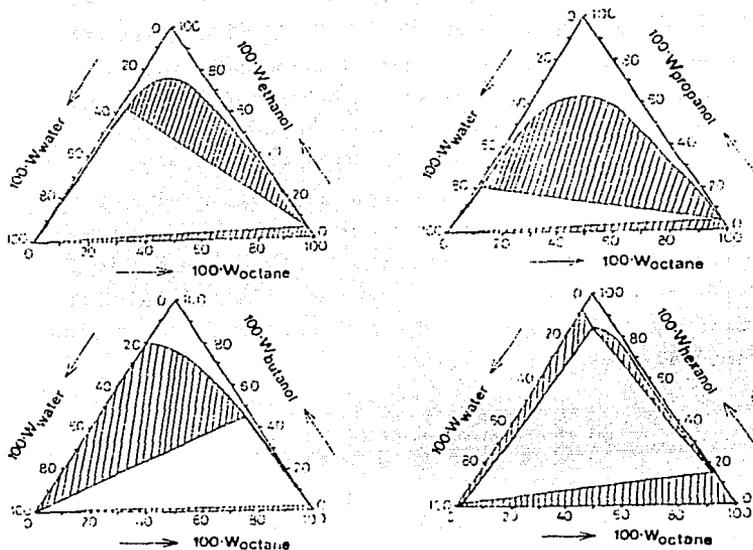


Figura 64. Equilibrio líquido-líquido de agua + n-octano + n-alcohol a 298.2 K (Backlund 1985).

Al añadir moléculas de un n-alcohol a un sistema tipo agua + n-alcano, el n-alcohol se distribuye en ambas fases. Para cuantificar su distribución a diferentes composiciones totales se calcula el coeficiente de partición $K_x = X_{OH}^O / X_{OH}^W$, donde X_{OH}^O y X_{OH}^W son las fracciones molares del n-alcohol en las fases ricas en el n-alcano y el agua, respectivamente. La tabla 32 muestra los valores del coeficiente de partición a dilución infinita K_x^∞ y el cambio de energía de Gibbs de transferencia de un mol de monómeros de alcohol de una solución infinitamente diluida en n-octano a una solución infinitamente diluida en agua ($\Delta G_t^\infty = -RT \ln K_x^\infty$) para diferentes n-alcoholes. Se observa que K_x^∞ aumenta y ΔG_t^∞ se hace más negativo al aumentar el tamaño del n-alcohol. Así, un n-alcohol grande es más soluble en la fase orgánica que en la fase acuosa.

Tabla 32. K_x^∞ y ΔG_t^∞ (kJ/mol) de n-alcoholes en agua + n-octano a 298.15 K (Goffredi, 1981).

| n-Alcohol | etanol | n-propanol | n-butanol | n-pentanol | n-hexanol | n-heptanol |
|---------------------|--------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| K_x^∞ | 0.12 | 0.41 | 1.48 | 6.18 | 26.10 | 113.75 |
| ΔG_t^∞ | 5.26 | 2.21 | -0.97 | -4.51 | -8.09 | -11.74 |

Los valores de ΔH_t^∞ y ΔS_t^∞ demuestran el efecto pronunciado de la temperatura sobre los coeficientes de partición a dilución infinita. En la tabla 33 se observa que ΔH_t^∞ es prácticamente constante para cualquier n-alcohol y su magnitud negativa indica que su solvatación en agua se favorece más que su solvatación en el alcano (Kertes,1987). Los valores negativos del ΔS_t^∞ se incrementan con el tamaño del n-alcohol, seguramente indicando la mayor hidratación hidrofóbica de los n-alcoholes grandes al hallarse en fase acuosa.

Tabla 33. ΔH_t^∞ y ΔS_t^∞ de n-alcoholes en agua + n-octano a 298.15 K (Kertes, 1987).

| n-Alcohol | metanol | etanol | n-propanol | n-butanol |
|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| $-\Delta H_t^\infty$ (kJ/mol) | 30.7--31.7 | 32.8--34.9 | 31.7--34.2 | 31.2--33.2 |
| $-\Delta S_t^\infty$ (J/molK) | 55 | 73 | 82 | 96 |

Al aumentar la composición del n-alcohol en estos sistemas ternarios se observa que K_x se mantiene inicialmente constante en la región muy diluida (indicando que sólo existen monómeros) y después incrementa su magnitud, lo que se ha atribuido a la auto asociación de los n-alcoholes en los n-alcanos (Aveyard, 1969). Este incremento es mayor para n-alcoholes de mayor tamaño, que prefieren solubilizarse en la fase orgánica y no en la acuosa (figura 65). Sin embargo, los n-alcoholes que se transfieren de la fase acuosa a la fase orgánica poseen una alta concentración de agua (la deshidratación de su grupo polar no es completa) y así, sus moléculas hidratadas tienden poco a asociarse (Kertes, 1987).

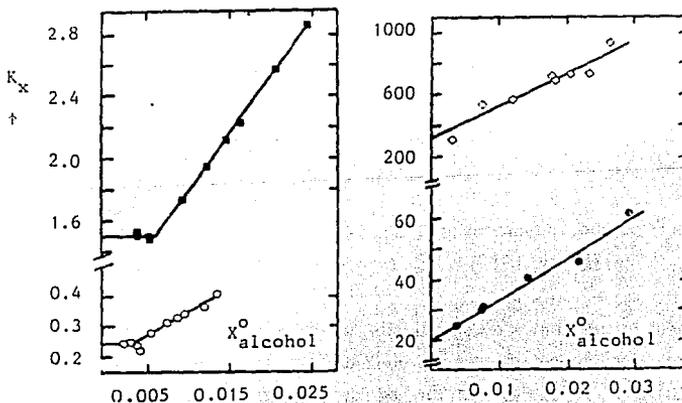


Figura 65. K_x de n-alcoholes vs X_{alcohol}^o en la fase rica en n-octano a 298.2 K (Backlund, 1985).

En un estudio de sistemas tipo agua + n-hexano + n-alcohol en la zona homogénea cercana al punto de pliegue, se reportó inicialmente que sólo los sistemas con 1-propanol y con 2-propanol presentaban una región de microemulsiones formadas por microgotas ricas en agua dispersadas en una fase continua rica en n-hexano (zona B, figura 66a) (Smith, 1977). Abajo de esta región existe una región bifásica, que al agitar genera macroemulsiones inestables que se separan rápidamente en dos fases (zona A), y arriba de esta zona hay dos regiones microscópicamente diferentes, la cercana contiene agregados mixtos de agua y 2-propanol rodeados de un medio rico en hexano (zona C), y la alejada, que ya no es microheterogénea (zona D, figura 66a). La detección de estas microfases se logró al analizar resultados de conductividad, centrifugación y RMN (Keiser, 1979 & Smith, 1982). Sin embargo, estudios posteriores de volúmenes molares, viscosidad, tensión superficial, fluorescencia y dispersión de luz, indicaron que no existían tales microemulsiones sino que en tal región el agua y el 2-propanol se agregaban como cadenas lineales en un medio rico en hexano (esquema b, figura 66b) y que, al incrementar la composición del alcohol, la solución perdía microestructura y se transformaba eventualmente en una solución rica en isopropanol (esquema c, figura 66b) (Borys, 1983).

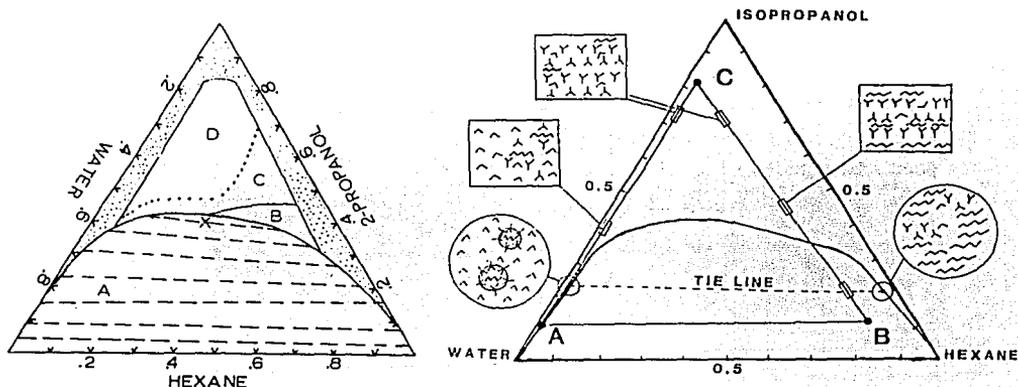


Figura 66. Representación esquemática de las macro (A) y microregiones (B,C y D) (a) (Smith, 1982), y de sus microestructuras (b) (Borys, 1983).

Además, los resultados de experimentos realizados en los sistemas binarios señalaban que el isopropanol forma "micelas" en agua en $X_{\text{alcohol}} \approx 0.07$ (esquema e, figura 66b) pero no en hexano (esquema a), y que existía una pequeña región homogénea rica en agua del sistema ternario donde las micelas acuosas se hinchan para formar microemulsiones de microgotas ricas en hexano dispersadas en un medio rico en agua (esquema d, figura 66b) (Borys, 1983).

Para confirmar la existencia de microestructuras en estos sistemas ternarios se estudiaron dos sistemas similares : agua + benceno + 2-propanol, via volúmenes, capacidades caloríficas (Lara, 1981c) y expansividades molares aparentes (Hétu, 1989), así como funciones de transferencia (Lara, 1981a), y agua + tolueno + n-butanol, via volúmenes, capacidades caloríficas molares aparentes (Roux-Desgranges, 1986). El comportamiento en función de la composición de las propiedades molares aparentes calculadas para cualquiera de los tres componentes revela los cambios estructurales que ocurren en el medio alrededor del componente para el cual se calcula la propiedad. En particular, sería muy útil obtener las propiedades molares aparentes del alcohol en su región diluída para éstos sistemas. Desafortunadamente, en esta región se presentan al menos dos fases en coexistencia y así, normalmente para estos sistemas ternarios, se calculan las propiedades molares aparentes del agua y del solvente no polar en la región de una fase.

En el sistema agua + benceno + 2-propanol, se obtuvieron el volumen y la capacidad calorífica molar aparente del benceno ($\phi_{V,B}$ & $\phi_{C,B}$ figura 67a) y del agua ($\phi_{V,W}$ & $\phi_{C,W}$ figura 67b) en función de su composición, medidos para una relación constante de los componentes restantes. En relaciones de composición intermedias los cambios fueron graduales, en consistencia con los modelos de microemulsiones bicontinuas. Cuando la relación de composiciones corresponde a composiciones diluídas del alcohol en el sistema ternario, estas propiedades cambian rápidamente, lo que indica que ocurren microtransiciones análogas a la formación de micelas y micelas inversas en estas regiones. Similares cambios dramáticos se observan en las propiedades molares aparentes estandar (a dilución infinita) (figura 68).

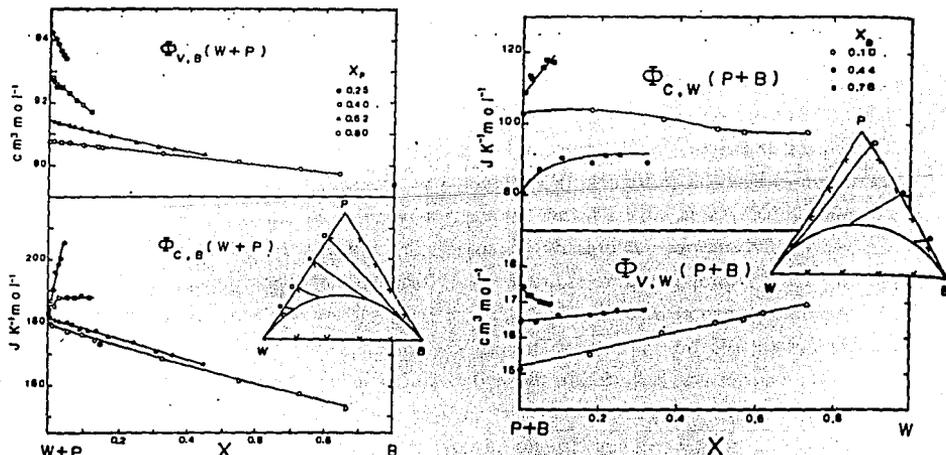


Figura 67. $\phi_{V,B}$ & $\phi_{C,B}$ del benceno (a) en función de X_{benceno} y $\phi_{V,W}$ & $\phi_{C,W}$ del agua en función de X_{agua} (b) a 298.15 K para relaciones X_p/X_w (a) y X_p/X_B (b) constantes (Lara, 1981c).

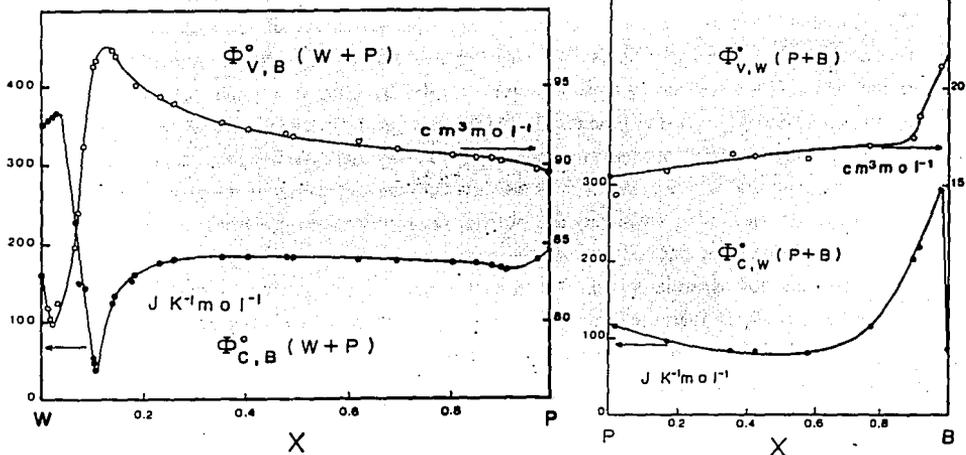


Figura 68. Valores molares aparentes estandar del benceno en el sistema agua + isopropanol (a) (Lara, 1981,a) y del agua en el sistema isopropanol + benceno (b) a 298.15 K (Lara, 1981c).

Se observa que los valores estandar del agua $\phi^{\circ}_{V,W}$ & $\phi^{\circ}_{C,W}$ cambian muy rápido en la región diluída del alcohol, señalando que el agua se asocia con las moléculas del isopropanol y forman micelas inversas hinchadas. Además, esta asociación se presenta a una composición menor con respecto al máximo cambio de autoasociación que ocurre en los sistemas alcohol + n-alcano, lo que indica que la presencia de agua promueve la agregación del alcohol en el solvente no polar (Lara, 1981c & Roux-Desgranges, 1986). Con respecto a los valores estandar del benceno $\phi^{\circ}_{V,B}$ & $\phi^{\circ}_{C,B}$, éstos cambian muy rápido en la región diluída del alcohol. Esta conducta se interpretó como que el benceno promueve la agregación de moléculas de isopropanol en el agua cuando $X_{\text{propanol}} > 0.04$, en la misma forma en que la mayoría de los alcoholes disminuye la cmc de los tensoactivos. A mayores valores de X_{propanol} las propiedades del benceno tienden a las que presenta en el isopropanol puro (Lara, 1981a). Resultados y conclusiones similares se obtuvieron al comparar las propiedades molares aparentes del agua y el solvente no polar en el sistema ternario agua + tolueno + n-butanol (Roux-Desgranges, 1986).

De esta manera, la medición sistemática de propiedades termodinámicas como volúmenes y capacidades caloríficas permite revelar en qué intervalos de composición ocurren cambios estructurales en solución, a pesar de no ofrecer información directa del tipo de microorganización que se presenta (Roux-Desgranges, 1986).

Con respecto a la conducta superficial de estos sistemas, se han realizado mediciones de tensiones superficiales e interfacial en sistemas con equilibrio líquido-líquido tipo I (Ross, 1979 & Backes, 1990). Para el sistema agua + n-hexano + etanol, la figura 69a representa las tensiones superficiales de las fases en equilibrio y su tensión interfacial a 20 °C, en función de la cercanía al punto de pliegue. En este sistema, donde el etanol se disuelve preferentemente en la fase acuosa, se observa que las tensiones superficial e interfacial disminuyen rápidamente (σ_{int} tiende a cero al acercarse al punto de pliegue), mientras que la tensión de la fase rica en n-hexano aumenta poco a poco, hasta alcanzar el mismo valor que el de la fase acuosa en el punto de pliegue (Ross, 1979).

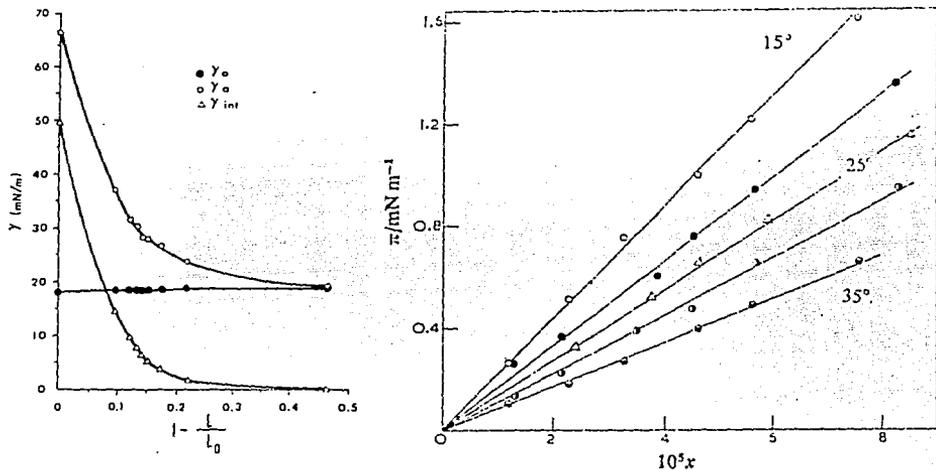


Figura 69. σ superficiales y σ interfacial del sistema agua + n-hexano + etanol en función de la cercanía al punto de pliegue a 20 °C (a) (Ross, 1979) y Presiones interfaciales del sistema agua + n-octano + n-dodecanol en función de $X_{alcohol}$ en la fase orgánica (b) (Aveyard, 1972).

En estos sistemas, si el alcohol tiene un alto peso molecular se hace prácticamente insoluble en agua, así que su adsorción interfacial se lleva a cabo desde la fase orgánica. En forma general, al aumentar i) la temperatura (figura 69b), ii) el tamaño del n-alcohol o iii) el tamaño del n-alcano, la adsorción interfacial disminuye. Por ejemplo, para el n-dodecanol disuelto en n-octano a 298.15 K, $\Delta G_{ads} = -23.6$ kJ/mol, $\Delta H_{ads} = -32.0$ kJ/mol y $T\Delta S_{ads} = 8.37$ kJ/mol, lo que indica una adsorción espontánea, exotérmica (por la interacción entre el alcohol y el agua en la interface) y entrópicamente favorable. Para el n-dodecanol disuelto en dodecano a 20 °C $\Delta G_{ads} = -23.1$ kJ/mol y para el n-octanol disuelto en dodecano $\Delta G_{ads} = -23.4$ kJ/mol (Aveyard, 1972).

La forma de los diagramas de fases de los sistemas agua (A) + n-alcano (B) + anfífilo C_mE_n (C) a diferentes temperaturas es una consecuencia de la conexión de los equilibrios de fases de los tres sistemas binarios involucrados : el sistema agua + n-alcano de baja solubilidad y TCSS muy arriba de 100 °C; el sistema n-alcano + anfífilo con una TCSS (cp_β) cercana al punto de fusión de la mezcla y una composición crítica rica en n-alcano; y un sistema agua + anfífilo C_mE_n con un diagrama cerrado de solubilidad parcial con una TCSI (cp_α) ubicada en una composición rica en agua (figura 70a). En general, esta conexión provoca una región de tres fases en coexistencia (ricas en n-alcano, agua y anfífilo) que persiste entre dos puntos críticos terminales en la solución (identificados por las temperaturas T_I y T_U). La distribución del anfífilo depende mucho de la temperatura : abajo de T_I el anfífilo es más soluble en la fase acuosa (2), a temperaturas elevadas es más soluble en la fase orgánica (2), y a temperaturas intermedias prefiere ubicarse en una fase rica en el mismo (3) (figura 70b) (Kahlweit, 1985).

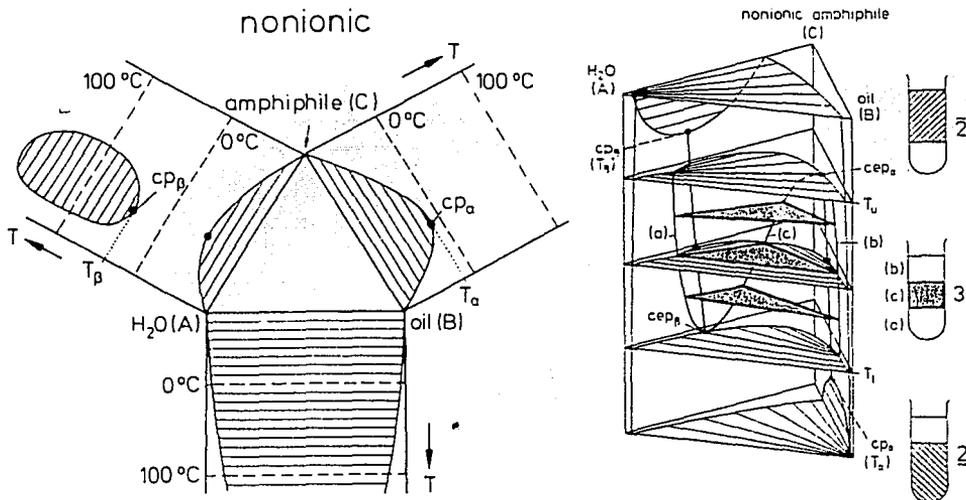


Figura 70. Representación de los equilibrios binarios del sistema agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n (a) (Kahlweit, 1985) y del sistema ternario a diferentes temperaturas (b) (Kahlweit, 1993).

Los diferentes tipos de diagramas ternarios se pueden encontrar variando la temperatura (figura 71), el n-alcano o el anfífilo. Cuando el anfífilo tiene $m \geq 8$, el diagrama ternario se complica por la conducta de los puntos críticos terminales de la solución (figura 72) y cuando el anfífilo tiene $m \geq 10$, aparecen las fases anisotrópicas en el sistema ternario (figura 73) (Kuneida, 1981 & 1983; Kahlweit, 1985, 1990 & 1993; & Kilpatrick, 1986).

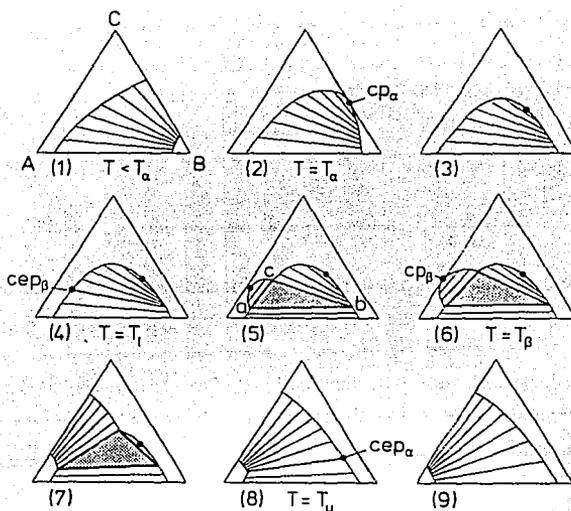


Figura 71. Diagramas ternarios esquemáticos de los sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n para $m \leq 6$ a diferentes temperaturas (Kahlweit, 1990).

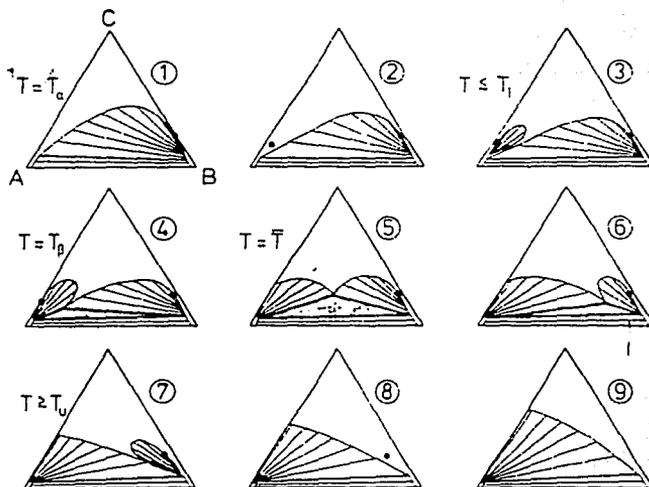


Figura 72. Diagramas ternarios esquemáticos de los sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n para $m \geq 8$ a diferentes temperaturas (Kahlweit, 1993).

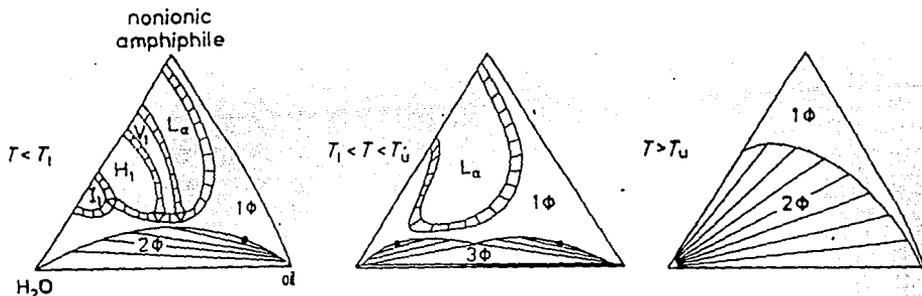


Figura 73. Diagramas ternarios esquemáticos de los sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n para $m \geq 10$ a diferentes temperaturas (Kahlweit, 1985).

Para conocer rápidamente el equilibrio de fases de estos sistemas en función de la temperatura se recomienda construir un diagrama pseudobinario de fases temperatura vs porcentaje en peso total del anfífilo (γ) para una composición del 50 % en peso de n-alcano/(n-alcano + agua) (α) para caracterizar la región de tres fases dentro de un intervalo de temperaturas ΔT (delimitada por los puntos críticos terminales en solución T_1 y T_u) y en cuyo promedio (T) se dan las mínimas cantidades de anfífilo necesarias para generar tres fases (γ_c) o una fase homogénea (γ) (figuras 74). Arriba de la figura del "pez" el anfífilo es más soluble en la fase orgánica, abajo del pez el anfífilo es más soluble en la fase acuosa y en la "cola" del pez se presenta un sistema homogéneo (Kahlweit, 1985 & 1990). Con anfífilos C_mE_n con $m \geq 8$ a temperaturas muy bajas aparecen regiones anisotrópicas que, para $m \geq 10$ se acercan mucho a la región de tres fases (figura 75a). Los diagramas pseudobinarios para un valor constante de γ mayor a γ ilustran el equilibrio de fases cuando las composiciones de los tres componentes son muy similares. En ellos se observa que para $m \geq 10$ las mesofases están presentes (figura 75b) (Kahlweit, 1986).

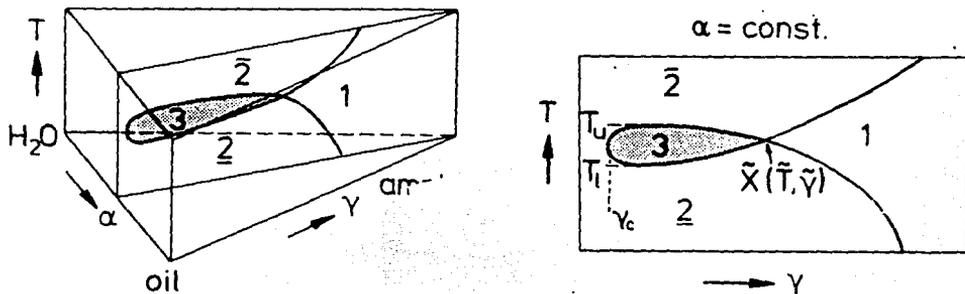


Figura 74. Sección vertical del prisma triangular de fases para α constante (a) y diagrama pseudobinario resultante (b) (Kahlweit, 1990).

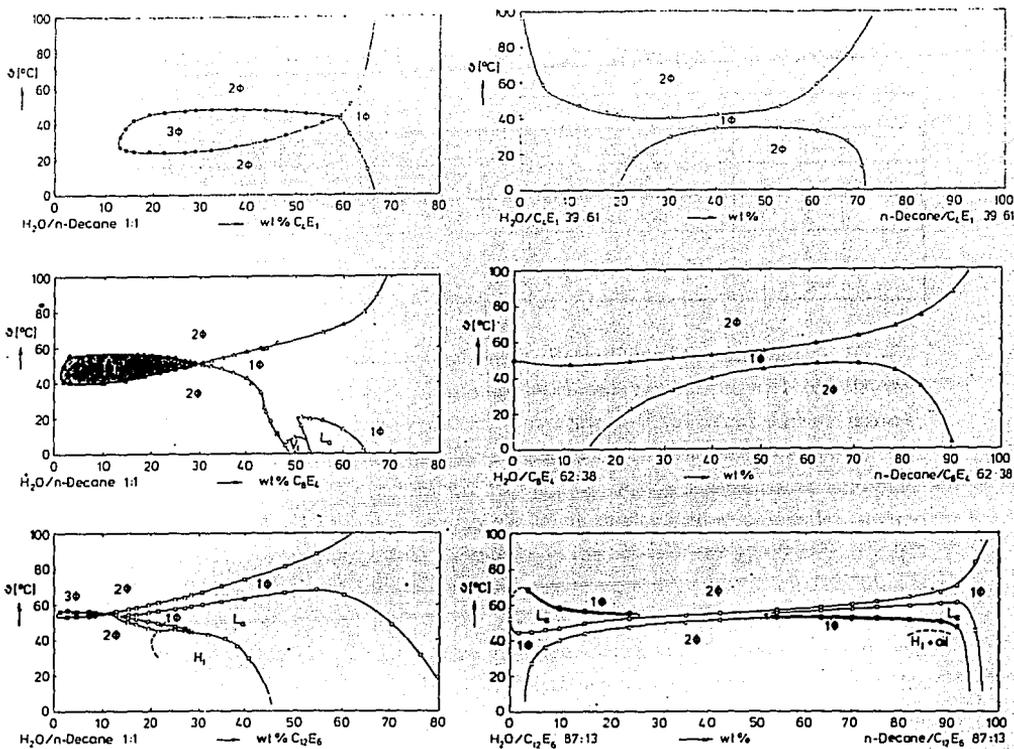


Figura 75. Diagramas pseudobinarios experimentales para los sistemas agua + n-decano + anfifilo C_mE_n para $m = 4, 8$ y 12 con α (a) y γ (b) constantes (Kahlweit, 1986).

La temperatura promedio de la zona de tres fases (T) disminuye al aumentar m del anfifilo C_mE_n para una n fija, y aumenta al incrementar n del anfifilo C_mE_n para una m fija o al incrementar el tamaño del n-alcano (Kahlweit, 1990 & 1992).

La distribución de los anfifilos C_mE_n en las fases acuosa y orgánica depende de la temperatura, del n-alcano y de m y n . A 298.15, en soluciones muy diluidas en agua y n-dodecano, los coeficientes de partición a dilución infinita (K_x^∞) de los anfifilos C_mE_n disminuyen al reducir m y al aumentar n (tabla 34), y el cambio de energía de Gibbs de transferencia de un mol de monómeros de alcohol de una solución infinitamente diluida en n-octano a una solución infinitamente diluida en agua ($\Delta G_t^\infty = -RT \ln K_x^\infty$) es más negativo al incrementar m y al disminuir n . De comparar éstos resultados con los de los alcoholes (C_mE_0) se dedujo que los anfifilos C_mE_n presentan un puente de hidrógeno intramolecular en alta dilución (Manabe, 1975).

Tabla 34. K_X^∞ de anfífilos C_mE_n en agua + n-dodecano a 298.15 K (Manabe, 1975).

| m | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|--------|-------|-------|-------|
| n = 0 | 0.0867 | 0.374 | 1.70 | 7.24 |
| n = 1 | 0.0995 | 0.594 | 2.37 | 9.38 |
| n = 2 | 0.0330 | 0.188 | 0.856 | 3.16 |
| n = 3 | | | 0.284 | 1.06 |
| n = 4 | | | 0.094 | 0.361 |

La composición del anfífilo C_4E_1 en las fases ricas en agua (X_3^W) y n-nonano (X_3^O), en el intervalo 293.15 a 305.65 K, a diferentes composiciones totales y antes de la región de tres fases se observan en la figura 76a. Al comparar ambas fracciones mol en alta dilución se observa que el anfífilo es más soluble en la fase orgánica y esta solubilidad aumenta poco con la temperatura. En cambio, al incrementar la composición la distribución hasta $X_3^W \approx 0.02$ a temperaturas bajas, de repente, el anfífilo es muy soluble en la fase acuosa, lo que señala la formación de agregados de C_4E_1 en esta fase y estabilizados por n-nonano. En temperaturas altas y alrededor de $X_3^O \approx 0.05$, el anfífilo ahora es muy soluble en la fase orgánica y el cambio súbito de su distribución indica que el anfífilo C_4E_1 forma agregados en la fase orgánica estabilizados por agua. Además, este cambio ocurre a una menor X_3^O al incrementar la temperatura. Con las composiciones de equilibrio se calcularon la entalpía y la entropía molares de transferencia del anfífilo C_4E_1 de la fase acuosa a la fase orgánica en la región diluida a 298.15 K ($\Delta_W h_3$ y $\Delta_W s_3$) (figura 76b). En estas condiciones, los resultados indican que las moléculas de anfífilo C_4E_1 son entálpicamente estables en agua (por su hidratación) y son entrópicamente estables en la fase orgánica (Aratono, 1993).

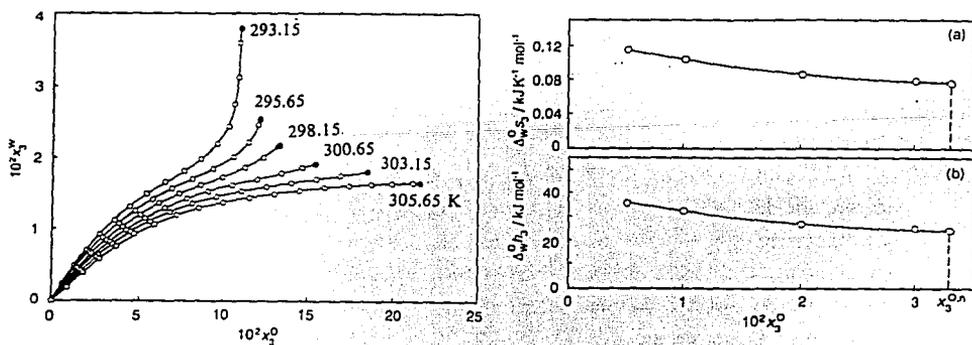


Figura 76. X_3^W y X_3^O del anfífilo C_4E_1 en agua + n-nonano a diferentes temperaturas y composiciones (a) y $\Delta_W h_3$ y $\Delta_W s_3$ vs X_3^O a 298.15 K (b) (Aratono, 1993).

En general, las microemulsiones son sistemas homogéneos, termodinámicamente estables y formados por grandes cantidades de agua, un aceite, un tensoactivo iónico o no iónico, y en ocasiones pequeñas cantidades de sal y un cosolvente (p. ej. un alcohol). Tienen una infinidad de aplicaciones, como en la recuperación terciaria del petróleo, en la alta solubilización de compuestos polares y no polares, como medio de reacciones químicas, etc. (Prince, 1977; Friberg, 1983; Shinoda, 1986; Langevin, 1986 & 1992; Bourrel, 1988 & Leung, 1988). El grupo de Schulman inició la investigación fundamental de estos sistemas (Hoar, 1943). Al utilizar diferentes técnicas pudo identificar la presencia de microgotas de agua en aceite (microemulsión W/O) o de aceite en agua (microemulsión O/W) a las que se llamó microemulsiones (Schulman, 1959). Después se demostró que estos sistemas, con partículas del orden de 100 Å, eran estables termodinámicamente (Ruckenstein, 1975). Al mismo tiempo, el grupo de S. Friberg inició el estudio de los sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n con las bases que el grupo de K. Shinoda había desarrollado para otros anfífilos no iónicos. De estos estudios se propuso la existencia de microemulsiones bicontinuas (Friberg, 1976) que se demostraron vía la medición de coeficientes de auto difusión con RMN (Olsson, 1986). Ahora ya es claro que estos sistemas sencillos presentan todas las características cualitativas de una microemulsión, sin importar los valores de m o n del anfífilo C_mE_n (Kahlweit, 1985; 1987; 1990 & 1993). En 1987 se obtuvieron las primeras imágenes microscópicas de microemulsiones en el sistema agua + n-octano + $C_{12}E_5$, que presenta una microemulsión bicontinua en $\alpha = 40$ y $\gamma = 7$ a 32.3 °C (figura 77a) y una microemulsión W/O cuando $\alpha = 70$ y $\gamma = 7$ a 35.5 °C (figura 77b) (Jahn, 1987).

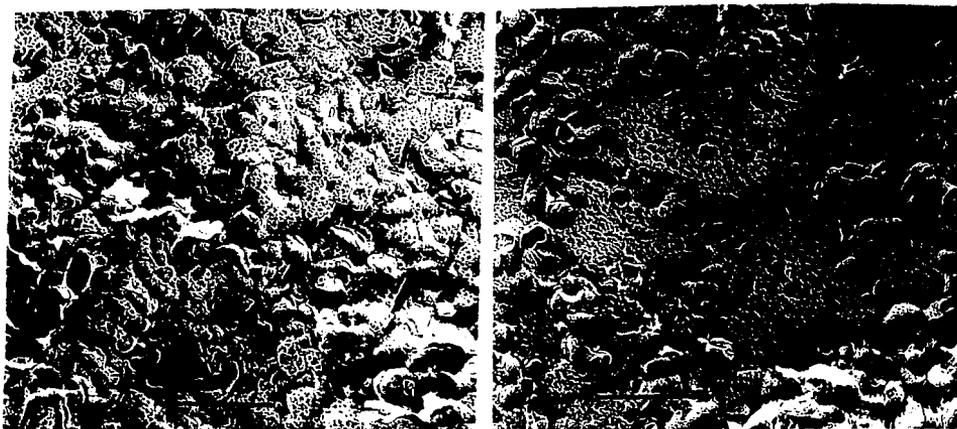


Figura 77. Imágenes de una microemulsión bicontinua (a) y de una microemulsión W/O (b) obtenidas con microscopía electrónica (Jahn, 1987).

Los resultados de RMN, conductividad eléctrica, dispersión luminosa, microscopía electrónica, etc, para sistemas con anfifilos similares al $C_{12}E_5$, indican que, para una composición de anfifilo constante y suficiente para estabilizar las microestructuras, se presentan : i) microemulsiones W/O en valores altos de α , ii) microemulsiones bicontinuas en composiciones alrededor $\alpha = 50$, y iii) microemulsiones O/W en magnitudes pequeñas de α (% en peso de n-alcano/(n-alcano + agua) (figura 78a).

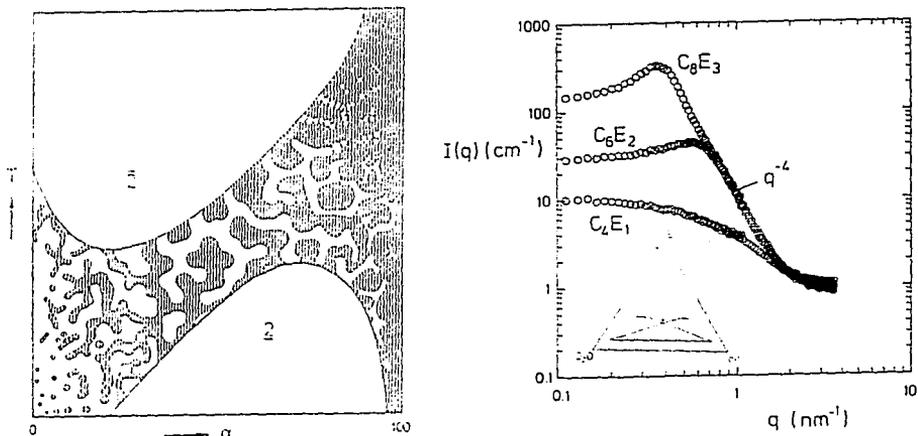


Figura 78. Evolución de las microestructuras de sistemas agua + n-alcano + anfifilo C_mE_n (a) (Kahlweit, 1989) y curvas I vs q para algunos de estos sistemas (b) (Kahlweit, 1993).

Para distinguir qué anfifilos C_mE_n presentan o no microestructuras bicontinuas se han realizado diversos experimentos (Kahlweit, 1993), entre los que resaltan los de SANS para sistemas agua + n-octano + C_4E_1 o C_6E_2 o C_8E_3 o $C_{10}E_4$ en la región homogénea próxima a γ y a T (Abillon, 1991 & Schubert, 1991b). Se observa que los sistemas evolucionan continuamente de un comportamiento monótono (C_4E_1) hasta presentar un pico (C_6E_2 y C_8E_3) en las curvas intensidad dispersada (I) vs longitud del vector dispersado (q) (figura 78b), lo que indica que estos anfifilos forman microemulsiones que mantienen su orden cuasiperiódico mientras que los anfifilos tipo C_4E_1 no forman microemulsiones (Schubert, 1991b).

En sistemas con los anfifilos $C_{14}E_4$ o $C_{12}E_6$ pero en otras composiciones y a varias temperaturas, esta misma técnica (SANS), junto con experimentos de RMN, propiedades dieléctricas y propiedades de transporte (Ravey, 1987a), han podido deducir la evolución y la microestructura de las microemulsiones W/O (sistemas con $C_{14}E_4$, Ravey, 1984; 1985; 1987a & 1989) y de las microemulsiones O/W (sistemas con $C_{12}E_6$, Ravey, 1987a y b & 1989).

Para el sistema agua + n-decano + $C_{12}E_4$, arriba de la cac del anfífilo en el alcano y al añadir pequeñas cantidades de agua a 17 °C, se obtiene que las bicapas interpenetradas iniciales crecen progresivamente de tamaño (figura 79a) y se transforman en agregados lamelares hasta alcanzar una región de dos fases (II). Al añadir más agua se forma una "alberca" de esta al interior de las lamelas y entonces aparece una fase isotrópica con glóbulos de agua en aceite con forma de oblatos y tamaño típico de 200 Å que aumentan su tamaño hasta que ocurre una segunda separación de fases (figura 79b). Al aumentar la temperatura arriba de 20 °C ocurre una coalescencia progresiva entre bicapas y glóbulos, siendo éstos de menor tamaño (Ravey, 1989).

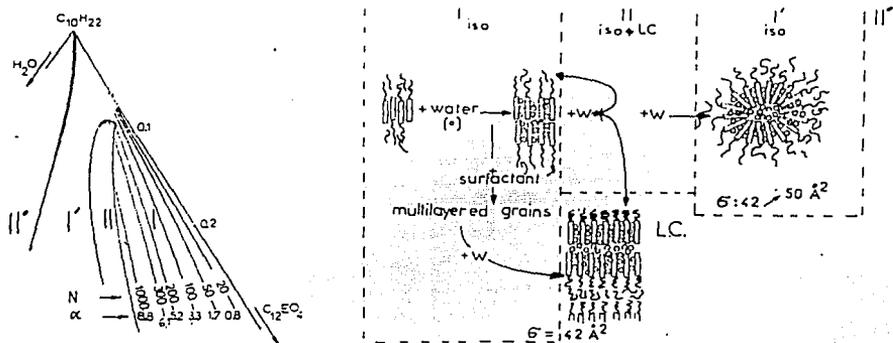


Figura 79. # de agregación N, # de moléculas H_2O /anfífilo α , diagrama de fases (a) (Ravey, 1984) y microestructuras (b) (Ravey, 1989) del sistema agua + n-decano + $C_{12}E_4$ a 17 °C.

Para el sistema agua + n-decano + $C_{12}E_6$, arriba de la cmc y abajo de la TCSI del sistema anfífilo + agua, al añadir pequeñas cantidades del alcano éste se incorpora al núcleo de las micelas haciendo que su forma de prolato se modifique paulatinamente hacia una esfera. Con mayores adiciones se alcanza una zona de dos fases. Arriba de la TCSI los agregados mantienen su forma globular y su tamaño se incrementa al aumentar la relación n-alcano/anfífilo (Ravey, 1989).

Para estos sistemas ternarios existen pocos resultados termodinámicos, p. ej. de capacidad calorífica (Desnoyers, 1979 & Tanaka, 1988) o entalpías (Nakamura, 1983 & Olofsson, 1986). La capacidad calorífica molar aparente del n-decano en soluciones diluidas de diferentes mezclas de agua + C_4E_1 a 298.15 K se mantiene constante, entre 320 y 370 J/mol K, en todo el intervalo de composición estudiado, excepto para $X_{\text{anfífilo}} < 0.05$ donde presenta un mínimo. Conociendo la C_p del n-alcano puro (316.6 J/mol K) y la C_p° de n-decano en C_4E_1 (345 J/mol K) y en agua (1060 J/mol K), los resultados indican que las moléculas de n-decano están sólo en contacto con el C_4E_1 y que arriba de $X_{\text{anfífilo}} < 0.05$ existen microagregados de C_4E_1 (Desnoyers, 1979).

Estos resultados son similares a los reportados para el sistema pseudoternario agua + tolueno + EM (dodecil sulfato de sodio + n-butanol) a 298.15 K. Para una relación en peso de anfífilo/alcohol = 2, el sistema presenta una región homogénea de gran magnitud en el diagrama, donde se midieron el volumen y la capacidad calorífica molares aparentes del tolueno (ϕ_{V4} y ϕ_{C4}) (Roux, 1981 & Roux-Desgranges, 1981). Del estudio detallado de ambas propiedades a lo largo de la línea de inmiscibilidad L (figura 80) se concluye : i) en el extremo rico en agua existen micelas normales, ii) en el extremo rico en tolueno se presentan micelas inversas, y iii) en la región intermedia ocurre un cambio gradual de una estructura hacia la otra (Roux, 1983).

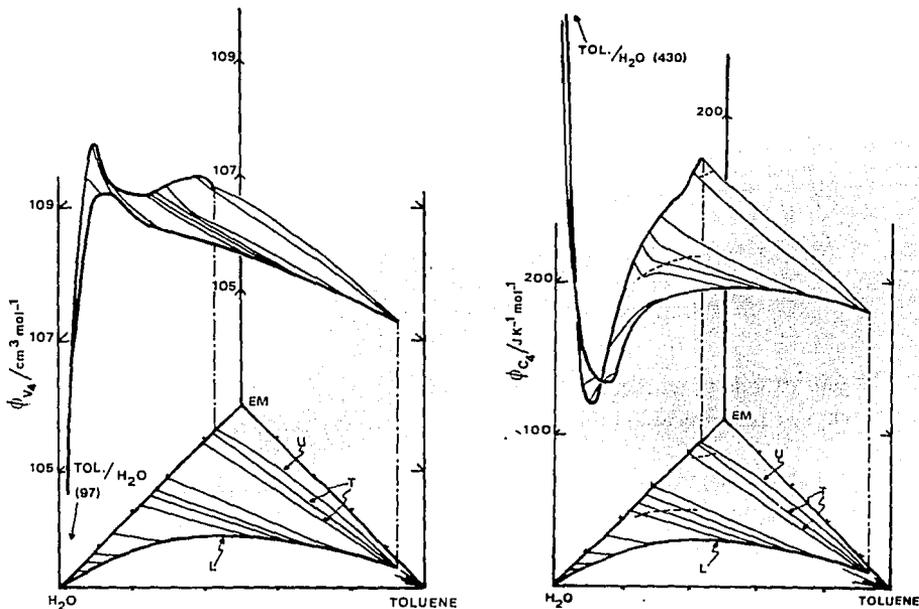


Figura 80. ϕ_{V4} (a) y ϕ_{C4} (b) del tolueno en el sistema agua + tolueno + EM (dodecil sulfato de sodio + n-butanol) a 298.15 K (Roux, 1983).

Un avance relevante para dilucidar la presencia de microemulsiones se dió con la medición de ϕ_V y ϕ_C para cualquier componente y composición en sistemas ternarios que forman emulsiones. Se propuso que una microemulsión sea aquel sistema donde las propiedades parciales molares de los componentes principales sean aproximadamente iguales a las correspondientes cantidades de los líquidos puros (Caron, 1987 & Desnoyers, 1989).

Al medir ϕ_V y ϕ_C de mezclas de agua + anfifilo $C_{10}E_3$ a composición r constante ($r =$ moles agua/moles anfifilo $C_{10}E_3$) en función de su molalidad en *n*-heptano a 298.15 K, se obtuvo que ϕ_V disminuye en forma similar a cuando $r = 0$ (figura 58), no obstante que en $r \geq 0.25$ aparecen dos fases en la región diluida de la mezcla de solutos en *n*-heptano. El ϕ_C presenta una conducta espectacular (figura 81a) : aumenta con r para una composición constante y para sistemas con $r \geq 0.25$ se presenta un pico en $X = 0.02$ con una altura que se incrementa al aumentar r . Como estos picos ocurren a una X constante y aparecen luego de cruzar una zona de inmiscibilidad, se atribuyen a la transición macroemulsión - microemulsión W/O (micelas inversas hinchadas por agua y estabilizadas por el anfifilo). C_p° aumenta de un valor de 615 para el anfifilo solo a un valor casi constante de 645 J/mol K para la mezcla de solutos y así, el comportamiento del agua en alta dilución es diferente al de mayor composición (Tanaka, 1988).

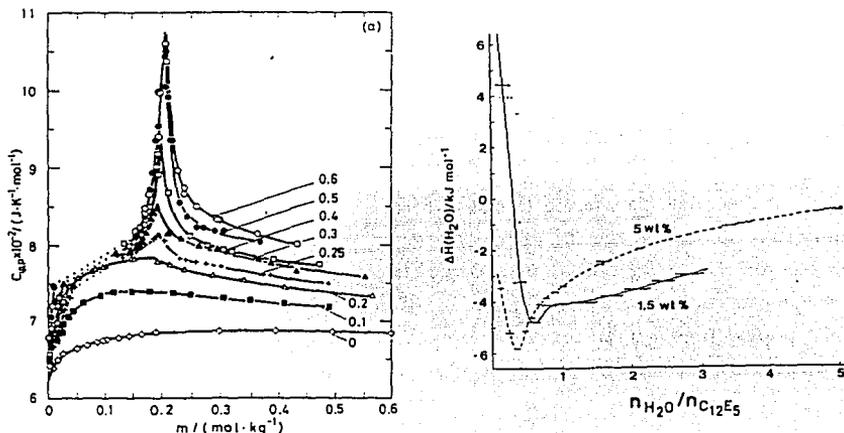


Figura 81 ϕ_C de la mezcla molar ($r =$ agua/ $C_{10}E_3$) en *n*-C7 a 25 °C (a) (Tanaka, 1988) y ΔH dif.de solución del agua en soluciones de $C_{12}E_5$ en *n*-C16 a 27 °C (b) (Olofsson, 1986).

En la medición del ΔH diferencial de solución del anfifilo y del agua en el sistema agua + *n*-hexadecano + $C_{12}E_5$ a 27 °C, se encontró : i) que el valor del anfifilo disminuye continuamente a valores más exotérmicos al aumentar el contenido de agua en el sistema, sin aparecer señal alguna de la aparición súbita de micelas inversas, y ii) mientras que el valor del agua presenta un mínimo exotérmico (figura 81b) cuando se presentan 0.3 moles de agua por 0.5 moles de anfifilo, asociado a la fuerte hidratación de los monómeros del anfifilo. Al aumentar la composición del anfifilo, éste se agrega y la ΔH dif. del agua disminuye progresivamente, indicando que el agua encuentra cada vez menos anfifilos que no estén hidratados (Olofsson, 1986).

Se conoce con detalle la conducta superficial de los sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n en función de la composición y temperatura (Kahlweit, 1990; 1991; 1192 & 1993). Por ejemplo, el comportamiento de la tensión interfacial entre las fases acuosa y orgánica (σ_{ab}) en función de la composición del anfífilo a la temperatura \bar{T} indica que al aumentar m de los anfífilos C_mE_n la disminución de σ_{ab} es más dramática y alcanza un valor cada vez menor (figura 82).

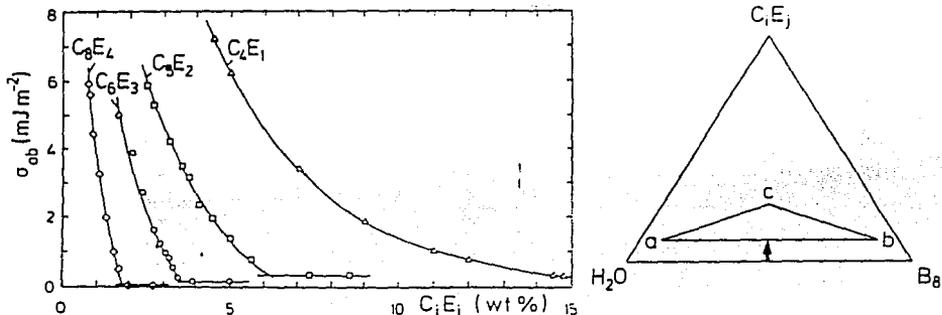


Figura 82. σ_{ab} en función de % peso del anfífilo C_mE_n a \bar{T} (a) y trayectoria (b) (Kahlweit, 1993).

Al determinar la cmc de la fase acuosa saturada de n-alcano (cmc^a) en función de la temperatura se observa que sus valores y comportamiento son muy similares a los obtenidos en ausencia del alcano (figura 83a), mientras que la cmc de la fase orgánica saturada de agua (cmc^b) se incrementa con la temperatura (figura 83b). Con estos y con las líneas de unión correspondientes se ha podido presentar en forma esquemática el comportamiento de ambas cmc dentro del diagrama ternario en función de la composición (figura 84) (Kahlweit, 1991 & 1992).

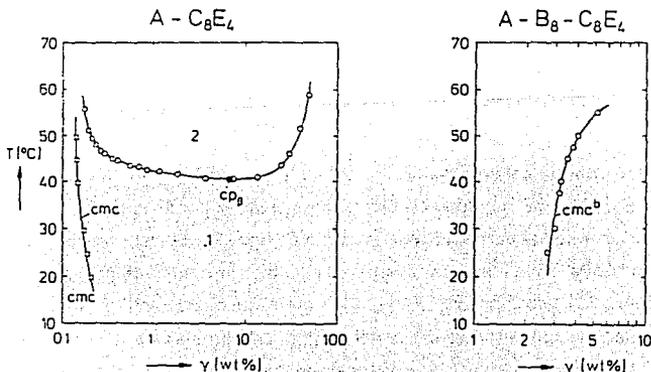


Figura 83. cmc^a (a) y cmc^b (b) de agua + n-C₈ + C_mE_n vs temperatura (Kahlweit, 1990).

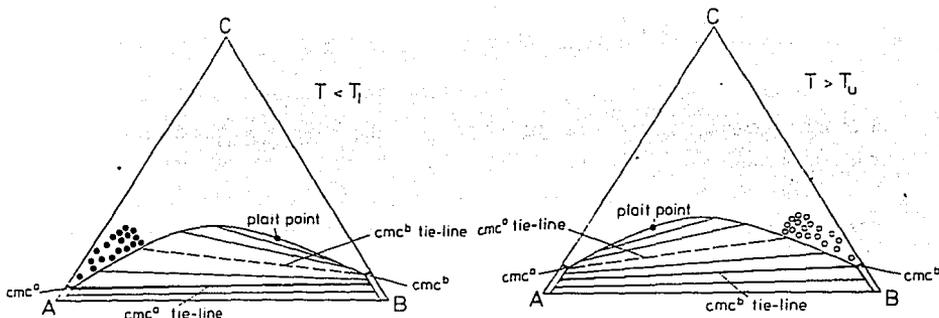


Figura 84. cmc^a 's y líneas de unión correspondientes para sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n para temperaturas mayores de T_u (a) y menores de T_l (b) (Kahlweit, 1993).

Los resultados indican que cuando $T < \tilde{T}$, las cmc^a son menores a las cmc^b y viceversa. En temperaturas alejadas a la región de tres fases, poco arriba de la cmc^a para $T < T_l$, se forman micelas normales hinchadas por el alcano en la fase acuosa y en equilibrio con una solución monomérica en la fase orgánica. En esta temperatura se requiere agregar mucho anfífilo para micelar la fase orgánica (figura 84a). De la misma manera, poco arriba de la cmc^b para $T > T_u$, se forman micelas inversas estabilizadas por el agua en la fase orgánica y en equilibrio con una solución monomérica en la fase acuosa (figura 84b). En $T = \tilde{T}$, aparecen micelas normales y micelas inversas a la misma concentración del anfífilo (misma línea de unión a-b de la figura 82b) (Kahlweit, 1993).

Finalmente, se ha intentado distinguir que características interfaciales (σ_{ab} , estructura del anfífilo en la interface, fenómeno de mojado, etc) deben tener los anfífilos C_mE_n para que puedan estabilizar o no microemulsiones bicontinuas, O/W y W/O. Como se ha encontrado que la tensión interfacial de saturación entre las fases acuosa y orgánica de estos sistemas presenta un valor mínimo a la temperatura \tilde{T} , y a esta temperatura su magnitud disminuye al incrementar m o n del anfífilo C_mE_n y al reducir el tamaño del n-alcano (de hecho se alcanzan valores de σ_{ab} ultrabajos, del orden de 10^{-3} mN/m, Kuneida, 1982; Bonkhoff, 1991 & Kahlweit, 1992 & 1993), se dice que, en general, mientras mayor sea la porción hidrofóbica del anfífilo C_mE_n , menor será el σ_{ab} que el anfífilo produzca y así su estructura interfacial será mayor. Además, por el comportamiento de las tres tensiones interfaciales de la región de tres fases (rica en agua, en n-alcano y en anfífilo) se espera un régimen de mojado parcial de la fase anfífilica en la interface acuosa - orgánica a la temperatura promedio de la región de tres fases \tilde{T} y que al acercarse a los puntos críticos terminales de solución ubicados en T_l y T_u , ocurra una transición de mojado hacia el régimen de mojado total (Kahlweit, 1993).

3. Definición del problema, objetivos e hipótesis

En este capítulo se plantean, definen y justifican los problemas a investigar y se establecen el objetivo general, los objetivos específicos y las hipótesis correspondientes, utilizando como referencia la información reportada en la literatura.

Las moléculas de los anfifilos C_mE_n en su estado líquido puro se organizan en forma de bicapas interpenetradas que se estabilizan por numerosos puentes de hidrógeno intermoleculares e interacciones dipolo - dipolo de las porciones hidrofílicas. Durante la disolución de estos anfifilos en los disolventes más comunes, invariablemente se destruye la estructura que presentan en estado puro y, dependiendo del solvente, la composición y la temperatura ocurre la formación de agregados en solución. Se han seleccionado tres sistemas de estudio con problemas específicos :

i) Sistemas anfifilos C_mE_n en agua, donde su disolución y agregación han sido muy estudiadas para una gran variedad de estos anfifilos (con diversas m y n) con numerosas técnicas fisicoquímicas a diferentes temperaturas y sus resultados se han analizado con diversas ideas y modelos. Por ejemplo, se sabe que la porción hidrocarbonada es el factor dominante de su agregación. Además, se han derivado propiedades estándar y de transferencia de muchas moléculas anfifílicas y se ha caracterizado el proceso de micelización y las micelas de los anfifilos C_mE_n con $m \geq 6$ a 298.15 K. Sin embargo, aún no se ha completado el estudio termodinámico de la disolución y la agregación en agua de estos anfifilos cuando $m \leq 8$. De esta manera se propone estudiar el comportamiento volumétrico, calorimétrico y de las propiedades de superficie de soluciones acuosas de anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$. El estudio sistemático de la conducta de las propiedades de bulto (principalmente la capacidad calorífica) y superficie para anfifilos no iónicos con una porción hidrocarbonada de 1 a 8 grupos metilo y metileno y su análisis con modelos adecuados permitirá aclarar la controversia sobre cuál es la longitud hidrocarbonada mínima para formar micelas en solución y podrá caracterizar los agregados más pequeños.

ii) Sistemas anfifilos C_mE_n en disolventes no polares que, en contraste, han sido muy poco estudiadas, especialmente con técnicas termodinámicas. La información existente indica que estos anfifilos existen como monómeros formando enlaces puente hidrógeno intramolecular en alta dilución, que al aumentar la composición se agregan gradualmente formando especies asociadas con $N < 10$, que la porción hidrofílica es el factor dominante de su asociación y que cuando n es muy grande pueden formar micelas inversas a 298.15 K. Para continuar con el estudio termodinámico de su agregación y confirmar la presencia de agregados pequeños o micelas inversas en estos sistemas se programa medir propiedades volumétricas, calorimétricas y de superficie de soluciones en n -alcano de anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y con diversos valores de n , de manera que su balance hidrofílico - lipofílico sea el adecuado.

iii) Sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n donde, aunque existe un gran número de estudios de sus diagramas de fases y estructuras en todo el intervalo de composición, para cada fase presente y en función de la temperatura del sistema ternario, muy pocos de ellos se han orientado a los procesos de disolución, distribución y agregación en la región diluida. Si se considera que el conocer el comportamiento de la capacidad calorífica en función de la composición permite identificar la presencia de estructuras en solución con diferente sensibilidad a la temperatura, se planea obtener la conducta calorimétrica de los anfífilos en sistemas donde coexistan dos fases (la acuosa y la orgánica) y se tengan las composiciones de equilibrio. De su comportamiento e interpretación se espera comprobar qué agregados existen en cada fase en coexistencia para diversos sistemas.

Todos estos problemas forman parte de un Objetivo General y sus correspondientes Objetivos Específicos y Secundarios :

Objetivo General.

I. Estudiar los procesos de agregación de los anfífilos C_mE_n en soluciones acuosas y de disolventes no polares.

Objetivos Específicos.

I.I. Describir el proceso de agregación de los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en agua a 298.15 K via el análisis de sus propiedades volumétricas, calorimétricas y superficiales en diferentes intervalos de composición.

I.II. Caracterizar a los agregados formados en agua por los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ utilizando los modelos teóricos de acción de masas y de pseudoseparación de fases.

I.III. Clasificar a los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en función del tipo de agregados que forman en solución acuosa a 298.15 K y del comportamiento de sus propiedades termodinámicas en función de la composición.

I.IV. Describir el proceso de agregación de los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en n-heptano a 298.15 K via el análisis de sus propiedades volumétricas, calorimétricas y superficiales en diferentes intervalos de composición.

I.V. Caracterizar a los agregados formados en n-heptano por los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ utilizando el modelo teórico de acción de masas.

I.VI. Describir el proceso de agregación de los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en la región diluida de las fases acuosa y orgánica en equilibrio de sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n con $m \leq 8$ a 298.15 K que se conozcan sus composiciones de equilibrio via el análisis de sus propiedades volumétricas, calorimétricas y superficiales en diferentes intervalos de composición.

I.VII. Caracterizar a los agregados formados por los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en las fases acuosa y orgánica en equilibrio de sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n con $m \leq 8$ a 298.15 K utilizando los modelos teóricos de acción de masas y de pseudoseparación de fases.

Objetivos Secundarios.

I.I.I. Obtener parámetros volumétricos y calorimétricos del proceso de disolución infinita de anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en agua a 298.15 K.

I.I.II. Verificar el carácter hidrofílico de los grupos etoxilados en la agregación de anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$ en agua a 298.15 K via su comportamiento termodinámico.

I.IV.I. Obtener parámetros volumétricos y calorimétricos del proceso de disolución infinita de anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en n-heptano a 298.15 K.

I.VI.I. Obtener parámetros volumétricos y calorimétricos de los procesos de disolución y de transferencia a dilución infinita de anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en y entre las fases acuosa y orgánica en equilibrio de sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n con $m \leq 8$ a 298.15 K

Para los objetivos específicos se han elaborado las correspondientes hipótesis en función del conocimiento actual del fenómeno de agregación de anfífilos no iónicos en soluciones acuosas y orgánicas presentadas en el capítulo de antecedentes.

Hipotesis.

I. Todos los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ a 298.15 forman agregados en agua a partir de una concentración C (moles/litro) que es principalmente función de m ($\log C = 2 - 0.5 m$). Los valores de C corresponden al cambio drástico del comportamiento de las propiedades volumétricas, calorimétricas y superficiales en función de la composición. El grupo etoxilado tiene un carácter hidrofílico en cualquier condición.

II. Los anfífilos C_mE_n cuyos resultados termodinámicos se ajustan al modelo de pseudoseparación de fases forman micelas en agua. El modelo de acción de masas permite obtener el número de agregación N de cualquier anfífilo C_mE_n en agua. Los agregados cuyo $N < 20$ no se pueden considerar micelas.

III. Los anfífilos C_mE_n con $m \geq 6$ forman micelas en solución acuosa a 298.15 K. Los anfífilos C_mE_n con $m \leq 5$ no forman micelas en agua pero sí agregados cuyo N aumenta con m .

IV. Los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \geq 1$ que existen como monómeros con un puente de hidrógeno intramolecular a dilución infinita en n-heptano a 298.15 K rompen este enlace y se auto asocian gradualmente formando agregados con $N \leq 10$ al aumentar la composición. El mayor cambio en la agregación corresponde a una composición que no es función de m pero sí de n .

V. Los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 6$ en n-heptano no forman micelas inversas a 25 °C.

VI y VII. El proceso de agregación de los anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ en la región diluida de las fases acuosa y orgánica en equilibrio de sistemas agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n con $m \leq 8$ depende mucho de la temperatura y el tipo de n-alcano y anfífilo C_mE_n . Para un anfífilo dado, al disminuir la temperatura o al aumentar el n-alcano se favorece la formación de agregados en la fase orgánica pero se dificulta su aparición en la fase acuosa. Al aumentar la temperatura o al disminuir el n-alcano ocurre lo contrario.

Finalmente, antes de iniciar la descripción del trabajo experimental desarrollado, se mencionan las limitaciones y alcances de este trabajo.

Este trabajo tiene como alcance principal el estudio termodinámico del fenómeno de agregación de anfifilos no iónicos en soluciones diluidas vía la medición de volúmenes, capacidades caloríficas, tensión superficial y estabilidad de espumas. De entre las propiedades de bulto, se sabe que, especialmente, la capacidad calorífica es muy sensible a la presencia de estructuras en solución. Y entre las propiedades de superficie, la estabilidad de espuma, aunque es una propiedad de no equilibrio, puede ser el indicador apropiado para amplificar en la superficie los efectos de la agregación en el bulto. Además, se espera que la selección de diversos anfifilos C_mE_n como solutos permita extrapolar el proceso de agregación a estructuras más complejas, como las que ocurren en los sistemas ternarios. Como todo estudio termodinámico, el comportamiento macroscópico será un promedio de numerosos procesos individuales que ocurren en intervalos muy pequeños y así, sólo estudian agregados con tiempos de vida suficientemente grandes. Para un estudio más detallado de este proceso en una escala microscópica y a intervalos más rápidos se requieren otras técnicas fisicoquímicas.

Con respecto a las limitaciones de este trabajo, los anfifilos C_mE_n se seleccionaron con $m \leq 8$ y $n \leq 6$ por que la técnica calorimétrica con que se cuenta tiene un límite de detección en la región diluida tal que no es posible obtener valores confiables para los anfifilos con $m > 8$. Además, dependiendo de la disponibilidad de los reactivos, se realizaron experimentos en todo el intervalo de composición con todas las técnicas y se realizaron varias corridas experimentales para determinar la reproducibilidad de los resultados. Así, para aquellos anfifilos donde comprar unos pocos mililitros resulta muy caro (p. ej. 5 g \approx 100 USD) y difícil conseguirlos (por el tiempo de compra y entrega) sólo se realizaron mediciones en la región muy diluida y con ciertas técnicas. Por esto, algunas conclusiones que aquí se generen sólo pueden aplicarse estrictamente a la población que se estudió y no pueden extrapolarse tan fácilmente a, por ejemplo, los anfifilos C_mE_n tienen $m > 8$ y $n > 6$. No obstante, el presente estudio puede predecir en parte el comportamiento cualitativo general de la agregación de anfifilos no iónicos en soluciones acuosas y de disolventes no polares solos o saturados con n-alcános o agua.

4. Métodos experimentales.

En este capítulo se describe la metodología experimental utilizada : Se describen los reactivos utilizados (indicando algunas propiedades útiles), el procedimiento para calcular y preparar las composiciones de las soluciones empleadas en los diversos experimentos, el fundamento y la técnica de medición de densidades y capacidades caloríficas en forma simultanea y los métodos de medición de la tensión superficial y la estabilidad de espuma.

4.1 Reactivos.

Los reactivos químicos utilizados en este estudio como solventes y líquidos de referencia tienen baja toxicidad (RSC, 1989) y se mencionan a continuación :

1. Agua destilada y luego desionizada en un sistema NANOpure (M.R.) de Barnsted (Dubuque, IA, U.S.A.), con una resistividad específica de 18 Megaohms. El agua así purificada fue almacenada en un recipiente de teflón libre de impurezas "Bag in a Bottle" de Berghof (Concord, CA, U.S.A.) para mantener su calidad. Se empleó como solvente para la preparación de todas las soluciones acuosas y como líquido de referencia en la medición de sus densidades y capacidades caloríficas volumétricas. Su peso molecular, densidad y capacidad calorífica volumétrica reportadas en la literatura y utilizadas en este trabajo se encuentran en la tabla 35.

2. n-Heptano, de la compañía Aldrich, con una pureza indicada del 99 % mol. Se utilizó (sin realizarle alguna purificación adicional u otro tratamiento) como solvente para la preparación de algunas soluciones orgánicas y como líquido de referencia en la medición de sus densidades y capacidades caloríficas volumétricas. Su peso molecular, densidad y capacidad calorífica volumétrica reportadas en la literatura y utilizadas en este trabajo se encuentran en la tabla 35.

3. n-Nonano, de la compañía Aldrich, con una pureza indicada del 99 % mol. Se utilizó (sin realizarle alguna purificación adicional u otro tratamiento) como solvente para la preparación de algunas soluciones orgánicas y como líquido de referencia en la medición de sus densidades y capacidades caloríficas volumétricas. Su peso molecular, densidad y capacidad calorífica volumétrica reportadas en la literatura y utilizadas en este trabajo se encuentran en la tabla 35.

4. n-Decano, de la compañía Aldrich, con una pureza indicada del 99 + % mol. Se utilizó (sin realizarle alguna purificación adicional u otro tratamiento) como solvente para la preparación de algunas soluciones orgánicas y como líquido de referencia en la medición de sus densidades y capacidades caloríficas volumétricas. Su peso molecular, densidad y capacidad calorífica volumétrica reportadas en la literatura y utilizadas en este trabajo se encuentran en la tabla 35.

5. Ciclohexano, de la compañía Mallinckrodt, con una pureza indicada de 99.9 % mol y un contenido de agua indicado de 0.001 % mol. Se utilizó (sin realizarle alguna purificación adicional u otro tratamiento) como líquido referencia en la medición de densidades de algunos sistemas acuosos. Su densidad reportada en la literatura y utilizada en este trabajo se reporta en la tabla 35.

6. Tetracloruro de Carbono, de la compañía Aldrich, con una pureza indicada de 99.9 + % mol y un contenido de agua indicado menor a 0.01 % mol. Se utilizó (sin realizarle alguna purificación adicional u otro tratamiento) como líquido referencia en la medición de densidades de algunos sistemas acuosos y de todos los sistemas con n-alcanos. Su densidad reportada en la literatura y utilizada en este trabajo se reporta en la tabla 35.

Tabla 35. Algunas propiedades físicas a 298.15 K de los solventes utilizados.

| Líquido | Peso molecular(g/mol) | Densidad (g/cm ³) | Cp volum. (J/cm ³ K) |
|---|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Agua (H ₂ O) | 18.0153 | 0.999047 | 4.16696 |
| n-Heptano (C ₇ H ₁₆) | 100.204 | 0.67951 | 1.5240 |
| n-Nonano(C ₉ H ₂₀) | 128.258 | 0.71381 | 1.5830 |
| n-Decano (C ₁₀ H ₂₂) | 142.285 | 0.72625 | 1.6049 |
| Ciclohexano (C ₆ H ₁₂) | | 0.773896 | |
| Tetracl.carbono(CCl ₄) | | 1.584379 | |

Los pesos moleculares se calcularon utilizando la última recomendación de la I.U.P.A.C. sobre pesos atómicos (C = 12.011(1), H = 1.00794(7) y O = 15.9994(3)) (I.U.P.A.C, 1994). Las densidades del agua, n-heptano, n-nonano y n-decano a 298.15 K se tomaron de la misma referencia (Riddick, 1970). Como en algunos sistemas acuosos los resultados experimentales se modifican alrededor de la sexta (para la densidad) o quinta (para la capacidad calorífica volumétrica) cifra decimal, se requirió utilizar líquidos de referencia cuyas densidades se hayan reportadas con al menos seis cifras decimales : agua (Riddick, 1970), ciclohexano (Herington, 1976) y tetracloruro de carbono (Malatesta, 1987). Para el caso de la capacidad calorífica volumétrica (J/cm³ K), los valores se calcularon a partir de los valores recomendados por la I.U.P.A.C, de sus densidades y sus pesos moleculares. Así, a 298.15 K, para el agua (Sato, 1991) se tomó el valor de 4.1793 J/g K (Stimson, 1955). Para el n-heptano, aunque se ha reportado un valor de 224.89 J/mol K corregido a la ITS 90 (Zabransky, 1994), se seleccionó el valor de 222.74 J/mol K (Ruzicka,1991 & Fortier, 1976a) de una referencia específica sobre Cp de n-alcanos donde el valor del n-nonano es de 284.43 J/mol K y el del n-decano es de 314.43 J/mol K, para mantener consistencia entre los valores (Ruzicka, 1991).

Los solutos anfílicos utilizados en este trabajo son los éteres mono n-alquílicos de diferentes polietilenglicoles, de fórmula general $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{(m-1)}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{n}\text{OH}$ y abreviatura C_mE_n , donde m indica el número de grupos metilo y metileno de la porción hidrofóbica y n señala el número de grupos etoxilados (unidades $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) que forman la porción hidrofílica del compuesto. Así, el anfífilo C_4E_1 es el éter mono n-butílico del etilenglicol (o 2-butoxietanol), el C_6E_2 es el éter mono n-hexílico del dietilenglicol (o 2-(2-hexoxietoxi) etanol), etc. Existe información variada de la síntesis, usos y propiedades fisicoquímicas de esta familia (Schick, 1967 & 1987; Schöenfeldt, 1969 & Van Oss, 1993) y se pueden obtener muestras homogéneas de diferentes compañías: Aldrich (U.S.A.), Bachem (Suiza), Fluka (Suiza), Jansen (Bélgica), Nikko (Japón), Tokio Kasei (Japón), etc. En las tablas 36 a 40 se anotan los solutos C_mE_n estudiados para cada derivado del polietilenglicol, su procedencia, pureza y densidad (ρ) indicadas (o estimadas via regresión lineal), su fórmula química condensada y su peso molecular (M) calculado via la última recomendación de la I.U.P.A.C. sobre pesos atómicos (C = 12.011(1), H = 1.00794(7) y O = 15.9994(3)) (I.U.P.A.C., 1994).

Tabla 36. Anfífilos C_mE_n del etilenglicol estudiados.

| C_mE_1 | Compañía | Pureza, %mol | ρ , g/cm ³ | Fórmula | M, g/mol |
|------------------------|----------|--------------|----------------------------|--|----------|
| C_1E_1 | Aldrich | 99.9 | 0.965 | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ | 76.095 |
| C_2E_1 | Aldrich | 99+ | 0.930 | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 90.122 |
| C_3E_1 | Eastern | | 0.917 _{estimada} | $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ | 104.204 |
| C_4E_1 | Aldrich | 99+ | 0.903 | $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ | 118.176 |
| C_5E_1 | Fluka | > 97 | 0.893 | $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ | 132.203 |
| C_6E_1 | Fluka | > 99 | 0.888 | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ | 146.230 |
| C_8E_1 | Fluka | > 98 | 0.880 | $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ | 172.268 |

Tabla 37. Anfífilos C_mE_n del dietilenglicol estudiados

| C_mE_2 | Compañía | Pureza, %mol | ρ , g/cm ³ | Fórmula | M, g/mol |
|------------------------|----------|--------------|----------------------------|--|----------|
| C_1E_2 | Aldrich | 99 | 1.010 | $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$ | 120.148 |
| C_2E_2 | Aldrich | 99+ | 0.999 | $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ | 134.175 |
| C_4E_2 | Aldrich | 99+ | 0.967 | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ | 164.229 |
| C_5E_2 | Fluka | > 98 | 0.942 | $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3$ | 176.256 |
| C_6E_2 | Aldrich | 99 | 0.935 | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$ | 190.184 |
| C_8E_2 | Fluka | > 98 | 0.919 | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_3$ | 218.337 |

Tabla 38. Anfífilos C_mE_n del trietilénglicol estudiados

| C_mE_3 | Compañía | Pureza, %mol | ρ , g/cm ³ | Fórmula | M, g/mol |
|----------|----------|--------------|----------------------------|-------------------|----------|
| C_1E_3 | Aldrich | 95 | 1.026 | $C_7H_{16}O_4$ | 164.202 |
| C_2E_3 | Fluka | > 98 | 1.020 | $C_8H_{18}O_4$ | 178.229 |
| C_4E_3 | Fluka | ≈ 80 | 0.990 | $C_{10}H_{22}O_4$ | 206.282 |
| C_5E_3 | Fluka | > 98 | 0.971 | $C_{11}H_{24}O_4$ | 220.309 |
| C_6E_3 | Fluka | > 97 | 0.961 | $C_{12}H_{26}O_4$ | 234.336 |
| C_6E_3 | Bachem | > 98 | 0.961 _{estimada} | $C_{12}H_{26}O_4$ | 234.336 |
| C_7E_3 | Bachem | | 0.955 _{estimada} | $C_{13}H_{28}O_4$ | 248.363 |
| C_8E_3 | Fluka | > 98 | 0.948 | $C_{14}H_{30}O_4$ | 262.390 |
| C_8E_3 | Bachem | > 99 | 0.948 _{estimada} | $C_{14}H_{30}O_4$ | 262.390 |

Tabla 39. Anfífilos C_mE_n del tetraetilénglicol estudiados

| C_mE_4 | Compañía | Pureza, %mol | ρ , g/cm ³ | Fórmula | M, g/mol |
|----------|----------|--------------|----------------------------|-------------------|----------|
| C_6E_4 | Bachem | | 0.985 _{estimada} | $C_{14}H_{30}O_5$ | 278.389 |
| C_7E_4 | Fluka | > 98 | 0.977 | $C_{15}H_{32}O_5$ | 292.416 |
| C_8E_4 | Fluka | > 98 | 0.969 | $C_{16}H_{34}O_5$ | 306.443 |
| C_8E_4 | Bachem | > 98 | 0.969 _{estimada} | $C_{16}H_{34}O_5$ | 306.443 |

Tabla 40. Anfífilos C_mE_n del pentaetilénglicol estudiados

| C_mE_5 | Compañía | Pureza, %mol | ρ , g/cm ³ | Fórmula | M, g/mol |
|----------|----------|--------------|----------------------------|-------------------|----------|
| C_6E_5 | Fluka | > 98 | 1.002 | $C_{16}H_{34}O_6$ | 322.442 |
| C_6E_5 | Bachem | > 98 | 1.002 _{estimada} | $C_{16}H_{34}O_6$ | 322.442 |
| C_7E_5 | Fluka | > 98 | 0.994 | $C_{17}H_{36}O_6$ | 336.469 |
| C_8E_5 | Fluka | > 97 | 0.985 | $C_{18}H_{38}O_6$ | 306.443 |
| C_8E_5 | Bachem | > 98 | 0.985 _{estimada} | $C_{18}H_{38}O_6$ | 350.496 |

También se utilizaron como solutos en algunos experimentos a : i) el éter mono n-dodecílico del tetraetilénglicol ($C_{12}E_4$); ii) los éteres monometílicos del propilénglicol (C_1P_1), del dipropilénglicol (C_1P_2), y del tripropilénglicol (C_1P_3); iii) el éter isopropílico del etilénglicol ($isoC_3E_1$); iv) al éter tert-butílico del propilénglicol ($tertC_4P_1$); v) algunos n-alcoholes (C_mE_0), y vi) al dodecil sulfato de sodio (SDS). Los datos relevantes de todos estos se indican en la tabla 41.

Tabla 41. Otros anfifilos no iónicos estudiados.

| C_mE_n, C_mP_n | Compañía | Pureza, %mol | $\rho, \text{g/cm}^3$ | Fórmula | M, g/mol |
|------------------|----------|--------------|-----------------------|----------------------|----------|
| $C_{12}E_4$ | Sigma | pfs. | 0.95 | $C_{20}H_{42}O_5$ | 362.55 |
| C_1P_1 | Aldrich | 98 | 0.922 | $C_4H_{10}O_2$ | 90.122 |
| C_1P_2 | Aldrich | 97 | 0.938 | $C_7H_{16}O_3$ | 148.202 |
| C_1P_3 | Aldrich | 98 | 0.968 | $C_{10}H_{22}O_4$ | 206.282 |
| iso C_3E_1 | Aldrich | 99 | 0.903 | $C_5H_{12}O_2$ | 104.149 |
| tert C_4P_1 | Fluka | > 98 | 0.874 | $C_7H_{16}O_2$ | 132.203 |
| C_1E_0 | Aldrich | 99.9+ | 0.791 | C_1H_3O | 31.034 |
| C_2E_0 | Baker | 99.8 | 0.785 | C_2H_6O | 46.069 |
| C_4E_0 | Aldrich | 99.8 | 0.810 | $C_4H_{10}O$ | 74.123 |
| C_6E_0 | Aldrich | 98 | 0.814 | $C_6H_{14}O$ | 102.177 |
| C_7E_0 | Aldrich | 98 | 0.822 | $C_7H_{16}O$ | 117.203 |
| C_8E_0 | Aldrich | 99.6 | 0.827 | $C_8H_{18}O$ | 130.230 |
| $C_{10}E_0$ | Aldrich | 99+ | 0.829 | $C_{10}H_{22}O$ | 158.284 |
| SDS | Aldrich | 98 | sólido | $C_{12}H_{25}SO_4Na$ | 288.384 |

Además, para comparar su conducta, se midieron diferentes éteres y poliéteres lineales: éter etílico (C_4O), éter n-propílico (C_6O), éter n-butílico (C_8O), éter n-pentílico ($C_{10}O$), 2,5-dioxaheptano (G_1) y 2,5,8-trioxanonano (G_2), cuyos datos relevantes se indican en la tabla 42.

Table 42. Eteres y poliéteres lineales estudiados.

| Símbolo | Compañía | Pureza, %mol | $\rho, \text{g/cm}^3$ | Fórmula | M, g/mol |
|-----------|----------|--------------|-----------------------|-----------------|----------|
| C_4O | Aldrich | 99.9 | 0.708 | $C_4H_{10}O$ | 74.123 |
| C_6O | Aldrich | 99+ | 0.736 | $C_6H_{14}O$ | 102.177 |
| C_8O | Aldrich | 99+ | 0.764 | $C_8H_{18}O$ | 130.230 |
| $C_{10}O$ | Aldrich | 97 | 0.785 | $C_{10}H_{22}O$ | 158.284 |
| G_1 | Aldrich | 99+ | 0.867 | $C_4H_{10}O_2$ | 90.122 |
| G_2 | Aldrich | 99 | 0.937 | $C_6H_{14}O_3$ | 113.115 |

Por la bibliografía consultada (RSC, 1989) e información de los fabricantes (Fluka y Sigma) se sabe que los solutos estudiados tienen baja toxicidad. Con respecto a su estabilidad química, todos los anfifilos C_mE_n y los poliéteres lineales se almacenaron en el refrigerador para evitar la formación de peróxidos en la cadena etoxilada (Donbrow, 1987).

4.2 Composicion.

Para todos los sistemas binarios estudiados el primer paso es la selección de al menos diez composiciones en fracción mol alrededor de la región diluida para poder estudiar los procesos de disolución y agregación de los anfífilos C_mE_n (1) en n-heptano (2) o en agua (2) a 298.15 K. El proceso de selección de las composiciones de trabajo se describe a continuación :

i) En general, para todos los sistemas con n-heptano se escogieron composiciones $X_1 < 0.1$, ya que en ese intervalo ocurre el máximo cambio en la agregación de los n-alcoholes (C_mE_0). Así, se seleccionaron composiciones en alta dilución (p. ej. $X_1 \approx 0.001, 0.002, 0.003$, etc) para estudiar la disolución, y en mayores intervalos (p. ej. $X_1 \approx 0.005, 0.007, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1$, etc) para determinar la agregación. Estas composiciones se modifican a conveniencia según los resultados obtenidos con sistemas similares. También, en algunos sistemas especiales se eligieron mezclas en todo el intervalo de composición para observar los efectos en las propiedades de superficie, p. ej. utilizando $X_1 \approx 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0.

ii) En el caso de los sistemas acuosos se escogieron composiciones alrededor del valor donde se esperaba ocurriera la formación de agregados. Esta composición (cmc) cambia para cada m de cada anfífilo C_mE_n según la ecuación 1 :

$$\log \text{cmc} = 2 - 0.5 m \quad (1)$$

donde la cmc, que está en moles/litro se convirtió a fracción mol. De esta manera, se seleccionaron composiciones antes (para estudiar también el proceso de disolución) y después de la correspondiente X_{cmc} para cada anfífilo C_mE_n : $X_{\text{cmc}} = 0.36$ para $m = 1$, $X_{\text{cmc}} = 0.15$ para $m = 2$, $X_{\text{cmc}} = 0.05$ para $m = 3$, $X_{\text{cmc}} = 0.018$ para $m = 4$, $X_{\text{cmc}} = 0.0055$ para $m = 5$, $X_{\text{cmc}} = 0.0018$ para $m = 6$, $X_{\text{cmc}} = 0.00058$ para $m = 7$ y $X_{\text{cmc}} = 0.00018$ para $m = 8$. Las composiciones específicas varían para cada sistema, pero en general se preparan al menos cinco composiciones antes de la cmc y la mayor cantidad posible después de ésta.

El siguiente paso después de hacer la selección de las composiciones es escoger el volumen total de cada solución y realizar los cálculos necesarios para preparar las mismas.

Para cada solución orgánica se eligió preparar diez mililitros totales excepto para las soluciones en alta dilución donde se prepararon veinte mililitros. Para las soluciones acuosas, dependiendo de la existencia de suficiente anfífilo C_mE_n , se seleccionó preparar diez o veinticinco mililitros totales de cada composición.

Como todos los reactivos utilizados son líquidos a temperatura ambiente, se utilizó la ecuación 2 para calcular el volumen de soluto V_1 a agregar para obtener la fracción mol deseada X_1 en el volumen total escogido V_T , conociendo la fracción mol, densidad y peso molecular del solvente (X_2, ρ_2 y M_2) y la densidad y peso molecular del soluto (ρ_1 y M_1) de cada sistema.

$$V_1 = \frac{V_T}{\left(1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1}\right)} \quad (2)$$

El volumen del solvente V_2 se calcula de $V_2 = V_T - V_1$. Estos volúmenes son sólo aproximados ya que la composición real se obtiene pesando cada componente.

En el caso de solutos sólidos, como el dodecil sulfato de sodio, una vez seleccionadas las composiciones de estudio se fijó el volumen de agua de cada solución en 10 ml, y de la ecuación $m_1 = X_1 M_1 n_2 / X_2$, donde n_2 es el número de moles en 10 ml de agua, se calculó el peso de soluto m_1 necesario para obtener la composición seleccionada.

El tercer paso es preparar con extremo cuidado a las soluciones requeridas para cada sistema y obtener el peso de cada componente de la solución para después calcular la fracción mol calculada y su incertidumbre. Todas las soluciones se prepararon en matraces aforados de vidrio con tapón esmerilado y capacidad de diez o veinticinco mililitros. Cada matraz contiene un pequeño imán cubierto de teflón. El procedimiento consiste en primero tarar el matraz tapado conteniendo el magneto en una balanza analítica Mettler AT250 en el intervalo de precisión ± 0.00001 g para una capacidad total de 52 gramos. Esta balanza regula automáticamente los factores perturbadores originados por corrientes de aire, atracción terrestre variable, vibraciones en la base o fluctuaciones de temperatura (Rutishauser, 1989). Para preparar las composiciones y evitar pérdidas por evaporación se recomienda agregar inicialmente el componente de menor presión de vapor. Por esto, en casi todos los sistemas estudiados se agregó primero, de una sola vez y hacia el fondo del matraz, el volumen de soluto sin degasificar contenido en jeringas de vidrio adecuadas. Entonces se tapó el matraz y se leyó el peso del componente uno g_1 hasta en cinco cifras decimales. Para agregar pequeños volúmenes se utilizaron jeringas de vidrio Hamilton de 100 y 500 μ l y para volúmenes mayores se emplearon jeringas de vidrio de 10 ml. Todas las jeringas utilizadas cuentan con agujas largas de acero inoxidable. Finalmente se agregó el volumen del solvente sin degasificar utilizando jeringas de vidrio de 10 o 20 mililitros y se tapó inmediatamente el matraz. Entonces se leyó el peso del componente dos más el peso del componente uno g_{1+2} hasta en cinco cifras decimales.

Con los valores de los pesos de los componentes uno g_1 y dos g_2 , sus incertidumbres absolutas ($\delta g_1 = 0.00002$ g y $\delta g_2 = 0.00003$ g), los pesos moleculares del soluto M_1 y del solvente M_2 y sus incertidumbre absolutas ($\delta M_1 = \delta M_2 = 0.001$ g/mol para todos excepto $\delta M_2 = 0.0001$ g/mol para el agua) se calcularon las fracciones mol de las composiciones preparadas (X_1 y X_2) con la ecuación 3 y sus incertidumbres absolutas (δX_1 y δX_2), siguiendo el procedimiento de propagación de incertidumbres en operaciones aritméticas (Oda, 1987).

$$X_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\left(\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}\right)} \quad (3)$$

Los resultados de las fracciones mol calculadas se reportan en el capítulo 8 de Tablas de datos junto con un promedio de sus incertidumbres absolutas o relativas. Aunque la cantidad de cifras decimales confiables de cada sistema varía de sistema a sistema (dependiendo de la diferencia en los pesos moleculares de soluto y solvente) se obtiene que, en general, las incertidumbres absolutas de la fracciones mol X_1 de los sistemas orgánicos y acuosos estudiados son en promedio menor a los valores respectivos de 5×10^{-6} y 5×10^{-8} , y así los valores de fracción mol reportados con cuatro y seis cifras decimales, respectivamente, son muy confiables. Además, se consideró que el cambio de composición debido a evaporación es nulo ya que se utilizaron matraces con un mínimo espacio para el vapor y que las presiones de vapor de prácticamente todos los reactivos utilizados son bajas.

Una vez preparadas las soluciones binarias de n-heptano, a cada una de ellas se le midió su densidad y capacidad calorífica volumétrica o su tensión superficial y su estabilidad de espuma. A las soluciones acuosas binarias de diez mililitros se les midió únicamente su densidad y su capacidad calorífica volumétrica, pero a cada solución acuosa binaria de veinticinco mililitros se le determinó además su tensión superficial y su estabilidad de espuma.

Con respecto a los sistemas ternarios, para poder estudiar los procesos de disolución y agregación de los anfífilos C_mE_n (1) en las fases ricas de n-heptano (2) o agua (3) a 298.15 K, lo primero que se necesita es el diagrama de fases a la temperatura de trabajo y en especial las composiciones de las diferentes líneas de unión que existen en las regiones de dos y tres fases. Entonces se seleccionan las líneas de unión adecuadas. El paso siguiente podría ser el ubicar composiciones totales (X_1 , X_2 y X_3) sobre estas líneas de unión y calcular los volúmenes de 1, 2 y 3 necesarios para obtener V_T mililitros totales de la composición requerida según la ecuación 4 :

$$V_1 = \frac{V_T}{\left(1 + \frac{X_2 M_2 \rho_1}{X_1 M_1 \rho_2} + \frac{X_3 M_3 \rho_1}{X_1 M_1 \rho_3}\right)} \quad (4)$$

Sin embargo, este procedimiento no garantiza generar volúmenes similares de las fases acuosa y orgánica. Por esto, la forma de preparación de soluciones en los sistemas ternarios se revisará junto con los resultados en la sección correspondiente.

4.3 Densidad.

Las densidades de las soluciones estudiadas se determinaron con un densímetro de celda oscilante Sodev modelo 03D (Sherbrooke, P.Q., Canadá). Este equipo mide la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico (un tubo conteniendo la solución deseada) excitado electrónicamente. El principio es el siguiente : La masa total M del oscilador comprende la masa del tubo M_0 y la masa de la solución a estudiar $M_S = \rho V$, donde ρ es la densidad de la solución a investigar contenida en un volumen V . El modo de vibración de esta oscilación se supone igual al de una masa M unida a un resorte con una constante de elasticidad C realizando una vibración libre no amortiguada, así que su frecuencia de resonancia es $f = (1/2\pi)(C/M)^{1/2}$. El periodo de oscilación es $\tau = 1/f = 2\pi ((M_0 + \rho V)/C)^{1/2}$ y la densidad es $\rho = -M_0/V + [C/(4\pi^2)] \tau^2$; es decir :

$$\rho = A + B \tau^2 \quad (5)$$

de esta manera, la masa de la solución estudiada (contenida en un volumen fijo y determinado entre los puntos de soporte del oscilador al cuerpo del equipo) cambia la frecuencia natural del oscilador y su densidad puede determinarse fácilmente conociendo su periodo de oscilación en la celda τ y las constantes A y B que sólo dependen del diseño del instrumento (Kratky, 1969; Picker, 1974 & Handa, 1979).

El diseño del densímetro utilizado comprende un tubo de acero inoxidable con forma de V con 0.11 cm d.e. y 0.08 cm d.i. que se encuentra soldado a una sección de bronce que cierra un recipiente de cobre. La frecuencia de vibración del tubo se activa y mantiene con un traductor magnético conectado a un circuito electrónico (figura 85).

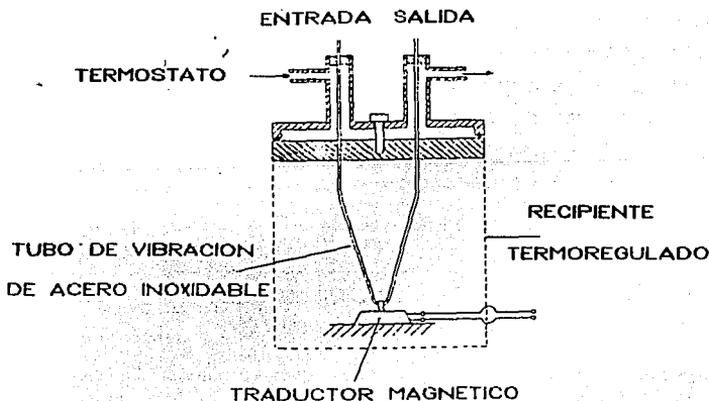


Figura 85. Esquema del densímetro de celda oscilante (Picker, 1974).

El periodo de oscilación del tubo lleno de solución ($\approx 2000 \mu\text{s}$) se mide con un contador universal de alta resolución ($10^{-5}\mu\text{s}$), conectado a un microprocesador que puede calcular valores promedio del periodo entre 10, 100, 1000, 10000 y 100000 ciclos. Mientras más ciclos se toman en el promedio el periodo es más preciso pero el tiempo de lectura se alarga. Con promediar 10^4 ciclos se obtienen periodos con cuatro cifras significativas (en intervalos de ≈ 20 s), suficientes para alcanzar una precisión en la densidad de 3 ppm (Picker, 1974). Para poder obtener ésta precisión se necesita además contar con una estabilidad en la temperatura de ± 0.001 K, que se logra con el control de temperatura Sodev modelo CT-L (Sherbrooke, P.Q., Canadá) y una microbomba que circula el fluido termostático (solución acuosa de etilenglicól al 20 % peso) por el densímetro y el microcalorímetro con un flujo de 2 l/min.

Este densímetro alcanza un equilibrio térmico muy rápidamente ($\approx 2-3$ minutos), y así puede ser trabajado en forma estática, donde sólo se requieren alrededor de 0.5 ml para llenar el tubo oscilante, o en forma continua, donde requiere un flujo de $\approx 0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ para obtener lecturas reproducibles. En todos nuestros experimentos se trabajó en la forma continua, a presión atmosférica y a la temperatura de 298.150 K oscilando en ± 0.001 K o menos durante varias horas, medida (en volts) con un termistor calibrado con un termómetro de resistencia de platino. Los líquidos se introdujeron por gravedad en el densímetro. El flujo se reguló y mantuvo constante en $\approx 1 \text{ ml}/\text{min}$ con ayuda de bombas peristálticas Gilson modelos Miniplus 2 y 3 (Villers le Bel, Francia) ubicadas a la salida del densímetro. Se introduce primero el solvente del sistema, después cada solución y al final el líquido de referencia adecuado, dependiendo si la densidad de las soluciones son mayores o menores a la del solvente. De esta manera las densidades de las soluciones estudiadas son interpoladas entre dos valores que se conocen con una alta precisión. Se trabajó en la opción de promediar 10^4 ciclos y se obtuvieron al menos diez periodos promedio con cuatro cifras decimales similares (que se generan en ≈ 5 minutos luego que cada líquido entra al densímetro) que fueron a su vez promediados. Con estos periodos promedios obtenidos en μs con cuatro cifras decimales para el solvente y el líquido de referencia correspondiente y con sus densidades reportadas en la literatura se obtiene los valores de las constantes A y B utilizando la ecuación 5. Con A y B (obtenidas independientemente en cada experimento para asegurar la reproducibilidad del experimento) y con los periodos promedio de cada solución se calcula su densidad. En estas condiciones y considerando el cuidado que se tuvo en la preparación de las composiciones y la precisión con que se conocen las densidades de los líquidos de referencia, se estima que las densidades de todas las soluciones acuosas y orgánicas de los sistemas binarios estudiados tienen una incertidumbre menor a $0.000003 \text{ g}/\text{cm}^3$ y $0.00001 \text{ g}/\text{cm}^3$, respectivamente, que son del orden de las reportadas en la literatura para la misma técnica (p. ej. Picker, 1974, Kale, 1977, Handa, 1979, Takenaka, 1980, Fermegli, 1988, Matteoli, 1994, etc)

4.4 Capacidad calorífica volumétrica.

Las capacidades caloríficas volumétricas a presión constante de las soluciones estudiadas se midieron en dos microcalorímetros diferenciales de flujo Picker modelo CP-C y sus unidades de detección térmica DT-C, ambos de la compañía Sodev (Sherbrooke, P.Q., Canadá) (figura 86).

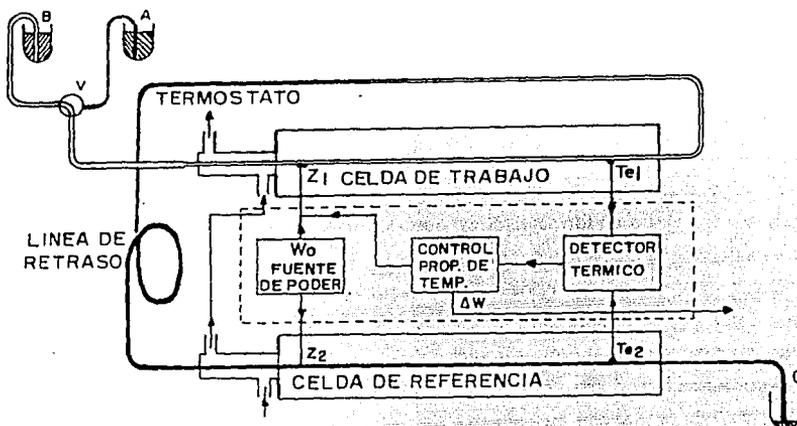


Figura 86. Microcalorímetro diferencial de flujo Picker indicando la válvula V, el líquido de referencia A, el líquido a medir B, Los diodos $Z_{1,2}$ y los termistores $T_{1,2}$ (Sodev, 1994).

Este equipo diferencial cuenta con dos celdas de acero inoxidable (de trabajo y de referencia) termostatizadas y al vacío, por las cuales fluyen los líquidos de manera continua por gravedad, y una unidad de detección térmica que suministra una energía constante a las dos celdas y determina con alta precisión su diferencia en capacidad calorífica volumétrica via un circuito de compensación. Normalmente el líquido utilizado se colecta al final en un recipiente de desechos C, pero en todos los experimentos realizados la salida se conectó al densímetro y a su salida se ubicó una bomba peristáltica Gilson modelo Miniplus 2 o 3 (Villers le Bel, Francia) que reguló y mantuvo el flujo constante en ≈ 1 ml/min. De esta manera se midieron en forma continua la capacidad calorífica y la densidad. Las dos celdas del microcalorímetro se mantienen a temperatura constante con una estabilidad de ± 0.001 K, que se logra con el control de temperatura Sodev modelo CT-L (Sherbrooke, P.Q., Canadá) y una microbomba que circula el fluido termostático (solución acuosa de etilenglicol al 20 % peso) por el densímetro y el microcalorímetro con un flujo de 2 l/min. El vacío en el interior de las dos celdas se mantiene con una bomba mecánica en alrededor de 10^{-3} mm de Hg, que se miden en un sensor Pirani de Cole Parmer.

El principio de operación es el siguiente : Una vez que se han alcanzado las estabilidades térmica ($T = 298.150 \pm 0.001$ K) y mecánica ($P = 10^{-3}$ mm de Hg), y que fluye en forma constante (≈ 1 ml/min) por todo el sistema el solvente (que es el líquido de referencia A en la capacidad calorífica), se conecta la salida del control proporcional de temperatura ΔW de la detección térmica a un graficador con escala entre 1 y 20 volts (Lineseis modelo 1-6512). Entonces, se enciende la fuente de poder W_o de la unidad de detección térmica que suministra una potencia de calentamiento de 2, 20 o 100 mW en total a ambas celdas via los diodos Z_1 y Z_2 de ≈ 7.5 V cada uno en la corriente utilizada (figura 86). En todos los experimentos realizados se trabajó en la opción de 20 mW y se encontró que esta potencia eleva la temperatura de las celdas de trabajo y referencia en un gradiente $\Delta T = 0.3$ K, así que todas las capacidades caloríficas volumétricas Cp^V se midieron en realidad a 297.85 K. Sin embargo, para el tipo de sistemas que se trabajó, este pequeño incremento de temperatura no modifica en forma dramática los valores si se midieran a 298.15 y así se considera ésta su temperatura de medida (Fortier, 1986b & Perron, 1993). En estas condiciones se enciende en sí el detector térmico que mide los gradientes de temperaturas de las dos celdas via los termistores T_1 y T_2 . Estos gradientes son iguales cuando el solvente se encuentra en ambas celdas. En este estado estacionario se introduce la solución a medir B en el instrumento mediante una válvula de precisión que evita la introducción de burbujas. Poco a poco la celda de trabajo se llena de este líquido (como lo ilustra la figura 86) y gracias a la línea de retraso que permite se alcance un equilibrio estacionario con un líquido en cada celda, ahora se detecta un cambio en el gradiente de temperatura de la celda de trabajo (ΔT en cada celda depende de la potencia de calentamiento del equipo W_o (constante), del flujo volumétrico (constante) y de la capacidad calorífica volumétrica del líquido). En esta situación la detección térmica suministra una potencia (ΔW) a la celda de trabajo hasta obtener que los gradientes de temperatura en ambas celdas sean iguales, y así el instrumento actúa como una balanza térmica. Esta potencia ΔW se obtiene en volts en el graficador y corresponde a la diferencia entre las capacidades caloríficas de los líquidos en la celda de trabajo (Cp^V_B , que se desea conocer) y la celda de referencia (Cp^V_A , que se conoce con precisión). Considerando que las capacidades caloríficas volumétricas varían de forma lineal dentro del gradiente de temperatura producido, entonces la relación entre la diferencia de Cp^V y la Cp^V del líquido de referencia puede obtenerse en términos de la relación entre la potencia compensada ΔW y la potencia inicial W_o via la ecuación 6 (Picker, 1971) :

$$\frac{\Delta Cp^V}{Cp^V_A} = \frac{Cp^V_B - Cp^V_A}{Cp^V_A} = \frac{\Delta W}{W_o} \quad (6)$$

La potencia W_o se obtiene multiplicando la medición del voltaje V_o del diodo en la celda de referencia (7.156 V del calorímetro utilizado en las soluciones orgánicas y 7.211 del calorímetro utilizado en las soluciones acuosas) por la medición de la corriente I_o cuando se suministran ≈ 20 mW al equipo (3.052 mA en el equipo "orgánico" y 3.1645 en el equipo "acuoso"), de manera que las potencias de calentamiento iniciales ($W_o = V_o I_o$) son 21.84 mW para el calorímetro "orgánico" y 22.851 mW para el calorímetro "acuoso". Para conocer la potencia compensada ΔW se requiere hacer una calibración del voltaje de salida del equipo de detección térmica. Esta calibración consiste en aplicar una potencia de calibración ΔW_{cal} perfectamente conocida que produzca una señal en el voltaje del 90 % del total de la escala. En la práctica, se fija una I_{cal} apropiada y se mide el voltaje H_{cal} en el graficador. De esta manera, las desviaciones producidas debido a una ΔC_p^v , i. e. las ΔW en forma de H_x , pueden ahora ser cuantificadas con la relación $\Delta W = (I_{cal} V_{cal} H_x) / H_{cal}$, donde V_{cal} es el voltaje de operación del diodo de la celda de trabajo (7.156 V calorímetro orgánico y 7.221 V calorímetro acuoso). Substituyendo esta información en la ecuación 6 y despejando Cp_B^v , se tiene :

$$Cp_B^v = Cp_A^v \left(1 + \frac{V_{cal} I_{cal} H_x}{V_o I_o H_{cal}} \right) \quad (7)$$

que es la ecuación utilizada para calcular la capacidad calorífica volumétrica de los líquidos y soluciones cuando se encuentran en la celda de trabajo del microcalorímetro Picker (Sodev, 1994).

Con respecto al límite de detección del equipo, éste depende de la selección de la potencia de calentamiento (2, 20 o 100 mW) y de la sensibilidad de trabajo ($\pm 0.3, 1, 3, 10$ o 30 mW). En todos los experimentos desarrollados se trabajó con una potencia de 20 mW en una sensibilidad de ± 3 mW (que produjo gradientes de temperatura de 0.3 K) registrando los voltajes H_x en escalas de 500 o 1000 mV, por lo que se alcanzó fácilmente la sensibilidad de 5×10^{-5} J/cm³K en la capacidad calorífica volumétrica que estima el fabricante (Sodev, 1994).

El registro de voltaje a lo largo del experimento se muestra en forma esquemática en la figura 87, indicando qué líquidos se encuentran en cada celda. El experimento inicia luego de alcanzar equilibrio térmico, mecánico y mantener un flujo constante. Con el solvente A dentro del equipo se desarrolla una calibración que produce un voltaje H_{cal} , medido desde la línea base hasta la meseta constante. Al regresar el registro a la línea base inicial (≈ 7 minutos) se introduce la primer solución a ser medida (Sol. 1) que produce una desviación (positiva o negativa) en el registro, cuya altura H_x es proporcional a su Cp^v . Al regresar la lectura a la línea base ahora se introduce la solución siguiente (Sol. 2) y el proceso se repite sucesivamente hasta la solución final que, podría ser, el soluto puro B. De esta forma el experimento se realiza en forma muy rápida y continua. Al final se miden I_o, V_o, I_{cal} y V_{cal} para realizar los cálculos de Cp^v con la ec. 7.

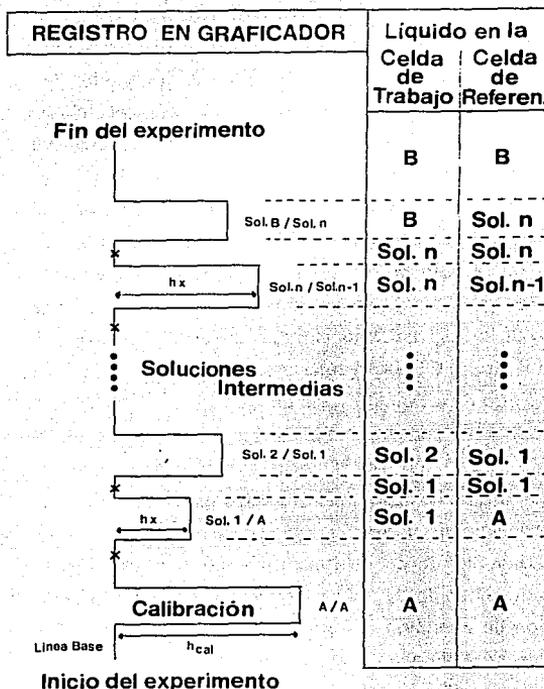


Figura 87. Registro experimental durante la medición de capacidades caloríficas volumétricas.

Para incrementar la precisión de los valores de C_p^V de las soluciones muy diluidas se realizó la comparación de cada solución con la C_p^V del solvente, hasta que, por la magnitud de sus diferencias, esto ya no es posible. Entonces se siguió el procedimiento de la figura 87. Para aprovechar la rápida respuesta que tiene el equipo (3 seg) y para reducir al máximo las vibraciones que se producen al introducir las muestras, se optimizó éste proceso con una válvula múltiple de seis posiciones colocada muy cerca de la entrada de la celda de trabajo. Con esta innovación, manteniendo el flujo constante durante todo el experimento, trabajando en las condiciones antes mencionadas y tomando en cuenta la precisión con que se conocen las C_p^V de los líquidos de referencia, se asegura que la capacidad calorífica volumétrica a presión constante de todas las soluciones acuosas y orgánicas de los sistemas binarios estudiados tienen una incertidumbre menor a $0.00005 \text{ J/cm}^3 \text{ K}$; i.e. de un orden similar a las reportadas en la literatura para la misma técnica (Picker, 1971; Grolrier, 1975; Desnoyers, 1976 & Fortier, 1976a y b).

4.5 Tensión superficial.

Las tensiones superficiales σ de las soluciones estudiadas se determinaron con un tensiómetro Du Noüy (una balanza de torsión) y un anillo de platino con $R/r = 54.5$ y circunferencia media $2\pi R = 6.004$ cm, ambos de la compañía Cenco (Chicago, Ill., U.S.A.). El anillo de torsión del instrumento (cuerda de guitarra de diámetro 0.028 cm) se calibró utilizando pesos que correspondieron a tensiones superficiales de 64.3, 47.2 y 16.5 dinas/cm. Para realizar las lecturas experimentales, las soluciones se vacian una por una en una celda de vidrio limpia de dimensiones adecuadas y construida por Cristalab. La celda es cilíndrica, tiene 7 cm de diámetro, 1.8 cm de altura, se encuentra rodeada por una camisa de vidrio y posee un abertura circular superior de 2.6 cm, por donde se introduce el anillo de medición. La celda se mantiene en equilibrio térmico de 298.15 ± 0.05 K con agua termostatazada que circula por la camisa de vidrio por un baño digital Haake GH (Karlsruhe, Alemania) y por la agitación magnética que produce un pequeño iman cubierto de teflón que hace girar la solución. Este equilibrio se alcanza rápidamente (en cinco minutos) y se corrobora midiendo la temperatura en la solución directamente con termistores YSI de la serie 700 conectados a un termómetro Cole Parmer modelo 8502-20 (Niles, Ill., U.S.A.), calibrados ambos con un termómetro de resistencia de platino.

En estas condiciones se efectúa la medición con el siguiente procedimiento (ASTM, 1989) : Primero se ajusta la lectura del instrumento a 0.0 dinas/cm. El equipo se alinea con niveles de burbuja, se le coloca el anillo de platino limpio, se gira poco a poco el alambre de torsión hasta obtener la posición de equilibrio del brazo de palanca unido al alambre y al mover la escala de medición. Entonces se eleva poco a poco la celda de trabajo hasta que la superficie de la solución sin agitación toca el anillo y se verifica que la posición de equilibrio permanece constante. Entonces se procede a girar el alambre de torsión hasta que el anillo se separa de la superficie de la muestra. En el momento de ruptura se toma la lectura experimental hasta decimales. La celda se retira del anillo, éste se limpia y se coloca en su soporte. El proceso de medición se repite hasta que se obtengan tres lecturas similares y de ellas se obtiene su promedio.

Finalmente, se multiplica el valor experimental promedio σ^* por un factor de corrección f que toma en cuenta el líquido levantado durante el deprendimiento del anillo de la superficie de la solución. Para obtener este factor primero se obtiene la masa del líquido levantado $m = 4\pi R\sigma^*/g$ ($g = 977.9416$ cm/s²), después se evalúa el volumen correspondiente $V = m/\rho$ (en este paso se requieren la densidad de cada solución) y se calcula el valor R^3/V . Con éste y el cociente R/r se busca en la literatura (Hardkins, 1930) el factor de corrección f , que, multiplicado a σ^* genera el valor corregido σ de la tensión superficial. Con el equipo disponible y siguiendo este procedimiento se alcanza una precisión experimental de 0.1 dinas/cm. Para asegurar la confiabilidad de la técnica se midió σ a 25 °C para el agua y se obtuvo $\sigma = 71.2$ dinas/cm, que tiene un error del 0.8 % con respecto al valor reportado de 71.8 dinas/cm (Riddick, 1970).

4.6 Estabilidad de espumas.

La estabilidad de espuma Σ de las soluciones estudiadas se determinó en una celda cilíndrica de vidrio con 0.9 cm de radio interno, 29 cm de altura, rodeada por una camisa de vidrio y construida en Cristalab. En la parte superior de la celda se encuentra una unión esmerilada hembra 14/23 de donde se sujeta un tubo de vidrio largo de 0.6 cm de diámetro, cuya porción inferior termina en un cilindro de vidrio poroso de 0.8 cm de diámetro y 2 cm de altura, 0.5 alejado de la base de la celda. En este recipiente termostatzado y limpio se vacian las soluciones a las que previamente se les había medido la tensión superficial. La celda se mantiene en equilibrio térmico de 298.15 ± 0.05 K con agua termostatzada que circula por la camisa de vidrio por un baño digital Haake GH (Karlsruhe, Alemania) y por la agitación magnética que produce un pequeño iman cubierto de teflón que hace girar la solución. Este equilibrio se alcanza rápidamente (en cinco minutos) y se corrobora midiendo la temperatura en un termopozo en serie con la celda con termistores YSI de la serie 700 conectados a un termómetro Cole Parmer modelo 8502-20 (Niles. Ill., U.S.A.), calibrados ambos con un termómetro de resistencia de platino.

A la muestra en equilibrio térmico y en agitación se le burbujea aire con un bomba pequeña que, en el caso de las soluciones orgánicas, se seca previamente por una columna de vidrio con drierita con indicador (CaSO_4) y tamiz molecular de 3 Å. El flujo de aire se regula con una válvula de precisión Gilmont (Barrington, Ill., U.S.A.) y se mide con rotámetros Gilmont que pueden leer valores en los intervalos de lectura 0 - 80 y 0 - 250 ml/min con una incertidumbre de ± 5 ml/min y que se encuentran calibrados. En estas condiciones algunas soluciones generan un volumen de espuma V_{esp} sobre la solución que depende de la composición, temperatura, flujo de aire inyectado y de las dimensiones de la celda. Por ésto, se prefiere calcular la estabilidad de espuma Σ

$$\Sigma = \frac{V_{\text{esp}}}{\text{Flujo}} \quad (8)$$

donde V_{esp} es el volumen promedio de espuma en ml que genera cierto Flujo en ml/seg para cada solución. Este valor Σ representa el tiempo de vida media en segundos de una burbuja en la espuma y sólo depende de la composición y la temperatura de trabajo (Bikerman, 1938).

En todos los experimentos en los que se determinó la estabilidad de espuma, a cada solución se le burbujeó aire a diferentes flujos barriendo el intervalo 0 - 250 ml/min. Cada flujo se fijó por un espacio de cinco minutos y entonces se midió la altura de espuma sobre la solución con una incertidumbre de 3 mm. Con el valor del radio interno se calculó el volumen de la espuma en ml que luego se dividió por el flujo en ml/seg para obtener Σ . Se obtuvieron al menos diez valores de Σ para cada composición y se reportó el valor promedio y su desviación estandar.

5. Modelos teóricos.

En el estudio del fenómeno de agregación en solución uno confronta inmediatamente todos los problemas que aparecen al estudiar líquidos. Como las moléculas están a distancias tan cortas que permiten su contacto mutuo, las teorías detalladas deben considerar inevitablemente conceptos relacionados a la geometría molecular, áreas de contacto y fuerzas intermoleculares. Debido a que no existe alguna teoría completa que pueda describir estos sistemas complejos, nos encontramos que es imposible el calcular cualquier propiedad macroscópica de un líquido a partir de las propiedades de sus moléculas aisladas. Si a esto le sumamos que en solución aparecen pronunciadas interacciones del tipo soluto - soluto y soluto - solvente, entonces nuestro problema se agudiza (Gormally, 1983). Por ejemplo, si consideramos la región cibotáctica, es obvio que las moléculas del solvente inmediatamente alrededor de las moléculas de soluto no pueden describirse con los mismos parámetros utilizados para el bulto del solvente. Así, mientras más diferentes son el soluto y el solvente, mayor será la divergencia entre las propiedades de las moléculas del solvente cerca del soluto con respecto a que existen en el bulto del solvente (Kosower, 1968).

La termodinámica ofrece una opción para facilitar el estudio de las interacciones presentes en soluciones y mezclas ya que explica de diversas maneras la naturaleza de estas interacciones. Sin embargo, los métodos que utiliza son limitados al sólo presentar información derivada de las propiedades promedio de un macrosistema, siendo incapaz de proporcionar información directa de las propiedades y estructura microscópicas del sistema. De los modelos termodinámicos desarrollados para estudiar la agregación en solución sobresalen los modelos químicos sobre los modelos estadísticos ya que con aquellos se puede explicar en forma cuantitativa el comportamiento que presentan las propiedades termodinámicas en el proceso de agregación.

En el caso de la agregación de anfífilos en agua se han desarrollado modelos químicos que, en general, pertenecen a las categorías de modelos de pseudoseparación de fases y modelos de acción de masas. En los primeros se asume que la concentración de aparición de agregados es el límite de solubilidad de los monómeros del anfílico y que arriba de esta composición aparece una nueva microfase. Para su descripción se utiliza la termodinámica del equilibrio de fases. En los segundos se asume un equilibrio entre los monómeros y los agregados que contienen un número finito de monómeros, y se describen con la termodinámica del equilibrio químico (Desnoyers, 1987). Finalmente, en la agregación de anfífilos en solventes no polares se utiliza un modelo de equilibrio múltiple para explicar su agregación gradual o autoasociación (Kertes, 1976 & Tanaka, 1988).

5.1 Relaciones Generales.

Las soluciones de anfifilos son usualmente soluciones diluidas donde se busca obtener el comportamiento termodinámico via la medición de propiedades molares aparentes y parciales. En general, cualquier variable de composición es adecuada para describir el comportamiento (fracción mol, % peso, molaridad, etc), pero se recomienda utilizar a la molalidad (moles de soluto / Kg de solvente) ya que con ella es más fácil el calcular las propiedades molares parciales a partir de las propiedades molares aparentes (Young, 1932; Harned, 1943; Glasstone, 1977 & Klotz, 1994). Entonces, en los modelos se parte de una solución que contiene un kilogramo de solvente 1 y m_2 moles de soluto 2. Se asume que el anfifilo no iónico puede existir en dos formas : la especie monomérica A y el agregado micelar M. La fracción de especies monoméricas es α y así se tienen las relaciones de molalidades :

$$m_A = \alpha m_2 \quad (9)$$

$$m_M = \frac{1-\alpha}{N} m_2 \quad (10)$$

donde N es el número de agregación de las micelas monodispersas. En estas condiciones la molalidad del anfifilo en forma de agregado micelar m_{AM} es :

$$m_{AM} = N m_M = (1-\alpha) m_2 \quad (11)$$

La energía de Gibbs total de una solución diluida que contiene 1 kg de solvente es :

$$G = n_1 \mu_1 + \sum_2^i n_i \mu_i \quad (12)$$

$$G = G_1^* - RT \sum m_i + \sum m_i \mu_i + \sum B_{G,i} m_i^2 \quad (13)$$

donde los segundos coeficientes viriales $B_{G,i}$ se introducen para considerar todas las interacciones que ocurren en el sistema que no sean en sí el proceso de agregación micelar. Por ejemplo, las interacciones hidrofóbicas entre los monómeros hidratados antes de agregarse se consideran en $B_{G,M}$ y todas las interacciones entre micelas y entre monómeros y micelas se ubican en $B_{G,A}$.

El potencial químico de cada especie es :

$$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln \alpha m_2 \quad (14)$$

$$\mu_M = \mu_M^\theta + RT \ln \frac{(1-\alpha)m_2}{N} \quad (15)$$

de manera que la energía de Gibbs es :

$$\begin{aligned} G = G_1^* - RT \left(\alpha + \frac{1-\alpha}{N} \right) m_2 + \alpha m_2 \left(\mu_A^\theta + RT \ln \alpha m_2 \right) \\ + \frac{(1-\alpha)m_2}{N} \left[\mu_M^\theta + RT \ln \frac{(1-\alpha)m_2}{N} \right] + B_{G,A} \alpha^2 m_2^2 \\ + B_{G,M} \left(\frac{1-\alpha}{N} \right)^2 m_2^2 \end{aligned} \quad (16)$$

A partir de esta ecuación y utilizando las definiciones, derivadas y reducciones apropiadas se pueden obtener todas las propiedades termodinámicas relacionadas. Por ejemplo, de la definición $\mu_2 = \delta G / \delta m_2 = \mu_2^\theta + RT \ln \gamma_2 m_2$, notando que el coeficiente del término $\delta \alpha / \delta m_2$ es cero, que $\mu_2^\theta = \mu_A^\theta$ y que $\mu_A = \mu_M / N$ cuando el sistema alcanza el equilibrio, el coeficiente de actividad del soluto es :

$$RT \ln \gamma_2 = RT \ln \alpha + 2B_{G,A} \alpha^2 m_2 + 2B_{G,M} \left(\frac{1-\alpha}{N} \right)^2 m_2 \quad (17)$$

Las primeras derivadas de la energía de Gibbs con respecto a la temperatura H y a la presión V pueden obtenerse fácilmente. Por ejemplo, la derivada con respecto a la presión de $(G - G_1^*) / m_2$ es el volumen molar aparente $\phi_{V,2}$. Durante la derivación de la ecuación 16 con respecto a P o T debe notarse que los coeficientes de los términos en $\delta \alpha / \delta T$ y $\delta \alpha / \delta P$ son cero y que la condición de equilibrio $\mu_A = \mu_M / N$ debe considerarse después de derivar la ecuación 16 ya que $\delta \Delta \mu_i / \delta T$ y $\delta \Delta \mu_i / \delta P$ no son iguales a cero. Si Y corresponde a V o H :

$$\phi_{Y,2} = \alpha \left(Y_A^\theta + B_{Y,A} \alpha m_2 \right) + (1-\alpha) Y_{AM}^\theta + B_{Y,AM} (1-\alpha) m_2 \quad (18)$$

Las segundas derivadas de la energía de Gibbs con respecto a T y P (representadas como X), es decir Cp, K y E (representadas como Z) tienen la forma :

$$\phi_{Z,2} = \alpha \left(Z_A^\theta + B_{Z,A} \alpha m_2 \right) + (1 - \alpha) Z_{AM}^\theta + B_{Z,AM} (1 - \alpha) m_2 - \Delta Y_A \frac{\delta \alpha}{\delta X} \quad (19)$$

donde $\Delta Y_A = Y_{AM}^\theta - Y_A^\theta$ y los términos $B_{Y,A} m_2 (\delta \alpha / \delta X)$ se absorbieron en $B_{Z,A} \alpha m_2$. El último término de la ecuación 19 es la contribución al desplazamiento del equilibrio debido al cambio en T y/o P. Para el Cp tiene la forma :

$$-\Delta Y_A \frac{\delta \alpha}{\delta X} = \frac{\eta (\Delta H_A)^2}{RT^2} \quad (20)$$

para E es :

$$-\Delta Y_A \frac{\delta \alpha}{\delta X} = \frac{\eta \Delta V_A \Delta H_A}{RT^2} \quad (21)$$

y para K es :

$$-\Delta Y_A \frac{\delta \alpha}{\delta X} = \frac{\eta (\Delta V_A)^2}{RT} \quad (22)$$

y donde :

$$\frac{1}{\eta} = \left[\frac{\delta F(\alpha, m_2)}{\delta \alpha} \right]_{X, m_2} \quad (23)$$

De esta manera, un modelo adecuado debe poder expresar α y η en función de m_2 y así, la dependencia de las propiedades termodinámicas en función de la composición puede ajustarse a las ecuaciones anteriores. Sólo debe considerarse que los parámetros ΔY_A , funciones de micelización a dilución infinita, pueden convertirse a los valores experimentales si uno añade los términos $B_{Y,A} \alpha$ y $B_{Y,AM} (1 - \alpha)$ obtenidos en la cmc a, respectivamente, Y_A^θ y Y_{AM}^θ . En forma similar pueden corregirse los parámetros de micelización ΔZ_A .

Muy frecuentemente los coeficientes de actividad o los segundos coeficientes viriales de los anfífilos en la forma micelar no son muy significantes y pueden igualarse a uno. Entonces, sólo hay que corregir las propiedades de los monómeros (Desnoyers, 1987).

5.2 Modelo de pseudoseparación de fases.

Muchos autores han aplicado modelos de pseudo separación de fases para extraer funciones de micelización a partir de datos termodinámicos (p. ej. Shinoda, 1962; Kale, 1977; Douhéret, 1981 & Vass, 1989). En estos modelos, esencialmente, el anfífilo no iónico se asume que existe como especie monomérica hasta la cmc, su límite de solubilidad. Han probado ser muy exitosos en anfífilos de cadena hidrofóbica larga que poseen cmc's muy bajas y bien definidas. Sólo son aplicables a la región postmicelar, donde se asume que existe un equilibrio entre monómeros en la solución y en la micela. Al considerar a la micela como una fase orgánica pura :

$$\mu_{AM} = \mu_{AM}^* \quad (24)$$

y como :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \alpha m_2 \quad (25)$$

en el equilibrio :

$$\mu_A = \mu_{AM} \quad (26)$$

y entonces :

$$\frac{\mu_{AM}^* - \mu_A^0}{RT} = \ln \alpha m_2 \quad (27)$$

y como :

$$\frac{\delta \alpha}{\delta X} = -\eta \frac{\Delta Y_{AM}}{\lambda} \quad (28)$$

donde $\lambda = RT^2$ para Cp y E, pero $\lambda = RT$ para K, entonces :

$$\eta = \alpha \quad (29)$$

En los modelos de pseudoseparación de fases la fracción de monómeros después de la cmc es simplemente $\alpha = cmc/m_2$.

Para anfífilos no iónicos las propiedades molares aparentes del volumen o la entalpía tiene la forma (donde Y es V o H) :

$$\phi_{Y,2} = Y_{AM}^0 - \alpha \Delta Y_A = Y_{AM} - \frac{cmc}{m_2} \Delta Y_A \quad (30)$$

y las propiedades molares aparentes del Cp, K o E (representadas por Z) son :

$$\phi_{Z,2} = Z_{AM}^\beta - \alpha \Delta Z_A + \frac{\eta \Delta Y_A \Delta Y_{AM}}{\lambda} = Z_{AM} - \frac{cmc}{m_2} \left(\Delta Z_A - \frac{\Delta Y_A \Delta Y_{AM}}{\lambda} \right) \quad (31)$$

Si las micelas son ideales, las propiedades molares aparentes deben variar en forma lineal con $1/m_2$ y su ordenada al origen es Y_{AM} o Z_{AM} (figura 88).

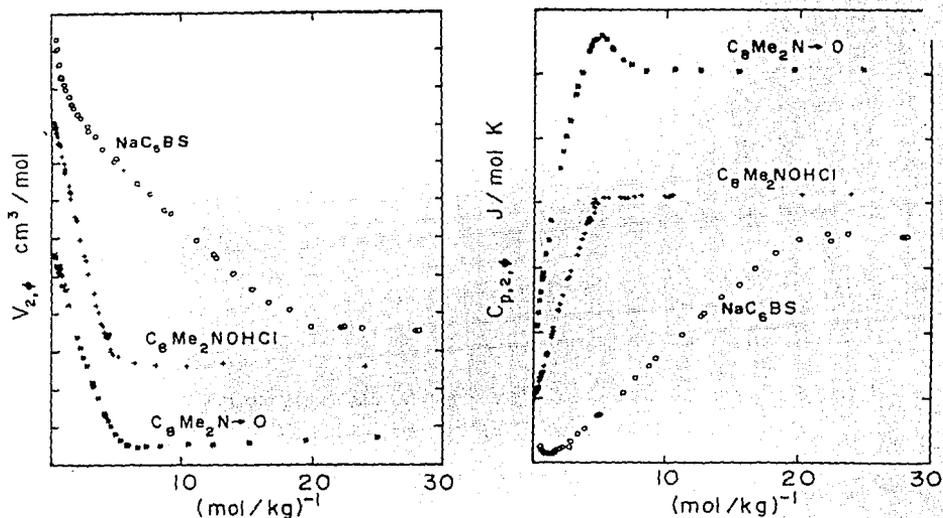


Figura 88. Volumen (a) y Cp (b) molares aparentes de soluciones acuosas del óxido de octildimetilamina ($C_8Me_2N \rightarrow O$), cloruro ácido del óxido de octildimetilamina (C_8Me_2NOHCl) y del bencilhexilsulfonato de sodio (NaC_6BS) (Desnoyers, 1987).

En la figura 88, como se grafica $\phi_{Y_{OZ}}$ vs m^{-1} , los valores ubicados más a la derecha en el eje m^{-1} corresponden a la zona más diluida (donde sólo hay monómeros), mientras que la región más a la izquierda es la zona de micelas. Se observa claramente que en estos modelos sólo existe una discontinuidad en la conducta de las propiedades termodinámicas y ésta ocurre en la cmc. Si se grafican las propiedades molares parciales vs m^{-1} , los valores de Y_2 y Z_2 en la región postmicelar son simplemente Y_{AM} o Z_{AM} . Si las micelas no son ideales e interaccionan entre sí, entonces sus valores correctos se obtienen al extrapolar los datos a la cmc (Desnoyers, 1987).

Los modelos de pseudoseparación de fases pueden explicar fácilmente la variación de las propiedades molares aparentes y parciales como la entalpía o el volumen (figura 89a) pero no dicen nada sobre las cúspides observadas en las mismas propiedades pero ahora para C_p , K y E (Figura 89b).

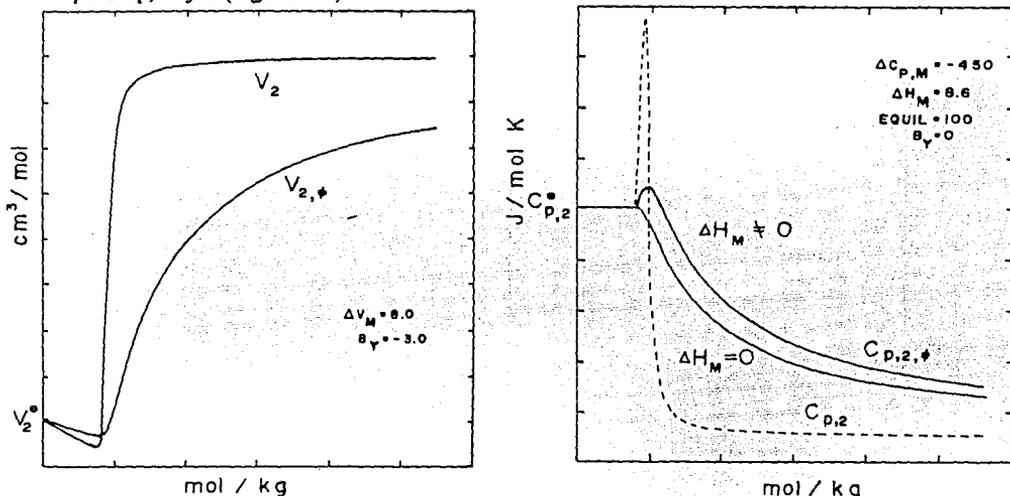


Figura 89. Comportamiento común de volumen (a) y la C_p (b) molares aparentes y parciales de anfifilos de cadena hidrofóbica larga en función de m_2 (Desnoyers, 1987).

En resumen, los modelos de pseudoagregación de fases son simples de utilizar para la determinación de la cmc y de diferentes funciones de micelización en anfifilos que tienen una cmc bien definida y que ocurre a una composición relativamente baja, i. e. para tensoactivos y no para anfifilos de cadena hidrofóbica muy corta. Sin embargo, no da información sobre el número de agregación de las micelas (Desnoyers, 1987). Las gráficas de las propiedades molares aparentes o parciales vs $1/m_2$ son muy útiles para ilustrar la presencia de transiciones micelares a mayores composiciones (Douhéret, 1981).

Utilizando este modelo también pueden calcularse de forma indirecta los cambios estándar molares de la solución a la fase micelar con las relaciones 31 (Atwood, 1983) :

$$\Delta G_{mic} = RT \ln X_{cmc}, \Delta H_{mic} = -RT^2 \left(\frac{\delta \ln X_{cmc}}{\delta T} \right)_P, y \Delta S_{mic} = \frac{(\Delta H_{mic} - \Delta G_{mic})}{T}$$

si se conoce la fracción molar de micelización X_{cmc} a diferentes temperaturas.

5.3 Modelo de acción de masas.

Este modelo asume un equilibrio entre monómeros y agregados conteniendo un número finito de monómeros. Puede aplicarse a anfifilos de cadena hidrofóbica corta y puede predecir el comportamiento de las propiedades termodinámicas en un intervalo de composición muy amplio, antes y después de la agregación. Además, permiten derivar números de agregación (p. ej. Benjamin, 1964; Hamann, 1978; Desnoyers, 1983 & 1987; Roux, 1987 & Douhéret, 1993). Por razones de simplicidad, en los modelos de acción de masas se asume que los agregados son monodispersos, ya que al aplicarse equilibrios múltiples, el modelo se vuelve muy complejo al introducir la distribución de agregados y su valor predictivo disminuye al aumentar el número de constantes en el modelo.

Aplicando este modelo a anfifilos no iónicos, sus especies monoméricas se asocian para formar un agregado micelar con número de agregación N según el equilibrio :



La constante de equilibrio correspondiente es :

$$K = \frac{a_{A_N}}{a_A^N} = \frac{m_M \gamma_M}{m_A^N \gamma_A^N} \quad (33)$$

y como $m_M = m_{AM} / N$:

$$K = \frac{1 - \alpha}{N \alpha^N m_2^{N-1}} \frac{\gamma_M}{\gamma_A^N} \quad (34)$$

Si la solución es lo suficientemente diluida entonces los coeficientes de actividad pueden considerarse igual a uno, entonces :

$$-\frac{\ln K}{N} = \frac{\Delta \mu_A^\theta}{RT} = -\frac{\ln(1 - \alpha) / N}{N} + \ln \alpha + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \ln m_2 \quad (35)$$

y el parámetro que determina la distribución del equilibrio es :

$$\eta = \frac{\alpha(1 - \alpha)}{1 - \alpha(1 - 1/N)} \quad (36)$$

Para calcular funciones termodinámicas con este modelo, una opción es primero calcular α a partir de la ecuación 36 utilizando aproximaciones sucesivas hasta que pase por un punto de inflexión m_I , como se observa en la figura 90 para diferentes números de agregación. Cuando N tiende a infinito, este modelo corresponde al modelo de pseudoseparación de fases.

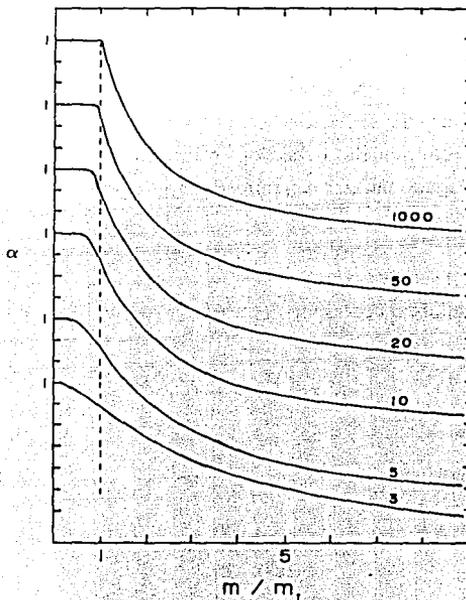


Figura 90. Variación de la fracción de monómeros con la molalidad para diversos números de agregación (Desnoyers, 1987).

Si la cmc se define como el punto de inflexión en α :

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial m^2} \right)_{m_I} = 0 \quad (37)$$

entonces se puede obtener una relación sencilla entre el valor de α en el punto de inflexión, i. e. α_I , y el número de agregación N :

$$\alpha_f = \frac{N}{N-1} \left[1 - \left(\frac{1}{2N} \right)^{1/2} \right] \quad (38)$$

y entonces, es posible calcular α a cualquier composición a partir de los datos : cmc, m_f y N

$$\frac{1-\alpha}{N\alpha^N m_2^{N-1}} = \frac{1-\alpha}{N\alpha_f^N m_f^{N-1}} \quad (39)$$

La utilidad de este modelo en la reproducción de la conducta termodinámica de la capacidad calorífica molar a presión constante aparente y parcial para diferentes números de agregación en función de la composición de la figura 91. Se observa que el proceso de micelización tiende a una transición de primer orden cuando $N \rightarrow \infty$.

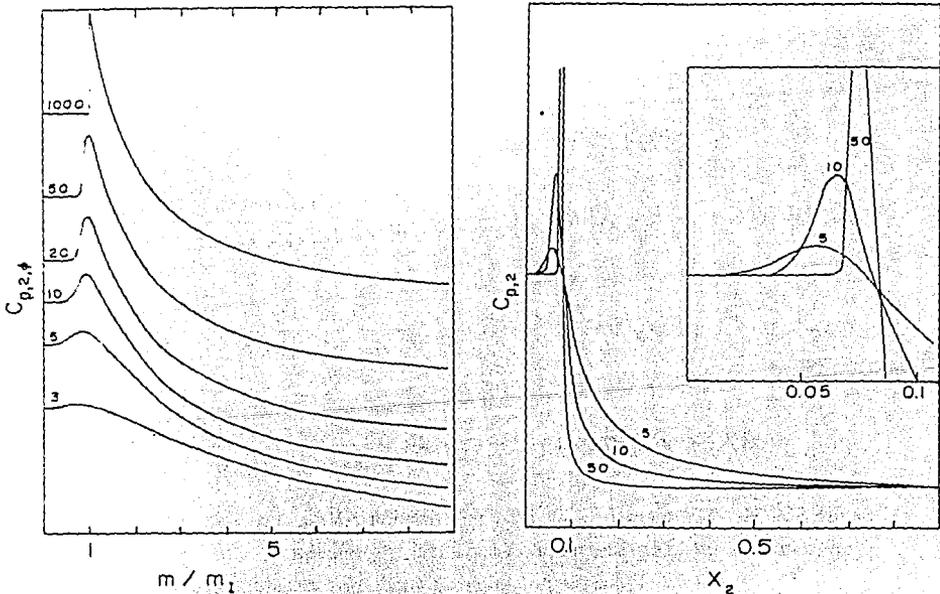


Figura 91. Conducta de la C_p molar aparente (a) y parcial (b) en función de la molalidad (a) y fracción mol (b) para diversos números de agregación (Desnoyers, 1987).

Para poder obtener las funciones termodinámicas de micelización, m_I , el número de agregación N y los parámetros de interacción utilizando este modelo se recomienda seguir los pasos siguientes (Desnoyers, 1983) :

1) Leer un valor aproximado de m_I en el punto de inflexión de la gráfica propiedad termodinámica vs molalidad;

2) fijar N en un valor inicial razonable y con él calcular α_I utilizando la ecuación 38;

3) entonces evaluar α para cada valor experimental de m_2 con la ecuación 39 via iteraciones sucesivas (en este punto, para una serie de valores de m_I , N y α_I , se conoce, para cada m_2 y propiedad termodinámica experimental, el valor de α); y

4) realizar análisis via mínimos cuadrados a cada propiedad termodinámica ilustrada por las ecuaciones 18 y 19 para derivar los parámetros deseados.

Por ejemplo, si se considera que las interacciones entre micelas son ideales, entonces para las propiedades molares aparentes (primeras y segundas derivadas de la energía de Gibbs) (Desnoyers, 1983) :

$$\phi_{V,2} = \alpha(V_A^\theta + B_{V,A}\alpha m_2) + (1-\alpha)V_{AM}^\theta \quad (40)$$

$$\phi_{L,2} = \alpha^2 B_{L,A} m_2 + (1-\alpha)L_{AM}^\theta \quad (41)$$

$$\phi_{Cp,2} = \alpha(Cp_A^\theta + B_{Cp,A}\alpha m_2) + (1-\alpha)Cp_{AM}^\theta + \frac{\alpha(1-\alpha)}{1-\alpha+\alpha/N} \frac{(\Delta H_{mic})^2}{RT^2} \quad (42)$$

$$\phi_{E,2} = \alpha(E_A^\theta + B_{E,A}\alpha m_2) + (1-\alpha)E_{AM}^\theta + \frac{\alpha(1-\alpha)}{1-\alpha+\alpha/N} \frac{\Delta H_{mic}\Delta V_{mic}}{RT^2} \quad (43)$$

$$\phi_{K,2} = \alpha(K_A^\theta + B_{K,A}\alpha m_2) + (1-\alpha)K_{AM}^\theta + \frac{\alpha(1-\alpha)}{1-\alpha+\alpha/N} \frac{(\Delta V_{mic})^2}{RT^2} \quad (44)$$

donde $L = H - H^\theta$ y las funciones de micelización ΔY_{mic} corresponden al cambio en la propiedad molar de la especie monomérica a la forma micelar.

Así, al realizar el análisis por mínimos cuadrados a las propiedades termodinámicas ilustradas en las ecuaciones 40 a 44, se obtienen tres o dos nuevos parámetros para las primeras derivadas (Y_A^θ , Y_{AM}^θ y $B_{Y,A}$) y cuatro parámetros para las segundas derivadas (Z_A^θ , Z_{AM}^θ , $Z_{Y,A}$ y $(\Delta Y_{mic})^2$).

También es posible obtener todas las funciones termodinámicas de micelización, la molaridad a la cmc m_I , el número de agregación N y todos los parámetros de interacción sin fijar inicialmente ningún valor si únicamente se realiza un análisis no lineal por mínimos cuadrados de la ecuación 39 con las ecuaciones 40 a 44 (en pares o todas juntas) o, con las ecuaciones 18 y 19, si las micelas no son ideales. Si existen suficientes datos experimentales todos los parámetros pueden ser evaluados. Sin embargo, cuando la precisión de los datos en la zona premicelar sea baja es conveniente fijar los parámetros correspondientes (Desnoyers, 1983).

La calidad del ajuste que produce el modelo de acción de masas a los resultados termodinámicos del proceso de agregación de anfífilos no iónicos se ilustra en la figura 92 para la capacidad calorífica y la expansibilidad molares aparentes.

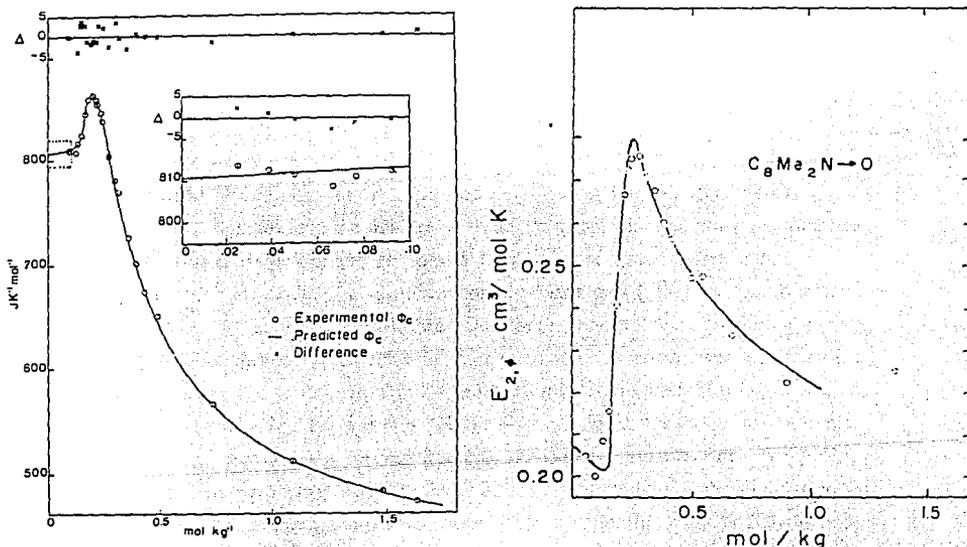


Figura 92. C_p (a) y E_2 (b) molares aparentes para el óxido de octildimetilamina en función de la molaridad (Desnoyers, 1983 (a) & 1987 (b)).

Se observa que la desviación media entre teoría y experimento es comparable con la incertidumbre experimental de los resultados y así, este modelo reproduce en forma cuantitativa la conducta de las propiedades termodinámicas y las propiedades de micelización derivadas son muy similares a las obtenidas en forma directa.

En resumen, el modelo de acción de masas genera : i) funciones de micelización muy confiables; ii) cmc's independientes de la propiedad y que disminuyen en forma apropiada con la temperatura; iii) números de agregación adecuados y similares a los obtenidos por otros métodos; iv) términos de desplazamiento del equilibrio de magnitud correcta; y v) puede aplicarse a sistemas donde aparecen microfases como en algunos sistemas agua + n-alcohol. Sin embargo, es importante notar que debido al gran número de suposiciones (micelas monodispersas, números de agregación constantes, coeficientes de actividad ideales, etc) los valores de agregación sólo son aproximados. De hecho, el análisis por mínimos cuadrados no parece ser muy sensible a este parámetro. Por esto se recomienda, una vez más, fijar N a un valor razonable antes del análisis (Desnoyers, 1987).

Para obtener indirectamente el cambio estándar molar de la energía de Gibbs en el proceso de pasar una mol de monómeros de la solución a la fase micelar se utiliza la siguiente ecuación 45 (Hamann, 1978 & Atwood, 1983) :

$$\Delta G_{mic} = \frac{RT}{N} \ln \left[\frac{N^2(2N-1)}{N-2} \right] + \frac{N-1}{N} \ln \left[\frac{N(2N-1)}{(M-1)(2N+2)} \right] + \frac{N-1}{N} \ln X_{cmc}$$

Cuando N es muy grande esta ecuación 45 se reduce a la primera expresión de la ecuación 31 y las dos relaciones restantes se aplican sin problema.

Finalmente, resta decir que los modelos de pseudoseparación de fases (MPSF) y de acción de masas (AM) han reproducido en forma adecuada una variedad de propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de anfífilos no iónicos : i) volúmenes, capacidades caloríficas, coeficientes osmóticos, entalpías relativas y compresibilidades adiabáticas de óxidos de alquildimetilaminas con cadenas hidrofóbicas de 4 a 10 grupos metilo y metileno con el MPSF (para n > 6) (Desnoyers, 1982) y con el MAM (todos) (Desnoyers, 1983); ii) volúmenes, capacidades caloríficas, coeficientes osmóticos, entalpías relativas y compresibilidades adiabáticas de óxidos de trialquil (metil a butil) aminas con el MAM (Caron, 1986); iii) volúmenes y capacidades caloríficas de C₄E₁ con el MAM (Yamashiy, 1986); iv) volúmenes de n-alcoholes (metanol a n-propanol) utilizando diferentes MAM (Roux, 1987); v) volúmenes de C₆E₃ a varias temperaturas con el MAM (Wieczorek, 1992); vi) volúmenes y compresibilidades adiabáticas de C₂E₂, C₄E₂ y C₆E₂ a 5 °C con el MPSF (C₆E₂) y el MAM (todos) (Douchéret, 1993); etc.

5.4 Modelos de auto-asociación.

Para describir el comportamiento termodinámico de diferentes propiedades de exceso de mezclas formadas por un compuesto cuyas moléculas son capaces de asociarse en forma gradual via múltiples equilibrios en un solvente inerte (p. ej. alcoholes + alcanos) se han utilizado, principalmente, teorías químicas y teorías de malla (Prausnitz, 1986) y de cada una de ellas existen muchos y variados ejemplos (p. ej. Kempter, 1940; Kretschmer, 1954; Renon, 1967; Kehiaian, 1969; Heintz, 1985; Trezczanowicz, 1985; Gaube, 1987; Andreolli-Ball, 1988; Panayiotou, 1988; Liu, 1989, Hofman, 1992; Bender, 1993; etc). Sin embargo, pocas de estas teorías pueden reproducir en forma cuantitativa el comportamiento en alta dilución (< 0.2 molar) donde el grado de asociación cambia más rápidamente (Smith, F. 1977a). Por ello, se han generado modelos de auto asociación prácticamente exclusivos para este intervalo de composición que han logrado reproducir en forma exitosa la conducta de variadas propiedades termodinámicas de alcoholes en n-alcanos (Smith, 1977a; Stokes, 1977; Costas, 1985; Costas, 1987b; Andreolli-Ball, 1988; Hofman, 1992; etc). Por ejemplo, si se considera la predicción de la capacidad calorífica molar aparente en solución diluída se observa que los modelos originales de Kempter (KM), de Kretschmer (KW), y de Kehiaian (KT), se aleja del comportamiento observado pero no así los modelos corregidos por Andreolli-Ball (A-B) y por Hofman (H) (Figura 93a) y por Costas (CP) (Figura 93b).

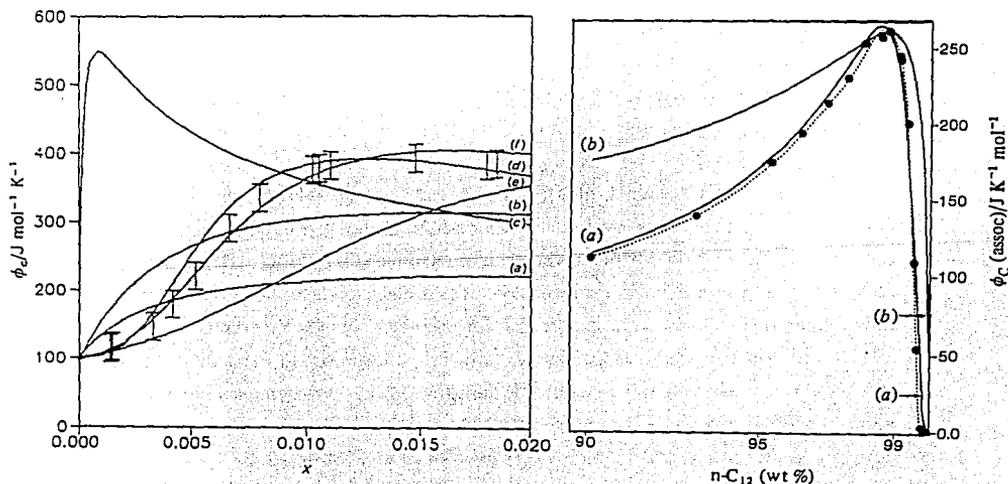


Figura 93. Valores experimentales y teóricos de ϕ_c de etanol en n-heptano (a) (Hofman, 1992) y de n-hexanol + n-dodecano (b) (Costas, 1985) a 25 °C.

No obstante el éxito de los modelos propuestos para predecir ϕ_C , se requieren otros modelos diferentes para describir la conducta de ϕ_V ya que los modelos anteriores son incapaces de compensar los efectos opuestos del volumen libre y las interacciones no específicas al sólo considerar los efectos de formar y romper especies asociadas via enlaces puentes de hidrógeno (Trezczanowicz, 1985 & Costas, 1989b).

Podrían utilizarse los modelos señalados (Costas, 1985; Andreolli-Ball, 1988 & Hofman, 1992) para describir el proceso de agregación de los anfifilos C_mE_n en n-heptano, dado que el comportamiento de la capacidad calorífica, volumen y entalpía en la región diluida (Tanaka, 1988, 1990 & 1992) es muy similar (sus cambios son menores) al que presentan los n-alcoholes en n-alcanos (Stokes, 1977; Costas, 1985 & Tanaka, 1986). Sin embargo, en rigor, el proceso de auto asociación que presentan los anfifilos C_mE_n en n-alcanos parece ser muy complejo y, de hecho, aún no se conoce en detalle. Entre la evidencia comprobada se sabe que en dilución infinita sus monómeros existen como confórmers A-5, A-8 y A-11 muy estables debido a que presentan enlaces puentes de hidrógeno intramoleculares (Singelenberg, 1991a y b), de manera que el grupo OH terminal se encuentra parcialmente bloqueado en un buen intervalo de composición y así, la auto asociación se realiza sobre todo via fuerzas Van der Waals (Tanaka, 1990). Además, resulta sorprendente que cuando $E \geq 4$ se presente una destrucción de orden en la región de alta dilución, indicada por la disminución inicial de la capacidad calorífica molar aparente al incrementar la composición (Tanaka, 1988 & 1990).

El modelo que describa la conducta calorimétrica del proceso de auto asociación de anfifilos C_mE_n en n-alcanos debe contener : i) especies monoméricas estables (confórmers A-5, A-8 y A-11 de diferente estabilidad) que se forman via puentes de hidrógeno intramoleculares (OH---O); ii) especies monoméricas representadas por confórmers lineales (grupo OH terminal libre); iii) especies asociadas formadas por varios de los confórmers mencionados unidos via fuerzas Van der Waals; iv) agregados de varios confórmers lineales unidos por diversas interacciones (OH---OH, OH---O, dipolo-dipolo, etc); y v) agregados mixtos. Entre la conducta a describir esta la disminución en la región muy diluida de ϕ_C al aumentar la composición para anfifilos C_mE_n con $n \geq 4$.

Por todas estas complicaciones, para los resultados de capacidad calorífica molar aparente ϕ_C obtenidos para soluciones de anfifilos C_mE_n en n-alcanos se ha preferido utilizar aproximaciones más sencillas basadas en el modelo de acción de masas aplicado en la agregación de estos mismos anfifilos en agua (Tanaka, 1988 & 1992). La justificación reside en que al comparar el proceso de agregación de cualquier anfifilo en medio acuoso y en medio orgánico (en alcanos) se observa que, en general, ocurre un máximo en la C_p molar de ambos sistemas, a pesar de que el cambio total del proceso sea opuesto (Figura 94).

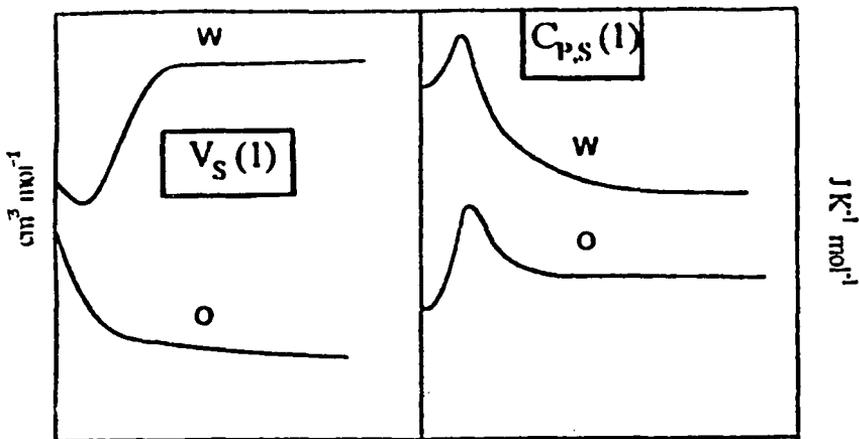


Figura 94. Conducta volumétrica V y calorimétrica C_p de un anfífilo disuelto en agua W y en un medio orgánico O (Perron, 1994).

Mientras que el cambio total en la C_p de ambos casos se debe a la pérdida de solvatación de las especies monoméricas y a las interacciones anfífilo-anfífilo en las especies asociadas, el máximo en ϕ_C representa la contribución debida a la relajación del equilibrio de agregación por un cambio de temperatura. Y, como se observa, este cambio es mayor en soluciones no polares que en soluciones acuosas (Perron, 1994).

El primer modelo de auto-asociación a utilizar (Tanaka, 1988) se basa en una simple modificación al modelo de acción de masas utilizado para soluciones acuosas (Desnoyers, 1983) considerando reacciones de asociación sucesivas donde las constantes de equilibrio de cada paso k_i son iguales y se agrupan en una constante global K_i (Mukerjee, 1975).

En este modelo se propone que el anfífilo se agrega de manera gradual según :



donde A_1 es la especie monomérica y A_i es la especie agregada formada por i monómeros. Cada uno de estos equilibrios tiene asociado una constante de equilibrio k_i :

$$k_i = \frac{a_{A_i}}{a_{A_1} a_{A_{i-1}}} = e^{-\Delta h_i/RT} e^{\Delta s_i/R} \quad (47)$$

donde Δh_j y Δs_j son los cambios de entalpía y entropía de cada etapa de agregación. Si se considera que todos los Δh_j son iguales y lo mismo para las k_j , entonces la constante global de agregación a partir de monómeros K_j , el modelo es idéntico al de acción de masas presentado con anterioridad en las ecuaciones 32 a 44. Las únicas modificaciones son tres : i) la constante global es el producto de las constantes sucesivas ($K_j = k_j^{j-1}$); ii) se considera la formación de agregados cíclicos y así la entalpía de proceso de agregación global $\Delta H = i\Delta h_j$; y iii) sólo se considera la contribución debida a la relajación térmica, i. e. el $\phi_{c(asoc)}$, con lo que la ecuación 42 queda :

$$\phi_{Cp,2,(asoc)} = \frac{\alpha(1-\alpha) (\Delta H)^2}{1-\alpha + \alpha / i RT^2} \quad (48)$$

Para poder predecir la conducta de $\phi_{c(asoc)}$ en función de la molalidad m , primero se fija la k_j y la i , y con la ecuación 34, suponiendo comportamiento ideal, se calcula α para diferentes m con, p. ej. el método de Newton (Conte, 1974). Después, fijando Δh_j se puede calcular el $\phi_{c(asoc)}$ con la ecuación 48. Esto se realizó para $k_j = 3$ y 10 y para diferentes i y suponiendo $\Delta h_j = 5000 \text{ J/mol}$ (figura 95, en donde $N = i$). Se observa que la conducta de la $\phi_{c(asoc)}$ es similar al de los C_{mE_n} en n-heptano cuando $n < 4$ (figura 59).

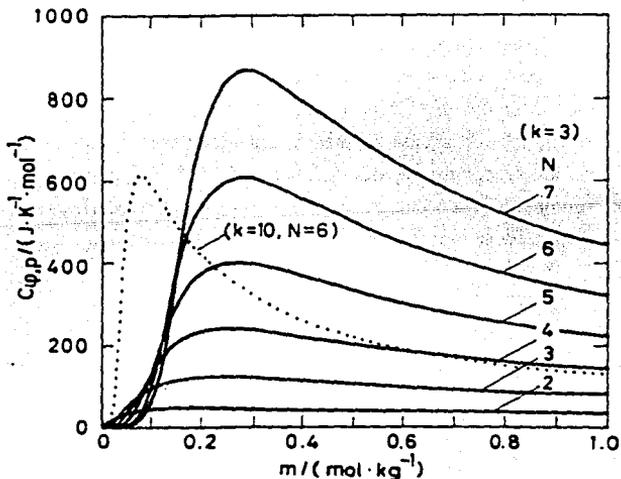


Figura 95. $\phi_{c(asoc)}$ predicho con la ecuación 48 para $\Delta h_j = 5000 \text{ J/mol}$ (Tanaka, 1988).

Para ajustar los datos experimentales de $\phi_C(\text{asoc})$ a este modelo primero debe suponerse cuál es el número de agregación de la especie asociada (i). Después, se puede derivar $\phi_C(\text{asoc})$ con respecto a α e igualar la derivada a cero para ubicar en que valor de α ocurre el valor máximo de $\phi_C(\text{asoc})$. Es decir, $\alpha = (2 \pm \sqrt{4-4(1-1/i)}) / (2(2-1/i))$, y así, el máximo de $\phi_C(\text{asoc})$ ocurre a un valor diferente de α para cada número de agregación i . Con el valor experimental de $\phi_C(\text{asoc})$ en el máximo y con la α correspondiente se calcula ΔH de la ecuación 48. Mientras que con el valor de i y de α y la m en el máximo de $\phi_C(\text{asoc})$ puede calcularse la constante global K_i de la ecuación 34. Con ella e i se calcula primero α y después $\phi_C(\text{asoc})$ para cada molalidad. Una mejor opción es ajustar los parámetros ΔH y K_i para una i fija con un método no lineal de mínimos cuadrados que reproduzca los datos experimentales de $\phi_C(\text{asoc})$ al emplear la ec.48 y al mantener la relación de la ecuación 34.

Sin embargo, el modelo necesita optimizarse para que sus predicciones no sean sólo cualitativas. Una forma inicial de mejorarlo es introducir la existencia de al menos dos agregados principales además de la presencia de monómeros. Para cada equilibrio global se escriben las ecuaciones 48 y 32 correspondientes. Durante el ajuste de la ecuación resultante con los valores experimentales se podrán encontrar los valores de ΔH y K_i para cada equilibrio global planteado (i fijas). Con este procedimiento se obtiene una reproducción adecuada de los valores experimentales de $\phi_C(\text{asoc})$ (e inclusive de la entalpía relativa molar aparente ϕ_L) para la agregación de *n*-decanol y de $C_{10}E_1$ en *n*-heptano a 25 °C (figura 96).

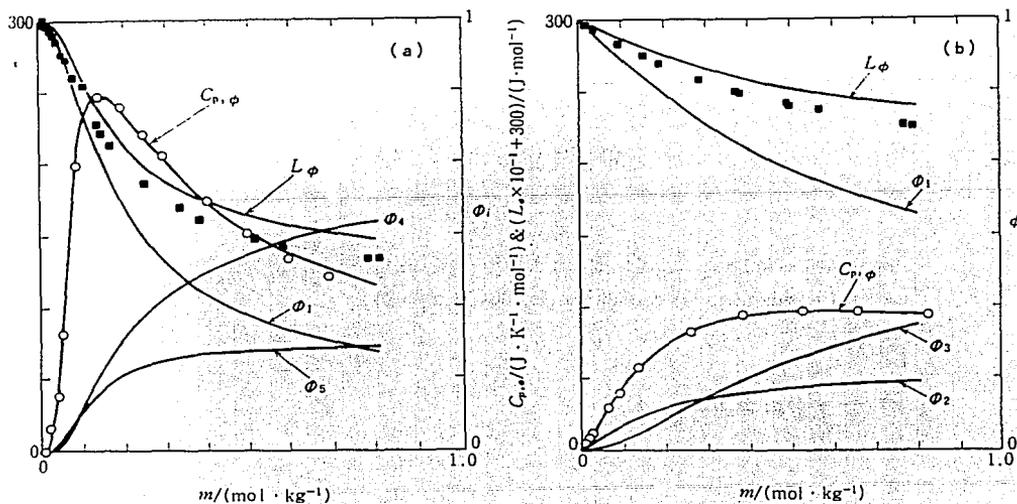
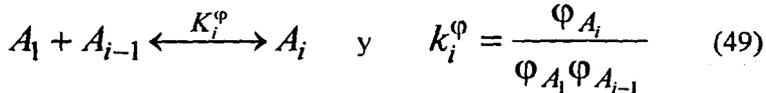


Figura 96. $\phi_C(\text{asoc})$, ϕ_L y Φ_i de $C_{10}E_0$ (a) y $C_{10}E_1$ (b) en *n*C7 (Tanaka, 1992).

Para ajustar los datos experimentales de la figura 96 se consideró que en el n-alcohol todas las entalpías parciales eran iguales, $\Delta h_i = -19980\text{J/mol}$ y se formaban principalmente tetrámeros ($K_4 = 1.02 \times 10^5$) y pentámeros ($K_5 = 1.05 \times 10^7$) cíclicos. En el caso del anfifilo $C_{10}E_1$, el mejor ajuste se obtuvo considerando que existían dímeros y trímeros cíclicos con diferente entalpía de formación parcial : para los dímeros $\Delta h_2 = -15300\text{J/mol}$ y $K_2 = 4.64$, mientras que para los trímeros $\Delta h_3 = -19980\text{J/mol}$ y $K_3 = 142$ (Tanake, 1992).

El segundo modelo de auto-asociación a utilizar (Costas, 1985) se basa en el modelo de soluciones asociadas atérmicas de Kempter & Mecke de 1940, ampliado por Kehiahian & Trezczanowicz en 1969 al utilizar como entropía de mezclado la expresión de Flory-Huggins, y corregido por Costas y Patterson en 1985 al considerar que la constante de equilibrio de asociación parcial es diferente para cada especie asociada. Este modelo supone que el alcohol (anfifilo en nuestro caso) se agrega de manera gradual según :

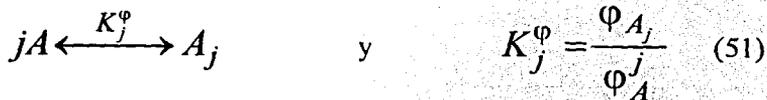


donde A_1 es la especie monomérica, A_i es la especie agregada formada por i monómeros y k_i^φ es la constante volumétrica del equilibrio correspondiente, donde φ_{A_i} es la fracción volumétrica del agregado formado por i monómeros y $\varphi_{A_1} = \varphi_A$ es la fracción volumétrica de especies monoméricas. La fracción volumétrica total del soluto φ_1 es :

$$\varphi_1 = \varphi_A + \sum_{j=2} \varphi_{A_j} \quad (50)$$

donde φ_{A_j} es la fracción volumétrica del agregado formados a partir de 2 monómeros.

Considerando los equilibrios globales (con $j \geq 2$) :



entonces se puede substituir φ_{A_j} de la ecuación 52 en la ecuación 51 para obtener la ecuación general del balance de masa en términos de las K_j^φ y la φ_A :

$$\sum_{j=2} K_j^\phi \phi_A^j + \phi_A + \phi_1 = 0 \quad (52)$$

Para obtener la expresión de $\phi_{c(\text{asoc})}$ que este modelo genera se desarrolla primero la expresión de la entalpía molar de exceso, substituyendo las expresiones que relacionan las fracciones volumétricas a las fracciones molares correspondientes, en la expresión dictada por Kehiahian y Trezczanowicz en 1969 para la contribución química a la H^E para un soluto 1 que se autoasocia en un solvente inerte :

$$H^E = H_j - x_1 H_j^0 \quad (53)$$

donde

$$H_j = \frac{\sum_j \Delta H_j^0 X_{A_j}}{1 + \sum_j (j-1) X_{A_j}} \quad (54)$$

Por ejemplo, la obtención de la fracción volumétrica total del soluto ϕ_1 conociendo las fracciones mol x_1 y x_2 , y la relación de volúmenes molares $r = V_2/V_1$ es :

$$\phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + r x_2} = \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (55)$$

Al suponer que el cambio de entalpía de cada reacción sucesiva no depende del tamaño del agregado ($\Delta h_j = \text{cte.}$); que sólo se forman especies cíclicas ($\Delta H_{\text{total}} = j \Delta h_j$), después de hacer un desarrollo algebraico muy largo, de substituir expresiones en función de la fracción volumen del monómero y del soluto total, la ecuación 53 queda :

$$H^E = \Delta H^0 \left(\sum_j K_j^\varphi \frac{\varphi_A^j}{\varphi_1} - \sum_j K_j^\varphi \varphi_A^{0j} \right) x_1 \quad (56)$$

donde φ_A^0 es la fracción volumétrica de monómeros que existen en el soluto puro. De la definición 57 :

$$Cp^E = x_1 \left(\phi_{c(asoc)} - Cp_{(asoc)}^0 \right) = \sum_j \left(\frac{\partial H^E}{\partial K_j^\varphi} \right) \left(\frac{\partial K_j^\varphi}{\partial T} \right)$$

y suponiendo que :

$$K_j = K_j^\varphi = e^{-j\Delta h_j / RT} e^{\Delta s_j / R} \quad (58)$$

entonces :

$$\left(\frac{\partial K_j^\varphi}{\partial T} \right) = j \frac{\Delta H^0}{RT^2} K_j^\varphi \quad (59)$$

por lo que la ecuación 60 queda :

$$Cp^E = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \sum_j j K_j^\varphi \left\{ \frac{\partial}{\partial K_j^\varphi} \left(x_1 \sum_j K_j^\varphi \frac{\varphi_A^j}{\varphi_1} \right) - \frac{\partial}{\partial K_j^\varphi} \left(x_1 \sum_j K_j^\varphi \varphi_A^{0j} \right) \right\}$$

al comparar esta ecuación con la primera igualdad de la ecuación 57, luego de hacer las derivadas y simplificaciones correspondientes se obtiene la expresión 61 para $\phi_{c(asoc)}$:

$$\phi_{c(asoc)} = \frac{\Delta H^{\circ 2}}{RT^2} \left(\frac{\sum_j j K_j^{\phi} \frac{\phi_A^j}{\phi_1}}{1 + \sum_j j K_j^{\phi} \phi_A^{j-1}} \right)$$

En este trabajo se supuso que los anfililos CmEn sólo forman dímeros, trímeros y tetrámeros cíclicos. En esta situación, la ecuación anterior queda :

$$\phi_{c(asoc)} = \frac{\Delta H^{\circ 2}}{RT^2} \left\{ \frac{1/\phi_1 + 2K_2^{\phi}\phi_A^2 + 3K_3^{\phi}\phi_A^3 + 4K_4^{\phi}\phi_A^4}{1 + 2K_2^{\phi}\phi_A + 3K_3^{\phi}\phi_A^2 + 4K_4^{\phi}\phi_A^3} \right\}$$

que es la ecuación que se utiliza para ajustar el parámetro ΔH° y todas las constantes volumétricas globales al minimizar la siguiente función que contiene su comparación con todos los datos experimentales de $\phi_{c(asoc)}$:

$$E = \sum_j^{\#} \left(\phi_{c(asoc)}^{exp} - \phi_{c(asoc)}^{teo} \right)^2 \quad (63)$$

siempre y cuando se cumpla la siguiente condición del balance de materia para ϕ_A :

$$K_4^{\phi}\phi_A^4 + K_3^{\phi}\phi_A^3 + K_2^{\phi}\phi_A^2 + \phi_A + \phi_1 = 0 \quad (64)$$

que se verifica utilizando el método numérico de Newton (Costas, 1985).

6. Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de las propiedades termodinámicas de bulto y superficie determinadas para diversos sistemas binarios y ternarios a 298.15 K. Con su análisis se pretende contribuir a explicar el fenómeno de agregación de los anfífilos C_mE_n en soluciones acuosas y de solventes no polares.

La primera parte del capítulo muestra y explica el comportamiento del volumen, capacidad calorífica, tensión superficial y estabilidad de espuma de las soluciones acuosas binarias de anfífilos C_mE_n alrededor de los intervalos de composición adecuados, con el fin de obtener la relación entre su conducta y la del proceso de agregación en solución acuosa de sistemas binarios. Los resultados de las propiedades de bulto se interpretan termodinámicamente via la conducta de las propiedades molares aparentes y parciales calculadas para los anfífilos en función de la composición, y con el ajuste de las propiedades molares aparentes a dos modelos de agregación : el modelo de pseudoseparación de fases y el modelo de acción de masas. Los resultados de las propiedades de superficie se interpretan en función de la información existente sobre sistemas similares.

La segunda parte de este capítulo contiene la conducta del volumen y capacidad calorífica, especialmente en la región diluída de composición, y de la tensión superficial y la estabilidad de espuma, en especial en todo el intervalo de composición, en las soluciones y mezclas binarias de anfífilos C_mE_n y solutos similares con n-heptano. Se explica cuál es la relación entre el comportamiento de las propiedades de bulto y superficie estudiadas y el proceso de agregación en solución. En particular, las propiedades de bulto estudiadas se interpretan via el cálculo de las propiedades molares aparentes del anfífilo y con su ajuste a un modelo de auto-asociación.

La parte final del capítulo presenta el comportamiento del volumen y de la capacidad calorífica en la región diluída de composición de las fases acuosa y orgánica en equilibrio dentro de la región bifásica de diversos sistemas ternarios conteniendo un anfífilo C_mE_n , agua y un n-alcano y cuyo diagrama de fases se conoce con precisión. La interpretación de los resultados se obtiene al calcular las propiedades molares aparentes del anfífilo en cada fase en función de la composición total y del anfífilo, y de ajustar las mismas propiedades a los modelos de acción de masas y de autoasociación, ambos necesarios para describir y explicar el efecto de terceros componentes añadidos en exceso en las propiedades termodinámicas de bulto y, por consecuencia, en los procesos de agregación de anfífilos C_mE_n en soluciones acuosas y de solventes no polares.

6.1 Sistemas binarios con agua.

En esta sección se presentan y discuten los resultados de diferentes propiedades de bulto y de superficie de soluciones acuosas de los anfífilos C_mE_n en la región diluida del intervalo de composición a 298.15 K. Del análisis de los resultados se espera obtener información sobre el proceso de agregación de estos anfífilos en solución acuosa. La primera subsección contiene el tratamiento de los resultados de las propiedades de bulto y en ella se muestran los valores experimentales de densidades y capacidades caloríficas volumétricas, se analiza su conducta en función de la composición, se genera una explicación termodinámica en términos de las propiedades molares aparentes y parciales, y se presenta una discusión del comportamiento en función de la información termodinámica existente y de la aplicación de diferentes modelos de agregación en solución. En la segunda subsección se ubica el tratamiento de los resultados de las propiedades de superficie y contiene la presentación de los valores experimentales de tensión superficial y de estabilidad de espuma, su análisis en función de la composición, y su discusión en función del conocimiento actual de las superficies. En la tercera subsección se compara el comportamiento de las propiedades de bulto y superficie en relación al proceso de agregación en solución.

6.1.1 Propiedades de bulto.

Esta sección se divide en tres:

- i) la de anfífilos de prueba, que sirve para ilustrar el tratamiento de los resultados de densidad y capacidad calorífica volumétrica experimentales y para validar los equipos, técnicas y modelos utilizados en dos anfífilos cuya conducta termodinámica se conoce detalladamente en la literatura y es similar en magnitudes y cambios con el comportamiento esperado para los anfífilos C_mE_n en agua. Se seleccionó a) el tensoactivo dodecil sulfato de sodio ($C_{12}H_{25}SO_4Na$), cuyos volúmenes y capacidades caloríficas de diversas soluciones se han reportado (Musbally, 1974; Majer, 1983; Vass, 1989) y, siendo iónico, su cadena C_{12} tiene un comportamiento similar a una cadena C_8 de anfífilos no iónicos (p. ej. Schönfeldt, 1969 & Rosen, 1989) y así es adecuado para probar el modelo de pseudoagregación de fases (Douhéret, 1981), b) el anfífilo C_4E_1 , cuya conducta volumétrica y calorimétrica se conoce con precisión (Roux, 1978) y a cuyos datos se les ha aplicado el modelo de acción de fases (Yamashita, 1986), y c) el anfífilo más pequeño de la serie, el metanol o C_1E_0 , perfectamente caracterizado termodinamicamente (Benson, 1980a y b);
- ii) la de anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$, que han probado tener una conducta similar a la de los tensoactivos (Borthakur, 1987 & Frindi, 1992); y
- iii) la de anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$, cuyo comportamiento en solución acuosa es similar al de los n-alcoholes de cadena hidrocarbonada corta (Roux, 1978).

6.1.1.1 Anfifilos de prueba.

El tensoactivo dodecil sulfato de sodio ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) tiene una cmc en agua a 298.15 K en la composición $8.16 (\pm 0.11 \text{ de } 17 \text{ valores}) \times 10^{-3}$ moles / litro según diversos experimentos de conductividad, de tensión superficial y de calorimetría (Van Os, 1993). Esta cmc equivale aproximadamente a una fracción mol $x_1 = 0.000147 (\pm 0.000002)$, que se encuentra alrededor del límite de detección experimental actual de las técnicas de densidad y capacidad volumétrica (Desnoyers, 1987). Conociendo la cmc se prepararon composiciones por arriba y abajo de esta composición y se les determinó la densidad y la capacidad calorífica. Los resultados experimentales de muestran en la figura 97.

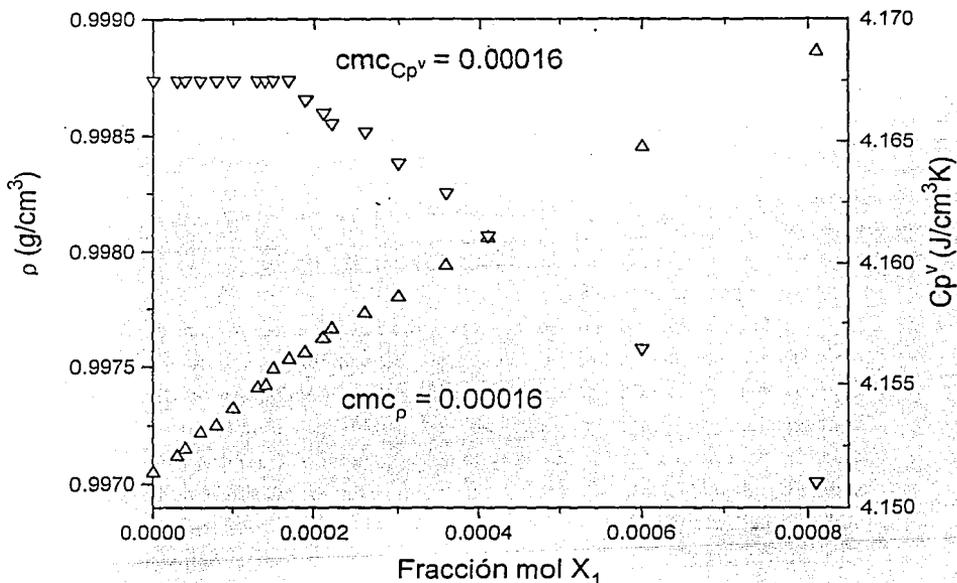


Figura 97. Resultados experimentales de densidad (Δ) y de capacidad calorífica volumétrica (∇) alrededor de la cmc del dodecil sulfato de sodio a 298.15 K.

Se observa en la densidad que, al aumentar la composición del tensoactivo iónico, la densidad de las soluciones se incrementa de manera prácticamente lineal, y que, a partir de un intervalo muy estrecho de composición, el aumento sigue siendo lineal pero ahora con una pendiente menor. Esta conducta es acorde con el comportamiento general de las densidades de soluciones acuosas de tensoactivos con sección iónica pequeña (Kale, 1977).

La capacidad calorífica volumétrica de las soluciones medidas se mantiene inicialmente constante hasta que, en un intervalo pequeño de composición, comienza a disminuir en forma lineal y muy rápido al aumentar la composición. Este descenso se observa en general en las soluciones acuosas de tensoactivos iónicos (Musbally, 1974).

Para ambas propiedades se asigna a la composición donde ocurre el cambio drástico del comportamiento vs x_1 como la concentración micelar crítica (cmc) (Kresheck, 1975). Al trazar líneas rectas antes y después de la zona de cambio se obtuvo la composición donde ambas rectas intersectan. Así, con los valores de densidad la cmc es $x_1 = 0.00016$ y con los valores de capacidad calorífica volumétrica la cmc es también $x_1 = 0.00016$. Este valor es ligeramente mayor al valor promedio reportado en la literatura por otras técnicas (Van Os, 1993) y al valor de $x_1 = 0.000148$ obtenido via densidades (Doughty, 1979). Debido a que este valor se encuentra alrededor del límite de detección experimental de la técnica de capacidad volumétrica, los experimentos calorimétricos que se han realizado en este sistema lo han hecho arriba de la cmc (Musbally, 1974; Rosenholm, 1982; Mayer, 1983 & Groux-Desgranges, 1994) y así no hay una cmc obtenida calorimétricamente con la cual comparar.

Con respecto a la sensibilidad con que se realizaron los experimentos, es importante notar que el equipo y la técnica de medición empleadas permiten detectar diferencias entre las densidades de las soluciones más diluidas (de $\approx 10^{-4}$ g/cm³) sin requerir llegar a su límite de sensibilidad (3×10^{-6} g/cm³), mientras que el equipo y la técnica utilizadas en la detección de las capacidades caloríficas indica que las soluciones más diluidas, antes de la cmc, no tienen una diferencia con la capacidad calorífica volumétrica del agua pura mayor al límite de detección de ± 0.00005 J/cm³ K.

Para caracterizar la 2a. y la 3er. cmc del SDS a 298.15 K se midió la densidad y la capacidad calorífica alrededor de los valores reportados (figura 98). Con ello se espera ayudar a explicar el comportamiento de los sistemas acuosos de anfífilos C_mE_n que se estudiaron en composiciones altas. La 2a. cmc para el SDS en agua parece depender de la técnica: 50 mM via velocidad del sonido y viscosidad (Yasunaga, 1967), 65 mM via conductividad (Miura, 1972), 30 mM via actividad del contraíón (Kale, 1980); \div 50 y 70 mM via conductividad y actividad del contraíón (Georges, 1986), 50 mM via dinámica de espumas (Oh, 1992), 50 mM via propiedades de transferencia (Roux-Desgranges, 1994), etc. Si se toma como promedio 50 mM entonces la 2a. cmc ocurre en $x_1 \approx 0.0009$. Para la tercer cmc, descontando el valor de 870 mM obtenido via SAXS (Reiss-Husson, 1964), los últimos resultados indican que el valor correcto es 200 mM (volúmenes y capacidades caloríficas (Majer, 1983 & Roux-Desgranges, 1994) y, tiempo de relajación, altura de espuma, dinámica de espumas y detergencia (Oh, 1991, 1992 & 1993), que corresponde en forma aproximada a una $x_1 = 0.0036$.

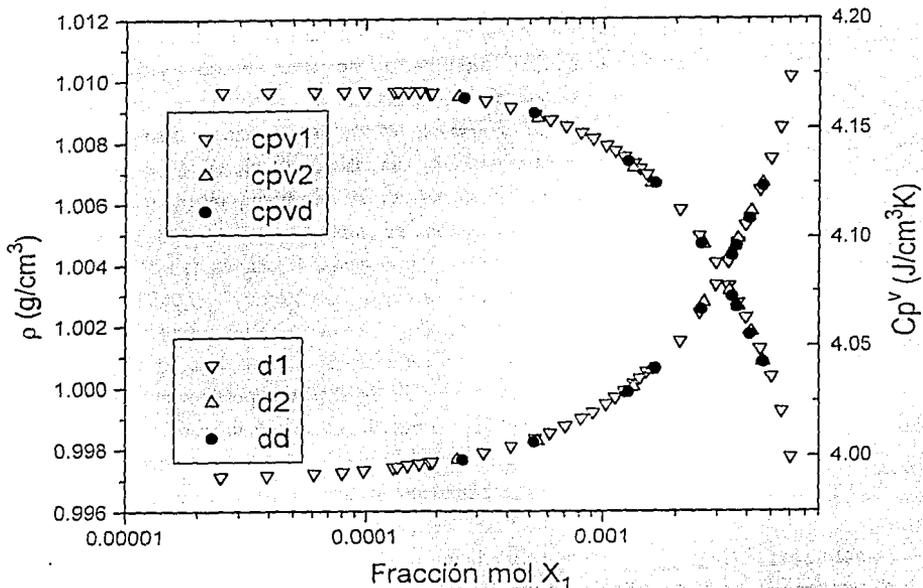


Figura 98. Resultados experimentales de densidad y de capacidad calorífica volumétrica de dos experimentos en todo el intervalo de composición trabajado a 298.15 K (Δ , ∇) y su comparación con valores reportados en la literatura (\bullet , Musbally, 1976).

Los datos experimentales sólo exhiben un ligero cambio de pendiente alrededor de la 2a. cmc reportada para el SDS ($x_1 \approx 0.0009$) y un cambio ligeramente mayor en $x_1 = 0.0035$ tanto en densidad como en capacidad calorífica volumétrica. En la figura 98 se observa la buena reproducibilidad de los resultados experimentales entre sí y con valores reportados en la literatura.

Para discutir los resultados experimentales obtenidos se puede suponer que ocurren diversos procesos en el interior de la solución que producen en total el cambio experimental observado, sin embargo, se recomienda utilizar las propiedades termodinámicas molares aparentes y parciales calculadas para el soluto, ya que ambas propiedades aíslan la contribución de las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto de la propiedad total medida (Franks, 1972a) y así, en el caso de soluciones acuosas de anfífilos, señalan tanto el intervalo de composición donde ocurre la agregación como la magnitud del proceso (Krescheck, 1975; Musbally, 1976; Desnoyers, 1977 & 1987, etc.).

El concepto de propiedad molar parcial fué desarrollado por G.N.Lewis en 1907 para estudiar sistemas termodinámicos abiertos (en los que puede la composición y o la masa) (Glasstone, 1977). Por ejemplo, si J es una propiedad termodinámica extensiva que depende de la temperatura T , presión P y los números de moles de cada componente n_i , entonces se define a la propiedad molar parcial J_i del componente i -ésimo (unidades de J entre mol) como :

$$J_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n \neq i} \quad (65)$$

A temperatura y presión constantes $J = \sum n_i J_i$, pero si la propiedad extensiva se divide entre el número total de moles, entonces se obtiene la propiedad extensiva correspondiente y así $J_{\text{molar}} = \sum x_i J_i$, de donde se obtiene un significado físico claro de J_i , i. e., es la contribución por mol del componente i -ésimo al valor molar total de la propiedad del sistema manteniendo la temperatura, presión y la composición del sistema constantes. Como se observa de la definición el valor de J_i depende especialmente de la composición y al obtenerla en el intervalo diluido permite conocer el comportamiento termodinámico aislado de cada componente. Existen diferentes métodos para estimar propiedades molares parciales a partir de conocer la propiedad de la solución en función de la composición (Glasstone, 1977 & Klotz, 1994) pero el más recomendado es obtenerlas via el cálculo inicial de las propiedades molares aparentes, concepto también desarrollado por Lewis.

Si J es una propiedad termodinámica extensiva que depende de la temperatura T , presión P y los números de moles en un sistema binario n_1 (soluto) y n_2 (solvente), entonces se define a la propiedad molar aparente del soluto ϕ_{j1} (unidades de J entre mol) como :

$$\phi_{J,1} = \frac{J - n_2 J_{\text{molar},2}^0}{n_2} = \frac{J_{\text{molar}} - x_2 J_{\text{molar},2}^0}{x_1} \quad (66)$$

donde J es la propiedad extensiva de la solución y del solvente puro, y los parámetros J_{molar} y $J_{\text{molar},2}^0$ son las propiedades intensivas correspondientes. De acuerdo con esta definición, cuando $x_1 = 1$, ϕ_{j1} será igual al valor $J_{\text{molar},1}^0$ del soluto puro.

Para interpretar la propiedad molar aparente del soluto se considera una propiedad extensiva J en función del número de moles de soluto (figura 99). Al restarle a la propiedad total de la solución J la porción extensiva atribuida al solvente $n_2 J_2^\circ$ (J_0 en la figura 99), el valor resultante es la contribución extensiva aparente del soluto a J de la solución. Y al dividir esta cantidad por el número de moles del soluto se obtiene la contribución intensiva aparente de J debida al soluto, es decir ϕ_{j1} (suponiendo que el solvente se comporta idealmente). En la figura 99 también se aprecia el valor de la derivada $\partial J / \partial n_1$, i. e. la propiedad molar parcial J_j .

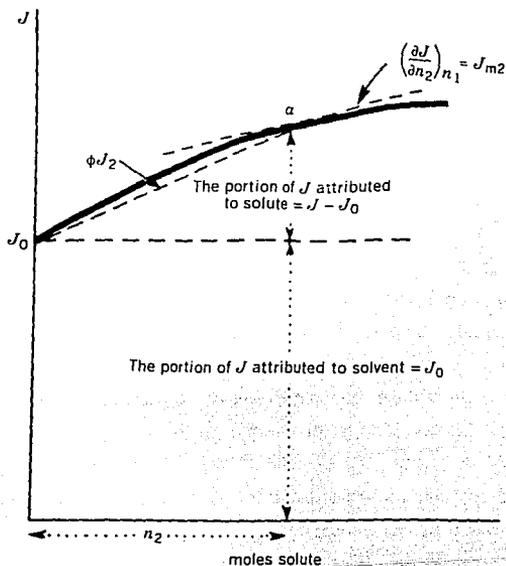


Figura 99. Interpretación de las propiedades molares parcial y aparente (Klotz, 1994).

En dilución infinita se puede probar que el valor límite de ϕ_{j1} es igual al valor estándar J_1° , de gran importancia (Franks, 1985) :

$$\lim_{n_1 \rightarrow 0} \phi_{j,1} = \lim_{n_1 \rightarrow 0} \frac{J_1}{1} = J_1^\circ \quad (67)$$

Existen varios procedimientos para calcular una propiedad molar parcial a partir de conocer las propiedades molares aparentes y las más utilizadas emplean como unidad de composición a la molalidad ($m_1 = n_1$ moles de soluto en 1000 g de solvente). Así, para evaluar J_1 en soluciones acuosas de anfifilos se recomienda (Musbally, 1976) :

$$J_1 = \left(\frac{\partial(m_1 \phi_{J,1})}{\partial m_1} \right)_{T,P} \approx \left(\frac{\Delta(m_1 \phi_{J,1})}{\Delta m_1} \right)_{T,P} \quad (68)$$

de manera que mientras más cercanos en composición sean los valores de ϕ_{j1} , más precisa será la derivada. Con este método, las propiedades molares parciales calculadas corresponden a composiciones intermedias de los valores experimentales (ver figura 36).

Otro procedimiento también muy recomendado para soluciones acuosas de anfifilos es la ecuación 69 (Hoffmann, 1986) :

$$J_1 = \phi_{J,1} + m_1 \left(\frac{\partial \phi_{J,1}}{\partial m_1} \right)_{T,P} \approx \phi_{J,1} + m_1 \left(\frac{\Delta \phi_{J,1}}{\Delta m_1} \right)_{T,P}$$

Esta ecuación permite calcular las propiedades molares parciales a la composición experimental.

En la práctica, para calcular las propiedades molares aparentes y parciales, se cuenta con valores de x_1 , x_2 , densidades ρ y capacidades caloríficas volumétricas Cp^V de cada solución así como las ρ , Cp^V y pesos moleculares M de los componentes puros. El primer paso es calcular los valores molares del volumen (en cm^3/mol) y de la capacidad calorífica (en $J/mol K$) de cada componente puro y de la solución utilizando las siguientes ecuaciones :

$$V_i \left[\frac{cm^3}{mol} \right] = \frac{M_i \left[g/mol \right]}{\rho_i \left[g/cm^3 \right]} \quad (70)$$

$$Cp_i \left[\frac{J}{molK} \right] = Cp_i^V \left[J/cm^3K \right] \times V_i \left[cm^3/mol \right] \quad (71)$$

Cuando se calculan los valores molares de la solución binaria, su peso molecular requerido en el cálculo se evalúa de :

$$M_{solucion} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad (72)$$

Con estos valores y la ecuación 66 se calculan fácilmente el volumen molar aparente $\phi_{v,1}$ y la capacidad calorífica molar aparente $\phi_{c,1}$ del soluto en todo el intervalo de composición trabajado. Los resultados experimentales de composición en fracción mol, densidad, capacidad calorífica y sus propiedades molares aparentes se ubican en el Capítulo 8 (Tablas de Datos). La incertidumbre de las propiedades molares aparentes calculadas depende de las magnitudes e incertidumbres de x_1 , x_2 , M_1 , M_2 , V_1 , V_2 , Cp_1 , Cp_2 , $V_{solucion}$ y $M_{solucion}$ obtenidos previamente y así, dependen del sistema y de su composición. Sin embargo, puede generalizarse que, para los sistemas en estudio, la incertidumbre en $\phi_{v,1}$ en la región más diluida es de $\pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y gradualmente se reduce a un valor constante de $\pm 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en la mayor parte del intervalo de composición, mientras que la incertidumbre en $\phi_{c,1}$ en la región más diluida alcanza $\pm 10 \text{ J/mol K}$ que pronto se reduce a un valor de $\pm 0.05 \text{ J/mol K}$. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para las mismas propiedades y técnicas experimentales (p. ej. Roux, 1978; Costas, 1985; Tanaka, 1988).

Las propiedades molares parciales se calculan utilizando indistintamente las ecuaciones 68 o 69 (tomando los valores más cercanos para evaluar las pendientes en la forma $(y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$) con las propiedades molares aparentes antes descritas y las molalidades m_1 obtenidas a partir de las fracciones mol del soluto con :

$$m_1 = \frac{1000x_1}{M_2x_2} \quad (73)$$

La incertidumbre de las propiedades molares parciales así calculadas es, en general, al menos el doble de las incertidumbres de las propiedades molares aparentes correspondientes, a excepción de la región de cúspides de la Cp , donde es mucho mayor.

Con estos antecedentes, ahora se pueden mostrar las propiedades molares aparentes y parciales calculadas para el dodecil sulfato de sodio en agua a 298.15 K y sobre ellas generar una interpretación de la agregación de este tensoactivo. Se observa que en la región más diluída el volumen molar aparente es prácticamente constante dentro de la incertidumbre experimental (figura 100) y a dilución infinita se puede leer un valor estándar molar (ecuación 67) $V_1^\circ = 239 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, cercano al valor reportado de $237.38 \pm 0.48 \text{ cm}^3/\text{mol}$, promedio de seis valores (Vass, 1989). Este valor estándar corresponde a la situación por mol donde cada molécula ionizada de dodecil sulfato de sodio se encuentra completamente rodeada y solvatada de agua (efecto hidrofóbico). Así, esta magnitud contiene una contribución interna debida a cada molécula, y otra externa, debida a las interacciones entre los iones y el solvente. En esta región los valores obtenidos no son muy precisos y por eso, al aumentar la composición permanecen constantes y no indican la formación de agregados premicelares previamente reportados (Franks, 1964).

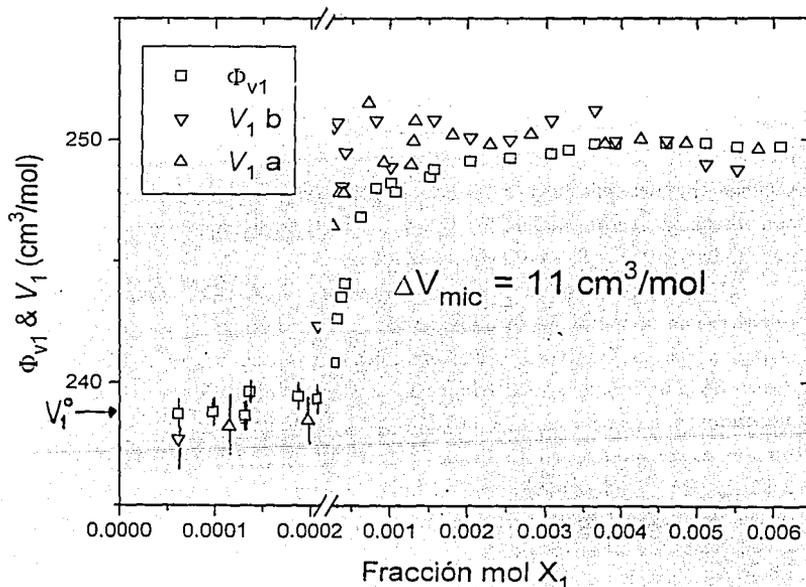


Figura 100. Volumen molar aparente $\Phi_{v,1}$ y parcial V_1 (calculado con las ecuaciones 68 Δ y 69 ∇) del dodecil sulfato de sodio en agua en función de la fracción mol del soluto a 298.15 K mostrando sólo algunos datos en la región diluída y sus incertidumbres experimentales.

También se observa que el volumen molar parcial calculado con las ecuaciones 68 y 69 es muy similar y así, ambos procedimientos son igualmente adecuados. Consistente con un proceso de micelización, al aumentar la composición por arriba de la cmc el volumen molar aparente (con incertidumbres < al tamaño de los datos reportados en la figura 100) se incrementa rápidamente hasta $x_1 \approx 0.001$, i. e. alrededor de la segunda cmc, a partir de donde se incrementa poco a poco hasta llegar a un valor más o menos constante. El volumen molar parcial, no obstante la dispersión de los datos, se incrementa más rápidamente y alcanza antes el valor constante (como en la figura 36) de $V_1^m = 250 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, acorde al valor reportado de $249.8 \pm 0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, promedio de cinco valores (Vass, 1989). Este valor corresponde al volumen molar parcial del tensoactivo en el estado micelar V_1^m (Shinoda, 1963) y, al restarlo del V_1° se obtiene el cambio de volumen durante la micelización $\Delta V_{\text{mic}} = V_1^m - V_1^\circ = 11.0 \pm 1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que aunque es similar al reportado por otros investigadores (11 ± 1 Shinoda, 1963; 10.8 ± 0.5 Musbally, 1974 & 10.68 ± 0.08 Wooley, 1984) es más pequeño que el valor promedio de 12.4 ± 0.6 (Vass, 1989). Esta magnitud es similar a la obtenida para otros tensoactivos iónicos de similar cadena hidrocarbonada (Kale, 1977 & Vass, 1989) y el signo positivo de este cambio se explica por el aumento del volumen de la porción hidrocarbonada del tensoactivo al formar la micela, ya que en estado monomérico, al agua se estructura alrededor del anfifilo reduciendo su volumen neto (Desnoyers, 1967). En composiciones más concentradas, alrededor de la segunda cmc determinada para este tensoactivo ($x_1 = 0.0035$), nuestros experimentos no comprueban el reporte de que los volúmenes molares aparente y parcial aumentan poco a poco (Majer, 1983 & Roux-Desgranges, 1994).

Con respecto a la conducta de las capacidades calorífica molares aparente y parcial, se observa un comportamiento similar al del volumen pero de signo opuesto (figura 101). En la región más diluida la capacidad calorífica molar aparente es prácticamente constante dentro de la incertidumbre experimental (que en este intervalo es del tamaño de los datos mostrados) y a dilución infinita su valor estándar molar (ecuación 67) $C_{p1}^\circ = 1000 \pm 20 \text{ J/mol K}$ es consistente con los valores reportados (1027 Musbally, 1974; 986 ± 15 Mazer, 1982 & 1016 ± 24 Woolwy, 1984). Como en el volumen, este valor estándar corresponde a la situación por mol donde cada molécula ionizada de dodecil sulfato de sodio se encuentra completamente rodeada y solvatada de agua (efecto hidrofóbico), y es mucho mayor a la capacidad calorífica del tensoactivo en forma cristalina ($465 \pm 2 \text{ J/mol K}$, Mazer, 1982) sobre todo porque al introducir las largas porciones hidrocarbonadas del tensoactivo en el agua, ésta se estructura alrededor de ellas (efecto hidrofóbico). Como esta estructura posee muchos enlaces puentes de hidrógeno, puede entonces absorber más energía al romper sus enlaces y así, la capacidad calorífica aumenta (Leduc, 1974).

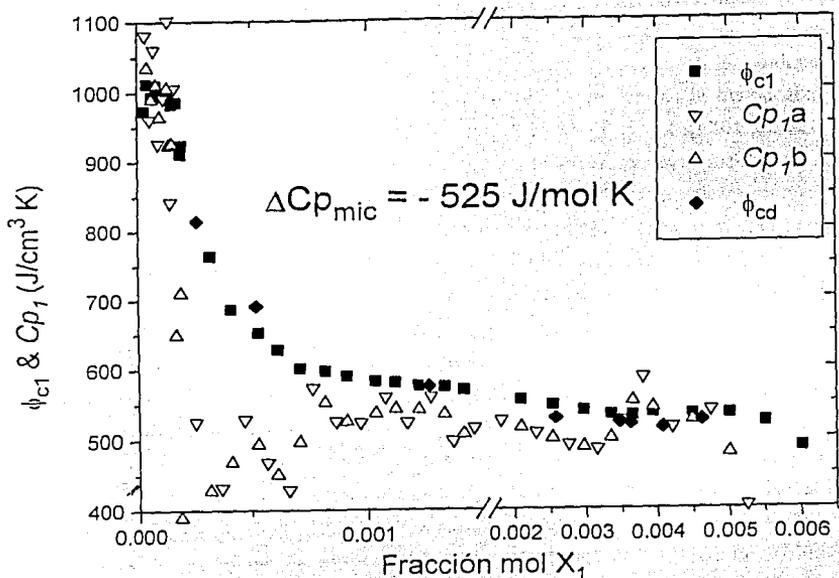


Figura 101. Capacidad calorífica molar aparente $\phi_{c,1}$ y parcial Cp_1 (calculado con las ecuaciones 68 Δ y 69 ∇) del dodecil sulfato de sodio en agua en función de la fracción mol del soluto a 298.15 K.

La capacidad calorífica molar parcial se calculó en todo el intervalo con las ecuaciones 68 y 69. Se observa que ambas ecuaciones generan valores adecuados.

Como en un proceso de micelización, al aumentar la composición por arriba de la l_a cmc se obtuvo que la capacidad calorífica molar parcial (con incertidumbres \ll al tamaño de los datos de la figura 101) disminuye rápidamente hasta que alcanza un valor prácticamente constante (el valor del estado micelar) $Cp_1^m = 475 \pm 30$ J/mol K leído en $x_1 \approx 0.0005$, que es similar a los valores reportados (511 ± 10 Musbally, 1974; 509 ± 10 Mazer, 1982; ≈ 500 Majer, 1983; & ≈ 531 Woolley, 1984). El cambio de capacidad calorífica durante la micelización calculado para dos experimentos independientes fue $\Delta Cp_{mic} = Cp_1^m - Cp_1^o = -525 \pm 40$ J/mol K, consistente con el valor reportado en otros experimentos calorimétricos (-516 ± 10 Musbally, 1974; -592 ± 44 Kreshecek, 1974; -478 ± 18 Mazer, 1982; -485 ± 27 Wooley, 1984; -475 Rosenholm, 1986 & -550 ± 54 Sharma, 1987) y al generado del cambio de la cmc con la temperatura (-548 J/mol K Muller, 1993).

Esta magnitud es similar a la obtenida para otros tensoactivos iónicos de similar cadena hidrocarbonada (Musbally, 1974 & Woolley, 1985). El signo negativo de este cambio se debe principalmente a la deshidratación de la porción hidrocarbonada del tensoactivo al formar la micela, ya que así, se reduce la capacidad calorífica del sistema (Leduc, 1974). De la figura 101 es claro que las capacidades caloríficas molares aparente y parcial disminuyen en forma dramática luego de la primer cmc, que en la segunda cmc la primera exhibe un cambio de pendiente y la segunda se mantiene constante, mientras que en la tercer cmc ambas aumentan ligeramente.

Como la 2a. cmc del SDS tiene un origen electrostático, se puede explicar con la variación de la actividad de los iones sodio en forma de un potencial de electrodo (pNa) y de la conductividad eléctrica (σ) en función de la composición (figura 102). La relación lineal de pNa o $\log \sigma$ vs $\log[\text{SDS}]$ es similar a la de una solución acuosa de NaCl, lo que indica que los iones sodio se encuentran libres antes de la 1er. cmc. Después de ésta, un gran número de iones sodio se asocian a la superficie micelar y por ello pNa y $\log \sigma$ disminuyen de pendiente (Georges, 1986). Como cada ión sodio se asocia a la micela junto con su esfera de hidratación, el volumen molar de la micela aumenta entre la 1a. y la 2a. cmc (Ekwall, 1967). Después de la 2a. cmc, la repulsión electrostática entre micelas es tan grande que se induce una reorganización entre ellas (Kale, 1980 & Goerges, 1986), confirmada por dispersión luminosa (Ekwall, 1967), que permiten que pNa y σ aumenten como en el inicio.

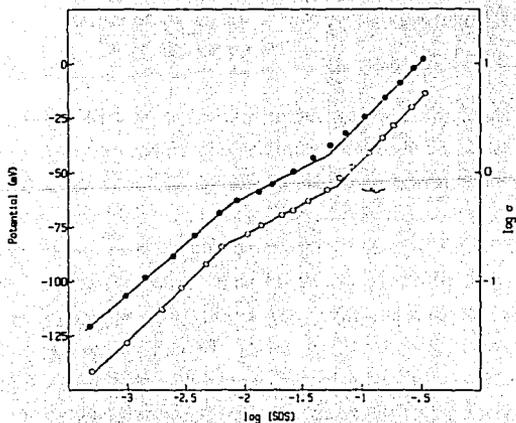


Figura 102. Potencial del electrodo de iones sodio (o) y conductividad eléctrica (●) en mS/cm^{-1} en función de la concentración molar del SDS (Georges, 1986).

Alrededor de la tercer cmc ($x_1 = 0.0035$), la C_p molar aparente presenta un valor mínimo significativo (como se reporta en la literatura : Majer, 1983 & Roux-Desgranges, 1994) y la C_p molar parcial presenta un punto de inflexión. Si se considera que antes y después de esta cmc existen agregados diferentes, entonces del cambio en la propiedad parcial molar se cuantificó $\Delta C_{p_{er.cmc}} \approx + 180 \pm 20 \text{ J/mol K}$, de similar signo al valor de $+ 85 \text{ J/mol K}$ reportado para una solución acuosa 150 mM de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) a partir del C_p molar aparente a 25°C (Quirion, 1986). Mediante diferentes técnicas se ha establecido que esta tercer cmc es la concentración en la cual las micelas esféricas cambian de forma y empiezan a crecer como micelas cilíndricas (figura 103) (Ekwall, 1967). También se le ha llamado concentración de transición estructural micelar c_{tem} (mstc en inglés) (Lee, 1995). En resumen, la figura 103 muestra el cambio de algunas propiedades alrededor de las cmc's de un tensoactivo aniónico y la estructura micelar correspondiente.

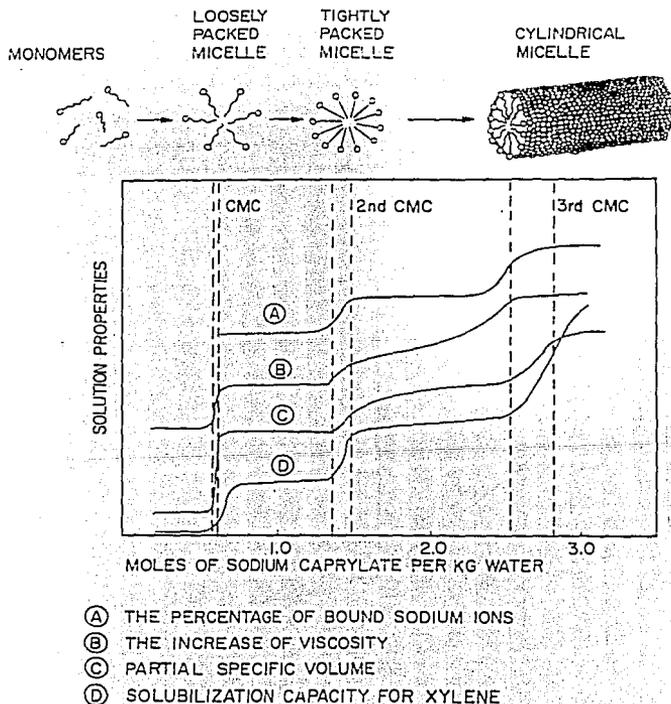


Figura 103. 1a., 2a. y 3a. cmc's del octanoato de sodio via diferentes propiedades determinadas en función de la molalidad (Ekwall, 1967).

Se sabe que cuando las micelas crecen de la forma esférica a la cilíndrica disminuye el área superficial micelar asociada al grupo hidrofílico, y este empaquetamiento provoca un aumento en la densidad de carga superficial y una disminución en la exposición de las porciones hidrocarbonadas en la superficie micelar (que favorece el crecimiento micelar) (Wennerström, 1979; Mazer, 1982; Israelachvili, 1985; etc.). Ambos factores, en conjunto, provocan gradualmente una pérdida de hidratación estructural alrededor de la micela cilíndrica, lo que hace que el proceso micela esférica \rightarrow micela cilíndrica sea exotérmico (Mazer, 1982) y posea un gran aumento en la capacidad calorífica (Quirion, 1986).

Finalmente, se puede encontrar una descripción cuantitativa del comportamiento de las propiedades molares aparentes de las soluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio utilizando los modelos de acción de masas (Woolley, 1984) y de pseudoseparación de fases (Douhéret, 1981). En especial, el último modelo permite corroborar la presencia de las tres cmc's y el comportamiento de los valores molares correspondientes a cada estructura cuando los datos son muy precisos. Por ejemplo, de la gráfica $\phi_{v,2}$ del octanoato de sodio vs el inverso de la molalidad a 20 °C (figura 104), se observan claramente la 1a. (① en 0.41 molal), la 2a. (② en 1.06 molal) y la 3a. cmc's (③ en 2.7 molal), así como el volumen molar aparente asociado a la primera (④ ≈ 141.6 cm³/mol), segunda (⑤ ≈ 143.0 cm³/mol) y tercer (⑥ ≈ 145.6 cm³/mol) formas micelares (Douhéret, 1981).

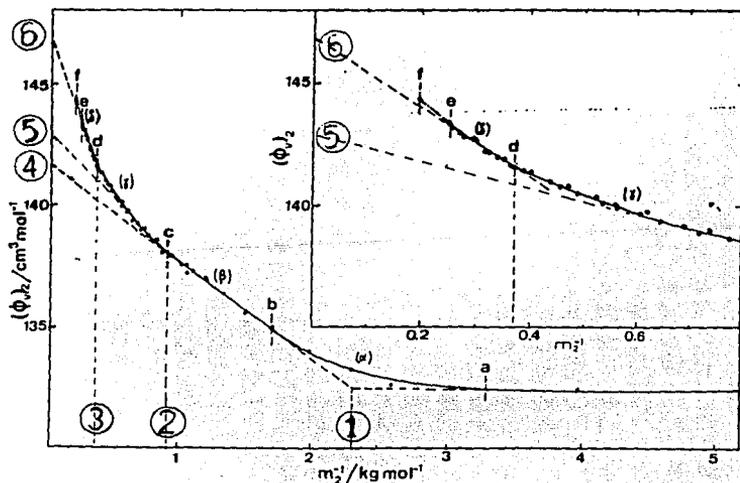


Figura 104. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos de ϕ_v del octanoato de sodio en función de $1/\text{molalidad}$ a 20 °C (Douhéret, 1981).

Graficando los resultados experimentales de $\phi_{v,2}$ del dodecil sulfato de sodio vs el inverso de la molalidad se observa (figura 105) claramente el cambio de conducta en la primera cmc, seguida por una conducta lineal con ordenada al origen de $150 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (V_1^m), sin evidencia de cambio de pendiente en la segunda cmc ($1/\text{molalidad} \approx 20$), y un cambio de conducta alrededor de la tercer cmc ($1/\text{molalidad} \approx 5$).

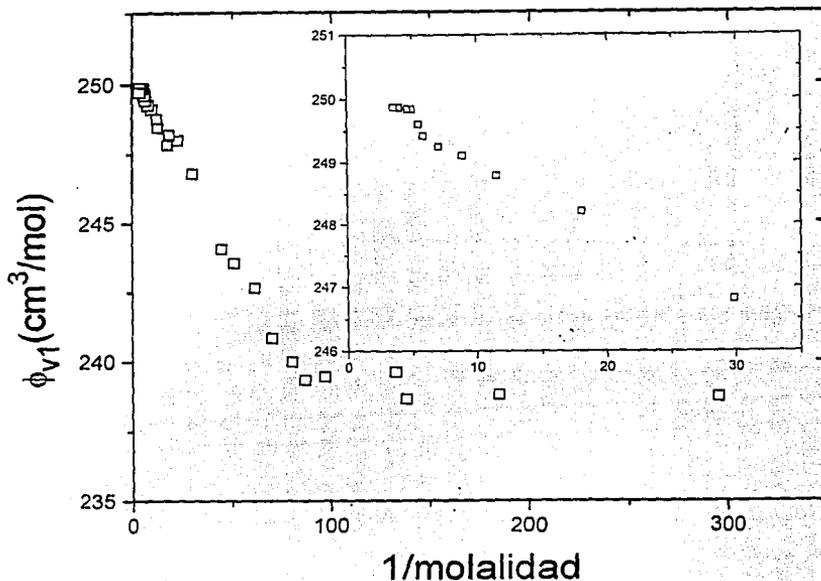


Figura 105. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos experimentales de $\phi_{v,2}$ del dodecil sulfato de sodio en función de $1/\text{molalidad}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Similares resultados se han reportado en la literatura, i.e., insensibilidad de la gráfica $\phi_{v,2}$ vs $1/\text{molalidad}$ para distinguir la segunda cmc y aumento de pendiente a partir de la 3er. cmc (figura 106a). Y lo mismo se observa al graficar los datos experimentales de $\phi_{c,2}$ del dodecil sulfato de sodio vs el inverso de la molalidad en nuestros resultados (figura 107) y en la literatura (figura 106b). De los resultados graficados en la figura 106 se obtiene que $Cp_1^m = 550 \pm 20 \text{ J/mol K}$, y así entonces $\Delta Cp_{mic} = -450 \pm 30 \text{ J/mol K}$, relativamente cercano al reportado en la literatura. Si se restan las ordenadas al origen de las dos últimas rectas de las curvas $\phi_{c,2}$ vs $1/m$ se obtiene $\Delta Cp_{3er.cmc}$ (via $\phi_{c's}$) $\approx +125 \pm 20 \text{ J/mol K}$ de nuestros resultados (figura 107) y $\Delta Cp_{3er.cmc}$ (via $\phi_{c's}$) $\approx +50 \pm 20 \text{ J/mol K}$ de la gráfica reportada (figura 106b).

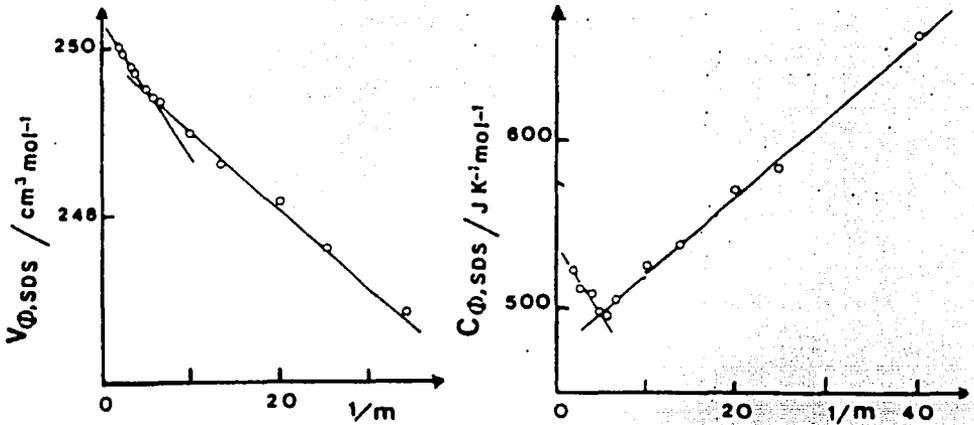


Figura 106. Gráficas de ϕ_v (a) y ϕ_c (b) del SDS vs $1/m$ a 25 °C (Roux-Desgranges, 1994).

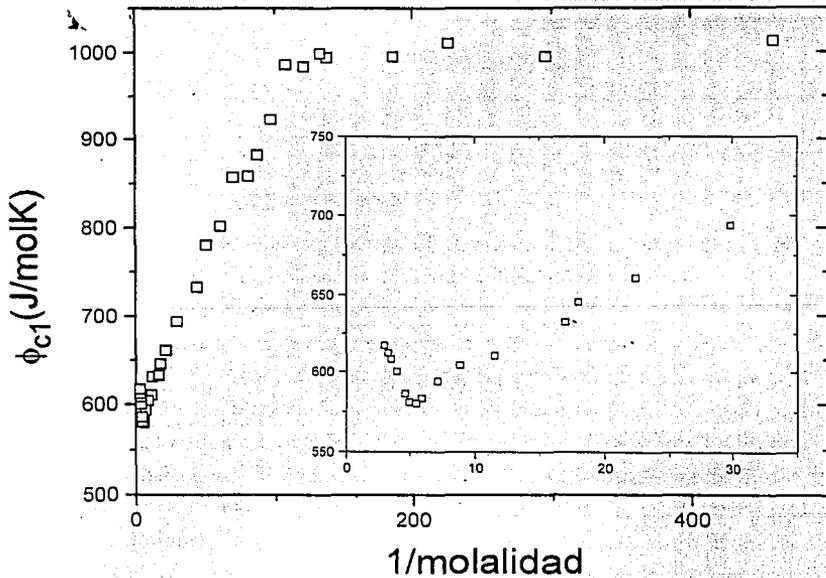


Figura 107. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos experimentales de ϕ_c del dodecil sulfato de sodio en función de $1/\text{molalidad}$ a 25 °C.

El anfífilo no iónico C_4E_1 , generalmente conocido como 2-butoxietanol, ha sido uno de los anfífilos más estudiados en solución acuosa durante los últimos quince años (Quirion, 1990). Parte de este interés radica en que su conducta termodinámica es cualitativamente idéntica a la que presentan las moléculas tensoactivas pero ocurre a una composición mucho mayor, lo que permite que su agregación en solución pueda ser estudiada por múltiples técnicas. Entre los resultados más reveladores resaltan los de densidades y capacidades caloríficas del grupo de Desnoyers alrededor de $X_1 \approx 0.02$ a 298.15 K (Roux, 1978). En las figuras 108 y 109 se presentan los resultados experimentales de densidad y capacidad calorífica volumétrica en todo el intervalo de composición para este sistema obtenidos por este grupo de investigadores junto con los medidos en este trabajo.

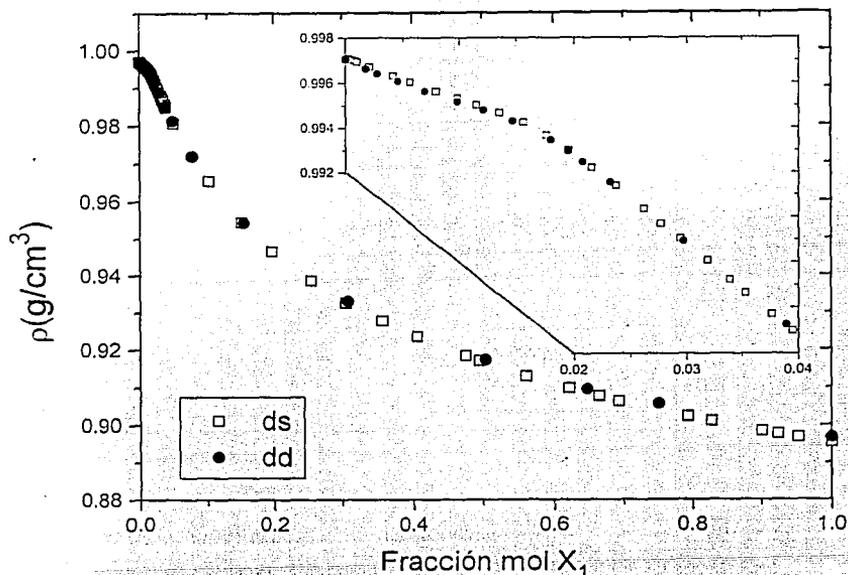


Figura 108. Resultados experimentales de densidad obtenidos (□) y reportados en la literatura (●, Roux, 1978) para el sistema $C_4E_1 + H_2O$ a 298.15 K.

Para la densidad se observa que ambos grupos de valores siguen el mismo comportamiento y que, en la región diluida, ocurre un cambio de pendiente en $X_1 \approx 0.017$. El valor promedio de densidad del anfífilo C_4E_1 a 298.15 K resultó ser $\rho_1 = 0.896352 \pm 0.001614 g/cm^3$, acorde con los valores reportados en la literatura (0.89677 para Roux, 1978; 0.89647, Davis, 1988; 0.895839, Compostizo, 1994).

De la misma manera, el comportamiento de la capacidad calorífica volumétrica en función de la composición para ambos conjuntos de datos es el mismo, observándose un valor máximo en $X_1 \approx 0.018$, que se asocia al ΔH del proceso de agregación que ocurre en este sistema (Desnoyers, 1987). De esta manera, tanto la ρ como la Cp^V manifiestan un cambio en su comportamiento en la misma región. El valor promedio de Cp^V del anfifilo C_4E_1 a 298.15 K resultó ser de $2.10698 \pm 0.00256 \text{ J/cm}^3 \text{ K}$, acorde con los valores reportados en la literatura (2.07392 para Onken, 1951; 2.07240 para Kusano, 1973 & 2.05343 para Roux, 1978).

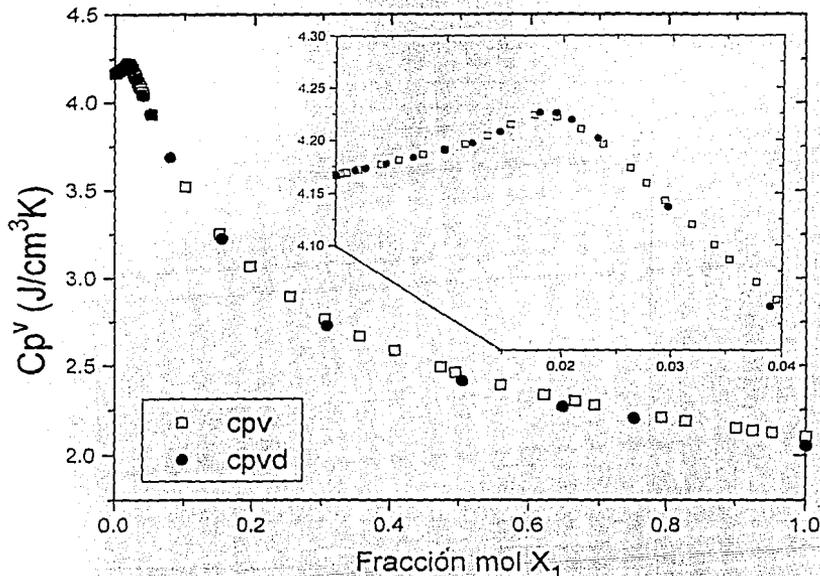


Figura 109. Resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica obtenidos (\square) y reportados en la literatura (\bullet , Roux, 1978) para el sistema $C_4E_1 + H_2O$ a 298.15 K.

Para discutir los datos experimentales se calcularon primero las propiedades molares aparentes y parciales (ecuaciones 66 y 69) en todo el intervalo de composición. En el caso de los volúmenes (figura 110), se obtiene a dilución infinita un valor estándar molar $V_1^\circ = 122.0 \pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, cercano al valor reportado (122.91 , Roux, 1978). Este valor corresponde al volumen de una mol de moléculas de C_4E_1 en dilución infinita hidratadas por agua, y que es menor (por el efecto hidrofóbico) que el valor molar experimental del C_4E_1 puro ($131.84 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

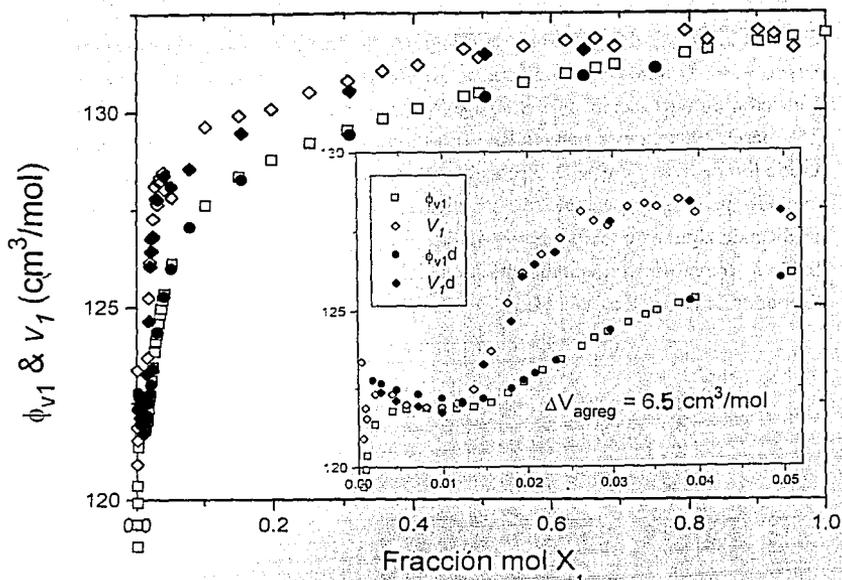


Figura 110. Volúmenes molares aparente $\phi_{v,1}$ y parcial V_1 experimentales (\square, \diamond) y reportados en la literatura (\bullet, \blacklozenge ; Roux, 1978) del sistema $C_4E_1 + H_2O$ a 298.15 K.

Como ocurre con los tensoactivos (p. ej. figura 36), el V_1 del C_4E_1 se mantiene casi constante en la región diluida, donde existe como monómero, hasta que en $X_1 \approx 0.015$, se incrementa notablemente hasta alcanzar rápidamente un valor casi constante de $V_1^{ag} = 128.5 \pm 0.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en $X_1 \approx 0.03$, que corresponde al valor molar de la especie agregada de moléculas de C_4E_1 . El cambio de volumen molar durante la agregación queda $\Delta V_{agreg} = 6.5 \pm 0.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que es de igual signo pero de magnitud mucho menor a la obtenida para el SDS (11.0). De nueva cuenta, este cambio positivo se debe al aumento del volumen de la porción hidrofóbica del anfifilo al agregarse (Desnoyers, 1967). Al aplicar el modelo de acción de masas (Desnoyers, 1983) a los resultados experimentales obtenidos de $\phi_{v,1}$ se genera una curva que reproduce la conducta experimental en forma cuantitativa con parámetros $\phi_{v,1}^\circ$ estándar = $123.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $A_V = -1.07$; $V_1^{ag} = 129.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, K (constante de equilibrio) = 0.022 , número de agregación $n = 10.3$, cuya suma de errores al cuadrado es $\Sigma = 0.000103$, valores que corresponden adecuadamente a los valores reportados en la literatura ($\phi_{v,1}^\circ$ estándar = $122.826 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $A_V = -1.2353$; $V_1^{ag} = 129.622 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y número de agregación $n = 8.607$, Yamashita, 1986).

Como ocurre con el SDS, aunque en forma mucho más marcada, el V_I del C_4E_1 sigue en aumento al incrementar la composición hasta eventualmente alcanzar el valor del estado puro. Durante este trayecto no se observa cambio alguno que indique una segunda transición de agregación. Sin, embargo, al aplicar el modelo de pseudoseparación de fases (Douhéret, 1981) a este sistema (figura 111) se encuentra que, luego de la primer transición alrededor de $1/m = m \approx 0.1$ molal, correspondiente a una $X_I \approx 0.018$, se presenta un segundo pero ligero cambio de pendiente alrededor de $1/m \approx 0.03$, i. e. $X_I \approx 0.375$, implicando alguna "transformación de fase". Estos resultados implican que los agregados de C_4E_1 se transforman gradualmente hasta $X_I \approx 0.375$ a 25°C , y a partir de ella el ambiente alrededor de las moléculas de C_4E_1 es similar al del compuesto puro (Koga, 1991).

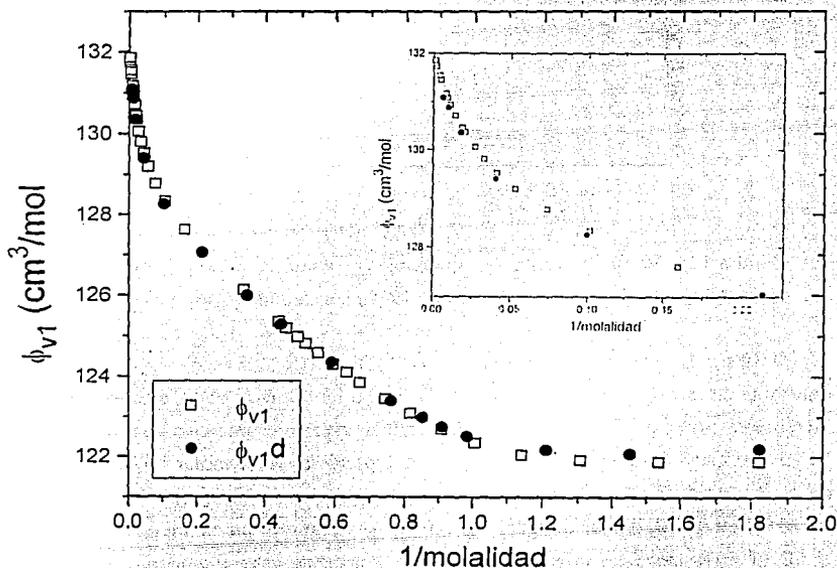


Figura 111. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos experimentales de ϕ_{v1} del C_4E_1 en agua en función de $1/\text{molalidad}$ a 25°C .

La conducta de $\phi_{c,1}$ y Cp_1 (figura 112) es similar a la de los volúmenes pero de signo opuesto. En la región diluida se obtiene $Cp_1^\circ = 555 \pm 2.0 \text{ J/mol K}$, cercano al valor reportado (555.6 , Roux, 1978). Este valor corresponde a la capacidad calorífica volumétrica de una mol de moléculas de C_4E_1 en dilución infinita hidratadas por agua, y que es menor (por el efecto hidrofóbico) que el valor molar experimental del C_4E_1 puro (277.78 J/mol K).

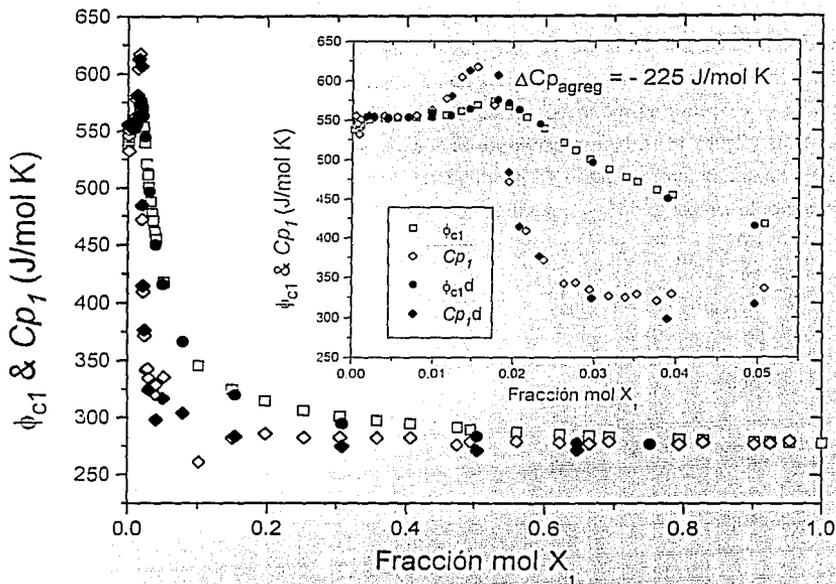


Figura 112. Capacidades caloríficas molares aparente $\phi_{v,1}$ y parcial V_j experimentales (\square, \diamond) y reportados en la literatura (\bullet, \blacklozenge , Roux, 1978) del sistema $C_4E_1 + H_2O$ a 298.15 K.

De nueva cuenta, tal y como ocurre con los tensoactivos (figura 36), la Cp_j se mantiene constante en la región diluida, donde existe como monómero, hasta que a partir de $X_1 \approx 0.010$ se incrementa poco a poco hasta alcanzar un valor máximo en $X_1 \approx 0.016$ (ΔH del proceso de agregación) para después disminuir rápidamente hasta otro valor casi constante de $Cp_1^{ag} = 330 \pm 5$ J/mol K en $X_1 \approx 0.03$, que corresponde al valor molar del agregado de moléculas de C_4E_1 . El cambio de capacidad calorífica molar durante la agregación es así $\Delta Cp_{agreg} = -225 \pm 7$ J/mol K, magnitud de igual signo pero de valor mucho menor al obtenido para SDS (-525). Este cambio negativo se debe a la deshidratación de la porción hidrofóbica del anfifilo al formar el agregado (Leduc, 1974). Al aplicar el modelo de acción de masas (Desnoyers, 1983) a los resultados de $\phi_{c,1}$ se genera una curva que reproduce cuantitativamente la conducta experimental con parámetros $\phi_{c,1}^{\circ} = 556.2$ J/mol K, $A_{Cp} = -13.74$; $Cp_1^{ag} = 280.6$ J/mol K, $K = 0.037$, número de agregación $n = 8.0$, $\Sigma = 0.002$, valores que corresponden adecuadamente a los valores reportados en la literatura ($\phi_{c,1}^{\circ} = 553.014$ J/mol K, $A_{Cp} = 1.9525$; $Cp_1^{ag} = 270.665$ J/mol K y número de agregación $n = 14.306$, Yamashita, 1986).

Como ocurre con el volumen molar parcial, el C_{p1} del C_4E_1 sigue cambiando (disminuyendo) al aumentar la composición hasta alcanzar el valor del estado puro. Como en la gráfica de C_{p1} vs composición no se observa indicación alguna de otra transición, se aplica el modelo de pseudoseparación de fases (Douhéret, 1981) a los datos de $\phi_{c,1}$ de este sistema (figura 113). Como ocurrió con el $\phi_{v,1}$, luego de la primer transición en $1/m = 0.1$, se presenta un ligero cambio de pendiente en $1/m \approx 0.03$, i. e. $X_1 \approx 0.375$, que corrobora el cambio de ambiente de las moléculas de C_4E_1 (Koga, 1991).

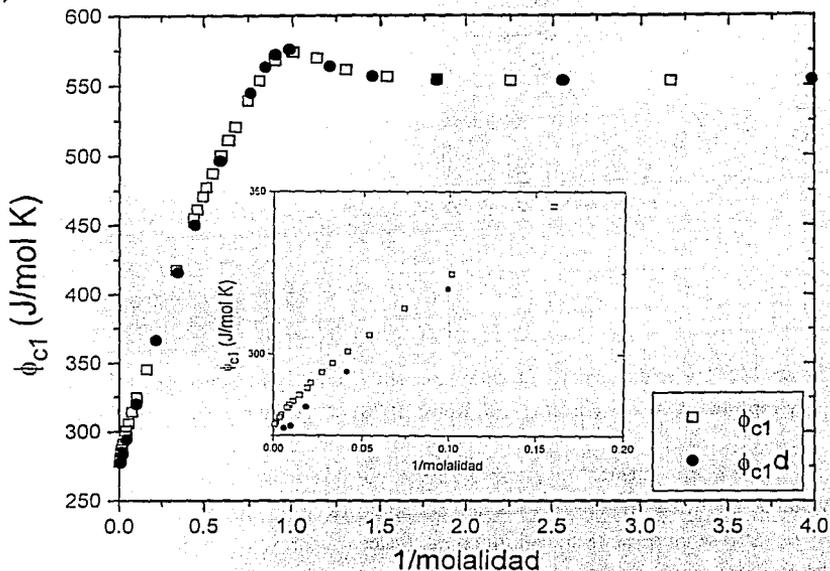


Figura 113. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos experimentales de $\phi_{c,1}$ del C_4E_1 en agua en función de $1/m$ molalidad a 25 °C.

En sistemas de anfífilos pequeños como el C_4E_1 es posible la determinación de densidades y capacidades caloríficas volumétricas en todo el intervalo de composición, por lo que también es recomendable el discutir los resultados experimentales utilizando las funciones termodinámicas de exceso, que son las propiedades molares que mejor expresan el grado de desviación de la idealidad observada en mezclas líquidas reales (Rowlinson, 1982). Para calcular el volumen y la capacidad calorífica molares de exceso se necesita primero calcular el valor correspondiente de cada componente puro y de la solución, utilizando las ecuaciones 70 a 71. Entonces se calcula la propiedad de exceso con :

$$A^E = A_{sol} - A_{ideal} \quad (74)$$

donde A_{sol} es el valor molar de la propiedad real de la solución y A_{ideal} es el valor ideal de la propiedad termodinámica que se calcula así para un sistema binario :

$$A_{ideal} = X_1 A_1^0 + X_2 A_2^0 \quad (75)$$

y donde X_i es la fracción mol y A_i^0 es el valor molar del componente puro.

Al medir una propiedad termodinámica en todo el intervalo de composición se espera identificar las regiones donde ocurren cambios significativos en la agregación molecular. Como las propiedades molares amplifican los cambios moleculares pero, en general, la gran diferencia de los valores puros los disminuyen, entonces se emplean las A^E (Davis, 1993).

Los resultados experimentales de propiedades molares de exceso de todos los sistemas medidos se ubican en el Capítulo 8 (Tablas de Datos). La incertidumbre de sus valores depende de las magnitudes e incertidumbres de x_1 , x_2 , M_1 , M_2 , V_1 , V_2 , Cp_1 , Cp_2 , $V_{solución}$ y $M_{solución}$ obtenidos previamente y así, dependen del sistema y de su composición. Sin embargo, puede generalizarse que para los sistemas en estudio, $\partial V^E \pm 0.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en la región más diluida pero es $\pm 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en la mayor parte del intervalo de composición, mientras que ∂Cp^E es $\pm 0.05 \text{ J/mol K}$ en la región más diluida que pronto se reduce a $\pm 0.05 \text{ J/mol K}$, como ocurre con valores similares a los reportados en la literatura (p. ej. Roux, 1978; Benson, 1980a y b; Costas, 1985; Davis, 1988).

Al aplicar estas fórmulas a los resultados de densidad y capacidad calorífica volumétrica del sistema $C_4E_1 + H_2O$ se obtienen el volumen y la capacidad calorífica molares de exceso correspondientes (figura 115). Se observa que el V^E es negativo y la Cp^E es positiva en todo el intervalo de composición a 298.15 K, y que sus valores coinciden con los de la literatura (Roux, 1978). El V^E no es simétrico y su mínimo coincide con $X_1 \approx 0.4$; además, el V^E en la región diluida muestra claramente un cambio de pendiente en $X_1 \approx 0.018$, similar al reportado en la literatura (Davis, 1988 & Wiczorek, 1991). La Cp^E tampoco es simétrica, se desplaza hacia composiciones ricas en anfifilo y presenta un máximo en $X_1 \approx 0.2$, mientras que exhibe un cambio de pendiente en $X_1 \approx 0.020$ en la región diluida, tal y como lo reporta la literatura (Roux, 1978 & Douheret, 1989). Aunque para sistemas acuosos el valor negativo del V^E puede ser asociado con una disminución global del sistema molar con respecto a un sistema ideal y la Cp^E positiva, como en el caso de mezclas de no electrolitos no acuosos (Costas, 1987a), puede asociarse a la formación de alguna estructura en solución, la realidad es mucho más compleja.

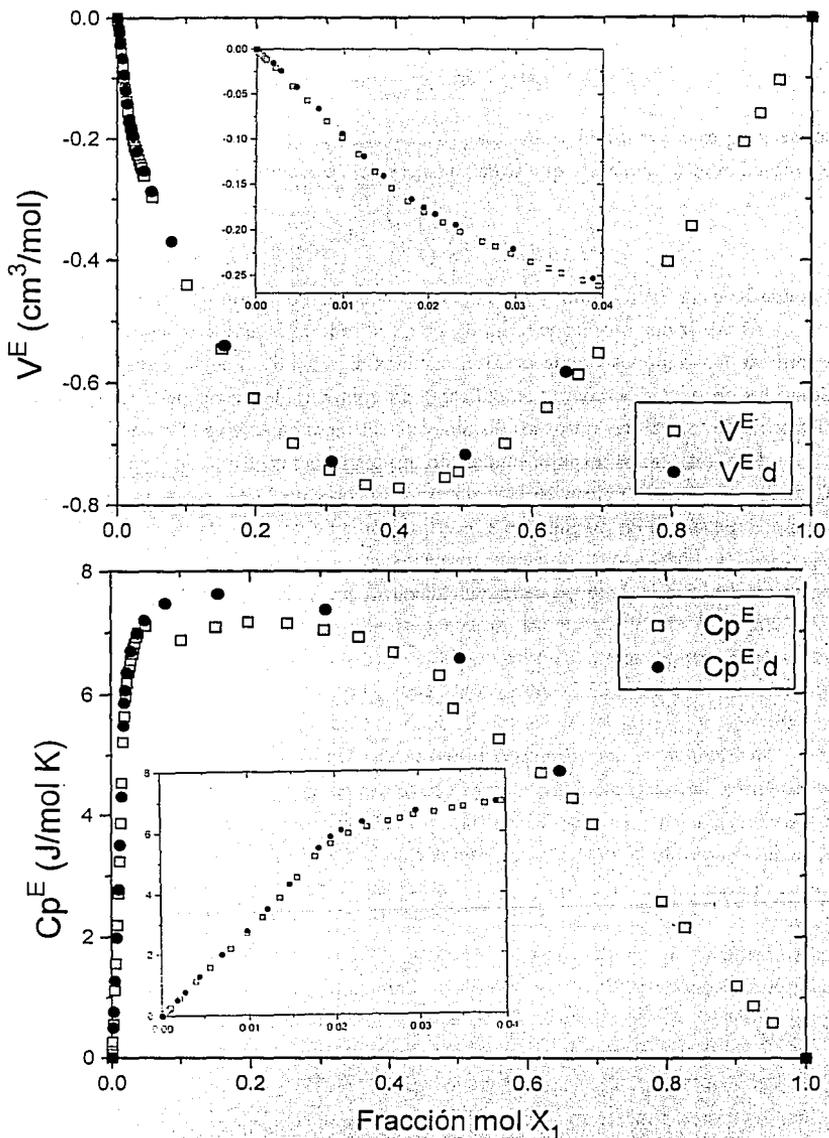


Figura 114. Resultados experimentales (\square) y de la literatura (\bullet , Roux, 1978) del volumen y de la capacidad calorífica molares de exceso del sistema $C_4E_1 + H_2O$ a 298.15 K.

Sin embargo, a menudo las graficas de las propiedades molares de exceso no revelan todos los cambios importantes en función de la composición y por ello se han desarrollado diversas alternativas (Davis, 1993). Entre ellas está el cálculo de las propiedades molares de exceso reducidas A_{red}^E , introducidas por Malanowski en 1974 (Van Ness, 1982):

$$A_{red}^E = A^E / X_1 X_2 \quad (76)$$

Esta función es proporcional a las propiedades molares aparentes en los extremos del intervalo de composición. De esta manera, las funciones de exceso reducidas permanecen sensibles a los varios tipos de interacciones presentes en cualquier concentración (Roux, 1987). La situación $A_{red}^E = \text{una constante}$ es la descripción del sistema más simple de mezcla no ideal.

Una propiedad aún más sensible en función de la composición es la propiedad molar de exceso parcial $A_{E_j}^E$, que para el caso de los dos componentes de una mezcla binaria es:

$$A_1^E = A^E + X_2 \left(\frac{\partial A^E}{\partial X_1} \right); A_2^E = A^E - X_1 \left(\frac{\partial A^E}{\partial X_1} \right)$$

Estas propiedades molares de exceso parciales son las componentes de A_{red}^E debidas a cada componente, de manera que en los extremos del intervalo de composición:

$$\left(A_1^E \right)^\infty = A_{red}^E (X_1 \rightarrow 0) \& \left(A_2^E \right)^\infty = A_{red}^E (X_1 \rightarrow 1)$$

Las propiedades A_{red}^E y $A_{E_j}^E$ se calcularon para los datos experimentales del volumen y la capacidad calorífica molares de exceso del sistema $C_4E_1 + H_2O$ a 298.15 K (figura 115). En ellas se observa que ambas A_{red}^E y $A_{E_j}^E$ son muy sensibles a la composición. V_{red}^E y en particular $V_{E_1}^E$ presentan un mínimo en $X_1 = 0.01$ y un punto de inflexión en $X_1 \approx 0.018$. El hecho de que $V_{E_2}^E$ presente cambios similares (máximo en $X_1 = 0.01$ y un punto de inflexión en $X_1 \approx 0.018$) pero de menor magnitud indica que el proceso de agregación de moléculas de C_4E_1 en este intervalo es el fenómeno predominante. El hecho de que V_{red}^E y $V_{E_j}^E$ sean < 0 en la región diluida es una consecuencia natural de la diferencia de tamaños entre las moléculas de C_4E_1 y H_2O . La primer molécula de C_4E_1 , separada del compuesto puro, se rodea ahora de moléculas de H_2O más pequeñas, que tienden a llenar los espacios que se encontraban presentes en el C_4E_1 puro (Koga, 1993).

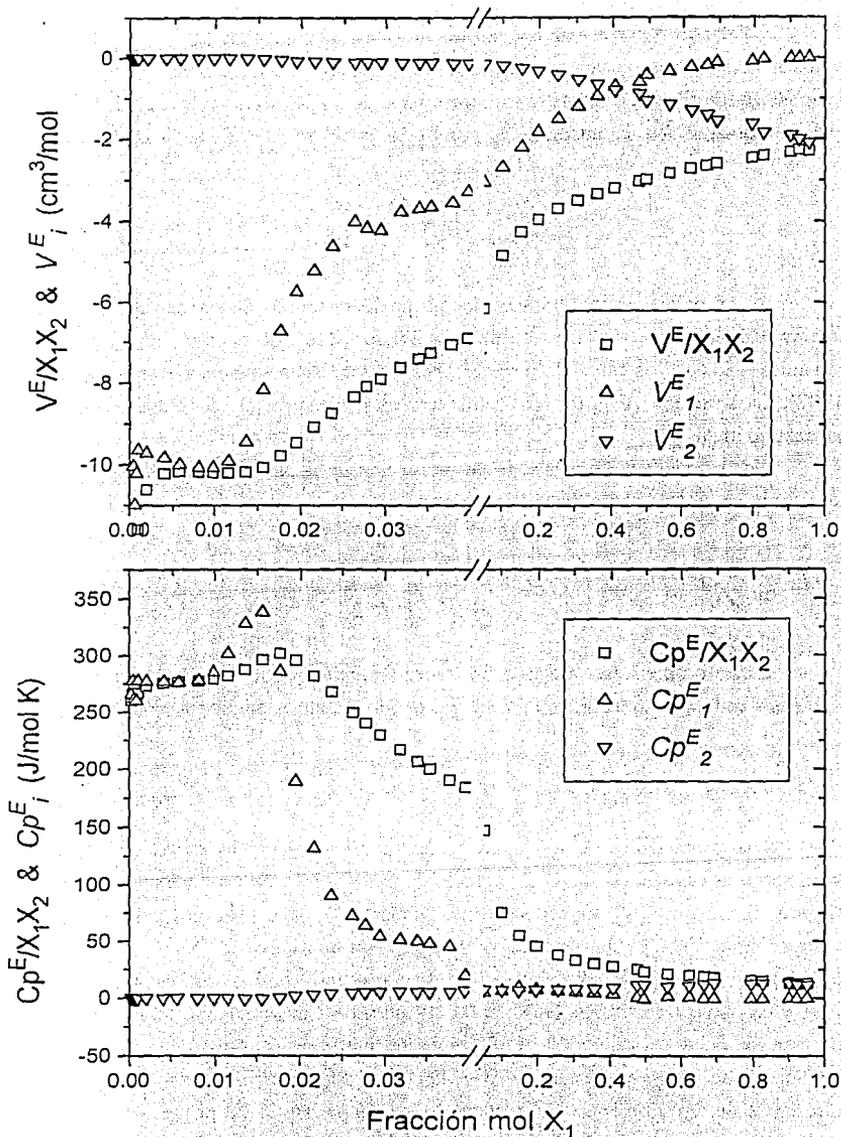


Figura 115. Volumen y capacidad calorífica molares de exceso reducidos y parciales de cada componente del sistema $C_4E_1 + H_2O$ a 298.15 K.

El comportamiento del V^E_J es idéntico al del V_J de la figura 110 para este mismo sistema. La única diferencia entre ambos valores es el volumen molar del 2-butoxietanol puro. Es decir, el procedimiento de trabajar con las propiedades A^E_{red} y A^E_J es equivalente al trabajar con las propiedades molares aparentes y parciales. Esto se verifica al comparar la Cp^E_J de la figura 115 y la Cp_J de la figura 112.

La explicación del comportamiento de las propiedades de estudio y las calculadas difiere de propiedad a propiedad dado que cada una de ellas representa una derivada parcial diferente con respecto a la energía de Gibbs (Koga, 1991). Así, el volumen V , como la entalpía, la entropía y el potencial químico, representan primeras derivadas de la energía de Gibbs; mientras que la capacidad calorífica Cp y el volumen molar parcial V_i , como la expansibilidad y la compresibilidad, son segundas derivadas:

$$V \propto \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right); Cp \propto \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right); V_i \propto \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n_i} \right)$$

De esta manera, la interpretación del V^E_J y del V_J consideran interacciones entre soluto-solvente y soluto-soluto principalmente, que dependen de la presión y la composición. El análisis de resultados similares en sistemas acuosos ha utilizado diversos puntos de vista (p. ej. Nakanishi, 1960; Dethlefsen, 1984; Sakurai, 1987; Roux, 1987). Así, el comportamiento de V^E_J y V_J puede ser el resultado de la competencia entre los procesos de interacción de la porción hidrofóbica de moléculas de C_4E_1 a moléculas de agua, que aumentan V^E_2 y V_2 y disminuyen V^E_J y V_J ; y la interacción de la porción hidrofílica de moléculas de C_4E_1 a moléculas de agua, que provoca efectos opuestos en V^E_J y V_J (Dethlefsen, 1984). Otra explicación, que toma en cuenta la diferencia de tamaños y de densidad de empaque de ambos componentes (Lee, 1983), además del efecto hidrofóbico considera que el V^E_J y V_J es el resultado de tres efectos: i) la diferencia de tamaños que lo disminuyen, ii) la densidad de empaque del agua que lo aumenta, y iii) las moléculas de C_4E_1 promueven la red de puentes de hidrógeno y así aumentan V^E_2 y V_2 y disminuyen V^E_J y V_J . El hecho de que en $X_1 = 0$ el V^E_J y V_J es muy negativo indica que el primer y el tercer efecto son dominantes. Al aumentar la composición el primer efecto se mantiene constante y al llegar a la zona de transición el segundo y tercer efecto compiten entre sí. Si el tercer efecto fuera el predominante, entonces V^E_2 y V_2 tendrían un valor cercano al del hielo I, i. e. $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Como este valor es dos órdenes de magnitud menor, entonces el efecto de la densidad de empaque poco a poco, al aumentar la composición, es el dominante en el aumento rápido de V^E_J y V_J pasando $X_1 \approx 0.017$ (Koga, 1992 & 1993).

La capacidad calorífica molar parcial Cp_i representa una tercera derivada de la energía de Gibbs y además es una cantidad proporcional a las fluctuaciones promedio al cuadrado de entropía debidas al componente i del sistema (Lifshitz, 1980).

$$Cp_i \propto \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^2 \partial n_i} \right); Cp_i \propto (\Delta S_i)^2 \quad (80)$$

Como las demás propiedades molares parciales, la Cp_i representa la contribución real de la especie i ésima en términos de la propiedad respectiva, en este caso, la capacidad calorífica, a una composición dada. De esta manera Cp_i^E y Cp_i son una medida de la respuesta en capacidad calorífica del sistema completo cuando se añade un cambio infinitesimal de la especie i ésima al sistema (Koga, 1991).

Como $Cp_i^E = Cp_i - Cp_i^\circ$, el valor a dilución infinita de Cp_i^E ($X_i \rightarrow 0$) ≈ 275 J/mol K se debe a la solvatación de la porción hidrofóbica de las moléculas de C_4E_1 por moléculas de agua, ya que al introducir esas porciones en el solvente, éste se estructura alrededor de ellas (efecto hidrofóbico). Como esta estructura posee muchos enlaces puente de hidrógeno, puede absorber más energía al romper sus enlaces y así, su capacidad calorífica aumenta (Leduc, 1974). Al aumentar la composición, aparece un máximo que se asocia al ΔH del proceso de agregación, i. e. el desplazamiento de la composición donde ocurre el equilibrio monómeros \rightarrow especie asociada al incrementar la temperatura en 1 K (Desnoyers, 1987). Luego de este máximo es evidente la rápida disminución de Cp_i^E debida a la deshidratación de la porción hidrofóbica de las moléculas de C_4E_1 que ahora se agregan, para que en $X_i \approx 0.03$ el valor sea prácticamente constante. A partir de entonces la propiedad molar parcial cambia poco indicando que en el bulto pasa lo mismo.

Las derivadas de las propiedades molares parciales con respecto al número de moles de la especie i ésima n_i , proporcionan la velocidad de cambio en el valor de la propiedad real debida a un cambio infinitesimal en n_i . Es decir, indican si el valor real de la propiedad aumenta o disminuye al añadir una especie i ésima extra (Koga, 1991). De esta manera, las derivadas:

$$N \left\{ \frac{\partial V_i}{\partial n_i} \right\} = (1 - X_i) \left(\frac{\partial V_i}{\partial X_i} \right); \propto \left(\frac{\partial^3 G}{\partial P \partial n_i^2} \right)$$

$$N\left\{\frac{\partial C p_i}{\partial n_i}\right\} = (1 - X_i)\left(\frac{\partial C p_i}{\partial X_i}\right); \alpha\left(\frac{\partial^4 G}{\partial T^2 \partial n_i^2}\right)$$

representan una medida de las interacciones soluto - soluto en términos del volumen y la capacidad calorífica molares, respectivamente. Como $\bar{C} p_i^E$ o $C p_i$, la derivada con respecto al volumen molar parcial es una tercera derivada de la energía de Gibbs, mientras que la derivada con respecto a la capacidad calorífica molar parcial es una cuarta derivada. Derivadas de orden superior como estas se ha utilizado con anterioridad. P. ej. una tercer derivada, $\partial C p_i / \partial P$, ha sido útil en comparar el grado de estructuración entre D_2O y H_2O ; y una cuarta derivada, $\partial C p_i / \partial P$, en la discusión sobre formador o destructor de estructura de un soluto en una solución acuosa (Hepler, 1969). No obstante, aún no se tiene una conexión rigurosa entre las derivadas de alto orden y la información microscópica (Koga, 1991).

El cálculo de la función $N\{\partial V_i / \partial n_i\}$ utilizando el volumen molar parcial obtenido en este trabajo, el de la literatura (Roux, 1978), y el volumen de exceso calculado de este trabajo, para un incremento en $\partial X_i \approx 0.002$, se ilustra en la figura 116.

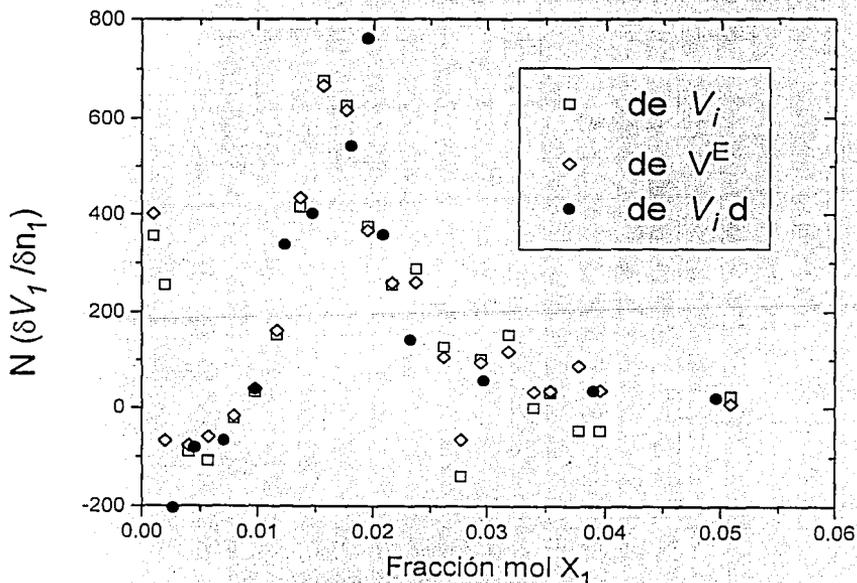


Figura 116. Función $N\{\partial V_i / \partial n_i\}$ del C_4E_1 en agua a 298.15 K.

En la figura se observa que la función $N\{\partial V_j/\partial n_1\}$ es idéntica si se calcula a partir de volúmenes molares parciales o de volúmenes molares de exceso parciales. La derivada empieza a incrementarse en forma radical cuando $X_1 \approx 0.01$, muestra un pico en $X_1 \approx 0.018$, y después disminuye de manera similar a como aumento. Esta conducta espectacular se asemeja a la de Cp^E_j de la figura 115, y, sobre todo, parece una copia de las derivadas de la entropía y entalpía molares parciales con respecto al número de moles de la especie i ésima n_i de este mismo sistema (figuras 39b y 40b) (Koga, 1991). La función $N\{\partial V_j/\partial n_1\}$ es positiva y finita en el intervalo mostrado en la figura 116, lo que implica que la interacción soluto C_4E_1 - soluto C_4E_1 en términos del volumen es "poco atractiva" (Siu, 1989). De manera que, al añadir moléculas de C_4E_1 al agua se promueve la estructura del solvente y cada molécula queda aislada por solvatación de las demás, hasta un punto tal que ya no es posible acomodar más moléculas de soluto en esta forma (la interacción entre las moléculas de soluto aumenta) y, pasando el máximo de $N\{\partial V_j/\partial n_1\}$ el soluto empieza a agregarse (Koga, 1991).

La función $N\{\partial Cp_j/\partial n_1\}$, cuarta derivada de la energía de Gibbs, calculada utilizando las capacidades caloríficas molares de exceso y parcial obtenidas en este trabajo y en la literatura (Roux, 1978), para un incremento en $\partial X_1 \approx 0.002$, se ilustra en la figura 117.

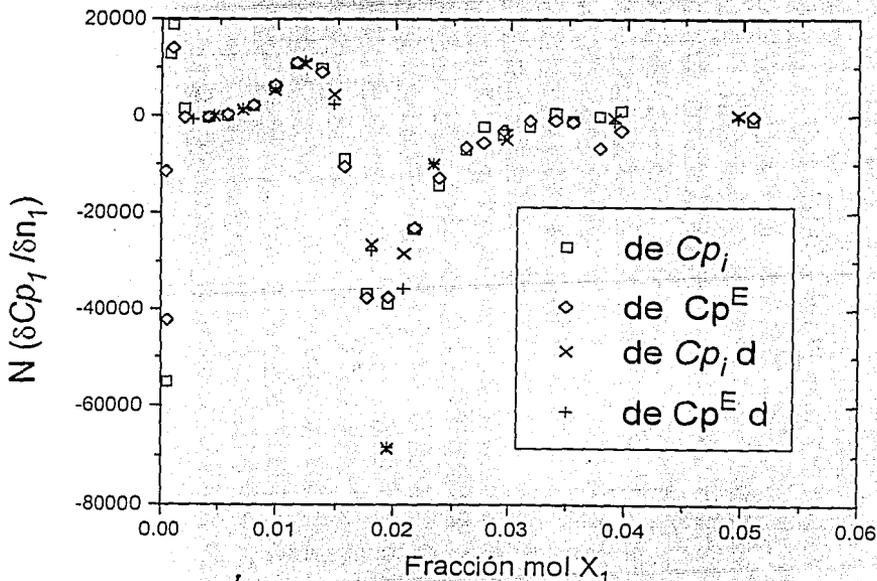


Figura 116. Función $N\{\partial Cp_j/\partial n_1\}$ del C_4E_1 en agua a 298.15 K.

Se observa que la función $N\{\partial C_p/\partial n_1\}$ puede calcularse tanto a partir de propiedades de exceso y parciales; esta función es mayormente negativa y finita en el intervalo mostrado en la figura 117, lo que implica que la interacción soluto C_4E_1 - soluto C_4E_1 en términos de la capacidad calorífica es "muy atractiva" (Siu, 1989). Microscópicamente esto puede interpretarse suponiendo que, las primeras moléculas de C_4E_1 disueltas en agua quedan solvatadas y aisladas de las demás, hasta una $X_1 \approx 0.07$, a partir de donde la interacción es menos atractiva (pequeño máximo en $X_1 \approx 0.013$, indicando tal vez un aumento en la estructuración del solvente alrededor del soluto). A partir de $X_1 \approx 0.015$ la interacción es cada vez más atractiva hasta alcanzar $X_1 \approx 0.018$, donde se reduce en forma gradual hasta mantenerse sin cambio. Se deduce que a partir del mínimo en $N\{\partial C_p/\partial n_1\}$ la agregación del soluto es evidente (Koga, 1991).

Resultados similares a los aquí obtenidos se han obtenido para propiedades termodinámicas que representan derivadas de alto orden de la energía de Gibbs. Entre los estudios resaltan los dedicados a la compresibilidad (Lara, 1981b; Rao, 1987; Douhéret, 1989; D'Angelo, 1994a) y a la expansibilidad (Douhéret, 1989 & Davies, 1992) para este mismo sistema en la región de inicio de formación de agregados.

Como resumen, la tabla 43 contiene la composición donde ocurre la concentración de agregación crítica (cac) (Kon-no, 1974) obtenida por diversas propiedades, indicando el tipo de cambio de la propiedad en función de X_1 . En ella se observa que la composición $X_1 = 0.018$ es la que se reproduce más, acorde con múltiples referencias en la literatura.

Tabla 43. Cac de C_4E_1 via diferentes propiedades.

| Prop. | ρ | C_p^v | ϕ_v | ϕ_c | ∇E | $C_p E$ | S-S V | S-S C_p |
|--------|-----------|---------|-------------|----------|-------------|-------------|--------|-----------|
| Xcac | 0.017 | 0.018 | 0.015 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.018 |
| cambio | pendiente | máximo | pto.inflex. | máximo | pto.inflex. | pto.inflex. | máximo | mínimo |

Con respecto al tamaño de los agregados formados en esta composición, la aplicación del modelo de acción de masas a los resultados de ϕ_v y ϕ_c a 298.15 K generan números de agregación de 10 y 8 monómeros por agregado, similares a los obtenidos por el mismo procedimiento en la literatura (9 y 14, Yamashita, 1986), pero ligeramente mayores a los obtenidos por otras técnicas: 5 via ultrasonido, Nishikawa, 1981; < 4 via ultrasonido, Kato, 1986; y 5 ± 2 via RMN ^{13}C , Smith, 1994.

Finalmente, el valor de la llamada concentración de transición estructural micelar (ctem) (Lee, 1995) aplicado a este tensoactivo es de $X_1 = 0.375$, obtenido al aplicar el modelo de pseudoseparación de fases a los datos de ϕ_v y ϕ_c a 298.15 K. Esta magnitud se encuentra cerca de la reportada en la literatura ($X_1 = 0.46$, Koga, 1991).

El anfífilo más pequeño de la serie C_mE_n , el metanol, forma junto con el agua uno de los sistemas más estudiados y que a la fecha se sigue estudiando por diferentes técnicas fisicoquímicas (p. ej. Onori, 1992; Zana, 1993; D'Angelo, 1994b; Demirel, 1995 & Sakurai, 1995). Por ejemplo, se ha comprobado que los 1-alcoholes forman agregados en solución acuosa, los cuales comparten muchas propiedades con las micelas de los tensoactivos tradicionales. Las mayores diferencias son que su agregación es menos cooperativa, que sus agregados son más pequeños, y que sus tiempos de vida son menores a $1 \mu s$ (Zana, 1993).

El análisis termodinámico del sistema metanol - agua que aquí se presenta inicia con las propiedades molares aparentes y parciales (figura 117), dado que las curvas de densidad y capacidad calorífica vs composición son continuas y no muestran algún cambio notable.

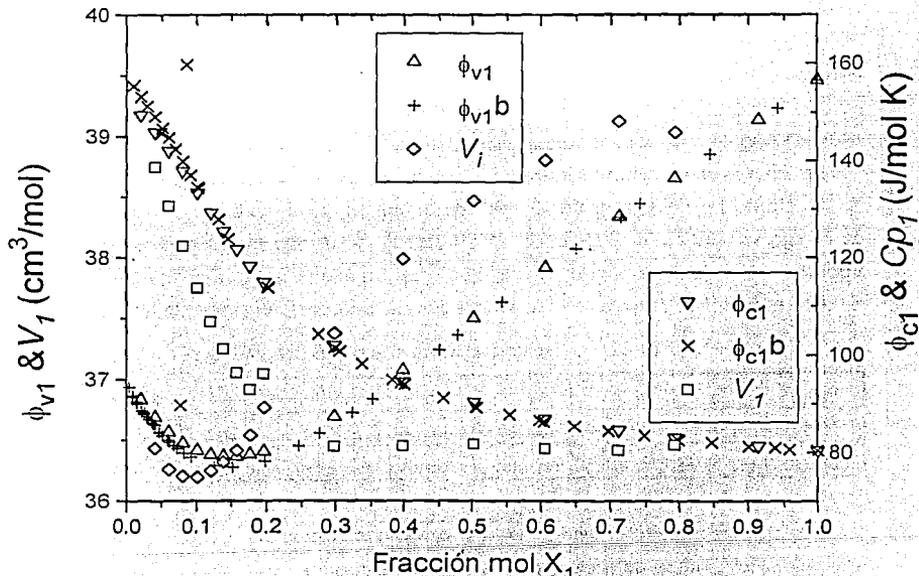


Figura 117. Volúmenes (Δ, \diamond) y capacidades caloríficas (∇, \times) molares aparentes ϕ_{A1} y parciales A_1 experimentales y reportados en la literatura (+, Benson, 1980a & x, Benson, 1980b) del sistema Metanol + H_2O a 298.15 K.

Se observa la buena reproducibilidad entre los datos experimentales y los reportados en la literatura (Benson, 1980a y b), la presencia de un mínimo en ϕ_{V1} y V_1 (como en el caso de los demás 1-alcoholes, Roux, 1987) y la ausencia de algún máximo en ϕ_{C1} y Cp_1 (como en el caso del etanol, Roux, 1980).

El V_I del metanol disminuye inicialmente con la composición alcanzando un mínimo en $X_1 \approx 0.1$ y entonces se incrementa gradualmente hasta alcanzar el valor del compuesto puro. El valor mínimo se ha atribuido a un balance entre i) la diferencia de tamaños que favorece que el agua ocupe los espacios intersticiales de las moléculas del alcohol, y ii) la promoción de la estructura del agua en bajas composiciones seguida de la destrucción de la misma al aumentar aún más la composición (Franks, 1985). De manera que las moléculas del metanol, antes de $X_1 \approx 0.1$, se encuentran hidratadas y aisladas unas de otras. A partir de $X_1 \approx 0.1$ ya no hay suficientes moléculas de agua que puedan formar clatratos con ellas y así empiezan a agregarse (Onori, 1987).

La C_{pI} del metanol disminuye rápidamente del valor correspondiente a la molécula hidratada hasta el valor del compuesto puro, La ϕ_{cI} apenas muestra un ligero punto de inflexión en $X_1 \approx 0.1$, indicativo del débil carácter hidrofóbico de esta molécula en agua (Roux, 1980).

La aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos de ϕ_{vI} y ϕ_{cI} del metanol (figura 118) demuestra que sólo ocurre un proceso de agregación en $X_1 \approx 0.15$ para ϕ_{vI} y en $X_1 \approx 0.1$ para ϕ_{cI} . La conducta de ambas curvas es similar a la de otros solutos sencillos (Douhéret, 1981).

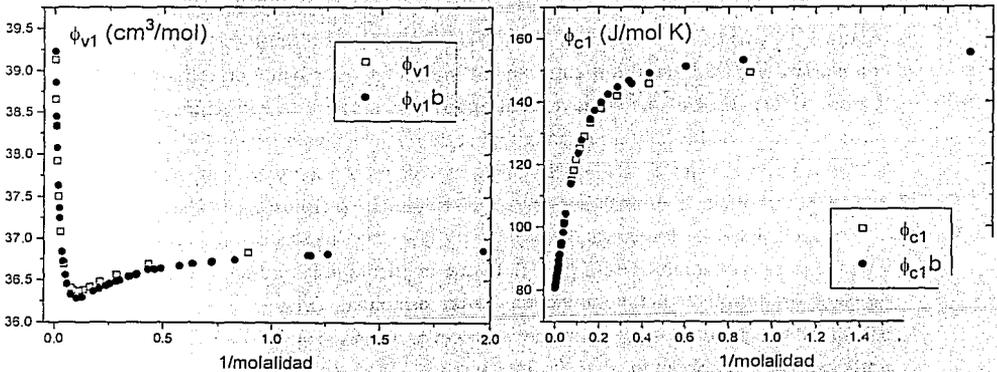


Figura 118. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos experimentales de ϕ_{vI} y ϕ_{cI} del C_4E_1 en agua en función de $1/\text{molalidad}$ a 25°C .

Para amplificar el cambio en las propiedades molares de este sistema en todo el intervalo de composición se obtuvieron el volumen y la capacidad calorífica molares de exceso (figura 119), y para ayudar a la explicación de éstas se calcularon las propiedades molares de exceso reducidas y parciales (figura 120).

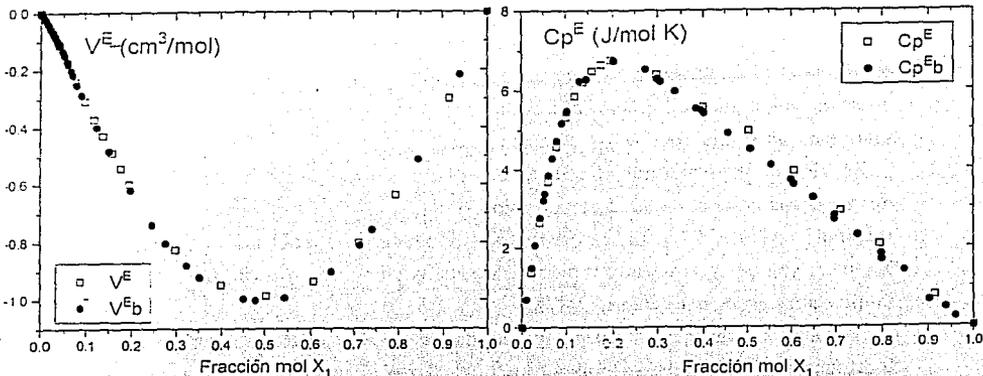


Figura 119. V^E y C_p^E experimentales (□) y reportados en la literatura (●, Benson, 1980a & b) del sistema Metanol + H_2O a 298.15 K.

Se observa que V^E disminuye y alcanza un mínimo en $X_1 \approx 0.1$; lo que en general se explica por la formación de puentes de hidrógeno entre el metanol y la molécula. Al calcular V^E_1 se observa i) que los valores negativos de V^E en la región diluida se deben sobretodo a la disminución por mol del volumen molar de exceso parcial de las moléculas del soluto (figura 120) y ii) que el mínimo de V^E coincide cuando los términos del soluto y solvente se compensan, i. e. la interacción entre ambas moléculas es máxima en términos del volumen (Onori, 1987). La C_p^E es positiva, indicando la formación de estructura en la mezcla. El valor reducido cambia sobretodo en la región diluida principalmente debido a la conducta de la $C_p^E_1$, hasta el valor de $X_1 \approx 0.2$ cuando cambia muy poco y se compensa con el cambio de $C_p^E_2$, produciendo un máximo en la C_p^E (figura 120) (Benson, 1980b).

Al calcular las funciones $N\{\partial V_j/\partial n_1\}$ y $N\{\partial C_p_j/\partial n_1\}$ se obtiene un máximo positivo y pequeño para el volumen en $X_1 \approx 0.2$, lo que implica que la interacción entre moléculas de metanol en términos del volumen es "poco atractiva" (Siu, 1989). Para la capacidad calorífica esta función es inicialmente negativa y finita hasta $X_1 \approx 0.2$, donde desaparece prácticamente, implicando que la interacción inicial soluto-soluto en términos de la capacidad calorífica es "muy atractiva" (Siu, 1989). Microscópicamente esto corrobora el hecho de que las primeras moléculas de metanol disueltas en agua quedan solvatadas y aisladas de las demás, hasta una $X_1 \approx 0.2$, a partir de donde el agua ya no puede solvatar a todas y cada una de las nuevas moléculas de metanol que se añaden. En este momento las moléculas empiezan a agregarse (Onori, 1987). Este comportamiento cualitativo lo siguen todos los alcoholes y sólo se desplaza hacia menores composiciones al incrementar el carácter hidrofóbico del alcohol (Zana, 1993 & D'Angelo, 1994).

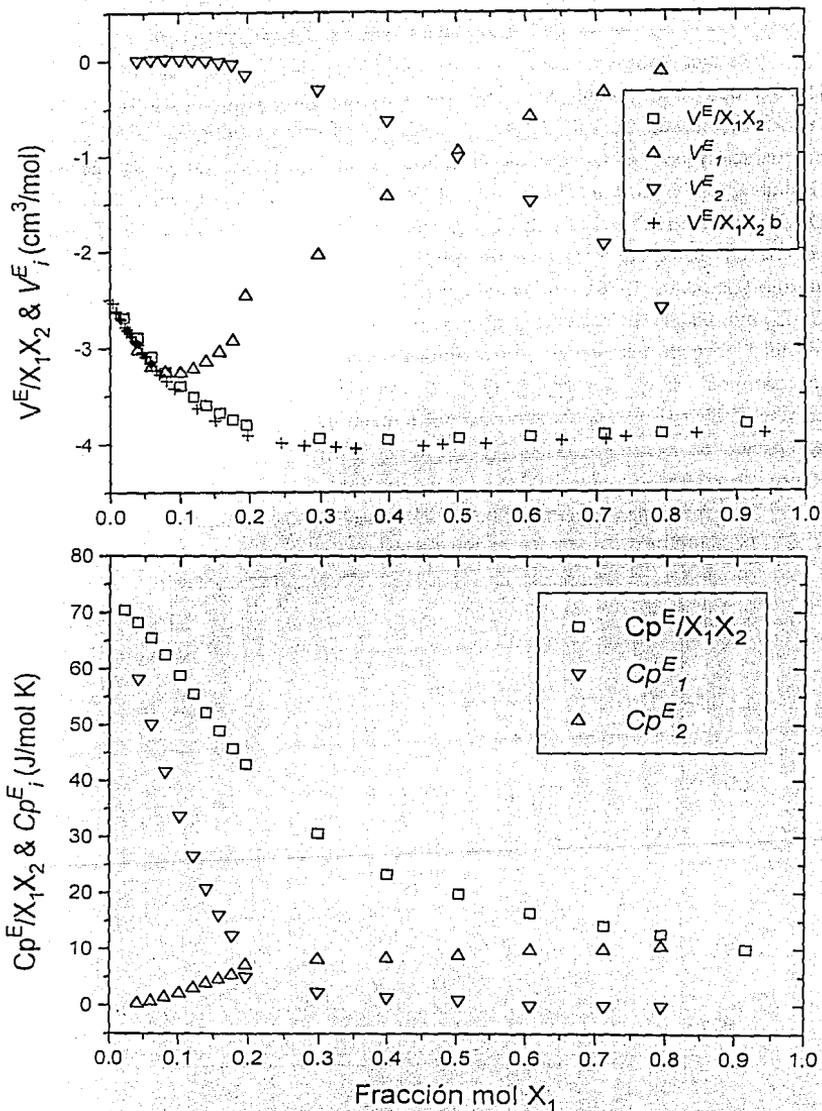


Figura 120. Volumen y capacidad calorífica molares de exceso reducidas y parciales de cada componente del sistema Metanol + H₂O a 298.15 K.

6.1.1.2 Anfifilos C_mE_n con $m \geq 4$.

Se han realizado pocos estudios sobre el proceso de agregación en agua de anfifilos no iónicos tipo C_mE_n con ($4 < m < 8$) determinando propiedades termodinámicas de bulbo (Elworthy, 1966; Corkill, 1964a & 1968; Andersson, 1988 & 1989 & Frindi, 1992) en comparación con el número de estudios realizados utilizando otras técnicas fisicoquímicas (Balmbra, 1964; Corkill, 1969; Corti, 1984; Zulauf, 1985; Borthakur, 1987; Faucompré, 1987; Degiorgio, 1991; Frindi, 1992; Alami, 1993 & Strunk, 1994). En general, considerando que la cadena etoxilada E_n representa un grupo funcional operativo como sección hidrofílica de un anfifilo (Laughlin, 1978), por mucho tiempo se ha considerado que en anfifilos no iónicos tipo C_mE_n una cadena hidrocarbonada lineal con al menos cinco grupos metileno y un grupo metilo terminal forman una sección hidrofóbica adecuada para que estos anfifilos actúen como tensoactivos (p. ej. Degiorgio, 1985 & van Os, 1993). Sin embargo, no existe un estudio termodinámico sistemático del efecto del tamaño de la porción hidrofóbica sobre el proceso de agregación en agua de estas moléculas, como existe para los hidrobromuros de *n*-alquilaminas (Desnoyers, 1967 & Leduc, 1974) y los óxidos de alquildimetilaminas (Desnoyers, 1982).

Los resultados experimentales de densidad en función de X_1 en la región diluida a 298.15 K para los anfifilos C_4E_0 , C_4E_1 , C_4E_2 , C_4E_3 , C_5E_2 y C_5E_3 se muestran en la figura 121.

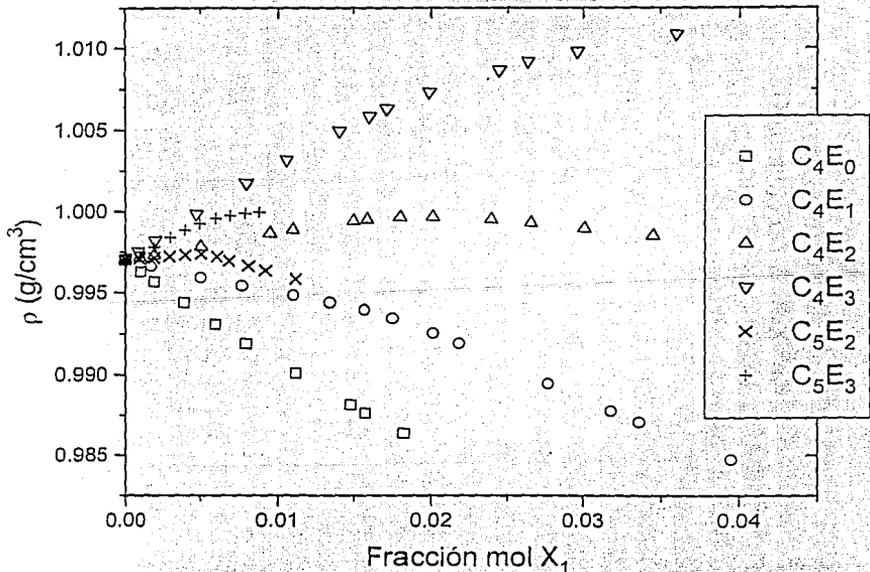


Figura 121. Resultados experimentales de densidad vs X_1 para C_mE_n con $m = 4$ o 5 a 298.15 K.

Todos los anfífilos de la figura 121 son completamente solubles con el agua a esta temperatura, excepto el C_4E_0 que presenta una región de dos fases (en $X_1 < 0.02$). En la figura se observa que la densidad de todos los sistemas (excepto C_4E_0) presentan un cambio de pendiente en una composición definida, asociada con la situación donde la formación de agregados es apreciable (Kale, 1977). La composición de cambio de pendiente de la curva densidad vs composición para C_4E_1 es $X_1 = 0.017$; para C_4E_2 es $X_1 = 0.019$ y para C_4E_3 es $X_1 = 0.020$; mientras que para C_5E_2 es $X_1 = 0.055$ y para C_5E_3 es $X_1 = 0.060$, en concordancia con la conducta esperada de que al aumentar la cadena hidrocarbonada (m de 4 a 5) la concentración de agregación crítica (cac) disminuyera y que al incrementar la longitud de la porción hidrofílica (n de 1 a 3) la cac aumentara (Degiorgio, 1985).

La figura 122 contiene los resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica en función de X_1 en la región diluida a 298.15 K para los mismos anfífilos. En ella es evidente la ocurrencia de un máximo (cambio de pendiente para C_4E_3) en composiciones similares a las que ocurrió el cambio de pendiente en la densidad: $X_1 = 0.017$ para C_4E_1 , $X_1 = 0.018$ para C_4E_2 , $X_1 = 0.019$ para C_4E_3 , $X_1 = 0.06$ para C_5E_2 y $X_1 = 0.07$ para C_5E_3 . Como en las densidades, este máximo se identifica como la cac característica de cada anfífilo a 298.15 K.

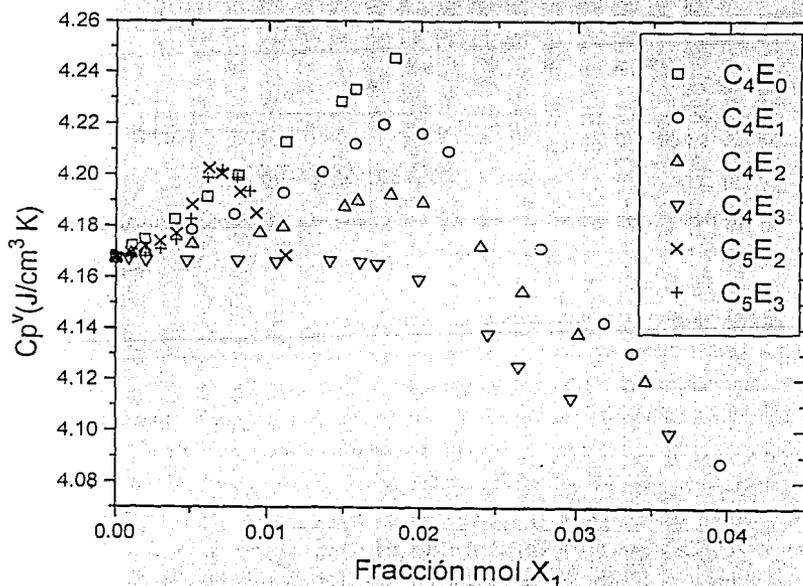


Figura 122. Resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica vs X_1 para los anfífilos C_mE_n con $m = 4$ o 5 en agua a 298.15 K.

Para derivar funciones termodinámicas del proceso de agregación de estos anfífilos en agua se calculan las propiedades molares aparentes y parciales (ecuaciones 66 y 69) en el intervalo de trabajo. Para una mejor comparación, se grafican (figura 123) los volúmenes correspondientes de los sistemas C_4E_n y C_5E_n .

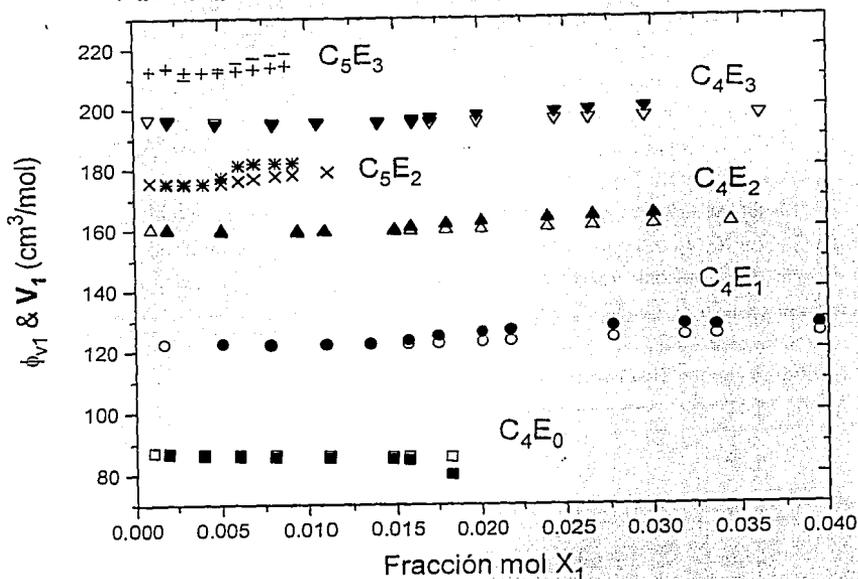


Figura 123. Resultados experimentales del volumen molar aparente y parcial vs X_1 para anfífilos C_mE_n con $m = 4$ o 5 en agua a 298.15 K .

Se obtiene una conducta similar a la del C_4E_1 de la figura 110: el ϕ_{V1} y el V_1 a) inician en el mismo valor a dilución infinita (el volumen estandar V_1°) que corresponde al valor molar de la especie monomérica hidratada y que depende de la longitud de las porciones hidrofílica e hidrofóbica del anfífilo; b) Al aumentar la composición ϕ_{V1} y V_1 disminuyen ligeramente hasta una composición característica donde presentan un valor mínimo (a menor composición el de V_1); y c) después del mínimo ϕ_{V1} se incrementa gradualmente mientras que el V_1 llega a un valor constante, que se considera el volumen molar de la especie agregada (V_1^{ag}). De la diferencia entre los volúmenes molares estandar y de la especie agregada para cada sistema se calcula el cambio de volumen durante la agregación (ΔV_{ag}). Estos parámetros obtenidos en las graficas amplificadas para cada sistema, otros datos de interés y algunos valores reportados en la literatura se presentan en la tabla 44.

Tabla 44. Volúmenes molares estandar V_J° experimentales y predecidos por la literatura (Harada, 1978) y cambios de volumen durante la agregación ΔV_{ag} (en cm^3/mol), y composición X_1 donde ocurre el mínimo en ϕ_{V1} y V_J a 298.15 K.

| Anfifilo | V_J° | V_J° (lit) | X_1 mínimo ϕ_{V1} | X_1 mínimo V_J | ΔV_{ag} |
|----------|-----------------|-------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|
| C_4E_1 | 122.0 ± 0.5 | 122.88 | 0.013 | 0.010 | 6.5 ± 0.7 |
| C_4E_2 | 160.5 ± 0.5 | 159.80 | 0.0125 | 0.0085 | 6.0 ± 0.7 |
| C_4E_3 | 197.0 ± 0.5 | 196.72 | 0.012 | 0.0075 | 6.0 ± 0.7 |
| C_5E_2 | 176.0 ± 0.5 | 175.70 | 0.0045 | 0.0035 | 6.9 ± 0.7 |
| C_5E_3 | 213.0 ± 0.5 | 212.62 | 0.0040 | 0.0030 | 6.5 ± 0.7 |

En la tabla se observa que los valores molares estandar obtenidos experimentalmente se corresponden bien con los predecidos en la literatura (Harada, 1978) via contribuciones de grupos. De los datos de la tabla se encuentra que el incremento en V_J° es $\approx 37.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo etoxilado ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) y $\approx 15.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), i. e. el volumen molar a dilución infinita de estos anfifilos aumenta más si su molecula crece con tres grupos metileno, hidrofóbicos, que si crece con un grupo etoxilado, que es hidrofílico.

Con respecto al cambio de volumen durante la agregación, se encuentra que todos los sistemas generan ΔV_{ag} positivos, que se asocian al aumento de volumen de los anfifilos al deshidratarse del agua estructurada sus porciones hidrocarbonadas al momento de agregarse. De esta manera, los anfifilos C_5E_n presentan valores ligeramente mayores a los anfifilos C_4E_n , y la diferencia entre ellos es similar al incremento en $\Delta V_{ag} \approx 0.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ debida a un grupo metileno (Vikingstad, 1983). La aparente disminución en ΔV_{ag} debida al aumento del número de grupos etoxilados es consistente con el caracter hidrofílico del grupo funcional etoxilado.

Finalmente, los mínimos en ϕ_{V1} y V_J no coinciden porque una de ellas es sólo una propiedad aparente y la otra una propiedad parcial, que si considera los cambios parciales a la propiedad total debidos a cambios infinitesimales del número de moles de la especie en estudio. No obstante, en ambas el mínimo se desplaza a menor X_1 al aumentar la hidroflicidad de la molécula (al incrementar n). De los tres efectos responsables de la conducta de V_J (Koga, 1992 & 1993) se esperaría en un principio que al aumentar el grado de hidroflicidad de un anfifilo, este efecto domine sobre el de la densidad de empaque del agua, provocando que se destruya más la red de puentes de hidrógeno y así aumente la composición donde ocurre el mínimo a mayor X_1 . Sin embargo, parece ser que el grupo etoxilado en anfifilos de cadena corta como C_4E_n y C_5E_n o bien promueven ligeramente la red de puentes de hidrógeno del agua o bien modifican la densidad de empaque del agua. Para responder a esta pregunta hará falta realizar experimentos más detallados y en un mayor intervalo de composición.

Las capacidades caloríficas molares aparentes y parciales (calculadas via las ecuaciones 66 y 69) a 298.15 K de estos mismos sistemas (C_4E_n y C_5E_n) se muestran en la figura 124.

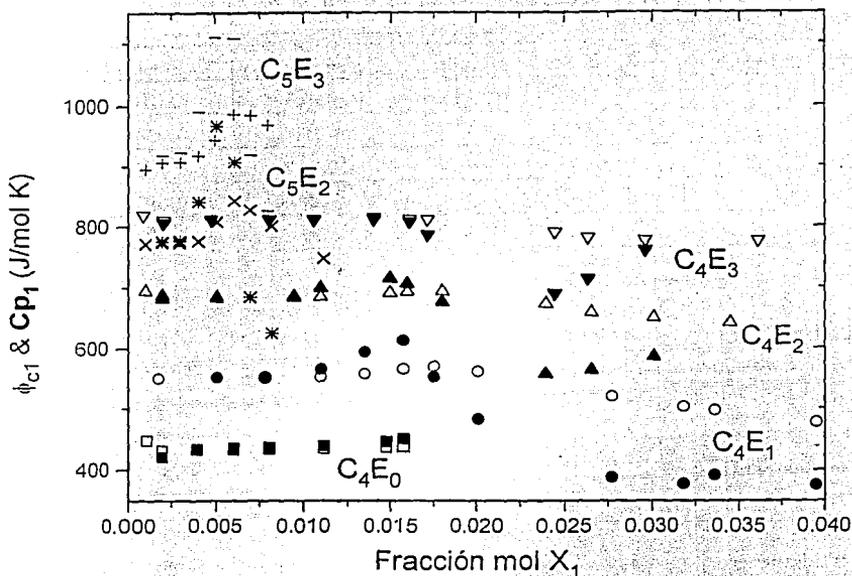


Figura 124. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente y parcial vs X_1 para anfífilos C_mE_n con $m = 4$ o 5 en agua a 298.15 K.

Como en los volúmenes, se obtiene una conducta similar a la correspondiente para el C_4E_1 (figura 112): la ϕ_{c1} y la Cp_1 a) inician en el mismo valor a dilución infinita (la capacidad calorífica Cp_1^0) que corresponde al valor molar de la especie monomérica hidratada y que depende de la longitud de las porciones hidrofílica e hidrofóbica del anfílico; b) al aumentar la composición ϕ_{c1} y Cp_1 presentan un máximo (a menor composición y más pronunciado el de Cp_1), y c) después del máximo ϕ_{c1} disminuye gradualmente mientras que Cp_1 llega rápidamente a un valor constante, que se considera la capacidad calorífica molar de la especie agregada (Cp_1^{ag}). De la diferencia entre las capacidades caloríficas molares estándar y de la especie agregada para cada sistema se calcula el cambio de capacidad calorífica durante la agregación (ΔCp_{ag}). Estos parámetros obtenidos en las gráficas amplificadas para cada sistema y las composiciones donde ocurren los máximos se presentan en la tabla 45. En el caso del n-butanol, C_4E_0 , aunque existen informes recientes sobre su agregación en agua ligeramente antes del límite de solubilidad (Zana, 1989 & 1993; & Koga, 1995), nuestros resultados no son tan sensibles para ratificar este fenómeno.

Tabla 45. Capacidad calorífica molar estándar Cp_I° , cambio de Cp durante la agregación ΔCp_{ag} (en J/mol K) y composición X_1 donde ocurre el máximo en ϕ_{C1} y Cp_I de anfífilos C_4E_n y C_5E_n en agua a 298.15 K.

| Anfífilo | Cp_I° | ΔCp_{ag} | X_1 máximo ϕ_{C1} | X_1 máximo Cp_I |
|----------|--------------|------------------|--------------------------|---------------------|
| C_4E_1 | 555 ± 2 | -225 ± 7 | 0.0180 | 0.016 |
| C_4E_2 | 685 ± 2 | -120 ± 7 | 0.0175 | 0.015 |
| C_4E_3 | 812 ± 2 | -52 ± 7 | 0.0165 | 0.014 |
| C_5E_2 | 770 ± 10 | ? | 0.0060 | 0.0050 |
| C_5E_3 | 900 ± 10 | ? | 0.0067 | 0.0055 |

De los datos de la tabla se encuentra que el incremento en Cp_I° es ≈ 129 J/mol K por cada grupo etoxilado ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) y ≈ 86.5 J/mol K por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), i. e. la capacidad calorífica molar a dilución infinita de estos anfífilos aumenta más si su molécula crece con tres grupos metileno, hidrofóbicos, que si crece con un grupo etoxilado, que es hidrofílico. Estos valores son del orden de los valores reportados en la literatura, 122 J/mol K por cada grupo etoxilado ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) y 89.5 J/mol K por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) (Nichols, 1976).

Con respecto al cambio de capacidad calorífica durante la agregación, se encuentra que todos los sistemas generan ΔCp_{ag} negativos (los sistemas con anfífilos C_5E_n siguen el mismo comportamiento que los de C_4E_n , sin embargo, debido a la poca muestra con que se contó no se pudieron estudiar en un intervalo mayor de composición para obtener valores de ΔCp_{ag}). Este cambio se debe principalmente a la deshidratación de la porción hidrofóbica del anfífilo durante su agregación, ya que los monómeros hidratados tienen una estructura mucho más sensible a la temperatura (Cp alto) que cuando están deshidratados en el interior del agregado (Cp bajo). La clara disminución de ΔCp_{ag} debida al aumento del número de grupos etoxilados es consistente con el carácter hidrofílico del grupo funcional etoxilado, i. e. ocurre un cambio pequeño en la estructura antes y después de la agregación para las moléculas de un anfífilo de corta cadena hidrofóbica y muy larga sección hidrofílica como C_4E_3 . Los valores negativos y de relativa gran magnitud de ΔCp_{ag} indican que los valores de ΔH_{ag} deben disminuir rápidamente con el aumento en temperatura hasta ser cero y después negativos muy por arriba de temperatura ambiente. Como en anfífilos C_mE_n de mayor cadena hidrocarbonada, este comportamiento genera un valor mínimo en la Cp alrededor de 50 °C (Olofsson, 1985).

Finalmente, los máximos en ϕ_{C1} y Cp_I se asocian al ΔH_{ag} y así, mientras más pronunciado es éste mayor es el ΔH_{ag} (Desnoyers, 1987). De esta manera se espera que el ΔH_{ag} sea mayor para $C_4E_1 > C_4E_2 > C_4E_3$ (opuesto a la conducta normal reportada en la tabla 16) y con el mismo argumento se espera que $\Delta H_{ag}(C_5E_3) > \Delta H_{ag}(C_5E_2)$ (acorde a la literatura, tabla 16)

Para analizar los resultados experimentales también se utilizó el modelo de acción de masas de la sección 5.3 de esta tesis (Desnoyers, 1987), que considera a las interacciones entre especies agregadas como ideales. En el caso del volumen molar aparente, a los resultados experimentales se les ajustó tal modelo para reproducir su conducta y para generar parámetros adicionales. En la figura 125 se observa la gran similitud entre los datos experimentales y el ajuste que produce el modelo para el anfifilo C_4E_2 en agua a 298.15 K.

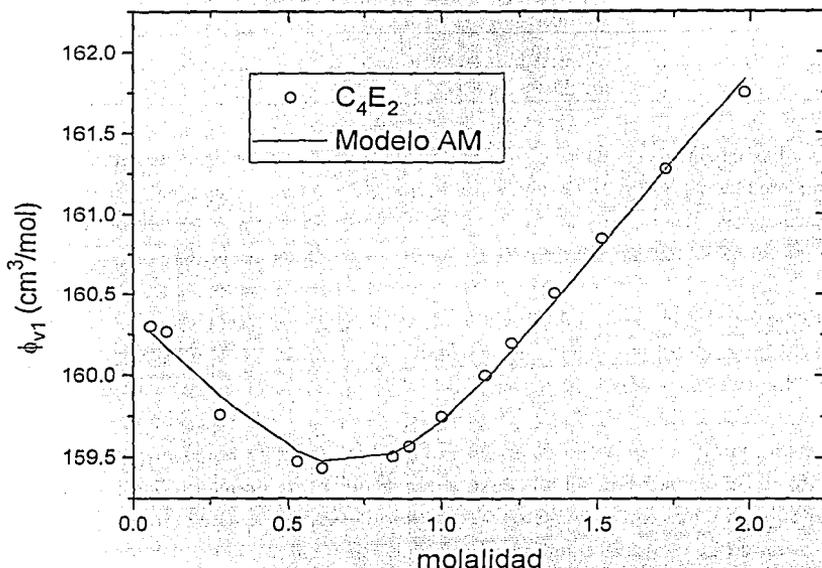


Figura 125. Resultados experimentales y del ajuste del modelo de acción de masas a los datos del volumen molar aparente del anfifilo C_4E_2 en agua a 298.15 K.

Considerando que se obtuvo un ajuste similar para todos los anfifilos C_4E_n en agua, se puede observar la buena reproducción del volumen estándar V_l° . La aplicación del modelo de acción de masas a los resultados permite derivar el número de agregación de la especie asociada (N), el valor de la constante del equilibrio de agregación (K) y la fracción de especies monoméricas en el intervalo de composición donde se realizó el ajuste (α). Todos éstos parámetros se ubican en la tabla 46, junto con el volumen molar aparente de la especie agregada ajustado por el modelo (ϕ_{AM}), la sumatoria de los errores producto de la resta de los datos experimentales y teóricos al cuadrado (Σ), y algunos parámetros de la literatura.

Tabla 46. Número de agregación N , constante de equilibrio K , volumen molar estandar V_l° y ϕ_V de la especie agregada ϕ_{AM} (en cm^3/mol), sumatoria de errores Σ y parámetros de la literatura (Yamashita, 1986 & Douhéret, 1993) obtenidos aplicando el modelo de acción de masas a los resultados de ϕ_{V1} de anfifilos C_4E_n en agua a 298.15 K.

| Anfifilo | N | K | V_l° | ϕ_{AM} | Σ | N_{lit} | Σ_{lit} |
|----------|------|-------|-------------|-------------|----------|-----------|----------------|
| C_4E_1 | 10.3 | 0.022 | 123.0 | 129.6 | 0.001 | 8.6 | |
| C_4E_2 | 5.4 | 0.026 | 160.4 | 170.4 | 0.003 | 6.7 | 0.0519 |
| C_4E_3 | 7.4 | 0.048 | 196.6 | 201.9 | 0.010 | | |

Se observa que los números de agregación derivados del ajuste del modelo no indican una dirección unívoca pero, sin embargo, producen N del orden de los obtenidos con otras técnicas más directas, como la RMN de ^{13}C ($N = 5 \pm 2$ para C_4E_1 , 7 ± 2 para C_4E_2 y 7 ± 2 para C_4E_3 , Smith, 1994). Las constantes del equilibrio de agregación son pequeñas y muy similares entre sí, como lo es la sumatoria de errores. Los resultados derivados son similares a los que se han obtenido aplicando el mismo modelo a resultados de volumen en la literatura (Yamashita, 1986 & Douhéret, 1993), confirmando la confiabilidad de resultados y ajuste. De los parámetros de la tabla 46 se puede inferir que el proceso de agregación de moléculas de anfifilos C_4E_n en agua a 298.15 K es débil y produce especies de un tamaño muy reducido, que sólo pueden catalogarse como agregados y no como micelas.

El mismo modelo de acción de masas (Desnoyers, 1983 & 1987) se aplicó a los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente para reproducir su conducta y para generar parámetros adicionales. En la figura 126 se observa la gran similitud entre los datos experimentales y el ajuste que produce el modelo para los anfifilos C_4E_n en agua a 298.15 K; p. ej. la capacidad calorífica estandar Cp_l° se reproduce adecuadamente. Del ajuste del modelo se derivaron el número de agregación o monómeros que forman la especie asociada (N), el valor de la constante del equilibrio de agregación (K), la fracción de especies monoméricas en el intervalo de composición donde se realizó el ajuste (α) y el valor del cambio de entalpia del proceso de agregación (ΔH_{ag}), ya que durante la medición de la capacidad calorífica alrededor del equilibrio de agregación aparece este valor como la contribución al desplazamiento del equilibrio debido al cambio en temperatura. Estos parámetros se presentan en la tabla 47, junto con la capacidad calorífica molar aparente de la especie agregada ajustado por el modelo (ϕ_{AM}) y la sumatoria de los errores producto de la diferencia entre los datos experimentales y teóricos al cuadrado (Σ). Desafortunadamente, no existen resultados experimentales de mediciones de capacidades caloríficas para los anfifilos C_4E_2 y C_4E_3 en agua a 298.15 K con los que se podría hacer una comparación.

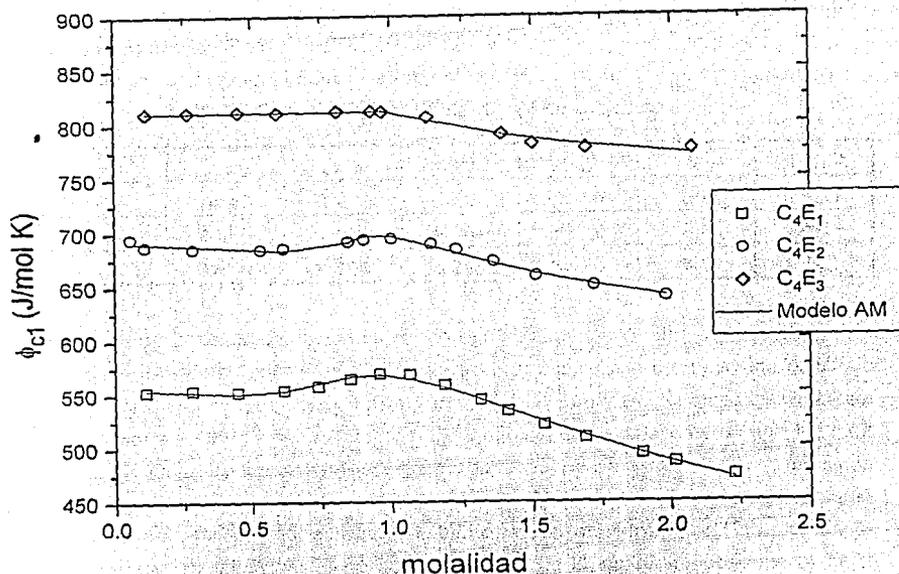


Figura 126. Resultados experimentales y del ajuste del modelo de acción de masas a los datos de la capacidad calorífica molar aparente de los anfifilos C_4E_n en agua a 298.15 K.

Tabla 47. Número de agregación N , constante de equilibrio K , capacidad calorífica molar estándar Cp_1° y ϕ_C de la especie agregada ϕ_{AM} (en J/mol K), cambio de entalpía del proceso de agregación (ΔH_{ag}) en (kJ/mol) y sumatoria de errores Σ , obtenidos aplicando el modelo de acción de masas a los resultados de ϕ_{C1} de anfifilos C_4E_n en agua a 298.15 K.

| Anfifilo | N | K | Cp_1° | ϕ_{AM} | ΔH_{ag} | Σ |
|----------|-----|-------|--------------|-------------|-----------------|----------|
| C_4E_1 | 8 | 0.037 | 556.2 | 280.6 | + 9.3 | 0.002 |
| C_4E_2 | 27 | 0.074 | 692.0 | 564.0 | + 5.6 | 5.98 |
| C_4E_3 | 133 | 0.014 | 811.1 | 733.2 | - 1.0 | 5.26 |

En la tabla se observa que los números de agregación derivados del ajuste del modelo están muy alejados de los obtenidos con otras técnicas más directas, como la RMN de ^{13}C ($N = 5 \pm 2$ para C_4E_1 , 7 ± 2 para C_4E_2 y 7 ± 2 para C_4E_3 , Smith, 1994), y presentan un comportamiento opuesto al esperado, donde al aumentar n del anfifilo N disminuye (Degiorgio, 1985). No obstante, los parámetros del C_4E_1 son similares a los ajustados en la literatura (Yamashita, 1986).

A pesar de que existe un gran número de estudios entálpicos del sistema C_4E_1 en agua (p. ej. Kusano, 1973; Andersson, 1988 & Koga, 1991), no se ha propuesto ningún valor para la magnitud de ΔH_{ag} y sólo existen valores obtenidos indirectamente a partir del comportamiento de la cac en función de la temperatura ($\Delta H_{ag} = 9.7$ kJ/mol entre 20 y 40 °C, Smith, 1994 & $\Delta H_{ag} = 9.6 \pm 0.4$ kJ/mol entre 2 y 45 °C, D'Angelo, 1994). Estos valores son muy similares al valor generado para el anfifilo C_4E_1 en agua en nuestro ajuste ($\Delta H_{ag} = 9.3$ kJ/mol).

Debido a la estrecha relación entre N y ΔH_{ag} , se encuentra que, también en forma contraria a la conducta general de anfifilos C_mE_n en agua (Corkill, 1964b; Olofsson, 1985 & Jha, 1991), la magnitud de ΔH_{ag} disminuye al aumentar el número de grupos etoxilados en la molécula del anfifilo (de hecho en C_4E_3 es negativo), lo que indica que la deshidratación de la molécula en general (tanto porciones hidrofóbicas como hidrofílicas) es menor al aumentar n en el proceso de agregación y así la gran hidrofílicidad de moléculas como C_4E_2 y C_4E_3 domina el intercambio de energía de la reacción. Sin embargo, estas magnitudes no coinciden con los valores obtenidos indirectamente del comportamiento de la cac en función de la temperatura mediante estudios de tensión superficial vs temperatura ($\Delta H_{ag} = 13.6$ kJ/mol para C_4E_2 y $\Delta H_{ag} = 23.4$ kJ/mol para C_4E_3 , ambos entre 20 y 40 °C, Smith, 1994). Para resolver éste dilema se podrían medir los valores de entalpías de dilución de estos anfifilos en agua para de ellas derivar directamente el valor correspondiente de ΔH_{ag} .

Para conocer más respecto a la naturaleza del proceso de agregación en agua de las moléculas de estos anfifilos de cadena corta se ha graficado la fracción de especies monoméricas derivadas del ajuste del modelo de acción de masas a los resultados de densidad y capacidad calorífica molares aparentes (figura 127). Ambas curvas son muy similares e indican que hasta antes de una molalidad ≈ 1.0 (que corresponde a una $X_1 \approx 0.0177$) las moléculas de los anfifilos C_4E_n se encuentran en estado monomérico ($\alpha = 1.0$) y después de esta composición se empiezan a agregar en forma gradual (α comienza a disminuir lentamente), sin distinción precisa sobre cuál de los tres anfifilos C_4E_n lo hace antes. Cuando la molaridad ≈ 2.0 (que corresponde a una $X_1 \approx 0.0348$) α apenas llega a un valor de 0.5; es decir, sólo un 50 % de las moléculas están en forma de agregados, lo que da una idea del débil equilibrio de agregación de estos anfifilos en agua.

En conclusión, los resultados de volúmenes y capacidades caloríficas de los anfifilos C_4E_n en agua a 298.15 K, así como el ajuste de los mismos con el modelo de acción de masas, indican que éstos anfifilos forman especies asociadas en solución acuosa con un número de agregación menor a 10 siguiendo un proceso de agregación similar al de los tensoactivos ($\Delta V_{ag} > 0$ y $\Delta C_{p,ag} < 0$) pero de menor magnitud, como lo indican sus constantes de equilibrio. Dado que el segmento hidrofóbico de estas moléculas es muy pequeña, se observa que el efecto hidrofílico llega a ser el factor dominante del cambio de entalpía del proceso de agregación.

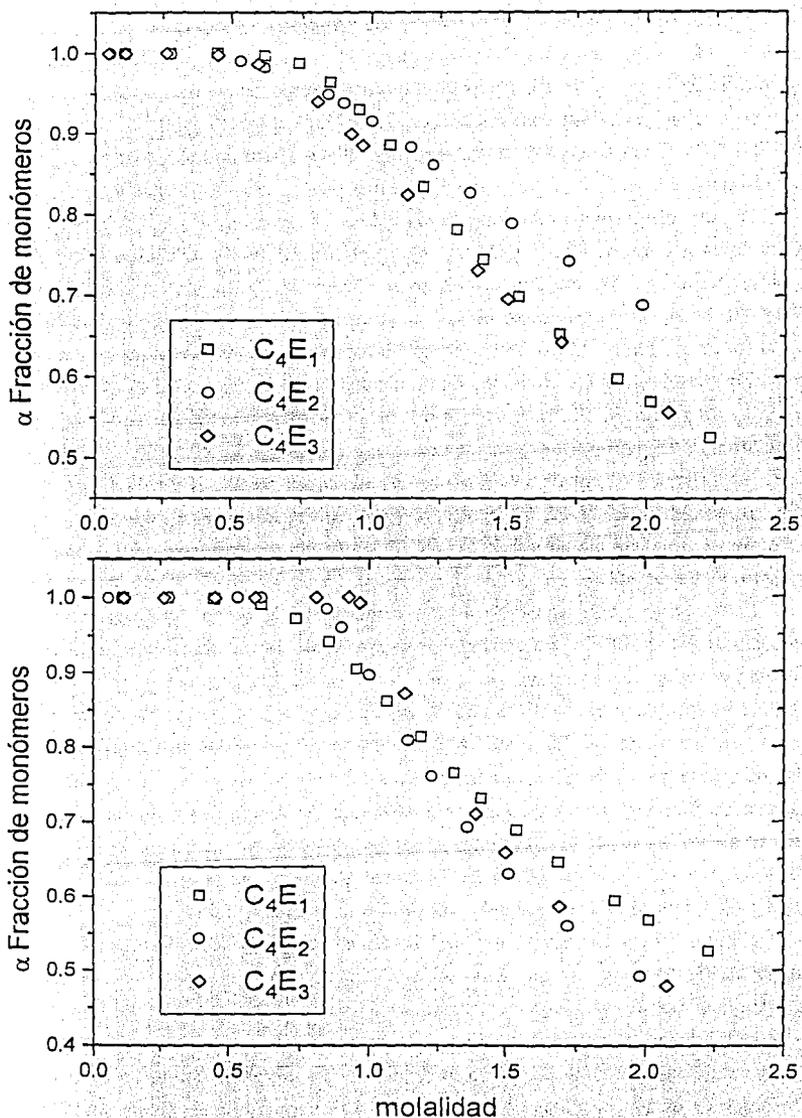


Figura 127. Fracción de especies monoméricas en función de la composición durante la agregación de anfifilos C_4E_n en agua a 298.15 K según el ajuste del modelo de acción de masas.

Los siguientes anfífilos tipo C_mE_n a discutir, con $m \geq 6$, poseen una cadena hidrocarbonada lineal con al menos cinco grupos metileno y un grupo metilo terminal, y así ésta porción es lo suficientemente hidrofóbica para que sus moléculas actúen como tensoactivos (Degiorgio, 1985 & van Os, 1993).

Los resultados experimentales de densidad en función de X_1 en la región diluida a 298.15 K para los anfífilos C_6E_3 , C_6E_5 , C_7E_3 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 se muestran en la figura 128.

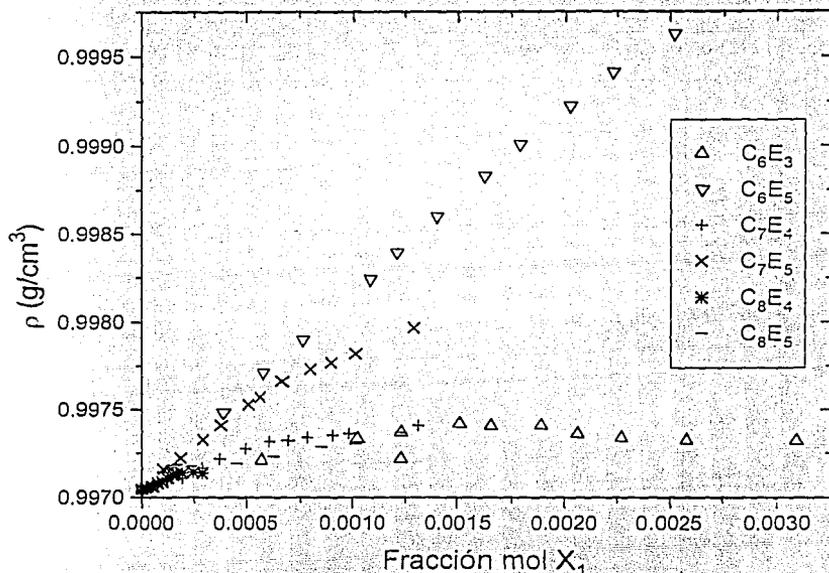


Figura 128. Resultados experimentales de densidad vs X_1 para C_mE_n con $m = 6$ a 8 a 298.15 K.

Los anfífilos de la figura 128 son completamente solubles con el agua a esta temperatura. Se observa que la densidad de todos los sistemas presentan un cambio de pendiente en una composición definida, asociada con la situación donde la formación de micelas es apreciable (Kale, 1977). La composición de cambio de pendiente de la curva densidad vs composición para C_6E_3 es $X_1 = 0.0015$ y para C_6E_5 es $X_1 = 0.00175$; para C_7E_4 es $X_1 = 0.00055$ y para C_7E_5 es $X_1 = 0.00065$; mientras que para C_8E_4 es $X_1 = 0.000177$ y para C_8E_5 es $X_1 = 0.000157$, en concordancia con la conducta esperada de que al aumentar la cadena hidrocarbonada (m de 6 a 8) la concentración micelar crítica (cmc) disminuyera y que al incrementar la longitud de la porción hidrofílica (n de 3 o de 4 a 5) la cmc aumentara (Degiorgio, 1985), a pesar del resultado encontrado para los anfífilos con C_8E_n .

La figura 129 contiene los resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica en función de X_1 en la región diluida a 298.15 K para los mismos anfífilos. En ella es evidente la ocurrencia de un máximo en composiciones similares a las que ocurrió el cambio de pendiente en la densidad: $X_1 = 0.0019$ para C_6E_4 , $X_1 = 0.0025$ para C_6E_5 , $X_1 = 0.0007$ para C_7E_4 , $X_1 = 0.0008$ para C_7E_5 , $X_1 = 0.0002$ para C_8E_4 y $X_1 = 0.00025$ para C_8E_5 . Como en las densidades, este máximo se identifica como la cmc característica de cada anfífilo a 298.15 K, y posee un valor similar al reportado en la literatura (tabla 47), obtenido también por medición de densidades (Frindi, 1992) o por mediciones de entalpías de dilución (Andersson, 1988).

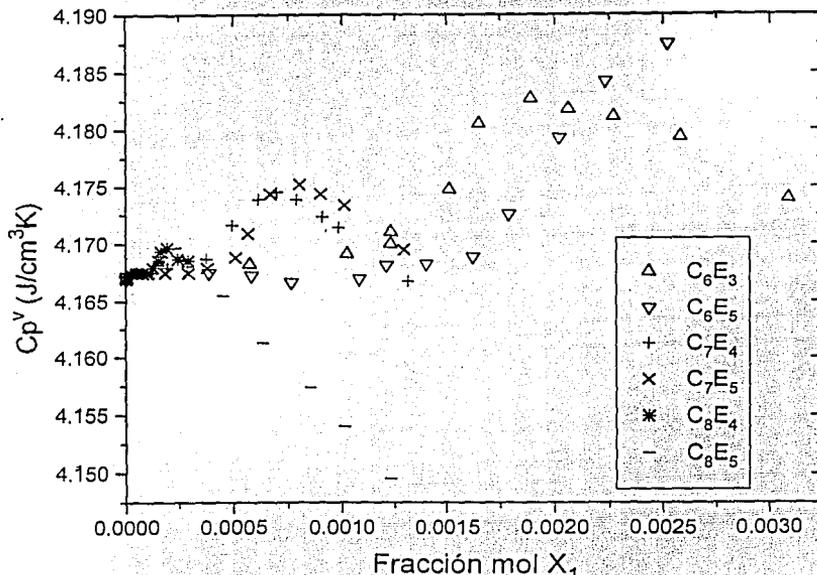


Figura 129. Resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica vs X_1 para los anfífilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K.

Tabla 47. Comparación de los valores de X_{cmc} obtenidos para los anfífilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K con los obtenidos en la literatura (Andersson, 1988 & Frindi, 1992).

| Anfífilo | C_6E_3 | C_6E_5 | C_7E_4 | C_7E_5 | C_8E_4 | C_8E_5 |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $X_{cmc} \rho$ | 0.0015 | 0.00175 | 0.00055 | 0.00065 | 0.000177 | 0.000157 |
| $X_{cmc} Cp^v$ | 0.0019 | 0.00250 | 0.00070 | 0.00080 | 0.000200 | 0.000250 |
| $X_{cmc} lit$ | 0.00174 | 0.00185 | | | 0.000144 | |

Para derivar las funciones termodinámicas de micelización de estos anfífilos en agua se calcularon las propiedades molares aparentes y parciales (ecuaciones 66 y 69) en el intervalo de trabajo. El comportamiento de ambas funciones es similar al que presenta un anfífilo común en agua (figura 36). Para poder comparar en una sólo gráfica el mayor número de valores calculados se grafican primero las propiedades volumétricas correspondientes de todos los sistemas con anfífilos C_7E_n y C_8E_n junto con los resultados del anfífilo C_6E_5 (figura 130).

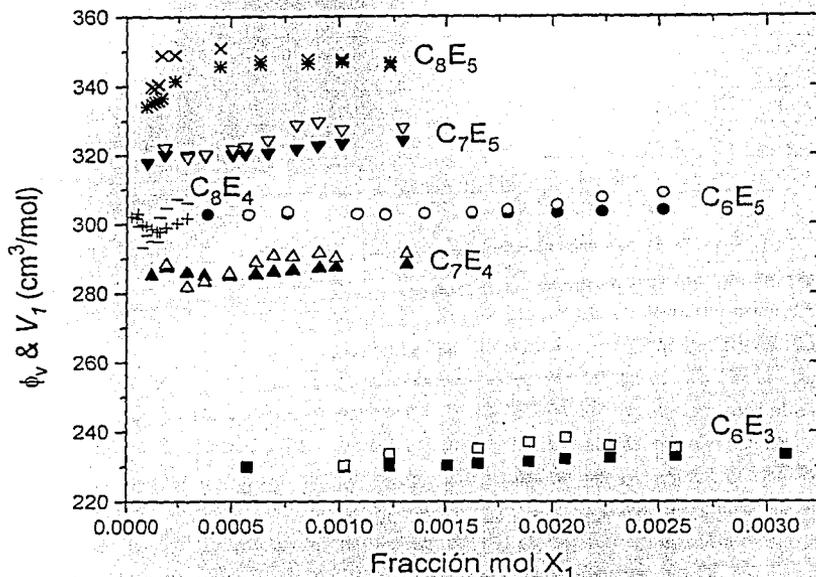


Figura 130. Resultados experimentales del volumen molar aparente y parcial vs X_1 para anfífilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K .

Como en cualquier tensoactivo, el ϕ_{v1} y el V_1 inician en el valor estándar V_1° a dilución infinita, i. e. el valor molar de la especie monomérica hidratada y que aumenta al incrementar tanto m como n . Al aumentar la composición ϕ_{v1} y V_1 disminuyen ligeramente hasta una composición característica donde presentan un valor mínimo (a menor composición el mínimo de V_1). Después V_1 se incrementa rápidamente (principalmente debido a la desestructuración del agua alrededor de la porción hidrofóbica) hasta alcanzar un valor constante, i. e. el volumen molar del anfífilo en la micela V_1^m . El cambio de volumen durante la micelización es $\Delta V_{\text{mic}} = V_1^m - V_1^\circ$. Estos parámetros obtenidos en las graficas amplificadas para cada sistema y algunos valores reportados en la literatura se presentan en la tabla 48.

Tabla 48. Volúmenes molares estándar V_I° experimentales y predecidos por la literatura (Harada, 1978 & Lepori, 1978); cambios de volumen durante la micelización ΔV_{mic} (en cm^3/mol) experimentales y reportados en la literatura (Frindi, 1992 & Wieckzorek, 1992); y composición X_1 donde ocurre el mínimo en ϕ_{v1} y V_I de anfífilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K .

| Anfífilo | V_I° | V_I° (lit) | ΔV_{mic} | ΔV_{mic} (lit) | X_1 mín ϕ_{v1} | X_1 mín V_I |
|----------|-----------------|-------------------|------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|
| C_6E_3 | 230.0 ± 0.5 | 228.6 | 7.0 ± 1.0 | 7.0 ± 0.3 | 0.0010 | 0.0010 |
| C_6E_5 | 302.8 ± 0.5 | 302.6 | 8.0 ± 1.0 | 10.0 ± 1.5 | 0.0008 | 0.0008 |
| C_7E_4 | 285.0 ± 0.5 | 281.5 | 8.0 ± 1.0 | | 0.0005 | 0.0005 |
| C_7E_5 | 320.0 ± 0.5 | 318.5 | 9.0 ± 1.0 | | 0.0004 | 0.0004 |
| C_8E_4 | 298.0 ± 1.0 | 297.4 | 9.0 ± 1.0 | | 0.00016 | 0.00016 |
| C_8E_5 | 335.0 ± 1.0 | 334.4 | 11.0 ± 1.0 | | 0.00014 | 0.00014 |

En la tabla se observa que los valores molares estándar obtenidos experimentalmente se corresponden bien con los predecidos en la literatura via contribuciones de grupos, en donde la contribución en cm^3/mol al V_I° debida por cada grupo funcional es la siguiente: 26.4 por grupo CH_3 ; 15.9 por grupo CH_2 ; 37.0 por grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$; y 11.7 por grupo OH (Harada, 1978 & Lepori, 1978). De nuestros resultados se encuentra que el incremento en V_I° es $\approx 36.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo etoxilado ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) y $\approx 15.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$).

Con respecto al cambio de volumen durante la micelización, se encuentra una excelente reproducción del ΔV_{mic} del anfífilo C_6E_3 reportado en la literatura (Wieckzorek, 1992) y que todos los sistemas generan ΔV_{mic} positivos, que se asocian al aumento de volumen molecular de los anfífilos al deshidratarse del agua estructurada sus porciones hidrocarbonadas en el momento de agregarse. Como este efecto crece con m , los anfífilos C_mE_n presentan los valores mayores de ΔV_{mic} del grupo en discusión. Como ocurre con tensoactivos del tipo C_mE_n (tabla 17), al aumentar el número de grupos etoxilados del anfífilo el ΔV_{mic} aumenta de magnitud, debido a la deshidratación adicional de los grupos etoxilados cercanos al núcleo alquílico micelar durante la micelización (Vikingstad, 1983 & Frindi, 1992). Esta conducta es opuesta a la aparente disminución en ΔV_{ag} debida al aumento del número de grupos etoxilados en anfífilos C_mE_n de cadena m muy corta ($m = 4$ o 5), donde parece ser que el carácter hidrofílico del grupo etoxilado es el factor dominante (tabla 44).

Finalmente, los mínimos en ϕ_{v1} y V_I coinciden debido al incremento de composición trabajado y se desplazan a menor X_1 al aumentar la hidrofiliidad de la molécula (al incrementar n) como ocurrió con los anfífilos C_4E_n y C_5E_n (tabla 44), lo que parece reforzar las hipótesis de que al aumentar el número de grupos etoxilados se promueve ligeramente la red de puentes de hidrógeno del agua o bien se modifica la densidad de empaque del agua (Koga, 1992 & 1993).

Las capacidades caloríficas molares aparentes y parciales (calculadas via las ecuaciones 66 y 69) a 298.15 K de estos mismos sistemas (C_mE_n con $m = 6$ a 8) se muestran en las figuras 131 y 132. En ambas figuras se han trazado líneas que conectan los resultados experimentales para poder apreciar mejor la conducta de estas propiedades calorimétricas.

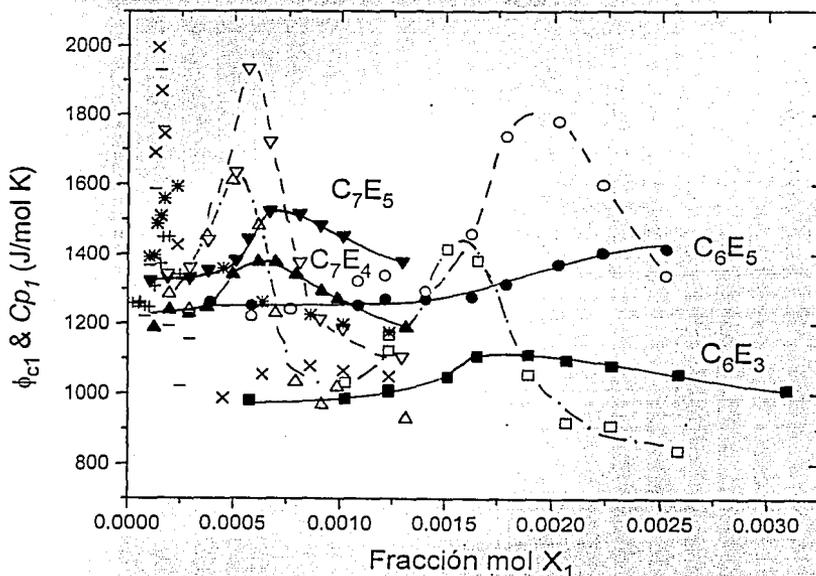


Figura 131. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente y parcial vs X_1 para anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 7 en agua a 298.15 K.

Como en los volúmenes, se obtiene una conducta similar a la de un tensoactivo típico (figura 36): la ϕ_{c1} y la C_{p1} inician en el valor estándar a dilución infinita C_{p1}° que corresponde al valor molar de la especie monomérica hidratada. Al aumentar la composición ϕ_{c1} y C_{p1} presentan un máximo (a menor composición y más pronunciado el de C_{p1}) asociado al ΔH_{mic} , i. e. el desplazamiento de la composición donde ocurre el equilibrio de micelización al incrementar la temperatura en 1 K (Desnoyers, 1987). Después del máximo ϕ_{c1} disminuye gradualmente mientras que C_{p1} llega rápidamente al valor constante de la capacidad calorífica molar del anfifilo en la micela C_{p1}^{mic} . El cambio de capacidad calorífica durante la micelización es $\Delta C_{p1}^{mic} = C_{p1}^{mic} - C_{p1}^\circ$. De las graficas amplificadas para cada sistema se obtienen los parámetros C_{p1}° y ΔC_{p1}^{mic} , así como las composiciones donde ocurren los máximos de ϕ_{c1} y C_{p1} , que se presentan en la tabla 49

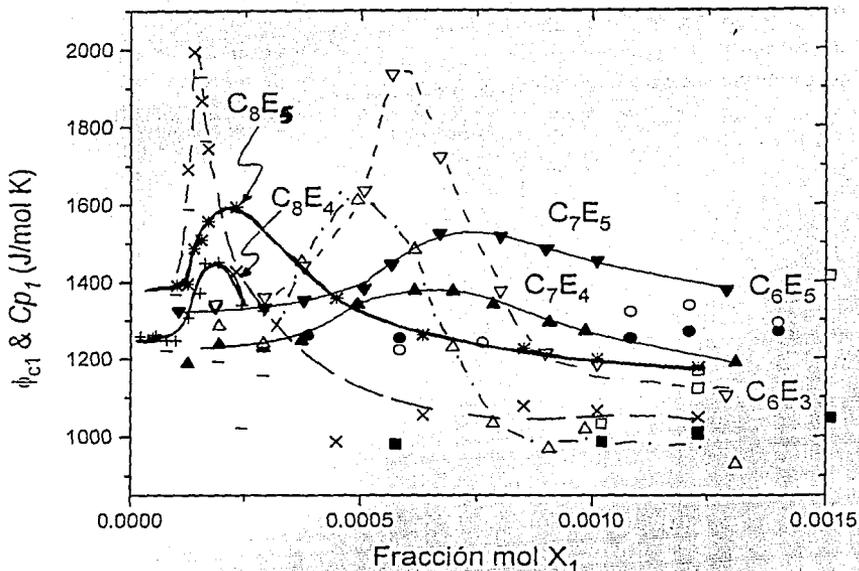


Figura 132. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente y parcial vs X_1 para anfifilos C_mE_n con $m = 7$ a 8 en agua a 298.15 K.

Tabla 49. Capacidades caloríficas molares estándar Cp_j° experimentales y prededidas por la literatura (Nichols, 1976 & Cabani, 1981); cambios de Cp durante la micelización ΔCp_{mic} (en J/mol K) experimentales y reportadas en la literatura (Andersson, 1988) y composición X_1 donde ocurre el máximo en ϕ_{c1} y Cp_j de anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K.

| Anfifilo | Cp_j° | Cp_j° (lit) | ΔCp_{mic} | ΔCp_{mic} (lit) | X_1 max ϕ_{c1} | X_1 max Cp_j |
|----------|---------------|--------------------|-------------------|-------------------------|-----------------------|------------------|
| C_6E_3 | 980 ± 5 | 986 | -180 ± 40 | | 0.0018 | 0.0015 |
| C_6E_5 | 1250 ± 10 | 1232 | -200 ± 20 | -335 ± 95 C_6E_6 | 0.0025 | 0.0020 |
| C_7E_4 | 1225 ± 10 | 1199 | -280 ± 20 | | 0.00065 | 0.00050 |
| C_7E_5 | 1325 ± 10 | 1322 | -250 ± 20 | | 0.00075 | 0.00055 |
| C_8E_4 | 1260 ± 20 | 1289 | -300 ± 20 | -392 ± 20 | 0.00018 | 0.00015 |
| C_8E_5 | 1400 ± 10 | 1412 | -325 ± 20 | -362 ± 95 C_8E_6 | 0.00025 | 0.00015 |

En la tabla se observa que los valores molares estandar obtenidos experimentalmente se corresponden bien con los predcidos en la literatura via contribuciones de grupos, en donde la contribución en J/mol K a la Cp_I° debida por cada grupo funcional es la siguiente : 157 por grupo CH_3 ; 90 por grupo CH_2 ; 123 por grupo CH_2CH_2O ; y 10 por grupo OH (Nichols, 1976 & Cabani, 1981). De nuestros resultados se encuentra que el incremento en $Cp_I^\circ \approx 125$ J/mol K por cada grupo etoxilado ($-CH_2CH_2O-$) y ≈ 65 J/mol K por cada grupo metileno ($-CH_2-$).

Con respecto al cambio de capacidad calorifica durante la micelización , se encuentra que todos los sistemas generan ΔCp_{mic} negativos. Los valores negativos y de relativa gran magnitud de ΔCp_{mic} indican que los valores de ΔH_{mic} deben disminuir rápidamente con el aumento en temperatura hasta ser cero y después negativos muy por arriba de temperatura ambiente, alrededor de 50 °C (Olofsson, 1985). Este ΔCp_{mic} negativo se debe principalmente a la deshidratación de la porción hidrofóbica del anfifilo durante su agregación, ya que los monómeros hidratados tienen una estructura mucho más sensible a la temperatura (Cp alto) que cuando están deshidratados en el interior del agregado (Cp bajo). Como este efecto crece con m , los anfifilos C_8E_n presentan los cambios mayores de ΔCp_{mic} del grupo en discusión. Al comparar los ΔCp_{mic} de los anfifilos C_8E_n se observa que el efecto de incrementar el número de grupos etoxilados en el anfifilo es el de incrementar ligeramente la ΔCp_{mic} del sistema debido a la deshidratación adicional de los grupos etoxilados cercanos al núcleo alquílico micelar durante la micelización, tal y como se reporta en la literatura (Oloffson, 1985 & Andersson, 1988). También se observa que, dentro de la incertidumbre experimental, el efecto de incrementar n en los anfifilos C_6E_n y C_7E_n no muestran una conducta unívoca. Una disminución clara de ΔCp_{ag} se observa para los anfifilos C_4E_n (tabla 45). De esta manera, el comparar ΔCp_{mic} indica que tanto se modifica la hidratación de las moléculas de anfifilos C_mE_n antes y después del proceso de micelización. En anfifilos de cadena hidrofóbica corta (con $m = 4$), mientras más se incrementa n menos cambia este grado de hidratación. Lo contrario ocurre cuando la cadena hidrocarbonada del anfifilo aumenta ($m > 8$).

Los máximos en ϕ_{c1} y Cp_I se asocian al ΔH_{mic} y así, mientras más pronunciado es éste mayor es el ΔH_{ag} (Desnoyers, 1987). De esta manera se espera que el ΔH_{mic} sea mayor al incrementar n para un grupo de anfifilo C_mE_n de idéntico m , acorde a lo observado en la literatura (Andersson, 1988). Finalmente, los máximos en ϕ_{c1} y Cp_I se desplazan a mayores X_1 al aumentar la hidrofiliicidad de la molécula (al incrementar n), tal y como lo hace la cmc .

Al calcular las propiedades molares parciales V_I y Cp_I podemos calcular ΔV_{mic} y ΔCp_{mic} , pero también se pueden evaluar sus derivadas con respecto al número de moles del soluto: i. e. las magnitudes $N(\partial V_I / \partial n_1)$ y $N(\partial Cp_I / \partial n_1)$ (ecuaciones 81 & 82), las que nos representan una medida de las interacciones soluto-soluto en términos del volumen y la capacidad calorifica molares, respectivamente (Koga, 1991). El cálculo de $N(\partial V_I / \partial n_1)$ para los anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K se presenta en la figura 133.

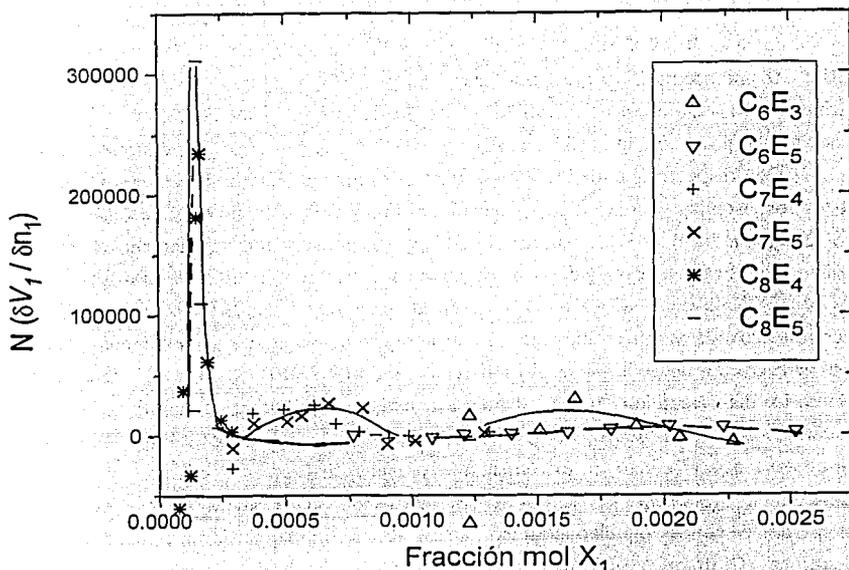


Figura 133. Función $N(\delta V_1/\delta n_1)$ de los anfífilos $C_m E_n$ con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K.

Se observa que la función derivada de todos los sistemas es positiva y finita, indicando que la interacción entre moléculas anfífilo $C_m E_n$ - anfífilo $C_m E_n$ en términos del volumen es "poco atractiva". En dilución infinita estas moléculas promueven la estructura del solvente hasta que la interacción entre moléculas de soluto es máxima. El máximo es más pronunciado al incrementar m del anfífilo (efecto hidrofóbico) y luego de él el soluto empieza a formar micelas (Koga, 1991). El máximo de la función $N(\delta V_1/\delta n_1)$ coincide con la cmc de cada sistema.

Con respecto a las interacciones soluto - soluto en términos de la capacidad calorífica, el cálculo de $N(\delta C_p/\delta n_1)$ para los anfífilos $C_m E_n$ con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K se presenta en la figura 134. En todos los sistemas esta función presenta un valor nulo en muy alta dilución que se incrementa subitamente cerca de la cmc y alcanza un máximo; entonces disminuye rápidamente (pasa por un punto de inflexión en la cmc) hasta alcanzar un valor mínimo muy negativo; se incrementa luego de éste de forma rápida hasta regresar a su valor nulo. Esta conducta se hace más marcada al incrementar m del anfífilo (efecto hidrofóbico) y es similar a la que muestra el anfífilo $C_4 E_1$ antes y después de formar su agregado (figuras 115 & 116; & Siu, 1989; Koga, 1990 a 1993), sobretudo en la función $\partial C_p/\partial T$ (figura 135, Westh, 1994).

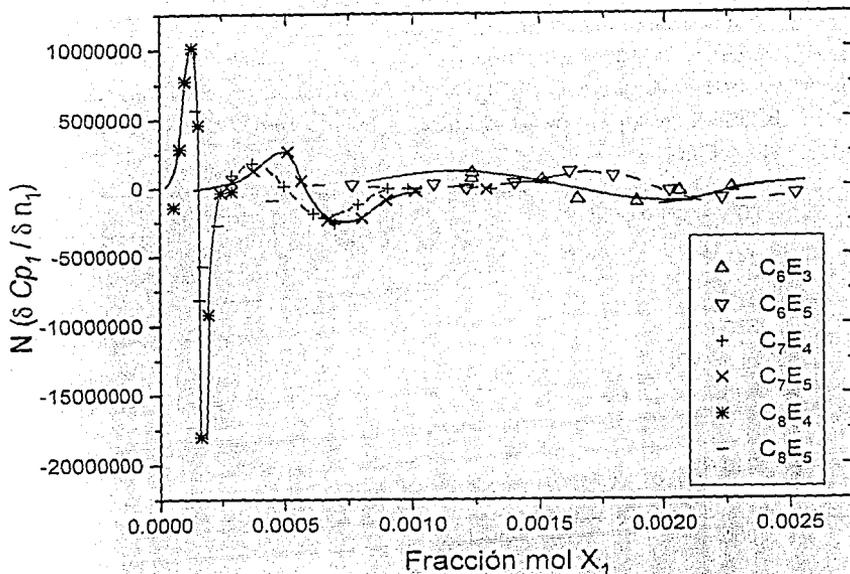


Figura 134. Función $N(\delta C_{p1}/\delta n_1)$ de los anfifilos $C_m E_n$ con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K.

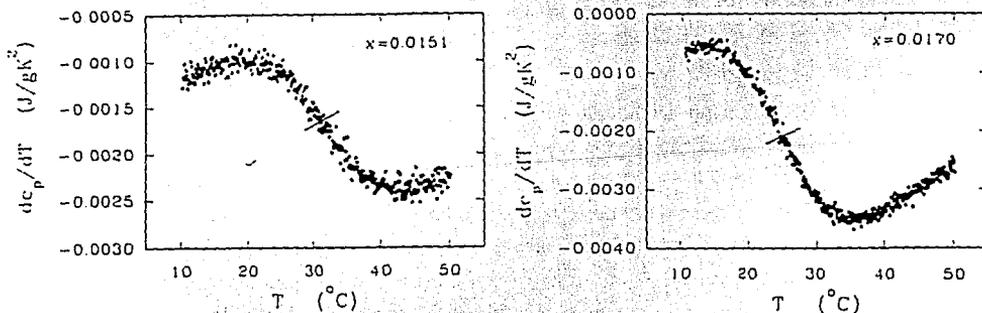


Figura 135. Función $\partial C_{p1}/\partial T$ del anfifilo C_4E_1 en las composiciones $X_1 = 0.0151$ y 0.0170 de soluciones acuosas en función de la temperatura (Welsh, 1994).

Se observa que ambas propiedades, al ser cuartas derivadas de la energía de Gibbs, reflejan claramente la transición de estructuras: monómeros \rightarrow especie agregada o micela (Welsh, 1994).

Para analizar los resultados experimentales de los sistemas acuosos con anfífilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 se utilizaron tanto el modelo de pseudoseparación de fases como el modelo de acción de masas. Primero se muestran los resultados aplicando el modelo de pseudoseparación de fases (Douhéret, 1981 & Desnoyers, 1987). En el caso del volumen molar aparente, la figura 136 muestra la gráfica de ϕ_{V1} en función del inverso de la molalidad para los anfífilos C_6E_5 , C_7E_4 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 .

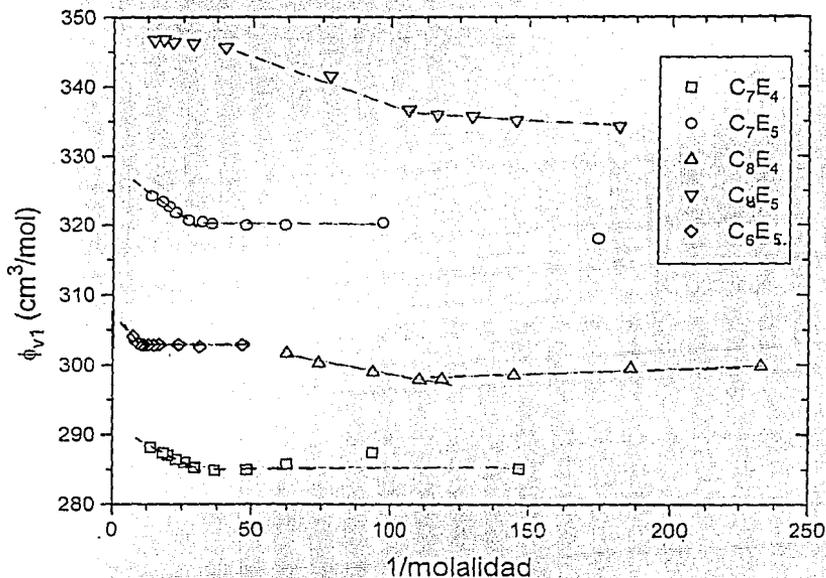


Figura 136. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos experimentales de ϕ_{V1} de los anfífilos C_6E_5 , C_7E_4 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 vs $1/\text{molalidad}$ a 25°C .

En todos los sistemas se observa una sola transición correspondiente a la cmc, que ocurre a menor composición y presenta un mayor cambio de pendiente al incrementar la porción hidrofóbica del anfífilo, tal y como ocurre con tensoactivos de tamaño similar (figura 88a). Los valores ubicados más a la derecha de esta gráfica corresponden a la zona de presencia de monómeros, donde ϕ_{V1} es prácticamente constante. Al aumentar la composición ocurre un cambio radical de pendiente, el ϕ_{V1} aumenta debido a que el volumen aparente de los monómeros aumenta al deshidratarse del agua de solvatación y se inicia la formación de micelas. Dentro del intervalo de composición estudiado, la existencia de una sola discontinuidad en la gráfica de ϕ_{V1} vs $1/m$ indica que no ocurre un cambio estructural en las micelas estudiadas al incrementar m .

La gráfica de la capacidad calorífica molar aparente ϕ_{c1} en función del inverso de la molalidad para los anfifilos C_6E_5 , C_7E_4 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 se muestra en la figura 137.

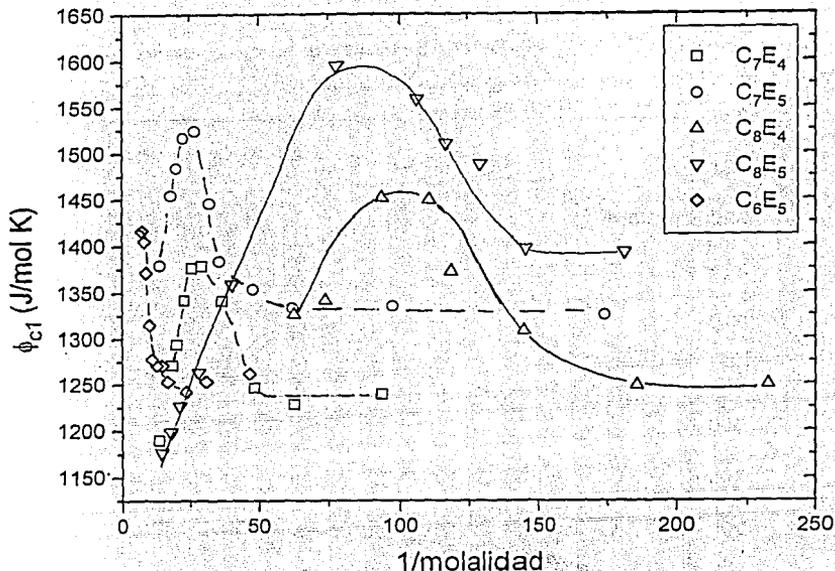


Figura 137. Aplicación del modelo de pseudoseparación de fases a los datos experimentales de ϕ_{c1} de los anfifilos C_6E_5 , C_7E_4 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 vs $1/\text{molalidad}$ a 25 °C.

Como en el caso del volumen, en todos los sistemas se observa una sola discontinuidad que se asocia a la formación de micelas. Igual que ocurre con tensoactivos de similar cadena hidrofóbica (figura 88b), en alta dilución la ϕ_{c1} es constante indicando la presencia de monómeros hidratados en la solución. Al aumentar la composición ϕ_{c1} presenta un máximo de gran tamaño, asociado al ΔH del proceso de micelización. Este máximo se localiza en la cmc y ocurre a menor composición al incrementar la porción hidrofóbica del anfifilo. Después de éste, la ϕ_{c1} disminuye en forma lineal debido a que la capacidad calorífica de los monómeros se reduce al deshidratarse del agua de solvatación durante la formación de micelas. La existencia de sólo un máximo y ningún cambio de pendiente adicional en la gráfica de ϕ_{c1} vs $1/m$ indica que no ocurre un cambio estructural en las micelas estudiadas al incrementar m , dentro del intervalo de composición estudiado, lo que coincide con resultados recientes de la estructura de las micelas de anfifilos C_mE_n en función de la composición utilizando diversas técnicas (Degiorgio, 1991; Jonströmer, 1991; Alami, 1993; Barnes, 1993 & Strunk, 1994).

El modelo de acción de masas que considera a las interacciones entre micelas como ideales (Desnoyers, 1983 & 1987) se aplicó a los resultados experimentales para reproducir su conducta y para generar parámetros adicionales. En las figuras 138 y 139 se observa la gran similitud entre los datos experimentales de ϕ_{V1} y el ajuste que produce el modelo para los anfifilos C_6E_5 , C_7E_4 , C_7E_5 (figura 138) y C_7E_4 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 (figura 139).

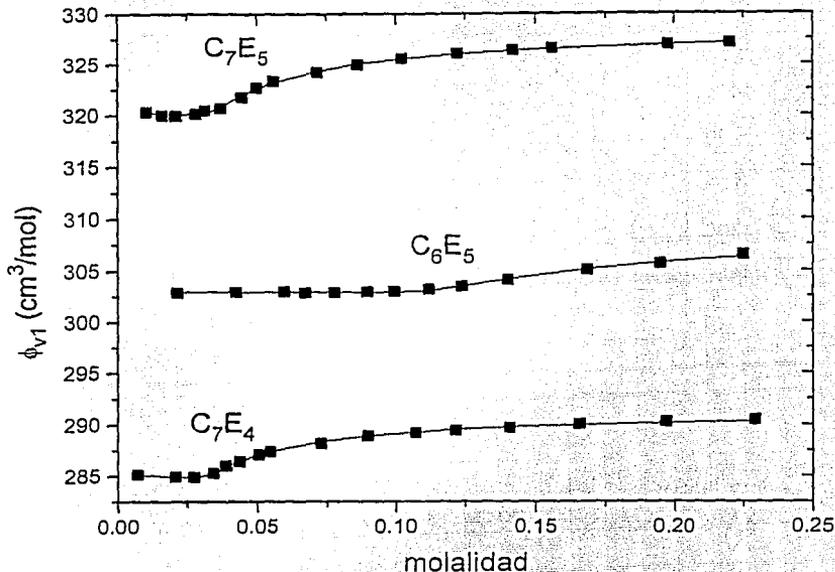


Figura 138. Resultados experimentales () y del ajuste del modelo de acción de masas (línea continua) a los datos de ϕ_{V1} de los anfifilos C_6E_5 , C_7E_4 y C_7E_5 vs molalidad a 25 °C.

Se observa el excelente ajuste que produce el modelo, tanto en la reproducción del volumen estandar V_1^0 como al mínimo de ϕ_{V1} . La aplicación del modelo de acción de masas a los resultados permite derivar el número de agregación de la micela (N), el valor de la constante del equilibrio de micelización (K) y la fracción de especies monoméricas en el intervalo de composición donde se realizó el ajuste (α). De éstos, se recomienda iniciar el ajuste con un valor aproximado de K y N para optimizar el ajuste (Desnoyers, 1983 & 1987). Todos los parámetros ajustados por un procedimiento de minimización para sistemas con anfifilos C_6 a $8E_n$ se ubican en la tabla 50, junto con el volumen molar aparente de la micela ajustado por el modelo (ϕ_M), la sumatoria de los errores producto de la resta de los datos experimentales y del modelo al cuadrado (Σ) y algunos de estos parámetros obtenidos por otras técnicas y reportadas en la literatura.

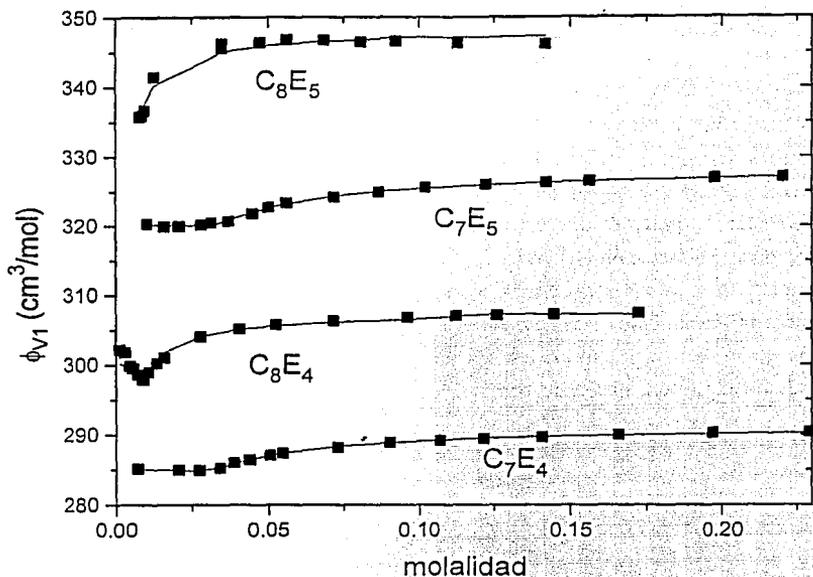


Figura 139. Resultados experimentales () y del ajuste del modelo de acción de masas (línea continua) a los datos de ϕ_{v1} de los anfífilos C_7E_4 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 vs molalidad a 25 °C.

Tabla 50. Número de agregación N , constante de equilibrio K , volumen molar estandar V_l° (en cm^3/mol), ϕ_{v1} del anfífilo en la micela ϕ_M (en cm^3/mol) y sumatoria de errores Σ obtenidos aplicando el modelo de acción de masas (MAM) a los resultados de ϕ_{v1} de anfífilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K, así como N de la literatura ((Z) Zulauf, 1985 por SANS; (Fa) Faucompre, 1987 por RMN; (Fr) Frindi, 1992 por fluorescencia & (W) Wieckzorek, 1992 por aplicar el MAM).

| Anfífilo | N | K | V_l° | ϕ_M | Σ | N_{lit} |
|----------|-----|----------|-------------|----------|----------|---------------|
| C_6E_3 | 49 | 3.7 E 58 | 231.6 | 235.3 | 0.1075 | 57 (Fr) 23(W) |
| C_6E_5 | 51 | 3.6 E 44 | 303.0 | 310.2 | 0.0080 | 53 (Fr) |
| C_7E_4 | 72 | 1 E 102 | 285.2 | 291.3 | 0.0059 | |
| C_7E_5 | 62 | 1 E 87 | 320.3 | 328.5 | 0.0021 | |
| C_8E_4 | 81 | 1 E 160 | 300.6 | 307.5 | 0.4849 | 85 (Fa) |
| C_8E_5 | 59 | 1 E 122 | 335.97 | 348.1 | 0.6097 | 65 (Z) |

Se observa que los números de agregación derivados del ajuste del modelo N son del orden de los obtenidos con otras técnicas más directas, como la SANS (Zulauf, 1985), la RMN (Faucompre, 1987) y la fluorescencia (Frindi, 1992). A pesar de que no existen resultados de N para los anfifilos con C_7E_n , los valores ajustados siguen la conducta esperada, i. e. el número promedio de monómeros que forman la micela aumenta al i) incrementar m o ii) al reducir n, ya que i) el núcleo micelar requiere de un mayor número de monómeros para formar su estructura al incrementar la porción hidrocarbonada del anfifilo y ii) al disminuir el número de grupos etoxilados, la hidratación y el área superficial de la porción hidrofílica del anfifilo disminuyen y así la superficie micelar necesita más monómeros para balancear la interacción de las porciones alquílicas (Schöenfeldt, 1969; Attwood, 1983 & Degiorgio, 1985). En la figura 140 se observa la complejidad de la estructura extendida de las porciones hidrofílicas de cada anfifilo C_mE_n con n grande formando una micela acuosa.

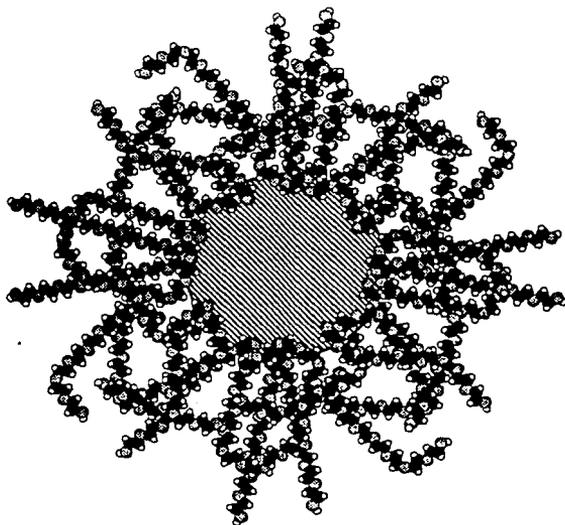


Figura 140. Área transversal de una micela formada por anfifilo C12E8 indicando la estructura extendida de las porciones hidrofílica del anfifilo (Jönstromer, 1991).

Sin embargo, no debe olvidarse que los números promedios de agregación obtenidos al aplicar el modelo de acción de masas sólo son el resultado de un ajuste y, por lo mismo, no deben de tomarse en cuenta como valores correctos que desplazan a los valores obtenidos con técnicas *ad hoc* como la dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) (Desnoyers, 1987).

Las constantes del equilibrio de agregación son muy grandes y muy diferentes entre sí, indicando que el equilibrio N monómeros \rightarrow micela se desplaza más a la derecha mientras mayor es la porción hidrofóbica del anfifilo y mientras menor es el número de grupos etoxilados que forman la porción hidrofílica. Esto se debe a que en el modelo de acción de masas la constante de equilibrio se relaciona directamente con la cmc. De las magnitudes N y K obtenidos para los anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 se puede inferir que su proceso de agregación de moléculas en agua a 298.15 K es espontáneo, de gran magnitud y produce micelas con un número de agregados considerable. La confiabilidad del ajuste del modelo se verifica al comparar los valores estándar ajustados V_j° con los valores obtenidos de las gráficas (tabla 48) y al observar los valores pequeños de la sumatorias de errores.

Para conocer más respecto a la naturaleza del proceso de agregación en agua de las moléculas de los anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 7 se ha graficado la fracción de especies monoméricas derivadas del ajuste del modelo de acción de masas a los resultados del volumen molar aparente en función de la molalidad (figura 141). Se observa que la α derivada para el anfifilo C_6E_3 es similar a la reportada en la literatura (figura 142, Wieckzorek, 1992)

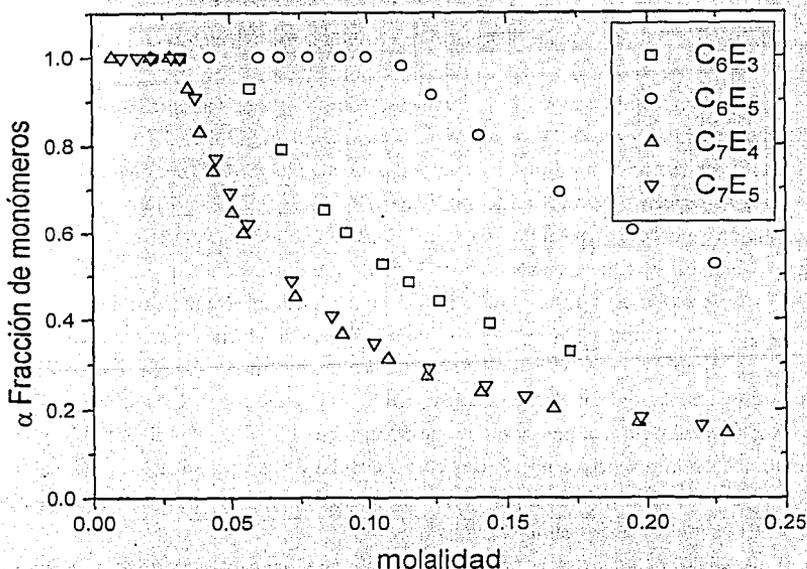


Figura 141. Fracción de especies monoméricas en función de la composición durante la agregación de anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 7 en agua a 298.15 K según el ajuste del modelo de acción de masas (Desnoyers, 1983 & 1987).

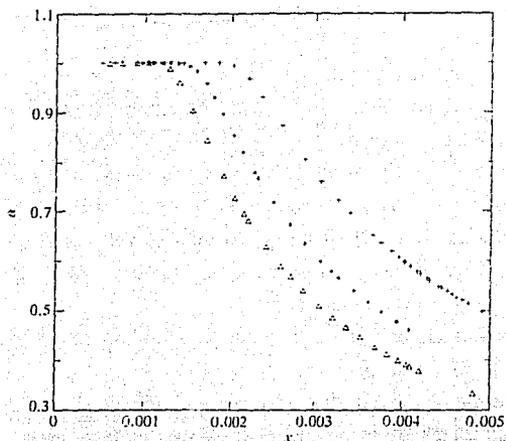


Figura 142. Fracción de especies monoméricas en función de la composición durante la agregación del anfífilo C_6E_5 en agua a 288.15 K (+), 298.15 K (*) y 308.15 K (Δ) según el ajuste del modelo de acción de masas a datos de volumen (Wieczorek, 1992).

Las curvas de la figura 141 indican que, como se esperaba, para los anfífilos C_6E_n , en una molalidad ≥ 0.11 ($X_1 \approx 0.00198$) para $n = 5$ y en una molalidad ≥ 0.05 ($X_1 \approx 0.00090$) para $n = 3$, la fracción de especies monoméricas se empieza a reducir paulatinamente (cmc), indicando la aparición de especies asociadas con un número de agregación importante si se considera que la disminución de α con la molalidad es más dramática que en el caso de los anfífilos C_4E_n en agua (figura 127). En este caso cuando $m = 0.25$, lo que corresponde a una fracción mol 2.5 (para C_6E_5) y 5 veces (para C_6E_3) la composición donde inicia la disminución de α , existe un 50 (para C_6E_5) y un 20 % (para C_6E_3) de monómeros libres sin formar parte de las micelas. De esta manera se observa la gran diferencia de conducta entre los anfífilos C_6E_5 y C_6E_3 la provocan sólo dos grupos etoxilados. En el caso de los anfífilos C_7E_n en agua, el inicio de la disminución de α con la molalidad ocurre a menores composiciones que las de los anfífilos C_6E_n y es menor para cuando $n = 4$ con respecto a $n = 5$. Las cmc derivadas de estas gráficas ocurren en una molalidad ≈ 0.03 ($X_1 \approx 0.00054$) para C_7E_4 y en una molalidad ≈ 0.035 ($X_1 \approx 0.00063$), similares a las obtenidas anteriormente (tabla 47).

Al analizar las figuras 141 y 142 se observa que, para estos anfífilos, alrededor de 25 °C, la cmc disminuye relativamente poco al aumentar la temperatura o al incrementar la porción hidrofílica del anfífilo. En cambio, la cmc disminuye mucho al incrementar la cadena hidrocarbonada del anfífilo.

Al comparar la fracción de especies monoméricas de los anfífilos C_mE_n con $m = 7$ y 8 en agua (figura 143) se observa que en los anfífilos C_8E_n el inicio de la disminución de α con la molalidad es dramático (y así la micelización); ocurre a menores composiciones que las de los anfífilos C_7E_n y las cmc derivadas aparecen en molalidades ≈ 0.01 ($X_1 \approx 0.00018$). Cuando $m \approx 0.05$ ($X_1 \approx 0.00090$) sólo existe un 20 % de monómeros libres sin ocupar espacio micelar.

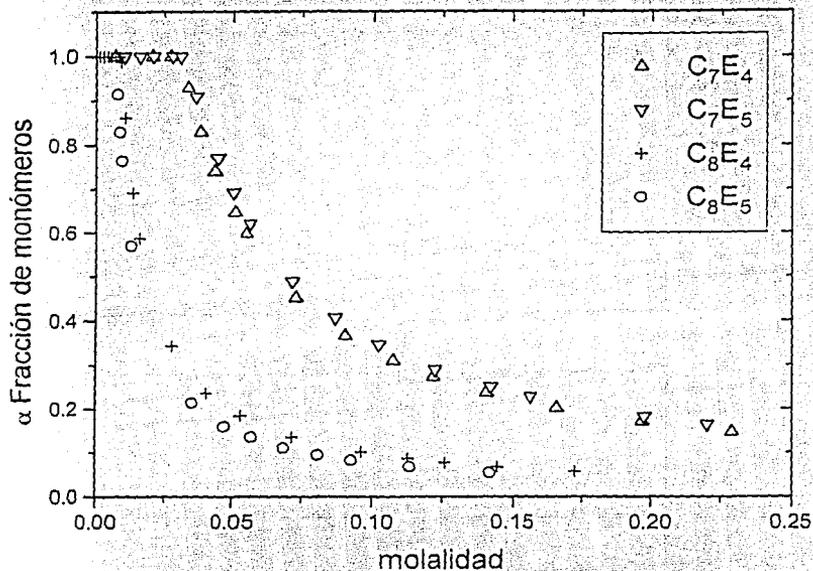


Figura 143. Fracción de especies monoméricas en función de la composición durante la agregación de anfífilos C_mE_n con $m = 7$ a 8 en agua a 298.15 K con el ajuste del modelo de acción de masas.

El mismo modelo de acción de masas (Desnoyers, 1983 & 1987) se aplicó a los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente para los mismos anfífilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K (figura 144). En general, se obtiene una reproducción adecuada de la capacidad calorífica estandar Cp_j° y de la conducta de ϕ_{C1} en función de la composición. Como en el caso del volumen, del ajuste del modelo se derivaron N , K , α y, además, el valor del cambio de entalpía del proceso de micelización (ΔH_{mic}), ya que durante la medición de la capacidad calorífica alrededor del equilibrio de agregación aparece este valor como la contribución al desplazamiento del equilibrio debido al cambio en temperatura. Estos parámetros se presentan en la tabla 51, junto con la capacidad calorífica molar aparente del anfílico en la micela (ϕ_M), la sumatoria de los errores (Σ), y algunos de estos parámetros reportados en la literatura.

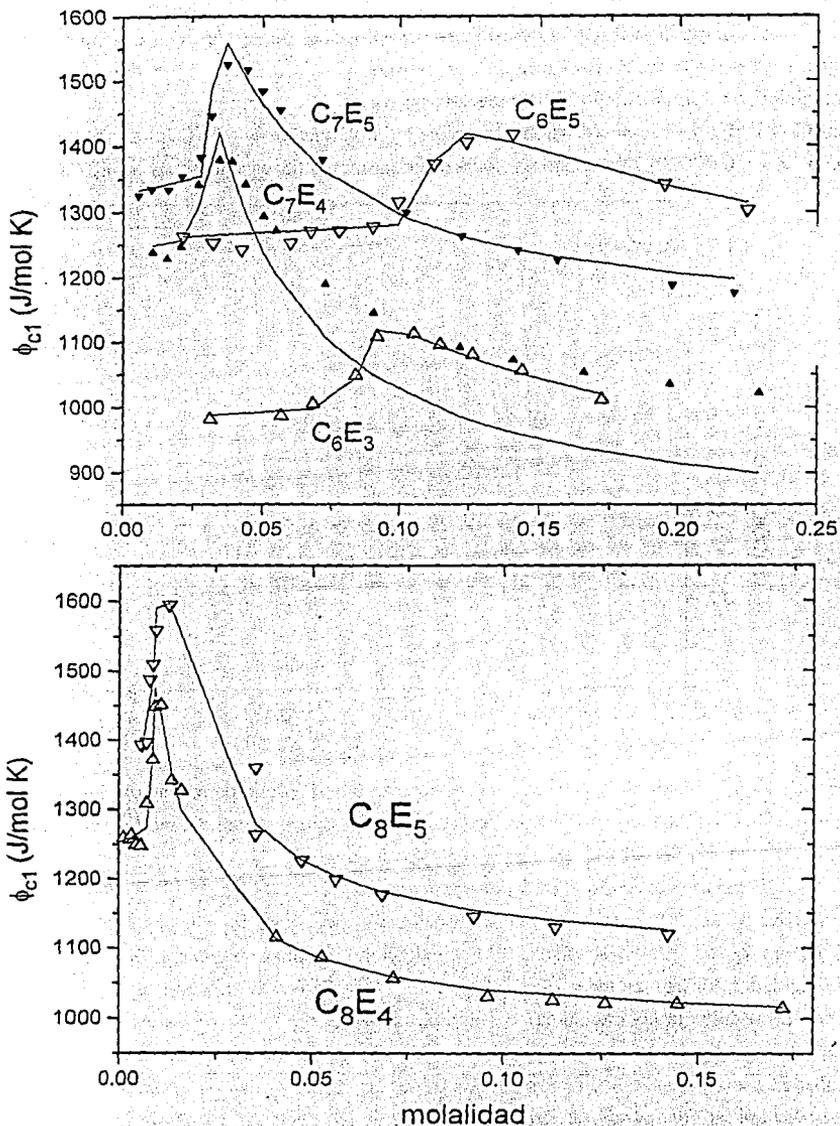


Figura 144. Resultados experimentales y del ajuste del modelo de acción de masas (línea continua) a los datos de ϕ_{c1} de los anfilos C_6E_3 , C_6E_5 , C_7E_4 , C_7E_5 , C_8E_4 y C_8E_5 vs molalidad a 25 °C.

Tabla 51. Número de agregación N, constante de equilibrio K, entalpía de micelización ΔH_{mic} (en kJ/mol), capacidad calorífica molar estandar Cp_l° (en J/mol K), ϕ_{C1} del anfifilo en la micela ϕ_M (en J/mol K) y sumatoria de errores Σ obtenidos aplicando el modelo de acción de masas (MAM) a los resultados de ϕ_{C1} de anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K, así como N de la literatura ((Z) Zulauf, 1985 por SANS; (Fa) Faucompre, 1987 por RMN & (Fr) Frindi, 1992 por fluorescencia) y los ΔH_{mic} de la literatura (Corkill, 1964a & Andersson, 1988).

| Anfifilo | N | K | ΔH_{mic} | Cp_l° | ϕ_M | Σ | N_{lit} | $\Delta H_{mic lit}$ |
|----------|----|----------|------------------|--------------|----------|----------|-----------|----------------------|
| C_6E_3 | 59 | 3.7 E 58 | 11.2 | 981 | 851 | 42.9 | 57 (Fr) | 13.8 |
| C_6E_5 | 51 | 3.6 E 44 | 12.0 | 1258 | 1135 | 206.5 | 53 (Fr) | 23.0 C_6E_6 |
| C_7E_4 | 69 | 1 E 102 | 13.9 | 1189 | 800 | 53074 | | |
| C_7E_5 | 61 | 1 E 87 | 14.9 | 1328 | 1114 | 368 | | |
| C_8E_4 | 80 | 1 E 160 | 14.1 | 1247 | 986 | 226 | 85 (Fa) | 16.8 |
| C_8E_5 | 64 | 1 E 122 | 12.9 | 1183 | 1074 | 706 | 65 (Z) | 20.1 C_8E_6 |

Se observa que, como en el caso del volumen, los N derivados del ajuste del modelo son del orden de los obtenidos con otras técnicas más directas y siguen la conducta esperada al incrementarse cuando aumenta m o se reduce n. Las K son muy grandes y muy diferentes entre sí, indicando que la micelización es más completa mientras mayor es m y menor n. Las ΔH_{mic} derivadas son del orden de las reportadas en la literatura para moléculas tensoactivas. Para los anfifilos C_mE_n estudiados, la magnitud derivada parece aumentar de magnitud al aumentar n, como se reporta en la literatura (Andersson, 1988) pero se mantiene prácticamente sin cambio al incrementar m.

De aplicar el modelo de acción de masas a los resultados de la capacidad calorífica molar aparente de los anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K se han derivado también la fracción de especies monoméricas en función de la molalidad (figura 145). Como en α derivadas del volumen, se observa que el inicio de la disminución de α con la molalidad (y la consecuente formación de micelas) ocurre a menor molalidad al incrementar m y al reducir n. i. e. en una molalidad ≥ 0.10 ($X_1 \approx 0.0018$) para C_6E_5 ; $m \geq 0.075$ ($X_1 \approx 0.0013$) para C_6E_3 ; $m \approx 0.03$ ($X_1 \approx 0.00054$) para C_7E_4 ; $m \approx 0.035$ ($X_1 \approx 0.00063$) para C_7E_5 y en $m \approx 0.01$ ($X_1 \approx 0.00018$) para C_8E_n . Se observa que los anfifilos C_8E_n presentan un 20 % de monómeros libres sin ocupar espacio micelar en $m \approx 0.05$ ($X_1 \approx 0.00090$) (cinco veces su cmc), lo que ocurre para los anfifilos C_7E_n en $m \approx 0.15$ ($X_1 \approx 0.0027$) (también cinco veces su cmc). Estos resultados, así como los parámetros derivados de las propiedades molares parciales y del ajuste del modelo de acción de masas indican que el proceso de micelización de los anfifilos aquí estudiados (con $m = 6$ a 8) es muy similar al que presentan los tensoactivos aniónicos con $m = 10$ a 12 (Wooley, 1985).

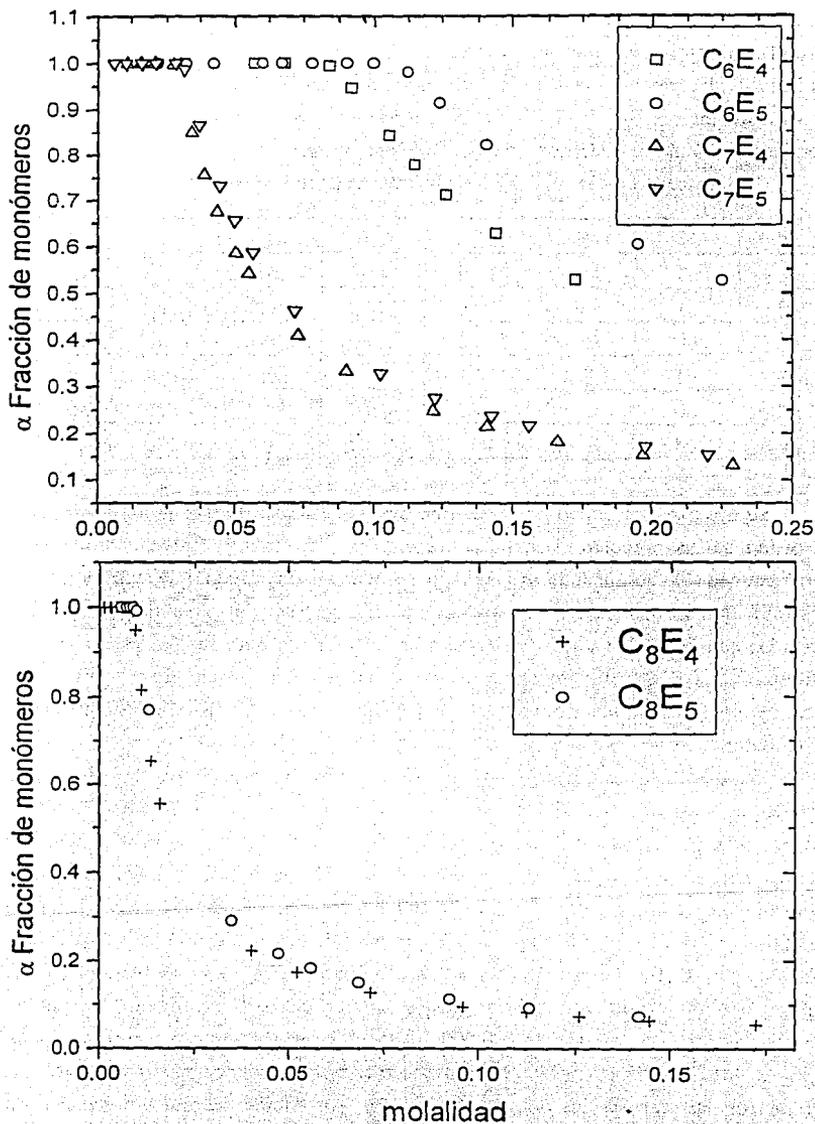


Figura 145. Fracción de especies monoméricas en función de la composición durante la agregación de anfifilos C_mE_n con $m = 6$ a 8 en agua a 298.15 K con el ajuste del modelo de acción de masas.

6.1.1.3 Anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$.

Existen diferentes estudios fisicoquímicos sobre los sistemas agua + anfífilo C_mE_n con $m \leq 4$. De éstos, la mayor parte se refiere a los n-alcoholes ($n = 0$) (p. ej. Zana 1989 & 1993; D'Arrigo, 1990 & 1991; & Koga, 1995). En particular, y para discutir los resultados obtenidos en este trabajo, resultan interesantes los resultados de C_p^E , ϕ_{c1} , V^E y ϕ_{v1} reportados en la literatura para los sistemas agua + n-alcohol C_mE_0 con $m \leq 4$ (Benson, 1980a; 1980b & 1982; Ogawa, 1986 & Sakurai, 1994). Para los sistemas agua + anfífilo C_mE_n con $m \leq 4$ destacan los resultados de C_p^E y ϕ_{c1} (Roux, 1978; Douhéret, 1989 & Page, 1993), de V^E y ϕ_{v1} (Roux, 1978; Harada, 1978; Davis, 1988; Douhéret, 1989; Koga, 1992 & 1993; Page, 1993; Das, 1993; Reddy, 1994), de K^E_S y ϕ_{k1} (Harada, 1978; Lara, 1981a; Nishikawa, 1981; 1984, 1985 & 1986; Douhéret, 1992 & 1993a; Page, 1993; Reddy, 1994 & D'Angelo, 1994) y de ϕ_{e1} (Davies, 1992). De todos estos estudios la mayoría se dedica a estudiar un sistema agua + anfífilo C_mE_n en particular y pocos investigan el efecto del tamaño de las porciones hidrofóbica e hidrofílica en la agregación en solución (Roux, 1978; Nishikawa, 1981; 1984 & 1986; Douhéret, 1989 & 1993).

Los resultados experimentales de densidad en función de X_1 en todo el intervalo de composición a 298.15 K para los anfífilos $C_{1a2}E_{1a3}$ en agua se muestran en la figura 146.

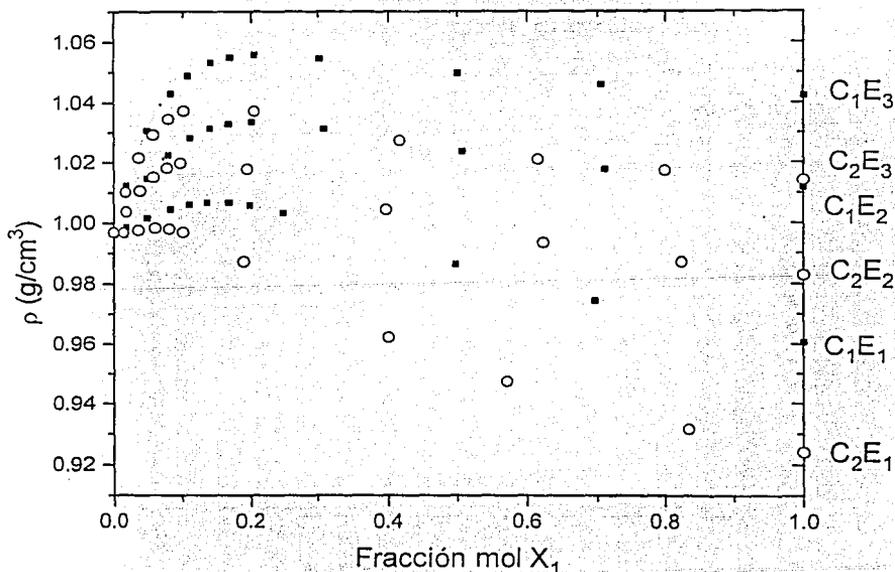


Figura 146. Resultados experimentales de densidad vs X_1 para C_mE_n con $m = 1$ a 2 a 298.15 K

Se observa que, comparados con la conducta ideal, todos los sistemas presentan desviaciones positivas y que éstas son de mayor magnitud al incrementar el número de grupos etoxilados del anfifilo. La densidad de todos los sistemas se incrementa inicialmente, cambia de pendiente, pasa por un máximo y disminuye hasta alcanzar el valor del soluto puro. La composición donde ocurre el cambio de pendiente de la curva densidad vs composición para C_1E_1 es $X_1 = 0.136$, para C_1E_2 es $X_1 = 0.112$, para C_1E_3 es $X_1 = 0.100$, para C_2E_1 es $X_1 = 0.088$, para C_2E_2 es $X_1 = 0.072$, y para C_2E_3 es $X_1 = 0.068$, es decir, disminuye principalmente al incrementar la porción hidrofóbica del anfifilo, pero también, en forma ligera pero clara, al aumentar el número de grupos etoxilados del mismo.

La figura 147 muestra los resultados experimentales de densidad en función de X_1 en todo el intervalo de composición a 298.15 K para los anfifilos C_3E_1 , C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 en agua. En esta figura se han omitido los datos de la figura 121 para los anfifilos C_4E_n que indican su cambio de pendiente en la región diluida y que se asocia a la formación de agregados. Este cambio de pendiente ocurre en $X_1 = 0.045$ para el anfifilo C_3E_1 . Para estos anfifilos se presentan desviaciones negativas a la idealidad cuando $n = 1$ y que aumentan al incrementar m del anfifilo. Al incrementar n de los anfifilos C_4E_n se presentan tanto desviaciones positivas como negativas.

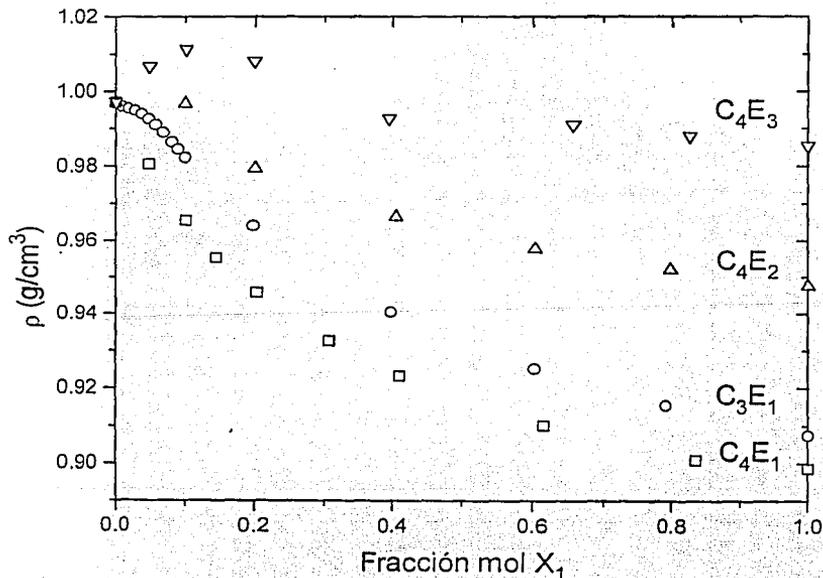


Figura 147. Resultados experimentales de densidad vs X_1 para C_mE_n con $m = 3$ a 4 a 298.15 K.

La tabla 52 contiene la comparación de los valores de densidad y volumen molar obtenidos en este trabajo con los valores de mayor precisión reportados en la literatura para los anfifilos C_mE_n con $m \leq 4$. Se observa una buena reproducibilidad de los datos obtenidos, un incremento promedio de $17.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) y de $39.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo etoxilado ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) en el volumen molar de los anfifilos C_mE_n puros.

Tabla 52. Densidades (g/cm^3) y volúmenes molares (cm^3/mol) de los anfifilos C_mE_n con $m \leq 4$ obtenidos en este trabajo a 298.15K y valores reportados en la literatura (Roux, 1978; Riddick, 1986; Douhéret, 1992; Page, 1993 & Smith, 1994)

| C_mE_n | $n = 1$ | $n = 1$ (lit) | $n = 2$ | $n = 2$ (lit) | $n = 3$ | $n = 3$ (lit) |
|----------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
| $m = 1$ | 0.960666 79.31 | 0.96034 79.25 | 1.011781 118.75 | 1.0167 | 1.042426 157.52 | |
| $m = 2$ | 0.924233 97.51 | 0.92520 97.15 | 0.982905 136.51 | 0.983589 | 1.014227 175.73 | |
| $m = 3$ | 0.907573 114.82 | 114.58 | | | | |
| $m = 4$ | 0.898724 131.49 | 0.89625 131.78 | 0.947763 173.28 | 0.948016 | 0.985357 209.35 | 0.98275 |

El volumen molar aparente para algunos de estos sistemas en todo el intervalo de composición (calculado con la ecuación 66) se presenta en la figura 148 junto con los resultados reportados para los n -alcoholes C_1E_0 , C_2E_0 y C_3E_0 (Benson, 1980a). Se observa que el ϕ_{V1} de los n -alcoholes es muy similar al de los anfifilos C_mE_n con $m \leq 3$, i. e. inicia en un valor ligeramente menor al volumen molar del soluto puro, disminuye y presenta un mínimo en la región diluida alrededor de $X_1 \approx 0.08$ para los anfifilos C_1E_n , en $X_1 \approx 0.05$ para los anfifilos CE_n y en $X_1 \approx 0.03$ para los anfifilos C_3E_n . Finalmente, se incrementa poco a poco hasta el valor molar del soluto. El mínimo es más pronunciado al incrementar la porción hidrofóbica del anfifilo, como se reporta en la literatura (Roux, 1978 & Douhéret, 1993). Esta conducta se asemeja al cambio de pendiente de la compresibilidad isoentrópica molar aparente vs X_1 para los n -alcoholes (figura 149) que se asocia a la máxima estructura del solvente causada por el soluto (Onori, 1992). También, en forma similar al mínimo presente en el ϕ_{V1} en $X_1 \approx 0.02$ para los anfifilos C_4E_n (figura 123), su valor se desplaza a menor X_1 al aumentar la hidrofiliidad de la molécula (al incrementar n), indicando que el grupo etoxilado en anfifilos de cadena corta como C_mE_n con $m \leq 4$ o bién promueven ligeramente la red de puentes de hidrógeno del agua o bién modifican la densidad de empaque del agua, según el modelo de mezclas acuosas de esfera dura (Lee, 1983).

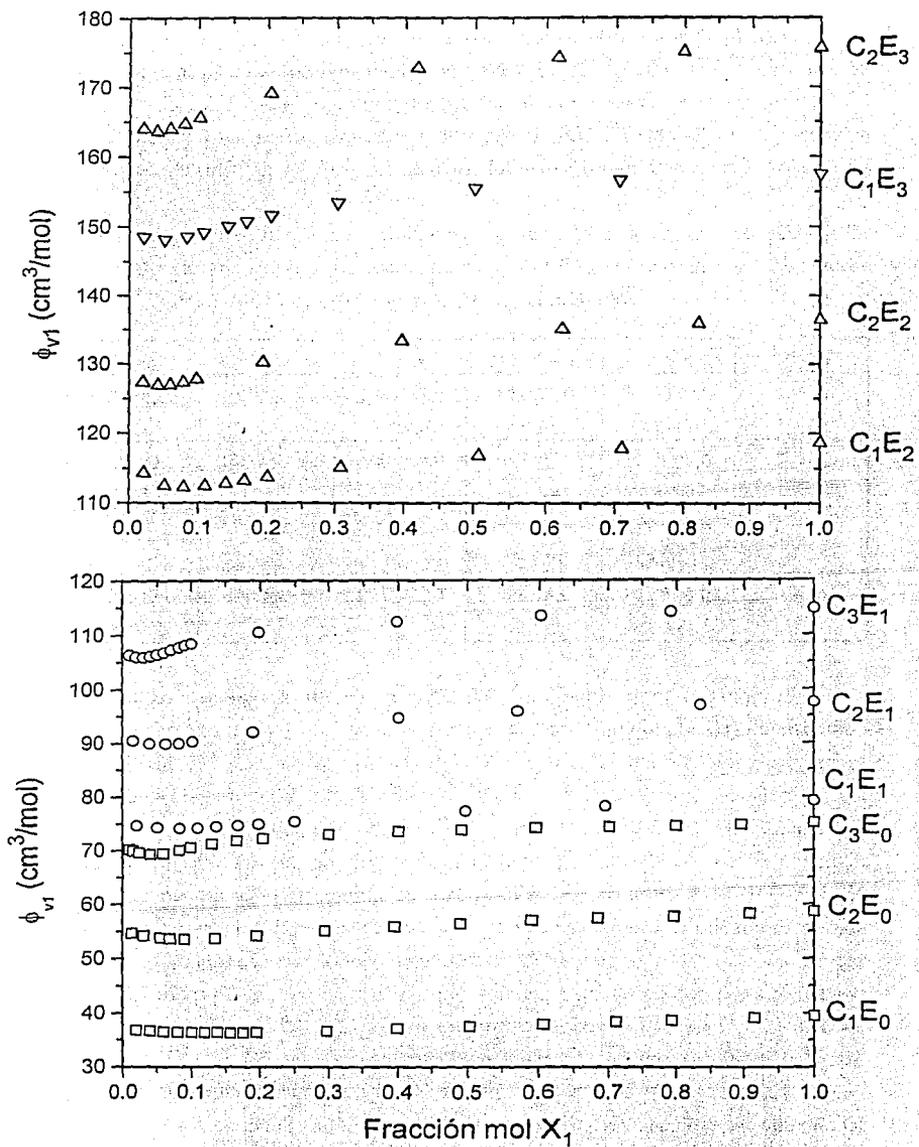


Figura 148. Resultados experimentales del volumen molar aparente vs X_1 para anfifilos C_mE_n con $m \leq 3$ en agua a 298.15 K.

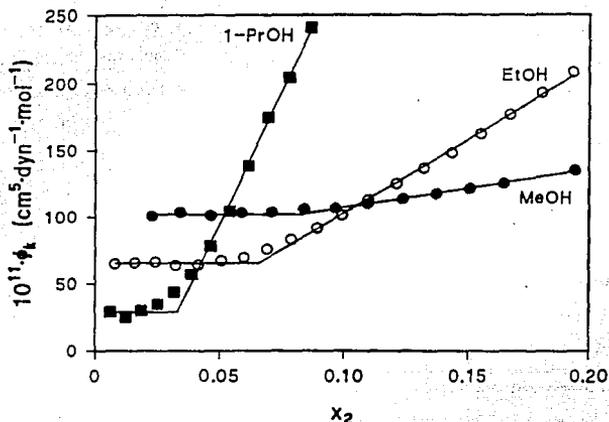


Figura 149. Compresibilidad isoentrópica molar aparente para el metanol, etanol y el propanol en agua vs la fracción mol del soluto a 298.15 K (Onori, 1992).

En la tabla 53 se reportan los valores experimentales (V_f° con incertidumbre $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$) y reportados en la literatura del volumen estandar (a dilución infinita) de estos anfífilos en agua, así como las diferencias de volumen entre sus estados puro y de dilución infinita ΔV° . Se observa la gran similitud entre los dos valores de V_f° y que el incremento en V_f° es $\approx 37.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo etoxilado ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) y $\approx 15.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), como ocurre en la literatura ($V_f^\circ \approx 37.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por grupo etoxilado y $V_f^\circ \approx 15.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por grupo metileno, Harada, 1978).

Tabla 53. Volúmenes molares estandar V_f° experimentales y reportados en la literatura (Roux, 1978 & Douhéret, 1993) y diferencia de volumen entre los estados puro y de dilución infinita [ΔV°] para los anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$ en agua a 298.15 K.

| C_mE_n | $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ |
|------------------------|----------------------|-----------------------|--------------|
| $m = 1$ | 74.7 (75.11) [4.6] | 114.3 [4.5] | 148.5 [9.0] |
| $m = 2$ | 90.5 (90.97) [7.0] | 127.3 (128.13) [9.2] | 164.0 [11.7] |
| $m = 3$ | 106.4 (107.10) [8.4] | | |
| $m = 4$ | 122.0 (122.91) [9.5] | 160.5 (162.47) [12.8] | 197.0 [12.4] |

El ligero y progresivo aumento de ϕ_{V1} después del mínimo para los anfífilos C_mE_n con $m \leq 3$ en agua a 298.15 K indica una agregación débil. No existe un cambio drástico en la conducta de ϕ_{V1} en función de la composición. Además, ΔV° se incrementa paulatinamente en el orden anfífilos tipo $C_1E_n < C_2E_n < C_3E_n$, y al parecer, al incrementar m para un valor de n fijo.

Estos resultados también pueden analizarse en términos del volumen molar de exceso. Se obtiene que el V^E de los sistemas tipo anfífilo C_1E_n + agua se hace más negativo y su mínimo se desplaza hacia menor X_1 al incrementar el número de grupos etoxilados del anfífilo (figura 150), y así la mayor modificación al volumen molar del sistema ocurre para anfífilos muy hidrofílicos a concentraciones menores, tal y como se reporta en la literatura (Douhéret, 1993 & Smith, 1994). Estos resultados señalan que la interacción global entre el anfífilo y el agua en términos de volumen es atractiva, tal vez porque los anfífilos muy hidrofílicos promueven ligeramente la red de puentes de hidrógeno del agua y/o bien modifican la densidad de empaque del agua (Lee, 1983).

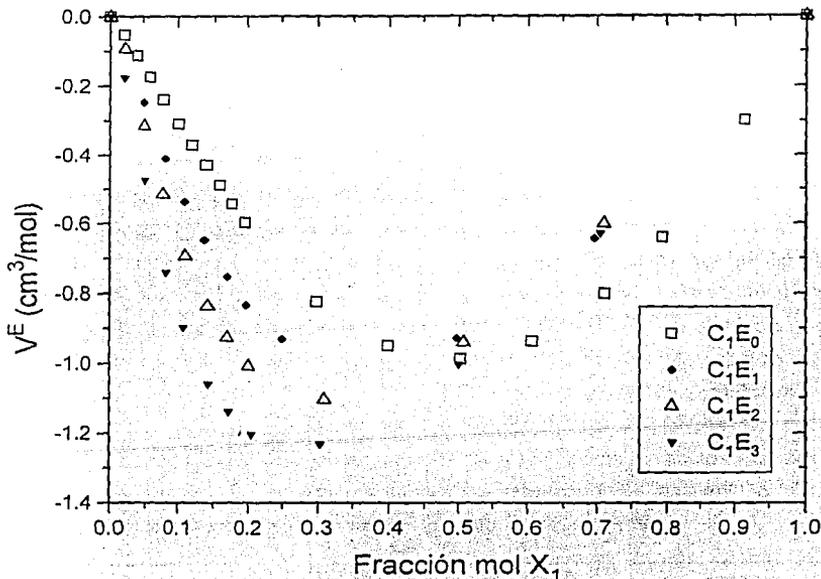


Figura 150. Resultados experimentales del volumen molar de exceso vs X_1 para sistemas anfífilo C_1E_n + agua a 298.15 K.

Los sistemas anfífilo C_2E_n + agua presentan un comportamiento similar y tienen valores de V^E un poco más negativos, mientras que los V^E de los sistemas anfífilo C_4E_n + agua son menores que los de los sistemas correspondientes con C_2E_n (figura 151).

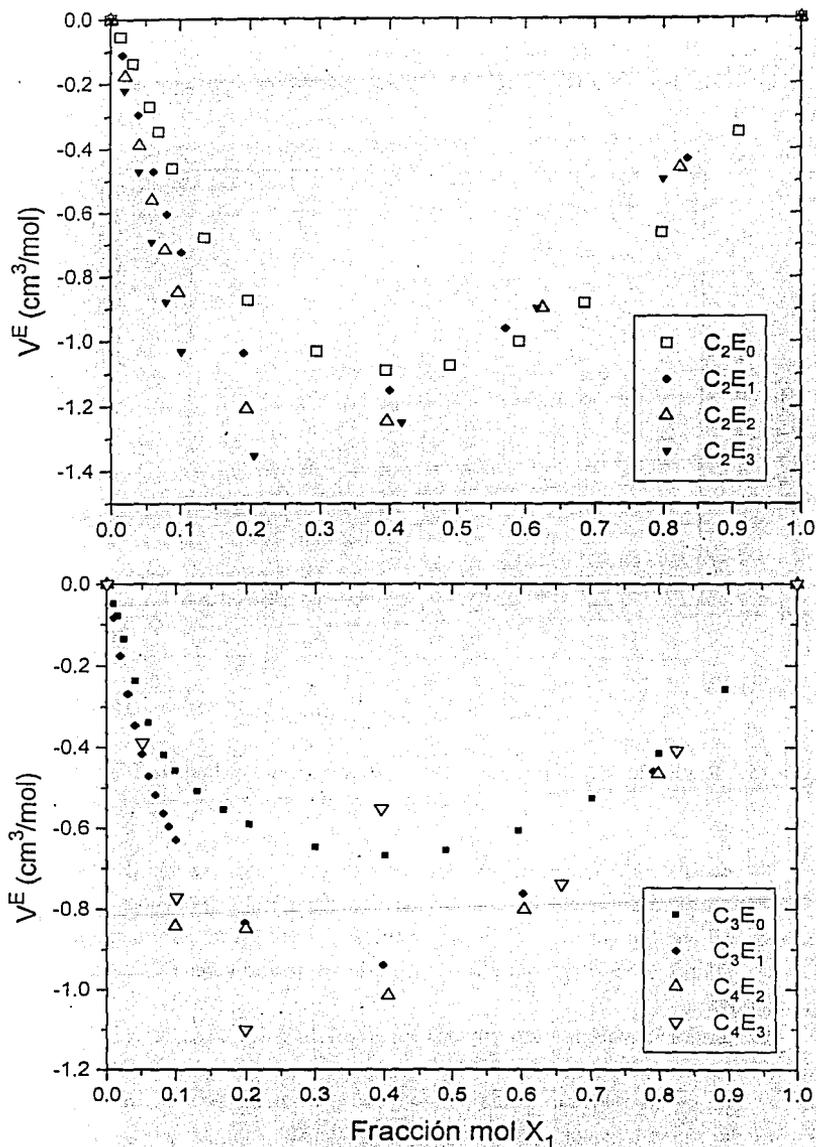


Figura 151. Resultados experimentales del volumen molar de exceso vs X_1 para sistemas anfífilo C_2E_n , C_3E_n y C_4E_n y agua a 298.15 K.

Los resultados experimentales de la capacidad calorífica volumétrica en función de X_1 en todo el intervalo de composición a 298.15 K para los anfífilos $C_{1a2}E_{1a3}$ en agua se muestran en la figura 152.

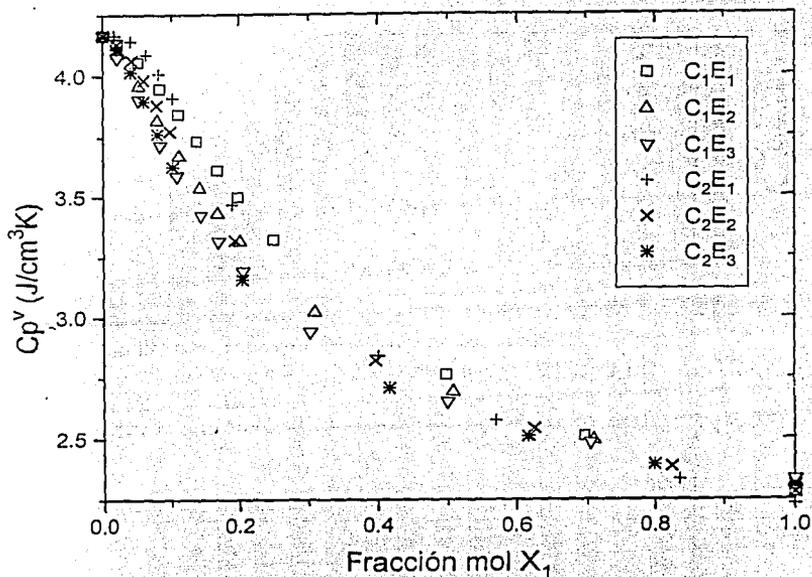


Figura 152. Resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica vs X_1 para C_mE_n con $m = 1$ a 2 a 298.15 K

Se observa que, comparados con la conducta ideal, todos los sistemas presentan desviaciones negativas y que éstas son de mayor magnitud al incrementar el número de grupos etoxilados del anfífilo. No se observa para estos sistemas un cambio notable de pendiente y en todos ellos la propiedad determinada disminuye primero rápido y después lentamente hasta el valor del anfífilo puro.

La figura 153 muestra los resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica en función de X_1 en todo el intervalo de composición a 298.15 K para los anfífilos C_3E_1 , C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 en agua. En esta figura se han omitido los datos de la figura 122 para los anfífilos C_4E_n donde ocurre un valor máximo en la región diluida y que se asocia a la modificación del equilibrio de agregación con la temperatura. Este valor máximo ocurre en $X_1 = 0.025$ para el anfífilo C_3E_1 , i. e. antes del cambio que indica la densidad del mismo sistema.

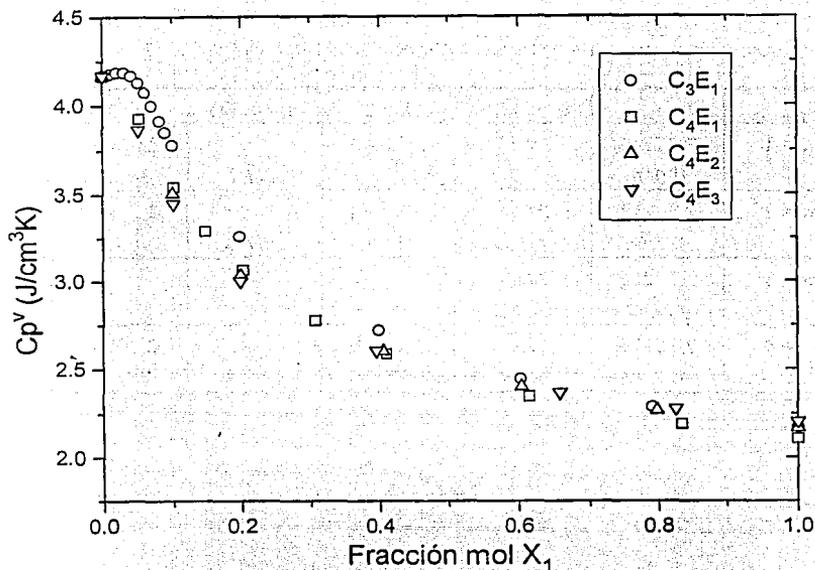


Figura 153. Resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica vs X_1 para C_mE_n con $m = 3$ a 4 a 298.15 K.

La tabla 54 contiene la comparación de los valores de densidad y volumen molar obtenidos en este trabajo con los valores de mayor precisión reportados en la literatura para los anfillos C_mE_n con $m \leq 4$. Se observa una buena reproducibilidad de los datos obtenidos, un incremento promedio de 23.18 J/mol K por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) y de 93.05 J/mol K por cada grupo etoxilado ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) en la capacidad calorífica molar de los anfillos C_mE_n puros.

La capacidad calorífica molar aparente para algunos de estos sistemas en todo el intervalo de composición (calculado con la ecuación 66) se presenta en las figuras 154 y 155 junto con los resultados reportados para los n -alcoholes C_1E_0 , C_2E_0 y C_3E_0 (Benson, 1980b). Se observa que la ϕ_{c1} de los n -alcoholes es muy similar al de los anfillos C_mE_n con $m \leq 3$ pero presenta cambio más marcados (sobre todo para C_3E_0): Inicia en un valor muy superior a la capacidad calorífica molar del soluto puro, (aumenta y pasa por un máximo para C_3E_0), para disminuir, primero rápidamente y después en forma pausada, hasta el valor molar del soluto puro. Es decir, no se presenta el máximo en ϕ_{c1} característico de los anfillos C_4E_n de la figura 124, lo que indica que un cambio nulo del equilibrio de agregación en estos sistemas con anfillos C_mE_n con $m \leq 3$.

Tabla 54. Capacidades calorífica volumétricas ($\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$) y *capacidades caloríficas molares* ($\text{J}/\text{mol K}$) de los anfifilos C_mE_n con $m \leq 4$ obtenidos en este trabajo a 298.15K y valores reportados en la literatura (Kusano, 1973; Roux, 1978; Riddick, 1986; Cobos, 1987 & Page, 1993)

| C_mE_n | $n=1$ | $n=1$ (lit) | $n=2$ | $n=2$ (lit) | $n=3$ | $n=3$ (lit) |
|------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| $m=1$ | 2.27746 180.40 | 174.9, 176.4 & 179.47 | 2.31243 274.60 | 271.1 | 2.33004 367.03 | |
| $m=2$ | 2.23117 217.56 | 210.8 210.3 | 2.27834 311.01 | 301.0 | 2.30660 405.34 | |
| $m=3$ | 2.17235 249.42 | 241.6 244.3 | | | | |
| $m=4$ | 2.10879 277.29 | 273.1 270.6 | 2.16779 375.64 | 354.89 | 2.20296 461.18 | |

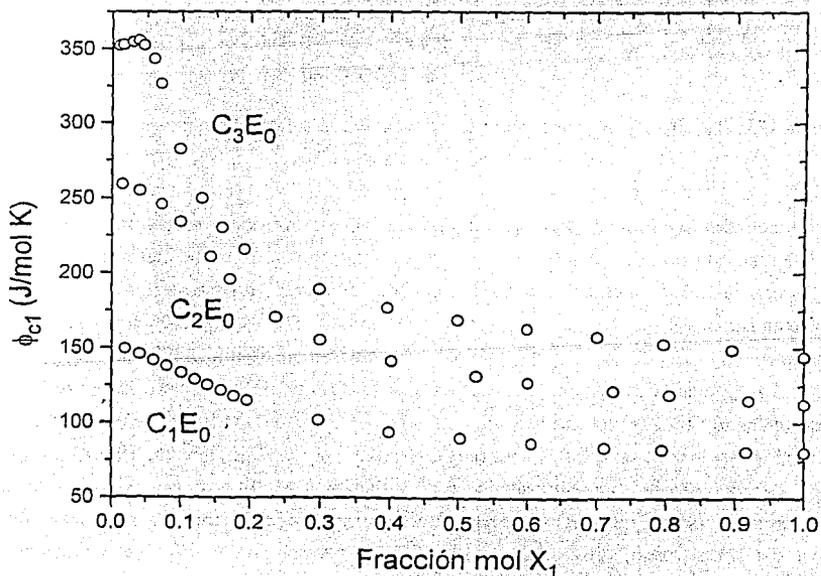


Figura 154. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente vs X_1 para los anfifilos C_1E_0 , C_2E_0 y C_3E_0 en agua a 298.15 K (Benson, 1980b).

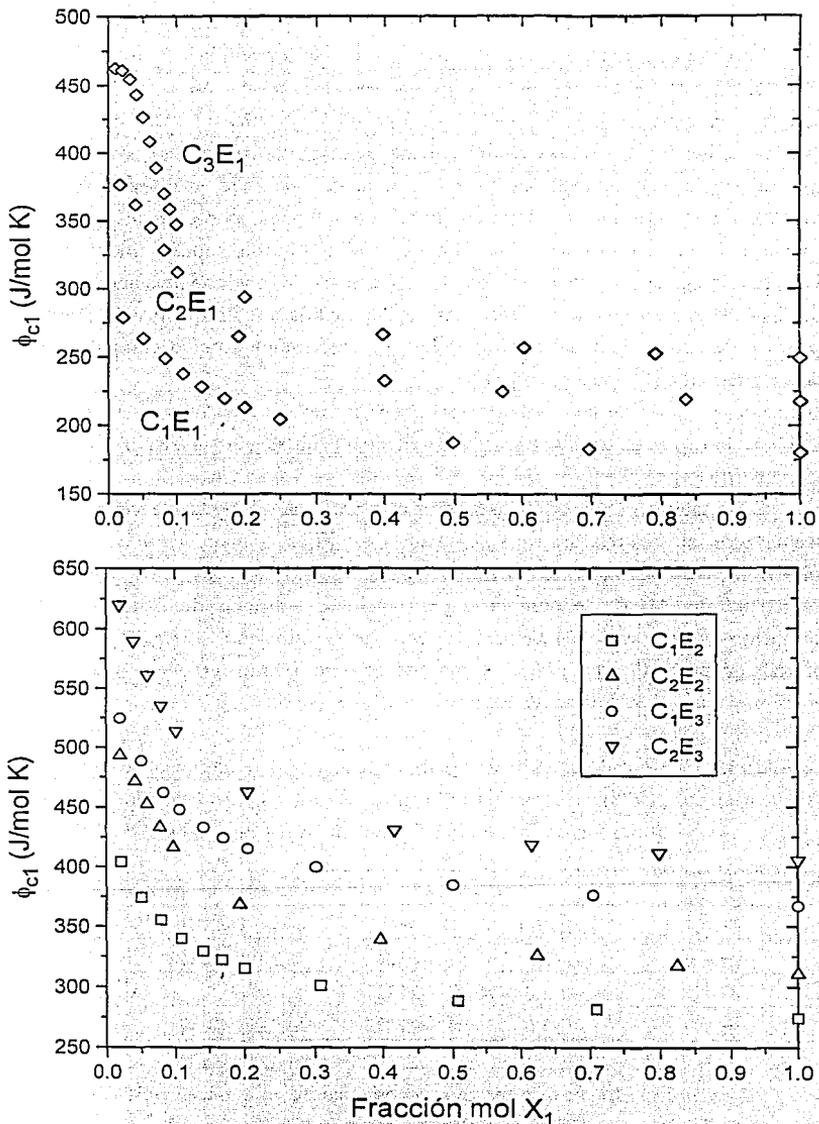


Figura 155. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente vs X_1 para los anfifluoridos C_mE_n con $m \leq 3$ en agua a 298.15 K.

En virtud del comportamiento similar de ϕ_{c1} de los anfífilos C_mE_n con $m \leq 3$ en agua a 298.15 K (Figura 155), se puede decir que presentan el mismo esquema débil de agregación en solución : en dilución infinita poseen una capacidad calorífica estandar mucho mayor a la del estado puro debido a que se encuentran solvatadas en una estructura muy sensible a la temperatura (C_p alto) (tabla 55). La disminución posterior de ϕ_{c1} se debe a la deshidratación del agua de solvatación que rodea a las especies monoméricas, con la consecuente pérdida de estructura sensible a la temperatura (C_p bajo) (Leduc, 1973). La caída inicial dramática de ϕ_{c1} puede asociarse a la agregación de los anfífilos C_mE_n con $m \leq 3$, que comparada con la conducta de los anfífilos C_4E_n se torna gradualmente más débil a medida que uno reduce m . De hecho, al aplicar el modelo de acción de masas al ϕ_{v1} del C_3E_0 se obtiene un número promedio de agregación de cinco monómeros (Desnoyers, 1987).

Finalmente, a partir de una composición alrededor de $X_1 \approx 0.2$ ya no se presenta un cambio notable en la ϕ_{c1} y así las fluctuaciones de entalpía debidas a la solvatación de los anfífilos C_mE_n desaparecen (Page, 1993).

En la tabla 55 se reportan los valores experimentales ($C_p J^\circ$ con incertidumbre ± 5 J/mol K) y reportados en la literatura de la capacidad calorífica estandar (a dilución infinita) de estos anfífilos en agua, así como las diferencias de capacidad calorífica entre sus estados puro y de dilución infinita ΔC_p° . Se observa la gran similitud entre los dos valores de $C_p J^\circ$ y que el incremento en $C_p J^\circ$ es ≈ 124 J/mol K por cada grupo etoxilado ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) y ≈ 93.1 J/mol K por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), como ocurre en la literatura ($C_p J^\circ \approx 122$ J/mol K por grupo etoxilado y $C_p J^\circ \approx 89.5$ J/mol K por grupo metileno, Nichols, 1976).

Tabla 55. Capacidades caloríficas molares estandar $C_p J^\circ$ experimentales y reportados en la literatura (Roux, 1978) y diferencia de C_p entre los estados puro y de dilución infinita [ΔC_p°] en J/mol K para los anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$ en agua a 298.15 K.

| C_mE_n | $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ |
|----------|----------------------|--------------|--------------|
| $m = 1$ | 279.4 (286.7) [-99] | 404.3 [-130] | 524.9 [-158] |
| $m = 2$ | 377.2 (383.5) [-160] | 493.9 [-183] | 620.1 [-215] |
| $m = 3$ | 462.8 (470.9) [-213] | | |
| $m = 4$ | 555.0 (555.6) [-278] | 685.0 [-309] | 812.0 [-351] |

El valor de ΔC_p° se incrementa progresivamente en el orden anfífilo tipo $C_1E_n < C_2E_1 < C_3E_n < C_4E_n$, lo que indica que el monómero solvatado por el agua posee un mayor C_p dependiendo del tamaño de la porción hidrofóbica m . Además, ΔC_p° se incrementa al aumentar el número de grupos etoxilados n para un valor de m fijo.

La C_p^E de los sistemas tipo anfifilo C_mE_0 + agua reportada en la literatura (Benson, 1980b & Ogawa, 1986) es positiva en todo el intervalo de X_1 y muy asimétrica. Se hace más positiva y su máximo se desplaza hacia menor X_1 al pasar de C_1E_0 a C_2E_0 . Con el anfifilo C_3E_0 el máximo disminuye con respecto a C_2E_0 pero continua desplazándose a menor X_1 y la C_p^E del sistema con C_4E_0 en las regiones de una fase parecer indicar una conducta similar a la de C_3E_0 (figura 156). Estos resultados confirman la formación de estructuras en solución ($C_p^E > 0$) y en particular que los grandes cambios de estructuras en solución que son sensibles a la temperatura ocurren antes de una $X_1 = 0.2$, como lo indicaba la ϕ_{c1} .

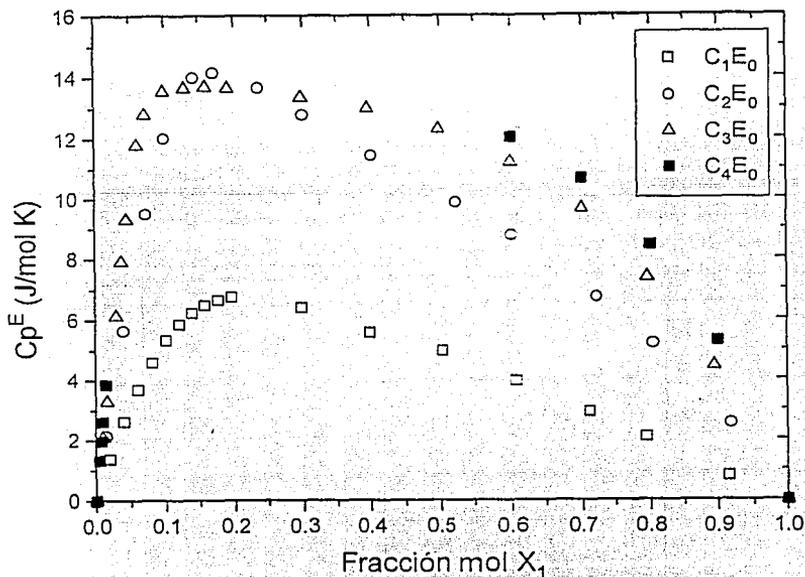


Figura 156. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso vs X_1 para sistemas anfifilo C_mE_0 + agua a 298.15 K (Benson, 1980b & Ogawa, 1986).

Los sistemas anfifilo C_mE_n + agua presentan un comportamiento similar: Para la serie con C_mE_1 los cambios son de menor magnitud (por el aumento de hidrofiliidad) mientras que para la serie C_mE_3 las curvas son más simétricas y ahora el efecto dominante es la cadena etoxilada (figura 157). Para la serie C_1E_n la C_p^E se hace más simétrica y más positiva al incrementar la cadena hidrofílica, mientras que para la serie C_4E_n primero ocurre una disminución de C_p^E del C_4E_0 al C_4E_1 pero después se comporta como la serie de C_1E_n (figura 158).

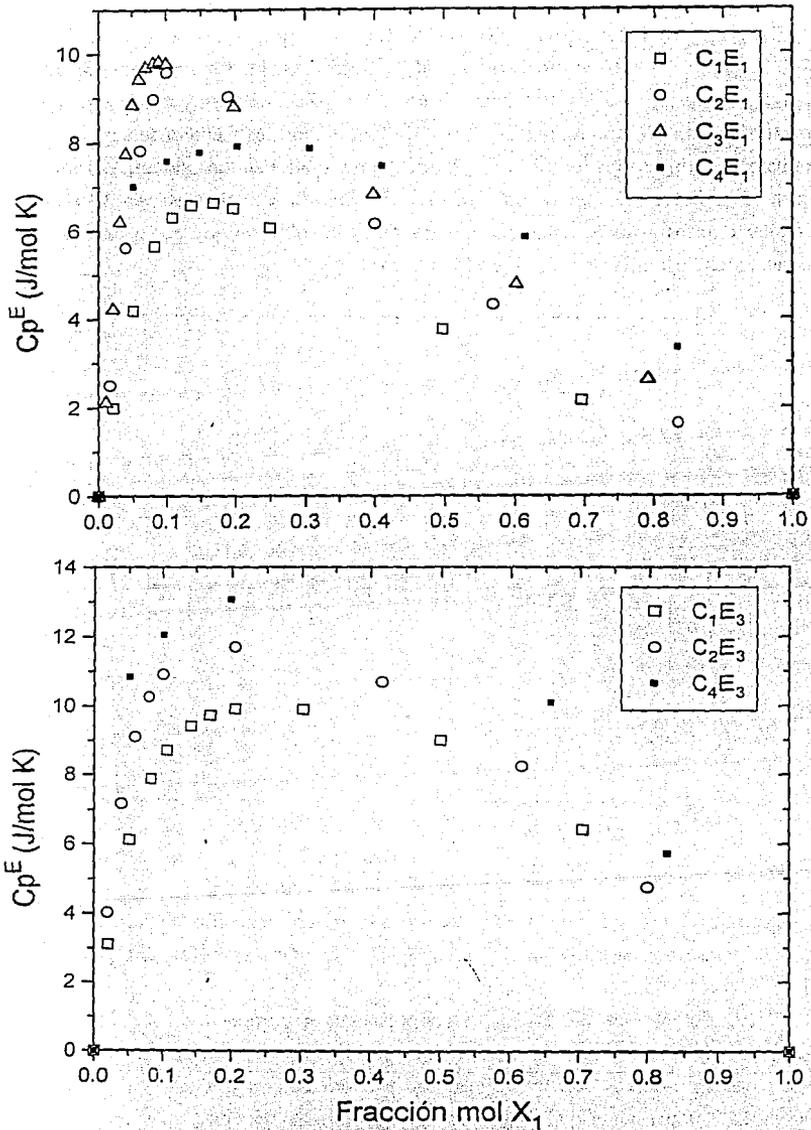


Figura 157. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso vs X_1 para sistemas anifílo C_mE_1 y C_mE_3 + agua a 298.15 K.

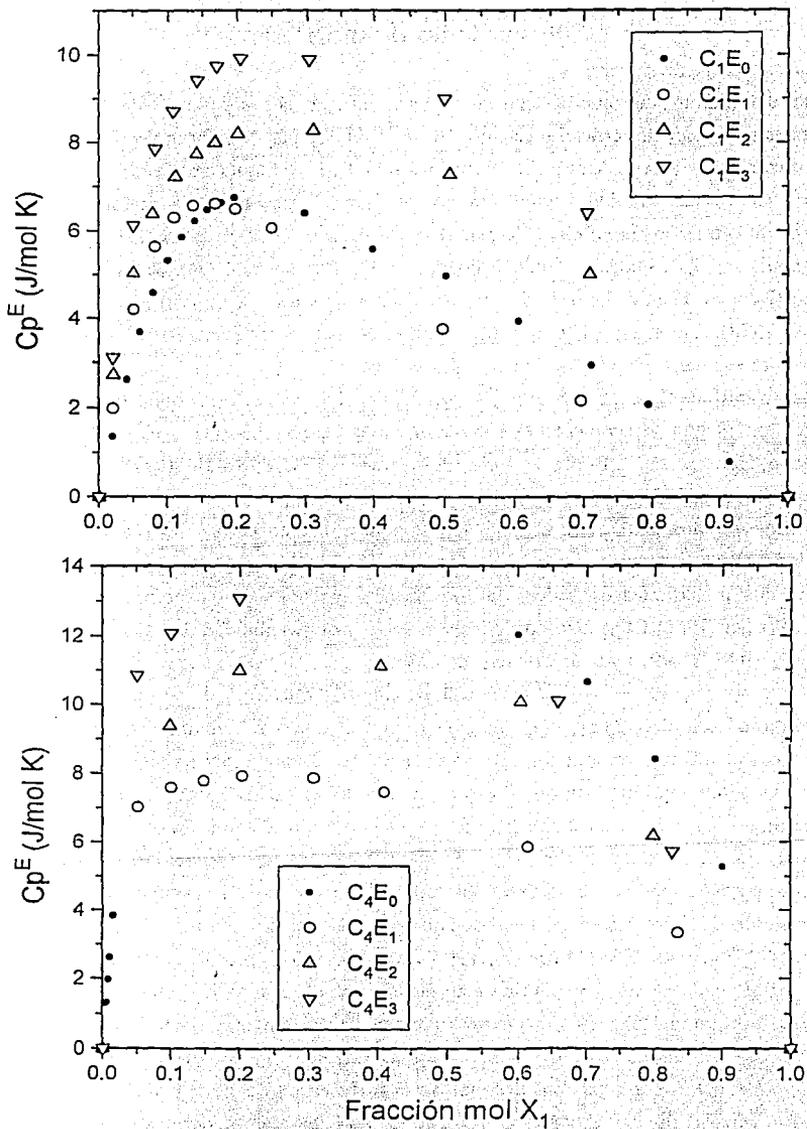


Figura 158. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso vs X_1 para sistemas anfífilo C_1E_n y C_4E_n + agua a 298.15 K.

6.1.2 Propiedades de superficie.

Esta sección se divide en tres :

i) la del anfifilo de prueba, que sirve para ilustrar el tratamiento de los resultados experimentales de tensión superficial y estabilidad de espuma y para validar los equipos, técnicas y modelos utilizados en esta sección. El sistema anfifilo C_4E_1 + agua se seleccionó porque su conducta en la interface líquido - vapor se conoce detalladamente en la literatura, mediante experimentos de i) tensión superficial (Hansen, 1977; Burczyk, 1981; Bennes, 1983; Sokolowski, 1983; Daggetti, 1986; Kilpatrick, 1987; Elizalde, 1988; D'Angelo, 1994a & Smith, 1994), ii) elipsometría (Bennes, 1984 & Douillard, 1985) y iii) estabilidad de espuma (Ross, 1975 & 1976; & Elizalde, 1988). Además, su conducta es intermedia en magnitudes y cambios con el comportamiento esperado para los anfifilos C_mE_n en agua.

ii) la de anfifilos C_mE_n con $8 \geq m \geq 4$, que han probado tener una conducta similar a la de los tensoactivos (según experimentos de tensión superficial : Shinoda, 1959; Mulley, 1962; Corkill, 1964a; Hansen, 1977; Burczyk, 1981; Sokolowski, 1983 & Smith, 1994, y de estabilidad de espumas : Shinoda, 1959); y

iii) la de anfifilos C_mE_n con $m \leq 4$, cuyo comportamiento en la interface líquido - vapor (según experimentos de tensión superficial : Hansen, 1977; Daggetti, 1986 & Smith, 1994) es similar al de los n-alcoholes de cadena hidrocarbonada corta (según experimentos de tensión superficial : Posner, 1952; Clint, 1969 & Vázquez, 1995 y de estabilidad de espumas : Nakagaki, 1950; Malysa, 1985 & 1991a y b; & Townsend, 1986).

6.1.2.1 Anfifilo de prueba.

El anfifilo no iónico C_4E_1 , generalmente conocido como 2-butoxietanol, ha sido uno de los anfifilos más estudiados en solución acuosa durante los últimos quince años, tanto en el bulto como en la interface líquido - vapor (Quirion, 1990). Parte de este interés radica en que su conducta termodinámica es cualitativamente idéntica a la que presentan las moléculas tensoactivas pero ocurre a una composición mucho mayor, lo que permite que su agregación en solución pueda ser estudiada por múltiples técnicas. Entre los resultados más reveladores sobre propiedades de superficie resaltan los de tensión superficial de Burczyk, 1981; Sokolowski, 1983; Daggetti, 1986; Kilpatrick, 1987; Elizalde, 1988; D'Angelo, 1994 & Smith, 1994 y los de estabilidad de espumas de Elizalde, 1988, que indican la presencia de agregados en solución en $X_1 > 0.017$ a 298.15 K. A continuación se presentan los resultados experimentales de tensión superficial y los reportados en la literatura para el sistema anfifilo C_4E_1 + agua (Elizalde, 1988) en todo el intervalo de composición en función del logaritmo decimal de la fracción mol a 298.15 K (figura 159). Los datos experimentales fueron corregidos utilizando las densidades del sistema previamente determinadas (sección 6.1.1.1., figura 108) y el procedimiento tradicional descrito en la literatura (Hardkins, 1930).

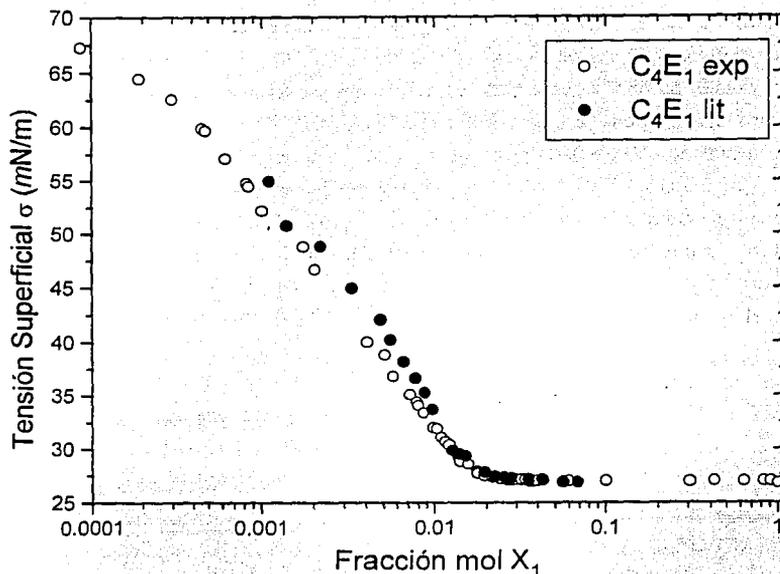


Figura 159. Resultados experimentales de tensión superficial vs $\ln X_1$ para el sistema anfífilo C_4E_1 + agua y valores reportados en la literatura a 298.15 K (Elizalde, 1988).

Se observa la buena reproducibilidad de los resultados obtenidos en este trabajo con respecto a datos reportados en la literatura. Como ocurre con las curvas de tensión superficial vs el logaritmo de la composición para tensoactivos en agua (p. ej. figura 27a) se encuentran tres regiones plenamente identificadas: i) la inicial, a la mayor dilución, donde los primeros valores siguen un comportamiento lineal (pendiente $\partial\sigma/\partial\ln X_1$ negativa y de gran magnitud) que cambia suave y rápidamente a una ii) segunda sección lineal muy amplia en composición (pendiente $\partial\sigma/\partial\ln X_1$ negativa y de magnitud mediana) hasta encontrar un cambio brusco a una iii) última sección lineal prácticamente horizontal (pendiente $\partial\sigma/\partial\ln X_1$ negativa y de muy pequeña magnitud). Al aplicar la termodinámica de superficies a las diferentes secciones de esta curva se pueden derivar de ella diversos parámetros termodinámicos relacionados con el proceso de agregación en la superficie y en el bulbo, como el cambio de energía libre de adsorción en la interfase líquido-vapor de las moléculas del anfífilo en dilución infinita (Ross, 1965 & Rosen, 1989), el cambio de energía libre de agregación, la concentración superficial de saturación y el área transversal de las moléculas del anfífilo (Rosen, 1989), y el número de agregación (La Mesa, 1993).

La primera región (a dilución infinita) se relaciona con la adsorción de las primeras moléculas del anfifilo del interior (bulto) de la solución hacia la interface liquido-vapor de la misma. Al graficar la presión superficial $\pi = \sigma^\circ - \sigma$ (donde σ° es la tensión superficial del solvente puro y σ es la tensión superficial de cada solución a diferentes composiciones) en función de la fracción mol se obtiene la figura 159 de cabeza (girada 180° en el eje de las abcisas), i. e. una curva que, cuando $X_1 \rightarrow 0$, empieza en el origen y sigue una conducta lineal $\pi = (\partial\pi/\partial X_1)X_1$.

Para calcular el cambio de energía libre molar estándar de adsorción de las moléculas del soluto entre el bulto y la superficie $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \mu_1^{\text{S}^\circ} - \mu_1^\circ$ se considera que ambas regiones están en equilibrio, lo que permite igualar sus potenciales químicos (bulto) $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln \gamma_1 X_1$ y (superficie) $\mu_1^{\text{S}} = \mu_1^{\text{S}^\circ} + RT \ln \Gamma_1/\Gamma_1^\circ$. Luego se despeja la expresión $\mu_1^{\text{S}^\circ} - \mu_1^\circ$ y se considera que en el intervalo de composición de trabajo el coeficiente de actividad del soluto en el bulto $\gamma_1 = 1$, i. e. $-\Gamma_1/\Gamma_1^\circ = X_1 \exp [\mu_1^{\text{S}^\circ} - \mu_1^\circ]/RT = X_1 \exp \Delta G^\circ_{\text{ads}}/RT$. Para calcular la relación Γ_1/Γ_1° se hace uso de la ecuación de adsorción de Gibbs ($-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1$) que, en estas condiciones, se modifica por la expresión $\Gamma_1 = (\partial\pi/\partial X_1)X_1/RT$ y así $\Gamma_1/\Gamma_1^\circ = X_1/X_1^\circ$. Como $\pi = (\partial\pi/\partial X_1)X_1$, entonces el estado estándar $X_1^\circ = \pi^\circ/(\partial\pi/\partial X_1)$ y por ello $\Gamma_1/\Gamma_1^\circ = X_1/X_1^\circ = X_1(\partial\pi/\partial X_1)/\pi^\circ = -X_1 \exp \Delta G^\circ_{\text{ads}}/RT$. Al considerar que el estado de referencia es una solución con una $\pi = 1$ mN/m, π se encuentra en mN/m, $R = 8.3144$ J/mol K y T se encuentra en K, la ecuación para calcular el $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ en J/mol únicamente requiere el valor de la pendiente $(\partial\pi/\partial X_1)$ a dilución infinita (figura 160) (Ross, 1965 & Rosen, 1989) :

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln \left(\frac{\partial\pi}{\partial X_1} \right)_{X_1 \rightarrow 0} \quad (75)$$

La tabla 55 contiene el valor de la pendiente $(\partial\pi/\partial X_1)$ a dilución infinita y el $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ obtenidos para el anfifilo C_4E_1 en agua para cinco datos en el intervalo 0.8 a 5×10^{-4} en fracción mol a 298.15 K, junto con los valores reportados en la literatura. Todos los $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ son del mismo orden de magnitud y su signo negativo indica que la adsorción ocurre en forma espontanea.

Tabla 55. Pendiente $(\partial\pi/\partial X_1)$ a dilución infinita (mN/m) y el $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol) experimentales y reportados en la literatura para el anfifilo C_4E_1 en agua a 298.15 K.

| Fuente | Experimento | Sokolowski, 83 | Daghetti, 1986 | Elizalde, 1988 | Smith, 1994 |
|--|-------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| $(\partial\pi/\partial X_1)_{X_1 \rightarrow 0}$ | 18924.24 | | | | |
| $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ | -24.41 | -25.78 | -20.7 | -26.2 | -20.5 |

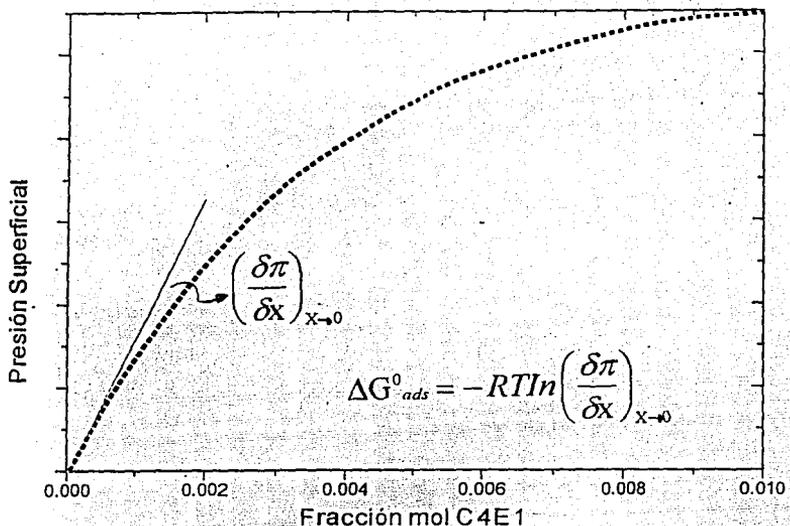


Figura 160. Representación esquemática de la presión superficial π vs el $\log X_1$ en la región más diluida del anfifilo C₄E₁ en agua a 298.15 K, indicando la pendiente $(\delta\pi/\delta X_1)_{X_1 \rightarrow 0}$.

La composición donde ocurre el cambio dramático de pendiente que separa las segunda y tercer secciones lineales en la curva σ o π vs \log de la composición se asocia a la formación de agregados en solución (Rosen, 1989; Clint, 1992; etc.) y se le llama la concentración micelar crítica (cmc) en el caso de tensoactivos (figura 161) o la concentración de agregación crítica (cac) para anfifilos de cadena hidrofóbica corta como el C₄E₁ (Kon-no, 1974 & Smith, 1994) (figura 162). A la cac también se ha propuesto que se llame concentración de interacciones hidrofóbicas crítica (cihc) para moléculas anfifílicas más pequeñas, ya que en estas condiciones las interacciones hidrofóbicas son las que provocan la agregación de las moléculas (Haak, 1986).

La cmc y/o cac se lee normalmente de la intersección de las rectas que representan las segunda y tercer secciones lineales en la gráfica σ o π vs \log de la composición, aunque puede obtenerse con mayor precisión de la intersección entre las líneas rectas ajustadas por mínimos cuadrados antes y después de esta composición. Al hacer esto último para los resultados de π vs $\log X_1$ del anfifilo C₄E₁ en agua a 298.15 K obtenidos en este trabajo se obtuvo una $X_{cac} = 0.0168$, que se compara bien con los valores reportados en la literatura para la misma técnica (10 % peso $\approx X_{cac} = 0.0167$ Bennes, 1983; $X_{cac} = 0.0160$ Elizalde, 1988; $X_{cac} = 0.0170$ Kilpatrick, 1987; $0.81 \text{ M} \approx X_{cac} = 0.014$ Smith, 1994 & $X_{cac} = 0.0175$ D'Angelo, 1994).

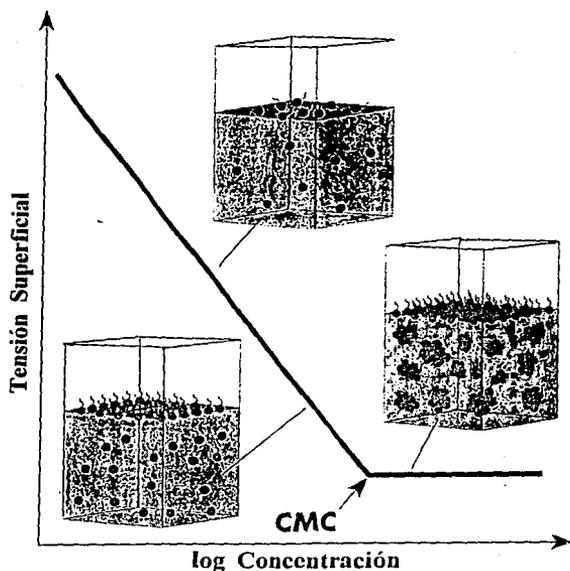


Figura 161. Representación esquemática de la curva σ vs \log concentración para un tensoactivo en agua indicando la cmc y las estructuras en bulto y superficie antes y después de la cmc.

Se considera que en el cambio brusco de pendiente de la figura 161 ocurre la formación de agregados porque al añadir poco a poco el anfífilo al agua aquel se ubica preferencialmente en la superficie líquido-vapor reduciendo rápidamente la energía superficial de la solución (σ) hasta que la superficie prácticamente se satura de anfífilo y su energía se mantiene casi constante. Como al añadir más anfífilo éste no se separa en una segunda fase ni forma multicapas en la superficie, debe formar agregados que puedan existir sin problemas en solución. La opción de menor energía es aquella donde las porciones hidrofóbicas se hallan muy juntas en un núcleo alejado del agua y las porciones hidrofílicas las rodean, protegiéndolas de las interacciones con el solvente.

Para calcular el cambio estándar de energía libre molar del proceso de agregación entre las especies agregadas y monoméricas $\Delta G_{\text{agr}}^{\circ} = \mu_{\text{M}}^{\circ} - \mu_{\text{I}}^{\circ}$ se utiliza la condición de equilibrio para igualar las expresiones $\mu_{\text{M}} = \mu_{\text{M}}^{\circ} + RT \ln \gamma_{\text{M}} X_{\text{M}}$ y $\mu_{\text{I}} = \mu_{\text{I}}^{\circ} + RT \ln \gamma_{\text{I}} X_{\text{I}}$ y despejar $\mu_{\text{M}}^{\circ} - \mu_{\text{I}}^{\circ}$. Si además se considera un comportamiento ideal, i. e. $\gamma_i = 1$ y que $X_{\text{M}} \approx 1$ y $X_{\text{I}} \approx X_{\text{cac}}$:

$$\Delta G_{\text{agr}}^{\circ} = RT \ln X_{\text{cac}} \quad (76)$$

Una expresión idéntica se encuentra al aplicar los modelos de pseudo separación de fases y de acción de masas (Attwood, 1983). Al aplicar esta ecuación a la X_{cac} del anfifilo C_4E_1 en agua a 298.15 K se obtuvo $\Delta G^\circ_{agr} = -10.1 \text{ kJ/mol}$, similar a los valores reportados en la literatura (p.ej. $\Delta G^\circ_{agr} = -10.5 \text{ kJ/mol}$, Smith, 1994). La magnitud negativa de esta cantidad indica que el proceso de agregación de este anfifilo en agua es espontáneo.

Para calcular las concentraciones superficiales del soluto Γ_1 en todo el intervalo de composición a partir de los datos de σ o π vs la composición o su logaritmo se utiliza la ecuación de adsorción de Gibbs ($-\mathrm{d}\sigma = \Gamma_1 \mathrm{d}\mu_1$) en la forma $\Gamma_1 = (\partial\pi/\partial X_1)X_1/RT = (\partial\pi/\partial \log X_1)/RT$, donde Γ_1 está en moles/m², π en mN/m, $R = 8.3144 \text{ J/mol K}$ y T en K. Este procedimiento puede hacerse derivando gráficamente o aplicando la derivada a una expresión que represente la conducta σ o π vs la composición o su logaritmo. Los resultados reportados indican que este procedimiento (ver figura 27a) genera valores similares a los obtenidos con técnicas directas, como las que utilizan tensoactivos marcados radioactivamente (Tajima, 1971; Adamson, 1990 & Clint, 1992). Por esta razón, es muy conveniente utilizar la ecuación de adsorción de Gibbs en la zona límite previa a la agregación (utilizando la pendiente $(\partial\pi/\partial \log X_1)_{X_1 < X_{cac}}$, figura 162) para calcular la concentración superficial de saturación Γ_{sat} (Rosen, 1989 & Clint, 1992):

$$\Gamma_{sat} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\pi}{\partial \ln X_1} \right)_{X_1 < X_{cac}} \quad (77)$$

donde Γ_{sat} corresponde a la situación donde la superficie líquido-vapor de la solución alcanza su máximo empaquetamiento y en ella las moléculas del anfifilo se encuentran lo más cerca unas de otras, con sus porciones hidrofílicas inmersas en el solvente y su sección hidrofóbica emergida sobre la superficie (figura 161).

Para obtener información sobre el grado de empaquetamiento y la orientación de las moléculas de anfifilo adsorbidas en la superficie líquido-vapor se calcula el área transversal por molécula A^s_1 y se compara con las dimensiones de la molécula obtenidas con modelos moleculares (Rosen, 1989). La ecuación para calcular A^s_1 en Å² a partir de Γ_{sat} en moles/m² es:

$$A^s_1 = \frac{10^{20}}{N_A \Gamma_{sat}} \quad (78)$$

donde N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

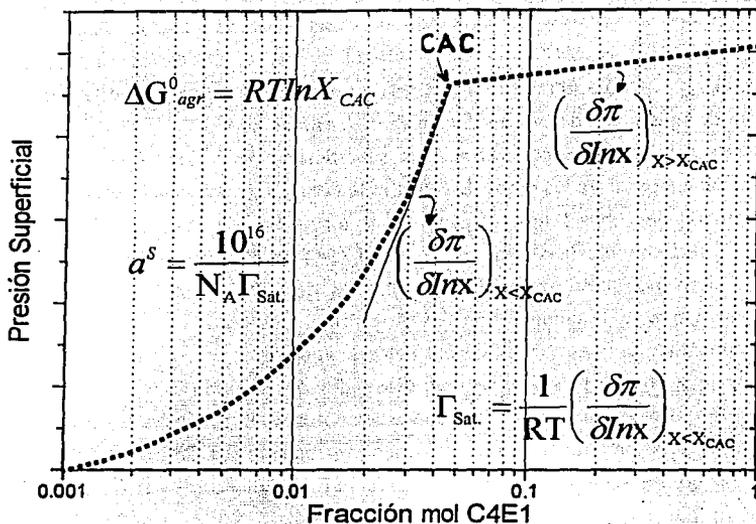


Figura 162. Representación esquemática de la presión superficial π vs el $\log X_1$ alrededor de la cac del anfifilo C_4E_1 en agua a 298.15 K, indicando las pendientes $(\partial\pi/\partial\log X_1)_{X_1 < X_{cac}}$ y $(\partial\pi/\partial\log X_1)_{X_1 > X_{cac}}$ así como las fórmulas para calcular ΔG°_{agr} , Γ_{sat} y A^s_1 .

Al aplicar las ecuaciones 77 y 78 a la pendiente experimental $(\partial\pi/\partial\log X_1)_{X_1 < X_{cac}} = -9.0356 \pm 0.058$ del anfifilo C_4E_1 en agua a 298.15 K se obtienen Γ_{sat} y A^s_1 que se comparan en la tabla 56 con los resultados reportados en la literatura.

Tabla 56. Resultados de Γ_{sat} (moles/m²) y A^s_1 (Å²/moléculas) experimentales y de la literatura.

| Fuente | Experimento | Burczyk, 81 | Sokolowski, 83 | Daggetti, 86 | Elizalde, 88 | Smith, 94 |
|----------------------------|-------------|-------------|----------------|--------------|--------------|-----------|
| $\Gamma_{sat} \times 10^6$ | 3.64 | | 3.53 | 4.4 | 4.2 | 4.62 |
| A^s_1 | 45.6 | 38 | 47 | 38 | 39 | 35.9 |

Se observa que todos los resultados de la tabla 56 son similares. Si se considera que la molécula extendida del anfifilo C_4E_1 es un cilindro con área transversal de 25 Å² y longitud 73 Å², entonces los valores obtenidos de A^s_1 indican que las moléculas del anfifilo C_4E_1 ubicadas en la interface líquido-vapor presentan una orientación inclinada o su configuración no es extendida.

Finalmente, es posible obtener números promedios de agregación utilizando el comportamiento de la curva σ o π vs \log de la composición alrededor de la cac utilizando el modelo de acción de masas (Elworthy, 1966 & La Mesa, 1993). En este modelo la actividad del anfífilo en el bulto se relaciona a la actividad superficial y entonces es sensible a la presencia de micelas. Como las fases de bulto y superficie se encuentran en equilibrio termodinámico, la dependencia de la tensión superficial vs la composición arriba de la cmc o la cac se relaciona con el proceso de asociación de monómeros en micelas de la siguiente manera :

Primero se escribe la ecuación de adsorción de Gibbs ($-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1$) en la forma siguiente $-(d\sigma/d\ln X_1) = \Gamma_1 (d\mu_1/d\ln X_1)$. Como $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln \gamma_1 X_1$, entonces $d\mu_1 = RT d \ln \gamma_1 X_1$. Para evaluar $d\ln X_1$ en términos de la fracción mol de micelas X_M se utiliza la constante del equilibrio de agregación donde N monómeros forman una micela, i. e. $K = \gamma_M X_M / (\gamma_1 X_1)^N$, y al derivar con respecto a la composición $d \ln \gamma_1 X_1 = (1/N) d \ln \gamma_M X_M$. Substituyendo esta expresión en la ecuación de adsorción de Gibbs tenemos :

$$\left(\frac{d\sigma}{d \ln X_1} \right) = - \frac{\Gamma_1 RT}{N} \left(\frac{d \ln X_M \gamma_M}{d \ln X_1} \right) \quad (79)$$

que es válida para los límites en que se aplica el modelo de acción de masas. Para simplificar esta ecuación y poder calcular N se hacen varias aproximaciones : i) Se considera que en el intervalo, en que se va a aplicar la ecuación (alrededor de la cac) Γ_1 se mantiene constante y con un valor igual a Γ_{sat} obtenido con la ecuación 77 (i. e. $\Gamma_{sat} = [1/RT](\partial\pi/\partial\ln X_1)_{X_1 < X_{cac}}$), ii) γ_M se mantiene constante, y iii) se considera que la fracción de monómeros después de la cac se mantiene prácticamente igual a X_{cac} , por lo que la fracción mol de especies agregadas es $X_M = X - X_{cac}$. Despejando N de la ecuación 79 y evaluando las pendientes restantes poco después de la X_{cac} se calcula N de :

$$N = \frac{\left(\frac{d\sigma}{d \ln X_1} \right)_{X < X_{cac}}}{\left(\frac{d\sigma}{d \ln X_1} \right)_{X > X_{cac}}} \left(\frac{d \ln [X - X_{cac}]}{d \ln X_1} \right)_{X > X_{cac}} \quad (80)$$

Al aplicar la ecuación 80 a las pendientes experimentales $(\partial\sigma/\partial\ln X_1)_{X_1 < X_{cac}} = -9.0356 \pm 0.058$ (22 datos); $(\partial\sigma/\partial\ln X_1)_{X_1 > X_{cac}} = -1.5402 \pm 0.123$ (5 datos) y $(\partial(X-X_{cac})/\partial\ln X_1)_{X_1 > X_{cac}} = 6.1575 \pm 0.781$ (6 datos) del anfifilo C_4E_1 en agua a 298.15 K se obtiene un número de agregación de 36, que es mucho mayor al valor reportado por técnicas experimentales de mayor precisión (p. ej. RMN de ^{13}C ; $N = \pm 2$, Smith, 1994), lo que es comprensible debido a las numerosas aproximaciones que utiliza la ecuación 80, en especial respecto a los coeficientes de actividad (La Mesa 1990 & 1993).

Con respecto a los resultados experimentales de estabilidad de espumas Σ , la figura 163 muestra los valores obtenidos junto con los reportados en la literatura para el sistema anfifilo C_4E_1 + agua (Elizalde, 1988) en el intervalo de composición alrededor de la cac que es donde ocurren los mayores cambios en esta propiedad (Elizalde, 1988). La espuma generada por este sistema de un anfifilo en agua es una espuma transiente, en el sentido de que la persistencia de sus lamelas es muy corta y así la espuma se abate rápidamente (en segundos) una vez que se corta el suministro de aire que suministra nuevas burbujas. En comparación, las espumas de un tensoactivo en agua se llaman persistentes porque perduran por periodos grandes (horas) (Kitchener, 1964).

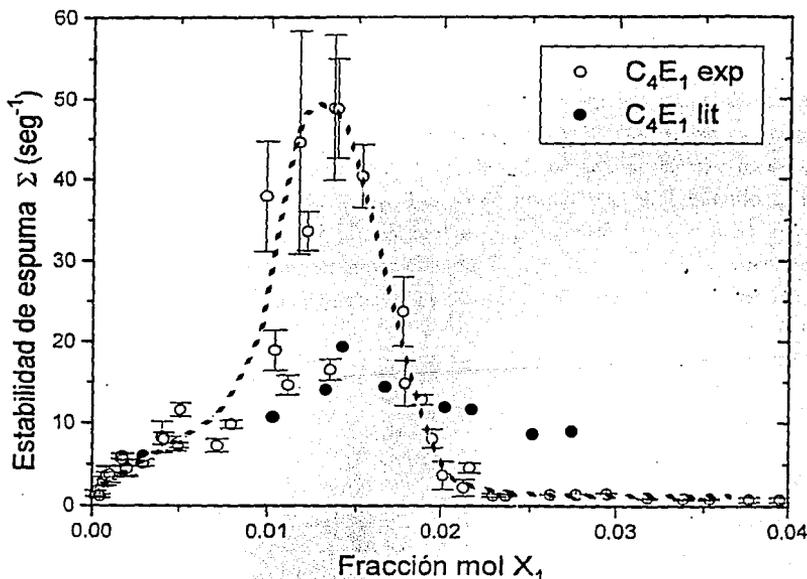


Figura 163. Resultados experimentales de estabilidad de espuma vs X_1 para el sistema anfifilo C_4E_1 + agua y valores reportados en la literatura a 298.15 K (Elizalde, 1988).

Las espumas son sistemas coloidales en no equilibrio que se forman al dispersar burbujas de gas o aire en una pequeña cantidad de solución de un anfifilo. El hecho de que este material se adsorba preferencialmente en la interface solución líquida-aire favorece la tendencia del sistema a espumar y estabiliza la dispersión resultante de burbujas (Durian, 1994). Cada vez que una burbuja se ubica en el bulto de la solución su superficie se enriquece con las moléculas del tensoactivo, como ocurre con la interface líquido-aire, de manera que su energía disminuye y su elasticidad aumenta. Por esto, al llegar las burbujas (enriquecidas en su superficie con anfifilo) a la interface líquido-aire no colapsan y de hecho forman una segunda película de moléculas de anfifilo alrededor de ella (la película doble de moléculas de anfifilo en cuyo interior se ubica solución líquida se conoce como lamela) que estabiliza aún mas estas burbujas con lamela. El conjunto de éstas forma la espuma (Bikerman, 1973) (figura 164).

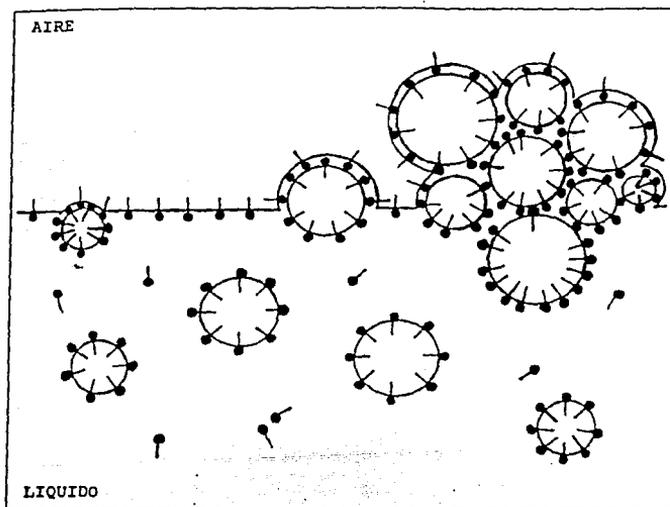


Figura 164. Esquema de espuma formada al burbujear gas en una solución acuosa de un anfifilo.

La estabilidad de espuma Σ (o índice de espuma, Callaghan, 1993) indica el tiempo promedio de residencia de una burbuja dentro de la espuma antes de que colapse. Es la medida recomendada para caracterizar espumas transientes en función de la composición ya que no depende del flujo de gas suministrado, de las características del equipo empleado o del volumen de solución líquida utilizado (Bikerman, 1938 & 1973; Ross, 1975; 1976 & 1981; Gracia, 1986; Elizalde, 1988; Callaghan, 1993; etc).

Como se observa en la figura 163, el tiempo de residencia de las burbujas con lamela en la espuma formada con el sistema anfililo C_4E_1 + agua + aire a 298.15 K depende marcadamente de la composición : i) en soluciones líquidas muy diluidas ($X_1 < 0.005$) Σ presenta poca dispersión y aumenta poco a poco con la composición pero nunca excede el valor de 10 segundos; ii) en el intervalo $0.005 < X_1 < 0.020$ el tiempo de residencia presenta una gran dispersión pero en general aumenta de manera considerable hasta un máximo de ≈ 50 segundos en una $X_1 \approx 0.014$; i. e. antes de la aparición de agregados en el bulto según medidas de σ vs $\log X_1$ ($X_1 = 0.0168$); y iii) a partir de $X_1 > 0.020$ y en el resto de todo el intervalo de composición hasta el anfililo puro (resultados no mostrados en la figura 163) el índice de espuma del sistema es prácticamente nulo y similar al que presentan los líquidos puros, i.e. las burbujas suministradas colapsan casi instantáneamente al alcanzar la interface solución líquida-aire. Esta conducta de Σ vs X_1 es similar a la reportada en la literatura (Elizalde, 19888). Estimamos que nuestros resultados son muy confiables y reproducibles dado que provienen de al menos seis experimentos independientes donde cada composición se preparó también independientemente.

Las espumas son básicamente sistemas que contienen una gran área superficial y una mayor energía libre superficial que la que tendrían el aire segregado y la solución líquida, de manera que tienen a colapsar espontáneamente. Los pequeños tiempos de residencia de las burbujas con lamela en la espuma del sistema anfililo C_4E_1 + agua + aire a 298.15 K son propios de espumas transientes (también llamadas espumas inestables) ya que tienden a cambiar monótona y rápidamente en la dirección de disminuir su área superficial. En contraposición, una espuma persistente o metaestable perdura en un estado de transformación suspendida (Kitchener, 1959).

Es importante comentar que las espumas transientes de este sistema colapsan constantemente, como las espumas de alcoholes en agua (Kitchener, 1959). En parte esto se debe a que la espuma se forma burbujeando constantemente aire en la solución durante todo el experimento y así el contenido de solución líquida en la espuma es considerable y la espuma que se forma es muy húmeda y consiste de burbujas esféricas más o menos separadas en la base de la espuma que durante el proceso de alcanzar la superficie se agrupan y gradualmente colapsan (Durian, 1994) (figura 165). En general, los tiempos de residencia de las burbujas con lamela en la espuma del sistema en estudio para composiciones en el intervalo $0.005 > X_1 > 0.020$ se midieron empleando flujos grandes (> 100 ml/minuto) para incrementar la sensibilidad de respuesta. En estos casos, prácticamente toda la espuma formada, inclusive la ubicada en la parte superior, tenía una estructura casi esférica (espuma muy húmeda). Alrededor de los valores máximos de Σ se utilizaron flujos de gas pequeños (< 50 ml/minuto) y, no obstante que el volumen de la solución líquida (10 ml) permaneció constante, la estructura de la espuma que se formó en su parte superior no fue completamente poliédrica (espuma seca) sino intermedia entre ésta y una espuma esférica, acorde con los valores relativamente pequeños de Σ obtenidos en esta región.

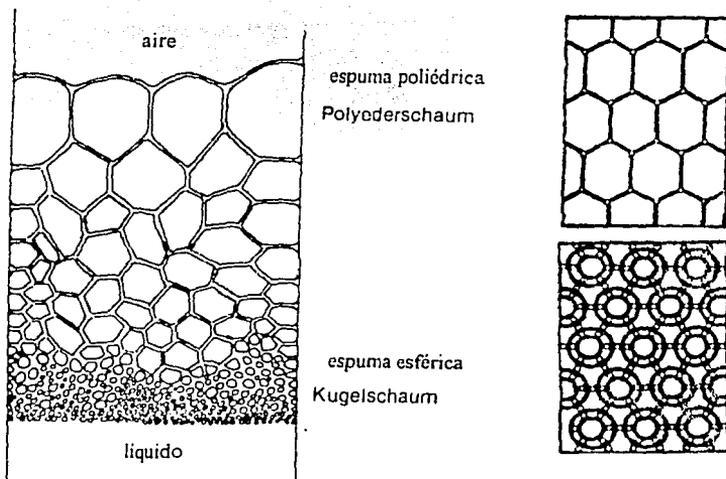


Figura 165. Esquema de la estructura de una espuma en su base (esférica) y parte superior (poliédrica) (Höffer, 1988 & Garret, 1993).

Como la fisicoquímica de las películas superficiales y de las lamelas determina en buena medida la estabilidad de las espumas (Kitchener, 1959; Bikerman, 1978; Ross, 1980 & 1988; Djabbarah, 1982 & 1985; Garret, 1993, etc.) una forma de explicar los resultados de la figura 163 sería a través de conocer los gradientes de tensión superficial de las películas superficiales y de las lamelas en situaciones estáticas (de equilibrio) y dinámicas (de no equilibrio) junto con sus propiedades superficiales composicionales relacionadas (Djabbarah, 1982 & 1985; Garret, 1993) :

$$\frac{d\sigma}{dX_1} = E_{dc}^* \frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2} \quad (81)$$

donde ξ es el desplazamiento superficial y E_{dc}^* es el coeficiente viscoelástico composicional de la superficie. Suponiendo que los coeficientes de difusión en el bulto y la superficie son constantes, esta cantidad se puede calcular según la ecuación 82 conociendo i) E_{dc}^* del estado estacionario o de equilibrio E_{dc}^0 , también conocido como elasticidad de Gibbs aplicada a la superficie; y ii) la variación de la concentración superficial de un componente con respecto al cambio de concentración en bulto de los demás componentes.

$$E_{dc}^* = E_{dc}^0 \sum_{j=2}^n \sum_{l=2}^n \left(\frac{\partial \Gamma_j}{\partial C_1} \right)_{C \neq C_1} \xi_l \quad (82)$$

Así, los gradientes de tensión superficial se generan por gradientes de concentraciones superficiales. Estos gradientes de concentración superficiales no aparecen al extender o al drenar una película de un líquido puro evitando que aparezcan fuerzas de corte opuestas a la extensión o al drenado que la estabilicen. Por ésto, las películas formadas por burbujas adyacentes en un líquido puro son extremadamente inestables y no sustentan una espuma.

En soluciones acuosas de anfífilos los gradientes de tensión superficial aparecen debido a diferencias en la concentración superficial del o los solutos cuando la superficie no está en equilibrio con la composición de bulto y cuando existen diferencias similares en composiciones de bulto paralelas a la superficie. El primer caso lo determina la difusión de moléculas del anfífilo a las superficies relevantes. Así, en una situación extrema con soluciones concentradas del anfífilo la velocidad de transporte por difusión es rápida, los gradientes de tensión superficial se eliminan y el índice de espuma disminuye (como ocurre en $X_1 > 0.02$ para el anfífilo C_4E_1 en agua a 298.15 K según la figura 163). En el otro extremo, si las lamelas en la espuma tienden a adsorber pocas moléculas de anfífilo debido a una difusión muy lenta y tales lamelas son susceptibles de romperse cuando se someten a tensiones externas. El segundo caso aparece cuando la lamela se extiende. Por ejemplo, si la lamela es muy delgada, entonces cualquier extensión provoca una disminución en la concentración del anfífilo en el bulto y un aumento necesario de la tensión superficial en la interfase líquido-aire de la lamela, que actúa como fuerza restauradora (elasticidad de Gibbs, figura 166a). En una situación extrema, arriba de la cmc de anfífilos, la reducción de concentración de anfífilo no provoca un incremento en la tensión superficial lo que no favorece la aparición de gradiente de concentración y así tampoco la estabilidad de espuma (Garret, 1993) (lo que ayuda a que la Σ del anfífilo C_4E_1 en agua a partir de $X_1 > 0.0168$ disminuya progresivamente).

El aumento en tensión superficial durante la extensión de las lamelas y películas superficiales imparte una elasticidad a éstas. Esta elasticidad puede manifestarse en estados de no equilibrio y de equilibrio (si la superficie en deformación está en equilibrio con su fase de bulto). El primer caso es el efecto Marangoni (Marangoni, 1878) y el segundo la elasticidad de Gibbs (Gibbs, 1906). La elasticidad de Marangoni es mayor en valor que la elasticidad de Gibbs. Cuando se expande localmente una lamela su concentración superficial disminuye y su tensión superficial aumenta, lo que provoca un flujo de Marangoni (figura 166b) para frenar el drenaje hidrodinámico y restaurar el grosor de la lamela (Ross, 1980 & 1988).

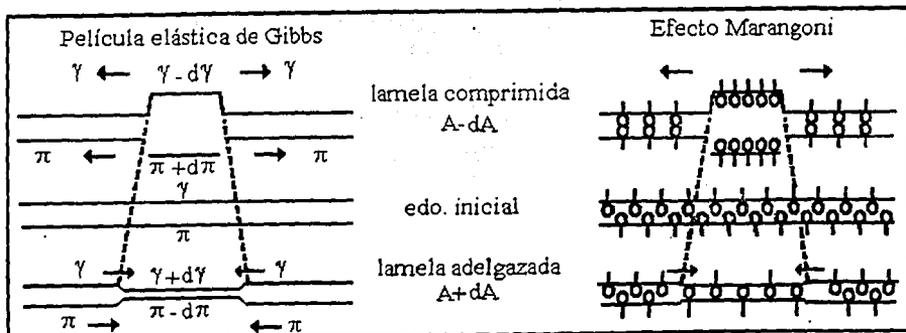


Figura 166. Esquema de los efectos de la elasticidad de Gibbs (a) y Marangoni (b) (Höfer, 1988).

La elasticidad de Gibbs se define como la relación entre el cambio de tensión superficial que resulta de un cambio infinitesimal en el logaritmo del área superficial ($E_{dc}^0 = d\sigma/d \ln A$) (Gibbs, 1906); i. e. mide el cambio de tensión superficial con la expansión del área superficial en un estado de equilibrio. Aplicando esta ecuación a una lamela aparece un factor de 2 porque su extensión provoca un incremento del área en ambos lados. Se recomienda calcular E_{dc}^0 de las lamelas mediante conocer la variación de la concentración superficial estática Γ_1 en función de la tensión superficial estática σ de las soluciones :

$$E_{dc}^0 = -\Gamma_1 \frac{d\sigma}{d\Gamma_1} \quad (83)$$

En general, al aumentar la elasticidad de Gibbs, la lamela y por consiguiente la espuma es más estable. Para obtener burbujas relativamente estables con una lamela que tiene moléculas de anfifilo adsorbida en ella, las moléculas en la superficie deben estar lo más empaçadas y su máximo de estabilidad se alcanza cuando la relación $d\sigma/d\Gamma_1$ es máxima (Rosen, 1980 & 1988).

La obtención de Γ_1 (y por consiguiente el cálculo de E^0 via la ecuación 83) puede hacerse experimentalmente al incrementar dramáticamente el área superficial y evaluar el número de moles adsorbidos (Bikerman, 1973), al utilizar anfifilos marcados radioactivamente (Tajima, 1971) o al utilizar técnicas espectroscópicas específicas (Kallay, 1993) como la reflexión de neutrones (Lu, 1989 & 1994). Una forma indirecta de obtención es via isotermas de adsorción o ecuaciones de estado apropiadas (Parsons, 1955; Lucassen-Reynders, 1964; Kipling, 1965; Garret, 1976 & Couper, 1984).

Una isoterma de adsorción es la expresión matemática que relaciona la concentración de bulto X a su concentración superficial Γ , a una temperatura constante, i. e. $X = f(\Gamma)$; mientras que una ecuación superficial de estado es la expresión matemática que describe la conducta de las moléculas en la película superficial, y relaciona la presión superficial π a la concentración superficial Γ , i. e. $\pi = f(\Gamma)$. Una ecuación de estado describe únicamente interacciones y movimientos laterales de las moléculas adsorbidas mientras que una isoterma de adsorción explica además las interacciones entre el bulto y la superficie. Estas dos expresiones se relacionan con la ecuación de adsorción de Gibbs (Aveyard, 1973 & Couper, 1984).

Existe una gran variedad de isotermas de adsorción y ecuaciones de estado aplicables a películas solubles, como la de Freudlich, la de Volmer, la de Langmuir, la de Szyskoski, etc. (Parsons, 1955; Lucassen-Reynders, 1964; Couper, 1988; Volke, 1991; etc.) pero diversos estudios recomiendan las isotermas de Langmuir y de Temkin en el estudio superficial de tensoactivos no iónicos en agua, a pesar de sólo aplicarse antes de la cmc (Lange, 1955 & 1987; Lucassen, 1975; Garret, 1976; Burczyk, 1981; Sokolowski, 1983 & 1991)

La isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918) considera un proceso ideal de adsorción molecular en donde la película adsorbida forma una monocapa en la que no se presentan interacciones moleculares laterales y la energía de adsorción de las moléculas no depende de la cobertura superficial (Adamson, 1990). En esta situación la concentración superficial se relaciona a la concentración en el bulto X con la siguiente ecuación :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{sat}} \frac{bX}{1 + bX} \quad (84)$$

donde b es una constante está relacionada al cambio estandar de energía de Gibbs de adsorción. Al substituir Γ con la ecuación de adsorción de Gibbs ($\Gamma = [X/RT](\partial\pi/\partial X_1)$) y luego de integrar la expresión resultante se obtiene la ecuación integral de Langmuir-Gibbs :

$$\pi = \Gamma_{\text{sat}} RT \ln(1 + bX) \quad (85)$$

Para ajustar los resultados experimentales π vs X_1 a esta ecuación debe realizarse una regresión no lineal que ajuste los valores de $\Gamma_{\text{sat}} RT$ y b . El valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ se obtiene de :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(\Gamma_{\text{sat}} RT b) \quad (86)$$

Al ajustar esta isoterma a los datos π vs X_1 del sistema C_4E_1 en agua a 298.15 K antes de la cac se obtienen los parámetros $\Gamma_{\text{sat}} RT = 9.6069$ y $b = 6165.4$ (figura 167).

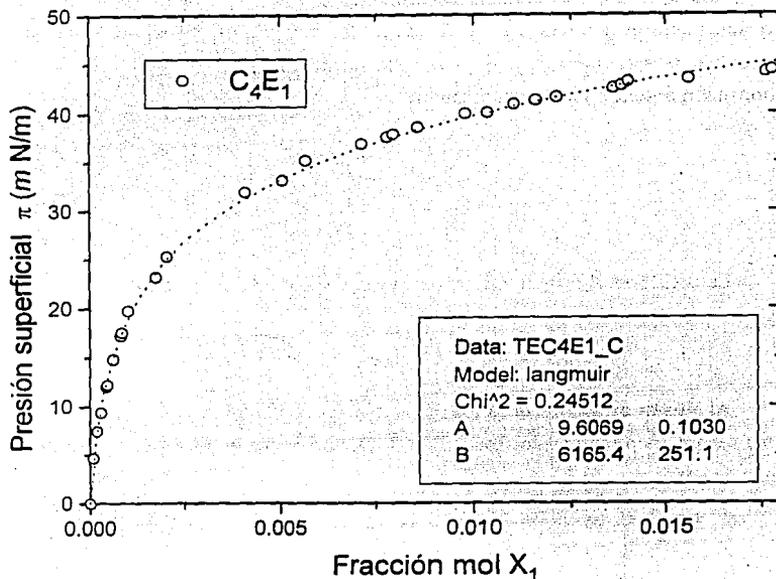


Figura 167. Aplicación de la isoterma de Langmuir al sistema C_4E_1 en agua a 298.15 K.

La isoterma de Temkin (Temkin, 1944) considera también un proceso ideal de adsorción molecular en donde la película adsorbida forma una monocapa en la que no se presentan interacciones moleculares laterales pero donde la energía de adsorción de las moléculas Q depende de la cobertura superficial $Q = Q_0(1+a\theta)$, donde $\theta = \Gamma/\Gamma_{sat}$ (Adamson, 1990). Entonces, la concentración superficial se relaciona a la concentración en el bulbo X con la ecuación :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{sat} RT}{Q_0 a} \ln X + const. \quad (87)$$

Al substituir Γ con la ecuación de adsorción de Gibbs ($\Gamma = [X/RT](\partial\pi/\partial X_1)$) y luego de integrar la expresión resultante se obtiene la ecuación integral de Temkin-Gibbs :

$$\ln B + \ln X = g\pi^{1/2} / RT \quad (88)$$

Para ajustar los resultados experimentales π vs X_1 a esta ecuación debe realizarse una regresión lineal de los datos en la forma $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$. En la expresión lineal se evalúa de la pendiente a $g = (2Q_0a/\Gamma_{\text{sat}})^{1/2}$ y con ella puede obtenerse Γ en función de π para cualquier composición anterior a la cmc utilizando :

$$\Gamma = \frac{2\pi^{1/2}}{g} \quad (84)$$

La ordenada al origen $\ln B$, se relaciona al valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ con :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln B \quad (90)$$

Al ajustar esta isoterma a los datos π vs X_1 del sistema C_4E_1 en agua a 298.15 K antes de la cac se obtienen los parámetros $\ln B = 11.72686$ y $g/rt = 35.58$ ($g = 88210.49 \text{ N}^{1/2}\text{m}^{3/2}/\text{mol}$ (figura 168).

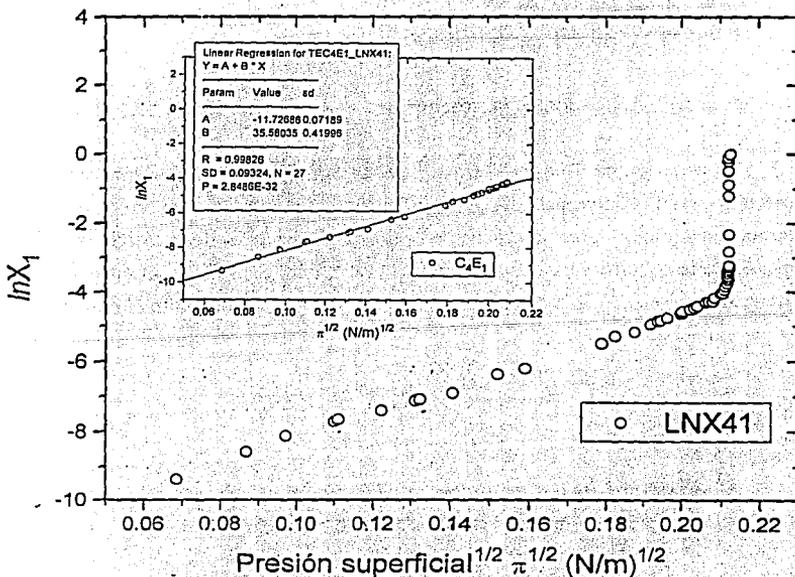


Figura 168. Aplicación de la isoterma de Temkin al sistema C_4E_1 en agua a 298.15 K.

Ambas isotermas reproducen adecuadamente los resultados experimentales de tensión superficial en función de la composición (figura 169) y generan valores de ΔG°_{ads} y Γ_{sat} similares a los obtenidos utilizando el tratamiento termodinámico clásico (tabla 57), aunque los valores de la isoterma de Langmuir son más cercanos. Sin embargo, al calcular las concentraciones superficiales utilizando ambas isotermas (figura 170), se observa que la isoterma de Langmuir sobreestima la saturación superficial mientras que la isoterma de Temkin genera resultados más realistas.

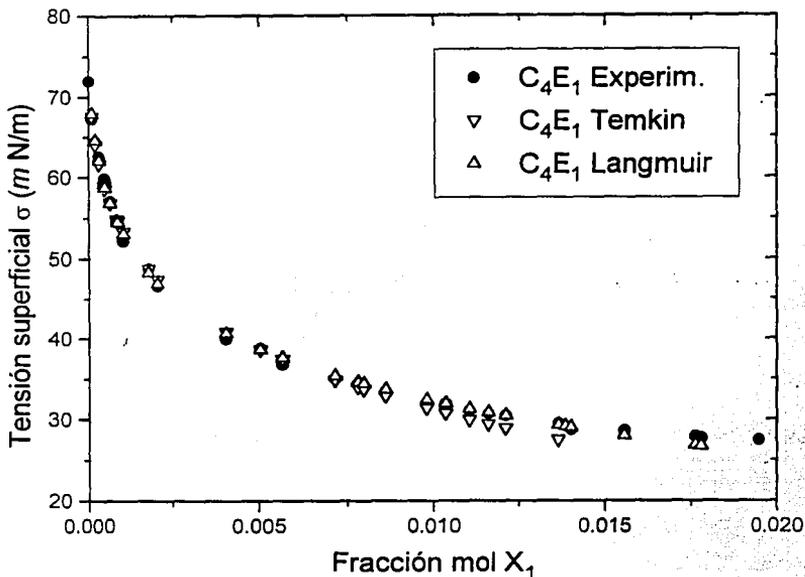


Figura 169. Valores de tensión superficial vs X_1 experimentales y calculados con el ajuste de las isotermas de Langmuir y Temkin.

Tabla 57. Comparación de los valores ΔG°_{ads} (en kJ/mol) y $\Gamma_{sat} \times 10^6$ (moles/m²) experimentales y calculados con el ajuste de las isotermas de Langmuir y Temkin.

| Método | ΔG°_{ads} | $\Gamma_{sat} \times 10^6$ |
|----------------------|--------------------------|----------------------------|
| Experimental | - 24.41 | 3.64 |
| Isoterma de Langmuir | - 27.24 | 3.88 |
| Isoterma de Temkin | - 29.07 | 4.75 |

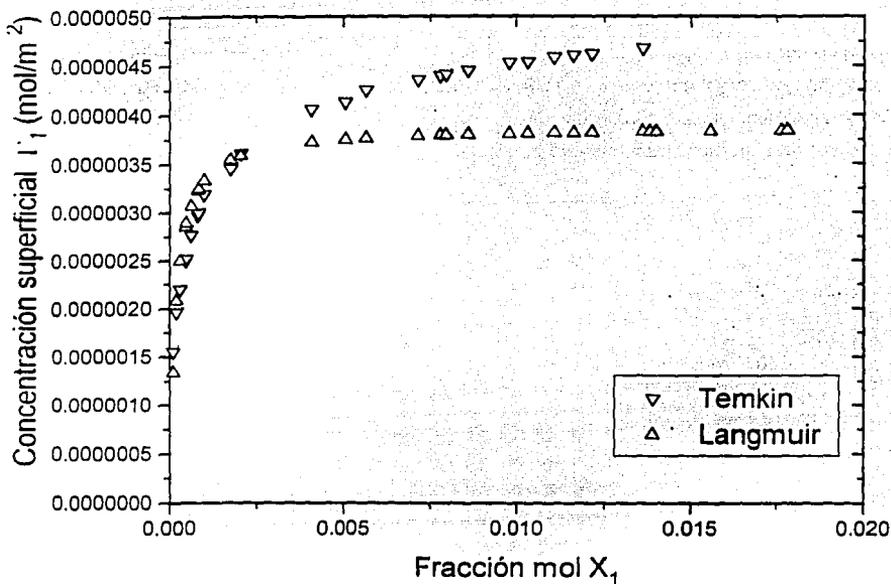


Figura 170. Concentración superficial Γ (moles/m²) vs X_1 del sistema sistema C₄E₁ en agua a 298.15 K obtenidas con el ajuste de las isothermas de Langmuir y Temkin.

A pesar de que el valor de Γ_{sat} obtenido es mayor que el obtenido del tratamiento termodinámico de superficies clasico genera una curva Γ vs X_1 adecuada antes de la cac en lugar de la saturación asintótica que predice la isoterma de Langmuir, lo que ha hecho que sea seleccionada para describir las monocapas de anfifilos C_mE_n en agua. (Lucassen, 1975; Burczyk, 1981; Sokolowski, 1983 & 1991). Por ello, en nuestro caso la elasticidad de Gibbs E° se calcula (ecuación 83) utilizando el ajuste de la isoterma de Temkin (Figura 171), que genera valores del orden a los obtenidos directamente para otros anfifilos (Djabbarah, 1982). Se observa que la elasticidad de Gibbs se incrementa muy rápidamente (de 0 a 100 mN/m) antes de $X_1 \approx 0.002$ y después se incrementa gradualmente. Esta conducta explica el incremento de la estabilidad de la espuma (figura 163) hasta los valores máximos que se alcanzan en $X_1 \approx 0.012$, lo que corrobora la idea de que la estabilidad de las espumas transitorias depende primariamente de la elasticidad de Gibbs de la lamela y que alcanza un máximo en concentraciones menores a la cac, en donde la relación $\partial\sigma/\partial\Gamma$ es máxima. Luego del máximo en la estabilidad de la espuma la elasticidad de Gibbs disminuye gradualmente y así también Σ (figura 163) (Ross, 1980, 1981 & 1988).

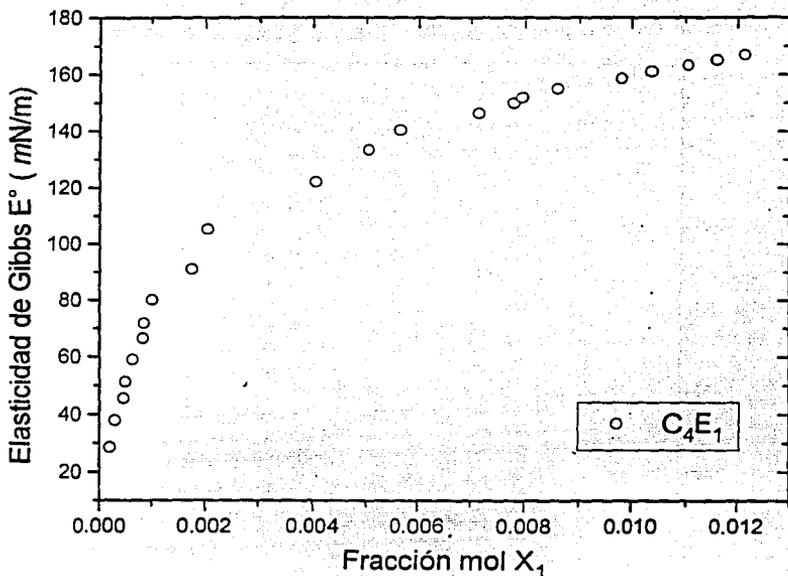


Figura 170. Elasticidad de Gibbs E° (mN/m) vs X_1 del sistema sistema C_4E_1 en agua a 298.15 K obtenida con la ecuación 83 y el ajuste de las isotermas de Temkin.

6.1.2.2 Anfifilos C_mE_n con $m \geq 4$.

Se han realizado pocos estudios, via la tensión superficial, de los procesos de i) adsorción y ii) saturación en la interfase solución acuosa-aire, seguidos por la consecuente iii) agregación en el bulto, para anfifilos C_mE_n con $8 \geq m \geq 4$ (Shinoda, 1959; Mulley, 1962; Corkill, 1964a; Hansen, 1977; Burczyk, 1981; Sokolowski, 1983 & Smith, 1994) en comparación con los numerosos reportes para anfifilos C_mE_n con $m \geq 8$ (ver, p. ej. Lange, 1966 / 1987). Esta observación es aún más radical para el caso del estudio de la estabilidad de espumas : existe sólo un estudio previo (Shinoda, 1959) para el anfifilo C_8E_1 y muchos para anfifilos C_mE_n con $m > 8$ (Gantz, 1966 & Schick, 1987b). Si se considera que la cadena etoxilada E_n es un grupo funcional hidrofílico de un anfifilo (Laughlin, 1978) y que los anfifilos no iónicos tipo C_mE_n con una cadena hidrocarbonada lineal con al menos cinco grupos metileno y un grupo metilo terminal son tensoactivos (p. ej. Degiorgio, 1985 & van Os, 1993), es importante realizar un estudio termodinámico sistemático del efecto del tamaño de la porción hidrofóbica sobre los procesos de adsorción y agregación en agua de estas moléculas.

Los resultados experimentales de tensión superficial en función de X_1 en todo el intervalo de composición 298.15 K para los anfifilos C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 se muestran en la figura 171.

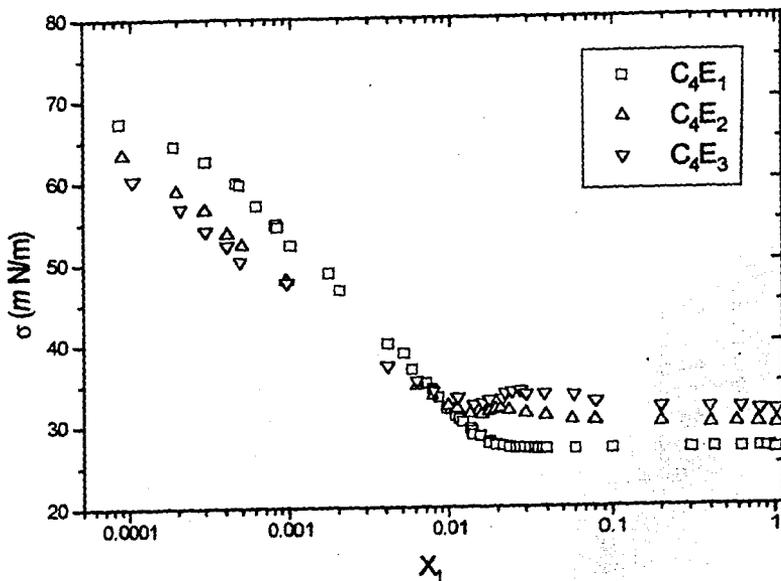


Figura 171. Resultados experimentales de tensión superficial vs $\log X_1$ para los sistemas anfifilo C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 + agua a 298.15 K.

Se observa una conducta continua para el anfifilo C_4E_1 y una conducta similar para los anfifilos C_4E_2 y C_4E_3 , a excepción de que presentan un mínimo alrededor de la cac, que indica la presencia de impurezas activas superficialmente en ellos. No obstante, se calculan las cac y las π_{sat} de la intersección de las rectas que representan las segunda y tercer secciones lineales en la gráfica σ o π vs $\log X_1$. Se obtuvieron $X_{cac} = 0.0168$, 0.0125 y 0.0100 , con $\pi_{sat} = 43.9$, 40.7 y 38.7 mN/m para los anfifilos C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 , respectivamente, en agua a 298.15 K. Estos valores son similares a los reportados en la literatura ($X_{cac} = 0.0144$ y $\pi_{sat} = 46.3$ (C_4E_1), $X_{cac} = 0.0113$ y $\pi_{sat} = 41.4$ (C_4E_2) y $X_{cac} = 0.0093$ con $\pi_{sat} = 37.1$ (C_4E_3) Smith, 1994) y confirman que al incrementar los grupos etoxilados ($-O-CH_2-CH_2-$) unidos a cadenas hidrocarbonadas pequeñas (i. e. un grupo butilo) el anfifilo se torna más hidrofóbica respecto a sus propiedades superficiales (Sokolowski, 1983 & Smith, 1994). Esto puede explicarse en alta cobertura superficial si se considera que al aumentar los grupos etoxilados aumentan las interacciones inter e intramoleculares entre los anfifilos C_mE_n y su hidrofiliidad disminuye (Sokolowski, 1983).

El proceso de adsorción y saturación de la superficie solución aire para los anfífilos C_4E_n puede analizarse como se realizó para el anfífilo C_4E_1 , utilizando la termodinámica o isotermas de adsorción. En nuestro análisis se seleccionó el segundo procedimiento utilizando la isoterma de adsorción de Temkin porque ajusta con una sola ecuación todos los datos experimentales antes de la cac. Al graficar $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$ (ecuación 88) se obtuvieron los parámetros $\ln B$ y g/RT . Con ellos se calcula ΔG_{ads} (ecuación 90), Γ_{sat} (ecuación 89) y α_1 (ecuación 78), que se muestran en la tabla 58 y se comparan con los valores reportados en la literatura (tabla 59).

Tabla 58. Parámetros de la ecuación de Temkin ($\ln B$ y g/RT) y valores de ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (mol/m²) y α_1 (Å²/molécula) obtenidos para los anfífilos C_4E_n en agua a 298.15 K.

| C_4E_n | $\ln B$ | g/RT | $g \times 10^4$ | ΔG_{ads} | $\Gamma_{sat} \times 10^6$ | α_1 |
|----------|---------|--------|-----------------|------------------|----------------------------|------------|
| C_4E_1 | 11.73 | 35.58 | 8.82 | -29.07 | 4.75 | 34.96 |
| C_4E_2 | 13.79 | 45.45 | 11.27 | -34.18 | 3.58 | 46.38 |
| C_4E_3 | 14.76 | 50.12 | 12.42 | -36.59 | 3.17 | 52.38 |

Tabla 59. Parámetros de la ecuación de Temkin ($\ln B$ y g/RT) y valores de ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (mol/m²) y α_1 (Å²/molécula) reportados en la literatura (Sokolowski, 1983 & Smith, 1994) para los anfífilos C_4E_n en agua a 298.15 K.

| C_4E_n | $\ln B$ (83) | $g \times 10^4$ (83) | ΔG_{ads} (83) | ΔG_{ads} (94) | $\Gamma_{sat} \times 10^6$ (94) | α_1 |
|----------|--------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|------------|
| C_4E_1 | 11.01 | 8.00 | -27.3 | -20.4 | 4.63 | 35.9 |
| C_4E_2 | 12.07 | 8.93 | -29.9 | -30.2 | 2.17 | 76.8 |
| C_4E_3 | 12.65 | 9.66 | -31.4 | -24.6 | 2.87 | 58.0 |

Se observa que los valores de $\ln B$ y g ajustados a los resultados experimentales de π y X_1 son del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura utilizando la misma isoterma de Temkin (Sokolowski, 1983). Ambos conjuntos de valores predicen que el proceso de adsorción es espontáneo y que ΔG_{ads} es más negativo al incrementar el número de grupos etoxilados en el anfífilo, i. e. la región de dilución infinita el anfífilo C_4E_3 es más hidrofóbico que el anfífilo C_4E_1 , indicando tal vez que al aumentar n los monómeros presentan cada vez más posibilidades de formar puentes de hidrógeno cíclicos que modifiquen su interacción con el agua. En la saturación ambos grupos de resultados generan un área transversal que aumenta al incrementar n y es mayor al área transversal de la cadena alifática (20 Å). Esto puede deberse al mayor enrollamiento de la porción hidrofílica al incrementar su tamaño como ocurre con tensoactivos C_mE_n (Schick, 1962).

La figura 172 contiene las concentraciones superficiales Γ para los anfífilos C_4E_n en agua a 298.15 K en función de la composición y antes de la cac, calculadas con la isoterma de Temkin (g de la tabla 58 y empleando la ecuación 89). Se observa que Γ se incrementa rápidamente, indicando la gran actividad superficial de los anfífilos. Además, Γ es mayor para el anfífilo C_4E_1 , lo que se debe a su menor área transversal, ya que para saturar la superficie se requerirán más moléculas del anfífilo.

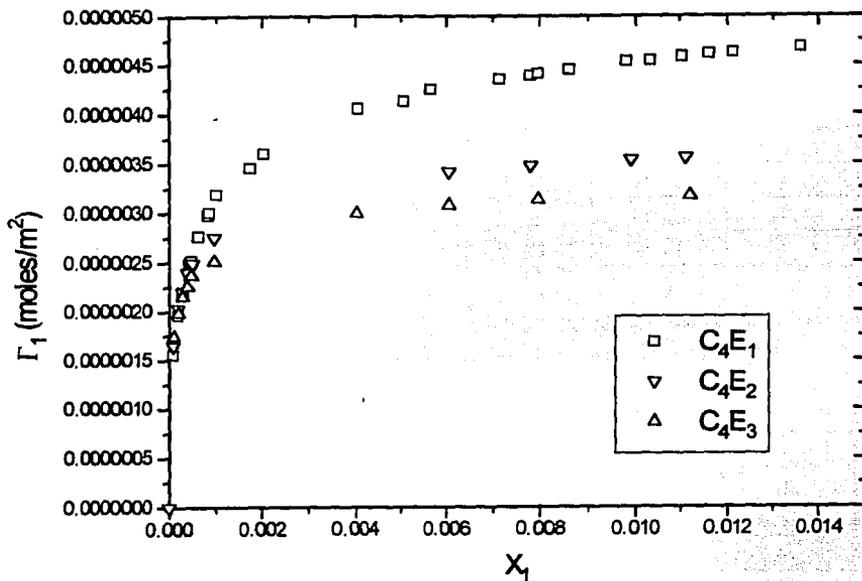


Figura 172. Concentración superficial Γ en función de la composición y antes de la cac, calculadas con la isoterma de Temkin para los anfífilos C_4E_n en agua a 298.15 K

Los resultados experimentales de tensión superficial en función de X_1 en la región diluida del intervalo de composición a 298.15 K para los anfífilos C_6E_1 , C_6E_3 y C_6E_5 se muestran en la figura 173a y en la figura 173b para los anfífilos C_8E_1 y C_8E_3 . Para todos los sistemas se observa una conducta similar a la presente en los tensoactivos disueltos en agua (figura 161), i. e. una caída drástica inicial de tensión superficial seguida de un cambio súbito a un valor prácticamente constante al aumentar la composición en regiones muy diluidas. La fracción mol donde ocurre el cambio dramático de pendiente se toma como la cmc para estos anfífilos (Corkill, 1964). Se observa $X_{cmc} \approx 0.001$ para los anfífilo C_6E_n y que $X_{cmc} \approx 0.0001$ para los anfífilo C_8E_n .

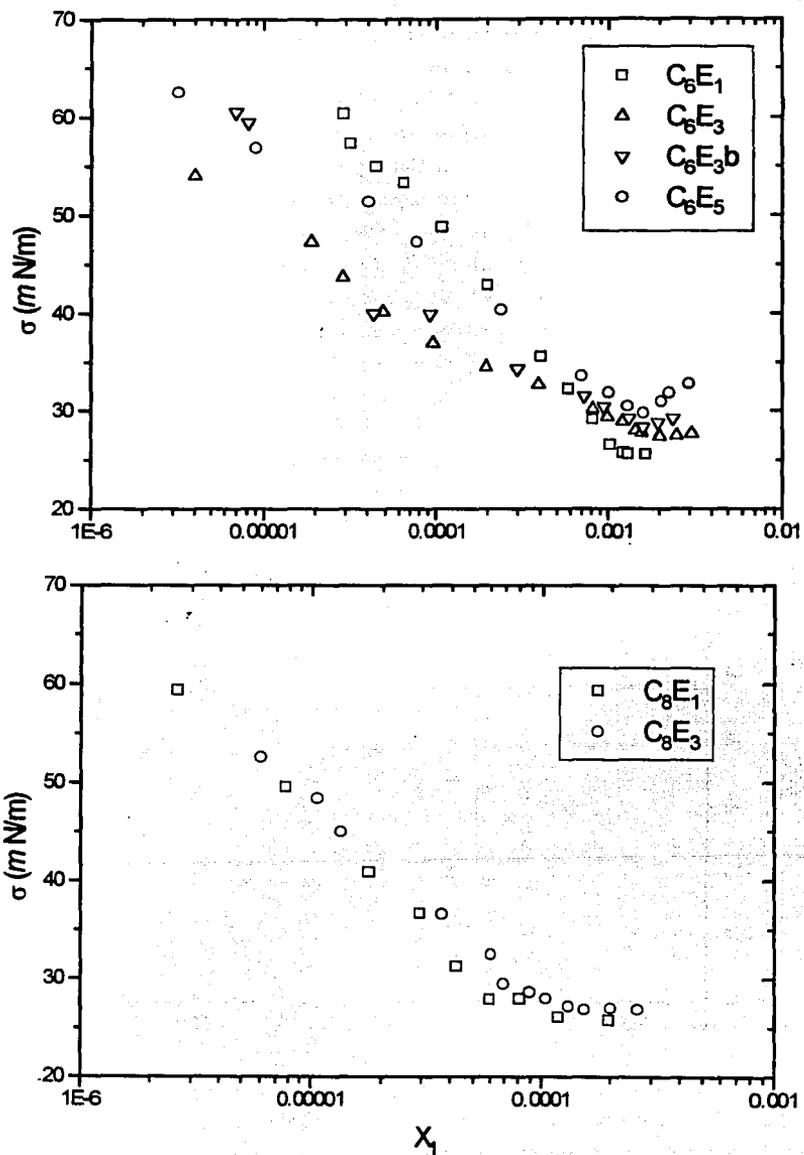


Figura 173. σ vs $\log X_1$ de C_6E_1 , C_6E_3 y C_6E_5 (a) y C_8E_1 y C_8E_3 (b) en agua a 298.15 K.

Las cmc's se calculan de la intersección de las rectas que representan las segunda y tercer secciones lineales en la gráfica σ o π vs $\log X_1$, mientras que las π_{sat} son las π correspondientes a la cmc. Se obtuvieron $X_{\text{cmc}} = 0.0011, 0.00175, 0.0016, 0.0016, 0.000068$ y 0.000084 con $\pi_{\text{sat}} = 46.2, 44.6, 43.7, 42.2, 45.5$ y 44.0 mN/m para los anfífilos C_6E_1, C_6E_3 (Fluka, pureza > 97 %), C_6E_3 (Bachem, pureza > 98 %), C_6E_5, C_8E_1 y C_8E_3 , respectivamente, en agua a 298.15 K. Estos valores son similares a los reportados en la literatura utilizando la misma técnica ($X_{\text{cmc}} = 0.000089$ y $\pi_{\text{sat}} \approx 47$ para C_8E_1 (Shinoda, 1959); $X_{\text{cmc}} = 0.0018$ para C_6E_3 y 0.00014 para C_8E_3 (Corkill, 1964); $X_{\text{cmc}} = 0.0016$ para C_6E_5 a 293.15 K (Becher, 1967)) y confirman que al incrementar los grupos etoxilados ($-O-CH_2-CH_2-$) unidos a cadenas hidrocarbonadas medianas o grandes (i. e. a partir de grupos hexilo) el anfífilo se torna más hidrofílico (Sokolowski, 1983) que es la conducta normal (Corkill, 1964; Becher, 1967; Kresheck, 1975; Rosen, 1982; etc.).

El proceso de adsorción y saturación de la superficie solución aire para los anfífilos C_6E_n y C_8E_n se analizó utilizando la isoterma de adsorción de Temkin, ya que ajusta con una sola ecuación todos los datos experimentales antes de la cmc (figura 174).

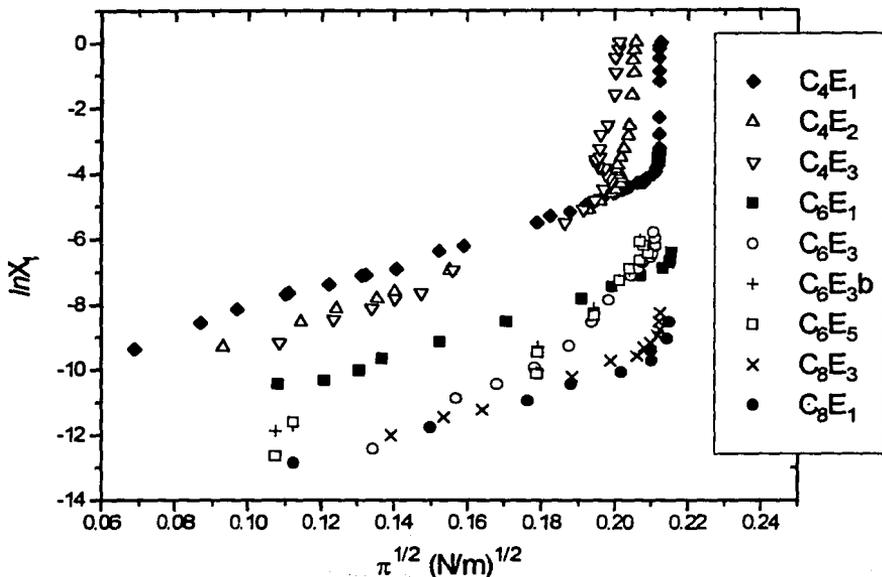


Figura 174. Aplicación de la isoterma de Temkin (gráfica de $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$) a los resultados experimentales de tensión superficial y fracción mol de los sistemas anfífilos $C_4E_1, C_4E_2, C_4E_3, C_6E_1, C_6E_3, C_6E_5, C_8E_1$ y C_8E_3 en agua a 298.15 K.

De la aplicación de la isoterma de Temkin (ecuación 88) a los datos experimentales se obtienen $\ln B$ y g/RT , y con ellos ΔG_{ads} (ecuación 90), Γ_{sat} (ecuación 89) y a_1 (ecuación 78), los que se muestran en la tabla 60 y se comparan con los valores reportados en la literatura (tabla 61).

Tabla 60. Parámetros de la ecuación de Temkin ($\ln B$ y g/RT) y valores de ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (mol/m²) y a_1 (Å²/molécula) obtenidos para los anfífilos C₆E_n y C₈E_n en agua a 298.15 K.

| C _m E _n | $\ln B$ | g/RT | $g \times 10^4$ | ΔG_{ads} | $\Gamma_{sat} \times 10^6$ | a_1 |
|---------------------------------|---------|--------|-----------------|------------------|----------------------------|-------|
| C ₆ E ₁ | 14.51 | 35.43 | 8.78 | -35.97 | 4.89 | 33.96 |
| C ₆ E ₃ F | 23.04 | 78.13 | 19.36 | -57.11 | 2.18 | 76.17 |
| C ₆ E ₃ B | 17.47 | 51.56 | 12.78 | -43.31 | 3.27 | 50.78 |
| C ₆ E ₅ | 18.36 | 56.90 | 14.11 | -45.51 | 2.91 | 57.06 |
| C ₈ E ₁ | 16.72 | 33.51 | 8.31 | -41.45 | 5.14 | 32.31 |
| C ₈ E ₃ | 17.41 | 38.40 | 9.52 | -43.16 | 4.41 | 37.65 |

Tabla 60. Parámetros de la ecuación de Temkin $\ln B$ y g/RT) y valores de ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (mol/m²) y a_1 (Å²/molécula) reportados en la literatura (Shinoda, 1959; Burczyk, 1981 & Sokolowski, 1983) para los anfífilos C₆E_n y C₈E_n en agua a 298.15 K.

| C _m E _n | $\ln B$ (83) | $g \times 10^4$ (83) | ΔG_{ads} (83) | $\Gamma_{sat} \times 10^6$ | a_1 |
|-------------------------------|--------------|----------------------|-----------------------|----------------------------|---------|
| C ₆ E ₁ | 13.01 | 7.53 | -32.25 | 4.7 (81) | 35 (81) |
| C ₆ E ₃ | 14.21 | 8.58 | -35.23 | | |
| C ₆ E ₅ | 15.92 | 10.61 | -39.46 | | |
| C ₈ E ₁ | 14.45 | 6.03 | -35.82 | 5.2 (59) | 32 (59) |
| C ₈ E ₃ | 15.38 | 6.64 | -38.13 | | |

Los valores $\ln B$ y g ajustados a los resultados experimentales de π y X_1 son del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura y que utilizan también la isoterma de Temkin (Sokolowski, 1983). Se observa que el anfífilo C₆E₃ de Bachem (pureza > 98 %) genera mejores valores que el anfífilo Fluka (pureza > 97 %). Los valores ΔG_{ads} predicen que el proceso de adsorción es espontáneo y que ΔG_{ads} es más negativo al incrementar el tamaño de la porción hidrofóbica (lo normal) pero también al aumentar el número de grupos etoxilados en el anfífilo. Es decir, en la región de dilución infinita, los anfífilos C_mE₃ son más hidrofóbicos que los anfífilos C_mE₁, indicando otra vez la mayor posibilidad de los anfífilos C_mE₃ de formar puentes de hidrógeno cíclicos que modifiquen su interacción con el agua (Sokolowski, 1983).

En la región de saturación es notable la ausencia de resultados reportados en la literatura para anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$. En general, se obtienen áreas transversales que aumentan al incrementar n y que son mayores al área transversal de la cadena alifática (20 Å), lo que, de nuevo, puede deberse al mayor enrollamiento de la porción hidrofílica al incrementar su tamaño como ocurre con tensoactivos C_mE_n (Schick, 1962). Al aumentar m disminuye el área transversal porque se incrementan las interacciones laterales de las cadenas alquílicas (Rosen, 1989).

La figura 175 contiene las concentraciones superficiales Γ para los anfífilos C_6E_n y C_8E_n en agua a 298.15 K en función de la composición y antes de su cmc. Fueron calculadas con la isoterma de Temkin (g de la tabla 60 y empleando la ecuación 89). Se observa que Γ se incrementa más rápidamente con los anfífilos C_8E_n , indicando la gran actividad superficial de éstos con respecto a los C_6E_n . Además: i) Γ es mayor para los anfífilos $C_mE_1 > C_mE_3 > C_mE_5$, lo que se debe a la menor área transversal de los anfífilos C_mE_1 , i. e. para saturar la superficie se requieran más moléculas del anfífilo, y ii) Γ es mayor para los anfífilos C_8E_n que para los anfífilos C_6E_n porque su área transversal es menor y entonces se requieren más moléculas de los anfífilos C_8E_n con respecto a los anfífilos C_6E_n para saturar la superficie.

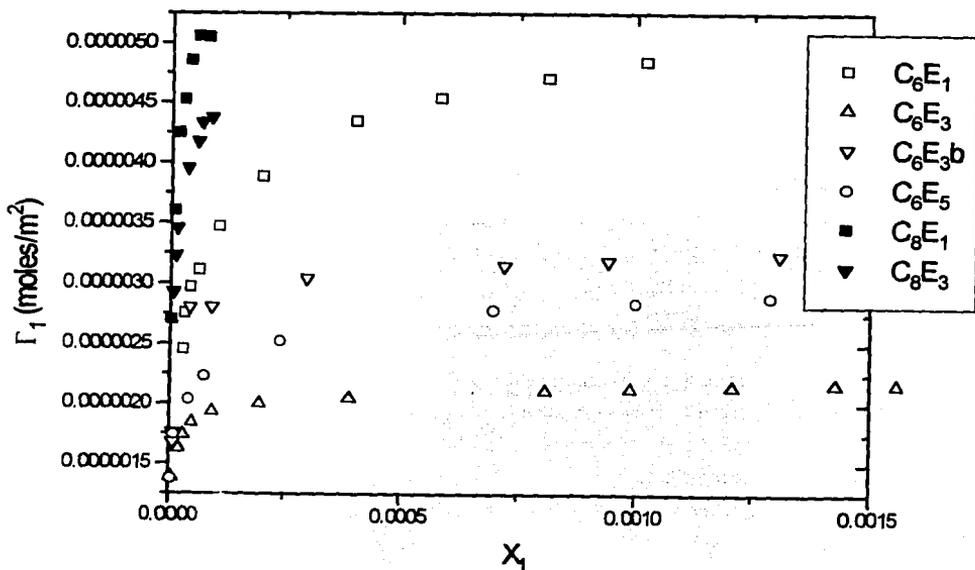


Figura 175. Concentración superficial Γ en función de la composición y antes de la cac, calculadas con la isoterma de Temkin para algunos anfífilos C_6E_n y C_8E_n en agua a 298.15 K

Con respecto a la estabilidad de espumas transitorias Σ , la figura 176 muestra los valores experimentales obtenidos para los sistemas anfifilo C_4E_2 y C_4E_3 en agua a 298.15 K, en el intervalo de composición alrededor de la cac.

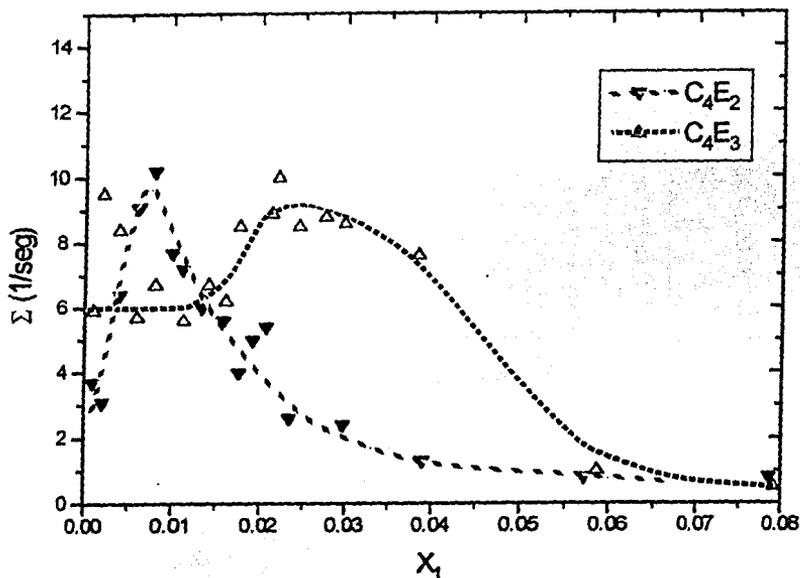


Figura 176. Resultados experimentales de estabilidad de espuma vs X_1 para los anfifilos C_4E_2 y C_4E_3 en agua a 298.15 K.

Considerando que la estabilidad de espuma Σ es una medida del tiempo de residencia de una burbuja en las espumas estudiada, se observa que las espumas generadas por los anfifilos tipo C_4E_n en agua a 298.15 K son transitorias al contar con Σ en el orden de segundos (Kitchener, 1964). Es evidente también que estos sistemas producen espumas transitorias sólo alrededor de la cac y que presentan un máximo antes de la cac, lo que se debe a que en ese intervalo presentan la máxima elasticidad de Gibbs (figura 177). Se nota que al aumentar el número de grupos etoxilados en la molécula del anfifilo C_4E_n se modifican tres aspectos : i) el máximo en estabilidad disminuye en magnitud, ii) el máximo ocurre a una concentración mayor del anfifilo, y iii) la región en composición donde ocurre estabilidad en la espuma se incrementa. Como la elasticidad de los tres anfifilos estudiados es muy similar (figura 177) pero no su estabilidad (figura 176), los resultados obtenidos implican que el índice de espuma transitoria no sólo depende de E° .

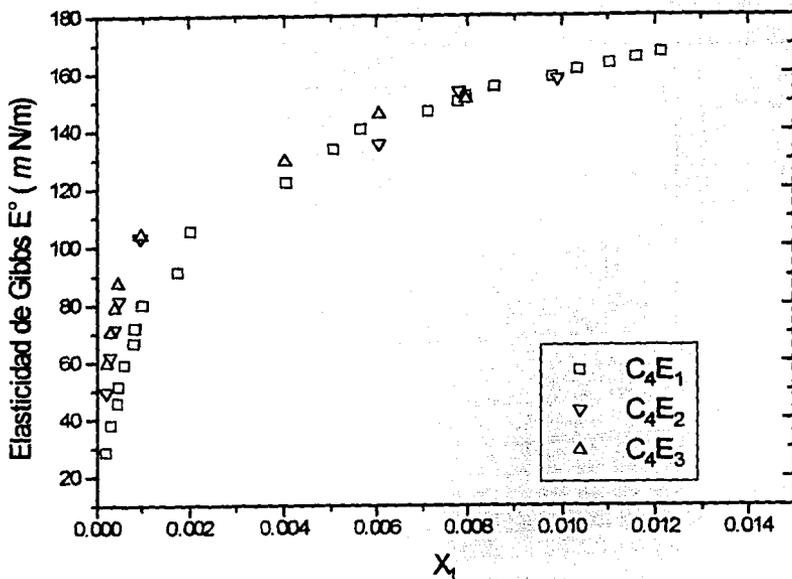


Figura 177. Elasticidad de Gibbs E° (mN/m) vs X_1 para los anfífilos C_4E_2 y C_4E_3 en agua a 298.15 K, obtenida con la ecuación 83 y el ajuste de la ecuación de Temkin.

La estabilidad de espumas transitorias Σ de los sistemas anfífilo C_6E_1 , C_6E_3 (Fluka), C_6E_3 (Bachem), C_6E_5 , C_8E_1 y C_8E_3 en agua a 298.15 K alrededor de la cmc se muestran en la figura 178a. Se observa que estos anfífilos, que forman el grupo límite de los anfífilos C_mE_n a partir de los cuales se asume la existencia de micelas (Mulley, 1962; Becher, 1967; Degiorgio, 1985; etc.), son también el grupo límite que presenta tanto espumas transitorias (C_6E_1 y C_8E_1) como espumas persistentes (C_6E_3 (Fluka), C_6E_3 (Bachem), C_6E_5 y C_8E_3). Al comparar los resultados de Σ vs X_1 de los anfífilos C_mE_1 con los del anfífilo C_4E_1 (figura 163) es evidente que al incrementar el tamaño de la porción alquílica para esta serie, la estabilidad de la espuma transitoria formada disminuye en magnitud. Si se observa la conducta de la elasticidad de Gibbs de estos mismos sistemas (figura 178b) se observa que E° es muy similar para los tres anfífilos, lo que corrobora que el índice de espuma transitoria no sólo depende de E° . Otros resultados también se modifican al aumentar m (ocurre un máximo en Σ a una concentración menor del anfífilo y la región en composición donde la espuma es relativamente estable disminuye) y se deben a que en esas regiones la relación $\partial\sigma/\partial\Gamma$ encuentra su valor máximo (Ross, 1980, 1981 & 1988).

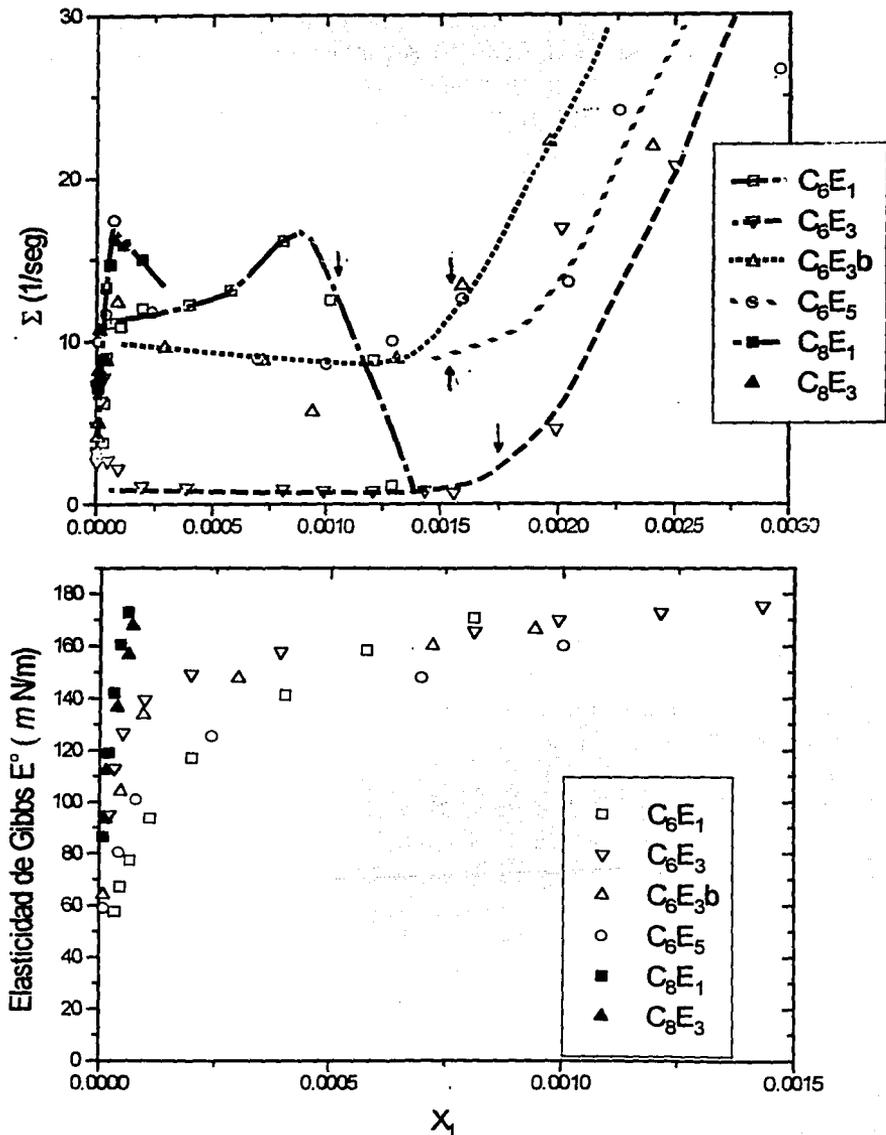


Figura 178. Σ (a) y E° (b) vs X_1 de C_6E_1 , C_6E_3 , C_6E_5 , C_8E_1 y C_8E_3 en agua a 298.15 K.

Las espumas persistentes tiene índices de espuma Σ en el orden de minutos (Kitchener, 1964) y de hecho se estudian por métodos diferentes (p. ej. Shinoda, 1959; Gantz, 1966; Bikerman, 1973; Nishioka, 1981; Schick, 1987; etc.) a los utilizados en espumas transitorias (Bikerman, 1938 & 1973; Ross, 1975; 1976 & 1981; Gracia, 1986; Elizalde, 1988; Callaghan, 1993; etc.). En general, las espumas persistentes se caracterizan determinado su habilidad y su estabilidad, cantidades que dependen de los métodos utilizados para su medición y para la generación de espuma (Bikerman, 1973).

La habilidad de espumar se refiere a la facilidad que posee una disolución para formar espuma y su medida es el volumen máximo de espuma producido cuando se aplica una cantidad de trabajo sobre la disolución (Bikerman, 1972). Este volumen máximo puede producirse al inyectar un gas a la solución por cierto tiempo o al verter cierta cantidad de solución desde cierta altura a un recipiente cilíndrico con solución, como en la prueba Ross-Miles (ASTM, 1986).

La estabilidad de espumar se relaciona al tiempo de vida de la espuma y una medida muy comunmente utilizada es el tiempo de vida media ($t_{1/2}$, i. e. el tiempo requerido para que el volumen total de la espuma disminuya a la mitad, con respecto al volumen inicial (Bikerman, 1973).

La conducta del índice de espuma Σ de los anfífilos C_6E_3 (Fluka), C_6E_3 (Bachem), C_6E_5 y C_8E_3 en agua a 298.15 K (figura 178a) es similar a la habilidad y tiempo de vida media de la espuma persistente que forman tensoactivos del tipo $C_{10}E_n$ y $C_{12}E_n$ en solución acuosa (Gantz, 1966 & Schick, 1987). Es decir, al incrementar la composición, tanto el índice de espuma Σ (figura 178a) como el tiempo de vida media de la espuma $t_{1/2}$ e inclusive su volumen de espuma (figura 179) aumentan poco a poco y su máximo no coincide con la cmc (indicada en ambas figuras con flechas). En la figura 179 se observa que el $t_{1/2}$ vs el logaritmo de la concentración molar de diferentes anfífilos tipo $C_{13}E_n$, con $n = 5, 9.5, 20$ y 30 está en el intervalo de 1 a 10 minutos, mientras que la Σ de los anfífilos C_6E_3 (Fluka), C_6E_3 (Bachem), C_6E_5 y C_8E_3 , estudiados en un menor intervalo de composición, son menores a 30 segundos. Esto indica que la lamela formada por anfífilos tipo $C_{6y8}E_n$ es menos estable que la formada por anfífilos $C_{12}E_n$.

En los anfífilos estudiados es evidente que el inicio del incremento en su índice de espuma se encuentra alrededor de la cmc, mientras que en los anfífilos $C_{13}E_n$ la cmc (alrededor de 10^{-4} M o $X_1 \approx 10^{-6}$) parece corresponder al punto de inflexión del $t_{1/2}$, después del cual el tiempo de vida media de la espuma se incrementa notablemente y alcanza un máximo en una región diez veces más concentrada (alrededor de 10^{-3} M o $X_1 \approx 10^{-5}$). Este máximo parece depender de tamaño relativo de la porción hidrofílica con respecto al tamaño de la porción hidrofóbica. Así, para el anfífilo $C_{13}E_n$ el $t_{1/2}$ máximo (y el máximo en volumen de espuma) se incrementa del anfífilo $C_{13}E_5$ al $C_{13}E_{9.5}$ para después disminuir con los anfífilos $C_{13}E_{20}$ y $C_{13}E_{30}$ (figura 179, Gantz, 1966). Estos intervalos concentrados no se estudiaron para los anfífilos C_6E_n y C_8E_n .

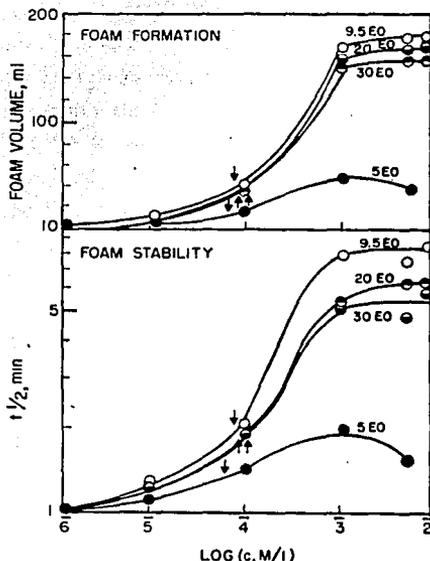


Figura 179. Habilidad (volumen) y Estabilidad (tiempo de vida media) de espumas persistentes de los anfífilos $C_{13}E_5$, $C_{13}E_{9.5}$, $C_{13}E_{20}$ y $C_{13}E_{30}$ en agua a 55°C (Gantz, 1966).

El efecto de incrementar el tamaño de las porciones hidrofílica e hidrofóbica en el volumen de espuma y en el tiempo de vida media de espuma se ilustra en la tabla 61 para los anfífilos $C_{12}E_n$ y $C_{18}E_n$ en agua a 55°C

Tabla 61. Volumen (ml) y Tiempo de vida media (minutos) de espuma para los anfífilos $C_{12}E_n$ y $C_{18}E_n$ a una concentración 10^{-3} M ($X_1 \approx 10^{-5}$) en agua a 55°C (Schick, 1987).

| Anfífilo | Volumen de espuma (ml) | $t_{1/2}$ (minutos) |
|-----------------|------------------------|---------------------|
| $C_{12}E_4$ | 50 | 7 |
| $C_{12}E_7$ | 190 | 11 |
| $C_{12}E_{14}$ | 160 | 6 |
| $C_{12}E_{30}$ | 145 | 3 |
| $C_{18}E_5$ | 0 | 0 |
| $C_{18}E_{14}$ | 180 | 14 |
| $C_{18}E_{100}$ | 110 | 4.5 |

Al comparar los resultados de los anfífilos $C_{12}E_{14}$ y $C_{18}E_{14}$ se observa que la espuma es más estable al incrementar la porción alquímica. Esto se obtuvo también en nuestros experimentos de la medición del índice de espuma para los anfífilos C_6E_3 y C_8E_3 : La estabilidad de espuma Σ del anfífilo C_6E_3 pudo medirse apenas con el método utilizado para determinar la estabilidad de espumas transitorias (Bikerman, 1938 & 1973; Ross, 1975; 1976 & 1981; Gracia, 1986; Elizalde, 1988) mientras que para el anfífilo C_8E_3 se encontró, inclusive antes de su cmc, que la espuma formada se desbordaba con el tiempo en el espumómetro utilizado, aún al utilizar los flujos de gas más pequeños (10 mililitros por minuto).

Al incrementar la porción hidrofílica del anfífilo su espuma es más estable si el número de grupos etoxilados es pequeño ($n < 14$). Esto se corrobora con la serie C_8E_1 (éter monoocílico del 1,2-etilenglicol), C_8G_1 (éter monoocílico del 1,2,3-trimetilenglicol) y C_8G_6 (éter monoocílico de la β -D-Glucosa) (figura 180). Se observa que: i) la cmc de esta serie de anfífilos (indicadas en la figura con flechas), ii) la altura máxima de espuma formado al agitar por 10 segundos cinco ml de solución, y iii) el tiempo de vida media del volumen máximo de espuma formado, se incrementan al aumentar la porción hidrofílica de la molécula del anfífilo (Shinoda, 1959).

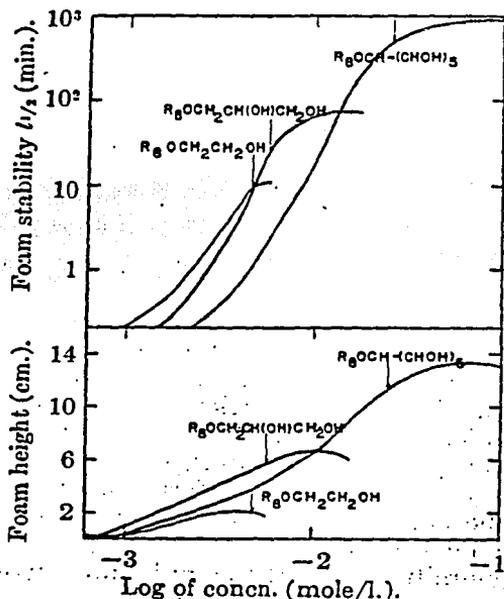


Figura 180. Estabilidad (tiempo de vida media) y Habilidad (altura) de espumas persistentes de los anfífilos C_8E_1 , C_8G_1 y C_8G_6 vs el \log de la molaridad a 25 °C (Shinoda, 1959).

6.1.2.3 Anfifilos C_mE_n con $m \leq 4$.

Se ha realizado sólo un estudio del proceso de adsorción y saturación en la interfase solución acuosa-aire, vía la medición y análisis de datos de tensión superficial vs composición, para anfifilos C_mE_n con $m < 4$ (Dagheti, 1986) en comparación con los numerosos reportes para n-alcoholes $C_mE_0 < 4$ (Clint, 1969 & Vázquez, 1995) y $C_mE_0 \geq 4$ (Posner, 1952 & Clint, 1969). Esta observación es aún más radical para el caso del estudio de la estabilidad de espumas : no existe algún estudio previo para anfifilos C_mE_n con $m < 4$ pero si varios para n-alcoholes C_mE_0 con $m < 4$ (Nakagaki, 1950) y con $m \geq 4$ (Malysa, 1985; 1991a y 1991b; & Townsend, 1986).

En virtud de que la elasticidad del los anfifilos C_mE_n con $m < 4$ disminuía radicalmente al incrementar la porción hidrofílica n (figura 176), se creyo conveniente sólo estudiar en esta sección la tensión superficial y la estabilidad de la espuma transitoria de los anfifilos C_mE_1 con $m < 4$ y compararla con la conducta reportada en la literatura para los n-alcoholes C_mE_0 con $m < 4$ (tensión superficial en Vázquez, 1995 y estabilidad de la espuma transitoria en Nakagaki, 1950).

Los resultados experimentales de tensión superficial en función de X_1 en todo el intervalo de composición a 298.15 K para los anfifilos C_3E_1 y C_2E_1 en agua se muestran en la figura 181, junto con los reportados en la literatura para C_3E_0 , C_2E_0 y C_1E_0 (Vázquez, 1995).

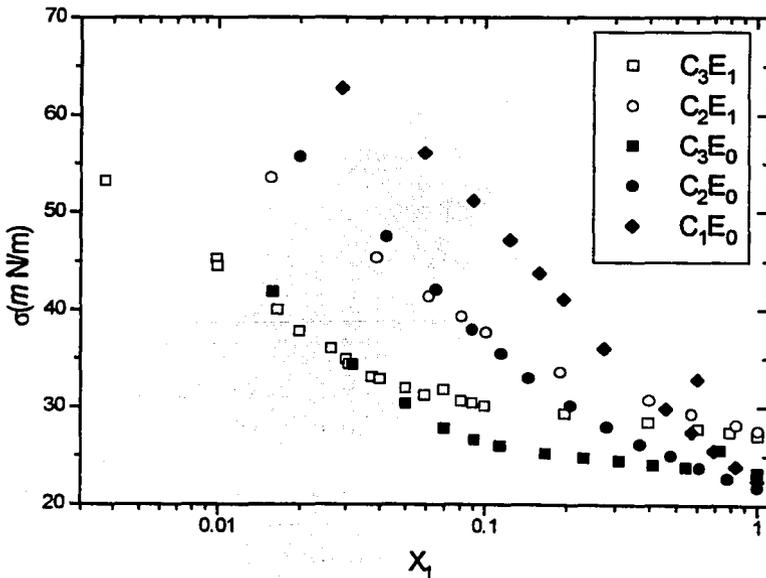


Figura 181. σ vs $\log X_1$ para C_3E_1 , C_2E_1 , C_3E_0 , C_2E_0 y C_1E_0 en agua a 298.15 K.

Se observa que la curva σ vs $\log X_1$ presenta un cambio de pendiente notable para los anfífilos C_3E_1 (en $X_1 = 0.05$ con $\pi = 41.0$) y C_3E_0 (en $X_1 = 0.08$ con $\pi = 45.5$), que el cambio de pendiente es muy tenue para los anfífilos C_2E_1 (en $X_1 = 0.15$ con $\pi = 37.5$) y C_2E_0 (en $X_1 = 0.175$ con $\pi = 41.0$) mientras que el sistema con metanol C_1E_0 se encuentra una disminución continua hasta su estado puro. Estos cambios de pendiente ocurren a una concentración identificada como aquella donde la asociación de las moléculas del anfífilo es detectable (Kahlweit, 1980) y pueden considerarse como las cac respectivas. La cac encontrada al analizar los resultados reportados para el etanol es similar al valor de $X_1 = 0.16$ indicado por Kahlweit, 1980. Se encontró que las cac son mayores para los n-alcoholes que para los anfífilos correspondientes, i. e. los anfífilos C_mE_1 con $m < 6$ son más hidrofóbicos que los n-alcoholes C_mE_0 , como se ha reportado (Sokolowski, 1983).

También, es evidente que las cac corresponden a los mínimos de la curva σ^E vs X_1 (figura 182) donde $\sigma^E = \sigma_{sol} - X_1\sigma_1^o - X_2\sigma_2^o$, 1 es soluto y 2 solvente (Vázquez, 1995).

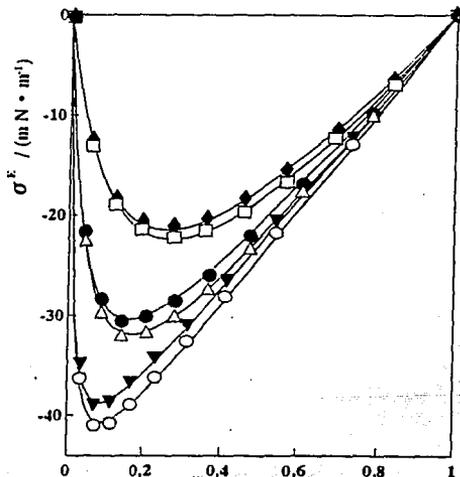


Figura 182. Tensión superficial de exceso σ^E vs X_1 de los anfífilos C_1E_0 a 20 °C (\square) y a 50 °C (\blacklozenge); C_2E_0 a 20 °C (\triangle) y a 50 °C (\bullet) y C_3E_0 a 20 °C (\circ) y a 50 °C (∇) (Vázquez, 1995).

Para analizar el proceso de adsorción y saturación de la superficie solución - aire de los anfífilos C_3E_1 , C_2E_1 y los n-alcoholes se utilizó la isoterma de adsorción de Temkin, que ajusta con una sola ecuación todos los datos experimentales antes de la cac (figura 183). Del ajuste se obtienen $\ln B$ y g/RT , y con ellos ΔG_{ads} (ecuación 90), Γ_{sat} (ecuación 89) y a_1 (ecuación 78) los que se muestran en la tabla 62 y se comparan con los valores reportados en la literatura (tabla 62).

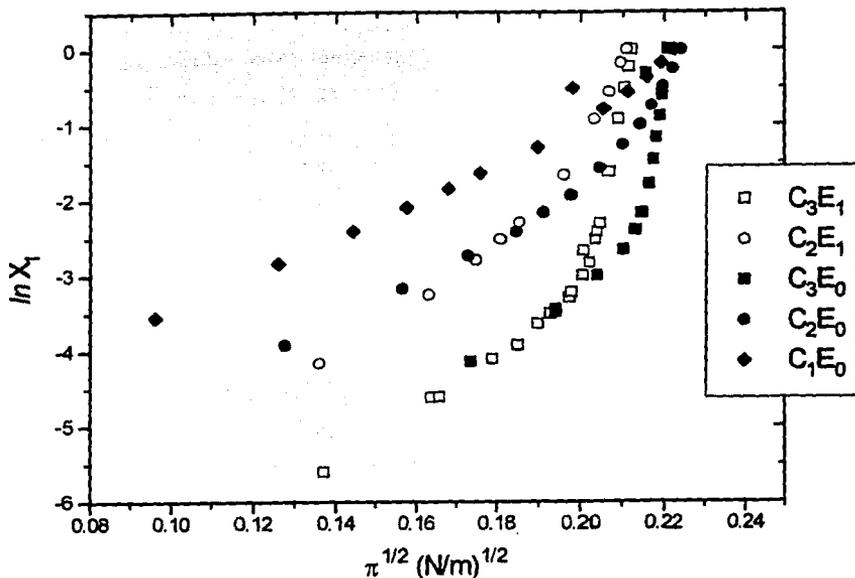


Figura 183. Aplicación de la isoterma de Temkin (gráfica de $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$) a los resultados experimentales de tensión superficial y fracción mol de los sistemas anfífilos C_3E_1 y C_2E_0 , junto con los resultados de los n-alcoholes C_3E_0 , C_2E_0 y C_1E_0 (Vázquez, 1995) en agua a 298.15 K.

Tabla 62. Parámetros de la ecuación de Temkin ($\ln B$ y g/RT) y valores de ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (mol/m²) y a_1 (Å²/molécula) obtenidos para los anfífilos C_3E_1 y C_2E_0 y los n-alcoholes C_3E_0 , C_2E_0 y C_1E_0 en agua a 298.15 K.

| C_mE_n | $\ln B$ | g/RT | $g \times 10^4$ | ΔG_{ads} | $\Gamma_{sat} \times 10^6$ | a_1 |
|----------|---------|--------|-----------------|------------------|----------------------------|-------|
| C_3E_1 | 10.41 | 35.21 | 8.73 | -25.82 | 4.64 | 35.80 |
| C_2E_1 | 9.08 | 36.05 | 8.94 | -22.51 | 4.33 | 38.36 |
| C_3E_0 | 10.58 | 37.00 | 9.17 | -26.22 | 4.65 | 35.72 |
| C_2E_0 | 7.39 | 27.11 | 6.72 | -18.33 | 6.03 | 27.55 |
| C_1E_0 | 5.84 | 23.88 | 5.92 | -14.49 | 6.84 | 24.29 |

Los datos para el sistema metanol C_1E_0 se obtuvieron suponiendo que presentaba una cac en $X_1 = 0.30$ a la que corresponde una $\pi = 41$ mN/m.

Tabla 63. Valores de ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (mol/m²) y a_1 (Å²/molécula) reportados en la literatura para los anfifilos C₂E₁ y C₁E₁ (Daggetti, 1986) y de ΔG_{ads} (kJ/mol) para los n-alcoholes C₃E₀, C₂E₀ y C₁E₀ (Clint, 1969) en agua a 298.15 K.

| C _m E _n | ΔG_{ads} | $\Gamma_{sat} \times 10^6$ | a_1 |
|-------------------------------|------------------|----------------------------|-------|
| C ₂ E ₁ | - 14.5 | 4.7 | 35 |
| C ₁ E ₁ | - 11.5 | 4.8 | 35 |
| C ₃ E ₀ | - 20.73 | | |
| C ₂ E ₀ | - 17.78 | | |
| C ₁ E ₀ | - 15.12 | | |

Los valores de ΔG_{ads} indican que el proceso de adsorción es espontaneo y que ΔG_{ads} se hace más negativo al incrementar el tamaño de la porción hidrocarbonada, tal como se reporta en la literatura (Clint, 1969 & Sokolowski, 1983). Se observan valores similares a los de la literatura para el caso de los n-alcoholes luego de ajustar a los valores reportados la isoterma de Temkin. Sin embargo, los valores obtenidos de ΔG_{ads} para los anfifilos C_mE₁ son más negativos que los de la literatura, debido a que éstos se obtuvieron realmente de valores en la región muy diluida de composición (figura 184) (Daggetti, 1986).

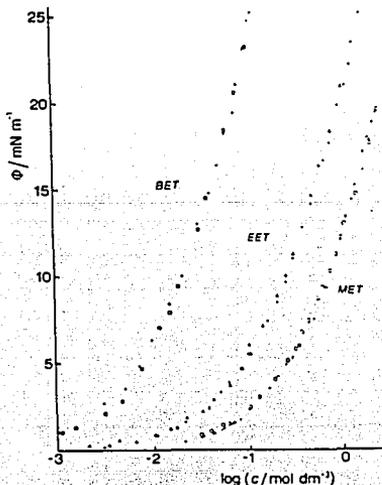


Figura 184. Resultados de Presión superficial vs log de la concentración molar para los sistemas anfifilo C₄E₁, C₂E₁ y C₁E₁ + agua a 298.15 K (Daggetti, 1986).

Con respecto a la región de saturación, se obtienen áreas transversales del mismo orden de magnitud entre los anfífilos C_mE_1 y los n-alcoholes C_mE_0 para una m fija. Las áreas transversales son mayores que el área transversal de los anfífilos extendidos y ubicados verticalmente (25 \AA^2) y se reducen al disminuir la porción alquílica del n-alcohol, lo que indica que al aumentar m los anfífilos se estructuran cada vez más alejados de la configuración extendida (Dagheyyi, 1986).

La figura 185 contiene la concentración superficial Γ , calculada con el ajuste de la isoterma de Temkin (g de la tabla 62 y empleando la ecuación 89) antes de la cac, para los anfífilos C_3E_1 , C_2E_1 , C_3E_0 , C_2E_0 y C_1E_0 en agua a 298.15 K.

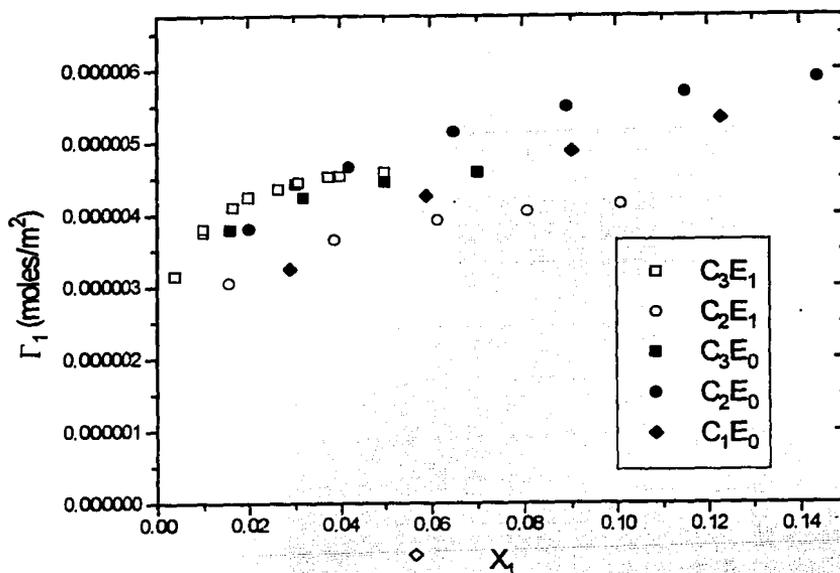


Figura 185. Concentración superficial Γ en función de la composición y antes de la cac, calculadas con la isoterma de Temkin para algunos anfífilos C_mE_1 y C_mE_0 en agua a 298.15 K

En esta gráfica se observa una Γ mayor para el anfífilo C_3E_1 que para el anfífilo C_2E_1 debido a que el área transversal del primero es menor (tabla 62) y entonces requiere de más moléculas para saturar la superficie. Lo mismo ocurre para los pares n-propanol con etanol y etanol con metanol, a baja composición. Sin embargo, ésta conducta se invierte a mayor composición, consecuente con el orden del área transversal del cada uno (tabla 62). Los resultados de Γ para el anfífilo C_2E_1 son del mismo orden a los reportados en la literatura (figura 186).

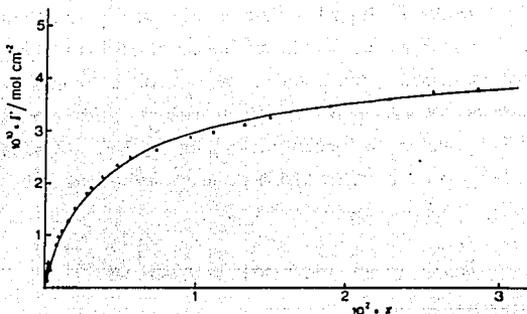


Figura 186. Concentración superficial Γ en función de la molaridad C y en la región muy diluida, (obtenida con $\Gamma = (1/RT)(\partial\pi/\partial \log C)$ para C_2E_1 en agua a 298.15 K (Daggetti, 1986).

La estabilidad de espumas transitorias Σ de los anfífilos C_4E_1 , C_3E_1 y C_2E_1 en agua a 298.15 K, en el intervalo de composición alrededor de la cac, se muestra en la figura 187.

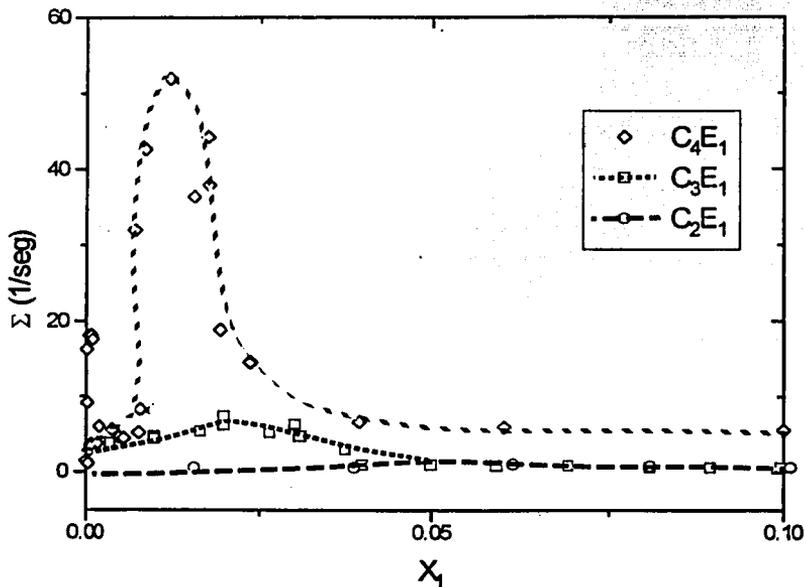


Figura 187. Resultados experimentales de estabilidad de espuma vs X_1 para los anfífilos C_4E_1 , C_3E_1 y C_2E_1 en agua a 298.15 K.

El tiempo de residencia de una burbuja en las espumas estudiadas disminuye dramáticamente al disminuir la porción hidrocarbonada del anfifilo C_mE_1 . Es evidente también que estos sistemas producen espumas transitorias sólo alrededor de la cac y que presentan un máximo antes de la cac, que se desplaza hacia mayor composición al disminuir m . Esta conducta se debe a que en ese intervalo presentan la máxima elasticidad de Gibbs (figura 188).

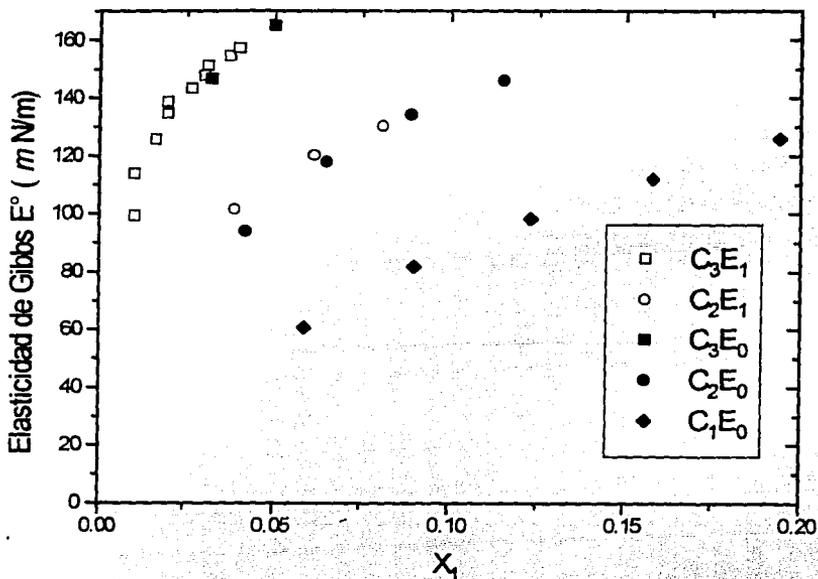


Figura 188. Elasticidad de Gibbs E° (mN/m) vs X_1 para C_3E_1 , C_2E_1 , C_3E_0 , C_2E_0 y C_1E_0 en agua a 298.15 K, obtenida con la ecuación 83 y el ajuste de la ecuación de Temkin.

En esta serie de anfifilos (donde C_1E_1 no forma alguna espuma estable) si se encuentra que la estabilidad en la espuma transitoria (o evanescente, Ross, 1980) está dominada por la elasticidad del sistema. A menor E° menor Σ . Se calculó una E° para n-propanol similar que la de C_3E_1 , pero en virtud de su relativa volatilidad se espera que su espuma sea difícil de caracterizar. Los resultados de E° para los anfifilos tipo C_2E_n son menores y por lo mismo su espuma es estable muy pocos segundos, en concordancia con lo reportado en la literatura (Nakagaki, 1950). Finalmente, la E° del metanol es la menor de todos los sistemas analizados y así lo es su estabilidad de espuma, que presenta tiempos de residencia máximos de un segundo en soluciones acuosas a 298.15 K (Nakagaki, 1950).

6.1.3 Análisis global del proceso de agregación.

6.1.3.1 Efecto hidrofóbico y adsorción.

Cuando se agrega un anfifilo neutro al agua las primeras moléculas interaccionan con el solvente en el estado de dilución infinita dando lugar a cambios termodinámicos estándar del proceso de disolución (solvatación o efecto hidrofóbico) en el bulo y, particularmente, del proceso de adsorción en la superficie. Ambos procesos modifican la estructura del agua y la magnitud de estos cambios depende principalmente del tamaño de la porción hidrocarbonada del anfifilo. El primer efecto que ocurre, en general, es que la tensión superficial del sistema disminuye en la región de dilución infinita, lo que indica que las moléculas del anfifilo se adsorben espontáneamente ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} < 0$) en la superficie solución - aire. En el caso de los anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, así como los n-alcoholes C_mE_0 (figura 189), el cambio estandar de energía libre de adsorción $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ para una sección hidrofílica fija aumenta de magnitud negativa en forma lineal al incrementar la porción hidrofóbica. Es decir, un anfifilo C_mE_n disminuye más su energía libre al adsorberse en la superficie líquido - vapor mientras mayor sea porción alquímica m.

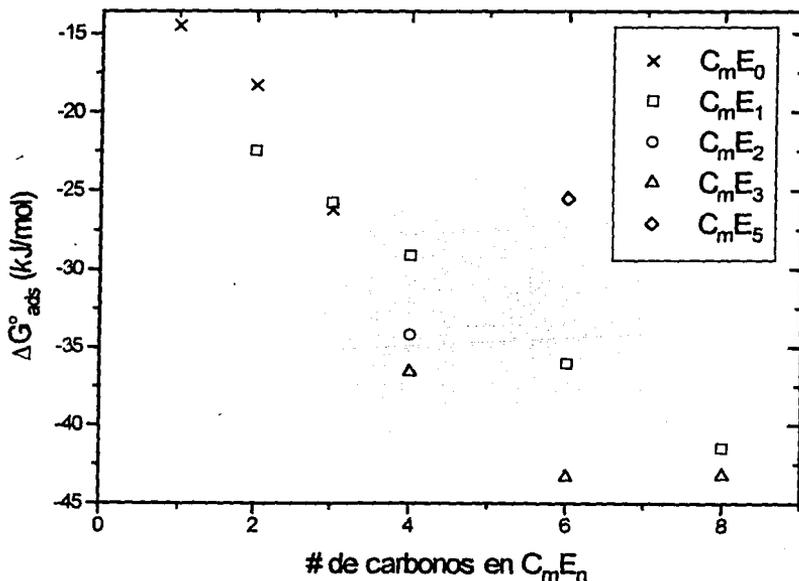


Figura 188. $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en la superficie solución - aire de anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, y de n-alcoholes C_mE_0 en agua a 298.15 K.

ΔG°_{ads} es más negativa al aumentar el número de grupos etoxilados n de los anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, incluyendo los n -alcoholes C_mE_0 , pero manteniendo m constante. Este resultado corrobora que al incrementar n para los anfifilos en estudio en dilución infinita la molécula se torna más hidrofóbica, tal vez porque al aumentar n existe mayor posibilidad de formar puentes de hidrógeno intramoleculares que modifican la hidrofiliidad del anfifilo.

En el bulto y en la región de dilución infinita de soluciones acuosas, las moléculas interaccionan con el solvente de una manera especial (efecto hidrofóbico) que parece deberse a la gran estructura tridimensional del solvente establecida por numerosos enlaces puentes de hidrógeno. Este efecto consiste en que al disolver las primeras moléculas del soluto el agua interacciona fuertemente con ellas y modifica sus propiedades termodinámicas, con respecto a las que tiene el soluto puro. Una forma cuantitativa de medir este efecto es con los cambios estandar de propiedades termodinámicas de disolución, ΔA°_{dis} que se obtiene de restar al valor de la propiedad molar parcial estandar A° el valor de la propiedad molar del soluto puro. Una forma similar, el cambio estandar del proceso contrario, i. e. ΔA° (dilución infinita \rightarrow estado puro), se calculó para el volumen molar de los anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, y los C_mE_0 (figura 190).

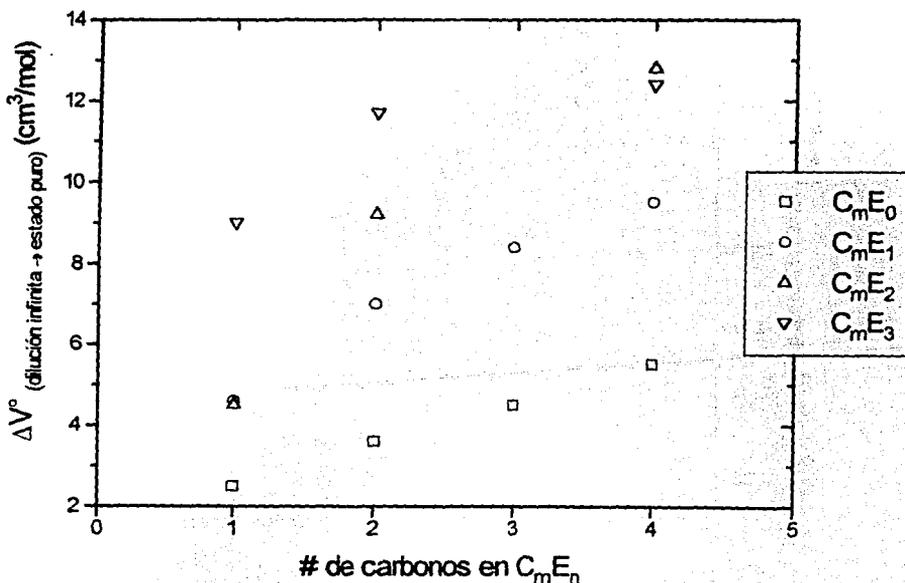


Figura 190. ΔV° (dilución infinita \rightarrow estado puro) de anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, y de n -alcoholes C_mE_0 en agua a 298.15 K.

El ΔV° (dilución infinita \rightarrow estado puro) para todos los anfifilos estudiados es positivo, lo que indica que el volumen molar de sus moléculas en estado de dilución infinita se reduce (efecto hidrofóbico) al compararlos con su volumen molar en el estado puro. Este cambio es más sensible al incremento de n que al aumento de m para los anfifilos C_mE_n porque cada molécula del anfifilo crece su cadena en tres átomos por cada grupo etoxilado. Para un valor fijo de n el cambio en volumen aumenta poco al incrementar m , mientras que para un valor fijo de m el ΔV° (dilución infinita \rightarrow estado puro) aumenta mucho con el incremento en n .

El cambio estandar de capacidad calorífica molar de este proceso ΔC_p° (dilución infinita \rightarrow estado puro) se calculó también para anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, y los C_mE_0 (figura 191). Se obtuvieron cambios negativos para todos los sistemas, lo que implica que las moléculas solvatadas de estos anfifilos poseen una estructura más sensible a la temperatura (C_p alto, efecto hidrofóbico) que su estado puro (C_p bajo), debida al agua de solvatación alrededor de la cadena alquílica m . Este cambio se hace más negativo, lentamente con el incremento de n y rápidamente con el aumento de m , ya que al aumentar el número de grupos etoxilados n el anfifilo su hidratación cambia poco pero lo hace mucho si se incrementa la porción alquílica.

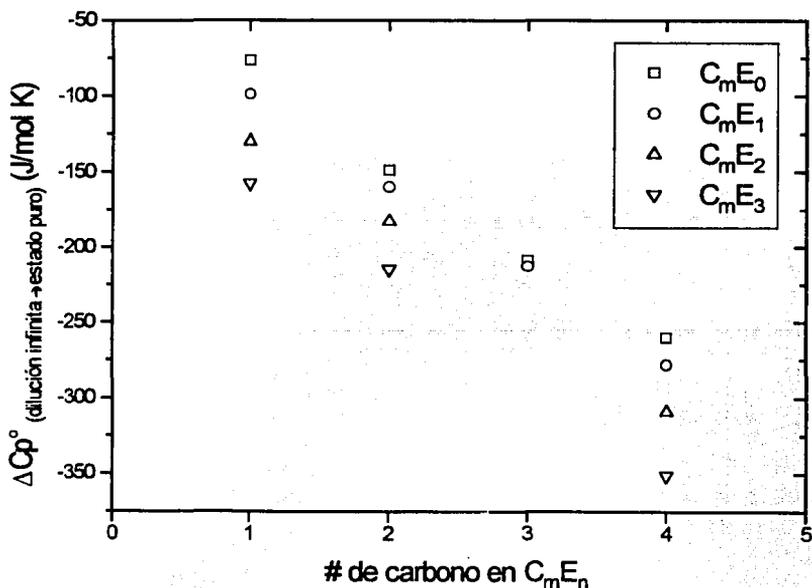


Figura 191. ΔC_p° (dilución infinita \rightarrow estado puro) de anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, y de n -alcoholes C_mE_0 en agua a 298.15 K.

6.1.3.2 Interacciones hidrofóbicas y saturación.

Al aumentar la composición aumentan las moléculas solvatadas en el bulto y, sobre todo, adsorbidas en la superficie solución - aire. El espacio entre ellas cada vez es menor y empiezan a ser evidentes (sobre todo en el bulto) las interacciones entre moléculas solvatadas (interacciones hidrofóbicas), que se cuantifican con los coeficientes viriales (A_{11}). Estos se obtiene del ajuste de las propiedades molares parciales del soluto en alta dilución a $A_1 = A_1^0 + A_{11} m^2$, donde m es la molaridad. En este trabajo se trabajó con pocas composiciones en este intervalo y por ello se omitió este ajuste y el cálculo de A_{11} . Sin embargo, al analizar los resultados de volumen y capacidad calorífica molares aparentes se corroboró que A_{11} es negativo para el V en todos los anfífilos y para la C_p de anfífilos C_1E_n y C_2E_n , y se hacen más positivos en la C_p de anfífilos al aumentar m . Dependiendo de m del anfífilo, la estructura del agua se modifica poco (m pequeño) o mucho (m grande) más que cuando ocurrió el proceso de disolución infinita.

Después, llega un momento en que se agregan tantas moléculas del anfífilo neutro que la superficie se satura de ellas y el solvente en el bulto no puede solvatar más. El area transversal de las moléculas de anfífilos C_mE_n adsorbidas en esta situación se muestra en la figura 192.

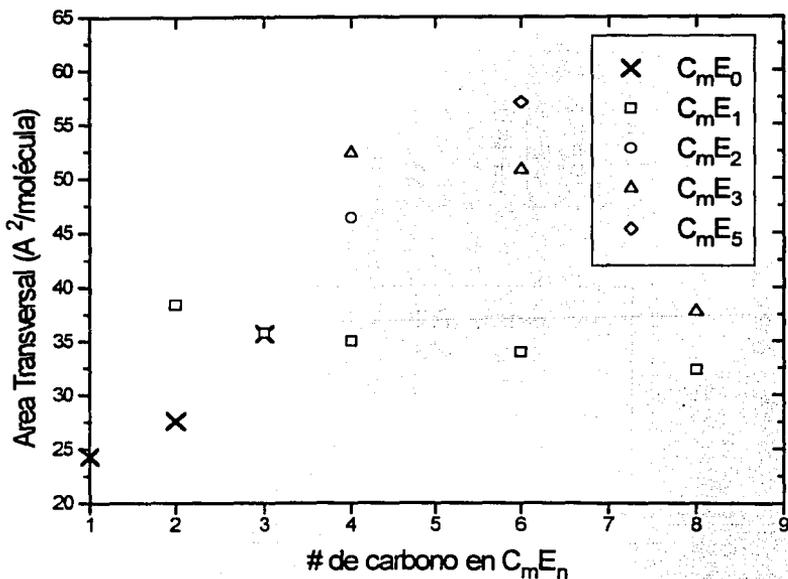


Figura 192. Area transversal en la superficie solución - aire de anfífilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$, y de n-alcoholes C_mE_0 en agua a 298.15 K.

A^S depende del número de grupos etoxilados n . Para los anfifilos C_mE_n con m constante A^S aumenta poco a poco al incrementar n , porque un mayor número de grupos etoxilados forma más fácilmente puentes de hidrógeno intramoleculares, que incrementan el área de la cabeza hidrofílica ubicada en superficie. Cuando n es constante A^S disminuye ligeramente al aumentar m ya que se incrementan las interacciones entre las porciones alquílicas de las moléculas adsorbidas.

Poco antes de alcanzar la saturación, la concentración superficial se incrementa rápidamente en un intervalo pequeño de composición, lo que favorece que la elasticidad de Gibbs de las películas adsorbidas y la estabilidad de las espumas transitorias alcancen un máximo.

6.1.3.3 Agregación en solución.

Cuando ocurre la saturación de la superficie solución - aire por el anfifilo, en el bulto aparece como única opción, diferente a la formación de una nueva fase, la agregación en solución, en donde las moléculas del anfifilo se auto asocian rápidamente y en un intervalo estrecho de composición forman especies agregadas que se encuentran en equilibrio con los monómeros solvatados. Este proceso se caracteriza por cambios marcados en la conducta de las propiedades termodinámicas. Para n -alcoholes C_mE_0 se ha definido una concentración de agregación crítica operacional (X_{CAC}) que depende de la técnica empleada y se ubica entre (1 y 0.01) (figura 193).

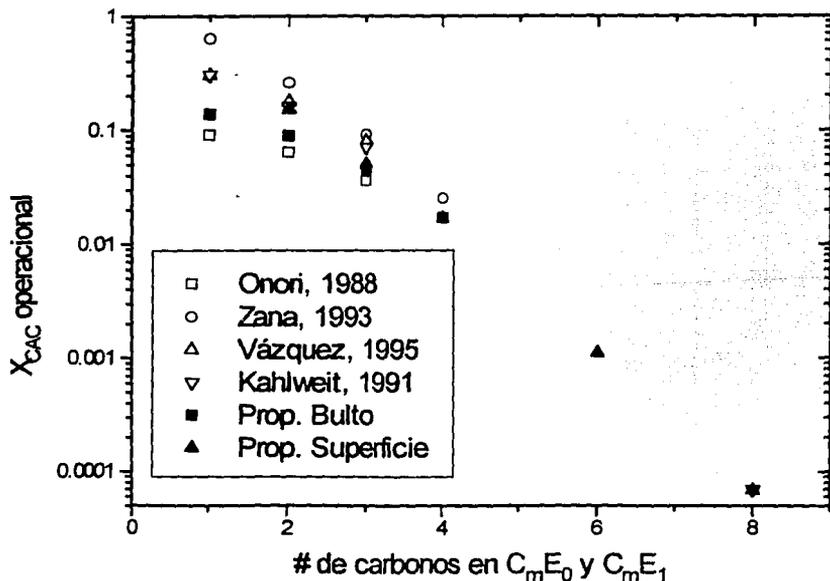


Figura 192. X_{CAC} operacional de n -alcoholes C_mE_0 y anfifilos C_mE_1 en agua a 298.15 K.

Para los anfifilos C_mE_1 , las técnicas termodinámicas han detectado X_{CAC} mayores que las X_{CAC} detectadas de manera similar para los n-alcoholes C_mE_0 , en concordancia con la mayor hidrofiliicidad de los anfifilos C_mE_1 que los C_mE_0 debido al grupo óxido de etileno E (figura 193). También se observan dos conductas lineales del $\log X_{CAC}$ en función del número de átomos de carbono en la porción alquímica m ($\log X_{CAC} = A + Bm$): una entre los primeros tres miembros de la serie (C_1E_n a C_3E_n) y otra para los anfifilos C_mE_n con $m \geq 4$. La diferencia entre ambas series es que la pendiente del segundo grupo es mayor. Esta misma conducta de dos series se observa al comparar las X_{CMC} y X_{CAC} de anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$ en agua a 298.15 K (figura 194).

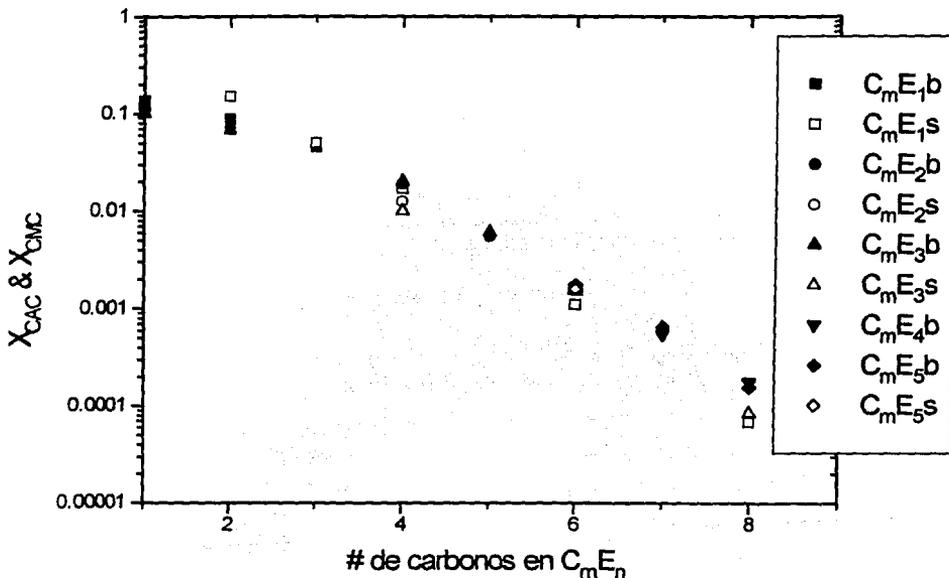


Figura 194. X_{CMC} y X_{CAC} de anfifilos C_mE_n con $m \leq 8$ y $n \leq 3$ en agua a 298.15 K obtenidos con técnicas termodinámicas de bulto (b) y superficie (s).

El efecto de aumentar el número de grupos etoxilados n en la X_{CAC} de estos anfifilos depende de la técnica empleada y del número de átomos de carbono en la porción alquímica m (figuras 194 & 195). Comparando la misma técnica termodinámica de bulto, cuando $m \leq 3$ la X_{CAC} disminuye al aumentar n pero aumenta, como normalmente lo hace, al incrementar n para $m \geq 4$. Esto implica que para anfifilos C_mE_n con $m \leq 3$ al aumentar los grupos etoxilados estos forman puentes de hidrógeno intramoleculares más estable que hace que pierdan su hidrofiliicidad.

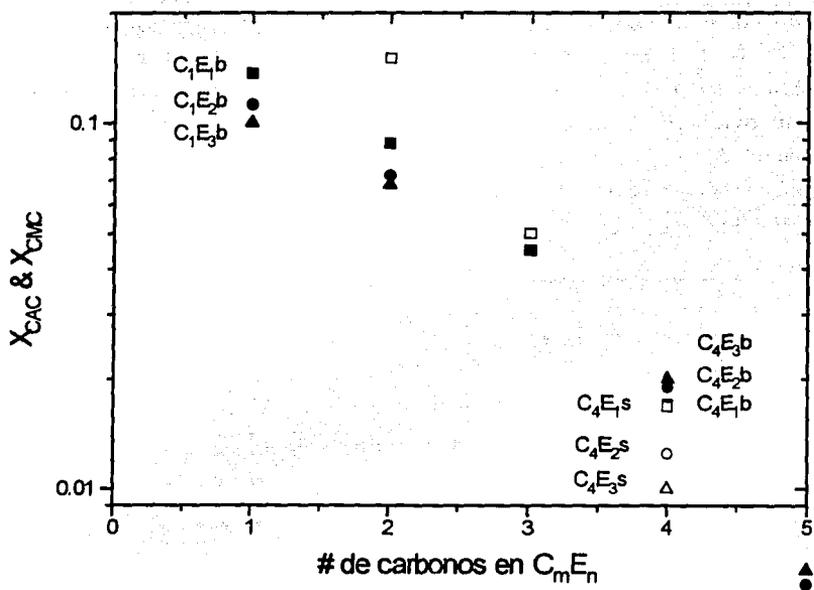


Figura 195. X_{CMC} y X_{CAC} de anfifilos $C_m E_n$ con $m \leq 5$ y $n \leq 3$ en agua a 298.15 K obtenidos con técnicas termodinámicas de bulto (b) y superficie (s).

Para los anfifilos $C_m E_n$ con $m \geq 6$ la X_{CAC} es independiente de la técnica utilizada y aumenta de valor al incrementar n , como normalmente ocurre al incrementar el carácter hidrofílico del anfifilo (figura 194). Sin embargo, al comparar las X_{CAC} obtenidas para $m < 6$ (p. ej. $C_4 E_n$) en función de n con diferentes técnicas experimentales se obtienen conductas opuestas (figura 195). Mientras que la técnica que mide una propiedad de bulto establece que la X_{CAC} derivada aumenta de composición al incrementar el número de grupos etoxilados del anfifilo (coincidiendo con que se torna más hidrofílico y entonces se requiera de más moléculas para iniciar su agregación), la X_{CAC} derivada de la técnica que mide una propiedad de superficie indica que la agregación en el bulto disminuye de composición al incrementar el número de grupos etoxilados del anfifilo. Esta disparidad de comportamiento puede explicarse porque al ir saturando la superficie solución - aire (que es lo que realmente mide la propiedad de superficie) en este tipo de anfifilos de cadena alquímica corta, las porciones hidrofílicas quedan más cerca entre sí e interaccionan entre sí formando puentes de hidrógeno con más facilidad al incrementar n y así entonces, alcanzan antes la saturación y anuncian con anticipación la agregación en el bulto.

Durante la agregación en el bulto las moléculas solvatadas del anfífilo se acercan más entre sí, produciendo cambios importantes en las propiedades termodinámicas. El volumen molar parcial del anfífilo cambia de un valor correspondiente al de monómeros solvatados interaccionando entre sí al de un valor característico de la especie agregada. Como el cambio estándar de energía libre de todos los sistemas con anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ es negativo, el proceso de agregación implica un proceso espontáneo en donde el agregado es el estado de menor energía. De igual manera, las constantes estándar de equilibrio de estos procesos son positivas y grandes, indicando que en el equilibrio existen muchas más especies agregadas que monoméricas, por lo que las propiedades termodinámicas molares parciales del anfífilo después de la cac corresponden a los del agregado.

La figura 196 contiene los cambios de volumen del proceso de agregación ΔV_{agr} y, en su caso, micelización, ΔV_{mic} para los anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ en agua a 298.15 K, que se obtuvieron de restar al volumen molar parcial del agregado el de las monómeros solvatados en una composición extrapolada que corresponde a la cac o a la cmc. Además, en esta gráfica se presentan los cambios de volumen estándar ΔV° (dilución infinita \rightarrow estado puro) de la figura 190 para los anfífilos C_mE_n con $m \leq 4$, incluidos los n-alcoholes.

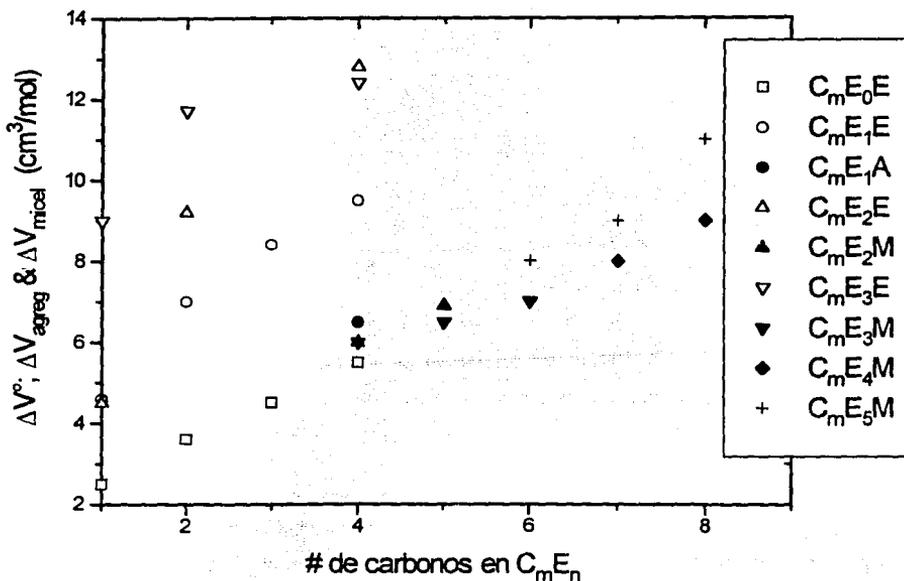


Figura 196. ΔV_{agr} (A) & ΔV_{mic} (M) para los anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ & ΔV° (dilución infinita \rightarrow estado puro) (E) de n-alcoholes C_mE_0 en agua a 298.15 K.

Se observa que en todos los casos ΔV_{agr} y ΔV_{mic} son positivos y se incrementan con m , lo que indica que cuando estos anfífilos se agregan aumentan su volumen. Considerando que los agregados que se forman deben tener una coraza hidrofílica para estar disueltos en el medio acuoso y así su porción hidrofóbica debe ubicarse en el interior del agregado, lo más alejado del solvente, entonces los resultados obtenidos se pueden explicar debido a la deshidratación de la porción alquílica de las moléculas solvatadas que ocurre durante la agregación. En el agregado estas porciones están menos comprimidas por el solvente y tienen un ambiente más similar al del estado puro (figura 197). Estos cambio de volumen son de menor magnitud que los cambios estandar en ΔV° (dilución infinita \rightarrow estado puro) porque comprenden un intervalo más pequeño de cambio.

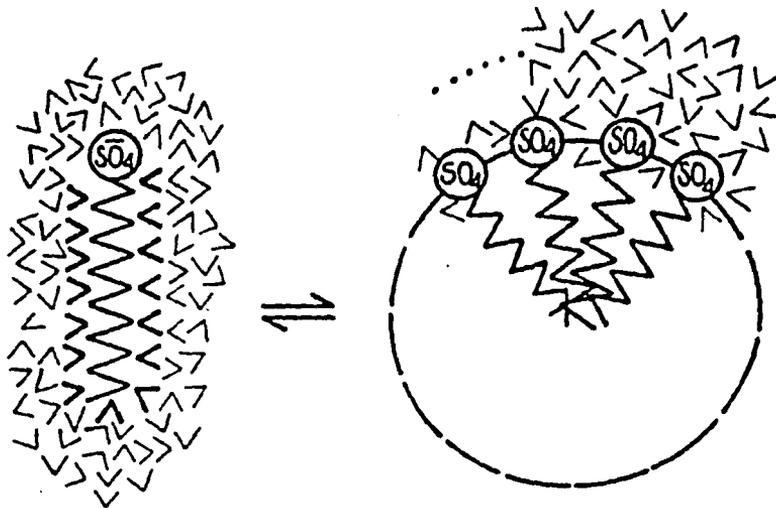


Figura 197. Representación esquemática del proceso de agregación de anfífilos en solución indicando la estructura del mismo en estado solvatado y en estado agregado.

ΔV_{agr} y ΔV_{mic} se hacen más positivos al incrementar n debido a la deshidratación adicional de los grupos etoxilados cercanos a la porción hidrofóbica del anfífilo al agregarse. Como ocurre con la saturación en la superficie solución - aire, al estar más cerca estos grupos se facilita su interacción por enlaces puentes de hidrógeno.

El cambio de C_p del proceso de agregación $\Delta C_{p,agr}$ y, en su caso, de micelización, $\Delta C_{p,mic}$ para los anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ en agua a 298.15 K se presenta en la figura 197.

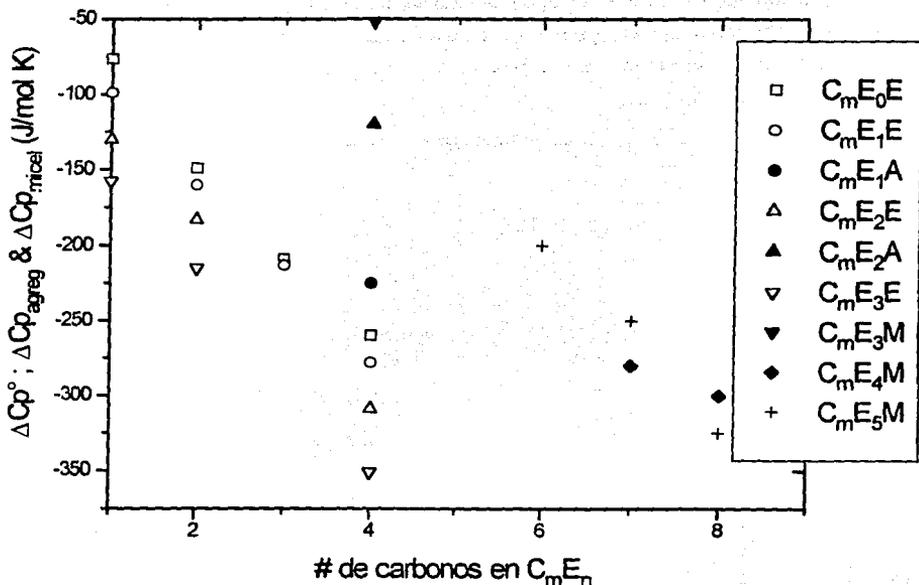


Figura 198. $\Delta C_{p, \text{agreg}}$ (A) & $\Delta C_{p, \text{mic}}$ (M) para los anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ & ΔC_p° (dilución infinita \rightarrow estado puro) (E) de n-alcoholes C_mE_0 en agua a 298.15 K.

El $\Delta C_{p, \text{agreg}}$ y el $\Delta C_{p, \text{mic}}$ de todos los anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ son negativos y se incrementan con m , lo que indica que cuando estos anfífilos se agregan presentan una estructura menos sensible a la temperatura, debido a que ya no poseen al agua de solvatación estructurada alrededor de la porción alquílica de las moléculas solvatadas (que incrementa su C_p) (figura 197). Estos cambios de capacidad calorífica son de menor magnitud que los cambios estándar en ΔC_p° (dilución infinita \rightarrow estado puro) porque comprenden un intervalo más pequeño de cambio.

También, como ocurre con ΔV_{agreg} y ΔV_{mic} , se esperaría que $\Delta C_{p, \text{agreg}}$ y el $\Delta C_{p, \text{mic}}$ incrementaran su magnitud (se hicieran más negativos) al incrementar n debido a la deshidratación adicional de los grupos etoxilados cercanos a la porción hidrofóbica del anfífilo al agregarse. Sin embargo, esto sólo ocurre para los anfífilos C_8E_4 y C_8E_5 . Parece ser que los resultados obtenidos de que $\Delta C_{p, \text{agreg}}$ y $\Delta C_{p, \text{mic}}$ disminuyen de magnitud al incrementar n implican que un anfífilo con mayor número de grupos etoxilados modifica menos su estructura y solvatación al agregarse que un anfífilo con una sección hidrofílica corta, como se esperaría en forma general.

El número promedio de agregación N de los anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ en agua a 298.15 K alrededor de la cac o la cmc, obtenidos del ajuste del modelo de acción de masas a los resultados experimentales del volumen y de la capacidad calorífica molares aparentes, se muestran en la figura 199.

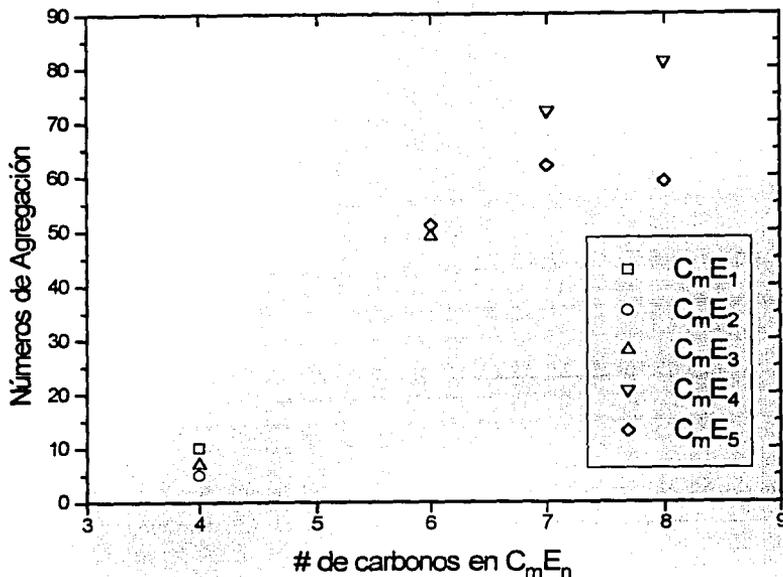


Figura 199. Números de agregación de los anfífilos C_mE_n con $m \geq 4$ en agua a 298.15 K, obtenidos del ajuste del modelo de acción de masas a los resultados de ϕ_v y ϕ_c .

Se observa una conducta de N a 298.15 K en agua similar a la que se encuentra reportada en la literatura : i) los valores de N son mayores de 40 para anfífilos C_mE_n con $m \geq 6$, lo que corrobora que los agregados de estos anfífilos son micelas, mientras que para los anfífilos C_mE_n con $m < 6$ se forman agregados con $N < 40$; ii) N crece de manera lineal al aumentar el número de carbonos de la porción alquílica m ya que se requieren más monómeros para asegurar que el núcleo hidrofóbico del agregado no presente huecos, lo que es una condición puramente geométrica; y iii) N disminuye al aumentar el número de grupos etoxilados n porque ahora la porción hidrofílica está más hidratada, su área transversal es mayor, y entonces se necesitan menos monómeros para formar la coraza hidrofílica del agregado.

6.1.3.4 Estructura en composiciones concentradas.

La agregación de los anfifilos C_mE_n en agua a 298.15 K depende, principalmente, del número de átomos de carbono en la porción alquílica m y ocurre a una composición dada por la ecuación $\log M_{cmc} = A + Bm$, donde M es la molaridad, $A = 2$ y $B = 0.5$, parámetros que se modifican ligeramente con el número de grupos etoxilados. Una vez formados los agregados de anfifilos C_mE_n en agua a 298.15 K, la tensión superficial se mantiene prácticamente constante dentro de la incertidumbre experimental mientras que el volumen y la capacidad calorífica molares parciales del soluto se acercan poco a poco al valor de la especie pura. Estos resultados indican que al aumentar la composición de estos anfifilos a 198.15 K por arriba de varias veces su cmc se forman más agregados de ellos, que no incrementan considerablemente su número de agregación promedio y que aunque ocurren más interacciones entre ellos porque existen más especies agregadas y se encuentran más cerca entre sí, las interacciones no son muy relevantes.

Al analizar el volumen y la capacidad calorífica de exceso obtenido para los sistemas C_mE_n + agua a 298.15 K en función de la fracción mol del soluto se observa que ambas propiedades son muy asimétricas y presentan valores máximos y mínimos entre 0.1 y 0.4 en fracción mol, i. e. varias veces mayores a la cmc. La composición a la que ocurren los máximos y mínimos se asocian al momento en que las propiedades molares de exceso parciales (relacionadas a las propiedades molares parciales) del soluto y del solvente se compensan. Es decir, al aumentar la composición, en el intervalo entre 0.1 y 0.4 en fracción mol, la estructura en solución se modifica poco a poco (eventualmente las moléculas de agua pasaran a ser el soluto y estarán hidratando las porciones hidrofóbicas de los agregados de los anfifilos) para que, después de los valores mínimo y máximo en el volumen y la capacidad calorífica de exceso, adopte una morfología similar, en términos del volumen y capacidad calorífica, a la estructura del soluto en estado líquido puro. Las composiciones a las que ocurre esta "transición de fase en solución" son difíciles de obtener via la termodinámica ya que se requiere calcular derivadas de tercer y cuarto orden de la energía de Gibbs con respecto a temperatura, volumen y, sobre todo, composición.

Finalmente, aunque no se obtuvo evidencia experimental directa sobre la estructura líquida de los anfifilos C_mE_n a 298.15 K en estado puro, la transformación gradual de los agregados en función de la composición parecen indicar que los anfifilos no iónicos estudiados deben tener una estructura en capas, tipo lamelas, donde se ubiquen las secciones hidrofóbicas y las hidrofílicas interactuando con las secciones correspondientes de lamelas superiores. Estas capas deben ser cada vez menos difusas si se incrementan las porciones alquílica e hidrofílica de cada anfifilo.

6.2 Sistemas binarios con alcanos.

En esta sección se presentan y discuten los resultados de diferentes propiedades de bulto y de superficie de soluciones en n-alcanos de los anfífilos C_mE_n , principalmente, en la región diluida del intervalo de composición a 298.15 K. Del análisis de los resultados se espera obtener información sobre el proceso de agregación de estos anfífilos en solventes no polares. Esta sección contiene tres subsecciones: i) la primera subsección contiene el tratamiento de los resultados de las propiedades de bulto y en ella se muestran los valores experimentales de densidades y capacidades caloríficas volumétricas por separado, se analiza su conducta en función de la composición, se genera una explicación termodinámica en términos de las propiedades molares aparentes y parciales, y se presenta una discusión del comportamiento en función de la información termodinámica existente y de la aplicación del modelo de autoasociación en solución; ii) en la segunda subsección se ubica el tratamiento de los resultados de las propiedades de superficie en todo el intervalo de composición para algunos sistemas selectos y contiene la presentación de los valores experimentales de tensión superficial y de estabilidad de espuma, su análisis en función de la composición, y su discusión en función del conocimiento actual de las superficies; y iii) en la tercer subsección se compara el comportamiento de las propiedades de bulto y superficie para establecer un análisis global del proceso de agregación de anfífilos C_mE_n en solventes no polares.

6.1.2 Propiedades de bulto.

Existen pocos estudios termodinámicos sobre el proceso de agregación de los sistemas anfífilo C_mE_n en disolventes no polares (n-alcanos). De estos estudios, la mayor parte se refiere a los n-alcoholes ($n = 0$) (Vinogradov, 1971; Joesten, 1974; Smith, 1977; Rowlinson, 1982; Kertes, 1987; etc.). Entre los resultados termodinámicos obtenidos destacan los estudios de capacidad calorífica en la región diluida (Costas, 1985 & 1987a; Tanaka, 1986 & Andreolli-Ball, 1989) sobre los de entalpías y volúmenes (Rowlinson, 1982; Treszczanowicz, 1985 & Costas, 1987b). De entre los resultados fisicoquímicos reportados para los anfífilos C_mE_n en n-alcanos sobresalen los estudios del volumen y la capacidad calorífica en la región diluida ($X_1 < 0.1$) del grupo de Reiji Tanaka (Tanaka, 1988, 1990 & 1992), los estudios de dispersión de neutrones de bajo ángulo del grupo de Jean-Claude Ravey (Ravey, 1984a y b, 1985 & 1987), los estudios de dispersión luminosa, osmometría por presión de vapor y relajación ultrasónica del grupo de Gordon, J.T. Tiddy (Jones, 1987), los diversos estudios utilizando espectroscopia de infrarojo (Saito, 1966; Prabhumirashi, 1976 & 1978; Pacynko, 1989 & Singelenberg, 1991a y b), los calculos *ab initio* del grupo de J.J.C. Teixeira-Dias (Gil, 1994 & 1995) y los resultados dinámicos de fluorescencia del grupo de Marilena Vasilescu (Caldararu, 1994 & Vasilescu, 1995). A continuación se presentan los resultados obtenidos del volumen y de la capacidad calorífica (presentados separados) en la región diluida para algunos anfífilos C_mE_n en n-heptano a 298.15 K.

6.2.1.1 Volúmenes.

La figura 200 muestra los resultados experimentales de densidad de los n-alcoholes C_4E_0 , C_6E_0 , C_7E_0 , C_8E_0 y $C_{10}E_0$ en n-heptano en la región diluida de composición a 298.15 K. En esta figura se observa que la densidad de las soluciones estudiadas es prácticamente lineal y que aumenta más al incrementar la cadena alquílica del n-alcohol.

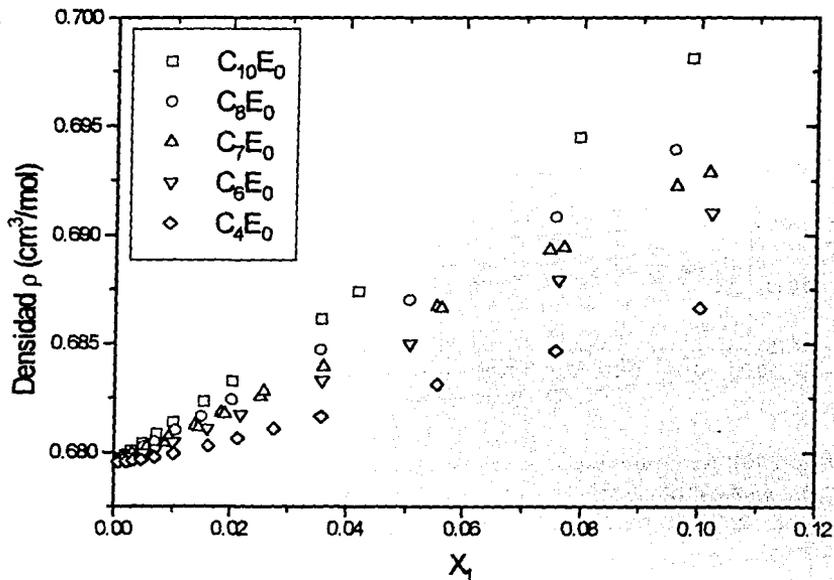


Figura 200. Resultados experimentales de densidad de los n-alcoholes C_4E_0 , C_6E_0 , C_7E_0 , C_8E_0 y $C_{10}E_0$ en n-heptano en función de la fracción mol del alcohol a 298.15 K.

Al trazar líneas rectas sobre los resultados de cada sistema se observa un pequeño cambio de pendiente poco después de $X_1 = 0.01$, independiente de m . Este cambio es menor y se mantiene en la misma composición para los anfífilos C_mE_1 pero desaparece para los anfífilos C_mE_2 (figura 201). Es de notar que estos cambios de pendiente son mayores a la incertidumbre experimental pero mucho menores a los obtenidos para los mismos anfífilos en agua (figura 121).

Al aumentar la hidrofiliicidad n del anfífilo C_mE_n la densidad de la solución se incrementa rápidamente y en mayor proporción al aumento de la porción hidrocarbonada m , como se muestra en los resultados experimentales para los anfífilos C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_5E_1 , C_6E_1 , C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 en n-heptano en la región diluida de composición a 298.15 K (figura 201).

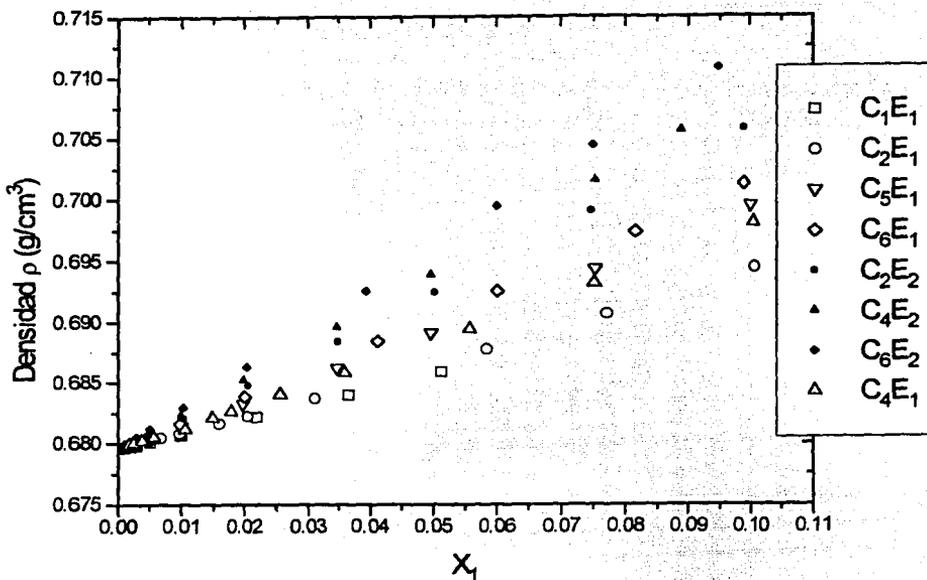


Figura 201. Resultados experimentales de densidad de los anfífilos C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_5E_1 , C_6E_1 , C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 en *n*-heptano en función de la fracción mol del anfífilo a 298.15 K.

Para analizar los resultados de densidad se calcularon los volúmenes molares aparentes ϕ_{V1} y los volúmenes molares parciales V_1 con las ecuaciones 66 y 69, respectivamente. La figura 202 contiene ambos valores calculados para los *n*-alcoholes de la figura 200 en función de la composición. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura (figura 201a): En dilución infinita las moléculas de los *n*-alcoholes poseen un volumen molar mayor al del estado líquido puro que, al aumentar la composición en la región diluida, disminuye rápidamente hasta alcanzar una composición $X_1 \approx 0.03$, a partir de donde disminuye muy lentamente. Estos cambios son más dramáticos para el volumen molar parcial que para el volumen molar aparente y se relacionan a la auto asociación gradual de moléculas de *n*-alcohol al incrementar la composición (Rowlinson, 1982 & Kumaran, 1983). Según el modelo Extendido para Soluciones Reales Asociadas (ERAS en inglés) aplicado a *n*-alcoholes en *n*-alcano (Costas, 1987b), los volúmenes molares estandar V° mayores a los volúmenes molares de los líquidos puros (tabla 64) se deben al cambio en el volumen libre con respecto al volumen libre del *n*-alcano durante la disolución infinita. Este efecto disminuye al incrementar el tamaño del *n*-alcohol.

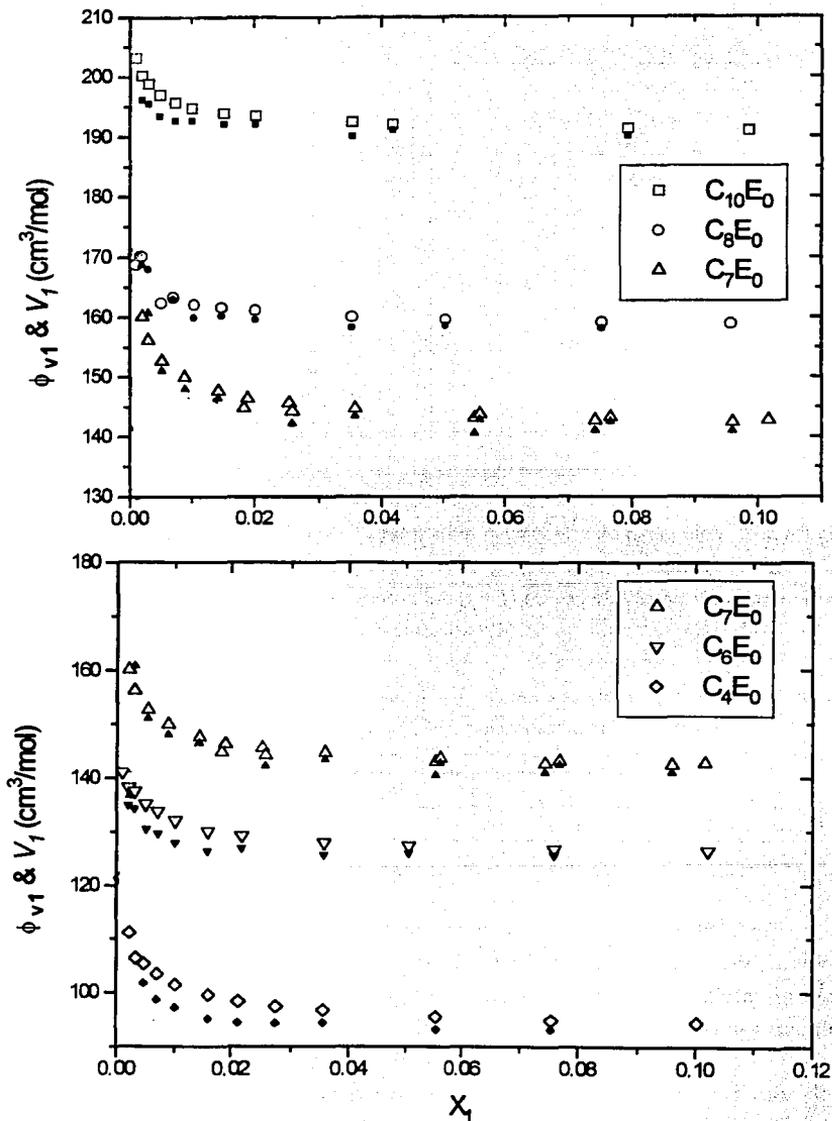


Figura 202. Resultados experimentales de ϕ_{v1} (símbolos vacíos) y V_1 (símbolos llenos) de los n-alcoholes C_4E_0 , C_6E_0 , C_7E_0 , C_8E_0 y $C_{10}E_0$ en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

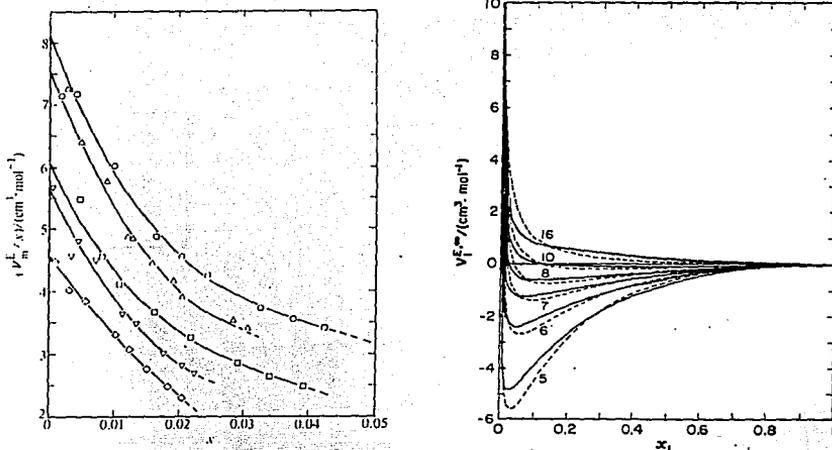


Figura 203. Volumen molar de exceso reducido (V^E/X_1) de los n-alcoholes C_2E_0 (O), C_3E_0 (Δ), C_4E_0 (\square), C_5E_0 (∇) y C_6E_0 (\diamond) en n-heptano vs X_1 a 298.15 K (Kumaran, 1983) (a) y volumen molar parcial de exceso (V_1^E) del n-decanol en diferentes n-alcacos vs X_1 a 298.15 K (Treszczanowicz, 1985) (b).

Tabla 64. Volúmenes molares estandar V°_f (cm^3/mol) obtenidos experimentalmente y reportados en la literatura (Treszczanowicz, 1985) para n-alcoholes en n-heptano a 298.15 K.

| C_mE_n | C_4E_0 | C_6E_0 | C_8E_0 | $C_{10}E_0$ |
|----------------|----------|----------|----------|-------------|
| Valor experim. | 110 | 140 | 170 | 205 |
| Valor lit. | 98.1 | 129.9 | 162.6 | 194.9 |

En la tabla 64 se observa que los volúmenes estandar calculados están sistemáticamente $10\text{ cm}^3/mol$ arriba de los reportados en la literatura, pero tienen la misma conducta y producen un valor promedio de $15.8\text{ cm}^3/mol$ asociado al incremento en V°_f por cada grupo metileno, como se ha reportado en la literatura (Kumaran, 1983).

Al aumentar la composición ϕ_{V1} disminuye principalmente por la auto asociación de moléculas de n-alcohol via enlaces puentes de hidrógeno. Este efecto es muy evidente en la región más diluida porque en ella las moléculas solvatadas, alejadas unas de otras, se acercan y forman muchos más enlaces (que disminuyen su volumen) de los que se rompen (Costas, 1987b).

En composiciones mayores a $X_1 = 0.03$ los cambios en ϕ_{V1} son mínimos, así como ocurre con el volumen molar parcial de exceso (V^E_j) en la mayor parte del intervalo de composición (figura 203b), indicando que el volumen molar del anfífilo se mantiene constante (la destrucción y creación de enlaces puente de hidrógeno compensa los cambios de volumen).

Se ha logrado reproducir con éxito la conducta experimental del ϕ_{V1} en función de la composición (figura 204) (Treszczanowicz, 1985 & Costas, 1987b). Por ejemplo, considerando que es la suma de tres contribuciones: i) cambio negativo de volumen debido a la asociación, ii) cambio de volumen libre entre soluto y solvente, e iii) interacciones no polares (Costas, 1987b).

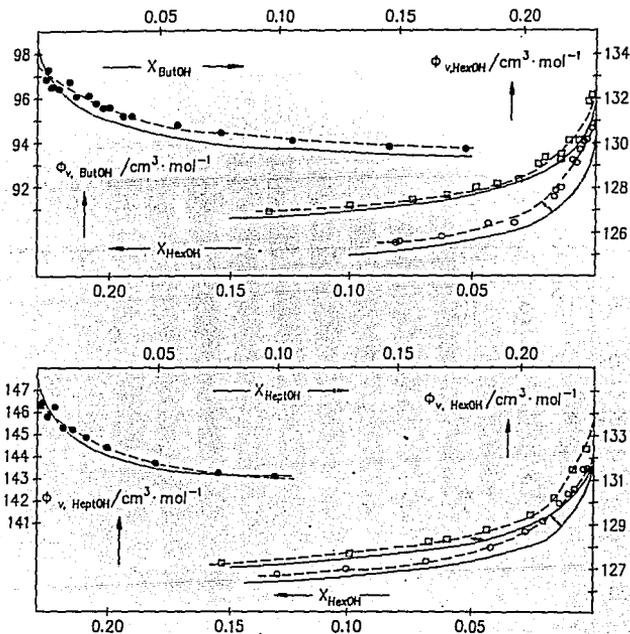


Figura 204. Reproducción de la conducta experimental del ϕ_{V1} en función de X_1 para diversos n-alcoholes en n-alcános a 298.15 K (Costas, 1987b).

Los volúmenes molares aparentes ϕ_{V1} y los volúmenes molares parciales V_j (calculados con las ecuaciones 66 y 69) para los anfífilos C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 en solución en n-heptano en función de X_1 a 298.15 K se muestran en la figura 205.

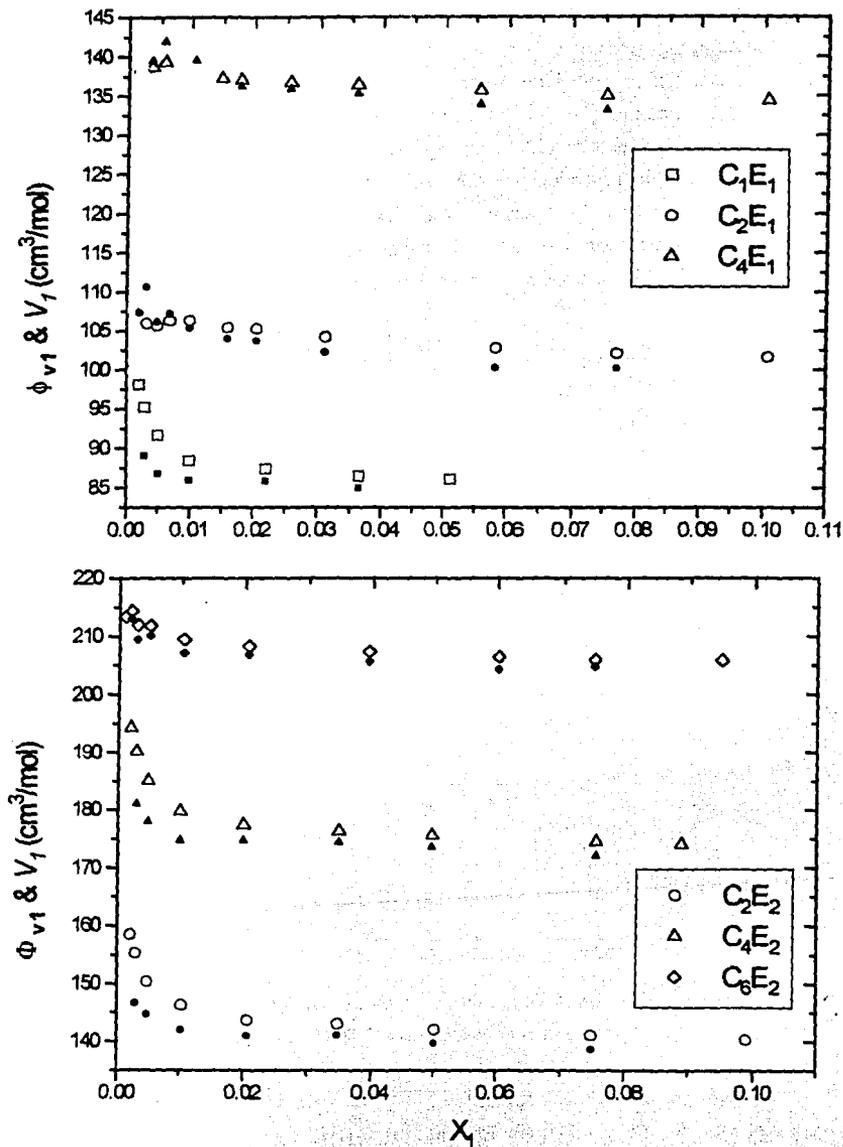


Figura 205. Resultados experimentales de ϕ_{v1} (símbolos vacíos) y V_1 (símbolos llenos) de los anfífilos C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

Se observa para estos sistemas una conducta similar a la de los n-alcoholes (figura 202). En dilución infinita las moléculas de los anfífilos C_mE_n poseen un volumen molar mayor al del estado líquido puro que disminuye al aumentar la composición en la región diluída hasta alcanzar una composición $X_1 \approx 0.03$, a partir de donde disminuye muy lentamente, como se ha reportado en la literatura para el anfífilo C_2E_1 en n-heptano (figura 206, Benson, 1981).

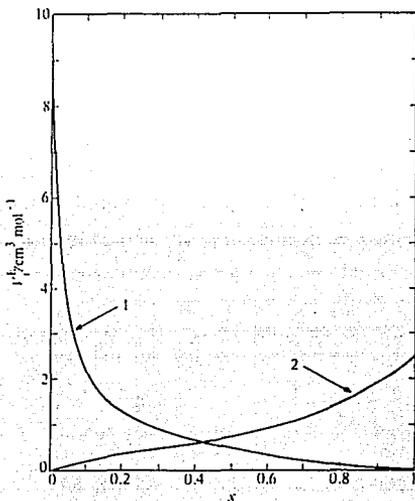


Figura 206. Volumen molar parcial de exceso (V_i^E) del anfífilo C_2E_1 (1) y del n-heptano (2) en función de X_1 (Benson, 1981).

Estos cambios son más dramáticos para el volumen molar parcial que para el volumen molar aparente, disminuyen de magnitud al aumentar tanto la porción hidrofílica n como la sección hidrofóbica m , y se relacionan a la débil auto asociación gradual de sus moléculas en medio no polar al incrementar la composición (Tanaka, 1988 & 1990). Debido a la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares para los anfífilos C_mE_n en medios no polares (p. ej. Saito, 1966; Prabhmirashi, 1976 & 1978; Pacynko, 1989 & Singelenberg; 1991a y b), se espera que el proceso de autoasociación en estos sistemas sea menos complejo que el que ocurre en n-alcoholes (Benson, 1981).

Los volúmenes molares estandar V_i^∞ obtenidos en este trabajo se muestran en la tabla 65. Al comparar el valor reportado en la literatura para el C_2E_1 ($V_i^\infty = 99.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Benson, 1981) con el obtenido se encuentra una diferencia de $\approx 10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ arriba, como ocurrió para los n-alcoholes en la tabla 64.

Tabla 65. Volúmenes molares estándar V°_f (cm³/mol) obtenidos experimentalmente para anfífilos C_mE_n en n-heptano a 298.15 K.

| C_mE_n | C_1E_1 | C_2E_1 | C_4E_1 | C_6E_1 | C_2E_2 | C_4E_2 | C_6E_2 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| V°_f | 100 | 110 | 145 | 180 | 160 | 200 | 215 |

Estos valores producen un valor promedio de 14.5 cm³/mol asociado al incremento en V°_f por cada grupo metileno y de 42 cm³/mol asociado al incremento en V°_f por cada grupo etoxilado, donde éste valor es similar al reportado en la literatura (39 cm³/mol, Tanaka, 1988).

El efecto de incrementar el número de grupos etoxilados n para una misma cadena alquílica m se muestra en la figura 207, que contiene ϕ_{v1} y V_f de los anfífilos C_6E_0 , C_6E_1 y C_6E_2 . De la comparación de las gráficas se nota que la disminución en el volumen molar entre el estado de disolución infinita y el correspondiente a una $X_1 = 0.03$ es menor al incrementar el número de grupos etoxilados, indicando tal vez un esquema de agregación más simple.

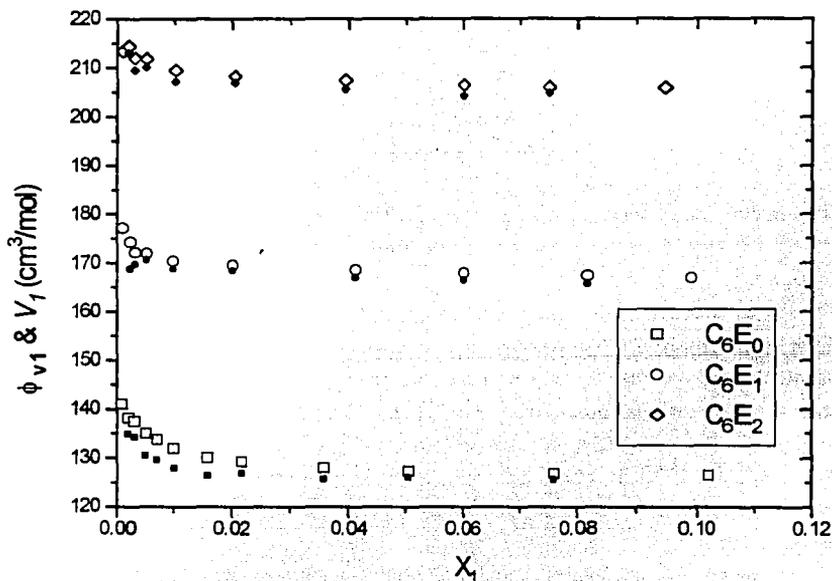


Figura 207. ϕ_{v1} (símbolos vacíos) y V_f (símbolos llenos) de los anfífilos C_6E_0 , C_6E_1 y C_6E_2 en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

En la figura 208 se comparan los volúmenes molares aparentes en *n*-heptano a 298.15 K de tres solutos no iónicos formados de cinco átomos en su cadena y que poseen similar peso molecular : el *n*-butanol C_4E_0 ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$), el anfífilo C_1E_1 ($CH_3OCH_2CH_2OH$) y el éter dietílico C_4O ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$).

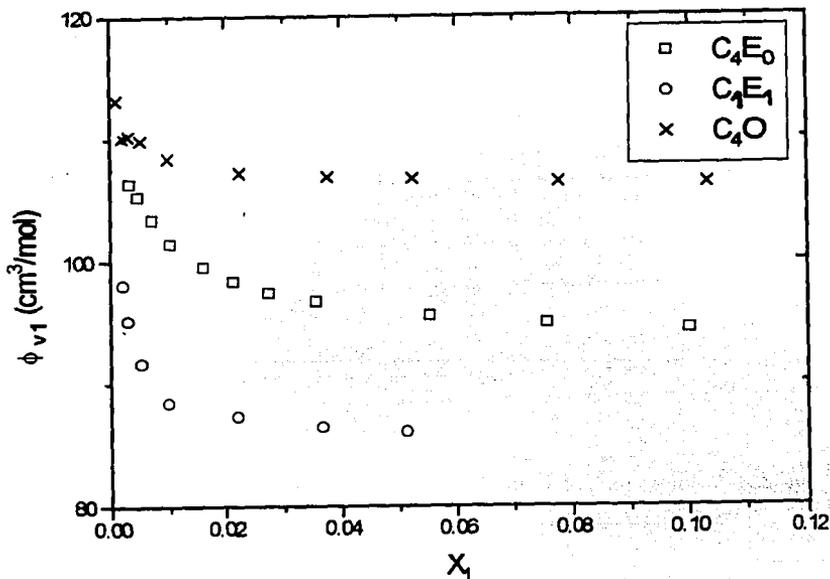


Figura 208. Volumen molar aparente de los solutos C_4E_0 , C_1E_1 y C_4O en *n*-heptano vs X_1 a 298.15 K.

De esta figura se obtiene que las moléculas de éter disminuyen poco su volumen molar estandar, porque al aumentar la composición las interacciones más importantes sólo son las dipolo - dipolo. En el caso de los anfífilos C_4E_0 y C_1E_1 , éstos presentan además autoasociación.

Al comparar los volúmenes molares aparentes en *n*-heptano a 298.15 K de cinco solutos no iónicos formados por nueve átomos en su cadena y que poseen similar peso molecular : el *n*-octanol C_8E_0 ($CH_3(CH_2)_7OH$), los anfífilos C_5E_1 ($CH_3(CH_2)_4OCH_2CH_2OH$) y C_2E_2 ($CH_3CH_2(OCH_2CH_2)_2OH$), el éter *tert*-butílico del propilenglicol tC_4P_1 ($C_4H_{10}(OCH_2OHCH_2CH_3)$) y el 2,5-dioxahexano o diglima G_2 ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$) (figura 209), se comprueba que la disminución de ϕ_{v1} debida a las interacciones dipolares de un éter es pequeña.

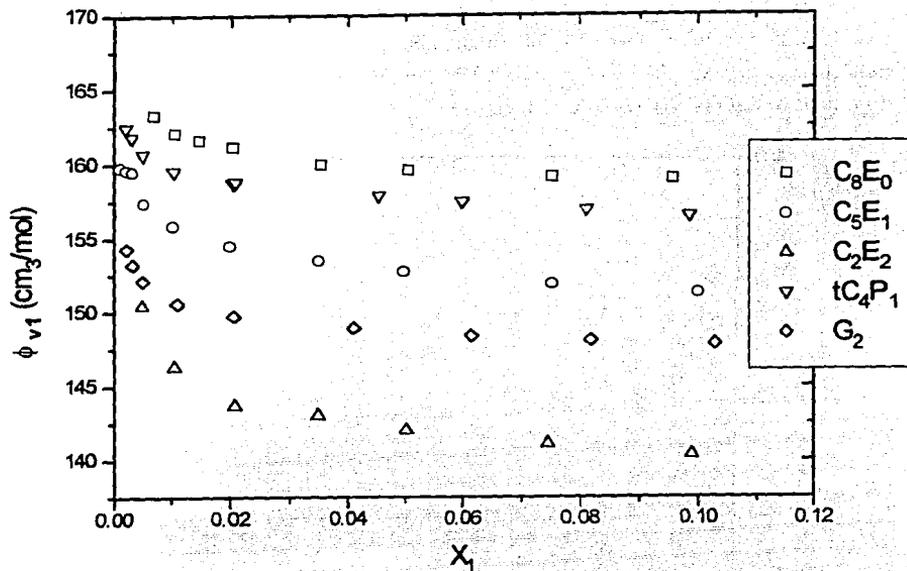


Figura 209. Volumen molar aparente de los solutos C_8E_0 , C_5E_1 , C_2E_2 , $t\text{C}_4\text{P}_1$ y G_2 en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

En virtud de la poca sensibilidad de los resultados de volumen molar aparente para discernir entre los procesos de agregación presentes en los n-alcoholes y los anfífilos C_mE_n en n-alcano, se planea analizar y discutir los resultados de la capacidad calorífica molar aparente para los mismos sistemas, incluyendo el ajuste de un modelo de auto asociación, ya que este procedimiento ha sido capaz de generar explicaciones cuantitativas (Costas, 1985 & 1987a; Tanaka, 1986 & Andreolli-Ball, 1989).

6.2.1.2 Capacidades caloríficas.

La figura 210 muestra los resultados experimentales de capacidad calorífica volumétrica Cp^V de los n-alcoholes C_4E_0 , C_6E_0 , C_7E_0 , C_8E_0 y C_{10}E_0 y de los anfífilos C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_5E_1 , C_6E_1 , C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 en n-heptano en la región diluida de composición a 298.15 K. En esta figura se observa que la Cp^V de todas las oluciones con n-alcoholes aumenta rápido con la composición y exhiben un punto de inflexión en $X_1 = 0.01$, mientras que la Cp^V de las soluciones de anfífilos C_mE_n crecen con una menor pendiente y su punto de inflexión ocurre después.

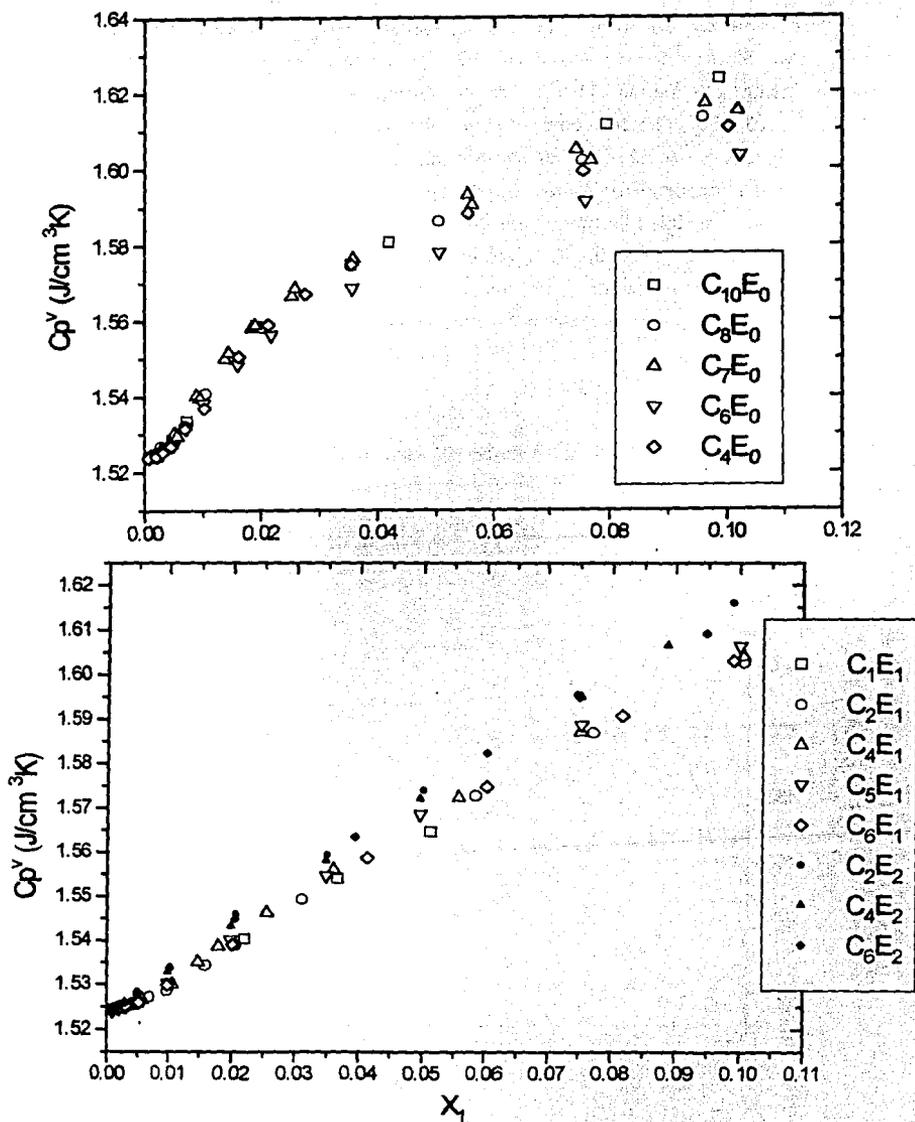


Figura 210. Resultados experimentales de Cp^v de C_4E_0 , C_6E_0 , C_7E_0 , C_8E_0 , $C_{10}E_0$, C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_5E_1 , C_6E_1 , C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

Para analizar los resultados de capacidad calorífica volumétrica se calcularon las propiedades molares aparentes ϕ_{c1} y parciales Cp_I correspondientes con las ecuaciones 66 y 69, respectivamente. Las figuras 211 y 212 contienen ambos valores calculados para los n-alcoholes de la figura 210 en función de la composición. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura (figuras 51 & 52) : En dilución infinita las moléculas de los n-alcoholes poseen una capacidad molar menor al del estado líquido puro (lo que implica que la estructura en dilución infinita es menos sensible a la temperatura) que, al aumentar la composición en la región diluida, aumenta rápidamente hasta que Cp_I alcanza un máximo en $X_1 \approx 0.008$, a partir de donde disminuye también rápidamente, hasta que, alrededor de $X_1 \approx 0.01$ es prácticamente constante (Tanaka, 1986). Estos cambios son menos dramáticos para la propiedad aparente y se relacionan al proceso de auto asociación gradual de moléculas de n-alcohol en n-alcacos al incrementar la composición (Costas, 1985 / 1987b; Tanaka, 1986 & Andreolli-Ball, 1989).

Del valor limite de ϕ_{c1} en disolución infinita se estimaron los valores estandar de capacidad calorífica Cp°_I para los n-alcoholes estudiados. Los resultados se presentan en la tabla 66 junto con los valores reportados en la literatura

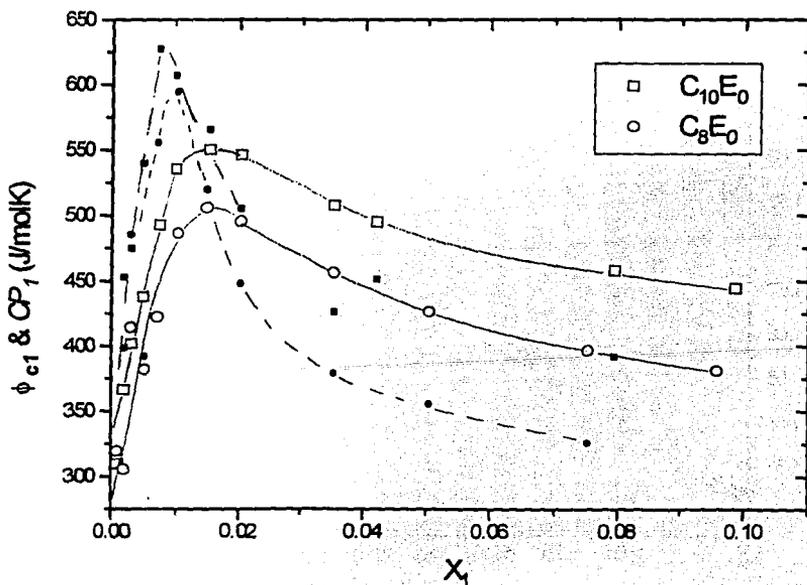


Figura 211. Resultados experimentales de ϕ_{c1} (símbolos vacíos) y Cp_I (símbolos llenos) de los n-alcoholes C_8E_0 y $C_{10}E_0$ en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

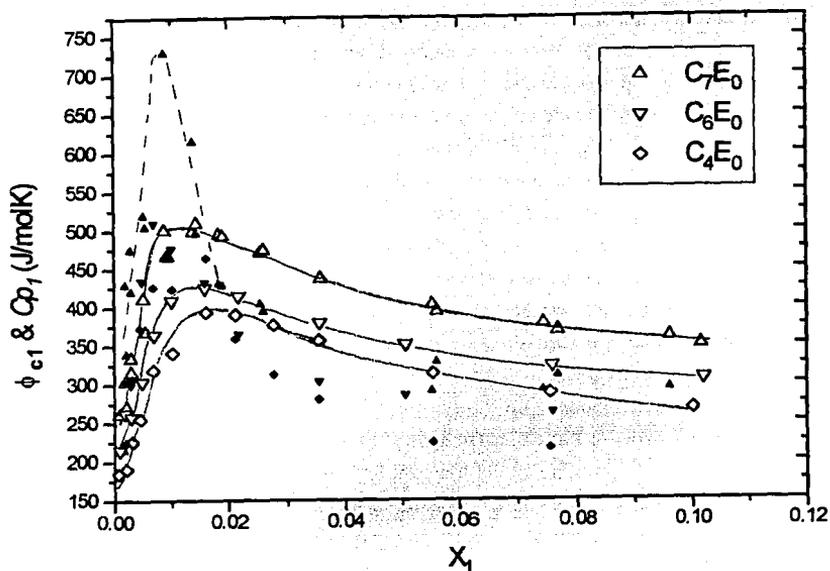


Figura 212. Resultados experimentales de ϕ_{c1} (símbolos vacíos) y Cp_1 (símbolos llenos) de los n-alcoholes C_4E_0 , C_6E_0 y C_7E_0 en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

Tabla 66. Capacidades caloríficas molares estándar Cp°_1 (± 10 J/mol K) del experimento y reportadas en la literatura (Andreolli-Ball, 1988) para n-alcoholes en n-heptano a 298.15 K.

| C_mE_n | C_4E_0 | C_6E_0 | C_7E_0 | C_8E_0 | $C_{10}E_0$ |
|------------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| Valor exp. | 165 | 205 | 250 | 280 | 335 |
| Valor lit. | 158 | 215 | 245 | | 338 |

En esta tabla se observa que los valores obtenidos reproducen adecuadamente los valores de la literatura y generan un valor promedio de 30 J/mol K asociado al incremento en Cp°_1 por cada grupo metileno. Es importante señalar que los valores de Cp°_1 obtenidos han probado ser independientes, dentro del error experimental, del n-alcano utilizado como solvente. Esto indica que las interacciones soluto - solvente en términos de la capacidad calorífica son pequeñas al ser comparadas con la Cp intrínseca de los n-alcoholes en dilución infinita (Andreolli-Ball, 1988).

Al aumentar la composición, por encima del valor estandar Cp°_l , la capacidad calorífica molar aparente ϕ_{c1} inmediatamente aumenta en forma muy rápida hasta alcanzar un valor máximo alrededor de $X_1 = 0.015$. Este incremento dramático en la ϕ_{c1} se debe al gran cambio en estructura sensible a la temperatura : las moléculas del n-alcohol que se encuentran muy separadas (en alta dilución) viajan grandes distancias para formar especies asociadas en solución (unidas por enlaces puentes de hidrógeno) que crecen rápidamente de forma gradual (dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.). Después del máximo y al aumentar más la composición ϕ_{c1} disminuye con una pendiente menor a la de subida hasta alcanzar, poco a poco, el valor de Cp del soluto puro. Esta disminución se asocia a que las especies asociadas que se siguen formando y/o creciendo en todo momento ahora se forman entre moléculas y/o asociados que se encuentran más cerca unas de otras, lo que implica que la estructura de las moléculas del n-alcohol en solución es poco a poco menos sensible a la temperatura (Costas, 1985 & Andreolli-Ball, 1988).

Para analizar en forma cuantitativa el proceso de de auto asociación presente en los n-alcoholes se utiliza el modelo de Treszczanowicz & Kehiaian (modelo TK) (Kehiaian, 1969) optimizado por Costas & Patterson (modelo TKCP) (Costas, 19885) descrito en la sección 5.4. En breve, este modelo propone que el n-alcohol se asocia formando agregados cíclicos via enlaces puentes de hidrógeno y que la energía de este enlace no depende del agregado. Para su utilización se deben obtener las capacidades caloríficas molares aparentes de asociación $\phi_{c1(asoc)}$ y las fracciones volumétricas ϕ_1 utilizando las ecuaciones 91 y 55, respectivamente.

$$\phi_{c1(asoc)} = \phi_{c1} - Cp^{\circ}_l \quad (91)$$

Mediante un programa de computación adecuado se ajustan estos parámetros a la ecuación 62 sujeta a la condición de la ecuación 64 y calculando la suma E de la diferencia entre los valores experimentales y ajustados (ecuación 63), El programa ajusta cuatro parámetros : la entalpía de formación del enlace puente de hidrógeno (ΔH) y las constantes volumétricas de formación de dímeros, trímeros y tetrámeros, que son las especies reconocidas como más abundantes en estos sistemas (Costas, 1985 & 1987a).

El primer paso fué el reproducir la conducta de $\phi_{c1(asoc)}$ en función de la composición para un sistema reportado en la literatura. La figura 213 contiene los resultados experimentales del sistema n-hexanol C_6E_0 en n-dodecano a 298.15 K, cuyos datos se tomaron de la literatura (Andreolli-Ball, 1988). Se observa la excelente reproducción de la conducta del sistema hecha por el modelo TKCP. La tabla 67 contiene los parámetros del ajuste obtenidos en este experimento y los parámetros reportados en la literatura para el mismo sistema, con los cuales se reproduce también el comportamiento de la curva $\phi_{c1(asoc)}$ vs composición (figura 214).

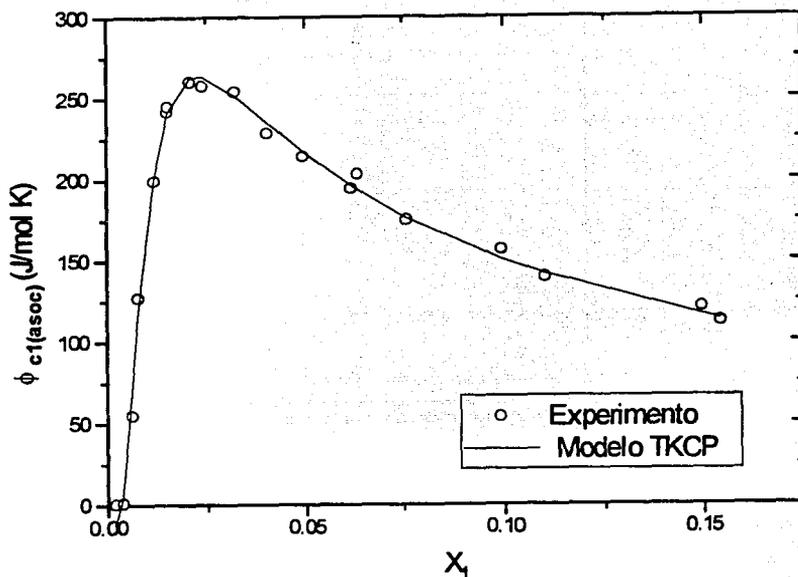


Figura 213. Resultados experimentales de ϕ_{c1} (símbolos vacíos) y ajuste del modelo TKCP a los datos (línea continua) del n-alcohol C_6E_0 en n-dodecano vs X_1 a 298.15 K.

Tabla 67. Parámetros obtenidos y reportados en la literatura (Costas, 1985) del ajuste del modelo TKCP (entalpía de formación del enlace puente de hidrógeno (ΔH) y las constantes volumétricas de formación de dímeros K_2^ϕ , trímeros K_3^ϕ y tetrámeros K_4^ϕ) a los datos del n-alcohol C_6E_0 en n-dodecano vs X_1 a 298.15 K reportados en la literatura (Andreolli-Ball, 1988).

| Ajuste | $-\Delta H$ (kJ/mol) | K_2^ϕ | K_3^ϕ | K_4^ϕ | Suma |
|-----------|----------------------|------------|------------|------------|------|
| Obtenido | 21.0 | -20.2 | 6156 | 369394 | 43 |
| Reportado | 28.8 | 0.0125 | 21100 | 876000 | |

Se observa que los valores ajustados de ΔH se encuentran en el intervalo común para un enlace puente de hidrógeno y que las constantes volumétricas, aunque de magnitud diferente, son del orden de magnitud esperado. Sorprendentemente, ambos conjuntos de parámetros de ajuste reproducen los datos del experimento.

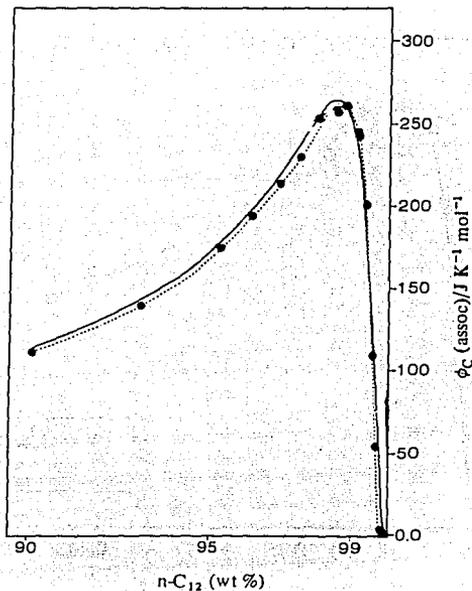


Figura 214. Ajuste del modelo TKCP a los resultados experimentales de ϕ_{C1} (símbolos llenos) del n-álcohol C_6E_0 en n-dodecano vs % peso del nC_{12} a 298.15 K (Costas, 1985).

De la comparación de las constantes volumétricas de auto asociación de la tabla 67 se confirma que las especies asociadas que predominan en solución son los tetrámeros. Es importante señalar que los valores ajustados con el modelo TKCP son los que producen un menor valor de Suma y son muy reproducibles para diferentes grupos de valores iniciales y límites del ajuste.

Para conocer la distribución de especies en función de la composición se calculó la fracción volumétrica de cada agregado A_i en solución de conocer la constante volumétrica K_i^{ϕ} y la fracción de especies monoméricas ϕ_A (que también ajusta el programa), al aplicar la ecuación 51. Del conjunto de ellas se calcula el porcentaje de especies en función de la composición del ajuste hecho al sistema C_6E_0 (figura 215b) y se compara con los mismos resultados reportados en la literatura (figura 215a). Se observa que al aumentar la composición la fracción de especies monoméricas disminuye rápidamente. Al mismo tiempo crecen los porcentajes de especies agregadas mayores a los dímeros : la distribución reportada en la literatura establece que se llega a > 60 % de tetrámeros y un 10 % de trímeros arriba de un 5 % peso del anfífilo mientras que el ajuste obtenido produce, en $X_1 = 0.10$, un 40 % de trímeros y tetrámeros por igual.

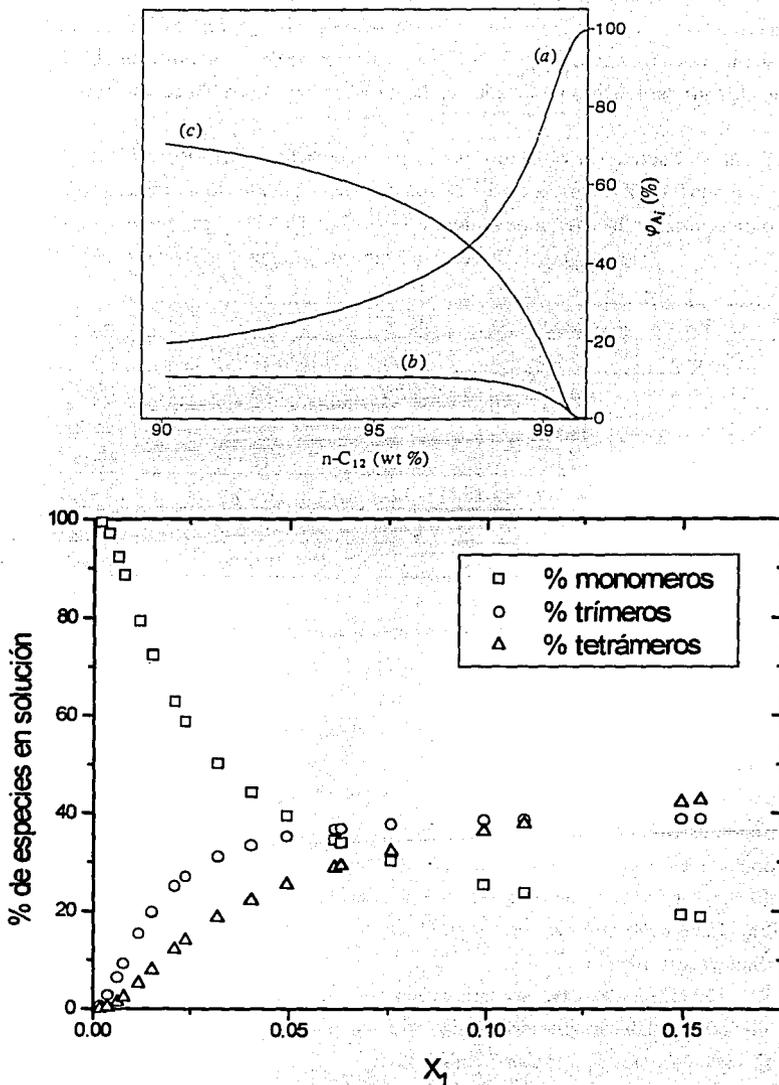


Figura 215. Distribución de especies en función de la composición del ajuste del modelo TKCP reportado (a) (Costas, 1985) y obtenido (b) para el sistema C_6E_0 en $n\text{C}_{12}$ a 298.15 K.

Una vez verificado que el modelo TKCP y el programa utilizado reproducen los resultados experimentales se procedió a ajustar los datos de $\phi_{C1}(asoc)$ en función de la composición para los n-alcoholes en n-heptano a 298.15 K. Los parámetros de cada ajuste se ubican en la tabla 68 junto con algunos parámetros reportados en la literatura para los mismos sistemas.

Tabla 67. Parámetros obtenidos y reportados en la literatura (Pérez-Casas, 1989) del ajuste del modelo TKCP (entalpía de formación del enlace puente de hidrógeno (ΔH) y las constantes volumétricas de formación de dímeros K_2^ϕ , trimeros K_3^ϕ y tetrámeros K_4^ϕ) a los resultados de $\phi_{C1}(asoc)$ vs X_1 de n-alcoholes C_mE_0 en n-heptano a 298.15 K.

| C_mE_0 | $-\Delta H$ (kJ/mol) | K_2^ϕ | K_3^ϕ | K_4^ϕ | Suma |
|---------------|----------------------|------------|------------|------------|------|
| C_4E_0 exp. | 19.9 | 30.8 | - 1101 | 1939311 | 57.0 |
| C_6E_0 exp. | 19.6 | 17.3 | 2616 | 2356327 | 9.7 |
| C_6E_0 lit. | 28.6 | 7 | 900 | 779000 | |
| C_7E_0 exp. | 21.3 | 29.5 | 1041 | 4854402 | 15.3 |
| C_7E_0 lit. | 28.7 | 14 | 5700 | 823000 | |
| C_8E_0 exp. | 19.6 | 26.3 | - 3134 | 2915042 | 9.3 |
| C_8E_0 lit. | 28.0 | 0 | 14800 | 467000 | |

En la tabla se observa que el ajuste utilizado predice que las especies dominantes en solución son los tetrámeros y que la fracción de dímeros y trimeros es muy pequeña. Los valores de la literatura generan similares resultados.

Para indicar la bondad del ajuste obtenido se muestra en la figura 216a los resultados experimentales y el ajuste del modelo TKCP a los datos de $\phi_{C1}(asoc)$ vs X_1 del n-heptano C_7E_0 en n-heptano a 298.15 K. También se presenta la distribución de especies asociadas en función de la composición obtenidas del ajuste (figura 216b). Se observa la excelente reproducibilidad de la conducta experimental por parte del modelo y que las especies que se forman inclusive en alta dilución son los tetrámeros cíclicos. Existe evidencia experimental que confirma esta conclusión. El anillo de ocho átomos que forma el tetrámero cíclico es una estructura muy estable y ordenada (Vinogradov, 1971).

El siguiente paso es ahora analizar los resultados experimentales de las capacidades caloríficas molares aparente y parcial para los anfífilos C_mE_n con $n \neq 0$. La figura 217 contiene los valores de ϕ_{C1} vs X_1 para los anfífilos C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_5E_1 y C_6E_1 (C_mE_1) en n-heptano a 298.15 K. Se observa una disminución dramática del comportamiento en comparación con la conducta de los n-alcoholes (figuras 211 & 212).

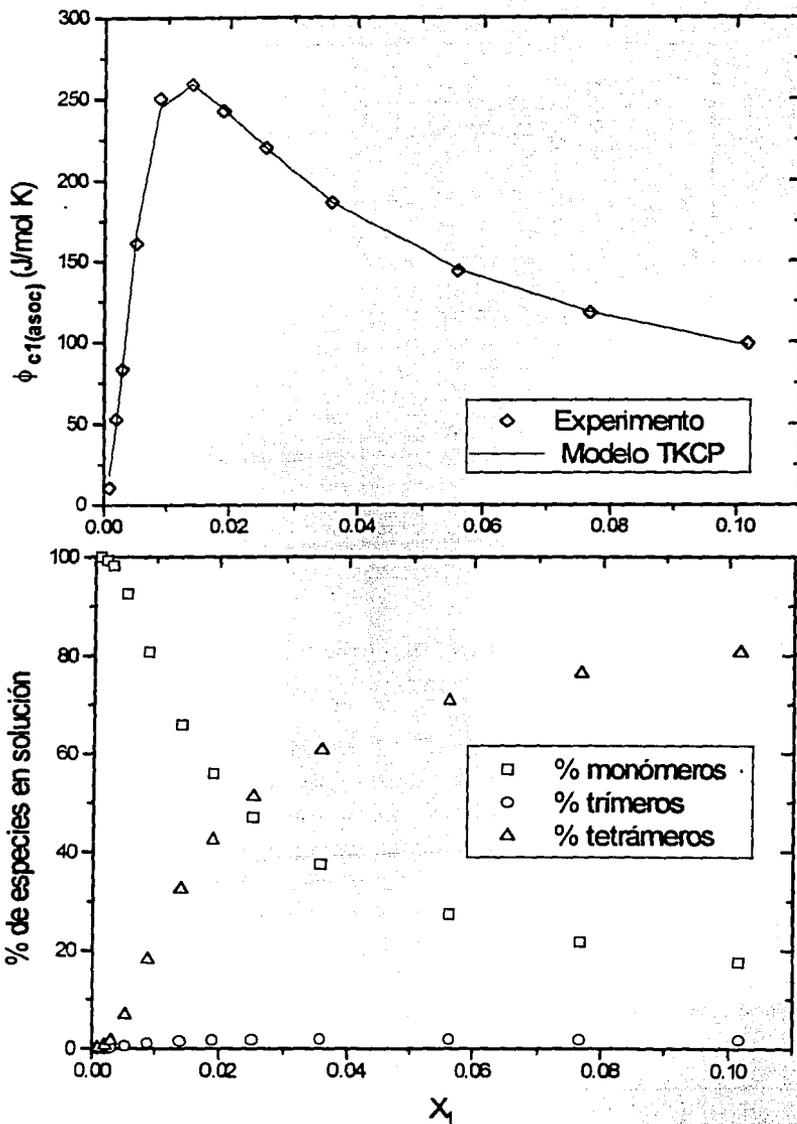


Figura 216. Ajuste del modelo TKCP (a) y distribución de especies (b) a los datos de $\phi_{c1(asoc)}$ vs X_1 del n-heptano C_7E_0 en n-heptano a 298.15 K.

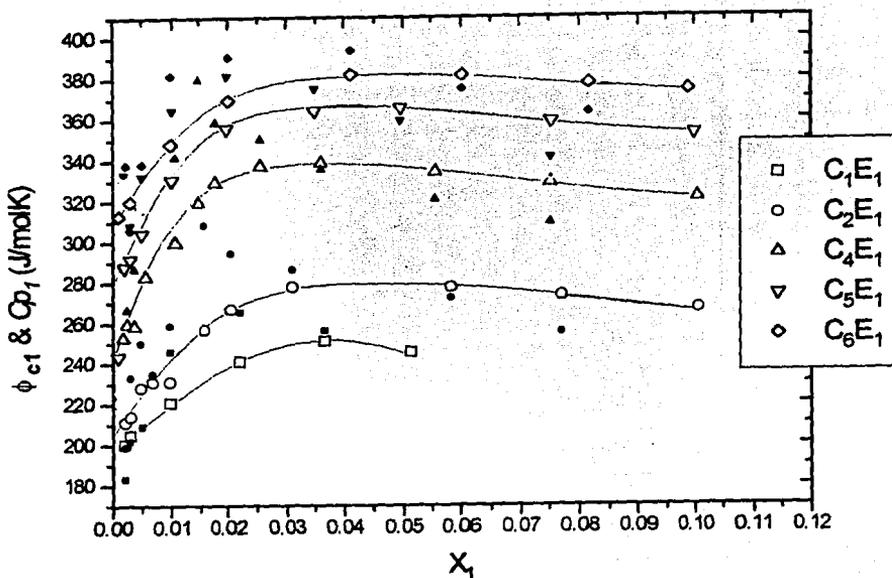


Figura 217. Resultados experimentales de ϕ_{c1} (símbolos vacíos) y C_{p1} (símbolos llenos) de los anfífilos C_1E_1 , C_2E_1 , C_4E_1 , C_5E_1 y C_6E_1 (C_mE_1) en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

Se observa en esta figura que ϕ_{c1} se incrementa menos rápido considerando el mismo intervalo que en el caso de los n-alcoholes. Además, alcanza un máximo menos pronunciado (entre 40 y 90 J/mol K vs el valor de 250 J/mol K para los n-alcoholes) que ocurre a mayor composición ($X_1 = 0.03$) y luego disminuye poco a poco. Estos resultados parecen indicar que la auto asociación de los anfífilos C_mE_n en solventes no polares es menor que la de los n-alcoholes C_mE_0 . El primer paso para corroborar esta suposición es obtener de la gráfica la capacidad calorífica estandar de cada soluto. La tabla 69 contiene esta información.

Tabla 69. Capacidades caloríficas molares estandar C_{p1}° (± 10 J/mol K) del experimento para anfífilos C_mE_n en n-heptano a 298.15 K.

| C_mE_n | C_1E_1 | C_2E_1 | C_4E_1 | C_5E_1 | C_6E_1 |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C_{p1}° | 195 | 205 | 245 | 280 | 310 |

Al comparar las capacidades caloríficas estandar Cp°_l con las capacidades caloríficas de los solutos en estado líquido puro Cp° (tabla 70) se observa que la Cp°_l es mayor, lo que indica que en dilución infinita en n-heptano las moléculas solvatadas de los anfifilos C_mE_1 poseen una estructura más sensible a la temperatura, en forma opuesta a como ocurre en los n-alcoholes. La diferencia puede deberse a que el estado puro de los C_mE_1 tiene una estructura muy poco sensible a la temperatura.

Tabla 70. Capacidades caloríficas molares Cp° (J/mol K) de los anfifilos C_mE_n en estado líquido puro a 298.15 K (Riddick, 1970).

| C_mE_n | C_1E_1 | C_2E_1 | C_4E_1 |
|--------------|----------|----------|----------|
| Cp° | 167.4 | 209.2 | 276.1 |

El ajuste del modelo TKCP a los datos $\phi_{c1(asoc)}$ vs X_1 de estos anfifilos se muestra en la figura 218.

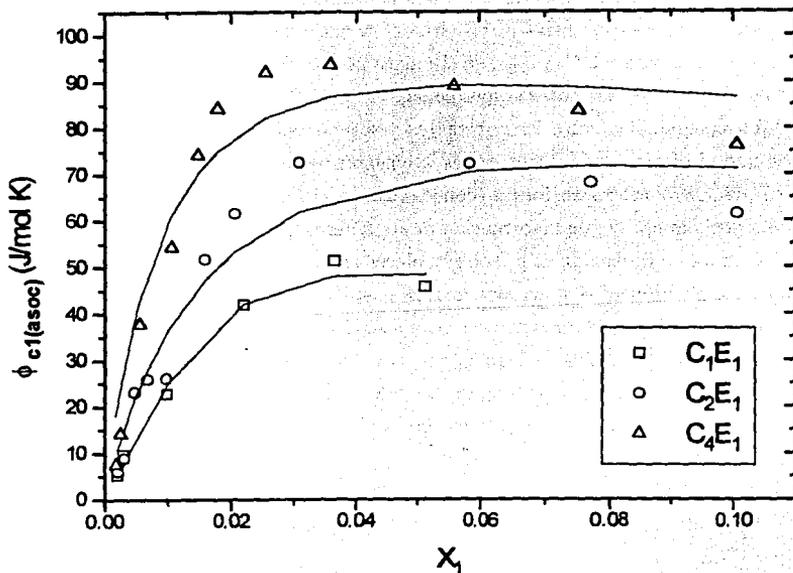


Figura 218. Ajuste del modelo TKCP (línea continua) a los datos de $\phi_{c1(asoc)}$ (símbolos llenos) vs X_1 de anfifilos C_mE_n en n-heptano a 298.15 K.

Se observa que el modelo TKCP reproduce en forma aproximada la conducta de estos anfífilos. Los parámetros de cada ajuste se ubican en la tabla 71.

Tabla 71. Parámetros obtenidos del ajuste del modelo TKCP (entalpía de formación del enlace puente de hidrógeno (ΔH) y las constantes volumétricas de formación de dímeros K_2^ϕ , trímeros K_3^ϕ y tetrámeros K_4^ϕ) a los datos de $\phi_{C1}(\text{asoc})$ vs X_1 de anfífilos C_mE_1 en n-C7 a 298.15 K.

| C_mE_1 | $-\Delta H$ (kJ/mol) | K_2^ϕ | K_3^ϕ | K_4^ϕ | Suma |
|----------|----------------------|------------|------------|------------|------|
| C_1E_1 | 9.7 | 16.0 | 1716 | -0.83 | 4.50 |
| C_2E_1 | 13.4 | 21.3 | -214 | 550 | 42.8 |
| C_4E_1 | 14.2 | 39.1 | -369 | 990 | 59.0 |
| C_5E_1 | 14.2 | 26.8 | -296 | 997 | 47.9 |
| C_6E_1 | 12.6 | 29.2 | -234 | 594 | 19.6 |

Se observa en esta tabla los bajos valores del enlace puente de hidrógeno en comparación con el valor promedio de 20.1 kJ/mol obtenido para los n.alcoholes (tabla 67). Este resultado señala que los enlaces son menos energéticos, lo que puede deberse a que no se forman enlaces colineales (Vinogradov, 1971) o a que el enlace puente de hidrógeno puede estar compartido por varias secciones de la molécula (Singelenberg; 1991a y b).

La comparación entre las constantes volumétricas de asociación de cada sistema parecen indicar que el dímero es la especie más abundante en los anfífilos C_mE_1 en n-heptano, que el trímero prácticamente no se forma (con excepción del anfífilo C_1E_1 donde parece ser igual de estable que el dímero) y que la formación de tetrámeros es muy pequeña.

Con esta información se puede establecer en general el proceso de autoasociación de estos anfífilos: en dilución infinita sus monómeros poseen una estructura más sensible a la temperatura que el estado líquido. Al aumentar la composición los monómeros solvatados se acercan para formar especies más sensibles a la temperatura vía un puente de hidrógeno débil. Las especies más favorables que se forman son dímeros en solución. Esta formación de dímeros incrementa su capacidad calorífica molar aparente hasta que se llega a una composición alrededor de $X_1 = 0.03$, donde el promedio de estructuras formadas y destruidas se modifica poco y así lo hace la capacidad calorífica.

El efecto de incrementar el número de grupos etoxilados a dos en la agregación de los anfífilos C_mE_n en solventes no polares se muestra en la figura 219, que contiene los valores experimentales de ϕ_{C1} vs X_1 para los anfífilos C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 (C_mE_2) en n-heptano a 298.15 K.

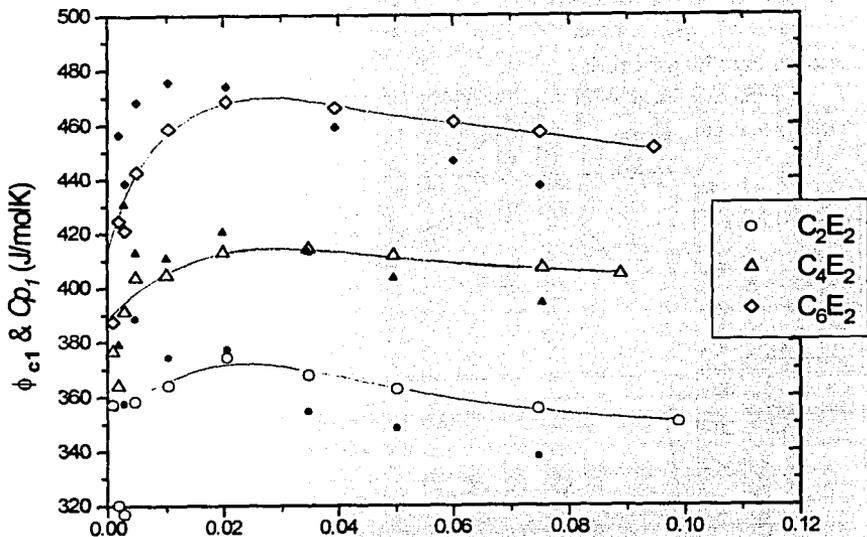


Figura 219. Resultados experimentales de ϕ_{c1} (símbolos vacíos) y Cp_1 (símbolos llenos) de los anfífilos C_2E_2 , C_4E_2 y C_6E_2 (C_mE_2) en n-heptano vs X_1 a 298.15 K.

Se observa en esta figura que, como ocurrió con la serie de anfífilos C_mE_1 , ϕ_{c1} aumenta poco al aumentar la composición, alcanza un máximo alrededor de $X_1 = 0.02$ y éste máximo es de menor intensidad al disminuir la porción alquílica m del anfífilo C_mE_2 . Con respecto a los resultados obtenidos para los solutos C_mE_0 y C_mE_1 , la conducta de los anfífilos C_mE_2 indica que su agregación es la menor de los tres casos. De las gráficas se obtiene la Cp estándar Cp°_1 para cada soluto (tabla 72). Al comparar este valor con la Cp° del anfífilo C_2E_2 en estado líquido puro (301.2 J/mol K, Riddick, 1970) se vuelve a encontrar que Cp°_1 es mayor a Cp° .

Tabla 72. Capacidades caloríficas molares estándar Cp°_1 (± 10 J/mol K) del experimento para anfífilos C_mE_2 en n-heptano a 298.15 K.

| C_mE_2 | C_2E_2 | C_4E_2 | C_6E_2 |
|--------------|----------|----------|----------|
| Cp°_1 | 355 | 390 | 415 |

De las tablas 69 y 72 se obtiene que la comparación de valores de Cp° en cada serie de anfilios C_mE_1 (sin considerar C_1E_1 y C_2E_1) y C_mE_2 genera un valor promedio de 30 ± 5 J/mol K asociado al incremento en Cp° por cada grupo metileno. Es decir, un incremento similar al encontrado en los n-alcoholes.

Para cuantificar el proceso de agregación de esta serie de solutos se aplicó el modelo TKCP a los datos $\phi_{c1}(\text{asoc})$ vs X_1 (figura 220).

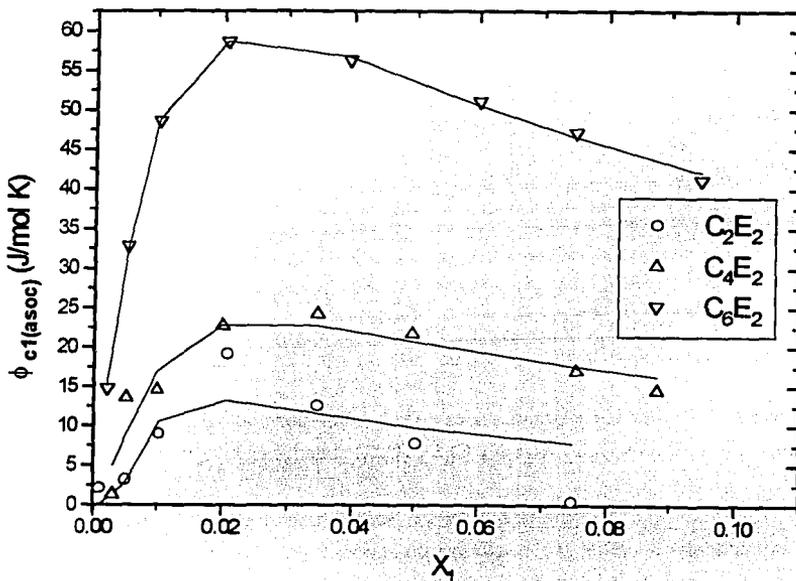


Figura 220. Ajuste del modelo TKCP (línea continua) a los datos de $\phi_{c1}(\text{asoc})$ (símbolos vacíos) vs X_1 de anfilios C_mE_2 en n-heptano a 298.15 K.

Se observa que el modelo TKCP reproduce adecuadamente la conducta de estos anfilios. Los parámetros de cada ajuste se ubican en la tabla 73. En esta tabla se observa que el enlace de hidrógeno que asocia a los anfilios C_mE_2 es menor al valor promedio de los anfilios C_mE_1 (12.8 kJ/mol, tabla 71) y de los n-alcoholes (20.1 kJ/mol, tabla 67), lo que indica que su enlace de menor energía puede deberse a la presencia de los conformeros A-5 y A-8 (figura 11) estabilizados por enlaces de hidrógeno intramoleculares. Estos anfilios también presentan como especie predominante a los dímeros pero, debido a que su porción etoxilada es mayor, también forman una cantidad importante de trímeros y tetrámeros.

Tabla 73. Parámetros obtenidos del ajuste del modelo TKCP (entalpía de formación del enlace puente de hidrógeno (ΔH) y las constantes volumétricas de formación de dímeros K_2^ϕ , trímeros K_3^ϕ y tetrameros K_4^ϕ) a los datos de $\phi_{c1}(\text{asoc})$ vs X_1 de anfífilos C_mE_2 en n-C7 a 298.15 K.

| C_mE_2 | $-\Delta H$ (kJ/mol) | K_2^ϕ | K_3^ϕ | K_4^ϕ | Suma |
|----------|----------------------|------------|------------|------------|------|
| C_2E_2 | 10.1 | 0.23 | 16345 | 263933 | 28.0 |
| C_4E_2 | 10.7 | 71.6 | 1627 | 11223 | 39.4 |
| C_6E_2 | 10.8 | 48.4 | 3350 | 109653 | 0.3 |

El efecto de incrementar poco a poco el número de grupos etoxilados se ilustra en la figura 221, para los datos de los datos $\phi_{c1}(\text{asoc})$ vs X_1 y el ajuste del modelo TKCP de los anfífilos C_4E_0 , C_4E_1 y C_4E_2 en n-heptano a 298.15 K. La distribución de especies de estos tres anfífilos se presenta en la figura 212. Se observa que las especies predominantes en solución son los tetrameros para C_4E_0 , los dímeros para C_4E_1 y C_4E_2 , donde ya empiezan a ser importantes también los trímeros

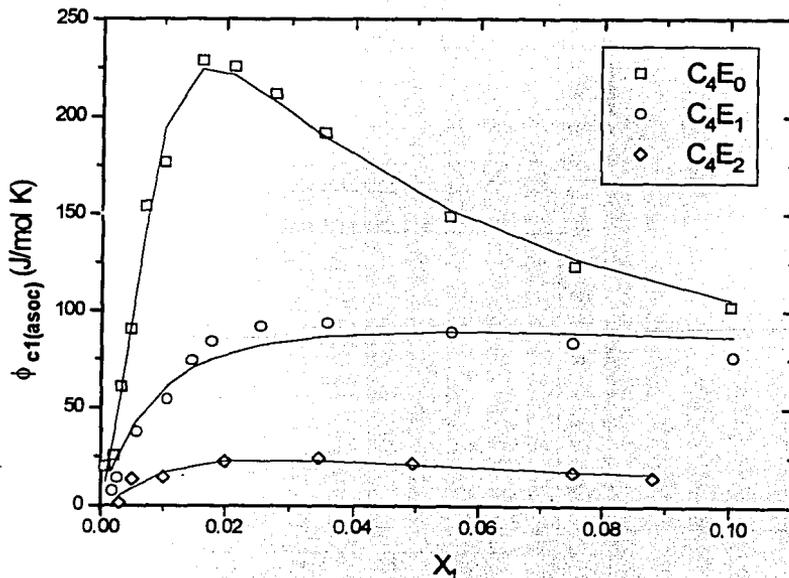


Figura 221. Ajuste del modelo TKCP (línea continua) a los datos de $\phi_{c1}(\text{asoc})$ (símbolos llenos) vs X_1 de los anfífilos C_4E_0 , C_4E_1 y C_4E_2 en n-heptano a 298.15 K.

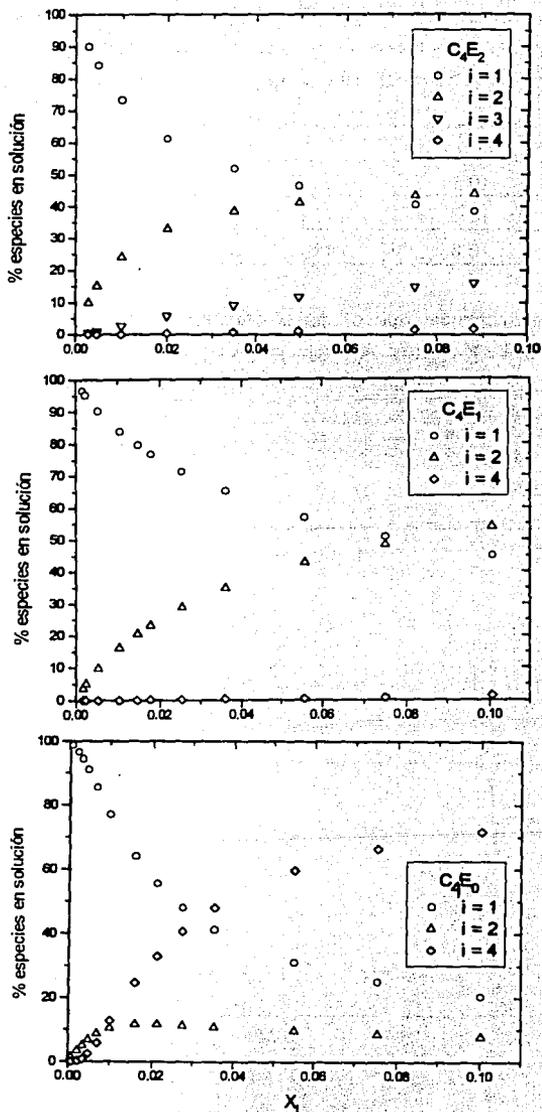


Figura 222. Distribución de especies vs X_1 de los anfífilos C_4E_0 , C_4E_1 y C_4E_2 en n-heptano a 298.15 K.

6.2.2 Propiedades de superficie.

Existen muy pocos estudios termodinámicos sobre las propiedades superficiales de los sistemas anfífilo C_mE_n en disolventes no polares (n-alcános). De éstos, todos se refieren a mediciones de tensión superficial de sistemas n-alcohol en n-alcano (Myers, 1974; McLure, 1982 & Papaioannou, 1994). Como los n-alcoholes poseen valores de tensión superficial mayores que los n-alcános como el n-hexano y n-heptano, entonces al añadir un n-alcohol a estos solventes la tensión de la solución aumenta (figura 54). Al calcular la tensión superficial de exceso se obtiene que estos sistemas exhiben desviaciones negativas a la idealidad, que la σ^E no es simétrica y su mínimo se localiza en alta omposición del n-alcohol, que el mínimo se hace más pronunciado y ocurre a menor composición del alcohol al aumentar la cadena hidrocarbonada m (figura 223).

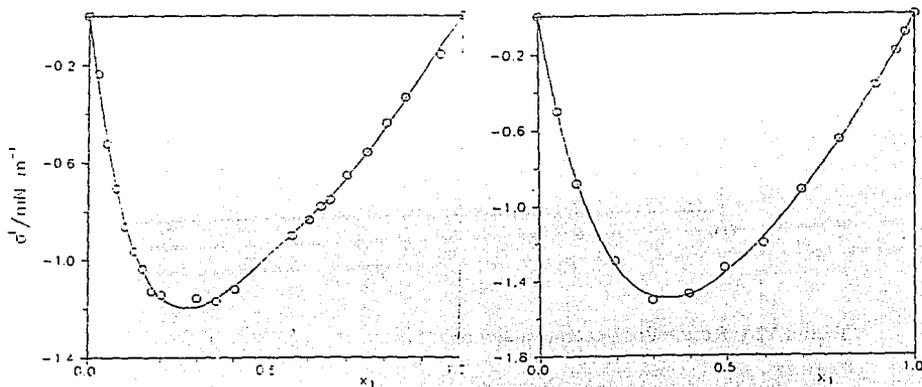


Figura 223. Tensiones superficiales de exceso de los anfífilos etanol (a) y n-propanol (b) en función de la fracción mol del n-heptano (Papaioannou, 1994).

Con esta información se iniciaron los experimentos de estabilidad de espumas transitorias en la mezcla n-propanol en n-heptano a 298.15 K, en todo el intervalo de composición. El resultado fué que la espuma producida era despreciable para ser medida y que el sistema se evaporaba rápidamente, por lo que la composición de partida se modificaba grandemente. Es decir, los estudios de estabilidad de espumas en sistemas n-alcoholes en n-heptano deben hacerse en sistemas cerrados, en temperaturas mucho más bajas que 298.15 K y con otros métodos que permitan estimar sus pequeñísimos índices de estabilidad.

El siguiente paso fué determinar la curva de tensión superficial en todo el intervalo de composición de algún anfífilo C_mE_n en n-heptano. La figura 214 muestra los resultados experimentales de σ corregida vs X_1 del anfífilo C_4E_1 en n-heptano a 298.15 K

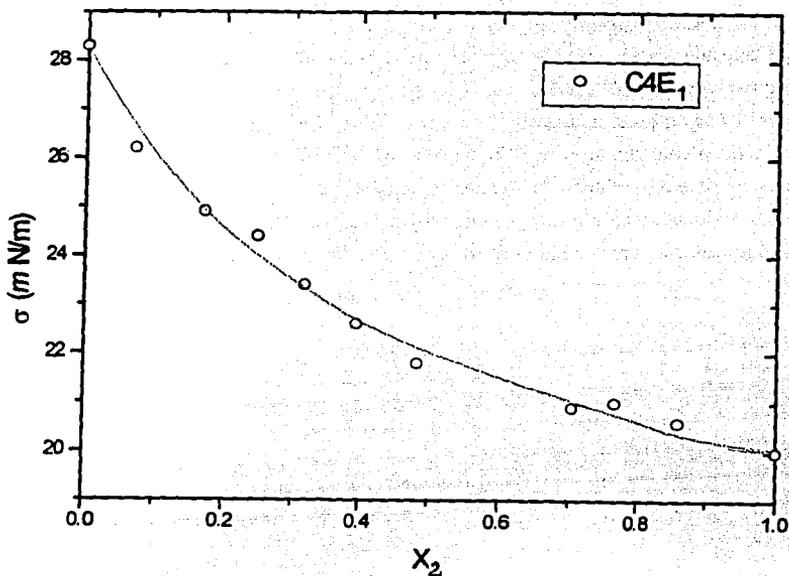


Figura 224. Resultados experimentales de σ corregida vs X_2 del anfifilo C_4E_1 en n-heptano a 298.15 K

En esta gráfica se observa que al añadir n-heptano al sistema la tensión superficial disminuye en prácticamente en 7 mN/m, que es un decremento mayor a las 4 mN/m que disminuyen en el sistema n-propanol + n-heptano (figura 54). Sin embargo, los resultados de estabilidad de espumas transitorias en todo el intervalo de composición para este sistema y el compuesto por $C_4E_2 + nC_7$ (valores constantes y muy bajos) indican un comportamiento muy similar al de los n-alcoholes. Inicialmente se pensó que la baja volatilidad de los sistemas $C_4E_2 + nC_7$ (Dolch, 1986) era suficiente para poder tener éxito en la obtención de estabilidad de espumas transientes diferentes a un valor constante en todo el intervalo de composición, a pesar de introducir burbujas de aire seco a flujos de 100 y 200 ml/minuto.

El siguiente paso fue aumentar la viscosidad del solvente. La figura 225a muestra los resultados experimentales de σ sin corregir vs X_1 de los anfifilos C_4E_0 , C_4E_1 y C_4E_1 en el solvente n-hexadecano a 298.15 K, mientras que la figura 225b contiene los índices de espuma de éstos sistemas en la forma de volumen de espuma para los flujos de aire trabajados.

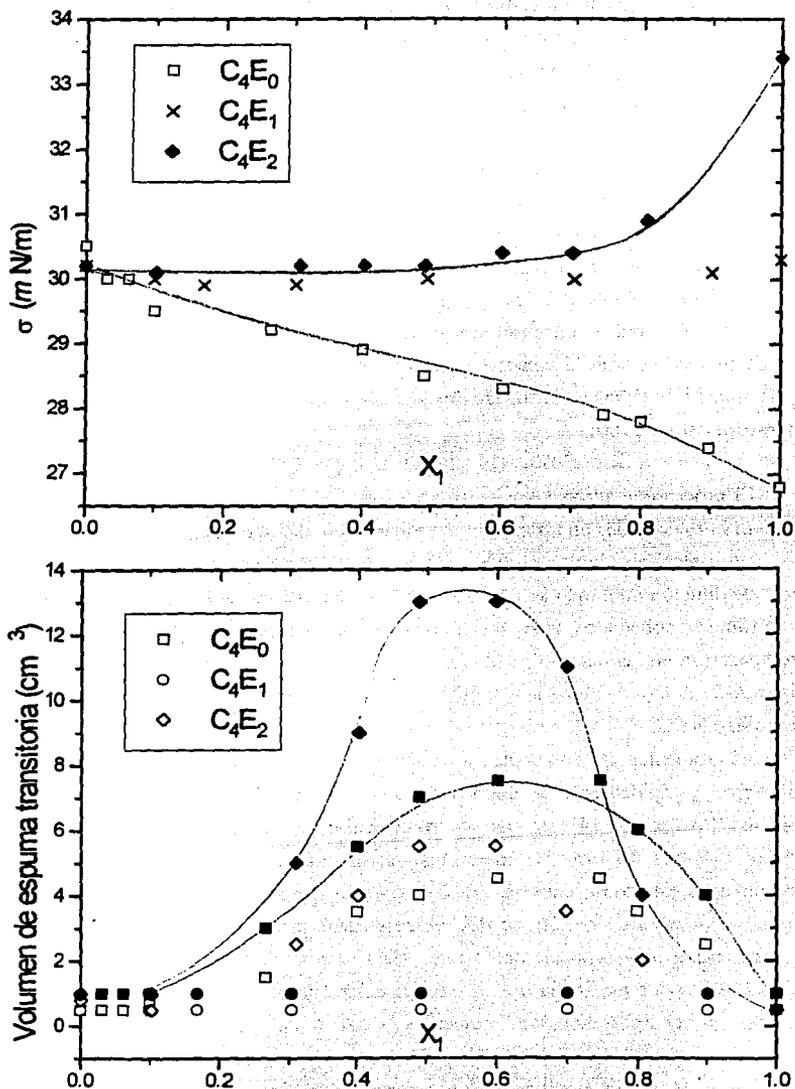


Figura 225. σ sin corregir (a) y Volúmenes de espuma a los flujos de 200 ml/minuto (símbolos llenos) y 100 ml/minuto (símbolos vacíos) vs X_1 de C_4E_0 , C_4E_1 y C_4E_1 en n-C16 a 298.15 K

Se observa que el n-alcohol C_4E_0 disminuye la tensión superficial de las soluciones en n-hexadecano y que esta disminución es inicialmente lineal y después presenta una disminución ligeramente mayor a partir de $X_1 = 0.6$, que es donde ocurre el máximo del volumen de espuma formada en los dos flujos estudiados. El sistema con el anfífilo C_1E_1 presenta un σ prácticamente constante y así también lo es su volumen de espuma. Finalmente, el anfífilo C_4E_2 aumenta la σ del sistema poco a poco hasta que en una composición alrededor de $X_1 = 0.5$ se inicia un incremento rápido, que es más pronunciado arriba de $X_1 = 0.8$, es decir, presenta el gradiente de tensión superficial más dramático de los tres sistemas. El volumen de espuma que forma es el mayor de los tres y presenta un máximo alrededor de $X_1 = 0.55$ para un flujo de 200 ml/minuto y alrededor de $X_1 = 0.6$ para un flujo de 100 ml/minuto.

Estos resultados muestran claramente que para que las espumas transitorias presenten cierta estabilidad es crucial contar con un gradiente de tensión superficial (lo que a su vez genera una elasticidad de Gibbs en la superficie) y cierta viscosidad en el sistema, como se ha indicado en la literatura (Ross, 1980).

6.2.3 Análisis global del proceso de agregación.

El proceso de agregación de los anfífilos C_mE_n en n-heptano a 298.15 K es similar al que presentan los n-alcoholes en las mismas condiciones, aunque es menos complejo.

En n-alcoholes los monómeros poseen una estructura menos sensible a la temperatura en estado de dilución infinita si se comparan con su estructura en estado líquido puro, mientras que los monómeros solvatados de los anfífilos C_mE_n poseen una estructura más sensible a los cambios de temperatura en las mismas condiciones. Tal vez esto se deba a la presencia de las estructuras cíclicas A-5, A-8 y A-11 en los anfífilos C_mE_n (figura 54) formadas por puentes de hidrógeno intramoleculares.

Al aumentar la composición las moléculas no continúan por mucho tiempo como monómeros y rápidamente se comienzan a asociar en forma gradual via enlaces puentes de hidrógeno fuertes. En el caso de los n-alcoholes se forman dímeros, trímeros, tetrámeros y especies mayores (figura 53) pero los resultados obtenidos corroboran que las especies predominantes son los tetrámeros. En el caso de los anfífilos C_mE_n el proceso de auto asociación via enlaces puentes de hidrógeno débiles se detiene prácticamente en la formación de dímeros, cuya estructura, muy probablemente sea cíclica, con anillos de diez A-10 y siete A-7 elementos (figura 226), lo que explica la menor energía calculada para cada enlace puente de hidrógeno. Al aumentar la composición las moléculas existen en gran proporción como monómeros (seguramente formando puentes de hidrógeno intramoleculares) y se requiere una gran composición para que la fracción de especies diméricas sea importante y compita con los monómeros. Al aumentar más la composición este esquema parece continuar.

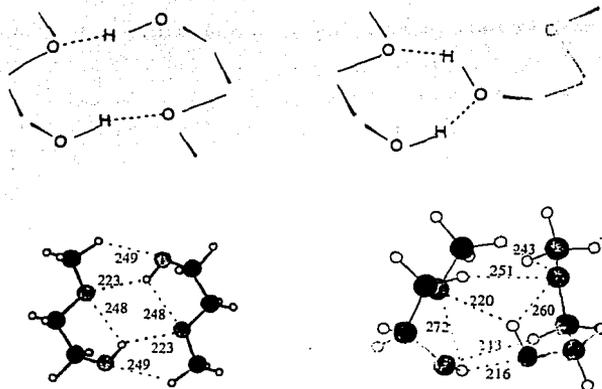


Figura 226. Estructura de los dímeros de diez (A-10) y siete (A-7) elementos calculados por métodos *ab initio* para el anfífilo C₁E₁ (Gil, 1995).

Los resultados experimentales de las propiedades termodinámicas de superficie en el intervalo donde empieza a ocurrir la auto asociación de estos anfífilos en n-alcanos no indica algún efecto importante y, de hecho, uno debe alcanzar grandes composiciones del anfífilo, mayores a la mezcla equimolar, para que ocurran cambios importantes en la superficie. Cuando estos cambio ocurren parecen relacionarse únicamente con los valores de tensión superficial y viscosidad de los componentes puros y no con el proceso de agregación en solución.

6.3 Sistemas ternarios

Existen muchos estudios termodinámicos experimentales sobre los sistemas ternarios agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n , entre los que destacan los realizados por los grupos liderados por H.Kuneida, K.Shinoda, M.Kahlweit, S.Friberg, D.Langevin, J.C.Ravey, R.Tanaka, G.Olofsson, K.Bonkhoff, M.Aratono, D.H.Smith, L.E.Scriven, H.T.Davis, etc. En particular, sólo existe un estudio preliminar previo que utilizó a la capacidad calorífica como sensor de las microestructuras presentes en estos complejos sistemas, pero se enfocó principalmente a caracterizar el estado del n-alcano en el sistema (Desnoyers, 1979). En virtud de la alta sensibilidad de esta propiedad para detectar el proceso de agregación que presentan los anfífilos C_mE_n tanto en medio acuoso como en medio no polar, se pretende ahora iniciar el estudio sistemático de la conducta de esta propiedad en los sistemas de interés a lo largo de la curva binodal, para que al comparar los resultados con los obtenidos previamente para los sistemas binarios, se pueda identificar la estructura que guardan los anfífilos en estos sistemas. Sin embargo, para realizar el cálculo y análisis apropiado de la capacidad calorífica molar aparente del anfífilo en la región de interés se necesita conocer con precisión el diagrama de fases y las composiciones de las fases en coexistencia, lo que, desafortunadamente, solo se ha reportado para muy pocos sistemas del tipo agua + aceite + tensoactivo.

Entre los diagramas de fases reportados en la literatura se seleccionó el correspondiente al sistema agua (1) + n-decano (3) + anfífilo C_4E_1 (2) a 298.15 K (figura 227).

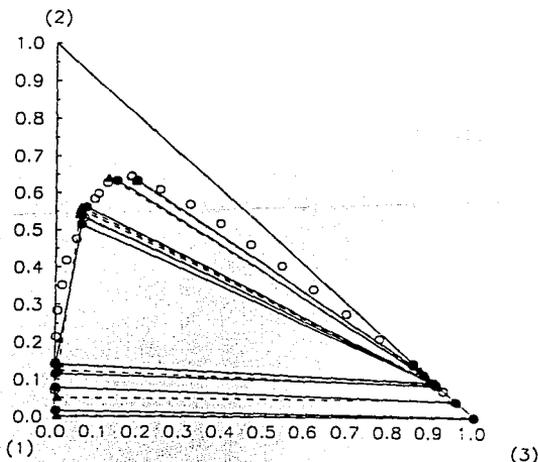


Figura 227. Diagrama de fases y líneas de unión del sistema agua (1) + n-decano (3) + anfífilo C_4E_1 (2) a 298.15 K (Brandani, 1994).

Se observa que este sistema ternario presenta un zona de tres fases líquidas a 298.15, pero en composiciones alejadas de composiciones donde se espera que ocurran los cambios de agregación más importantes para el anfifilo C_4E_1 . La tabla 74 contiene las composiciones en coexistencia de la región de dos fases ubicada en la base del diagrama ternario de la figura 227.

Tabla 74. Composiciones en coexistencia (X_i) de las fases en coexistencia de la región de dos fases ubicada en la base del diagrama ternario agua (1) + n-decano (3) + anfifilo C_4E_1 (2) a 298.15 K.

| Fase rica en agua | | | Fase rica en n-decano | | |
|-------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| X_1 | X_2 | X_3 | X_1 | X_2 | X_3 |
| 0.980 | 0.140 | 0.001 | 0.003 | 0.093 | 0.904 |
| 0.920 | 0.078 | 0.002 | 0.001 | 0.042 | 0.957 |
| 0.883 | 0.115 | 0.002 | 0.003 | 0.087 | 0.910 |

En esta tabla se observa que, al añadir el anfifilo a la mezcla de agua y n-decano, ocurre una distribución del soluto en la que se concentra principalmente en la fase acuosa.

Para la preparación de muestras en este sistema se hicieron los cálculos por separado, como si se fueran a preparar los sistemas C_4E_1 en agua y en n-decano, y se homogeneizaron y equilibraron adecuadamente. De esta manera se cuenta con volumen suficiente en cada fase para hacer las determinaciones de densidad y capacidad calorífica volumétrica. Además, existe una gran ventaja en este sistema, ya que en cada fase pura se presenta el mayor cambio de agregación antes de $X_1 = 0.01$, lo que en principio permita estudiar con las mismas muestras ambos procesos de agregación en las fases saturadas.

El paso siguiente fué el de interpolar las composiciones de anfifilo y solvente en cada fase saturada a partir de las composiciones totales preparadas en el diagrama ternario correspondiente a un triángulo equilátero del sistema agua (1) + n-decano (3) + anfifilo C_4E_1 (2). La obtención de estas composiciones en coexistencia es crucial en el análisis de los resultados de propiedades molares aparentes. En este punto es importante señalar que la incertidumbre experimental obtenida para las composiciones interpoladas es de $\delta X_1 = 0.001$ para la fase acuosa y la fase orgánica, pero este valor para la fase rica en n-decano se empeora al disminuir la composición global debido a la baja solubilidad del anfifilo en ella.

Entonces se separan las fases en coexistencia y se determina a cada una de ellas la densidad y capacidad calorífica. Los resultados de este experimento se discuten junto con los obtenidos previamente para cada solvente en las siguientes dos secciones.

6.3.1 Fase acuosa.

La figura 228 muestra los resultados experimentales de la densidad de las soluciones del anfifilo C_4E_1 en medio acuoso y en medio acuoso saturado de n-decano, en función de la fracción mol del anfifilo en el bulto, a 298.15 K

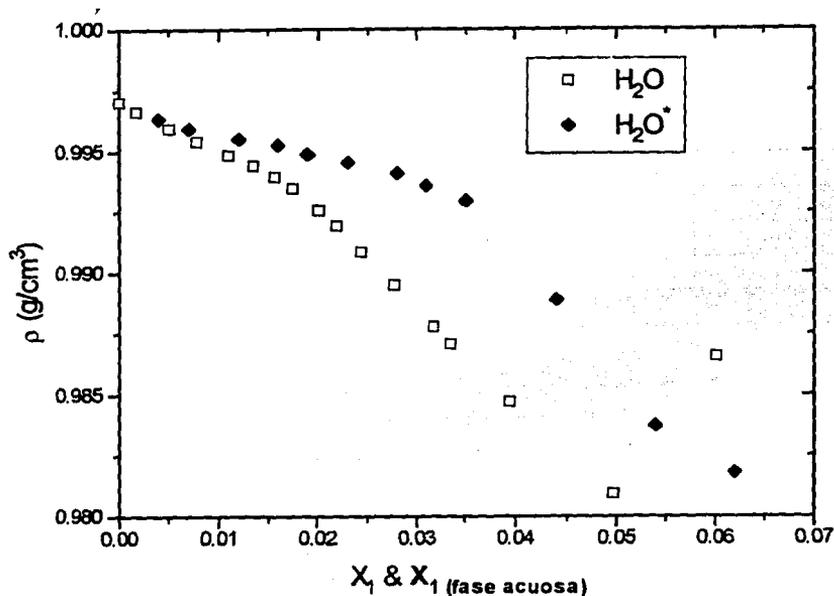


Figura 228. Densidad de las soluciones del anfifilo C_4E_1 en medio acuoso (H_2O) y en medio acuoso saturado de n-decano(H_2O^*) vs X_1 a 298.15 K.

Se observa en esta figura que el efecto de utilizar una fase acuosa saturada de n-decano en el proceso de agregación del anfifilo C_4E_1 es importante. Se sigue obteniendo un cambio de pendiente característico de la cac, pero ahora a una composición mucho mayor ($X_1 = 0.035$). Además, el cambio de pendiente es menos dramático.

El incremento en la cac obtenido puede deberse a que ahora la superficie que debe saturarse para que después ocurra la agregación es una interface líquido - líquido, que puede presentar una adsorción muy diferente a la que aparece en la superficie líquido - vapor.

Con estos datos se calcula el volumen molar aparente del anfifilo en la fase acuosa saturada de n-decano (como su concentración en la fase acuosa es mínim se consideró como solvente sólo al agua) y se compara con los valores obtenidos en agua pura (figura 229).

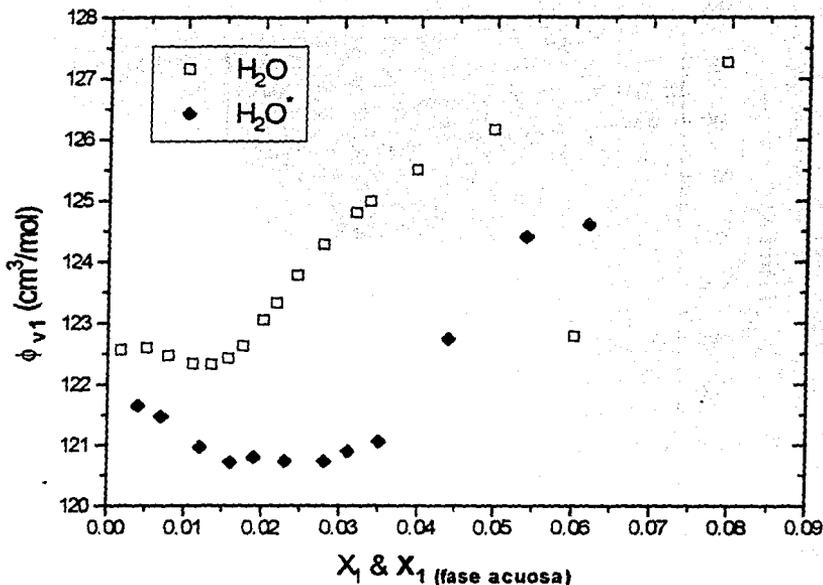


Figura 229. Volumen molar aparente del anfífilo C_4E_1 en medio acuoso (H_2O) y en medio acuoso saturado de n-decano (H_2O^*) vs X_1 a 298.15 K.

Al analizar esta gráfica se nota que el volumen molar estándar disminuyó ligeramente, tal vez porque ahora la estructura del agua saturada con n-decano se incrementa y aumenta el efecto hidrofóbico. Al aumentar la composición se obtiene la conducta normal de interacciones hidrofóbicas (ϕ_{v1} disminuye) seguida por la agregación en solución (ϕ_{v1} aumenta). En virtud de la gran incertidumbre en las composiciones del anfífilo en la fase acuosa saturada del alcano, no es recomendable el obtener funciones derivadas de las ya obtenidas ni ajustar algún modelo teórico. Lo que sí es evidente es que el proceso de agregación ocurre a mayor composición (mínimo en la propiedad ϕ_{v1} ocurre en $X_1 = 0.025$) y, desde el punto de vista del volumen, ocurre en forma similar al que aparece en agua pura.

Con respecto a la capacidad calorífica, la figura 230 muestra los resultados experimentales de esta propiedad para las soluciones del anfífilo C_4E_1 en medio acuoso y en medio acuoso saturado de n-decano, en función de la fracción mol del anfífilo en el bulto, a 298.15 K. Como en el caso de la densidad (figura 228), se observa un cambio de conducta similar al que ocurre en agua pura. El máximo en C_p^V aparece ahora alrededor de $X_1 = 0.030$, i. e. mayor que en agua.

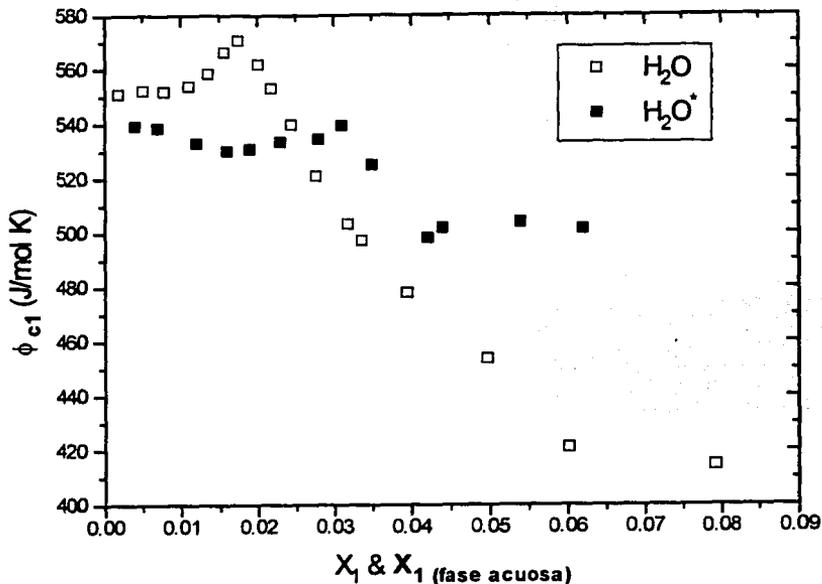


Figura 230. Capacidad calorífica volumétrica de las soluciones del anfífilo C_4E_1 en medio acuoso (H_2O) y en medio acuoso saturado de n-decano (H_2O^*) vs X_1 a 298.15 K.

También se observa que la disminución en la capacidad calorífica volumétrica luego del máximo es menor que en el caso del agua pura.

Con estos datos se calcula la capacidad calorífica molar aparente del anfífilo en la fase acuosa saturada de n-decano (como su concentración en la fase acuosa es mínima se consideró como solvente sólo al agua) y se compara con los valores obtenidos en agua pura (figura 231). Se obtiene una capacidad calorífica estándar ligeramente menor a la encontrada en agua pura, es decir, la estructura del anfífilo a dilución infinita parece ser poco menos sensible a cambios en la temperatura si el medio está saturado de n-decano. Al aumentar la composición el n-decano disuelto hace que la agregación aparezca a una concentración mayor que lo hace en agua pura. El máximo de ϕ_{c1} ocurre en $X_1 = 0.030$ y después se observa una disminución menos dramática que la que aparece en el agua pura.

En conclusión, el efecto del n-decano en la agregación es de alterar en forma mínima el volumen y capacidad calorífica estándar y hacer que la agregación del anfífilo C_4E_1 en agua saturada del alcano ocurra a una composición mayor ($X_1 = 0.030$) que en agua ($X_1 = 0.020$).

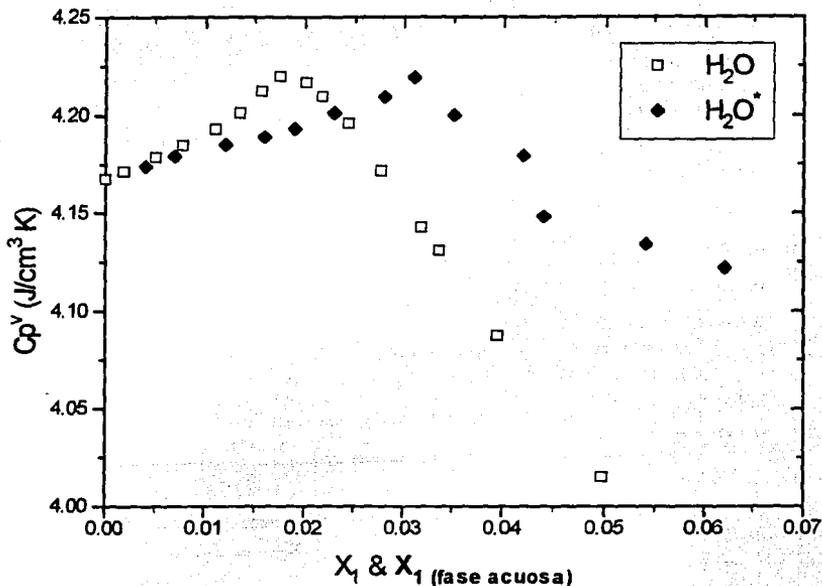


Figura 231. Capacidad calorífica molar aparente del anfífilo C_4E_1 en medio acuoso (H_2O) y en medio acuoso saturado de n-decano (H_2O^*) vs X_1 a 298.15 K.

6.3.2 Fase orgánica.

La figura 232a muestra los resultados experimentales de la densidad de las soluciones del anfífilo C_4E_1 en n-heptano y en n-decano saturado de agua, en función de la fracción mol del anfífilo en el bulto, a 298.15 K. Se observa que, debido a la gran incertidumbre de las composiciones interpoladas en la fase orgánica, las densidades no presentan una conducta definida como lo hacen en el n-alcano. También, por esta gran dispersión de datos no es posible calcular un valor confiable del volumen molar aparente ni se puede emitir algún juicio sobre el proceso de agregación de anfífilos C_mE_n en fase orgánica saturada de agua.

Al comparar los resultados de capacidad calorífica volumétrica de las soluciones del anfífilo C_4E_1 en n-heptano y en n-decano saturado de agua, en función de la fracción mol del anfífilo en el bulto, a 298.15 K (figura 232b) tampoco se puede hacer análisis alguno. La capacidad calorífica molar aparente calculada posee una conducta errónea para el tipo de sistema estudiado (disminuye al aumentar la composición y posee valores demasiado altos).

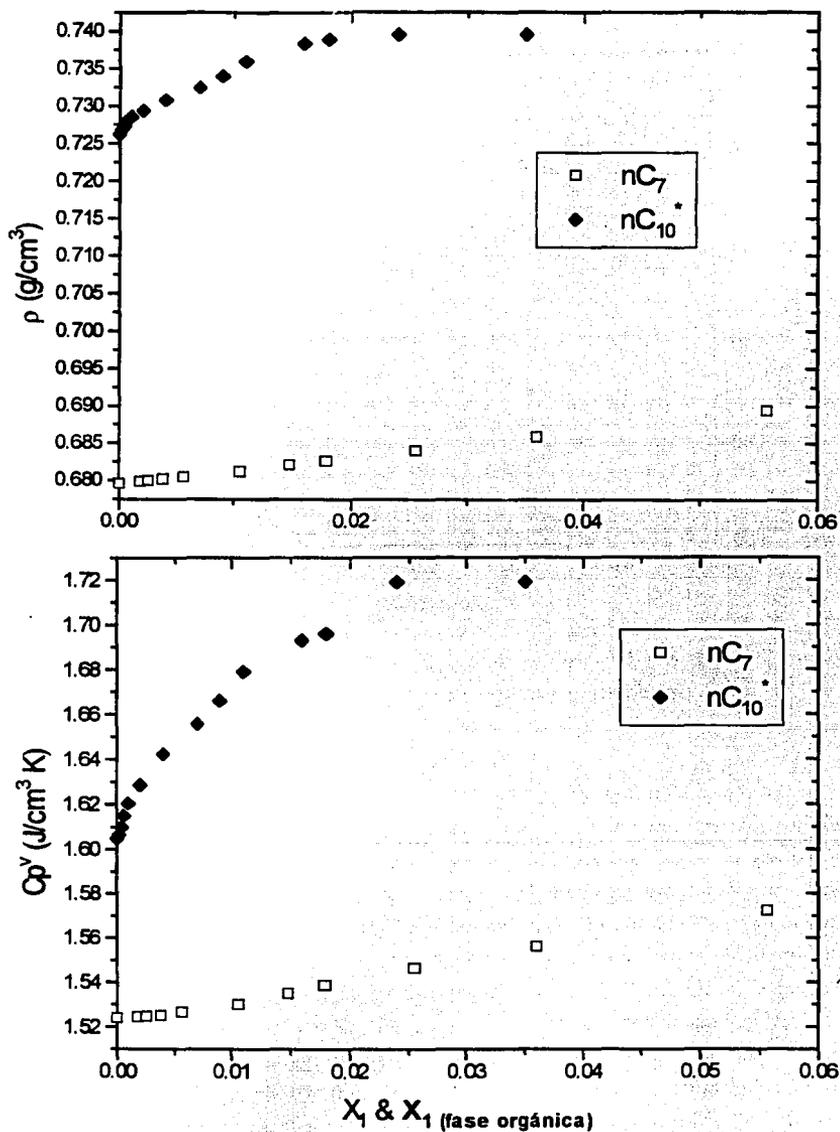


Figura 232. ρ (a) y Cp^V (b) de las soluciones del anfífilo C_4E_1 en n-heptano y en n-decano saturado de agua vs X_1 a 298.15 K.

7. Conclusiones y recomendaciones.

7.1 Agregación en agua.

1 El proceso de agregación de todos los anfífilos no iónicos del tipo C_mE_n con m entre 1 y 8 y n entre 0 y 5, en solución acuosa a 298.15 K, comienza con una adsorción espontánea en la superficie solución - aire, una disminución en el volumen y un aumento en la capacidad calorífica molares del soluto hidratado en dilución infinita (efecto hidrofóbico), continúa con un incremento paulatino en la adsorción superficial hasta llegar eventualmente a saturar la superficie a una composición, a partir de la cual aparecen agregados en solución en donde cada molécula de soluto incrementa su volumen y disminuye su capacidad calorífica.

2. Mediante el análisis de la conducta de propiedades volumétricas, calorimétricas y superficiales de sus soluciones acuosas se corroboró que los anfífilos no iónicos del tipo C_mE_n , con una sección alquílica m entre 6 y 8 y con un número de grupos etoxilados n mayor a 3, forman micelas en agua a 296.15 K con números de agregación mayores a 40 monómeros, a partir de una concentración C (moles/litro) llamada concentración micelas crítica (cmc) que es principalmente función de m ($\log C = 2 - 0.5 m$). Los valores de C corresponden al cambio drástico del comportamiento de las propiedades volumétricas, calorimétricas y superficiales en función de la composición. En particular, este grupo de anfífilos produce espumas persistentes. El grupo etoxilado tiene un carácter hidrofílico en cualquier condición y el aumentar su número en los anfífilos C_mE_n implica incrementar ligeramente la cmc.

3. Los anfífilos no iónicos del tipo C_mE_n , con una sección alquílica m de 4 o 5, sin importar su número de grupos etoxilados n , forman agregados en agua a 296.15 K a partir de una composición llamada concentración de agregación crítica (cac) que también es función de m ($\log C = 2 - 0.5 m$), donde $C =$ moles/litro. Sin embargo, los agregados formados cuando $m = 4$ están formados por menos de diez monómeros. En los anfífilos C_4E_n el grupo etoxilado se comporta como hidrofílico en las propiedades de bulto (conducta natural) e hidrofóbico en las propiedades superficiales, especialmente en la saturación (conducta anormal). Esta última conducta puede deberse a que al aumentar n alrededor de la saturación se pueden formar más fácilmente puentes de hidrógeno entre e intermoleculares que modifiquen el carácter hidrofílico de este grupo. Las espumas formadas por esta sección de anfífilos son transitorias.

4. Los anfífilos no iónicos del tipo C_mE_n con m entre 1 y 3 y n entre 0 y 3, forman agregados muy lábiles en solución acuosa a 298.15 K a partir de una composición que parece depender de la técnica utilizada. De acuerdo a la conducta de las propiedades de bulto el grupo etoxilado tiene un carácter hidrofílico. Estos anfífilos forman espumas de muy poca duración.

5. Al aumentar la composición, entre valores $>$ cac y el estado líquido puro del anfífilo, sólo fué posible detectar un cambio gradual en la estructura de los agregados en solución.

7.2 Agregación en n-heptano.

1. El proceso de agregación de los anfífilos no iónicos del tipo C_mE_n con m entre 1 y 6 y n entre 1 y 3, en soluciones diluidas ($X_1 < 0.1$) en n-heptano a 298.15 K, es cualitativamente similar al de los n-alcoholes en n-heptano, pero cuantitativamente mucho más sencilla. Mientras que los n-alcoholes en dilución infinita presentan una disminución en la capacidad calorífica molar, los anfífilos exhiben un aumento en la misma propiedad. Al aumentar la composición ambos sistemas se auto asocian rápidamente. Los n-alcoholes lo hacen via enlaces puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de moléculas diferentes con una entalpía correspondiente alrededor de -20 kJ/mol, el mayor cambio de agregación ocurre en $X_1 = 0.01$ y la especie predominante en solución son los tetrámeros, mientras que los anfífilos C_mE_n estudiados se agregan via enlaces puentes de hidrógeno que utilizan los grupos hidroxilo y óxido de etileno disponibles en la misma molécula y en moléculas diferentes, y esto es más evidente al aumentar n . El mayor cambio de agregación ocurre entre $X_1 = 0.02$ y 0.03 , la entalpía de formación de este enlace es alrededor de -10 kJ/mol, disminuye al aumentar n y las especies dominantes en solución son los dímeros. Es decir, los anfífilos C_mE_n estudiados que existen como monómeros con un puente de hidrógeno intramolecular a dilución infinita en n-heptano a 298.15 K no rompen completamente este enlace y de hecho, parece ser que utilizan su estructura para auto asociarse gradualmente en solución. Al analizar las propiedades superficiales en este intervalo de composición no se encontró una adsorción relevante relacionada con el proceso inicial de agregación en el bulto. En conclusión, el mayor cambio en la agregación corresponde a una composición que no es función de m pero sí de n , y los anfífilos C_mE_n estudiados en n-heptano no forman micelas invertidas a 298.15 K.

7.3 Agregación en fase acuosa y orgánica en equilibrio.

El estudio de la agregación del anfífilo en el sistema agua + n-alcano + anfífilo C_mE_n en la región diluida de las fases acuosa y orgánica en equilibrio depende crucialmente de la temperatura de trabajo seleccionada y de los datos del equilibrio de fases disponibles. En este caso, 298.15 K es una temperatura en la que la mayoría de las moléculas del anfífilo en el sistema agua + n-alcano + anfífilo C_4E_1 se ubican en la fase acuosa, y por lo mismo, hace difícil el obtener con precisión las composiciones de las fases orgánicas, necesarias para obtener, por interpolación, las composiciones de trabajo en esta fase.

El proceso de agregación del anfífilo C_4E_1 en la región diluida de la fase acuosa del sistema estudiado es similar a la que presenta en agua pura : en la región de dilución infinita ocurre una disminución en el volumen y un aumento en la capacidad calorífica molares del soluto hidratado (efecto hidrofóbico) y continúa con interacciones hidrofóbicas normales hasta llegar a una composición ($X_1 = 0.03$), a partir de la cual aparecen agregados en solución en donde el soluto incrementa su volumen y disminuye su capacidad calorífica. En agua pura los agregados se forman alrededor de $X_1 = 0.02$, i. e. la saturación de la fase afecta poco la agregación.

7.4 Recomendaciones para trabajos futuros.

1. Completar el estudio termodinámico de la agregación de anfifilos C_mE_n en agua al añadir : i) más anfifilos de la misma serie, con mayor número de grupos etoxilados n o con mayor longitud de la cadena alquílica m ; ii) estudios en función de la temperatura y en mayor intervalo de composición de los aquí realizados para las técnicas utilizadas; iii) la determinación de otras propiedades que permitan caracterizar el proceso de agregación como serían las entalpías, expansibilidades isobáricas, compresibilidades isoentrópicas e isotérmicas, coeficientes de actividad, etc.; iv) medir propiedades dinámicas que permitan detectar, por ejemplo, el tamaño, forma, tiempo de vida de los agregados; etc. Con estos estudios se podrá caracterizar en forma completa el proceso de agregación de estos anfifilos en medio acuoso, determinar el efecto de los grupos etoxilados en la estructura y dinámica de los agregados, encontrar las diferencias que existen (si las hay) entre agregados y especies micelares, determinar si los agregados formados cambian de forma en ciertas condiciones de temperatura y composición, etc.

2. Estudiar el efecto de i) mezclas de anfifilos o tensoactivos y de ii) terceros componentes (podrían ser inclusive pequeñas cantidades de solventes no polares) en el proceso de agregación en solución acuosa. El primer aspecto es ventajoso al aprovechar la compatibilidad que presentan los tensoactivos no iónicos con los tensoactivos aniónicos y catiónicos por separado. El segundo aspecto puede complementar los fenómenos de salado y desalado. Con ambos, en general, se puede enriquecer la conducta encontrada y comprender mejor los sistemas reales.

3. Aplicar los resultados obtenidos sobre la estructura presente en solución en función de la composición en procesos de aplicación tecnológica directa como la espumación (incluyendo antiespumantes y preventores de espuma), la emulsificación (sobre todo en la estabilidad de emulsiones y en el establecimiento de parámetros que cuantifiquen el carácter solvofóbico - solvofílico del anfifilo), detergencia (en éste proceso se requiere además realizar estudios de adsorción en telas), humectación, catálisis micelar, dispersión, solubilización, etc.

4. Realizar estudios de agregación de los anfifilos C_mE_n en solventes polares no acuosos, como formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, glicerol, etilenglicol, propilenglicol, acetonitrilo, dimetil sulfóxido, etc. para contribuir a describir en forma más completa los efectos hidrofóbico y solvofóbico, así como para establecer de manera unívoca si el solvente seleccionado debe contar con una estructura tridimensional dada (por ejemplo, estabilizada por enlaces puentes de hidrógeno) para poder formar agregados y micelas en solución.

6. Completar el estudio termodinámico de la agregación de anfifilos C_mE_n en n-alcános al añadir : i) principalmente más anfifilos con mayores n , ii) estudios en función de la temperatura y de propiedades termodinámicas como entalpías, expansividades, compresibilidades, etc; iv) medir propiedades dinámicas para obtener el tamaño, forma, tiempo de vida de los agregados; etc. De esta manera se podrá caracterizar el proceso de agregación de estos anfifilos en medio no polar.

7. Estudiar el efecto de mezclas de anfifilos no iónicos con sección hidrofílica diferente y de terceros componentes (podrían ser inclusive pequeñas cantidades de agua u otro solvente polar no acuoso) en el proceso de agregación de estos anfifilos en solventes no polares.

8. Realizar el estudio de la agregación de anfifilos C_mE_n en los sistemas ternarios agua + n-alcano + anfifilo C_mE_n utilizando las mismas técnicas desarrolladas en este trabajo pero, en sistemas donde se determine al mismo tiempo la composición de cada fase en coexistencia. De esta forma se seguirá el proceso de agregación del anfifilo en cada fase saturada de manera confiable. Estos sistemas tienen infinitud de variables, por lo que se recomienda trabajar en la región diluida de la base agua + n-alcano, para diferentes anfifilos y temperaturas, con el fin de demostrar en forma cuantitativa las predicciones que sobre estructura en estos sistemas complejos se han hecho. Al mismo tiempo, una mejor comprensión de la estructura del anfifilo en estos sistemas prototipo de microemulsiones podría optimizar la aplicación de éstos.

8. Bibliografia.

- Adamson, W.A. Physical chemistry of Surfaces 5th. ed. Wiley Interscience (1990).
- Addison, C.C. & S.K.Hutchinson "The Properties of Freshly Formed Surfaces. Part XI. Factors Influencing Surface Activity and Adsorption Rates in Aqueous Decyl Alcohols Solutions" *J.Chem.Soc.* 3387-3395 (1949).
- Alami, E.; N.Kamenka, A.Raharimihamina & R.Zana "Investigation on the Microstructure in Mixtures of Water with the Nonionic Surfactants C₈E₅, C₁₀E₆ and C₁₀E₈ in the Whole Range of Composition" *J.Colloid Interface Sci.* **158** 342-350 (1993).
- Alary, J.F.; M.A.Simard; J.Dumont & C.Jolicoeur "Simultaneous Flow Measurement of Specific Heats and Thermal Expansion Coefficients of Liquids : Aqueous t-BuOH Mixtures and Neat Alkanols and Alkanediols at 25 °C" *J.Sol.Chem.* **11** 755-776 (1982).
- Andersson, B. & G.Olofsson "Calorimetric Study of Non-ionic Surfactants" *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1.* **84** 4087-4095 (1988).
- Andersson, B. & G.Olofsson "Calorimetric Study of Binary Systems of Tetraethyleneglycol Octylether and Polyethyleneglycol with Water" *J.Sol.Chem.* **18** 1019-1035 (1989).
- Andreae, J.H.; P.D.Edmons & J.F.MacKellar "Ultrasonic Studies of Aqueous Solutions of Non - Electrolytes" *Acoustica* **15** 74-88 (1965).
- Andreoli-Ball, L.; D.Patterson; M.Costas & M.Cáceres "Heat Capacity and Corresponding States in Alkan-1-ol - n-Alkane Systems" *J.Chem.Soc.Faraday Trans 1* **84** 3991-4012 (1988).
- Aratono, M.; F.Nagoya; T.Takiue & N.Ikeda "Thermodynamic Consideration on Phase Behavior of the Ternary Two-Phase System of Water, Nonane, and Ethylene Glycol Monobutyl Ether" *J.Phys.Chem.* **97** 13820-13823 (1993).
- Aratono, M.; F.Nagoya; T.Takiue & N.Ikeda "Thermodynamic Study on Adsorption of the Ternary Two-Phase System of Water, Nonane, and Ethylene Glycol Monobutyl Ether" *J.Coll. Interface Sci.* **165** 296-300 (1994).
- ASTM "Standard Test Method for Foaming Properties of Surface-Active Agents" Norma D 1173-53 (1986).
- ASTM "Standard Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface-Active Agents" Norma D 1331-89 (1989).
- Attwood, D. & A.T.Florence Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology. Chapman and Hall (1983).
- Aveyard, R. & Mitchell, R.M. "Distribution of N-Alcohols Between Water and Alkanes" *Trans. Faraday Soc.* **65** 2645-2653 (1969).
- Aveyard, R. & B.J.Briscoe "Adsorption of n-Alkanols at Alkane/Water Interfaces" *J.Chem.Soc. Faraday Trans 1* **68** 478-491 (1972).

- Aveyard, R. & D.A.Haydon An Introduction to the Principles of Surface Chemistry Cambridge (1973).
- Backes, H.M.; J.J.Ma; E.Bender & G.Maurer "Interfacial Tensions in Binary and Ternary Liquid-Liquid Systems" *Chem.Eng.Sc.* **45** 275-286 (1990).
- Backlund, H.Höiland, E.Joland & I.Vikholm "Thermodynamic Properties in the Two Phase System Water-Alcohol-Alkane" *Fluid Phase Equil.* **20** 249-256 (1985).
- Balmbra, R.R.; J.S.Clunie; J.M.Corkill & J.F.Goodman "Variations in the Micelle Size of Non-Ionic Detergents" *Trans.Faraday Soc.* **60** 979-985 (1964).
- Barnes, I.S.; M.Corti; V.Degiorgio & T.Zemb "X-ray and Neutron Scattering Measurements on Concentrated Non-ionic Amphiphile Solutions" *Progr.Colloid Polym.Sc.* **93** 205-206 1993
- Bartell, L.S. & D.A.Koll "Structure and Rotational Isomerization of Free Hydrocarbon Chains" *J.Chem.Phys.* **39** 3097-3105 (1963).
- Barton, A.F.M. (ed.) Alcohols with Water en Solubility Data Series A.S.Kertes (ed.) Vol. 15 Pergamon Press (1984).
- Becker, P. "Micelle Formation in Aqueous and Nonaqueous Solutions" en Schick, M.J. (ed.) Nonionic Surfactants (Surfactant Sc.Ser.Vol. 1) pages. 478-515 Marcel DekkerInc. (1967).
- Becker, P. "Hydrophile-Lipophile Balance : History and Recent Developments" *J.Dispersion Sci. and Techn.* **5** 81-96 (1984).
- Becker, P. Dictionary of Colloid and Surface Science Marcel Dekker (1990).
- Bender, M. & A.Heintz "Thermodynamics of 1-Alkanol + n-Alkane Mixtures based on Predictions of the ERAS Model" *Fluid Phase Equilibria* **89** 197-215 (1993).
- Benjamin, L. "Calorimetric Studies of the Micellization of Dimethyl-n-alkylamine Oxides" *J.Phys.Chem.* **68** 3575-3584 (1964).
- Ben-Naim, A. Water and Aqueous Solutions Cap. 6 "Liquid Water" pages. 223-308 Plenum Press (1974).
- Bennes, R.; M.Privat & J.-M. Douillard "Adsorption à L'Interface entre le Melange Eau - nButoxyethanol. Mise en evidence de Structures Micellaires" *C.R.Acad.Sc.Paris* **296** 537-540 (1983).
- Bennes, R.; J.-M. Douillard; M.Privat & L.Tenebre "Ellipsométrie à l'Interface Liquide-Vapeur d'un Binaire à Point Critique Inferieur : Eau - Butoxy-2 Ethanol. Mise en evidence d'un Comportement Critique de Cette Interface" *C.R.Acad.Sc.Paris* **299** 675-678 (1984).
- Benson, G.C. & O.Kiyohara "Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Nonelectrolytes. I. Excess Volumes of Water - a-Alcohol Mixtures at Several Temperatures" *J.Sol.Chem.* **9** 791-803 (1980a).

- Benson, G.C.; P.J.D'Arcy & O.Kiyohara "Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Non electrolytes II. Isobaric Heat Capacities of Water-n-Alcohol Mixtures at 25 °C" *J.Sol.Chem.* **9** 931-939 (1980b).
- Benson, G.C.; C.J.Halpin & A.Treszczanowicz "Excess Volumes and Isentropic Compressibilities for (2-Ethoxyethanol + n-Heptane) at 298.15 K" *J.Chem.Thermodyn.* **13** 1175-1183 (1981)
- Benson, G.C. & P.J.D'Arcy "Excess Isobaric Heat Capacities of Water - n-Alcohol Mixtures" *J.Chem.Eng.Data* **27** 439-442 (1982).
- Bernabe, D.; A.Martinez-Romero & A.Trejo "Liquid-Liquid Coexistence Curves for Binary Systems" *Fluid Phase Equilibria* **40** 279-288 (1987).
- Bikerman, J.J. "The Unit of Foaminess" *Trans.Faraday Soc.* **34** 634-638 (1938).
- Bikerman, J.J. Surface Chemistry. Theory and Applications Academic Press (1958).
- Bikerman, J.J. Foams Springer-Verlag (1978).
- Blandamer, M.I.; D.E.Clark; N.J.Hidden & M.C.R.Symons "Ultrasonic Absorption Properties of Solutions. Part 4. t-Butyl Alcohol + Water Mixtures" *Trans.Faraday Soc.* **64** 269 (1968).
- Bonkhoff, K.; A.Hirtz & G.H.Findenegg "Interfacial Tensions in the Three-Phase Region of Nonionic Surfactant + Water + Alkane Systems : Critical Point Effects and Aggregation Behavior" *Physica A* **172** 174-199 (1991).
- Borkthakur, A. & R.Zana "Ultrasonic Absorption Studies of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants in Relation with Critical Phenomena and Micellar Dynamics" *J.Phys.Chem.* **91** 5957-5960 (1987).
- Borys, N.F. Physical Investigations of Mixtures of Hexane, Water and Isopropanol Tesis Doctoral University of Georgia (1983).
- Bourrel, M. & R.S.Schechter Microemulsions and Related Systems en Surfactant Science Series. Vol. 30 Marcel Dekker (1988).
- Brandani, S.; V.Brandani; G. del Re & G.DiGiacomo "Liquid-liquid Equilibria of the Ternary System Water/2-Butoxyethanol/n-Decane at three different Temperatures" *Fluid Phase Equil.* **94** 313-320 (1994).
- Braun, D.B. & D.J.DeLong "Polyethers (Ethylene Oxide Polymers)" en Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3er. ed. Vol. 18 pag. 616 John Wiley & Sons (1980).
- Burcik, E.J. "The Rate of Surface Tension Lowering and its role in Foaming" *J.Coll.Sc.* **5** 421-436 (1950).
- Burczyk, B.; A.Piasecki; G.Para & A.Sokolowski "Chemical Structure and Surface Activity. IV. Adsorption of 2-Alkyl-1,3-Dioxolanes at Water-Air and Aqueous Solution-Mercury Interfaces" *J.Colloid Interface Sci.* **80** 123-131 (1981).
- Cabani, S. "Thermodynamics of Aqueous Dilute Solutions of Non-Charged Molecules" en Adv. in Solution Chemistry I.Bertini; L.Lunazzi & A.Dei (eds.) pages. 13-40 Plenum (1981).

- Caldararu, H.; A.Carageorghopol; M.Vasilescu; I.Dragutan & H.Lemmetiyinen "Structure of the Polar Core in Reverse Micelles of Nonionic Poly(oxyethylene) Surfactants, As Studied by Spin Probe and Fluorescence Techniques" *J.Phys.Chem.* **98** 5320-5331 (1994).
- Callaghan, I.C. "Antifoams for Nonaqueous Systems in the Oil Industry" en Defoaming. Theory and Industrial Applications P.R.Garret (ed.) Surfactant Science Series Vol. 45 Cap. 2. pags. 119-150 Marcel Dekker (1993).
- Caron, G.; N.Gélinas & J.E.Desnoyers "Effect of Geometry on the Thermodynamic Properties of Micellar Systems : Trialkylamine Oxides in Water" *Can.J.Chem.* **64** 1573-1580 (1986).
- Caron, G. & J.E.Desnoyers "Study of Volumes of Ternary Systems Forming Stable Emulsions" *J.Colloid Interface Sci.* **119** 141-149 (1987).
- Christensen, C.; J.Gmehlin; P.Rasmussen & U.Weidlich Heats of Mixing Data Collection. Binary & Multicomponent Systems en Chemistry Data Series Vol. III Parts 1 & 2 pag. 773 (pte.1) & 1268-1269 (pte. 2) DECHEMA (1984).
- Clint, J.H.; J.M.Corkill, J.F.Goodman & J.R.Tate "Adsorption of n-Alkanols at the Air/Aqueous Solution Interface" en F.M.Fowkes (ed.) Hydrophobic Surfaces pags180-188 Academic Press (1969).
- Clint, J.H. Surfactant Aggregation Blackie & Sons Ltd. (1992).
- Cobos, J.C.; C.Casanova; G.Roux-Desgranges & J.-P.E.Grolier "Excess Properties of Mixtures of Some n-Alkoxyethanols with Organic Solvents II. V_m^E and Cp_m^E with di-n-Butylether at 298.15 K" *J.Chem.Thermodyn.* **19** 791-796 (1987).
- Compostizo, A.; A.Crespo-Colin; M.R.Vigil; R.G.Rubio & M.Diaz-Peña "Thermal expansion and pressure dependence of the critical temperature near the lower-critical solution point of 2-butoxyethanol + water" *Chem.Phys.* **164** 465-471 (1992).
- Conte, S.D. & C.DeBoor Análisis Numérico 2a. ed. McGrawHill (1974).
- Corkill, J.M. "Thermodynamics of Micellization of Non-Ionic Detergents" *Trans.Faraday Soc.* **60** 202-207 (1964a).
- Corkill, J.M.; J.F.Goodman & J.R.Tate "Calorimetric Detemination of the Heats of Micelle Formation of some Non-ionic Detergents" *Trans.Faraday Soc.* **60** 996-1002 (1964b).
- Corkill, J.M.; J.F.Goodman & J.R.Tate "Thermodynamics of Micelle Formation" en A.K.Covington & P.Jones (eds.) Hydrogen-Bonded Solvent Systems pags. 181-193 Taylor & Francis (1968).
- Corkill, J.M.; J.F.Goodman & J.Wyer "Nuclear Magnetic Resonance of Aqueous Solutions of Alkylpolyoxyethylene Glycol Monoethers" *Trans.Faraday Soc.* **65** 9-18 (1969).
- Corti, M; C.Minero & V.Degiorgio "Cloud Point Transition in Nonionic Micellar Solutions" *J.Phys.Chem.* **88** 309-317 (1984).

- Costas, M. & D.Patterson "Self-Association of Alcohols in Inert Solvents" *J.Chem.Soc.Faraday Trans 1* **81** 635-654 (1985).
- Costas, M. & D.Patterson "Order Destruction and Order Creation in Binary Mixtures of Non-Electrolytes" *Thermochim. Acta* **120** 161-181 (1987a).
- Costas, M.; M.Cáceres-Alonso & A.Heintz "Experimental and Theoretical Study of the Apparent Molar Volumes of 1-Alcohols in Linear Hydrocarbons" *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **91** 184-190 (1987b).
- Couper, A. "Thermodynamics of Surfactant Solutions" en Surfactants T.F.Tadros (ed.) Academic Press pags. 19-52 (1984).
- Crook, E.H.; G.F.Trebbi & D.B.Fordyce "Thermodynamic Properties of Solutions of Homogeneous p,t-Octylphenoxyethoxyethanols (OPE₁₋₁₀)" *J.Phys.Chem.* **68** 3592-3599 (1964).
- Curme, G.O. Glycols Reinhold Pub. Co. (1953).
- Daggetti, A.; S.Trasatti; I.Zagorska & Z.Koczorowski "Adsorption of Aliphatic Monoethers of Ethylene Glycol (Alkoxyethanol) at the free Water Surface and at the Hg/Solution Interface" *J.Electroanal.Chem.* **204** 299-313 (1986).
- Dale, J. "The Conformational Consequences of Replacing Methylene Groups by Ether Oxygen" *Tetrahedron* **30** 1683-1694 (1974).
- D'Angelo, M.D.; G.Onori & A.Santucci "Study of Aggregation of n-Butoxyethanol in Water by Compressibility and Surface Tension Measurements" *Chem.Phys.Lett.* **220** 59-63 (1994a).
- D'Angelo, M.D.; G.Onori & A.Santucci "Self-association of Monohydric Alcohols in Water : Compressibility and Infrared Absorption Measurements" *J.Chem.Phys.* **100** 3107-3113 (1994b).
- D'Arrigo, G. & J.Teixeira "Small-angle Neutron Scattering Study of D₂O-Alcohol Solutions" *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* **86** 1503-1509 (1990).
- D'Arrigo, G.; F.Mallamace; N.Micale; A.Paparelli; J.Teixeira & C.Vasi "Aggregation Phenomena in Water-Alcohol Solutions. Thermodynamic and Dynamic Studies" *Prog. Colloid Polym. Sci.* **84** 177-183 (1991).
- Das, B. & D.K.Hazra "Viscosities and Excess Molar Volumes for 2-Methoxy-1-ethanol + Water at Different Temperatures" *J.Chem.Eng.Data* **38** 361-363 (1993).
- Davis, H.T.; J.F.Bodet; L.E.Scriven & W.G.Miller "Microemulsions and their Precursors" en J.Meunier; D.Langevin & N.Boccaro (eds.) Physics of Amphiphilic Layers Springer Proceedings in Physics Vol. 21 pags. 310-327 Springer Verlag (1987).
- Davis, M.I. "Four Segment Composition Model Analyses of Binary Alkanol - Water Systems" *Thermochim. Acta* **90** 313-329 (1985).
- Davis, M.I.; M.Concepción Molina & G.Douhéret "Excess Molar Volumes and Enthalpies of the 2-Butoxyethanol + Water System at 25 °C" *Thermochim. Acta* **131** 153-170 (1988).

- Davis, M.I. & G. Douhéret "Patterns of molecular aggregation in aqueous mixtures of the type $C_mE_{2m+1} \cdot (OC_2H_4)_n \cdot OH$ Part 1. Applications of an empirical model to some C_mE_0 plus water systems" *Thermochim. Acta* **188** 229-247 (1991).
- Davis, M.I. "Thermodynamic and Related Studies of Amphiphiles + Water Systems" *Chem. Soc. Rev.* **22** 127-134 (1993).
- Davis, S.S. & D.E.Guveli "Micellization of Polyoxyethylene Monohexadecyl ethers in Water" en Surfactants in Solution K.L.Mittal (ed.) Vol. 7 pags. 245-264 Plenum Press (1989).
- Davies, D.G. & C.R. Bury "The Partial Specific Volume of Potassium n-Octanoate in Aqueous Solution" *J.Chem.Soc.* 2263 - 2267 (1930).
- Davies, J.V.; F.W.Lau; L.T.N.Le; J.T.W.Lai & Y.Koga "Thermal Expansivities of Aqueous Solutions of 2-Butoxyethanol in the Water-Rich Region : Transition of Mixing Scheme" *Can.J.Chem.* **70** 2659-2663 (1992).
- Deffay, R.; I.Prigogine & A.Bellemans Surface Tension and Adsorption Longmans (1966).
- Degiorgio, V. "Nonionic Micelles" en Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions V.DeGiorgio & M.Corti (eds.) pags. 303-335 North Holland (1985).
- Degiorgio, V.; M.Corti; R.Piazza; L.Cantu & A.R.Rennie "Small-Angle Neutron-Scattering Study of Concentrated Nonionic-Amphiphile Solutions" *Coll.Polym.Sci.* **269** 501-505 (1991).
- Demirel, Y. & H.Ö.Paksoy "Excess Heat Capacity Surfaces for Water-Alkanol Mixtures by the UNIQUAC Model" *Ind.Eng.Chem.Res.* **34** 921-927 (1995).
- Desnoyers, J.E. & M.Arel "Apparent molal volumes of n-alkylamine hydrobromides in water at 25 ° C : hydrophobic hydration and volume changes" *Can.J.Chem.* **45** 359-366 (1967).
- Desnoyers, J.E.; C.DeVisser; G.Perron & P.Picker "Reexamination of the Heat Capacities Obtained by Flow Microcalorimetry. Recommendation for the Use of a Chemical Standard" *J.Sol.Chem.* **5** 605-616 (1976).
- Desnoyers; R.de Lisi; C.Ostiguy & G.Perron "Direct Measurement of the Thermodynamic Properties of Surfactants" en K.L.Mittal (ed.) Solution Chemistry of Surfactants Vol. I pags. 221-245 Plenum Press (1979a).
- Desnoyers, J.E.; R.Beaudoin; G.Perron & A.Roux "Microemulsions as a possible Tool for Tertiary Oil Recovery" en M.Tomlinson (ed.) Chemistry for Energy ACS Symposium Series Vol. 90 pags. 33-44 (1979b).
- Desnoyers, J.E.; D.Roberts, R.DeLisi & G.Perron "Thermodynamics of Micellar Systems : Volumes and Heat Capacities of Alkyldimethylamine Oxides in Water" en K.L.Mittal & J.Fendler (eds) Solution Behavior of Surfactants Vol.1 pags. 343-358 Plenum Press (1982)
- Desnoyers, J.D.; G.Caron; R.DeLisi; D.Roberts; A.Roux & G.Perron "Thermodynamic Properties of Alkyldimethylamine Oxides in Water. Application of a Mass-Action Model for Micellization" *J.Phys.Chem.* **87** 1397-1406 (1983).

- Desnoyers, J. & G.Perron "Thermodynamic Methods" en R.Zana (ed.) Surfactant Solutions : New Methods of Investigation Vol. 22 pags. 1-55 Marcel Dekker (1987).
- Desnoyers, J.E.; G.Caron & G.Perron "Thermodynamic Study of Alcohols in Emulsions" *Colloids & Surf.* **38** 263-283 (1989).
- Dethlefsen, C.; P.G.Sørensen & A.Hvidt "Excess Volumes of Propanol-Water Mixtures at 5, 15, and 25 °C" *J.Sol.Chem.* **13** 191-202 (1984).
- de Visser, C; G.Perron & J.E.Desnoyers "Volumes and Heat Capacities of Ternary Aqueous Systems at 25 °C. Mixtures of Urea, *tert*-Butyl Alcohol, Dimethylformamide, and Water" *J.Am.Chem.Soc.* **99** 5894-5900 (1977).
- de Visser, C; G.Perron & J.E.Desnoyers "The heat capacities, volumes, and expansibilities of *tert*-butyl alcohol - water mixtures from 6 to 65 °C" *Can.J.Chem.* **55** 856-862 (1977b).
- Djabbarah, N.F. & D.T.Wasan "Dilatational Viscoelastic Properties of Fluid Interfaces-III. Mixed Surfactant Systems" *Chem.Eng.Sc.* **37** 175-184 (1982).
- Dolch, E.; A.Matouv & R.N.Lichtenthaler "VLE and LLE in Binary 2-Methoxyethanol/Alkane Systems" *Fluid Phase Equil.* **29** 257-264 (1986).
- Donbrow, M. "Stability of the Polyoxyethylene Chain" en Nonionic Surfactants. Physical Chemistry (Surfactant Science Ser. Vol. 23) pags. 1011-1072 Marcel Dekker Inc. (1987).
- Doughty, D.A. "Isopiestic Compositions of Aqueous Ionic Surfactant Systems as a Measure of Preferential Interactions. Application to the Determination of Micelle Aggregation Numbers by Equilibrium Ultracentrifugation" *J.Phys.Chem.* **83** 2621-2628 (1979).
- Doughty, D.A. "Effect of Impurities on Partial Molal Volume and Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate. Correction of Micelle Aggregation Number" *J.Phys.Chem.* **85** 3545-3546 (1981).
- Douhéret, G & A.Viallard "Propietes Volumiques des Solutions Aqueuses des Carboxilates Alcalins et Modele de la Pseudo-Phase. Extension a divers Amphiphile et Ampholytes" *J.Chim.Phis.* **78** 85-98 (1981).
- Douhéret, G; A.Pal & M-I-Davis "Excess Thermodynamic Properties of some 2-Alcoxyethanol - Water Systems" *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1.* **85** 2723-2736 (1989).
- Douhéret, G; C.Salgado; M.I.Davis & J.Loya "Ultrasonic speeds and Isentropic Functions of 2-(2-Alkoxyethoxy)ethanol + Water at 298.15 K" *Thermochim. Acta* **207** 313-328 (1992).
- Douhéret, G. & M.I.Davies "Measurement, Analysis, and Utility of Excess Molar – ($\delta V/\delta P$)s" *Chem. Soc. Rev.* **22** 43-50 (1993a).
- Douhéret, G; A.Roux.; M.I.Davis; M.E.Hernandez; H.Hoiland & E. Hogseth "Thermodynamics of Aqueous Mixtures of 2-(2-Hexyloxyethoxy)ethanol at 5°C" *J.Sol.Chem.* **22** 1041-1062 (1993b).

- Douillard, J.M.; R.Bennes; M.Privat & L.Tenebre "Surface Transitions in Binary Liquid Mixtures" *J.Colloid Interface Sc.* **106** 146-153 (1985).
- Durian, D.J. & D.A.Weitz "Foams" en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 11 pags. 783-805 John Wiley & Sons. (1994).
- Egelstaff, P.A. An Introduction to the Liquid State pags. 1-9 Clarendon Press (1992).
- Eisenberg, D. & W.Kauzmann The Structure and Properties of Water Cap. 4 "Properties of Liquid Water" pags. 150-253 Clarendon Press (1969).
- Ekwall, P. "Some Properties of Association Colloid Solutions above the CMC" en J.Th.G. Overbeek (ed.) Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances. Vol. II pags. 651-658 Gordon and Breach Sc. Pub. (1967).
- Elizalde, F.; J.Gracia & M.Costas "Effect of Aggregates in Bulk and Surface Properties. Surface Tension, Foam Stability, and Heat Capacities for 2-Butoxyethanol + Water" *J.Phys.Chem.* **92** 3565-3568 (1988).
- Elworthy, P.H. & A.T.Florence "Chemistry of Non-Ionic Detergents. Part X : Activity Coefficients of Polyoxyethylene Glycols and Alkyl Polyoxyethylene Glycol Ethers Aqueous Solutions" *Koll.Z.Z.Polym.* **208** 157-162 (1966a).
- Elworthy, P.H. & K.J.Mysels "The Surface Tension of Sodium Dodecylsulfate Solutions and The Phase Separation Model of Micelle Formation" *J.Colloid Interface Sc.* **91** 331-347(1966b)
- Elworthy, P.H.; A.T.Florence & C.B.Macfarlane Solubilization by Surface-Active Agents, and its applications in Chemistry and the Biological Sciences Chapman and Hall (1968).
- Evans, D.F. "Self Association of Amphiphiles" *Langmuir* **4** 3-12 (1988).
- Faucompre, B. & B.Lindman "Self-Association of Zwitterionic and Nonionic Surfactants. NMR Self-Difussion Studies" *J.Phys.Chem.* **91** 383-389 (1987).
- Fendler, J.H. Membrane Mimetic Chemistry Chp. 3 "Surfactants in Apolar Solvents" pags. 48-77 John Wiley & Sons (1982).
- Fermiglia, M. & R.Lapasin "Excess Volumes and Viscosities of Binary Mixtures of Organics" *J.Chem.Eng.Data* **33** 415-417 (1988).
- Fortier, J.-L.; G.Benson & P.Picker "Heat Capacities of some Organic Liquids determined with the Picker Flow Calorimeter" *J.Chem Thermodyn.* **8** 289-299 (1976a).
- Fortier, J.-L. & G.Benson "Excess Heat Capacities of Binary Liquid Mixtures determined with a Picker Flow Calorimeter" *J.Chem Thermodyn.* **8** 411-423 (1976b).
- Frank, H.S. & M.W.Evans "Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes" *J.Chem.Phys.* **13** 507-532 (1945).
- Franks, F. & H.T.Smith "The Association and Hydration of Sodium Dodecyl Sulfate in the Submicellar Concentration Range" *J.Phys.Chem.* **68** 3581-3584 (1964).

- Franks, F. & D.J.G.Ives "The Structural Properties of Alcohol - Water Mixtures" *Quart.Rev. Chem.Soc.* **20** 1-44 (1966).
- Franks, F. (ed.) Water. A Comprehensive Treatise 7 Vols. Plenum Press (1972-1982).
- Franks, F. & D.S.Reid "Thermodynamic Properties" en Franks, F. (ed.) Water. A Comprehensive Treatise Vol. 1 Cap. 5 pags. 323-380 Plenum Press (1972a).
- Franks, F & J.E.Desnoyers "Alcohol-Water Revisited" en Water Science Reviews **I** F.Franks (ed.) pags. 171-232 (1985).
- Friberg, S.E.; I.Lapczynska & G.Gillberg "Microemulsions Containing Nonionic Surfactants-The Importance of the PIT Value" *J.Colloid Interface Sci.* **56** 19-33 (1976)
- Friberg, S.E. & R.L.Venable "Microemulsions" en P.Becker (ed.) Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol. 1 Basic Theory pags. 287-336 Marcel Dekker (1983).
- Frindi, M; B.Michels & R.Zana "Ultrasonic Absorption Studies of Surfactant Exchange between Micelles and Bulk Phase in Aqueous Micellar Solutions of Nonionic Surfactants with a Short Alkyl Chain. 2. C₆E₃, C₆E₅, C₈E₄, C₈E₈" *J.Phys.Chem.* **96** 6095-6102 (1992).
- Flory, P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules Interscience (1969).
- Gantz, G.M. "Foaming" en M.Schick (ed.) Nonionic Surfactants. Surfactant Science Series. Vol. 1 cap. 21 pags. 733-752 Marcel Dekker (1966).
- Garret, P.R. "Dynamic Dilatational Surface Properties of Submicellar Multicomponent Surfactant Solutions. Part 2. Thermodynamics of Adsorption and Comparison with Experiment" *J.Chem.Soc.;Faraday Trans.I* **72** 2174-2184 (1976).
- Garret, P.R. "The Mode of Action of Antifoams" en Defoaming. Theory and Industrial Applications P.R.Garret (ed.) Surfactant Science Series Vol. 45 Cap. 1 pags. 1-117 Marcel Dekker (1993).
- Gaube, J.; L.Karrer & P.Spellucci "A Study of the Excess Properties of Mixtures 1-Alkanol / n-Alkane using a Generalized Chemical Theory" *Fluid Phase Equil.* **33** 223-243 (1987).
- Georges, J. & J.-W. Chen "Micellization Study of Sodium Dodecyl Sulfate in Water and Microemulsion Systems by Conductivity and Counterion-Activity Measurements" *J.Coll. Interface Sci.* **113** 143-153 (1986).
- Gibbs, J.W. "Liquid Films" en Scientific Papers of J.Willard Gibbs: Thermodynamics Longmans, Green (1906); Vol. 1 pags. 300-314 Dover (1961).
- Gil, F.P.S.C.; R.Fausto; A.M.Amorim da Costa & J.J.C.Teixeira-Dias "Structures and Vibrational Spectra of CH₃OCH₂CH₂OH : The Hydrogen bonded Conformers" *J.Chem.Soc.Faraday Trans* **90** 689-695 (1994).
- Gil, F.P.S.C.; A.M.Amorim da Costa; R.E.Burns & J.J.C.Teixeira-Dias "Hydrogen-Bonded Dimers of CH₃OCH₂CH₂OH : Ab Initio Structures and Multivariate Analysis" *J.Phys.Chem.* **99** 634-638 (1995).

- Gill, S.J.; N.F.Nichols & I.Wadsö "Calorimetric determination of enthalpies of solution of slightly soluble liquids II. Enthalpy of solution of some hydrocarbons in water and their use in establishing the temperature dependence of their solubilities" *J.Chem.Thermodyn.* **8** 445-452 (1976a).
- Gill, S.J. & I. Wadsö "An equation of state describing hydrophobic interactions" *Proc. Nat. Acad.Sci. USA* **73** 2955-2958 (1976).
- Glass, J.E. "Adsorption Characteristics of Water-Soluble Polymers. II. Poly(ethylene oxide) at the Aqueous-Air Interface" *J.Phys.Chem.* 4459-4467 (1968).
- Glasstone, S. Termodinámica para Químicos. Cap. XVIII Propiedades Molares Parciales pags. 521-562 Ed. Aguilar (1977).
- Gmehlin, J.; U.Onken & U.Weidlich Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Organic Hydroxy Compounds : Alcohols & Phenols en Chemistry Data Series Vol.1 Part 2b pags.128,295, 302 & 432 DECHEMA (1990).
- Gormally, J. & E. Wyn-Jones "Introductory survey" en Aggregation Processes in Solution (Ser. Studies in Physical and Theoretical Chemistry # 26) J. Gormally. & E. Wyn-Jones (eds) Cap. 1, pags. 1-6 Elsevier Sc. Pub. Co. (1983).
- Gracia, J.; C.Guerrero; J.G.Llanes & A.Robledo "Transient Foaminess, Aggregate Formation, and Wetting Behavior in Water-Phenol Mixtures" *J.Phys.Chem.* **90** 1350-1353 (1986).
- Grandpré, Y.; J.B.Rosenholm; L.L.Lemelin & C.Jolicoeur "Near-Infrared and Heat Capacity Investigations of the State of Water in Surfactant and Alcohol Solutions" en Solution Behavior of Surfactants K.L.Mittal & E.J.Fendler (eds.) pags. 431-453 Plenum (1982).
- Griffin, W.C. "Classification of Surface-Active Agents by "HLB"" *J.Soc.Cosmetic Chemists* **1** 311-326 (1949).
- Griffin, W.C. "Calculation of HLB Values of Non-ionic Surfactants" *J.Soc.Cosmetic Chemists* **5** 249-256 (1954).
- Grindley, J. & C.R. Bury "The Densities of Butyric Acid - Water Mixtures" *J.Chem.Soc.* 679 - 684 (1929).
- Grolier, J.-P.E.; G.Benson & P.Picker "Simultaneous Measurements of Heat Capacities and Densities of Organic Liquid Mixtures - Systems Containing Ketones" *J.Chem,Eng.Data* **20** 243-246 (1975).
- Goffredi, M. & V.Turco-Liveri "Thermodynamics of Transfer of Non-Ionic Solutes Between Immiscible Liquid Phases. I. Transfer of Normal Alcohols from n-Octane to Water at 25 °C" *J.Sol.Chem.* **10** 693-698 (1981).
- Haak, J.R. & J.B.F.N.Engberts "Kinetic Evidence for a Critical Hydrophobic Interaction Concentration" *J.Am.Chem.Soc.* **108** 1705-1706 (1986).

- Hall, D.G. & B.A.Pethica "Thermodynamics of Micelle Formation" en Schick, M.J. (ed.) Nonionic Surfactants (Surfactant Sc.Ser. Vol. 1) pags. 516-557 Marcel Dekker Inc.(1967).
- Hamann, S.D. "The dependence of the free Energy of Micelle formation on Aggregation Number and Critical Micelle Concentration" *Aust.J.Chem.* **31** 919-921 (1978).
- Handa, Y.P. & G.C.Benson "Volume Changes on Mixing Two liquids : A Review of the Experimental Techniques and the Literature Data" *Fluid Phase Equil.* **3** 185-249 (1979).
- Hansen, C.M. "Solvents in Water-Borne Coatings" *Ind.Eng.Chem.,Prod.Res.Dev.* **16** [3] 266-268 (1977).
- Harada, S.; T.Nakajima; T.Komatsu & T.Nakagawa "Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities of Ethylene Glycol Derivatives in Water at 5, 25, and 45 °C" *J.Sol.Chem.* **7** 463-474 (1978).
- Hardkins, W.D. Physical Chemistry of Surface Films Reinhold Pub. Co. (1952).
- Harkins, W.D. & H.B.Jordan "A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the Maximum Pull on a Ring" *J.Am.Chem.Soc.* **52** 1751-1772 (1930).
- Harned, H.S. & B.B.Owen The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions Reinhold Pub. Co. (1943).
- Hartley, G.S. Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts Herman & Cie. (1936).
- Heintz, A. & R.N.Lichtenthaler "Liquid Structure and Thermodynamics of Alkane Mixtures" *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **21** 184-197 (1982).
- Heintz, A. "A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alkanol / Alkane Mixtures" *Ber.Bunsenges Phy.Chem* **89** 172-180 (1985).
- Hepler, L.G. "Thermal Expansion and Structure in Water and Aqueous Solutions" *Can.J.Chem.* **47** 4613-4617 (1969).
- Herington, E.F.G. "Recommended Reference material for Realization of Physicochemical Properties. Section : Density" *Pure & Appl. Chem* **45** 1-9 (1976).
- Herrington, T.M. & S.S.Sahi "Temperature Dependence of the Micellar Aggregation Number of n-Dodecylpolyethylenoxide Surfactants" *J.Colloid Interface Sci.* **121** 107-120 (1988).
- Hétu, D.; J.Lara & J.E.Desnoyers "Compressibilités de l'eau et du Benzène dans tout le domaine de Miscibilité du Système Eau + 2-Propanol + Benzène" *Can.J.Chem.* **67** 953-958 (1989).
- Hildebrand, J.H. & R.L.Scott The Solubility of Nonelectrolytes 3rd. ed. Dover Pub. (1964).
- Hoar, T.P. & J.H.Schulman "Transparent Water-in-Oil Dispersions:the Oleopathic Hydro-Micelle" *Nature* **152** 102-103 (1943).
- Höfer, R.; F.Jost; M.J.Schwuger; R.Scharf; J.Geke; J.Kresse; H.Lingmann; R.Veitenhansl & W.Erwied "Foams and Foam Control" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A11 pags. 465-490 VCH (1988).

- Hoffman, H. & W. Ulbricht "The Formation of Micelles" en Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology Cap. 12 pags. 297-348 Springer-Verlag (1986).
- Hofman, T. & H. Buchowski "Excess Heat Capacities of Alkan-1-ol - n-Alkane Systems at Low Alcohol Concentration" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** 689-694 (1992).
- Hoiland, H. "Partial Molar Volumes of Biochemical Compounds in Aqueous Solution" en Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology H.-J. Hinz (ed.) Cap. 2. pags. 17-44 Springer-Verlag (1986a).
- Hoiland, H. "Partial Molar Compressibilities of Organic Solutes in Water" en Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology H.-J. Hinz (ed.) Cap. 4. pags. 129-147 Springer-Verlag (1986b).
- Horne, R.A. Water and Aqueous Solutions. Structure, Thermodynamics, and Transport Processes Wiley-Interscience (1972).
- Hvidt, A. "A Discussion of the Expansivity and the Compressibility of Liquid Water" *Acta Chem. Scand.* **A 32** 675-680 (1978).
- Hvidt, A. & Y. Koga "Excess Thermodynamic Properties of Mixtures of 2-Butoxyethanol and Water at 25 °C" *Thermochim. Acta* **228** 39-46 (1993).
- Isaacs, N.S. Physical organic chemistry Cap. 5 "Solvent Effects", pags. 173-175 Longman Scientific & Technical (1987).
- Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces Academic Press (1985).
- I.U.P.A.C. Compendium of Chemical Terminology Blackwell Sc. Pub. (1987)
- I.U.P.A.C. Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances "Atomic Weights of The Elements 1991" *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22** 1571-1584 (1994).
- Iwasaki, K. & T. Fujiyama "Ligth-Scattering Study of Clatrate Hydrate Formation in Binary Mixtures of *tert*-Butyl Alcohol and Water" *J. Phys. Chem.* **81** 1908-1912 (1977).
- Iwasaki, K. & T. Fujiyama "Ligth-Scattering Study of Clatrate Hydrate Formation in Binary Mixtures of *tert*-Butyl Alcohol and Water. 2. Temperature Effect" *J. Phys. Chem.* **83** 463-468 (1979).
- Jah, R. & J.C. Ahluwalia "Thermodynamics of Micellization of Some Nonionic Surfactants in Water" *J. Surface Sci., Technol.* **7** 93-108 (1991).
- Jahn, W. & R. Strey "Images of Bicontinuous Microemulsions by Freeze Fracture Electron Microscopy" en J. Meunier; D. Langevin & N. Boccarda (eds.) Physics of Amphiphile Layers Springer Proceedings in Physics Vol. 21 pags. 353-356 Springer Verlag (1987).
- Jasper, J.J. "The Surface Tension of Pure Liquid Compounds" *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** 841-1009 (1972).
- Jones, E.R. & C.R. Bury "The Freezing-Point of Concentrated Solutions. Part II. Solutions of Formic, Acetic, Propionic and Butyric Acids" *Phil. Mag.* **4** 841 - 848 (1927).

- Jones, P.; E.Wyn-Jones & G.J.T.Tiddy "Kinetic and Equilibrium Studies associated with the Aggregation of Non-ionic Surfactants in Non-polar Solvents" *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1* **83** 2735-2747 (1987).
- Jorgensen, W.L. "Structure and Properties of Liquid Methanol" *J. Am. Chem. Soc.* **102** 543-549 (1980).
- Joesten, M.D. & L.J.Schaad Hydrogen Bonding Marcel Dekker Inc. (1974).
- Jonströmer, M.; B.Jönson & Björn Lindman "Self-Diffusion in Nonionic Surfactant-Water Systems" *J.Phys.Chem.* **95** 3293-3300 (1991).
- Junquera, E.; L.Peña & E.Aicart "Influence of Temperature on the Micellization of Sodium Dodecylsulfate in Water from Speed of Sound Measurements" *J.Sol.Chem.* **23** 421-430 (1994).
- Kahlweit, M. & R.Strey "Phase Behavior of Ternary Systems of the Type H₂O - Oil - Nonionic Amphiphile (Microemulsions)" *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **24** 654-668 (1985).
- Kahlweit, M.; R.Strey & P.Firman "Search for Tricritical Points in Ternary Sytems: Water-Oil-Nonionic Amphiphile" *J.Phys.Chem.* **90** 671-677 (1986).
- Kahlweit, M.; R.Strey; D.Haase; H.Kuneida; T.Schmeling; B.Faulhaber; M.Borkevek; H.-F.Eicke, G.Busse; F.Eggers, TH.Funck; H.Richmann; L.Magid; O.Söderman, P.Stilbs; J.Winkler, A.Dittrich & W.Jahn "How to Study Microemulsions" *J.Coll.Interface Sci.* **118** 436-453 (1987).
- Kahlweit, M.; R.Strey & R.Schomäcker "Microemulsions as Liquid Media for Chemical Reactions" en W.Knoche & R. R.Schomäcker (eds.) Reaction in Compartmentalized Liquids pags. 1-10 Springer Verlag (1989).
- Kahlweit, M.; R.Strey & G.Busse "Microemulsions: A Qualitative Approach" *J.Phys.Chem.* **94** 3881-3894 (1990).
- Kahlweit, M.; R.Strey; M.Aratono; G.Busse & K.V.Schubert "Tricritical points in H₂O-Oil-Amphiphile Mixtures" *J.Chem.Phys.* **95** 2842-2953 (1991).
- Kahlweit, M. "On the Difference Between Weakly Structured Mixtures and Microemulsions" en S.-H. Chen; J.S.Huang & P.Tartaglia (eds.) Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution Kluwer Academic Press Pags. 231-236 (1992).
- Kahlweit, M.; R.Strey & G.Busse "Weakly to Strongly Structured Mixtures" *Phys.Rev.E* 4197-4209 (1993).
- Kale, K.M. & R.Zana "Effect of the Nature of the Counterion on the Volume Change upon Micellization of Ionic Detergents in Aqueous Solutions" *J.Coll.Interface Sci.* **61** 312-322 (1977).

- Kale, K.M.; E.L.Cussler & D.F.Evans "Characterization of Micellar Solutions Using Surfactant Ion Electrodes" *J.Phys.Chem.* **84** 593-598 (1980).
- Kallay, N.; V.Hlady, J.Jednacak-Biscan & S.Milonjic "Techniques for the Study of Adsorption from Solution" en Investigations of Surfaces and Interfaces-Part A. B.W.Rossiter & R.C.Baetzold (eds.) Physical Methods of Chemistry Series Vol IXA pags. 73-140 John Wiley & Sons (1993).
- Karlström, G. "A New Model for Upper and Lower Critical Solution Temperatures in Poly (ethylene oxide) Solutions" *J.Phys.Chem.* **89** 4962-4964 (1985).
- Kato, S.; D.Jobc; N.P.Rao; C.H.Ho & R.E.Verral "Ultrasonic Relaxation Studies of 2-Butoxy ethanol-Water and 2-Butoxyethanol-Water-Cetyltrimethylammonium Bromide Solutions as a Function of Composition" *J.Phys.Chem.* **90** 4167-4174 (1986).
- Kato, T. "Kirkwood.Buff Parameters and Correlation Length in Aqueous Solutions of n-Alkoxy ethanols" *J.Phys.Chem.* **88** 1248-1252 (1984).
- Kato, T. "Determination of Velocity Correlation Coefficients in Aqueous Solutions of 2-Butoxy ethanol by Quasi-Elastic Light Scattering, Pulsed-Gradient FT-NMR, and Rayleigh-Brillouin Scattering" *J.Phys.Chem.* **89** 5750-5755 (1985).
- Kehiajian, H. & A.Trezczanowicz "Sur la Thermodynamique des Mélanges Associes" *Bull. Soc. Chim.Fr.* **18** 1561-1568 (1969).
- Kell, G.S. "Thermodynamic and Transport Properties of Fluid Water" en Franks, F. (ed.) Water. A Comprehensive Treatise Vol. 1 Cap. 10 pags. 363-412 Plenum Press (1972).
- Kempton, H. & R.Mecke "Spectroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten" *Z.Physical Chem., Abt. B* **46** 229-241 (1940).
- Kertes, A.S. & H.Gutmann "Surfactants in Organic Solvents : The Physical Chemistry of Aggregation and Micellization" en E.Matijevic (ed.) Surface and Colloid Science. Vol. 8 cap. 3 pags. 193-295 John Wiley & Sons (1976)
- Kertes, A.S. & C.J.King "Extraction Chemistry of Low Molecular Weight Aliphatic Alcohols" *Chem. Rev.* **87** 687-710 (1987).
- Kilpatrick, P.K.; C.A.Gorman; H.T.Davis; L.E.Scriven & W.G.Miller "Patterns of Phase Behavior in Ternary Ethoxylated Alcohol-n-Alkane-Water Mixtures" *J.Phys.Chem.* **90** 5292-5299 (1986).
- Kilpatrick, P.K.; H.T.Davis; L.E.Scriven & W.G.Miller "Microstructure in n-Alkane-Water Electrolyte Mixtures with Small Ethoxylated Alcohol Amphiphiles" *J.Coll.Interface Sci.* **118** 270-285 (1987).
- Kitchener, J.A. & C.F.Cooper "Current Concepts in the Theory of Foaming" *Quart.Rev.* **13** 71-97 (1959).

- Kitchener, J.A. "Foams and Free Liquid Films" en Recent Progress in Surface Chemistry J.F.Danielli; K.G.A.Pankhurst & A.C.Riddiford (eds.) Vol. 1. pags. 51-93 Academic Press (1964).
- Kjellander, R. "Phase Separation of Non-ionic Surfactant Solutions" *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 2* **78** 2025-2042 (1982).
- Klotz, I.M. & R.M.Rosenberg Chemical Thermodynamics Chp. 17 Calculation of Partial Molar Quantities from Experimental Data : Volume and Enthalpy. pags. 363-395 Wiley (1994).
- Koga, Y. "Excess Partial Molar Enthalpies of *tert*-Butanol in Water - *tert*-Butanol Mixtures" *Can.J.Chem.* **66** 1187-1193 (1988).
- Koga, Y.; W.W.Y.Siu & T.Y.H.Wong "Transition of Short- to Medium-Range Order in Aqueous Solution of 2-Butoxyethanol" *J.Phys.Chem.* **90** 3879-3881 (1990).
- Koga, Y. "Vapour Pressures of Aqueous 2-Butoxyethanol Solutions at 25 °C : Transition in Mixing Scheme" *J.Phys.Chem.* **95** 4119-4126 (1991).
- Koga, Y. "Transition of Mixing Scheme in the Water-Rich Region of Aqueous 2-Butoxyethanol : Partial Molar Volumes and Their Derivatives" *J.Phys.Chem.* **96** 10466-10468 (1992).
- Koga, Y. "Excess Partial Molar Volumes of $\{x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + (1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ in the Water-Rich Region" *J.Chem.Thermodyn.* **25** 51-56 (1993).
- Koga, Y. "Vapor Pressure of Dilute Aqueous *t*-Butyl Alcohol : How Dilute Is the Henry's Law Region ?" *J.Phys.Chem.* **99** 6231-6233 (1995).
- Kohler, F. The Liquid State Cap. 12 "Associated Liquids" pags. 219-236 Verlag Chemie (1972).
- Kon-no, K. & A.Kitahara "Micelle Formation of Oil-Soluble Surfactants in Nonaqueous Solutions Effect of Molecular Structure of Surfactants" *J.Colloid Interface Sci.* **35** 636-642 (1971).
- Kon-no, K.; T.Jin-no & A.Kitahara "Solubility, Critical Aggregating or Micellar Concentration, and Aggregate Formation of Nonionic Surfactants in Nonaqueous Solutions" *J.Colloid Interface Sci.* **49** 383-389 (1974).
- Kon-no, K.; A.Kitahara & O.El Seoud "Micelle Formation and Catalysis in Nonaqueous Media" en Schick, M.J. (ed.) Nonionic Surfactants. Physical Chemistry (Surfactant Science Series Vol. 23) pags. 185-231 Marcel Dekker Inc. (1987).
- Kon-no, K. "Properties and Applications of Reversed Micelles" en E.Matijevic (ed.) Surface and Colloid Science. Vol. 15 cap. 3 pags. 125-152 Plenum Press (1993)
- Kosower, E.M. Physical Organic Chemistry Parte dos "Medium Effects", pags. 259-292 John Wiley & Sons (1968).
- Kratky, O.; H.Leopold & H.Staubinger "Dichtemessungen an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g/cm³ bei 0.6 cm³ Präparatvolumen" *Z.Angew. Phys.* **27** 273-277 (1969).

- Kresheck, G.C. & W.A.Hargraves "Thermometric Titration Studies of the Effect of Head Group, Chain Length, Solvent, and temperature on the Thermodynamics of Micelle Formation" *J.Colloid Interface Sci.* **48** 481-493 (1974).
- Kresheck, G.C. "Surfactants" en Franks, F. (ed.) Water. A Comprehensive Treatise Vol. 4 Cap. 3 pags. 95-167 Plenum Press (1975).
- Kretschmer, C.B. & R.Wiebe "Thermodynamics of Alcohol - Hydrocarbon Mixtures" *J.Chem.Phys.* **22** 1697-1701 (1954).
- Kronberg, B. & D. Patterson "Molecular Structure and Orientational Order Effects in Enthalpies and Heat Capacities of Solute Transfer into nC₁₆" *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1* **77** 1223-1235 (1981).
- Kronberg, B; M.Costas & R.Silveston "Understanding the Hydrophobic Effect" *J.Disp.Sci. & Tech.* **15** 333-351 (1994).
- Kruus, P Liquids and Solutions pags. 21-26, 42-48, 98-100, 175-205 & 444-447 Marcel Dekker Inc. (1977).
- Kumaran, M.K. & G.C.Benson " Limiting Partial Molar Volumes of Ethanol, Propan-1-ol, Butan-ol, Pentan-1-ol and Hexan-1-ol in n-Heptane at 298.15 K" *J.Chem.Thermodyn.* **15** 245-248 (1983).
- Kuneida, H. & S.Friberg "Critical Phenomena in a Surfactant/Water/Oil System. Basic Study on the Correlation between Solubilization, Microemulsion, and Ultralow Interfacial Tensions" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **54** 1010-1014 (1981).
- Kuneida, H. & K.Shinoda "Correlation Between Critical Solution Phenomena and Ultralow Interfacial Tensions in a Surfactant/Water/Oil System" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **55** 1777-1781 (1982).
- Kuneida, H. "Phase Behavior of 2-Butoxyethanol/Water/Oil Systems" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **56** 625-626 (1983).
- Kusano, K.; J. Suurkuusk & I.Wadso "Thermochemistry of Solutions of Biochemical Model Compounds. 2. Alkoxyethanols and 1,2-Dialoxyethanes in Water" *J.Chem.Thermodyn.* **5** 757-767 (1973).
- Lange, H. "Surface Films" en M.Schick (ed.) Nonionic Surfactants. Surfactant Science Series Vol. 1 cap. 14 pags. 443-477 Marcel Dekker (1966).
- Lange, H. & P.Jeschke "Surface Monolayers" en M.Schick (ed.) Nonionic Surfactants. Physical Chemistry. Surfactant Science Series Vol.23 cap. 1 pags. 1-44 Marcel Dekker (1987).
- Langmuir, I. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum" *J.Am.Chem.Soc.* **40** 1361-1403 (1918).
- La Mesa, C. "Micell Aggregation Numbers from Colligative Properties" *Colloid Polym.Sci.* **268** 959-964 (1990).

- La Mesa, C. & G.A.Ranieri "Links Between Bulk and Surface Activity in Micellar Solutions" *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **97** 620-625 (1993).
- Langevin, D. "Microemulsions and Liquid Crystals" en G.H. Brown (ed.) Advances in Liquid Crystals Academic Press (1986).
- Langevin, D. "Micelles and Microemulsions" *Ann.Rev.Phys.Chem.* **43** 341-369 (1992).
- Lara, J.; L.Avédikian; G.Perron & J.E.Desnoyers "Microheterogeneity in Aqueous-Organic Mixtures : Thermodynamic Transfer Functions for Benzene from Water to 2-Propanol Aqueous Systems at 25 °C" *J.Sol.Chem.* **10** 301-313 (1981a).
- Lara, J. & J.E.Desnoyers "Isentropic Compressibilities of Alcohol - Water Mixtures at 25 °C" *J.Sol.Chem.* **10** 465-478 (1981b).
- Lara, J. G.Perron & J.E.Desnoyers "Heat Capacities and Volumes of the Ternary System Benzene-Water-2-Propanol" *J.Phys.Chem.* **85** 1600-1605 (1981c).
- Latimer, W.M. & W.H. Rodebush "Polarity and Ionization from the Standpoint of the Lewis Theory of Valence" *J.Am.Chem.Soc.* **42** 1419-1433 (1920).
- Laughlin, R.G. "Solvation and Structural Requirements of Surfactant - Hydrophilic Groups" *Adv. Liq. Cryst.* **3** 41-98 (1978).
- Leduc, P.-A.; J.-L Fortier & J.E.Desnoyers "Apparent Molal Volumes, Heat Capacities, and Excess Enthalpies of n-Alkylamine Hydrobromides in Water as a Function of Temperature" *J.Phys.Chem.* **78** 1217-1225 (1974).
- Lee, B. "Partial Molar Volume from the Hard-Sphere Mixture Model" *J.Phys.Chem.* **87** 112-118 (1983).
- Lepori, L. & V.Mollica "Volumetric Properties of Dilute Aqueous Solutions of Poly(ethylene Glycols)" *J.Polym.Sc.: Polym.Phys.Ed.* **16** 1123-1134 (1978).
- Leung, R.L.; M.J.Hou & D.O.Shah "Microemulsions: Formation, Structure, Properties, and Novel Applications" en D.T.Wasan; M.E.Ginn & D.O.Shah (eds.) Surfactants in Chemical / Process Engineering Surfactant Science Series Vol. 28 Marcel Dekker pags. 315-365 (1988).
- Lianos, P. & R.Zana "Fluorescence Probe Studies of the Effect of Concentration on the State of Aggregation of Surfactants in Aqueous Solution" *J.Colloid Interface Sci.* **84** 100-107 (1981).
- Lifshitz, E.M. & L.P.Pitaevskii Statistical Physics (Part 1) Course of Theoretical Physics Vol. 5 Pergamon Press (1980).
- Liu, A.; F.Kohler; L.Karrer; J.Gaube & P.Spellucci "A Model for the Excess Properties of 1-Alkanol + Alkane Mixtures containing Chemical and Physical Terms" *Pure & Appl. Chem.* **61** 1441-1452 (1989).

- Livingston, J.; R.Morgan & M.Neidle "The weight of a Falling Drop and the Laws of Tate, XVIII. The Drop Weights, Surface tensions and Capillary Constants of Aqueous Solutions of Ethyl, Methyl and Amyl Alcohols, and of Acetic and Formic acid" *J.Am.Chem.Soc.* **35** 1856-1865 (1913).
- Lu, E.M.; R.K.Thomas; J.Penfold & R.C.Ward "Structure of Aqueous Decyltrimethylammonium Bromide Solutions at the Air/Water Interface Studied by the Specular Reflection of Neutrons" *J.Phys.Chem.* **93** 381-388 (1989).
- Lu, J.R.; Z.X.Li; R.K.Thomas; E.J.Staples; L.Staples; L.Thompson; I.Tucker & J.Penfold "Neutron Reflection from a Layer of Monododecyl Octaethylene Glycol Adsorbed at the Air-Liquid Interface : The Structure of the Layer and the Effects of Temperature" *J.Phys.Chem.* **98** 6559-6567 (1994).
- Lucassen, J. & D.Giles "Dynamic Surface Properties of Nonionic Surfactant Solutions" *J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 1* **71** 217-232 (1975).
- Lucassen-Reynders, E.H. & M.van den Tempel "Surface Equations of State of Adsorbed Surfactants" *Prog. 4th. Int.Cong.Surf.Activ.Subs., (Brussels)* **2** 779-791 (1964).
- Luck, W.A.P. "Hydrogen Bond in Liquid Water" en The Hydrogen Bond. Recent developments in theory and experiments P. Schuster, G. Zundel & C. Sandorfy (eds). Vol. III Cap. 28 pags. 527-562 North Holland Pub. Co. (1976a).
- Luck, W.A.P. "Water in nonaqueous solvents" *Pure & Appl. Chem.* **59** 1215-1228 (1987).
- Luisi, P.L. & B.E.Straub (eds.) Reverse Micelles. Biological and Technological Relevance of Amphiphilic Structures in Apolar Media. Plenum Press (1984).
- Macedo, E.A. & P.Rasmussen Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Suppl. 1 en Chemistry Data Series Vol.V Part 4 PAGES. 58-59 DECHEMA (1987).
- Magid, L. "Solvent Effects on Amphiphile Aggregation" en Solution Chemistry of Surfactants K.L.Mittal (ed.) Vol. I pags. 427-453 Plenum Press (1979).
- Makhatadze, G.I. & P.L.Privalov "Heat Capacity of Alcohols Solutions in the Temperature Range from 5 to 125 °C" *J.Sol.Chem.* **18** 927-936 (1989).
- Malatesta,F.; R.Zamboni & L.Lepori "Apparent Molar Volumes of Alkaline Earth Hexacyano-cobaltates (III) in Aqueous Solution" *J.Sol.Chem.* **16** 699-714 (1987).
- Mallamace, F.; N.Micalli & G.D'Arrigo "Dynamical Effects of Supramolecular Aggregates in | Water-Butoxyethanol Mixtures Studied by Viscosity Measurements" *Phys.Rev.A* **44** 6652-6658 (1991).
- Malysa, K.; K.Lunkenheimer; R.Miller & C.Hempt "Surface Elasticity and Dynamic Stability of Wet Foams" *Colloids and Surfaces* **16** 9-20 (1985).
- Malysa, K.; K.Kristov & D.Exerova "Surfactants in the Gaseous Phase I. Formation of Foams and Thin Liquid Films" *Colloid Polym.Sc.* **269** 1045-1054 (1991a).

- Malysa, K.; K.Kristov & D.Exerova "Surfactants in the Gaseous Phase II. Influence on Stability of Foams and Thin Liquid Films" *Colloid Polym.Sc.* **269** 1055-1059 (1991b).
- Manabe, M.; M.Koda & K.Shirahama "Partition Coefficients of Alkanols and Polyoxyethylene Alkyl Ethers in the Dodecane-Water Systems at 25 °C" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** 3553-3556 (1975).
- Marangoni, C. "Difesa della Teoria dell'Elasticità Superficiale del Liquidi : Plasticità Superficiale" *Nuovo Cimento* **3** 50-68; 97-123 & 193-211 (1878).
- Marcus, Y. "Structural Aspects of Water in 1-Octanol" *J.Sol.Chem.* **19** 507-517 (1990).
- Markovits, G.Y.; O.Levy & A.S.Kertes "Cationic Surfactants in Organic Solvents. II. Viscosity and Conductance of Trilaurylammonium Salts in Carbon Tetrachloride and Benzene" *J.Colloid Interface Sci.* **47** 424-430 (1974).
- Matteoli, E.; L.Lepori & A.Spanedda "Volumetric Properties of Cyclic Hydrocarbons in Tetrachlorometane at 25 °C" *J.Sol.Chem.* **23** 619-637 (1994).
- Mayer, V.; A.-H.Roux; G.Roux-Desgranges & A.Viallard "Role de l'Alcool dans les Micro emulsions. II. Volumes et Capacités Calorifiques Molaires Apparents du System Eau + Dodécylsulfate de Sodium + Isopropanol a 298.15 K" *Can.J.Chem.* **61** 139-146 (1983).
- Mazer, N.A. & G.Olofsson "Calorimetric studies of Micelle Formation and Micellar Growth in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions" *J.Phys.Chem.* **86** 4584-4593 (1982).
- McLure, I.A.; J.T.Sipowska & I.L.Pegg "Surface Tensions of (an alkanol + an alkane) 1. Propan-1-ol + heptane" *J.Chem.Thermodyn.* **14** 733-741 (1982).
- McLure, I.A.; I.L.Pegg & V.A.M.Soaes "A Bibliography of Gas-Liquid Surface Tensions for Binary Liquid Mixtures" en D.H.Everett (rep.) Colloid Science Vol.4 The Royal Society of Chemistry Cap. 4, pags. 238-322 (1984)
- Meguro, K.; Y.Takasawa; N.Kawahashi; Y.Tabata & M.Ueno "Micellar Properties of a Series of Octaethyleneglycol-n-alkyl Ethers with Homogeneous Ethylene Oxide Chain and Their Temperature Dependence" *J.Colloid Interface Sci.* **83** 50-55 (1981).
- Meguro, K.; M.Ueno & K.Esumi "Micelle Formation in Aqueous Media" en Schick, M.J. (ed.) Nonionic Surfactants. Physical Chemistry (Surfactant Science Series Vol. 23) pags. 109-184 Marcel Dekker Inc. (1987).
- Menger, F.M. "Multi-Method Characterization of Micelles" en K.L.Mittal & B-Lindman (eds.) Surfactants in Solution Vol. 1 pags. 347-358 Plenum Press (1984).
- Mitchell, D.J.; G.J.T.Tiddy; L.Waring; T.Bostock & M.MacDonald "Phase Behavior of Polyethylene Sufactants with Water. Mesophase Structures and Partial Miscibility (Cloud Points)" *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1* **79** 975-1000 (1983).
- Miura, M. & M.Kodama "The Second CMC of the Aqueous Solution of Sodium Dodecyl Sulfate. I. Conductivity" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** 428-431 (1972).

- Miura, T. & M.Nakamura "The Heat of Solution of Poly(oxyethylene) Dodecyl Ethers in Dodecane" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** 2528-2532 (1977).
- Mizushima, S. Structure of Molecules and Internal Rotation Academic Press (1954).
- Monick, J.A. Alcohols Reinhold Book Pub. (1968).
- Moroi, J.A.; N.Nishikido; H.Uehara & R.Matuura "An Interrelationship Between Heat of Micelle Formation and Critical Micelle Formation" *J.Colloid Interface Sci.* **50** 254-264 (1975).
- Mukerjee, P. "Differing Patterns of Self-Association and Micelle Formation of Hydrophobic Solutes" en H.VanOlphen & K.J.Mysels Physical Chemistry : Enriching Topics From Colloid and Surface Science Theorex (1975).
- Muller, N. "Temperature Dependence of critical Micelle Concentration and Heat Capacities of Micellization for Ionic Surfactants" *Langmuir* **9** 96-100 (1993).
- Mulley, B.A. & A.D.Metcalf "Nonionic Surface-Active Agents. Part IV. The Critical Micelle Concentration of some Polyoxyethylene Glycol Monoheyl Ethers in Binary and Ternary Systems" *J.Colloid.Sci.* **17** 523-530 (1962).
- Musbally, G.M.; G.Perron & J.E.Desnoyers "The Effect of Temperature and Urea on the Apparent Molal Volumes and Heat Capacities of n-Nonyltrimethylammonium Bromide in Water" *J.Colloid Interface Sci.* **54** 80-93 (1976).
- Naberukhin, Y.I. & V.A.Rogov "The Structure of Aqueous Non-electrolyte Solutions (Comparative Analysis of the Thermodynamic Properties of Aqueous and Non-Aqueous Binary Systems" *Russ.Chem.Rev.* **40** 207-215 (1971).
- Nakagaki, M. "Studies on Foams. VI. Theory of Foam Formation" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **23** 127-131 (1950).
- Nakamura, M.; G.L.Bertrand & S.E.Friberg "Partial Molar Enthalpies of Benzene and Water in Tetraethylene Glycol Dodecyl Ether-Decane Solutions" *J.Colloid Interface Sci.* **91** 516-524 (1983).
- Nakanishi, K. "Partial Molal Volumes of Butyl Alcohols and of Related Compounds in Aqueous Solution" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **33** 793-797 (1960).
- Narten, A.N. & H.A.Levy "Liquid Water : Scattering of X-Rays" en Franks, F. (ed.) Water. A Comprehensive Treatise Vol. I Cap. 8 pags. 311-322 Plenum Press (1972).
- Némethy, G. & H.A.Scheraga "Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamics Properties of Liquid Wates" *J.Phys.Chem.* **36** 3382-3400 (1962).
- Nichols, N.; R.Sköld; C.Spink; J.Suurkuusk & I.Wadsö "Additivity Relations for the Heat Capacities of Non-Electrolytes in Aqueous Solution" *J.Chem.Thermodyn.* **8** 1081-1093 (1976).

- Nilsson, P.-G.; H. Wennerstrom & B. Lindman "Structure of Micellar Solutions of Nonionic Surfactants. Nuclear Magnetic Resonance Self-Diffusion and Proton Relaxation Studies of Poly(ethylene oxide) Alkyl Ethers" *J.Phys.Chem.* **87** 1377-1385 (1983).
- Nishikawa, S.; M-Tanaka & M.Mashima "Structure and Kinetics in Aqueous Solutions of Ethers by Ultrasonic Methods" *J.Phys.Chem.* **85** 686-689 (1981).
- Nishikawa, S. & M.Shibata "Kinetics of Solute-Solvent Interactions in Aqueous Solution of Butyl Carbitol by Ultrasonic Methods" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **57** 2357-2360 (1984).
- Nishikawa, S. & K.Kotegawa "Structure and Kinetics in Aqueous Solution of Butyl Cellosolve from the Temperature Dependence of Ultrasonic Properties" *J.Phys.Chem.* **89** 2896-2900 (1985).
- Nishikawa, S. & R.Shinohara "Ultrasonic Absorption of the Oxyethylene Group in Aqueous Nonelectrolyte Solutions" *J.Sol.Chem.* **15** 221-229 (1986).
- Nishioka, G. & S.Ross "A New Method for Measuring Foam Stability" *J.Coll.Interface Sc.* **81** 1-7 (1981).
- Oda, B. Introducción al Análisis Gráfico de Datos Experimentales. Laboratorio de Física General Facultad de Ciencias, U.N.A.M. (1987).
- Oh, S.-G. & D.O.Shah "Relationship between Micellar Lifetime and Foamability of Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Dodecyl Sulfate/1-Hexanol Mixtures" *Langmuir* **7** 1316-1318 (1991).
- Oh, S.-G.; S.P.Klein & D.O.Shah "Effect of Micellar Life-Time on the Bubble Dynamics in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions" *AICHE Journal* **38** 149-152 (1992).
- Oh, S.-G. & D.O.Shah "Effect of Micellar Lifetime on the Rate of Solubilization and Detergency in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions" *J.Am.Oil Chemist Society* **70** 673-678 (1993).
- Olofsson, G. "Calorimetric Study of the Micellization of Pentaethylene Oxide Dodecyl Ether" *J.Phys.Chem.* **87** 4000-4004 (1983).
- Olofsson, G. "Microtitration Calorimetric Study of the Micellization of Three Poly(oxyethylene) Glycol Dodecyl Ethers" *J.Phys.Chem.* **89** 1473-1477 (1985).
- Olofsson, G.; J.Kizling & P.Stenius "Partial Molar Enthalpies of Water and Surfactant in Solutions of Pentaethyleneoxide Dodecyl Ether and Water in Hexadecane" *J.Colloid Interface Sci.* **111** 213-222 (1986).
- Olsson, U.; K.Shinoda & B.Lindman "Change of the Structure of Microemulsions with the Hydrophile-Lipophile Balance of Nonionic Surfactants as revealed by NMR Self-Diffusion Studies" *J.Phys.Chem.* **90** 4083-4088 (1986).
- Onken, U. "Die Thermodynamischen Funktionen des Systems Wasser/Butylglykol" *Zeitschrift für Elektrochemie* **63** 321-327 (1959).

- Onori, G. "Adiabatic Compressibilities and Structure of Aqueous Solutions of Methyl-Alcohol" *J.Chem.Phys.* **87** 1251-1255 (1987).
- Onori, G. & A.Santucci "Effect of 1-Alcohols on Micelle Formation and Hydrophobic Interactions" *Prog.Colloid Polym.Sci.* **89** 297-301 (1992).
- Orville-Thomas, W.J. (ed) Internal Rotation in Molecules John Wiley & Sons. (1974).
- Packinko, W.F.; J.Yarwood & G.J.T.Tiddy "Infrared Spectroscopy Studies on the Aggregation of Polyoxyethylene Surfactants in Hydrocarbon Solvents" *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1* **85** 1397-1407 (1989).
- Page, M.; J.-Y.Huot & C.Jolicouer "A Thermodynamic Investigation of Aqueous 2-Metoxyethanol" *J.Chem.Thermodyn.* **25** 139-154 (1993).
- Panayiotou, C.G. "Thermodynamics of Alkanol - Alkane Mixtures" *J.Phys.Chem.* **92** 2960-2969 (1988).
- Papaioannou, D. & C.G.Panayiotou "Surface Tensions and Relative Adsorptions in Hydrogen - Bonded Systems" *J.Chem.Eng.Data* **39** 457-462 (1994).
- Parsons, R. "The Specific Adsorption of Ions at the metal-Electrolyte Interphase" *Trans.Faraday Soc.* **51** 1518-1529 (1955).
- Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond 3a. ed. Cornell Univ. Press (1960).
- Patterson, D. & J.M.Bardin "Equation of State of Normal Alkanes and Thermodynamics of Their Mixtures" *Trans. Faraday Soc.* **66** 321-334 (1970).
- Patterson, D. & M.Barbe "Enthalpy-Entropy Compensation and Order in Alkane and Aqueous Systems" *J.Phys.Chem.* **80** 2345-2346 (1976).
- Patterson, L.K. "Micelles" en Encyclopedia of Physical Science and Technology Vol. 8 pags. 281-293 Academic Press (1987).
- Perron, G. & J.E.Desnoyers "Heat capacities and volumes of interaction between mixtures of alcohols in water at 298.15 K" *J.Chem.Thermodyn.* **13** 1105-1121 (1981).
- Perron, G.; F.Quirion; D.Lambert; J.Ledoux, L.Ghaicha; R.Bennes; M.Privat & J.E.Desnoyers "Thermodynamic Properties of Aqueous Organic Mixtures Near the Critical Demixing : Cases of 2,6-Dimethylpyridine and of 2-Isobutoxyethanol" *J.Sol.Chem.* **22** 107-124 (1993)
- Perron, G.; J.-F.Coté; D.Lambert; J.Pageau & J.E.Desnoyers "Volume and Heat Capacity of Model Non-Aqueous Self-Assembly Systems" *J.Sol.Chem.* **23** 121-133 (1994).
- Picker, P.; E.Tremblay & C.Jolicoeur "A High-Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids" *J.Sol.Chem.* **3** 377-384 (1974).
- Posner, A.M.; J.R.Anderson & A.E.Alexander "The Surface Tension and Surface Potential of Aqueous Solutions of normal Aliphatic Alcohols" *J.Colloid Sci.* **7** 623-644 (1952).
- Prausnitz, J.M.; R.N.Lchtenthaler & E.Gomes de Acevedo Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria 2nd. ed. Prentice Hall (1986).

- Prince, L.M. Microemulsions. Theory and Practice Academic Press (1977).
- Privalov, P.T. & S.J.Gill "The Hydrophobic Effect : a Reappraisal" *Pure & Appl. Chem.* **61** 1097-1104 (1989).
- Purohit, H.D. & R.J.Sengwa "Dielectric Relaxation Studies of Ethylene Glycol at Microwave Frequencies" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** 2030-2031 (1991).
- Quirion, F. & J.E.Desnoyers "A Thermodynamic Study of the Postmicellar Transition of Cetylmethylammonium Bromide in Water" *J.Coll.Interface Sci.* **112** 565-572 (1986).
- Quirion, F.; L.J.Magid & M.Drifford "Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water" *Langmuir* **6** 244-249 (1990).
- Rao, N.P. & R.E.Verral "Ultrasonic Velocity, Excess Adiabatic Compressibility, Apparent Molar Volume, and Apparent Molar Compressibility Properties of Binary Mixtures containing 2-Butoxyethanol" *Can.J.Chem.* **65** 810-816 (1987).
- Ravey, J.C.; M.Buzier & C.Picot "Micellar Structures of Nonionic Surfactants in Apolar Media" *J.Colloid Interface Sci.* **97** 9-25 (1984).
- Ravey, J.C. & M.Buzier "Influence of Temperature on the Structure of Inverse Nonionic Micelles and Microemulsions" en D.O.Shah (ed.) Macro- and Microemulsions. Theory and Applications. Am.Chem.Soc. Symposium Series 272 pags. 253-263 A.C.S. (1985).
- Ravey, J.C. "Nonionics" en S.E.Friberg & P.Bothorel Microemulsions : structure and dynamics cap. 4 pags. 93-117 CRC Press (1987a).
- Ravey, J.C.; M.Buzier & G.Dupont "Phase Behavior and Structures by Neutron Scattering of Aqueous Hydrocarbon/Water/Nonionic Surfactant Systems" en H.L.Rosano & M.Clause (eds.) Microemulsions System (Surfactant Science Series Vol. 24) Marcel Dekker pags. 163-182 (1987b).
- Ravey, J.C. & M.Buzier "Solubilization Properties of Nonionic Surfactants and Structures of The Molecular Aggregates" en Surfactants in Solution K.L.Mittal (ed.) Vol. 8 pags. 117-132 Plenum Press (1989).
- Ray, A. "Solvophobic Interaction and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvents" *Nature* **231** 313-314 (1971).
- Reddy, V.K.; K.S.Reddy & A.Krishnaiah "Excess Volumes, Speeds of Sound, and Viscosities for Mixtures of 1,2-Ethanediol and Alcoxy Alcohols with Water at 30^o8.15 K" *J.Chem.Eng. Data* **39** 615-617 (1994).
- Reiss-Husson, F. & V.Luzzati "The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques" *J.Phys.Chem.* **68** 3504-3511 (1964).
- Renon, H. & J.M.Prausnitz "On the Thermodynamics of Alcohol - Hydrocarbon Solutions" *Chem.Eng.Sci.* **22** 299-307 & 1891 (1967).

- Riddick, J.A. & W.B.Bunger Organic Solvents en Techniques of Chemistry Vol.II, 3a. ed. A. Weissberger (ed.) Wiley-Interscience (1970).
- Rösch, M. "Configuration of the Polyoxyethylene Chain in Bulk" en M.J.Schick (ed.) Nonionic Surfactants (Surfactant Sc.Ser. Vol. 1) Cap. 22 pags. 753-793 Marcel Dekker Inc.(1967).
- Rosen, M.J.; A.W.Cohen; M.Dahanayake & X.Hua "Relationship of Structure to Properties in Surfactants. 10. Surface and Thermodynamic Properties of 2-Dodecyloxypropyl(ethenoxy-ethanol)s, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xOH$, in Aqueous Solutions" *J.Phys.Chem.* **86** 541-545 (1982)
- Rosen, M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena 2nd. ed. Wiley Interscience (1989).
- Rosenholm, J.B.; R.B.Grigg & L.G.Hepler "Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Surfactant Solutions" en K.L.Mittal & J.Fendler (eds). Solution Behavior of Surfactants. Vol. 1 Plenum Press pags. 359-371 (1982).
- Rosenholm, J.B.; R.B.Grigg & L.G.Hepler "Thermodynamic properties of aqueous solutions of surfactants : molar heat capacities and volumes" *J.Chem.Thermodyn.* **18** 1153-1163 (1986)
- Ross, S. & E.S.Chen " Adsorption and Thermodynamics at the Liquid-Liquid Interface" *Ind.Eng.Chem.* **57** [7] 40-54 (1965).
- Ross, S. & G.Nishioka "Foaminess of Binary and Ternary Solutions" *J.Phys.Chem.* **79** 1561-1565 (1975).
- Ross, S. & G.Nishioka "Foaming Behavior of Partially Miscible Liquids as related to their Phase Diagrams" en R.J.Akers (ed.) Foams A.P. pags. 17-31 (1976).
- Ross, S. & R.E.Patterson "Surface and Interfacial Tensions of Conjugate Solutions in Ternary Systems" *J.Chem.Eng.Data* **24** 111-115 (1979).
- Ross, S. "Foams" en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3a. ed. Vol. 11 pags. 127-145 John Wiley & Sons (1980).
- Ross, S. & D.F.Townsend "Foam Behavior in Partially Miscible Binary Liquids" *Chem.Eng. Commun.* **11** 347-353 (1981).
- Ross, S. & I.D.Morrison Colloidal Systems and Interfaces John Wiley & Sons (1988).
- Roux, A.H.; G.Roux-Desgranges; J.-P.E.Grolier & A.Viallard "Apparent Molal Volumes in Microemulsions : An Insight into the Structures of these Systems" *J.Colloid Interface Sci.* **84** 250-262 (1981).
- Roux, A.H.; G.Roux-Desgranges; J.-P.E.Grolier & A.Viallard "Thermodynamic Investigation of Microemulsions used in Oil Recovery" en S.A.Newman (ed.) Chemical Engineering Thermodynamics Proced. Thermodynamics Sessions of the 2nd. World Congress of Chem. Eng. [1981] pags. 461-468 Ann Arbor Science (1983).
- Roux, A.H. & J.E.Desnoyers "Association models for alcohol-water mixtures" *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **98** 435-451 (1987).

- Roux, G.; G. Perron & J.E.Desnoyers "Model Systems for Hydrophobic Interactions : Volumes and Heat Capacities of n-Alkoxiethanols in Water" *J.Sol.Chem.* **7** 639-654 (1978).
- Roux, G.; D.Roberts; G.Perron & J.Desnoyers "Microheterogeneity in Aqueous-Organic Solutions : Heat Capacities, Volumes and Expansivities of Some Alcohols, Aminoalcohol and tertiary Amines in Water" *J.Sol.Chem.* **9** 629-647 (1980).
- Roux-Desgranges, G.; A.Roux; J.-P.E.Grolier & A. Viallard "Heat Capacities of Toluene in the Microemulsions : Water-Sodium Dodecylsulfate-n-Butanol-Toluene at 25 °C" *J.Colloid Interface Sci.* **84** 536-545 (1981).
- Roux-Desgranges, G.; J.P.E.Grolier; M.A. Villamañán & C.Casanova "Role of Alcohol in Microemulsions. III. Volumes and Heat Capacities in the Continuous Phase Water - n-Butanol - Toluene of Reverse Micelles" *Fluid Phase Equilibria* **25** 209-230 (1986).
- Roux-Desgranges, G.; S.Bordere & A.H.Roux "Salt Effect on Postmicellar Transitions : Heat Capacities and Volumes of Ternary System Water + Sodium Dodecylsulfate + Salt at 25 °C" *J.Colloid Interface Sci.* **162** 284-296 (1994).
- Ruckenstein; E. & J.C.Chi "Stability of Microemulsions" *J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 2* **71** 1690-1707 (1975).
- RSC The Royal Society of Chemistry Chemical Data Sheets Volume 1: Solvents U.K. (1989).
- Ruckenstein, E. & R.Narajan "Aggregation of Amphiphiles in Nonaqueous Media" *J.Phys.Chem.* **84** 1349-1358 (1980).
- Rupert, L.A.M. "A Thermodynamic Model of Clouding in Water / Alcohol Ethoxilate Mixtures" *J.Colloid Interface Sci.* **153** 92-105 (1992).
- Rutishauser, H. & A.Reichmuth La nueva balanza analítica AT de METTLER Mettler Instruments (1989).
- Ruzicka, V.; M.Zambránsky & V.Mayer "Heat Capacities of Organic Compounds in Liquid State II. C₁ to C₁₈ Alkanes" *J.Phys.Chem.Ref. Data* **20** 405-444 (1991).
- Sakurai, M. "Partial Molar Volumes in Aqueous Mixtures of Nonelectrolytes. I. *t*-Butyl Alcohol" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **60** 1-7 (1987).
- Sakurai, M.; K.Nakamura & K.Nitta "Volumetric Properties of Dilute Aqueous Alcohol Solutions at Different Temperatures" **67** 1580-1587 (1994).
- Sakurai, M.; K.Nakamura; K.Nitta & N.Takenaka "Sound Velocities and Apparent Molar Adiabatic Compressions of Alcohols in Dilute Aqueous Solutions" *J.Chem.Eng.Data* **40** 301-310 (1995).
- Salveti, G. "Dielectric Measurements of Water, Alcohols and their Mixtures" en Hydrogen-Bonded Mixtures J.C.Dore & J.Teixeira (eds.) pags. 369-380 Kluwer Acad. Press (1991).

- Sato, H., K. Watnabe, J.M.H. Levelt-Sengers; J.S. Gallager; P.G. Hill; J. Straub & W. Wagner
 "Sixteen Thousand Evaluated Experimental Thermodynamic Property Data for Water and Steam" *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** 1023-1044 (1991).
- Schöenfeldt, N. Surface Active Ethylene Oxide Adducts Pergamon Press (1969).
- Scott, R.A. & H.A. Scheraga "Conformational Analysis of Macromolecules. II. The Rotational Isomeric States of The Normal Hydrocarbons" *J. Chem. Phys.* **44** 3054-3069 (1966).
- Schick, M.J. "Surface Films of Nonionic Detergents - 1. Surface Tension Study" *J. Colloid Interface Sci.* **17** 801-813 (1962).
- Schick, M.J. (ed.) Nonionic Surfactants (Surfactant Sc. Ser. Vol. 1) Marcel Dekker Inc. (1967).
- Schick, M.J. (ed.) Nonionic Surfactants. Physical Chemistry (Surfactant Science Series Vol. 23) Marcel Dekker Inc. (1987).
- Schick, M.J. & I.R. Schmolka "Foaming" en M. Schick (ed.) Nonionic Surfactants. Physical Chemistry. Surfactant Science Series Vol. 23 cap. 14 pags. 835-879 Marcel Dekker (1987).
- Schubert, K.-V.; R. Strey & M. Kahlweit "A New Purification Technique for Alkyl Polyglycol Ethers and Miscibility Gaps for Water - C_iE_j" *J. Colloid Interface Sci.* **141** 21-29 (1991a).
- Schubert, K.-V. & R. Strey "Small-Angle Neutron Scattering from Microemulsions Near the Disorder Line in Water/Formamide-Octane-C_iE_j Systems" *J. Chem. Phys.* **95** 8532-8545 (1991b).
- Schulman, J.H.; W. Stoekenius & L.M. Prince "Mechanism of Formation and structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy" *J. Phys. Chem.* **63** 1677-1680 (1959).
- Sharma, V.K.; R. Bhat & J.C. Ahluwalia "Temperature Dependence of Enthalpies and Heat Capacities of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in Water" *J. Colloid Interface Sci.* **115** 396-401 (1987)
- Shah, D. "Dynamic Properties of Micellar Solutions" en D. Suckale Annual Short Course on Surface Science and Technology Vol. 1 Lecture Notes. University of Florida (1993).
- Shaw, D.G. (ed.) Hydrocarbons with Water and Seawater Part 1 : Hydrocarbons C₅ to C₇ en Solubility Data Series A.S. Kertes (ed.) Vol. 37 Pergamon Press (1989a).
- Shaw, D.G. (ed.) Hydrocarbons with Water and Seawater Part 2 : Hydrocarbons C₈ to C₃₆ en Solubility Data Series A.S. Kertes (ed.) Vol. 38 Pergamon Press (1989b).
- Shinoda, K.; T. Yamanaka & K. Kinoshita "Surface Chemical Properties in Aqueous Solutions of Non-ionic Surfactants: Octyl Glycol Ether, α -Octyl Glyveril Ethe and Octyl Glucoside" *J. Phys. Chem.* **63** 648-650 (1959).
- Shinoda, K. & E. Hutchinson "Pseudo-Phase Separation Model for Thermodynamic Calculations on Micellar Solutions" *J. Phys. Chem.* **66** 577-582 (1962).
- Shinoda, K. & T. Soda "Partial Molal Volumes of Surface Active Agents in Micellar, Singly Dispersed, and Hydrated Solid States" *J. Phys. Chem.* **67** 2072-2074 (1963).

- Shinoda, K. & H.Arai "Solubility of Nonionic Surface-Active Agents in Hydrocarbons" *J.Colloid Sci.* **20** 93-97 (1965).
- Shinoda, K. "'Iceberg Formation" and Solubility" *J.Phys.Chem.* **81** 1300-1302 (1977).
- Shinoda, K. & S.Friberg Emulsions and Solubilization John Wiley & Sons (1986).
- Singelenberg, F.A.J.; E.T.G.Lutz; J.H.V.d Maas & G. Jalsovsky "Solvent Dependence of Intramolecular Hydrogen-Bonds in Ethylene Glycol Derivatives: An FT-IR Study" *J. Mol. Struct.* **245** 173-182 (1991a).
- Singelenberg, F.A.J.; J.H.V.d Maas & Kroon-Batenburg, L.M.J. "An FT-IR Study on Intramolecular Hydrogen-Bonds in Ethylene Glycol Derivatives" *J. Mol. Struct.* **245** 183-19411 (1991a).
- Siu, W. & Y.Koga "Excess Partial Molar Enthalpies of 2-Butoxyethanol and Water in 2-Butoxyethanol - Water Mixtures" *Can.J.Chem.* **67** 671-676 (1989).
- Smith, F. "Properties of Very Dilute Alcohol Alcohol Systems" *Aust.J.Chem.* **30** 23-42 (1977a).
- Smith, F. "Properties of n-Alcohol + n-Alcane Mixtures" *Aust.J.Chem.* **30** 43-69 (1977b).
- Smith, G.D.; C.E.Donelan & R.E.Barden "Oil-Continuous Microemulsions Composed of Hexane, Water, and 2-Propanol" *J.Colloid Interface Sci.* **60** 488-495 (1977).
- Smith, G.D. & R.E.Barden "Chemistry of Detergentless Microemulsions" en Solution Behavior of Surfactants K.L.Mittal & E.J.Fendler (eds.) Vol. 2 pags.1225-1235 Plenum Press (1982).
- Smith, S.; P.Wiseman; L.Boudreau, G.Marangoni & R.Palepu "Effect of Microheterogeneity on Bulk and Surface Properties of Binary Mixtures of Polyoxyethylene Glycol Monobutyl Ethers with Water" *J.Sol.Chem.* **23** 207-222 (1994).
- Sodev, Inc. Specific Heat Unit Model CP-C. Instruction Manual (1994).
- Sokolowski, A. & B.Burczyk "Chemical Structure and Activity VIII. Statistical Evaluation of the Influence of Alkyl Monoethers of Polyoxyethylene Glycol Structure on Their Adsorption at the Aqueous Solution - Air Interface" *J.Colloid Interface Sci.* **94** 369-379 (1983).
- Sokolowski, A. "Chemical Structure and thermodynamics of Amphiphile Solutions 2. Effective Length of Alkyl Chain in Oligooxyalkylenated alcohols" *Colloids and Surfaces* **56** 239-249 (1991).
- Sörensen, J.M. & W.Arlt Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection Binary Systems, en Chemistry Data Series Vol. V, Part 1 pags. 91-96 Dechema (1979).
- Sörensen, J.M. & W.Arlt Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection Ternary Systems, en Chemistry Data Series Vol. V, Part 2 pags. X, 364, 377, 385, 584 & 585 Dechema (1980).
- Stimson, H.F."Heat Units and Temperature Scales for Calorimetry" *Am.J.Phys.***23** 614-624 (1955)
- Stokes, R.H. "Interpretation of the Thermodynamic, Spectroscopic and Dielectric Properties of Solutions of Ethanol in Cyclohexane in Terms of association" *J.Chem.Soc.Fraday Trans 1* **73** 1140-1148 (1977).

- Streitwieser, A. & C.H.Heatcock Química Orgánica Ed. Interamericana (1976).
- Strunk, H.; P.Lang & G.H.Findenegg "Clustering of Micelles in Aqueous Solutions of Tetraoxyethylene-n-Octyl Ether (C_8E_4) as Monitored by Static and Dynamic Light Scattering" *J.Phys.Chem.* **98** 11557-11562 (1994).
- Tajima, K.; M.Muramatsu & T.Sasaki "Radiotracer Studies on Adsorption of Surface Active Substance at Aqueous Surface. I. Accurate Measurements of Adsorption of Tritiated Sodium Dodecylsulfate" *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **43** 1991-1998 (1970).
- Takenaka, M.; R.Tanaka & S.Murakami "Determination of the Excess Volumes of (Cyclohexane + Benzene) between 293.15 and 303.15 K by use of a Vibrating Densimeter" *J.Chem.Thermodyn.* **12** 849-855 (1980).
- Tanaka, M.; S.Kaneshina; G.Sugihara; N.Nishikido & Y.Murata "Pressure Study of Surfactant Solutions" en Solution Behavior of Surfactants K.L.Mittal & E.J.Fendler (eds.) Vol. I pags. 41-71 Plenum Press (1982).
- Tanaka, R.; S.Tomaya & S.Murakami "Heat Capacities of $\{xC_nH_{2n+1}OH + (1-x)C_7H_{16}\}$ for $n = 1$ to 6 at 298.15 K" *J.Chem.Thermodyn.* **18** 63-73 (1986).
- Tanaka, R. "Aggregation of Polyoxyethylene Glycol Monodecyl Ether in Heptane and the Effect of Water : Apparent Molar Volumes and Heat Capacities at 298.15 K" *J.Colloid Interface Sci.* **122** 220-229 (1988).
- Tanaka, R. & A.Saito "Aggregation of Polyoxyethylene Glycol Monodecyl Ether in Nonpolar Solvents and the Effect of Water. II. Apparent Molar Volumes and Heat Capacities in Cyclohexane and Decane at 298.15 K" *J.Colloid Interface Sci.* **134** 82-91 (1990).
- Tanaka, R. "Calorimetric Studies of Micellar Formation of Amphiphiles in Nonaqueous Solutions" *Yukagaku* **41** 82-90 (1992).
- Tanford, C. The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes John Wiley & Sons. (1980).
- Temkin, M.I. " " *Zhur.Fiz.Khim.* **15** 296 (9141).
- Townsend, D.F. & S.Ross "Dynamic Surface Tensions and Foaminess of Aqueous Solutions of 1-Butanol" *Langmuir* **2** 288-292 (1986).
- Treszczanowicz, A.J. & G.C.Benson "Excess Volumes of Alkanol + Alkane Binary Systems in terms of an Association Model with a Flory Contribution term" *Fluid Phase Equilibria* **23** 117-135 (1985).
- Truax, D.R. & H. Wieser "Conformational Analysis of Some Alcohols and Amines : A Comparison of Molecular Orbital Theory, Rotational and Vibrational Spectroscopy" *Chem. Soc. Rev.* **5** 411-429 (1976).
- Van Ness, H.C.& M.M.Abbott Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions McGraw Hill (1982).

- Van Oss, N.M.; J.R.Haak & L.A.M.Rupert Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants Elsevier (1993).
- Vasilescu, M; A.Caragheorghopol; M.Almgren; W.Brown; J.Alsins & R.Johannsson "Structure and Dynamics of Nonionic Poloxyethylene Reverse Micelles by Time-Resolved Fluorescence Quenching" *Langmuir* **11** 2893-2898 (1995).
- Vass, S.; T.Torok; G.Jalki & E.Berecz "Sodium Alkyl Sulafate Apparent Molar Volumes in Normal and Heavy Water : Connection with Micellar Structure" *J.Phys.Chem.* **93** 6553-6559 (1989).
- Vázquez, G.; E.Alvarez & J.M.Navaza "Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C" *J.Chem.Eng.Data.* **40** 611-614 (1995).
- Vikingstad, E. "Partial Molar Volumes and Compressibilities of Micellar Aggregates" en Aggregation Processes in Solution (Ser. Studies in Physical and Theoretical Chemistry # 26) J. Gormally. & E. Wyn-Jones (eds) Cap. 4. pags. 100-117 Elsevier (1983).
- Vinogradov, S.N. & R.H.Linnel Hydrogen Bonding Van Nostrand Reinhold Co. (1971).
- Vold, M.J. "Micellization Process with Emphasis on Premicelles" *Langmuir* **8** 1082-1085 (1992).
- Volke, K. "Ein Isothermenschema. Adsorptionsisothermen, Klassifizierung und Überblick" *Tenside Surf.Det.* **28** 52-56 (1991).
- Ward, A.J.I. & C. du Reau "Surfactant Association in Nonaqueous Media" en E.Matijevic (ed.) Surface and Colloid Science. Vol. 15 cap. 4 pags. 153-196 Plenum Press (1993).
- Wennerström, H. & B.Lindman "Micelles, Physical Chemistry of Surfactant Association" *Phys.Rep.* **52** 1-86 (1979).
- Wertz, D.L. & R.K.Kruh "Reinvestigation of the Structures of Ethanol and Methanol at Room Temperature" *J. Chem. Phys.* **47** 388-390 (1967).
- Westh, P.; A.Hvidt & Y.Koga "Transition of the Mixing Scheme in the Water-Rich Region of Aqueous 2-Butoxyethanol : Heat Capacities and Their Temperature Derivatives" *Chem.Phys.Lett.* **217** 245-248 (1994).
- Wieczorek, S.A. "Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Polyethylene Glycol Monoethers I. Excess Molar Volumes of (2-Butoxyethanol + water)" *J.Chem.Thermodyn.* **23** 717-724 (1991).
- Wieczorek, S.A. "Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Polyethylene Glycol Monoethers II. Excess Molar Volumes of (n-Hexyl trioxyethylene glycol monoether + water)" *J. Chem. Thermodyn.* **24** 129-138 (1992).
- Winsor, P.A. "Hydrotropy, Solubilization and Related Emulsification Processes" *Trans.Faraday Soc.* **44** 376-398 (1948).
- Winsor, P.A. Solvent Properties of Amphiphile Compounds Butterworths (1954).

- Woolley, E.M. & T.E.Burchfield "Model for Thermodynamics of Ionic Surfactant Solutions. 2. Enthalpies, Heat Capacities, and Volumes" *J.Phys.Chem.* **88** 2155-2163 (1984).
- Woolley, E.M. & T.E.Burchfield "Model for Thermodynamics of Ionic Surfactant Solutions. 3. Enthalpies, Heat Capacities, and Volumes of Other Surfactants" *J.Phys.Chem.* **89** 714-722 (1985).
- Yamashita, F.; G.Perron; J.E.Desnoyers & J.C.T.Kwak "Thermodynamics of the Mixed Micellar System Sodium Decanoate - 2-Butoxyethanol in Water at 25 °C" *ACS Symp.Ser.* **79** 311-321 (1986).
- Yasunaga, T.; H.Oguri & M.Miura "Acoustic Study on the Kinetics for the Dissociation - Recombination Reaction between Micelle and Counterion in Sodium Dodecyl Sulfate Solution" *J.Colloid Interface Sci.* **23** 352-357 (1967).
- Young, T.F. & O.G.Vogel "The Calculation of Partial Molal Quantities" *J.Am.Chem.Soc.* **54** 3025-3029 (1932).
- Zabransky, M & V.Ruzicka "Heat Capacity of Liquid n-Heptane Converted to the International Temperature Scale of 1990" *J.Phys.Chem.Ref. Data* **23** 55-61 (1994).
- Zana, R. & B.Michels "Fluorescence Probing and Ultrasonic Absorption Study on the Self-Association of 1-Butanol in Aqueous Solution" *J.Phys.Chem.* **93** 2643-2648 (1989).
- Zana, R. & M.J.Eljebari "Fluorescence Probing Investigation of the Self-Association of Alcohols in Aqueous Solution" *J.Phys.Chem.* **97** 11134-11136 (1993a).
- Zana, R. & M.J.Eijerabi "Fluorescence Probing Investigation of the Self-Association of Alcohols in Aqueous Solution" *J.Phys.Chem.* **97** 11134-11136 (1993b).
- Zulauf, M.; K.Weckström; J.B.Hayter; V.Degiorgio & M.Corti "Neutron Scattering Study of Micelle Structure in Isotropic Aqueous Solutions of Poly(oxyethylene) Amphiphiles" *J.Phys.Chem.* **89** 3411-3417 (1985).