

71



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TENSION SUPERFICIAL DE n-ALCOHOLES  
EN FORMAMIDA A 25 °C

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA  
P R E S E N T A :  
MIRIAN GUZMAN ESPINOZA



MEXICO, D. F.



280549

2000

IMPRESIONES DE LA FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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:

**PRESIDENTE:** Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

**VOCAL:** Prof. BERTHA LILIA AMENEYRO FLORES

**SECRETARIO:** Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

**1er. SUPLENTE:** Prof. AIDA JUDIHT GANDARA TOVAR

**2do. SUPLENTE:** Prof. JOSEFINA ADRIANA VERDEJO COSS Y LEON

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

**ASESOR:**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Luis Miguel Trejo Candelas.

**SUSTENTANTE:**

  
\_\_\_\_\_  
Mirian Guzmán Espinoza.

## DEDICATORIAS

### *A mi Madre*

Con nada podré pagar tu sacrificio y esfuerzo por estar con todos tus hijos,  
apoyándonos en todo momento. Esta tesis sólo es uno de tus logros,  
el cual te dedico con todo cariño y admiración, por el amor,  
la paciencia y los consejos que me has brindado,  
los cuales me han permitido llegar a una de  
las metas más importantes de mi vida.

### *A mi Padre*

Por el amor, apoyo y confianza que depositante en mí y sobre todo por tus  
consejos y el esfuerzo realizado para hacer posible que  
terminara mis estudios profesionales.

### *A mis Hermanos*

Rubén, Liliana y Erika, por su cariño y comprensión. Gracias  
por estar conmigo en todo momento.

### *A mi Esposo*

Luis Fernando, por su amor, paciencia, comprensión y apoyo, que hicieron posible la realización de esta tesis. Por el apoyo que me brindaste siendo el mejor compañero de carrera; por la comprensión y la paciencia que tuviste conmigo en los momentos difíciles durante este periodo de mi vida, por compartir tu camino conmigo y mostrarme lo que es el amor.

### *A la familia Pérez Lara*

A mis suegros Ruth y Luis Fernando, y a mis cuñados, Cecilia, Cristian y Marco Antonio, por el cariño y afecto que han tenido para conmigo, y por el apoyo que nos han brindado a mi y a mi esposo en esta nueva etapa de nuestras vidas.

### *A mis amigos*

José, Yenín, Oscar, Sugéy, Angélica, Judith, Leticia, Marisela, Brenda, Cintli, Ileri y todos aquellos amigos y compañeros con los que pasé grandes momentos juntos.

## AGREDECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por darme una formación profesional en el área de la Ingeniería Química, por brindarme sus aulas y proporcionarme los medios necesarios para llevar acabo este trabajo.

A los profesores asignados como jurado por el tiempo invertido en la revisión y corrección de esta tesis, así como por sus valiosas observaciones y comentarios.

Al Dr. Luis Miguel Trejo Candelas por su asesoría, su apoyo y sus consejos, en la realización de esta tesis.

A mis profesores de la Facultad por brindarme los conocimientos necesarios para formarme como profesionista y por las enseñanzas que me orientaron a lo largo de mi carrera.

---



---

**ÍNDICE**

Introducción	pag	1
<b>Capítulo I. Antecedentes</b>		
1.1.Tensión superficial		4
1.2.Tensión superficial de soluciones acuosas		5
1.3.Fenómeno de agregación de anfifilos en agua		7
1.4.Efecto hidrofóbico		10
1.5.Estudios previos de agregación en formamida		14
1.6.Clasificación de los solventes		22
1.6.1.Estructura del agua		23
1.6.2.Estructura de la formamida		25
1.7.Método de presión máxima de burbuja (MPMB)		26
1.7.1.Evolución inicial		26
1.7.2.Descripción del MPMB		27
1.7.3.Descripción del MPMB diferencial		29
1.7.4.Evolución reciente del MPMB		30
<b>Capítulo II. Desarrollo experimental</b>		
2.1.Objetivo		33
2.2 Hipótesis		33
2.3.Diseño del experimento		34
2.4.Reactivos		34
2.5.Tensión superficial		38
2.6.Procedimiento para medir la tensión superficial con el MPMB		40
2.7.Procedimiento para obtener los parámetros termodinámicos de adsorción y agregación		41
2.7.1.Tratamiento termodinámico		41
2.7.2.Tratamiento de isothermas de adsorción		47

---

Capítulo III. <b>Análisis de resultados</b>	
3.1. Pruebas de solubilidad	50
3.2. Validación del MPMB	50
3.3. Sistemas n-alcohol en formamida	52
3.4. Caracterización de la agregación de n-alcoholes en formamida	57
Capítulo VI. <b>Conclusiones y recomendaciones</b>	
4.1. Conclusiones	61
4.2. Recomendaciones para trabajos futuros	63
Bibliografía	64
Apéndice	71



## FIGURAS

	pag
Figura 1. Representación de la tensión superficial.	5
Figura 2. Tipos de curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos	6
Figura 3. Micelas acuosas de Tritón X-100 de forma oblato (a) y prolato (b).	8
Figura 4. Esquema del comportamiento de (a) tensión superficial, (b) estabilidad de espuma, (c) capacidad calorífica, (d) velocidad de ultrasonido, (e) expansividad, (f) entalpía molar parcial del 2-Butoxietanol en agua a 25 °C alrededor de $X \approx 0.02$ .	9
Figura 5. Curva esquemática de tensión superficial vs logaritmo de la concentración indicando la estructura en el bulto y superficie para un anfifilo en agua.	10
Figura 6. Representación esquemática de las moléculas de anfifilo y del agua en el equilibrio de micelización.	12
Figura 7. Representación esquemática del proceso de solubilidad de colas no polares en agua y la formación de agregados.	13
Figura 8 (a) Variación de la tensión superficial en función de la fracción mol de alcohol en el bulto, para el sistema formamida+ n-butano y agua + n-butanol; (b) Variación de la tensión superficial en función de la actividad del alcohol para el sistema formamida+ n-butanol.	19
Figura 9. Tensión superficial contra concentración de SDS en formamida a 25°C.	21
Figura 10. Capacidad calorífica aparente de SDS en formamida contra molaridad a 25°C.	21
Figura 11. Estructura cristalina del hielo a baja presión.	23
Figura 12. Conformaciones de polisilla y polibote adoptadas por las moléculas de agua en la superficie líquido- aire.	24
Figura 13 Puentes de hidrógeno entre aminas sin substituyentes en el grupo amino.	26
Figura 14. Esquema general del método de presión máxima de burbuja.	28
Figura 15. Diagrama indicando los parámetros experimentales en el MPMB.	29
Figura 16. MPMB diferencial según Sudgen (a) y Jaeger (b).	30

Figura 17. Diagrama del tensiómetro de presión de burbuja diferencial.	32
Figura 18. Tensiómetro de presión máxima de burbuja diferencial.	39
Figura 19. Representación esquemática de la presión superficial $\pi$ vs el $\log X_1$ en la región más diluida de anfífilo $C_4E_1$ en agua a 25 °C, indicando el cálculo de la pendiente.	44
Figura 20. Representación esquemática de la presión superficial $\pi$ vs el $\log X_1$ alrededor de la cac del anfífilo $C_4E_1$ en agua a 25 °C, 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 expresiones para calcular $X_{cac}$ , $\Delta G^{\circ}_{agr}$ , $\Gamma_{sat}$ y $\bar{a}^s$ .	45
Figura 21. Tensión superficial experimental y reportada en la literatura (1) de agua + metanol a 25 °C.	51
Figura 22. Tensión superficial experimental de n-alcoholes + formamida a 25 °C.	52
Figura 23. Tensión superficial experimental de los sistemas metanol y etanol + formamida a 25°C y reportada en la literatura de metanol y etanol + agua a 25°C.	53
Figura 24. Tensión superficial experimental de n-alcohol + formamida a 25°C vs $\ln X_1$ a 25°C.	54
Figura 25. Resultados de presión superficial vs $\ln X$ de alcohol en formamida a 25°C.	56
Figura 26. Resultados de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ vs número de carbonos en n-alcohol en agua y en formamida.	57
Figura 27. Aplicación de la isoterma de Langmuir a los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.	59
Figura 28. Aplicación de la isoterma de Temkin a los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.	60

TABLAS

	pag
Tabla 1. Cmc (fracción mol) a 21 °C y $\Delta G_m$ , $\Delta H_m$ (kJ/mol) y $\Delta S_m$ (J/molK) de C <sub>12</sub> E <sub>4</sub> , C <sub>12</sub> E <sub>6</sub> y C <sub>12</sub> E <sub>8</sub> a 25°C en formamida.	15
Tabla 2. Cmc (fracción mol) $\Delta G_m$ (kJ/mol) del NFE(9) en diversos solventes.	15
Tabla 3. Cmc (fracción mol), $\Delta G_m$ , $\Delta H_m$ (kJ/mol) y $\Delta S_m$ (J/molK) de C <sub>12</sub> E <sub>6</sub> , C <sub>14</sub> E <sub>6</sub> en formamida a 25 °C.	16
Tabla 4. Cmc (fracción mol), $\Delta G_m$ , $\Delta H_m$ (kJ/mol) y $\Delta S_m$ (J/molK) de C <sub>12</sub> E <sub>4</sub> , C <sub>12</sub> E <sub>5</sub> , C <sub>16</sub> E <sub>8</sub> en formamida a 25 °C obtenidas vía medición de tensión superficial (A <sup>o</sup> ) o coeficientes de autodifusión (A <sup>ad</sup> ).	17
Tabla 5. Parámetros de adsorción de n-butanol en formamida, obtenidos con la isoterma de Frumkin, tomando como base la unidad de fracción molar de adsorbato en el bulto y superficie libre en la solución $\theta_{05}$	18
Tabla 6. Entalpías de solución a dilución infinita y a 25 °C de agua, n-pentanol, n-hexanol, y n-heptanol en formida y etilenglicol	20
Tabla 7. Principales amidas y algunas propiedades físicas.	25
Tabla 8. X <sub>CAC</sub> formamida experimentales y X <sub>CAC</sub> agua.	55
Tabla 9. Valores experimentales de X <sub>CAC</sub> , $\Delta G^{\circ}_{agr}$ (kJ/molK), $\Gamma_{sat}$ (10 <sup>6</sup> mol/m <sup>2</sup> ) y a <sup>s</sup> (Å <sup>2</sup> /molécula) obtenidos con las ecuaciones 7 , 8 y 9 para los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.	58
Tabla 10. Valores de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/molK), $\Gamma_{sat}$ (10 <sup>6</sup> mol/m <sup>2</sup> ) y a <sup>s</sup> (Å <sup>2</sup> /molécula) obtenidos de la aplicación de la isoterma de Langmuir de los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.	59
Tabla 11. Valores de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/molK), $\Gamma_{sat}$ (10 <sup>6</sup> mol/m <sup>2</sup> ) y a <sup>s</sup> (Å <sup>2</sup> /molécula) obtenidos de la aplicación de la isoterma de Temkin de los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.	60

---

**RESUMEN**

En este trabajo se estudió la conducta de la tensión superficial de n-alcoholes en formamida a 25 °C. Primero se realizaron pruebas de solubilidad mutua de n-alcoholes en formamida, que sirvieron para conocer el intervalo de medición de la tensión superficial  $\sigma$  con el método de presión máxima de burbuja ( $\partial\sigma \approx 0.1mN/m$ ). Se trabajó en la unidad de composición fracción molar  $X$  con mezclas preparadas por pesada en una balanza analítica ( $\partial X \approx 0.001$ ) a una temperatura de 25° C controlada en  $\pm 0.05$  °C. De los datos experimentales se calcularon parámetros de adsorción y, en su caso, de posible agregación, utilizando la termodinámica de superficies, de lo cual se obtuvo lo siguiente:

1. En formamida el etanol no se agrega pero si los n-alcoholes a partir del n-propanol (Propanol,  $X_{cac} = 0.22$ ; Butanol,  $X_{cac} = 0.15$ , Pentanol,  $X_{cac} = 0.08$ ), lo que es evidente por el cambio drástico en la gráfica  $\sigma$  vs  $\ln X$ . En comparación, en agua sólo el etanol ( $X_{cac} = 0.16$ ) y el n-propanol ( $X_{cac} = 0.07$ ), exhiben agregación mientras que desde el n-butanol se presenta separación de fases.
2. Los valores de  $X_{cac}$  son mayores en formamida que en agua. La adsorción en la interfase líquido-vapor de estos anfifilos es menor en formamida que en agua y la espontaneidad de su agregación aumenta conforme se incrementa el número de carbonos del anfifilo.
3. De acuerdo con lo anterior, se confirma que el efecto solvofóbico es mayor en agua que en formamida y que, por lo mismo, es posible encontrar agregación de n-alcoholes mayores a n-butanol en formamida. Al analizar la conducta de la concentración operacional de agregación crítica  $X_{cac}$  en función del número de átomos de carbono del

anfifilo C: para el agua  $X_{cac}=0.314-0.222 \ln C$  y para formamida  $X_{cac}=0.362-0.200 \ln C$ , se obtiene que la pendiente en agua (efecto solvofóbico) es ligeramente mayor.

4. El comportamiento de la curva de  $\sigma$  vs  $\ln X$  de los sistemas estudiados es similar al que presentan los alcoholes en agua: una gran disminución de la tensión superficial al aumentar la composición y que se incrementa con el tamaño del alcohol; sin embargo los sistemas con formamida tienen tendencias particulares: estas tendencias son de menor intensidad y permiten estudiar más sistemas en todo el intervalo de composición (hasta n-pentanol) que en agua (n-propanol) lo que facilita un mejor estudio sistemático de este solvente.
5. Los n-alcoholes se adsorben espontáneamente ( $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ ) en la superficie líquido aire de los sistemas con formamida. Los valores de  $\Delta G^{\circ}_{agr}$  obtenidos para n-propanol, n-butanol y n-pentanol son  $-3.75$ ,  $-4.70$  y  $-6.26$  kJ/mol, respectivamente; los valores negativos indican que el proceso de agregación de estos anfifilos en el bulto de la solución es espontáneo.
6. El anfifilo n-alcohol satura la superficie líquido-aire a 25 °C en la región diluida del sistema con formamida. El área transversal de cada molécula de anfifilo en estas condiciones fue de 69.19 Å/molécula para el n-propanol, 50.17 Å/molécula para el n-butanol y 44.52 Å/molécula para el n-pentanol.
7. Aplicando las isoterms de adsorción de Langmuir y Temkin se obtuvieron parámetros de adsorción similares a los obtenidos utilizando el tratamiento termodinámico clásico, aunque los valores de la isoterma de Langmuir son más cercanos.

## INTRODUCCIÓN

Un anfifilo es una molécula cuya estructura contiene dos porciones distinguibles que son relativamente de carácter polar y no polar, como los n-alcoholes, los ácidos carboxílicos, los tensoactivos, etc. La agregación de éstos en agua es un tema muy estudiado con diversas técnicas fisicoquímicas y explicado con el efecto hidrofóbico, sin embargo, se conoce muy poco de la agregación de estas moléculas en solventes polares no acuosos.

La formamida es uno de los solventes polares no acuosos con características más parecidas al agua: una alta constante dieléctrica, un gran momento dipolar, una estructura tridimensional y cuenta con enlaces puente de hidrógeno. Los estudios sobre el fenómeno de agregación de moléculas anfifílicas en formamida, unido a las características que presenta este solvente, son de importancia ya que nos podrían ayudar a conocer mejor los procesos de solvatación y solubilidad en agua y otros solventes (efecto solvofóbico), y tener numerosas aplicaciones prácticas en procesos de limpieza, formulaciones farmacéuticas, recuperación de petróleo, flotación de minerales, etc, en donde la presencia de agua es inaceptable. En la actualidad, la formamida es el solvente más utilizado en procesos de recuperación de petróleo y grasas, además de que toma un papel importante en la separación de clorosilanos; en la industria farmacéutica entre otras aplicaciones es utilizada como solvente para la cristalización de penicilina y dihidrostreptomycin sulfato (Kirk-Othmer, 1996).

De entre las moléculas anfifílicas existentes, se escogió estudiar uno de los grupos de anfifilos no iónicos más sencillos: los n-alcoholes. 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. Por esto, los anfífilos no iónicos se utilizan prácticamente sin limitación en la industria (por ejemplo, intervienen con frecuencia en numerosas formulaciones farmacéuticas, además de que son utilizados como solventes en recubrimientos y pinturas). 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. Debido a lo anterior, para poder optimizar la aplicación de estas sustancias se requiere conocer más acerca de su comportamiento en soluciones acuosas y no polares.

La agregación de n-alcoholes en agua (hasta n-propanol) se ha demostrado al analizar la conducta de resultados de tensión superficial y espectroscopía de emisión de fluorescencia en función de la composición y la temperatura (Kahlweit, 1991 & Zana, 1993). Sin embargo, no existen informes de que esto ocurra en solventes polares no acuosos, como formamida, no obstante que la agregación de tensoactivos en ella ha sido plenamente comprobada (Jonstromer, 1990).

En este trabajo se plantea determinar si los n-alcoholes (hasta n-heptanol) forman agregados en formamida, analizando el comportamiento de datos de tensión superficial obtenidos con el método de presión máxima de burbuja (MPMB) y determinados en el intervalo de composición donde el sistema sea soluble a 25 °C. Se espera confirmar que todos los n-alcoholes estudiados, se agregan en formamida y comparar su efecto solvofóbico con lo reportado con otros solutos y solventes.

Se desea también calcular los parámetros de adsorción y agregación en su caso, y comparar los resultados obtenidos con los reportados para el caso del agua.

Para su presentación, este informe se ha organizado en cuatro capítulos que inician con esta introducción. En el capítulo I se presenta una selección de diversa información termodinámica y fisicoquímica, que servirán de base para la discusión de los resultados obtenidos en esta tesis. En el capítulo II se establecen los objetivos y las hipótesis, y en general se describe la metodología experimental utilizada. En el capítulo III se presentan y discuten los resultados obtenidos y en el capítulo IV se muestran las conclusiones y recomendaciones del estudio. En la parte final de este trabajo se anexa la bibliografía consultada y en el apéndice se reportan todos los resultados experimentales obtenidos y calculados de cada uno de los sistemas en estudio



---

## CAPÍTULO I.

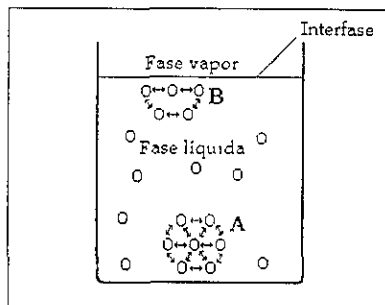
### ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta una selección de diversa información termodinámica y fisicoquímica para discutir los resultados obtenidos en esta tesis. Se incluyen algunos conceptos generales referentes a la tensión superficial, su conducta en sistemas binarios acuosos, su relación con el fenómeno de agregación y la importancia de los efectos hidrofóbico y solvofóbico en éstos. Se presenta, además, un análisis de lo reportado en la literatura sobre estudios previos de conducta de tensión superficial y agregación de anfífilos en formamida, un resumen de la clasificación de los solventes, así como, una recopilación de información bibliográfica concerniente al método que se utilizará para su determinación.

#### 1.1. Tensión superficial

La tensión superficial es definida termodinámicamente como la fuerza que se opone al aumento del área en un líquido, físicamente es un fenómeno molecular explicado, como la atracción entre moléculas de líquido, distribuidas en el interior del bulto simétricamente. que permiten la anulación de fuerzas mutuas, excepto por aquellas moléculas superficiales que son atraídas hacia el interior, las cuales forman una aparente membrana rígida en la superficie del líquido, propiedad denominada *tensión superficial* (Dukhin, 1995). La tensión superficial es explicada con base en las fuerzas de corto alcance (Van der Waals) entre las moléculas de un líquido. Estas fuerzas actúan sobre las moléculas dependiendo su localización. Así, las moléculas que se encuentran en el seno del líquido están sometidas a

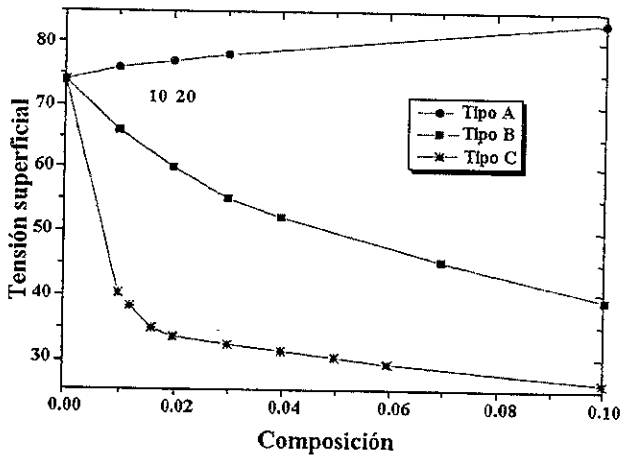
fuerzas iguales de atracción en todas direcciones (figura 1A), mientras que, las que se encuentran en la superficie, son atraídas hacia el seno o bulto de la solución, produciendo una fuerza contráctil interfacial (figura 1B). Es por este efecto que la superficie tiende a contraerse espontáneamente, reduce tanto el área superficial como la energía superficial libre y por ende, adopta formas esféricas en gotas líquidas y burbujas. De lo anterior se deduce que la tensión superficial es una propiedad que depende de la estructura molecular, por lo que cada líquido está caracterizado por su propia tensión superficial. La tensión superficial de la gran mayoría de los líquidos disminuye con el incremento de la temperatura (excepto en cristales líquidos), debido a que la energía cinética de las moléculas se incrementa por lo que cada una de ellas aumenta sus vibraciones favoreciendo la disminución de las fuerzas de cohesión entre las moléculas (Alberty, 1997).



*Figura 1. Representación de la tensión superficial*

## 1.2. Tensión superficial de soluciones acuosas

La presencia de un soluto afecta la tensión superficial. Para el caso de soluciones acuosas, se presenta tres tipos diferentes de variación de la tensión superficial en función de la composición del soluto (figura 2):



*Figura 2. Tipos de curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos (Becher, P., 1990).*

En el comportamiento tipo A se observa un incremento en la tensión superficial al aumentar la composición, éste es característico de soluciones de electrolitos fuertes y azúcares. La curva tipo B es donde existe un decrecimiento poco drástico de la tensión superficial, el cual se presenta en soluciones acuosas de ácidos grasos y alcoholes lineales de bajo peso molecular. La curva tipo C, donde la tensión superficial decrece rápidamente para después permanecer prácticamente constante, ocurre en soluciones de jabones y tensoactivos (Becher, P., 1990).

A los tensoactivos se les conoce también como anfífilos ya que presentan un comportamiento antagónico frente al agua, el cual es causado por su estructura, formada de dos partes, la llamada cabeza polar de carácter hidrofílico (que consta de una entidad polar) y la llamada cola no polar (formada por una cadena alquílica) que tiene carácter hidrofóbico. Los tensoactivos pueden existir en una gran variedad de combinaciones

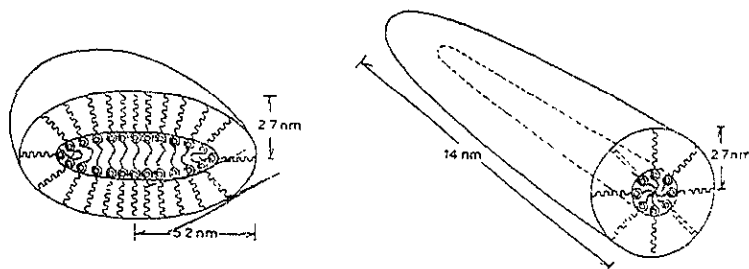
derivadas del arreglo que tienen sus grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, así como de su tamaño, número y tipo. Los tensoactivos se clasifican según su conducta en agua en: iónicos (aniónicos, catiónicos y anfotéricos) y no iónicos.

### **1.3.Fenómeno de agregación de anfifilos en agua**

Las interacciones entre las moléculas de agua y grupos no polares juegan un papel importante en muchos procesos industriales y biológicos (p. ej. en las conformaciones que adquieren las proteínas en medio acuoso y en la formación de membranas biológicas (Todd, 1996, Kazumitsu, 1999 & Beeskow, 1997)), así como en la agregación de anfifilos en disoluciones acuosas. Como su nombre lo indica, un anfifilo tienen una estructura con dos porciones distinguibles: una parte de la molécula, denominada “cabeza polar”, está constituida por uno o varios grupos polares y, la otra, por una cadena hidrocarbonada denominada “cola no polar”, por ejemplo los n-alcoholes, los ácidos carboxílicos, los tensoactivos, etc.

Al añadir poco a poco el anfifilo al agua éste se ubica preferentemente en la superficie líquido-vapor reduciendo rápidamente la energía superficial de la solución hasta que la superficie prácticamente se satura de anfifilo y su energía se mantiene casi constante. Como al añadir más anfifilo éste no se separa en una segunda fase ni forma multicapas en la superficie, debe formar estructuras que puedan existir sin problemas en la solución. Debido a que la cabeza polar del anfifilo es hidrofílica (sus interacciones con el agua favorecen su solubilidad) y la cola no polar es hidrofóbica (sus interacciones desfavorecen la solubilidad), la opción de menor energía es aquella donde las porciones hidrofóbicas se

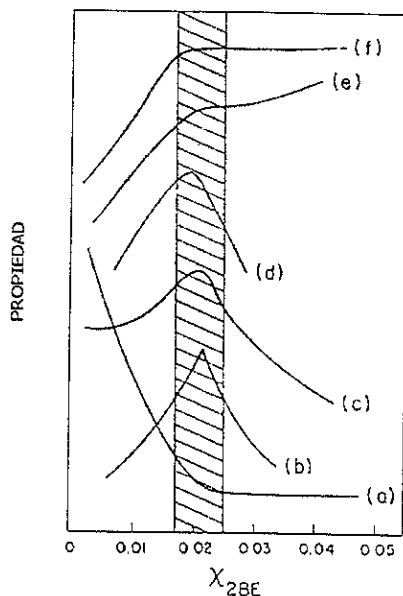
hallan muy juntas en un núcleo alejado del agua y las porciones hidrofílicas las rodean, protegiéndolas de las interacciones con el solvente. Como consecuencia, la disolución resultante no es simplemente una dispersión al azar de moléculas anfifílicas en agua sino que estas se reúnen formando organizaciones con geometrías y tamaños muy diversos (figura 1). Así, los anfífilos de cadena hidrocarbonada corta con número de agregación menor a veinte monómeros (como los ácidos carboxílicos, el 2-butoxietanol y los n-alcoholes) forman organizaciones llamadas agregados (Kon-no, 1974). Cuando se incrementa la parte alquílica del anfífilo, éstas organizaciones son de dimensión coloidal porque se requiere de mayor número de monómeros para formarlas (aproximadamente mayor a veinte monómeros), dando lugar a agregados denominados micelas (Patterson, 1987).



*Figura 3. Micelas acuosas de Tritón X-100 de forma oblata (a) y prolata (b) (Attwood, 1983).*

Existen muchas técnicas para determinar la concentración de un anfífilo en solución arriba de la cual ocurre la formación de agregados (concentración de agregación crítica, cac) o micelas (concentración micelar crítica, cmc) en su caso, las cuales consisten en medir diversas propiedades termodinámicas tales como, tensión superficial, estabilidad de espuma, capacidad calorífica, velocidad de ultrasonido, expansividad, etc., en función de la

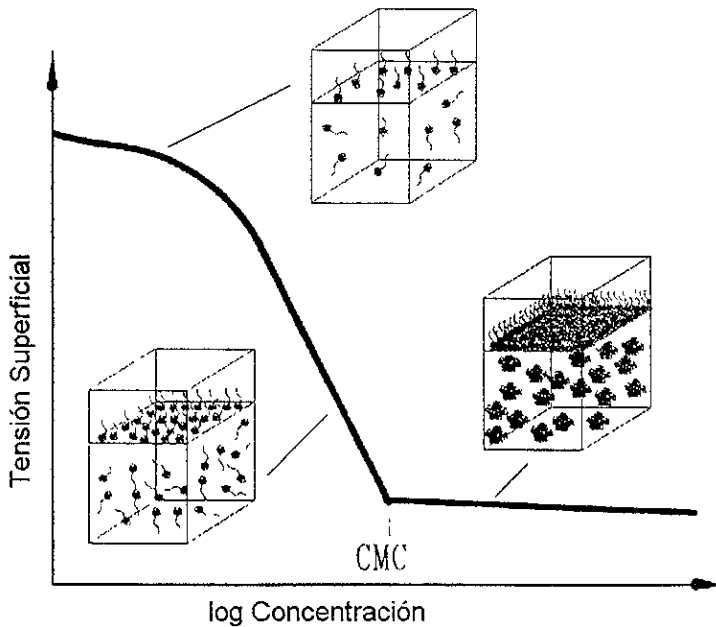
composición (figura 4). Todas estas propiedades presentan cambios drásticos alrededor de una concentración característica, la cual es asociada con la formación de agregados en solución. En el caso del anfifilo 2-Butoxietanol, dichos cambios se presentan partir de  $X \approx 0.02$  en fracción mol (Castillo, 1990).



*Figura 4* Esquema del comportamiento de (a) tensión superficial, (b) estabilidad de espuma, (c) capacidad calorífica, (d) velocidad de ultrasonido, (e) expansividad, (f) entalpía molar parcial del 2-Butoxietanol en agua a 25 °C alrededor de  $X \approx 0.02$  (Castillo, 1990).

Por ejemplo, una de las propiedades más utilizadas para determinar la presencia de agregados en agua ha sido la tensión superficial al trazarla en función del logaritmo de la concentración (figura 5), en donde se observa que, conforme se absorben las moléculas del

anfifilo en la superficie líquido-vapor, va disminuyendo la tensión superficial hasta llegar a un punto en el que la superficie está totalmente saturada. En este momento se inicia la formación de agregados. A partir de esta concentración la tensión superficial permanece casi constante.



*Figura 5. Curva esquemática de tensión superficial vs logaritmo de la concentración indicando la estructura en el bulo y superficie para un anfifilo en agua.*

#### 1.4. Efecto hidrofóbico

La formación de agregados en solución acuosa está gobernada principalmente por dos factores: i) la hidratación o efecto hidrofóbico (que limita la solubilidad de la porción

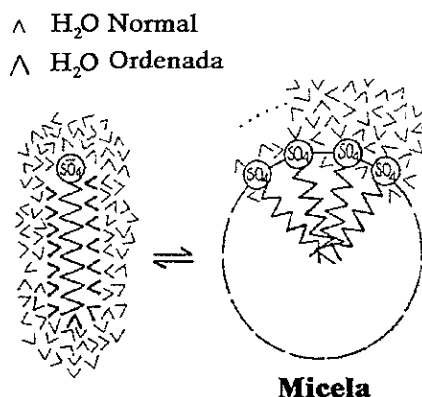
alquílica del anfífilo) y las interacciones hidrofóbicas (que favorece la interacción de las porciones hidrofóbicas hidratadas), y ii) la hidratación hidrofílica (la solvatación de las cabezas polares) que favorecen la solubilidad. El balance de estos factores determina la concentración en la que aparecen los agregados, su distribución de tamaños y sus propiedades fisicoquímicas (Patterson, 1987 & Tanford, 1980).

El término efecto hidrofóbico, se utiliza para referirse en forma particular a las interacciones que ocurren entre el agua y grupos no polares, sin embargo también es correcto emplear la palabra solvofóbico que en forma general se refiere a las interacciones entre cualquier solvente polar y grupos no polares. El efecto hidrofóbico, se define como la expulsión de la sección hidrofóbica de las moléculas anfífilas del medio acuoso, asumiendo que existe poca atracción entre las moléculas del agua y las partes no polares de los anfífilos (Kronberg, 1994).

Debido a la gran estructura que presenta el agua en estado líquido, al agregar las primeras moléculas del anfífilo, ésta se ordena alrededor de la cadena hidrocarbonada del anfífilo y reduce su movilidad (figura 6). Lo anterior parece demostrar que las moléculas del agua efectivamente “repelen” a la cadena alquílica, sin embargo, la realidad es que las interacciones entre las moléculas del agua son más atractivas que las interacciones entre la cadena hidrocarbonada y el agua. Desde esta perspectiva, el término “efecto hidrofóbico” usado para referirse a la expulsión de la porción hidrocarbonada de los anfífilos del medio acuoso, es erróneo.

Al incrementar la concentración del anfífilo el agua ya no puede mantener su estructura solvatando tantas moléculas de anfífilo y a partir de este momento permite que se asocien formando agregados que presentan, en general, una superficie polar a ella.

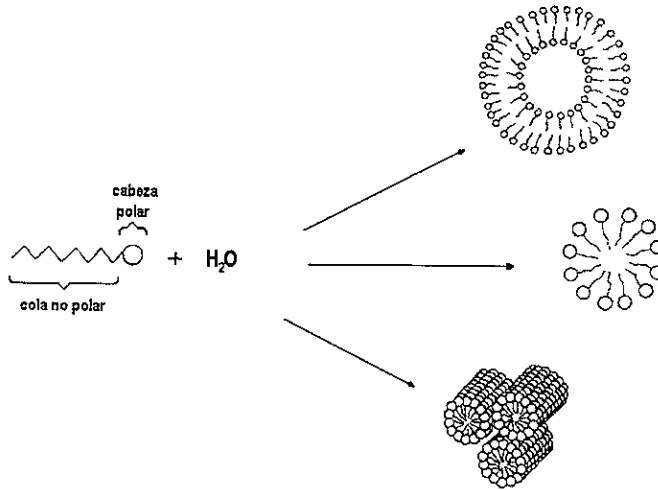




*Figura 6. Representación esquemática de las moléculas de anfifilo y del agua en el equilibrio de micelización.*

Una forma de analizar el proceso de formación de estos agregados (figura 7) es mediante las propiedades: energía libre de Gibbs (G), la entalpía (H), la entropía (S), la capacidad calorífica a presión constante (Cp), etc. Intuitivamente se esperaría que la formación de agregados estuviera asociada con un proceso de ordenamiento debido a que al hidratarse, las cadenas alquílicas del anfifilo provocan un incremento en el orden de las moléculas de agua que rodean a las porciones hidrofóbicas, dando como resultado que el estado final del sistema esté más organizado que el inicial, es decir,  $S_{\text{micela}} > S_{\text{final}}$  y por tanto,  $\Delta S$  sería negativa. Por otra parte, debido al reacomodo de las moléculas de agua, se lleva a cabo una reorganización de enlaces puente de hidrógeno en el solvente (previamente rotos por la cadena alquílica), lo cual implica un proceso exotérmico, es decir, que la energía final del sistema es menor que la inicial,  $H_{\text{micela}} > H_{\text{final}}$  y por tanto  $\Delta H$  es negativa. De acuerdo con la ecuación  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , dado que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son negativas, y para que el proceso de

agregación se vea favorecido se requiere que  $\Delta G$  sea negativa, ésta provendrá de que  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , esto significa que el proceso está controlado entálpicamente.



*Figura 7. Representación esquemática del proceso de solubilidad de colas no polares en agua y la formación de agregados (Costas, 1987).*

La interpretación presentada anteriormente no es lo que sucede realmente ya que el valor de  $\Delta S$  es positivo. Esto se asocia normalmente al efecto hidrofóbico, es decir, cuando las porciones hidrofóbicas se agregan en la micela se deshidratan y el agua que estaba alrededor de ellas se desordena provocando que el estado final del sistema esté menos organizado que el inicial, es decir,  $S_{\text{inicial}} < S_{\text{final}}$  y por tanto,  $\Delta S$  es positiva. Para obtener un valor de  $\Delta G$  negativo, característico de un proceso de agregación espontáneo,  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , esto significa que el proceso está controlado entrópicamente.

La magnitud negativa de  $\Delta G$  a temperatura ambiente, como todo proceso de ordenamiento muy independiente de la temperatura, proviene de una compensación

entálpica-entrópica casi completa. Ambos valores,  $\Delta H$  y  $T\Delta S$  son de gran magnitud pero de signo contrario, de manera que las contribuciones individuales casi se compensan entre sí, aunque a bajas temperaturas el término entrópico es mayor (debido al efecto hidrofóbico y a la posterior deshidratación durante la agregación) y entonces es el responsable de la micelización.

### 1.5. Estudios previos de agregación en formamida

Existen pocos estudios sobre el proceso de agregación o micelización de anfífilos no iónicos en formamida (Ray, 1971; McDonald, 1967; McDonald, 1970; Couper, 1975; Jonströmer 1990; Przyłuska, 1991; Bastos, 1997; D'Angelo, 1998; etc.).

En 1967 Mac Donald obtuvo la aparente cmc de los anfífilos del tipo éter monoalquílico del polietilenglicol, con estructura  $C_mE_n=CH_3(CH_2)_{m-1}(OCH_2CH_2)_nOH$  con  $m$  de 12 y  $n$  de 4 a 6 en formamida a 21 °C vía mediciones de tensión superficial en función de la composición (McDonald, 1967) Posteriormente, en 1970 obtuvo  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  y  $\Delta S_m$  a 25 °C para estos mismos sistemas (tabla 1) y determinó que los anfífilos estudiados no presentaban agregados en N-metilformamida y N,N-dimetilformamida puros, pero sí lo hacían en mezclas con agua al 76 % y al 75 % en peso para el éter monododecílico del hexaetilenglicol  $C_{12}E_6$  (McDonald, 1970)

Como  $\Delta G_m$  es negativo para todos estos anfífilos en formamida se dice que su proceso de micelización es espontáneo. Al comparar las magnitudes de  $\Delta H_m$  y  $T\Delta S_m$  se obtiene que el término entrópico de micelización es mayor, igual que ocurre con el  $C_{12}E_6$  en agua ( $\Delta G_m=-33.0$  kJ/mol,  $\Delta H_m=16.3$  kJ/mol y  $\Delta S_m=155$  J/mol K) (McDonald, 1970)

**Tabla 1.** Cmc (fracción mol) a 21 °C y  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  (kJ/mol) y  $\Delta S_m$  (J/molK) de  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_6$  y  $C_{12}E_8$  a 25°C en formamida (McDonald, 1967 & 1970).

Anfifilo	cmc	$\Delta G_m$	$\Delta H_m$	$\Delta S_m$
$C_{12}E_4$	$1.258 \times 10^{-4}$	-17.0	-2.3	49
$C_{12}E_6$	$1.224 \times 10^{-4}$	-16.6	-3.6	43
$C_{12}E_8$	$1.171 \times 10^{-4}$	-16.2	-3.1	44

En 1971 se midieron las tensiones superficiales en función de la composición a 27.5 °C del anfifilo *p,t*-nonilfenol nona etoxilado NFE(9) en diferentes solventes. A los sistemas que presentaron un cambio de pendiente brusco en la gráfica de tensión superficial contra logaritmo de la concentración del anfifilo (figura 5) se les asignó una cmc y  $\Delta G_m$  se calculó de la ecuación  $\Delta G_m = RT \ln \text{cmc}$ . La tabla 2 muestra éstos resultados en forma descendente para algunos solventes (Ray, 1971).

**Tabla 2.** Cmc (fracción mol)  $\Delta G_m$  (kJ/mol) del NFE(9) en diversos solventes (Ray, 1971).

Solvente	Cmc	$\Delta G_m$
Agua	$5.6 \times 10^{-3}$	-24.43
1,2,3-Propanotriol	$8.7 \times 10^{-3}$	-22.71
1,2-Etanodiol	$1.25 \times 10^{-2}$	-10.41
Formamida	$1.57 \times 10^{-2}$	-10.37
1,3-Propanodiol	$1.6 \times 10^{-1}$	-6.90
1,4-Butanodiol	$3.39 \times 10^{-1}$	-4.56
1,2-Propanodiol	$5.0 \times 10^{-1}$	-1.71

La característica común de todos estos solventes en donde se formaron micelas es que presentan una red tridimensional unida por enlaces puente de hidrógeno. No se observó micelización en solventes que sólo presentan arreglos bidimensionales en su estructura líquida (N-metilformamida, metanol, etanol) o que se encuentran desordenados (N,N-dimetilformamida y tolueno).

La tabla 3 contiene las cmc y los parámetros termodinámicos de micelización para estos anfifilos a 25 °C. En forma similar a lo encontrado en la tabla 1, los resultados de esta tabla indican que el proceso de micelización de estos anfifilos en formamida es espontáneo ( $\Delta G_m$  negativo). Pero, a diferencia de la tabla 1, se obtiene que el término  $\Delta H_m$  es mayor que el término  $T\Delta S_m$ , lo que indica que en este caso la entalpía controla la micelización, a diferencia de lo que ocurre en el agua, donde este mismo proceso es dominado por la entropía. Además, los valores obtenidos de  $\Delta S_m$  son mucho más pequeños que los obtenidos en agua ( $\Delta S_m=130 \text{ J/molK}$  para  $C_{12}E_6$ ), indicando que el grado de estructuración de la formamida alrededor de la porción hidrocarbonada del anfifilo es menor que en agua.

**Tabla 3.** Cmc (fracción mol),  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  (kJ/mol) y  $\Delta S_m$  (J/molK) de  $C_{12}E_6$ ,  $C_{14}E_6$  en formamida a 25 °C (Couper, 1975).

Anfifilo	Cmc	$\Delta G_m$	$\Delta H_m$	$\Delta S_m$
$C_{12}E_6$	$7.06 \times 10^{-4}$	-16.0	-29.0	-43.0
$C_{14}E_6$	$2.37 \times 10^{-4}$	-18.7	-15.4	12.0

En 1990 se estudió la agregación de diferentes anfifilos del tipo éter monododecílico de varios polietilenglicoles ( $C_mE_n$ ):  $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$  y  $C_{16}E_8$  en formamida a diferentes temperaturas según el anfifilo (15.5, 25, 40 y 80°C) vía mediciones de tensión superficial, y

de coeficientes de autodifusión del anfífilo y el solvente. Se obtuvieron cambios drásticos de tensión superficial y un valor constante de ésta por arriba de una composición característica. Como no se apreció separación de fases alguna se concluyó que estos sistemas forman micelas (Jonströmer; Sjöberg & Wärnheim, 1990).

La tabla 4 contiene las cmc y los parámetros de micelización para los anfífilos estudiados a 25 °C derivadas a partir de mediciones de tensión superficial ( $cmc^\sigma$ ,  $\Delta G_m^\sigma$ , etc.) y de coeficientes de autodifusión ( $cmc^{ad}$ ,  $\Delta G_m^{ad}$ , etc.), se observa que ambas técnicas producen resultados similares.

**Tabla 4.** Cmc (fracción mol),  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  (kJ/mol) y  $\Delta S_m$  (J/molK) de  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$ ,  $C_{16}E_8$  en formamida a 25 °C obtenidas vía medición de tensión superficial ( $A^\sigma$ ) o coeficientes de autodifusión ( $A^{ad}$ ) (Jonströmer, M, 1990).

$C_m E_n$	$X_{cmc}^\sigma$	$X_{cmc}^{ad}$	$\Delta G^\sigma$	$\Delta G^{ad}$	$\Delta H^{ad}$	$\Delta S^{ad}$
$C_{12}E_4$	$7.22 \times 10^{-4}$	$8.49 \times 10^{-4}$	-17.93	-17.53	-52.0	-114
$C_{12}E_5$	$10.05 \times 10^{-4}$	$8.49 \times 10^{-4}$	-17.11	-17.53		
$C_{16}E_8$	$2.00 \times 10^{-4}$		-21.11		-4.0	57

De lo anterior, se concluye que el proceso de micelización de estos anfífilos en formamida es espontáneo, y que este proceso es dominado por la entalpía para el anfífilo  $C_{12}E_4$ , y por la entropía en el caso del anfífilo  $C_{16}E_8$ . Los valores de  $\Delta S^{ad}$  son negativos o pequeños que en el caso del agua, lo que indica que el grado de estructuración de la formamida alrededor de la porción lipofílica del anfífilo es menor que en agua. En conclusión, el comportamiento de sistemas de  $C_m E_n$  en formamida son cualitativamente

similares y cuantitativamente menores a los correspondientes en sistemas acuosos (Jonströmer; Sjöberg & Wärmheim, 1990).

En 1991 Przyluska realizó mediciones de tensión superficial del sistema n-butanol-formamida con el método de presión máxima de burbuja. Utilizando la isoterma de adsorción de Frumkin, la cual es una de muchas otras ecuaciones que relacionan la concentración de superficie ( $\Gamma$ ) con la concentración en el bulto ( $X$ ) o en este caso la actividad en el bulto ( $a$ ), obtuvo los parámetros de adsorción (tabla 5). La isoterma de Frumkin fue utilizada de la siguiente forma:

$$\ln \left[ \frac{\theta}{1-\theta} \right] + A\theta = \ln \beta a \quad (1)$$

donde  $\beta$  es la constante de equilibrio de adsorción,  $A$  es un factor empírico adimensional,  $a$  es la actividad en el bulto del adsorbato y  $\theta$  representa la fracción de espacios ocupados en la superficie, es decir, la relación  $\Gamma_B / \Gamma_{\max}$ .

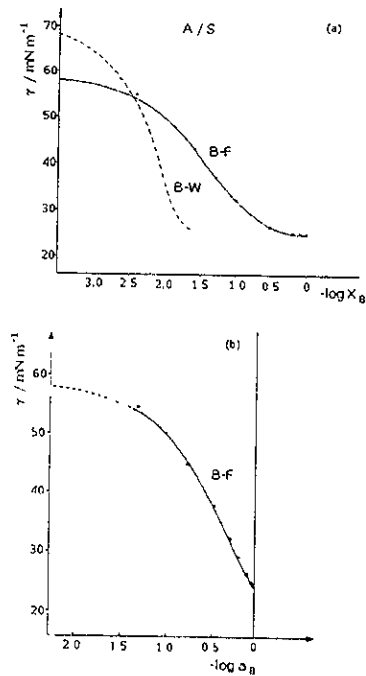
**Tabla 5.** Parámetros de adsorción de n-butanol en formamida, obtenidos con la isoterma de Frumkin, tomando como base la unidad de fracción molar de adsorbato en el bulto y superficie libre en la solución  $\theta_{0.5}$  (Przyluska, E., 1991).

$-\Delta G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$-A = 2^a$	$10^{10} \Gamma_{\max} / \text{mol m}^{-2}$
$4.2 \pm 0.05$	$-1.6 \pm 0.08$	$5.6 \pm 0.2$

Trazando la curva de tensión superficial contra fracción mol de n-butanol (figura 8a), Przyluska obtuvo que esta decrece conforme se incrementa la concentración de alcohol en el bulto de la solución, hasta llegar a un punto en que permanece casi constante. Esta curva fue comparada con la del sistema n-butanol-agua reportada por Randles 1972, en donde se

pudo observar que los datos presentaban un comportamiento similar, pero de menor intensidad en el caso del sistema con formamida. Este comportamiento, presumiblemente está relacionado con la alta naturaleza hidrofóbica del adsorbato en agua que en formamida, lo cual permite que las fuerza de adsorción en la superficie de la solución sean menor en agua que en formamida.

La concentración superficial se obtuvo trazando la curva de tensión superficial contra logaritmo del coeficiente de actividad, obtenido por mediciones de presión de vapor y considerando gas ideal (figura 8b).



*Figura 8. (a) Variación de la tensión superficial en función de la fracción mol de alcohol en el bulto, para el sistema formamida + n-butano y agua + n-butanol, (b) Variación de la tensión superficial en función de la actividad del alcohol para el sistema formamida + n-butanol (Przyluska, 1991)*



En 1997 se determinaron las entalpías de solución de los sistemas n-alcohol en formamida y etilenglicol por calorimetría. Los valores de las entalpías de solución obtenidos muestran que el cambio en la capacidad calorífica de la disolución de compuestos parcialmente hidrofóbicos es menor en estos solventes que en agua (tabla 6) (Rocha & Bastos, 1997)

**Tabla 6.** Entalpías de solución a dilución infinita y a 25 °C de agua, n-pentanol, n-hexanol, y n-heptanol en formamida y etilenglicol. (Rocha & Bastos, 1997).

$\Delta_{\text{sol}} H^{\circ} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	Formamida	Etilenglicol
Agua	$1.17 \pm 0.01$	$-1.897 \pm 0.002$
n-Pentanol	$4.90 \pm 0.01$	$4.53 \pm 0.04$
n- Hexanol	$5.76 \pm 0.03$	$5.67 \pm 0.02$
n- Heptanol	$6.64 \pm 0.04$	$0.02 \pm 0.04$

Estudios recientes sobre la formación de agregados de compuestos anfífilicos en formamida, están basados en la determinación de diversas propiedades termodinámicas, como la tensión superficial, la capacidad calorífica, el volumen molar, etc.

En 1998 D'Angelo y otros, midieron estas propiedades con los sistemas dodecil sulfato de sodio (SDS), decil, octil y hexil sulfato de sodio (SDeS, SOS y SHS respectivamente) en formamida a 25°C, y obtuvieron que a pesar de que en la gráfica de tensión superficial contra fracción mol se observa un cambio drástico en la pendiente de la curva (figura 9), propio de formación de agregados, al obtener los valores de capacidad calorífica y trazar la gráfica correspondiente, estos no presentan cambio aparente (figura 10).

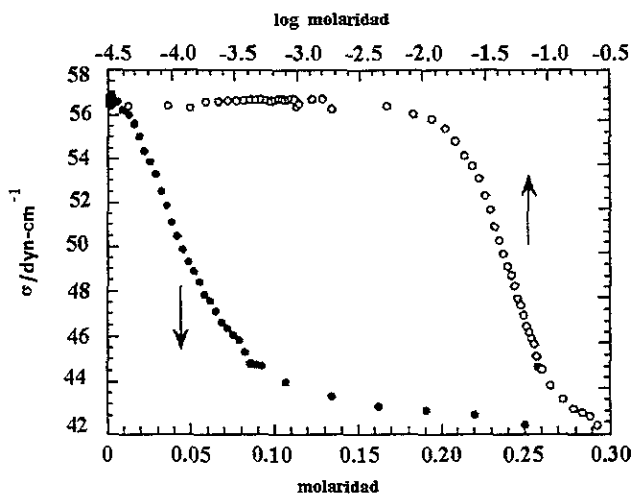


Figura 9. Tensión superficial contra concentración de SDS en formamida a  $25^\circ\text{C}$

(D'Angelo, 1998)

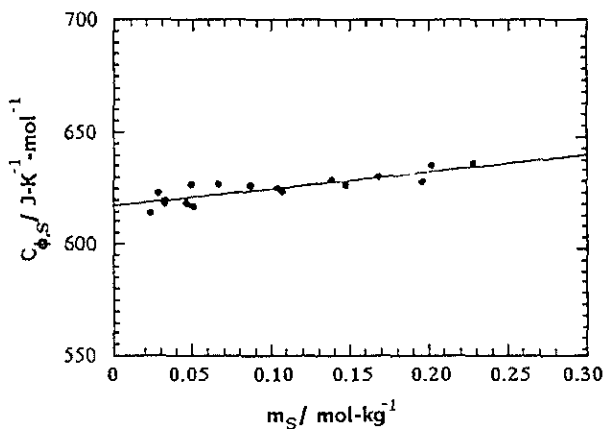


Figura 10. Capacidad calorífica aparente de SDS en formamida contra molaridad a  $25^\circ\text{C}$

(D'Angelo, 1998)

## 1.6. Clasificación de los solventes

El agua es una sustancia muy común y fácil de obtener, además que tiene propiedades diferentes a muchos solventes, por lo que ha sido considerada como el solvente universal, a pesar de que el proceso de disolución de cualquier soluto en ella es muy complicado y, en general, no es posible hacer una predicción cuantitativa sobre su solubilidad. Esto se debe a que en el agua existen fuerzas intermoleculares relativamente fuertes, específicas y direccionales (puentes de hidrógeno) que le dan una gran estructura (Kruus, 1977). En contraste con la gran cantidad de experimentos de agregación de anfífilos realizados en medio acuoso, existen muy pocos estudios en solventes polares no acuoso, no obstante la importancia práctica que tiene el conocer el estado de agregación en la fase líquida de cualquier solvente.

Existen diferentes clasificaciones de los solventes de acuerdo a, por ejemplo: i) su constitución química, ii) sus constantes físicas, iii) sus propiedades ácido-base, iv) utilizando métodos estadísticos multivalentes, y v) sus interacciones específicas soluto-solvente (Xi-KUI, 1988). Esta última clasificación es importante para este estudio. En ella los solventes se clasifican en: solventes no polares (apolares apróticos) y solventes polares (polares próticos y polares apróticos).

- a) Solventes no polares: son aquellos que poseen baja constante dieléctrica, bajo momento dipolar y son incapaces de formar puentes de hidrógeno (p. ej. hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos halogenados, etc.);
- b) Solventes polares: son aquellos que poseen alta constante dieléctrica y gran momento dipolar. A su vez estos se dividen en dos grupos dependiendo de si forman o no puentes

de hidrógeno: solventes polares próticos y polares apróticos. Ejemplo de solventes polares próticos son el agua, los alcoholes, amidas sin susbtituyentes, ácidos carboxílicos, etc. y ejemplos de solventes polares apróticos son las amidas N,N-disubstituidas, las cetonas, nitrilos, etc.( Reichardt, 1988).

### 1.6.1. Estructura del agua

La estructura de la molécula del agua ha sido estudiada por numerosas técnicas que coinciden en su geometría tetrahédrica (figura 11) y en la posición de oxígeno e hidrógenos formando un ángulo isóceles con una longitud de enlace O - H de 0.957 Å y un ángulo H-O-H de 104.52 °. En primera aproximación, se puede considerar a la molécula del agua como una esfera de radio 1.41 Å. Una visión microscópica del agua líquida en su bulto incluye una red de moléculas enlazadas por puentes de hidrógeno tridimensionales junto a regiones consistentes de moléculas semienlazadas (sólo hidrógenos o el oxígeno están unidos y no ambos), cavidades y moléculas aisladas o monoméricas (Ben-Nain, 1974).

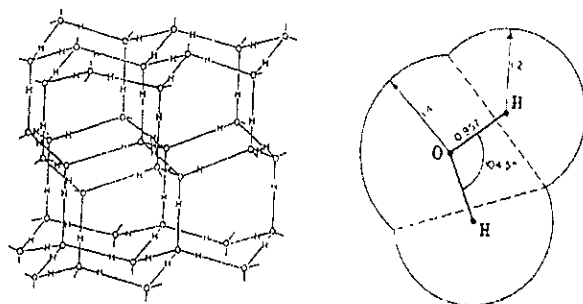


Figura 11. Estructura cristalina del hielo a baja presión (Némethy & Scheraga, 1962)

Otros estudios describen como conformaciones de silla y bote a las estructuras que adoptan las moléculas de agua en la superficie líquido - aire, lo cual conduce a considerar su capa exterior como una red superficial de polisilla y polibote, en donde los átomos de oxígeno se ubican en distintos planos paralelos a la superficie. Uno de los extremos hace referencia al oxígeno del primer plano y el otro extremo al oxígeno del segundo plano.

En la red superficial de polisilla, cada oxígeno del primer plano es enlazado al hidrógeno que sobresale en la fase gaseosa y el hidrógeno a su vez es enlazado a tres oxígenos del segundo plano. El enlace O - H es directamente perpendicular a la superficie y el enlace O - O está contenido en el primer plano, de esta manera, los átomos de oxígeno del primer plano tienen una trama con simetría hexagonal (figura 12-1)

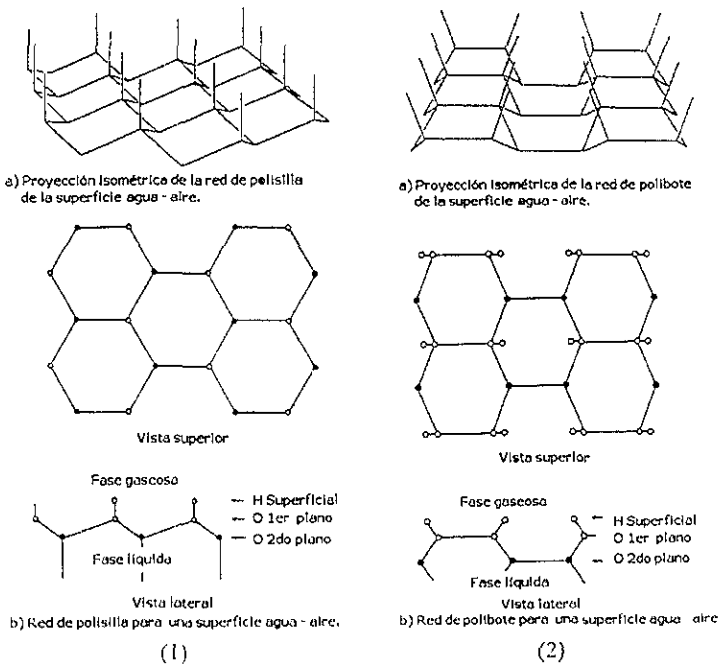


Figura 12. Conformaciones de polisilla y polibote adoptadas por las moléculas de agua en la superficie líquido- aire (Garfias, 1979)

En la red superficial de polibote, los átomos de hidrógeno son enlazados a los átomos de oxígeno del primer plano pero el enlace O-H se encuentra inclinado (figura 12-2). Un átomo de oxígeno se enlaza con el hidrógeno en el mismo plano del oxígeno. El enlace O - O situado en el primer plano forma un ángulo de 109.97 ° con respecto al enlace O-H. Cada átomo del primer plano es enlazado al hidrógeno con dos átomos de oxígeno del segundo plano y cada átomo de oxígeno del segundo plano es puentado al hidrógeno con un átomo de oxígeno del tercer plano, de esta manera, los átomos de oxígeno del primer plano tienen una trama con simetría rectangular (Garfias, 1979, 1980 & 1981).

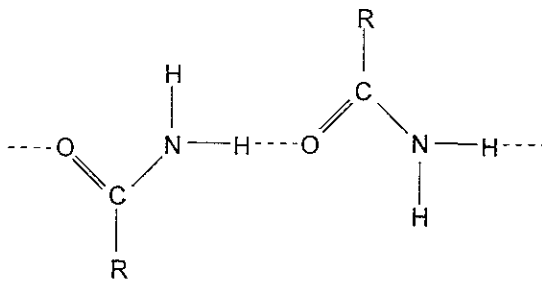
### 1.6.2. Estructura de la formamida

Las amidas son compuestos en los que el grupo hidroxilo de un ácido carboxílico se reemplaza por un grupo amino. El nitrógeno del grupo amino puede no llevar algún grupo alquilo o bien portar uno o dos de éstos grupos. La tabla 7 contiene las amidas más importantes junto con su fórmula química y algunas propiedades físicas.

Tabla 7. Principales amidas y algunas propiedades físicas (Riddick, 1986).

Amida	Fórmula	p.f. (°C)	p.cb. (°C)	$\epsilon$	$\mu$ (Debyes)	$\sigma$ (mN/m)
Formamida	HCONH <sub>2</sub>	2.5	210	111.0	3.37	58.15
N-Metilformamida	HCONH(CH <sub>3</sub> )	-3.8	180	182.4	3.86	39.46
N,N-Dimetilformamida	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-60.4	153	36.7	3.24	36.42
Acetamida	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	80.0	221.2	59.0	3.44	38.96 <sup>85</sup>
N-Metilacetamida	CH <sub>3</sub> CONH(CH <sub>3</sub> )	30.6	206	191.3	4.27	33.67 <sup>30</sup>
N,N-Dimetilacetamida	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-20	166.1	37.8	3.71	32.43 <sup>30</sup>

En la tabla se observa que las amidas sin N-substitución (amidas primarias) tienen puntos de ebullición, puntos de fusión y tensiones superficiales bastante elevadas debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno muy firmes (figura 13), en contraste con las amidas mono N-substituidas (amidas secundarias) que aún puede realizar estos enlaces pero en menor cantidad y las amidas di substituidas (amidas terciarias) que no puede formar puentes de hidrógeno, sus propiedades correspondientes son mucho menores.



*Figura 13. Puentes de hidrógeno entre aminas sin substituyentes en el grupo amino.*

## 1.7. Método de presión máxima de burbuja (MPMB)

### 1.7.1. Evolución inicial

El método lo desarrolló Simon en 1851 y consiste en la medición de la presión máxima necesaria para formar burbujas de un gas en la punta de un tubo vertical inmerso en el líquido de interés. Si la cavidad formada es esférica de radio  $r$ , entonces su presión interior excede a su exterior en la cantidad  $2\sigma/r$ , donde  $\sigma$  es la tensión superficial. El análisis teórico detallado de este método lo iniciaron Cantor en 1892 y Lohnstein en 1894. En

general, el método consiste en sumergir el tubo hasta una profundidad fija dentro del líquido contenido en un recipiente de diámetro mayor a 4 cm. La presión necesaria para formar burbujas que emergen del orificio del tubo se medía con un manómetro muy sensible. El método lo modificaron Jaeger en 1892 y Linebarger en 1896 utilizando dos tubos de diferente radio ( $r_1$  y  $r_2$ ) inmersos a diferente y a la misma profundidad, respectivamente. Este último posteriormente fue modificado por Sugden en 1922, en el cual se mide la presión máxima en cada tubo ( $p_1$  y  $p_2$ ) o su diferencia, de tal manera que  $\sigma$  se calcula en forma aproximada de  $p_1 - p_2 = 2\sigma (1/r_1 - 1/r_2)$  (Partington, 1950 & Pugachevich, 1975).

Junto con las anteriores modificaciones, Warren en 1927 uso dos tubos capilares con puntas idénticas, uno sumergido en agua y el otro en el líquido de estudio, midiendo la profundidad de inmersión de ambos y en 1932, Brown eliminó la medición de la profundidad de inmersión colocando la punta del capilar al nivel de dicho líquido, esto tiene como desventaja que es difícil entender el comportamiento de la burbuja en el menisco (Mysels, 1990).

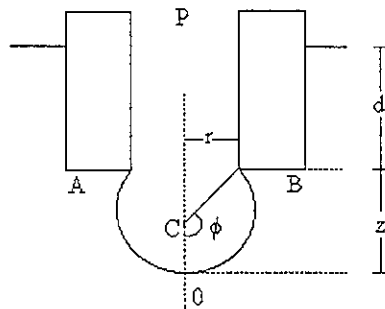
### 1.7.2. Descripción del MPMB

Considerando a la punta del tubo como un orificio cilíndrico vertical AB de radio  $r$ , inmerso a una profundidad en el líquido de estudio. Al soplar un gas dentro del orificio se aumenta la presión sobre el menisco y éste desciende hacia la punta del tubo, donde se empieza a formar una burbuja cuyo radio de curvatura disminuye con la presión (figura 14). Si el orificio es lo suficientemente pequeño la burbuja que se forma es semiesférica y el



radio mínimo de curvatura corresponde al radio del orificio  $r$ . La presión total ejercida en este punto puede aproximarse a  $P = d\Delta\rho g + 2\sigma/r$ , donde  $\Delta\rho$  es la diferencia en densidad entre el líquido y el gas utilizado, y  $g$  es la aceleración de la gravedad.

En este método el ángulo de contacto entre el líquido y la pared del tubo no afecta la ecuación anterior si aquel no es mayor de  $90^\circ$  (como ocurre en la mayoría de los sistemas entre vidrio o metal y soluciones acuosas u orgánicas). Además se recomienda que el flujo de gas sea lo suficientemente lento para alcanzar el equilibrio y para que cuando cada burbuja se separe, el líquido humecte sólo el interior del orificio (Couper, 1993).



*Figura 14. Esquema general del método de presión máxima de burbuja (Couper, 1993).*

El más simple de los modelos para medir la tensión superficial por el método de presión máxima de burbuja es el que se muestra en la figura 15, del cual se deriva la siguiente expresión para su determinación:

$$\sigma = 1/2 [g\rho_1 h_3 - g\rho_2 (h_1 + h_2) \pm p_{cap}] X \quad (2)$$

donde  $h_1$  es la profundidad inicial de inmersión del tubo,  $h_2$  es el incremento en la profundidad inicial luego de haber formado a la burbuja,  $h_3$  es la altura del líquido manométrico,  $\rho_1$  es la densidad del líquido manométrico,  $\rho_2$  es la densidad del líquido en estudio y  $p_{cap}$  es para tomar en cuenta el posible ascenso capilar del líquido entre el tubo y el recipiente.

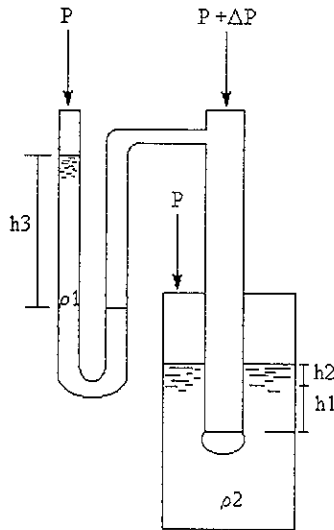


Figura 15. Diagrama indicando los parámetros experimentales en el MPMB (Pugachevich, 1975)

### 1.7.3. Descripción del MPMB diferencial

En la primer versión del MPMB diferencial, propuesta por Jaeger (figura 15b), se utilizan dos tubos de diferente diámetro que se sumergen a diferentes profundidades hasta formar burbujas en forma simultánea. Este método no se afecta por el ascenso capilar y no

requiere medir las profundidades de inmersión, sin embargo es muy difícil formar burbujas en forma simultánea, lo que hace que esta variante no sea práctica.

El MPMB diferencial de Sudgen (figura 16a) es el más efectivo y universal para medir tensión superficial. En éste dos tubos de diferente diámetro se introducen a la misma profundidad, lo que cancela la necesidad de conocer este parámetro. Tampoco se afecta por el ascenso capilar. Si se conocen la presión en cada uno de ellos ( $p_1$  y  $p_2$ ) necesaria para formar burbujas de gas y los radios efectivos  $X_1$  y  $X_2$ , entonces:

$$\sigma = 1/2 [(p_1 - p_2)/(1/X_1 - 1/X_2)] \quad (3)$$

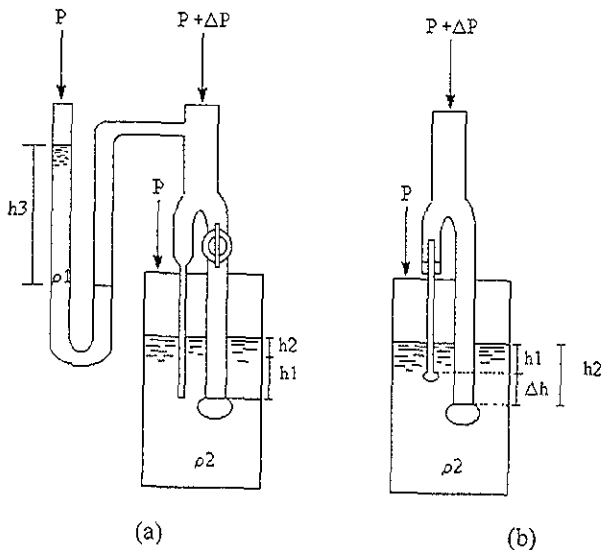


Figura 16. MPMB diferencial según Sudgen (a) y Jaeger (b) (Pugachevich, 1975)

#### 1.7.4. Evolución reciente del MPMB

La utilización de manómetros para la determinación de la presión máxima de burbuja, fue desplazada en 1973, debido a que la formación de burbujas de gas que emergen del tubo

---

sumergido en el recipiente que contenía el líquido problema, causaba el ascenso y descenso del fluido manométrico, lo que dificultaba su medición. En este año, Razouk y Walmsley utilizaron el primer traductor de presión diferencial electrónico.

En 1986, las modificaciones realizadas por Mysels al método de MPMB, contemplaban un control preciso de presión, temperatura y profundidad de inmersión. El aparato que utilizó, tenía colocado el capilar con cierta inclinación para obtener intervalos regulares de burbujeo. Para conocer la profundidad de inmersión empleó un micrómetro de base no rotatoria, el cual era calibrado por comparación de la presión de burbujeo para dos diferentes profundidades, en un líquido de densidad conocida. En un principio trató de ajustar el flujo de aire para la producción de burbujas, pero esto se dificultó debido a fluctuaciones de temperatura del gas entre el capilar, el sensor y la válvula del control; por lo cual, controló la presión del gas en vez del volumen con un manostato, este permitió además, ampliar el intervalo de burbujeo a tiempos más largos del orden de horas. Por último, el equipo fue protegido de fluctuaciones de presión, con una campana para evitar escapes (Mysels, 1990).

A su vez hacía énfasis en la dependencia de la medición de la tensión superficial como función del tiempo, en soluciones en las cuales la adsorción de los componentes en la superficie activa es lenta. Para el caso de dos capilares, de diferente radio, se omite la necesidad de hacer correcciones de capilaridad y profundidad de inmersión. La primera se logra con el diseño de un sistema en el cual la muestra disponible no sea tan pequeña y la segunda puede ser determinada exactamente con un micrómetro o un catetómetro.

En 1989 Mysels publicó un artículo en donde, haciendo uso de ecuaciones teóricas simplificadas, se determina la tensión superficial mediante el MPMB, considerando a su

vez dos casos como fuentes de error, el primero se da cuando el término de densidad es considerado como constante y el segundo se presenta cuando las tensiones superficiales de equilibrio son determinadas a través de mediciones dinámicas, en las cuales sólo en un capilar se varía la velocidad de formación de burbujas. Esto ocurre cuando el mayor de los capilares es considerado la principal corrección para la profundidad de inmersión.

Entre las modificaciones actuales realizadas al MPMB se encuentra la utilización de la teoría de Cuny y Wolf (1956), la cual elimina la dependencia de la densidad con el método y utiliza la tensión superficial como función lineal de la presión máxima de burbuja (Schramm & Green, 1992).

En 1992 se diseñó un tensiómetro de superficie que utiliza el MPMB diferencial (figura 17), al cual se le han realizado una serie de mejoras entre las cuales destaca su exactitud, su menor costo, su facilidad de operar y su versatilidad. La característica principal de este aparato es la utilización de un sistema de computo para el control preciso de las variables que se están manejando.

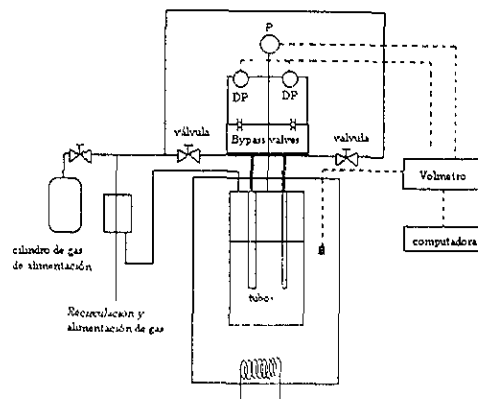


Figura 17. Diagrama del tensiómetro de presión de burbuja diferencial (Holcomb & Zolhweg, 1992).

## CAPÍTULO II.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se establecen los objetivos y las hipótesis, y en general 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 la tensión superficial y por último, se incluye el tratamiento termodinámico que se le darán a los resultados obtenidos en este estudio.

#### 2.1. Objetivos

- a) Iniciar los estudios sobre el fenómeno de agregación de n-alcoholes en formamida vía el análisis de datos de tensión superficial en función de la composición a 25 °C.
- b) Comparar los resultados obtenidos con respecto a los reportados para los sistemas n-alcohol - agua.
- c) Determinar los parámetro de adsorción y agregación de los sistemas n-alcohol + formamida a 25°C.

#### 2.2. Hipótesis

- a) Se espera establecer la posible existencia de agregados del anfifilo en solución dadas las características del solvente (puentes de hidrógeno intermoleculares y estructura tridimensional)

- b) Se pretende confirmar que el efecto solvofóbico es mayor en agua que en formamida.

### 2.3. Diseño del experimento

Se realizarán pruebas de solubilidad de n-álcoholes en agua y formamida, para establecer el sistema de estudio. Con el propósito de determinar que tan confiables son la técnica de preparación de composiciones y de medición, así como el equipo utilizado, se pretende reproducir la curva de tensión superficial contra fracción mol del sistema metanol + agua a 25 °C reportado en la literatura (Vázquez, 1995). Por ultimo, para el estudio inicial de la agregación de n-álcoholes en formamida se determinará el comportamiento de la tensión superficial de este sistema en función de la composición a 25°C con el método de presión máxima de burbuja. De los datos experimentales se calcularán los parámetros termodinámicos de adsorción para estudiar a fondo el fenómeno de agregación y se comparan con los datos reportados en la literatura para el caso del agua.

### 2.4. Reactivos

**Agua (H<sub>2</sub>O)** Sus propiedades son: M M. 18.015 g/mol, P.eb. 100.00 °C, P.f. 0.00 °C,  $\rho_{25}$  0.997047 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  0.89025 cP,  $\sigma_{25}$  71.81 dina/cm. Se usó agua destilada y luego desionizada en un sistema Nanopure de Barnsted (Dubuque, IA, U.S.A.) con una resistividad específica de 18 M $\Omega$ . Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de

impurezas "bag in a bottle" de Berghof (Concord, C.A., U.S.A.) para mantener su calidad. Se usó como disolvente para las soluciones acuosas así como para lavar el material utilizado. Su manejo no representa ningún riesgo a la salud (Riddick, 1986 & Lucassen-Reynders, 1981).

**Formamida** ( $\text{HCONH}_2$ ) Líquido incoloro, soluble en agua y acetona. Sus propiedades son: M.M. 45.041 g/mol, P.eb.210 °C, P.f. 2.55 °C,  $\rho_{25}$  1.12915 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  3.302 cP,  $\sigma_{25}$  58.15 dina/cm (Riddick, 1986 & Lucassen-Reynders, 1981). La formamida utilizada es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. Es un producto irritante e higroscópico. Se deberá manejar en un área ventilada, utilizando bata, lentes de seguridad y guantes.

**Metanol** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) Líquido incoloro, venenoso, soluble en agua, etanol, éter, benceno, cetonas y muchos otros disolventes orgánicos. Sus propiedades son: M.M. 32.04 g/mol, P.eb. 64.7 °C, P.f. -97.8 °C,  $\rho_{25}$  1.11 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  0.541 cP,  $\sigma_{25}$  22.6 dina/cm. El metanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. Es un producto inflamable. Sus vapores pueden explotar si se prenden en un área cerrada. El envenenamiento puede efectuarse por ingestión, inhalación o adsorción cutánea. Después de la muerte, el efecto más grave de este producto. es la ceguera permanente El manejo de este reactivo debe hacerse en un lugar bien ventilado, utilizando bata, lentes de seguridad y, si su uso es muy prolongado guantes. No deben usarse lentes de contacto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipetas, nunca se debe aspirar con la boca (Riddick, 1986 & Lucassen-Reynders, 1981).



**Etanol** ( $C_2H_5OH$ ) Líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. Sus propiedades son: M.M. 46.07 g/mol, P.eb. 78.3 °C, P.f. 130 °C,  $\rho_{25}$  1.59 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  1.17 cP,  $\sigma_{25}$  23.1 dina/cm. El etanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. Sus vapores pueden explotar si se prenden en un área cerrada y pueden generar mezclas explosivas e inflamables con el aire a temperatura ambiente. Los efectos del etanol no son serios siempre que se use de manera razonable. Una inhalación prolongada de concentraciones altas (mayores a 5000 ppm) produce irritación de ojos y tracto respiratorio superior, náuseas, vómito, dolor de cabeza, excitación o depresión, adormecimiento y otros efectos narcóticos, como o incluso la muerte. Para manejar este producto es necesario utilizar bata y lentes de seguridad en un área bien ventilada. Cuando el uso es constante, es conveniente utilizar guantes. No utilizar lentes de contacto al trabajar con este producto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipeta, nunca aspirar con la boca (Riddick, 1986 Lucassen-Reynders, 1981).

**n-Propanol** ( $C_3H_7OH$ ) Líquido incoloro, volátil e inflamable; soluble en agua, etanol, éter, benceno, cetonas y otros disolventes orgánicos. Sus propiedades son: M.M. 60.09 g/mol, P.eb. 97.20 °C, P.f. -127 °C,  $\rho_{25}$  0.79975 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  1.20 cP,  $\sigma_{25}$  23.70 dina/cm (Riddick, 1986). El n-propanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. El manejo de este reactivo debe hacerse en un lugar bien ventilado, utilizando bata, lentes de seguridad y, si su uso es muy prolongado guantes. No deben usarse lentes de contacto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipetas, nunca se debe aspirar con la boca.

**n-Butanol** ( $C_4H_9OH$ ) Líquido incoloro y volátil, poco soluble en agua. Sus propiedades son: M.M. 74.12 g/mol, P.eb. 117.66 °C, P.f. -89 °C,  $\rho_{25}$  0.8060 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta_{25}$  1.24 cP,  $\sigma_{25}$  24.57 dina/cm (Riddick, 1986). El n-butanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. Para manejar este producto es necesario utilizar bata y lentes de seguridad en un área bien ventilada. Cuando el uso es constante, es conveniente utilizar guantes. No utilizar lentes de contacto al trabajar con este producto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipeta, nunca aspirar con la boca.

**n-Pentanol** ( $C_5H_{11}OH$ ) Líquido incoloro, volátil e inflamable, insoluble en agua, miscible en etanol y eter. Sus propiedades son: M.M. 88.15 g/mol, P.eb. 137.8 °C,  $\rho_{25}$  0.8115 g/cm<sup>3</sup>,  $\sigma_{25}$  25.60 dina/cm (Riddick, 1986). El n-pentanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. Este reactivo causa irritación de ojos, respiración problemática, dolor de cabeza, tos, náusea, vómito, sordera y delirio. Para manejarse es necesario estar en un área bien ventilada y utilizar bata, lentes de seguridad y guantes. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipeta. nunca aspirar con la boca.

**n-Hexanol** ( $C_6H_{13}OH$ ) Líquido incoloro e inflamable, insoluble en agua, miscible en etanol, eter y benceno. Sus propiedades son: M.M. 102.17 g/mol, P.eb. 157 °C.  $\rho_{25}$  0.8159 g/cm<sup>3</sup>,  $\sigma_{25}$  26 dina/cm (Riddick, 1986) El n-hexanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. El manejo de este reactivo debe hacerse en un lugar bien ventilado, utilizando bata, lentes de seguridad y, si su uso es muy prolongado guantes No deben usarse lentes de contacto

**n-Heptanol** ( $C_7H_{15}OH$ ) Líquido inflamable, insoluble en agua, miscible en etanol y eter. La solución en agua es coloidal, 1 L de agua disuelve a 1g de alcohol. Sus propiedades son: M.M. 116.2 g/mol, P.eb. 175.8 °C, P.f. -34.6 °C, índice de refracción 1.4224,  $\rho_{25}$  0.8187 g/cm<sup>3</sup> y  $\eta_{20}$  7.04 cP (Riddick, 1986). El n-heptanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%. Para manejar este producto es necesario utilizar bata y lentes de seguridad en un área bien ventilada. Cuando el uso es constante, es conveniente utilizar guantes. No utilizar lentes de contacto al trabajar con este producto. Al trasvasar pequeñas cantidades con pipeta, utilizar propipeta, nunca aspirar con la boca.

## 2.5. Tensión superficial

La determinación de la tensión superficial se realizó con el método de presión máxima de burbuja (MPMB), utilizando un tensiómetro comercial **SensaDyne 6000** (figura 18), diseñado en 1983 por la Chem-Dyne Research Corp (Milwaukee, W.I., U.S.A.), que posee un intervalo de medición de 5 a 10 mN/m, y una precisión de  $\delta\sigma \approx 0.1mN/m$  entre 0 a 100 °C. Se emplearon dos tubos de vidrio de 2 (r<sub>1</sub>) y 0.25 mm (r<sub>2</sub>) de radio en su punta, sumergidos a la misma profundidad. El flujo de nitrógeno empleado para formar las burbujas fue aproximadamente 1 burbuja/segundo para el tubo de menor diámetro y un poco menor para el otro. Para el cálculo de la tensión el equipo utiliza un programa que realiza la siguiente operación: en la punta de cada tubo se forman burbujas con una presión máxima representada por

$$P^{max}_i = 2\sigma/r_i + \Delta\rho_i g z_i \quad (4)$$

donde  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidades entre el gas y el líquido y  $z$  es la profundidad de inmersión en el ápice de la burbuja. La diferencia de presiones máximas entre las burbujas de cada tubo ubicadas a la misma profundidad  $l$  es

$$\Delta P_{2,1}^{\max} = 2\sigma (1/r_2 + \Delta\rho_2gz_2) - (1/r_1 + \Delta\rho_1gz_1) \quad (5)$$

donde  $\Delta\rho_1gz_1$  se han cancelado y  $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$ , como en líquidos puros o soluciones con tensoactivos donde se formen las burbujas muy lentamente. Así, la ecuación anterior se simplifica como

$$\Delta P^{\max} = m\sigma + b \quad (6)$$

que es correcta si los tamaños y formas relativas de las burbujas son independientes de la tensión superficial y la densidad (p.ej.  $b = \Delta\rho g (z_2 - z_1) = \text{constante}$ ). El aparato se calibra al medir la diferencia de presión máxima con dos líquidos de tensión superficial conocida (se recomienda agua y n-heptano (Rusanov. 1996)) y se obtiene  $m$  y  $b$ . La tensión superficial de cualquier líquido desconocido  $w$  se calcula al medir su  $\Delta P_w^{\max}$  y aplicar

$$\sigma = (\Delta P_w^{\max} - b) / m \quad (7)$$

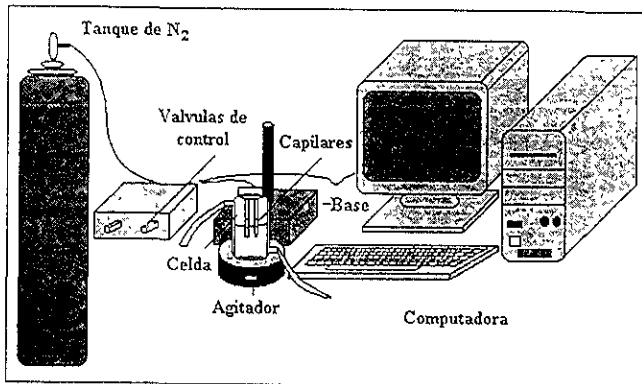


Figura 18. Tensiómetro de presión máxima de burbuja diferencial

## 2.6. Procedimiento seguido para medir la tensión superficial con el MPMB

Se determinó la tensión superficial a los componentes puros y a las mezclas de composición conocida preparadas por pesada ( $\partial X \approx 0.001$ ,  $X_1$ =fracción mol) en todo el intervalo de composición utilizando una balanza digital Mettler modelo PM400, con precisión de 0.0001 g. La temperatura se controla a  $25 \pm 0.05$  °C con un baño termostático Haake modelo D8-GH de precisión 0.01 °C y un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 acoplado a termisores YSI de precisión  $\pm 0.01$  °C. La celda en donde se introducen los capilares tiene un diámetro interior de 6.5 cm y una capacidad de 50 mL y posee una camisa de vidrio por donde se circula el fluido termostático para el control de temperatura.

La técnica de preparación de composiciones es la siguiente: primero se preparan individualmente soluciones en las fracciones mol de 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0, que se trazan para observar la región de mayor cambio. En esta se realizan mediciones minuciosas separadas una de la otra en una fracción mol de 0.01 o menor dependiendo de la respuesta el sistema.

Las primeras composiciones se preparan al agregar a la celda el volumen del solvente  $V_2$  y el volumen del anfífilo  $V_1$  calculas para cada composición ( $X_1, X_2$ ) mediante la ecuación 59:

$$V_1 = \left( 1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1} \right) V_T \quad (8)$$

donde  $V_T$  es el volumen total de la solución (10 ml),  $\rho$  es la densidad,  $M$  es el peso molecular y los índices 1 y 2 se refieren al anfífilo y al solvente, respectivamente. El

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

Para las composiciones más cercanas se preparó una composición inicial con el procedimiento descrito y después se fue añadiendo la cantidad calculada de anfifilo más. Después, la celda debe limpiarse y secarse para agregar composiciones mayores.

La mezcla colocada en la celda se agita vigorosamente para homogenizarla con un agitador magnético recubierto de teflón. Al conocer las masas vaciada del anfifilo y del solvente se calculó la fracción mol de la solución. Tomando en cuenta la diferente preparación de cada composición trabajada (unas directamente y otras concentrando) y que las soluciones se encontraban en todo momento en contacto con la atmósfera aunque los líquidos utilizados tiene una presión de vapor muy baja a 25°C, estimamos una incertidumbre  $\delta X_1 \approx 0.001$  en todas las composiciones preparadas.

## **2.7. Procedimiento para obtener los parámetros termodinámicos de adsorción y agregación**

### **2.7.1 Tratamiento termodinámico**

Al aplicar la termodinámica de superficie se obtendrán diversos parámetros relacionados con el proceso de agregación en la superficie y en el bulto, como el cambio en la energía libre de adsorción en la superficie líquido – vapor de la moléculas del anfifilo en dilución infinita ( $\Delta G_{\text{ads}}^\circ$ ), el cambio en la energía libre de agregación ( $\Delta G_{\text{agr}}^\circ$ ), la concentración

superficial de saturación ( $\Gamma_{\text{sat}}$ ), el área transversal de las moléculas del anfifilo ( $a^s$ ) y la concentración operacional de agregación crítica ( $X_{\text{cac}}$ ).

Para calcular el cambio de energía libre molar estándar de adsorción de las moléculas del soluto entre el bulto y la superficie, es decir,

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \mu_1^{s^{\circ}} - \mu_1^{\circ} \quad (9)$$

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)  $\mu_1^s = \mu_1^{s^{\circ}} + RT \ln \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^{\circ}}$ .

$$\mu_1^{\circ} + RT \ln \gamma_1 X_1 = \mu_1^{s^{\circ}} + RT \ln \frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^{\circ}} \quad (10)$$

Luego se despeja la expresión  $\mu_1^{s^{\circ}} - \mu_1^{\circ}$  y se considera que en el intervalo de composición de trabajo el coeficiente de actividad del soluto en el bulto  $\gamma_1 = 1$ , con lo que tenemos

$$-\frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^{\circ}} = \frac{X_1 \exp\left[\frac{\mu_1^{s^{\circ}} - \mu_1^{\circ}}{RT}\right]}{RT} = \frac{X_1 \exp \Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT} \quad (11)$$

Para calcular la relación  $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^{\circ}}$  se hace uso de la ecuación de adsorción de Gibbs

$$\Gamma_1 = \frac{X_1}{RT} \frac{\partial \pi}{\partial X_1} \quad (12)$$

y así  $\frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^\circ} = \frac{X_1}{X_1^\circ}$ . Como  $\pi = \frac{\partial \pi}{\partial X_1} X_1$  entonces el estado estándar

$$X_1^\circ = \frac{\pi^\circ}{\frac{\partial \pi}{\partial X_1}} \quad (13)$$

y por ello

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_1^\circ} = \frac{X_1}{X_1^\circ} = \frac{X_1 \left( \frac{\partial \pi}{\partial X_1} \right)}{\pi^\circ} = - \frac{X_1 \exp \Delta G^\circ_{ads}}{RT} \quad (14)$$

Al considerar que el estado de referencia es una solución con una  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ ,  $R = 8.3144 \text{ J/mol K}$  y  $T$  se encuentra en  $K$ , la ecuación para calcular el  $\Delta G^\circ_{ads}$  en  $\text{J/mol}$  únicamente requiere el valor de la pendiente  $\left( \frac{\partial \pi}{\partial X_1} \right)$  a dilución infinita (Ross, 1965 & Rosen, 1989):

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln \left( \frac{\partial \pi}{\partial X_1} \right)_{\pi \rightarrow 0} \quad (15)$$

El valor de  $\left( \frac{\partial \pi}{\partial X_1} \right)_{\pi \rightarrow 0}$  se obtiene de la gráfica de presión superficial contra composición.

Una de las formas más sencillas de representarlo es utilizando el sistema 2-butoxi-etanol (figura 19) debido a que es uno de los anfífilos más estudiados en solución acuosa durante los últimos quince años y a que su conducta termodinámica es cuantitativamente idéntica a la que presentan las moléculas anfífilicas.



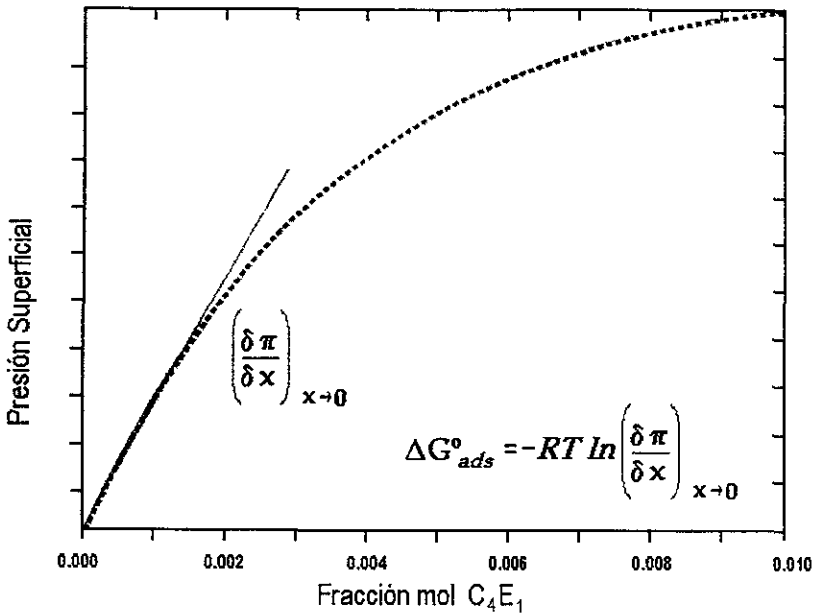


Figura 19. Representación esquemática de la presión superficial  $\pi$  vs el  $\ln X_1$  en la región más diluida de anfifilo  $C_4E_1$  en agua a 25 °C, indicando el cálculo de la pendiente  $(\partial \pi / \partial X_1)_{x \rightarrow 0}$  (Quintero, 1995).

La cac o cmc en su caso, se define como la concentración a partir de la cual se comienzan a formar agregados en la solución y se puede notar por un cambio drástico en la pendiente de la curva de tensión superficial contra logaritmo de la fracción mol (figura 20).

Para calcular el cambio estándar de energía libre molar del proceso de agregación entre las especies agregadas y monoméricas, es decir,

$$\Delta G_{agr}^{\circ} = \mu_M^{\circ} - \mu_1^{\circ} \quad (16)$$

se utiliza la condición de equilibrio para igualar expresiones

$$\mu_M = \mu_M^{\circ} + RT \ln \gamma_M X_M = \mu_1^{\circ} + RT \ln \gamma_1 X_1 \quad (17)$$

si además se considera un comportamiento ideal, en donde  $\gamma_1=1$  y  $X_M \approx 1$  y  $X_1 \approx X_{cac}$ , entonces:

$$\Delta G^{\circ}_{agr} = RT \ln X_{cac} \tag{18}$$

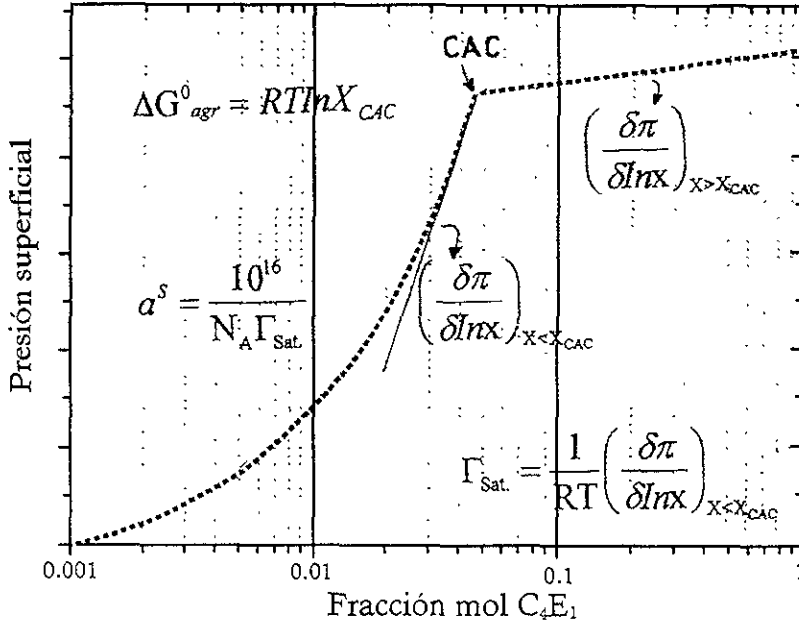


Figura 20 Representación esquemática de la presión superficial  $\pi$  vs el  $\ln X_1$  alrededor de la cac del anfifilo  $C_{12}E_6$  en agua a 25 °C, indicando las pendientes  $(\partial\pi/\partial\ln X_1)_{X_{cac}}$  y  $(\partial\pi/\partial\ln X_1)_{X_{sat}}$  así como las expresiones para calcular  $X_{cac}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{agr}$ ,  $\Gamma_{sat}$  y  $a^s$  (Kon-no, 1974 & Smith, 1994).

La concentración superficial de saturación 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 5).

Para calcular las concentraciones superficiales del soluto  $\Gamma_1$  en todo el intervalo de composición a partir de los datos de  $\sigma$  o  $\pi$  contra la composición o su logaritmo se utiliza la ecuación de adsorción de Gibbs ( $-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1$ ) en la forma

$$\Gamma_1 = \frac{X_1}{RT} \frac{\partial \pi}{\partial X_1} = \frac{1}{RT} \frac{\partial \pi}{\partial \ln X_1} \quad (19)$$

donde  $\Gamma_1$  está en moles/m<sup>2</sup>,  $\pi$  en mN/m,  $R = 8.3144$  J/mol K y  $T$  en K. Este procedimiento puede hacerse derivando gráficamente o aplicando la derivada a una expresión que represente la conducta  $\sigma$  o  $\pi$  contra la composición o su logaritmo. Los resultados reportados indican que este procedimiento 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  $\left( \frac{\partial \pi}{\partial \ln X_1} \right)_{X_1 \rightarrow X_{sat}}$  (figura 20). Para calcular la concentración superficial de saturación  $\Gamma_{sat}$  se utiliza la siguiente expresión (Rosen, 1989 & Clint, 1992):

$$\Gamma_{sat} = \left( \frac{1}{RT} \right) \left( \frac{\partial \pi}{\partial \ln X} \right)_{X \rightarrow X_{sat}} \quad (20)$$

donde  $\Gamma_{sat}$  está en moles/m<sup>2</sup>,  $\pi$  en mN/m,  $R$  en J/mol K y  $T$  en K.

Finalmente para obtener información del grado de empaquetamiento y la orientación de las moléculas del anfífilo adsorbidas en la superficie líquido vapor se calcula el área transversal por molécula  $a^s$  y posteriormente se compara con las dimensiones de la

molécula obtenidas con modelos moleculares (Rosen, 1989). La ecuación para calcular  $\alpha^s$  en  $\text{\AA}^2$  por molécula a partir de  $\Gamma_{\text{sat}}$  en moles/ $\text{m}^2$  es:

$$\alpha^s = \frac{10^{20}}{N_A \Gamma_{\text{sat}}} \quad (21)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

### 2.7.2. Tratamiento de isothermas de adsorción

Otra manera de determinar y verificar la presencia de agregados en solución, así como los valores de algunos parámetros termodinámicos ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ,  $\Gamma_{\text{sat}}$  y  $\alpha^s$ ), es utilizando isothermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción es la expresión matemática que relaciona la concentración de bulto X a su concentración superficial  $\Gamma$ , a una temperatura constante y en todo el intervalo de composición anterior a la agregación, por ejemplo  $X = f(\Gamma)$ . Esta expresión se relaciona con la ecuación de adsorción de Gibbs (Aveyard, 1973 & Couper, 1984).

Existe una gran variedad de isothermas de adsorción como la de Henry, Langmuir, Freundlich, Temkin, etc. (Parsons, 1955; Lucassen-Reynders, 1964; Volke, 1991; etc.) pero diversos estudios recomiendan las isothermas 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, 1987, Lucassen, 1975, 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:

$$\Gamma = \Gamma_{sat} \frac{bX}{1+bX} \quad (22)$$

donde b es una constante que está relacionada al cambio estándar de energía de Gibbs de adsorción. Al sustituir  $\Gamma$  con la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 12) y luego de integrar la expresión resultante se obtiene la ecuación integral de Langmuir - Gibbs:

$$\pi = \Gamma_{sat} RT \ln(1+bX) \quad (23)$$

Para ajustar los resultados experimentales  $\pi$  vs X a esta ecuación debe realizarse una regresión no lineal que ajuste los valores de  $\Gamma_{sat} RT$  y b. El valor de  $\Delta G^\circ_{ads}$  se obtiene de:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(\Gamma_{sat} RT b) \quad (24)$$

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 bulto X con la ecuación:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{sat} RT}{Q_0 a} \ln X + const. \quad (25)$$

Al sustituir  $\Gamma$  con la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 12) y luego de integrar la expresión se obtiene la ecuación de Temkin – Gibbs:

$$\ln B + \ln X = \frac{g \pi^{1/2}}{RT} \quad (26)$$

Para ajustar los resultados experimentales  $\pi$  vs  $X$  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 la pendiente a  $g = (2Q_0 a / \Gamma_{\text{sat}})^{1/2}$  y con ella puede obtenerse  $\Gamma$  en función de  $\pi$  para cualquier composición anterior a la cmc utilizando:

$$\Gamma = \frac{2\pi^{1/2}}{g} \quad (27)$$

La ordenada al origen  $\ln B$ , se relaciona al valor de  $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$  con:

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln B \quad (28)$$

A partir de  $\Gamma_{\text{sat}}$  se calcula el área transversal de la molécula en la superficie por medio de la ecuación 21.

---

---

## CAPÍTULO III.

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados, su análisis y discusión. Se incluye el *tratamiento de los datos experimentales de tensión superficial*, su análisis en función de la composición y su posible relación con la formación de agregados en solución. Se reportan, además, los parámetros termodinámicos de agregación y absorción obtenidos de los resultados experimentales.

#### 3.1. Pruebas de solubilidad

Se realizaron pruebas visibles de solubilidad de n-alcoholes en formamida y se encontró que este solvente puede solubilizar completamente hasta el n-pentanol. La separación de fases para el n-hexanol ocurre a una concentración en fracción mol de  $X=0.09$  y para el n-heptanol a  $X=0.03$ . En comparación, en agua sólo se puede solubilizar hasta el n-propanol, debido a que el n-butanol presenta solubilidad parcial en condiciones ambientales.

#### 3.2. Validación del método de presión máxima de burbuja.

Para verificar la confiabilidad de la técnica empleada y de los resultados experimentales obtenidos se reprodujo la curva de tensión superficial contra fracción mol

del sistema metanol + agua a 25 °C reportado en la literatura. En la figura 21, se puede observar que los valores obtenidos experimentalmente, reproducen adecuadamente los valores de la literatura, presentando el mismo comportamiento: una disminución constante de la  $\sigma$  contra  $\ln X_1$ , sin presentar un cambio drástico en su pendiente, lo que podría indicar que no existe agregación de este anfifilo en agua

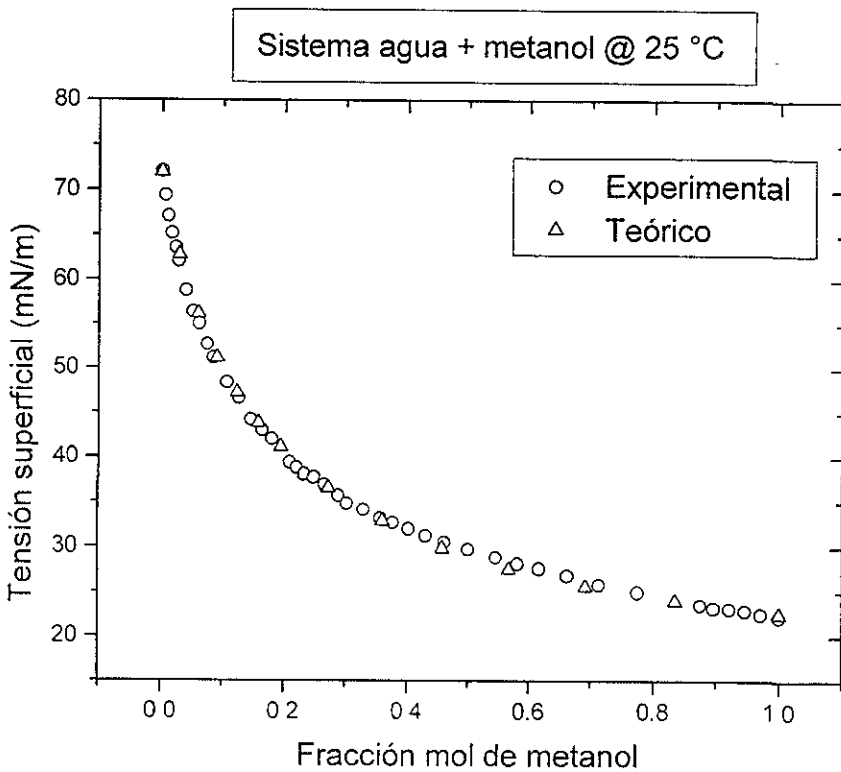


Figura 21. Tensión superficial experimental y reportada en la literatura (Vázquez, 1995) de agua + metanol a 25 °C



### 3.3. Sistema n-alcohol en formamida

Los datos experimentales de tensión superficial de los sistemas metanol a n-heptanol en formamida a 25 °C, se trazaron en función de la fracción mol en todo el intervalo de composición (figura 22).

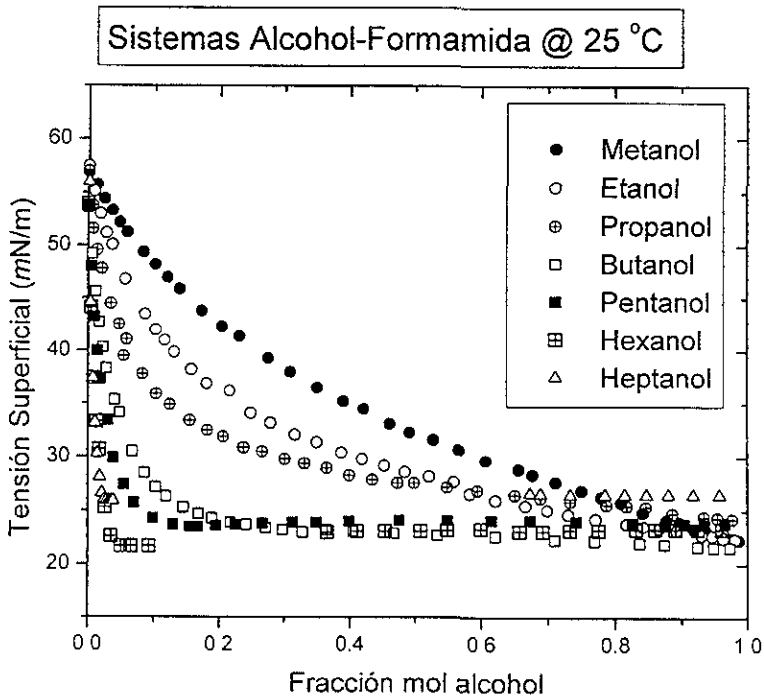
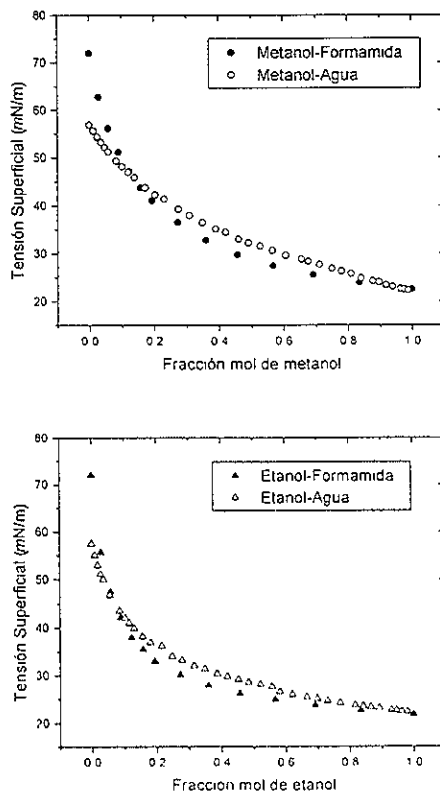


Figura 22. Tensión superficial experimental de n-alcoholes + formamida contra fracción mol a 25 °C

Estos resultados muestran tendencias similares a los resultados de alcoholes en agua: una gran disminución de la tensión superficial al aumentar la composición y que se

incrementa con el tamaño del alcohol. Sin embargo, estos sistemas con formamida tienen dos características importantes: i) estas tendencias son de menor intensidad, como se observa al compara, por ejemplo, los resultados de metanol y etanol en agua (figura 23), y ii) permiten el estudio de más sistemas (hasta n-pentanol) que en agua (hasta n-propanol) lo que facilitará un estudio sistemático de la agregación en el.



**Figura 23.** Tensión superficial experimental de los sistemas metanol y etanol + formamida a 25°C y reportada en la literatura de metanol y etanol + agua a 25°C (Vázquez, 1995)

Sin embargo, estos resultados por sí solos no indican ni el efecto del anfífilo en la disminución de la tensión superficial del solvente, ni la presencia de agregados en solución, por lo que se requiere presentar los resultados de otra manera.

Considerando que la medición de diversas propiedades fisicoquímicas sugiere que los alcoholes forman agregados en agua a partir de la concentración de agregación crítica  $X_{cac}$ , se obtuvo este parámetro trazando la gráfica de  $\sigma$  contra  $\ln X$  de cada sistema (figura 24). Los resultados se presentan en la tabla 8 junto con los reportados en la literatura para el agua.

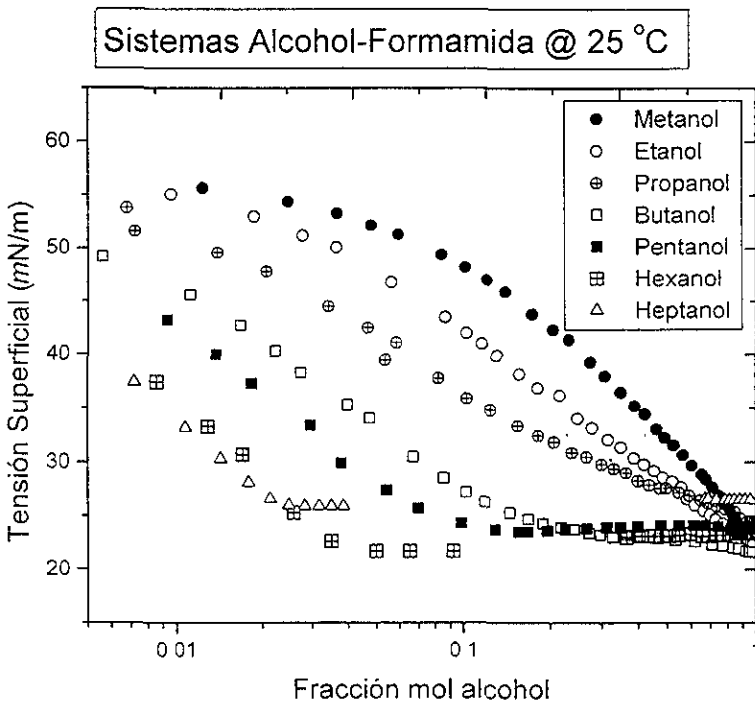


Figura 24. Tensión superficial experimental de *n*-alcohol + formamida vs  $\ln X_1$  a 25 °C

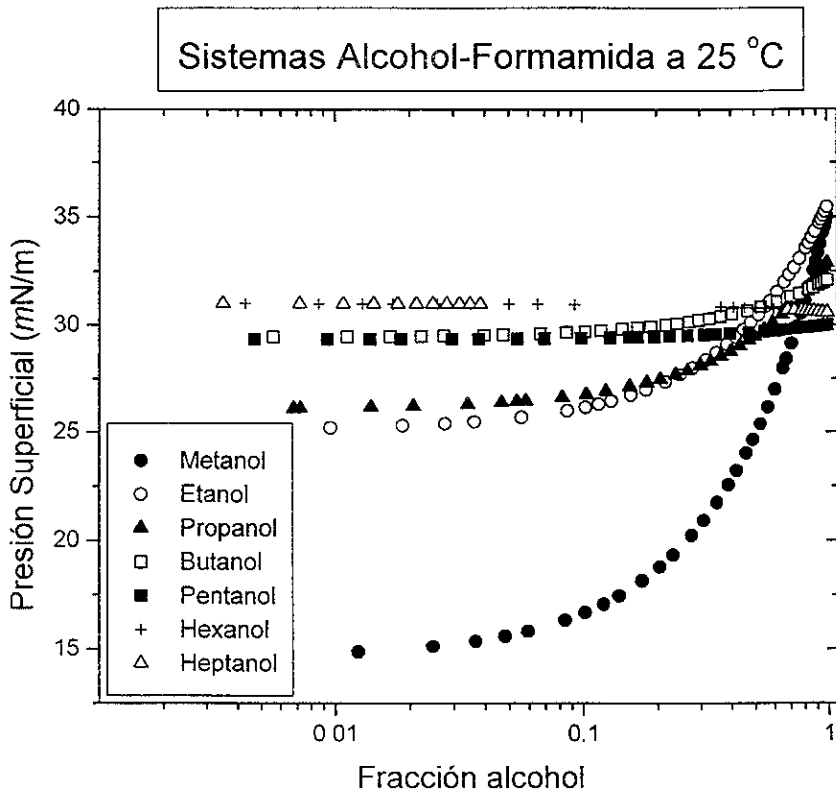
**Tabla 8.**  $X_{cac}$  formamida experimentales y  $X_{cac}$  agua (Kahlweit, 1991).

n-alcohol	etanol	1-propanol	1-butanol	1-pentanol	1-hexanol
$X_{cac}$ agua	0.16	0.07	SEP	SEP	SEP
$X_{cac}$ formamida	NO	0.22	0.15	0.08	SEP

De lo anterior se puede decir que en formamida el etanol no se agrega, pero si los n-alcoholes a partir del n-propanol, lo que es evidente por el cambio drástico en la gráfica  $\sigma$  contra  $\ln X$ . En comparación, en agua sólo el etanol y el n-propanol exhiben agregación mientras que desde el n-butanol se presenta separación de fases. Estos resultados confirman que el efecto solvofóbico es mayor en agua que en formamida y que, por lo mismo, es posible encontrar agregación de n-alcoholes mayores a n-butanol en formamida (Evans, 1994).

Estas conclusiones se obtienen también al analizar la conducta de la  $X_{cac}$  en función del número de átomos de carbono del anfifilo C: para el agua  $X_{cac} = 0.314 - 0.222 \ln C$  y para la formamida  $X_{cac} = 0.362 - 0.200 \ln C$ ; en donde la pendiente en agua (efecto solvofóbico) es ligeramente mayor.

Para obtener el efecto del anfifilo en la disminución de la tensión superficial del solvente se trazan los datos en forma de la presión superficial contra logaritmo de la fracción mol de alcohol (figura 25), donde se observa que efectivamente el metanol y el etanol no presentan un cambio drástico en su curva, lo que podría indicar que no se agregan en formamida. El comportamiento del sistema con formamida es similar al de tensoactivos en solución acuosa. i) pendiente inicial constante relacionada a la absorción inicial, ii) cambio moderado de pendiente a otra de mayor valor relacionado a la saturación superficial, y iii) cambio drástico de pendiente a otra de magnitud muy pequeña.



*Figura 25. Resultados de presión superficial vs  $\ln X$  de alcohol en formamida a 25°C*

De los resultados de  $\pi$  vs  $\ln X$  a dilución infinita se calculó el  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  con la ecuación 15, para el metanol (-11.23 kJ/mol), para el etanol (-13.16 kJ/mol), para el n-propanol (-15.68 kJ/mol), para el n-butanol (-16 kJ/mol), para el n-pentanol (-17.26 kJ/mol), para el n-hexanol (-18.49 kJ/mol) y para el n-heptanol (-18.93 kJ/mol). Estos valores indican que estos anfífilos se adsorben espontáneamente en la superficie líquido - aire de la formamida

y que esta absorción se incrementa a medida que aumenta el número de carbonos del n-alcohol, (figura 26), además se puede observar que es más espontáneo el proceso de adsorción de n-alcohol en agua que en formamida.

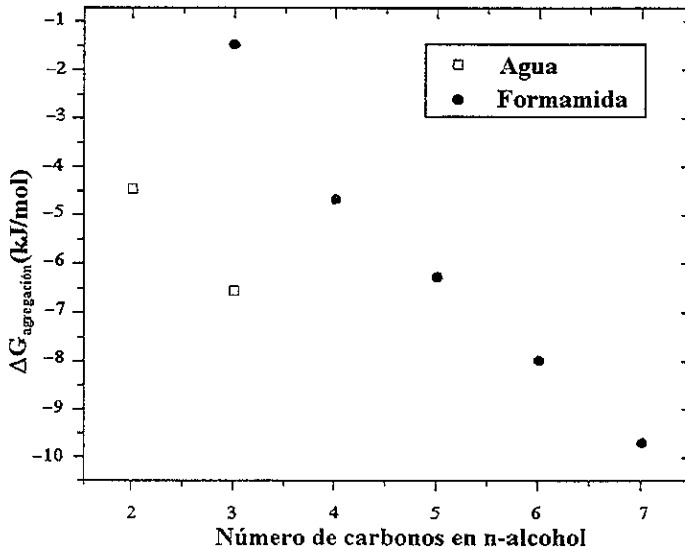


Figura 26. Resultados de  $\Delta G_{ad}^{\circ}$  vs número de carbonos en n-alcohol en agua y en formamida.

### 3.4. Caracterización de la agregación de n-alcoholes en formamida a 25 °C.

Una vez que se ha determinado que sistema puede formar agregados en solución, se procede a obtener los parámetros termodinámicos para caracterizar la saturación superficial (necesaria para que después ocurra la agregación) y la formación de agregados.

Primero se trazan los sistemas seleccionados en forma de presión superficial contra logaritmo de la fracción mol del anfifilo y se detecta cada CAC, con la que se calcula el valor de la  $\Delta G^{\circ}_{agr}$  de la ecuación (18). Entonces se evalúa la pendiente ( $\partial\pi/\partial\ln X$ ) $_{X=X_{CAC}}$  para cada sistema y con ayuda de las ecuaciones (20) y (21) se calculan  $\Gamma_{sat}$  y  $a^s$  (Tabla 9).

Los valores de  $\Delta G^{\circ}_{agr}$  son negativos e indican que el proceso de agregación de estos anfifilos en formamida es espontáneo.

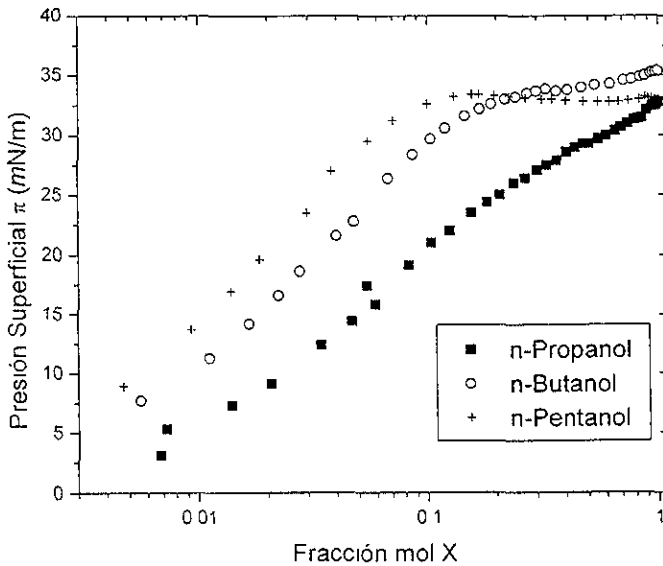
**Tabla 9.** Valores experimentales de  $X_{CAC}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{agr}$  (kJ/molK),  $\Gamma_{sat}$  ( $10^6$  mol/m<sup>2</sup>) y  $a^s$  ( $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ ) obtenidos con las ecuaciones (18), (20) y (21) para los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.

n-alcohol	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ kJ/mol	$X_{CAC}$	$\Delta G^{\circ}_{agr}$ kJ/mol	$\Gamma_{sat}$ Moles/m <sup>2</sup>	$a^s$ $\text{\AA}^2/\text{molécula}$
n-Propanol	-15.68	0.22	-3.75	2.40	69.19
n-Butanol	-16.00	0.15	-4.70	3.31	50.17
n-Pentanol	-17.26	0.08	-6.26	3.73	44.52

De la aplicación de las isothermas de adsorción de Langmuir y Temkin se obtuvieron los parámetros de adsorción reportados en las tablas 10 y 11, en donde se puede observar que ambas isothermas generan valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Gamma_{sat}$  y  $a^s$  similares a los obtenidos utilizando el tratamiento termodinámico clásico, aunque los valores de la isoterma de Langmuir son más cercanos.

**Tabla 10.** Valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  (kJ/molK),  $\Gamma_{\text{sat}}$  ( $10^6$  mol/m<sup>2</sup>) y  $a^{\text{s}}$  ( $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ ) obtenidos de la aplicación de la isoterma de Langmuir de los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.

Método	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ/mol	$\Gamma_{\text{sat}}$ Moles/m <sup>2</sup>	$a^{\text{s}}$ $\text{\AA}^2/\text{molécula}$
n-Propanol	-17.41	2.19	75.82
n-Butanol	-20.61	3.07	54.09
n-Pentanol	-20.17	3.44	48.27

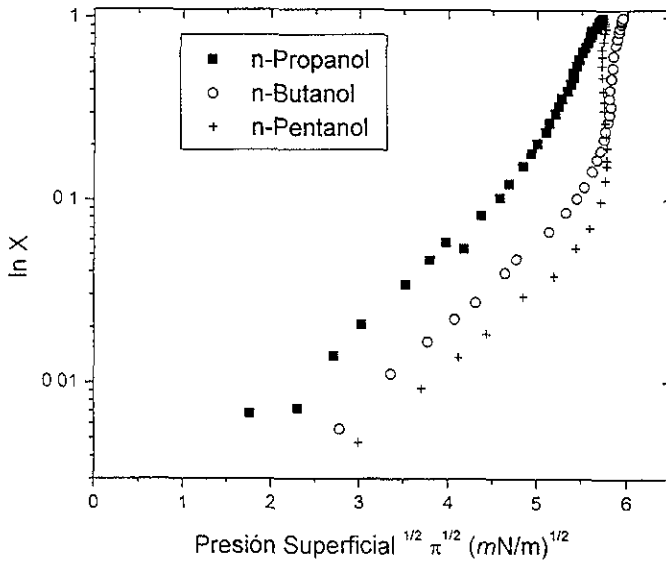


*Figura 27.* Aplicación de la isoterma de Langmuir a los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C



**Tabla 11.** Valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  (kJ/molK),  $\Gamma_{\text{sat}}$  ( $10^6$  mol/m<sup>2</sup>) y  $a^s$  ( $\text{\AA}^2/\text{molécula}$ ) obtenidos de la aplicación de la isoterma de Temkin de los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C.

Método	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ/mol	$\Gamma_{\text{sat}}$ Moles/m <sup>2</sup>	$a^s$ $\text{\AA}^2/\text{molécula}$
n-Propanol	-17.51	3.61	46.00
n-Butanol	-19.97	4.19	39.63
n-Pentanol	-20.37	4.81	34.52



*Figura 28.* Aplicación de la isoterma de Temkin a los sistemas n-alcohol en formamida a 25 °C

---

## CAPÍTULO IV.

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1. Conclusiones

1. El análisis del comportamiento de datos de tensión superficial contra composición de los sistemas n-alcohol – formamida contribuye con el inicio de los estudios sobre el fenómeno de agregación de anfifilos no iónicos en solventes polares no acuosos. Estos estudios ayudan a conocer más del proceso de solvatación y solubilidad en agua y otros solventes, lo cual podría tener numerosas aplicaciones prácticas en procesos en donde la utilización de agua es inaceptable.
2. La medición de tensión superficial en todo el intervalo de composición permite establecer la posible presencia de agregados en soluciones de solventes polares no acuosos si al trazarse la curva de presión superficial en función del logaritmo de la concentración, se encuentra un cambio drástico de pendiente.
3. En formamida el etanol no se agrega pero si los n-alcoholes a partir del n-propanol (Propanol,  $X_{cac}= 0.22$ ; Butanol,  $X_{cac}= 0.15$ , Pentanol,  $X_{cac}= 0.08$ ), lo que es evidente por el cambio drástico en la gráfica  $\sigma$  vs  $\ln X$ . En comparación, en agua sólo el etanol ( $X_{cac}= 0.16$ ) y el n-propanol ( $X_{cac}= 0.07$ ), exhiben agregación mientras que desde el n-butanol se presenta separación de fases.
4. Los valores de  $X_{cac}$  son mayores en formamida que en agua. La adsorción en la interfase líquido-vapor de estos anfifilos es menor en formamida que en agua y la espontaneidad de su agregación aumenta conforme se incrementa el número de carbonos del anfifilo.

5. De acuerdo con lo anterior, se confirma que el efecto solvofóbico es mayor en agua que en formamida y que, por lo mismo, es posible encontrar agregación de n-alcoholes mayores a n-butanol en formamida. Al analizar la conducta de la concentración operacional de agregación crítica  $X_{cac}$  en función del número de átomos de carbono del anfífilo C: para el agua  $X_{cac}=0.314-0.222 \ln C$  y para formamida  $X_{cac}=0.362-0.200 \ln C$ , se obtiene que la pendiente en agua (efecto solvofóbico) es ligeramente mayor.
6. El comportamiento de la curva de  $\sigma$  vs  $\ln X$  de los sistemas estudiados es similar al que presentan los alcoholes en agua: una gran disminución de la tensión superficial al aumentar la composición y que se incrementa con el tamaño del alcohol; sin embargo los sistemas con formamida tienen tendencias particulares: estas tendencias son de menor intensidad y permiten estudiar más sistemas en todo el intervalo de composición (hasta n-pentanol) que en agua (n-propanol) lo que facilita un mejor estudio sistemático de este solvente.
7. Los n-alcoholes se adsorben espontáneamente ( $\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$ ) en la superficie líquido aire de los sistemas con formamida. Los valores de  $\Delta G^{\circ}_{agr}$  obtenidos para n-propanol, n-butanol y n-pentanol son  $-3.75$ ,  $-4.70$  y  $-6.26$  kJ/mol, respectivamente, los valores negativos indican que el proceso de agregación de estos anfífilos en el bulto de la solución es espontáneo.
8. El anfífilo n-alcohol satura la superficie líquido-aire a 25 °C en la región diluida del sistema con formamida. El área transversal de cada molécula de anfífilo en estas condiciones fue de 69.19 Å/molécula para el n-propanol, 50.17 Å/molécula para el n-butanol y 44.52 Å/molécula para el n-pentanol.

9. Aplicando las isothermas de adsorción de Langmuir y Temkin se obtuvieron parámetros de adsorción similares a los obtenidos utilizando el tratamiento termodinámico clásico, aunque los valores de la isoterma de Langmuir son más cercanos.

#### 4.2. Recomendaciones para trabajos futuros.

Para poder explicar mejor el proceso de agregación de n-alcoholes en formamida y su relación con el efecto solvofóbico se recomienda, sobretodo, medir propiedades termodinámicas de bulto, como el volumen, entalpía, capacidad calorífica, compresibilidad, número de agregación, etc., que deben señalar de forma inequívoca la posible presencia o no de agregados en solución.

Las magnitudes termodinámicas calculadas en este trabajo suponen una conducta ideal en solución, por ejemplo, coeficientes de actividad unitarios. Esto es válido sólo a dilución infinita y no necesariamente en los intervalos donde se presentó la agregación de los sistemas estudiados. Se recomienda determinar los coeficientes de actividad para corregir estos valores (se sugiere el método de presión de vapor). Además, esta medición puede corroborar la posible formación de agregados.

En las soluciones de anfífilos no iónicos en agua se ha reportado que, alrededor de 25 °C, la concentración de agregación crítica disminuye al aumentar la temperatura (por ejemplo el  $C_4E_1$  en agua (D'Angelo, 1994)) pero que aumenta al incrementar la temperatura en formamida (por ejemplo para  $C_{12}E_6$ ,  $C_{14}E_6$ ,  $C_{12}E_4$  y  $C_{16}E_8$ ). Se recomienda repetir el estudio realizado en este trabajo para los anfífilos n-alcohol en formamida en función de la temperatura. De esta manera podrán obtenerse la entalpía y entropía del proceso de agregación.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

- Adamsom, W.A. Physical Chemistry of Surfaces, 5<sup>th</sup>ed. Wiley Interscience (1990).
- Alberty R. A. & R.J. Silbey Physical Chemistry, second Edition, John Wiley & Sons, pp. 40-41 (1997).
- Attwood, D. & A.T. Florence Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology. Chapman and Hall (1983).
- Aveyard, R. & D.A. Haydon An Introduction to the Principles of Surface Chemistry Cambridge (1973).
- Beeskow, T.; K. Kroner & F. Birger "Nylon -Based Affinity Membranes: Impacts of Surface Modification on Protein Adsorption" *Journal of Colloid and Interface Science* **196** 278 - 291 (1997)
- Becher, P. Emulsion Robert E. Krieger Publishing Company, Maladar Florida pp. 22-25 (1990)
- Ben-Nain, A. Water and Aqueous Solutions Cap 6 "Liquid Water" Plenum Press pp. 223-308 (1974).
- Burczyk, B; A Piasecki; G. Para & A. Sokołowski "Chemical Structure and Surface Activity. IV. Adsorption of 2-Alkyl-1, 3-Dioccxolanes at Water-Air and Aqueous Solution-Mercury Interfaces" *J. Colloid Interface Sci.* **80** 123-131 (1981).
- Castillo, R.C.; H.C. Domínguez & M. Costas "Determination of Mutual Diffusion Coefficients in Water-Rich 2-Butoxyethanol/Water Mixtures Using the Taylor Dispersion Technique" *J. Phys. Chem.* **94** 8731 8734 (1990).
- Clint, J.H. Surfactant Aggregation Blackie & Sons Ltd (1992).

- Costas, M. "La Fisicoquímica del Efecto Hidrofóbico", *Boletín de Educación Química*, **6** 91-98 (1987).
- Couper, A.; G.P. Gladden & B.T. Ingram "Adsorption of Surface Active Agents in a Non-aqueous Solvent" *Discuss. Faraday Soc.* **59** 63-75 (1975).
- Couper, A "Thermodynamics of Surfactant Solutions" en Surfactants T.F.Tadros (ed.) Academic press p.p. 19-52 (1984).
- Couper, A "Surface tension and its measurement" Physical Methods of Chemistry Vol. IX Investigations of surfaces and interfaces-Part A. B.W. Rossiter & R.C.Baetzold (eds.) 2a. ed. Cap. 1, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, E.U.A. pp. 24-26 (1993).
- D'Angelo, M.; G. Onori & A. Santucci "Study of aggregation of n-butoxyethanol in water by compressibility and Surface tension measurements" *Chem Phys. Letters* **220** 22-25 (1994).
- D'Angelo, P.; A. Inglese; R. De Lisi & S. Milioto "Surface Tensión, Heat Capacity, and Volume of Amphiphilic Compounds in Formamide Solutions" *J. Solution Chem* **27** 403-442 (1998).
- Dukhin S.S., G.Kretzschmar & R. Miller Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces Elsevier Vol. 4 pp. 2-5 (1995).
- Evans, D.F. & Wennerstrom The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet pp. 5-33 VCH Pub. Inc. New York, E.U.A. (1994).
- Garfias, F.J. "Solid Monolayers at the Water - Gas Interface" *J. Phys. Chem.* **83** 3126 - 3130 (1979).

- 
- Garfias, F.J. "Solid Monolayers at the Water – Gas Interface. The Polyshell Network" *J. Phys. Chem.* **84** 2297 – 2300 (1980).
- Garfias, F.J. "The hydrogen bond formation theory of surface activity. Aqueous solutions of nonelectrolytes at the liquid – air interface." *J. Phys. Chem.* **75** 3617 – 3623 (1981).
- Holcomb, C.D. & Zollweg J.A. "Improved Differential Bubble Pressure Surface Tensiometer" *Journal of Colloid and Interface Science* **154** 1 51- 65 (1992).
- Holcomb, C.D. & Zollweg J.A. "Comparison of Interfacial tension and Capillary constant for argon + Krypton, and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + Krypton Using Two independent method of Measurement" *Fluid Phase Equilibria* **75** 213-224 (1992).
- Jonströmer, M.; M.Sjöberg & T. Wärnheim "Aggregation and Solvent interaction in Nonionic Surfactant Systems with Formamide" *J. Phy. Chem.* **94** 7549-7555 (1990).
- Kahlweit, M.;G. Buss & J. Jen "Adsorption of Amphiphiles at Water / Air Interfaces" *J. Phys.Chem.* **95** 5580-5586 (1991)
- Kazumitsu, N.; M. Nishino & M. Kawagoe "Protein Extraction using Sugar Ester Reverse Micelles" *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74** 221 – 226 (1999).
- Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 4ta. Ed. Vol. 11, John Wiley & Sons, (1996)
- Kon-no, K.; T.Jin-no & A.Kitahara "Solubility, Critical Aggregating or Micellar Concentration, and Aggregate Formation of Noionic Surfactants in Nonaqueous Solutions" *J.Colloid Interface Sci.* **49** 383-389 (1974).
-

- Kronberg, B.; M. Costas & R. Silveston "Understanding the Hydrophobic effect"  
*J. Dispersion science and Technology* **15** 333-315 (1971).
- Kruus, P. **Liquids and Solutions** "Structure and Dynamics" pp. 1-26, 483-492 Marcel  
Dekker, Inc. (1977).
- Lange, H. & P. Jeschke "Surface Monolayers" en M. Schick (ed) **Nonionic Surfactants**  
**Physical Chemistry, Surfactant Science Series** Vol. 23 Cap. 1 pp. 1 -44 Marcel  
Dekker (1987).
- Langmuir, I. "The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum" *J.*  
*Am. Chem. Soc.* **40** 1361-1406 (1918)
- Lucassen, J. & D. Giles "Dynamic Surface Properties of Nonionic Surfactant Solutions" *J.*  
*Chem. Soc. Faraday Trans. I* **71** 217-232 (1975)
- Lucassen-Reynders, E. H. **Chemical Safety Data Sheets** Vol 1 pp. 75-77 (1981)
- Lucassen-Reynders, E.H. & M. van den Tempel "Surface Equations of state of  
Adsorbed Surfactants" *Prog. 4<sup>th</sup>. Int. Cong. Surf. Activ. Subs., (Brussels)* **2** 779 -  
791 (1964).
- McDonald "The micellar properties of some non-ionic surface-active agents in polar  
solvents" *J. Pharm. Pharmacol* **19** 411 (1967).
- McDonald "Thermodynamics of micellization of some non-ionic surfactants in mixed  
solvents" *J. Pharm. Pharmacol* **22** 774-776 (1970).
- Monick, J A. **Alcohols** Reinhold BookPub. (1968).
- Mysels, K.J. "The Maximum Bubble Pressure method of Measuring Surface Tension,  
Revisited" *Colloids and Surfaces* **43** 241-262 (1990).



- 
- Némethy, G. & H.A. Scheraga "Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I.A. Model for that Thermodynamics Properties of Liquid Wates"  
*J.Phys. Chem.* 36 3382-3400 (1962).
- Parsons, R. "The Specific Adsorption of Ions at the metal-electrolyte Interphase" *Trans. Faraday Soc.* 51 1518 – 1529 (1955)
- Patterson,L.K "Micelles" *Encyclopedia of Physical Science and Technology* Vol. 8 pp. 281-293 Academic Press (1987).
- Przyuska, E. & J. Jastzebska "The Adsorption behaviour of n-Butanol at a free surface of Formamide" *J. Electroanal. Chem* 304 187-193 (1991)
- Pugachevich, P.P. "Interphase surface tension" *Experimental Thermodynamics* Vol. II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids. B.Le Neindre & B. Vodar (eds.) Cap. 20. Butterworths, Londres, Inglaterra, pp. 1006-1009 (1975).
- Quintero, O.J.; *Agregación del anfifilo 2-butoxi-etanol en solventes polares no acuosos*, Tesis Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1995.
- Ray, A. "Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvents" *Nature* 231 313-315 (1971).
- Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* Second edition, Verlagsgesellschaft pp. 51-70 (1988).
- Riddick J.A.; W.B.Bunger & T.K. Sakano *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification* Vol. II Techiques of Chemistry John Wiley & Sons. (1986).
- Rocha F. & M. Bastos "Enthalpies of Solution of n-Alcohols in Formamide and Ethylene Glycol" *J. Solution Chem* 26 989 – 996 ( 1998).
-

- Rosen, M.J. **Surfactants and Interfacial Phenomena** pp. 65 – 69, 90- 93 & 154 &155,  
Wiley-Interscience (1989)
- Ross, S. & G. Nishioka “Adsorption and Thermodynamic at the Liquid-Liquid Interface”  
*Ind. Eng. Chem.* **57** 7 40-54 (1965).
- Rusanov A. I.& Prokhorov V. A., 1996, **Interfacial Tensiometry**, Elsevier, Amsterdam,  
Holanda 250-262.
- Schramm, L.L. & Green W.H.F. “An absolute differential maximum bubble pressure  
surface tensiometer employing displaced capillaries” *Colloid & Polymer Science*  
**270** 7 694-706 (1992).
- Smith, S.; P. Wiseman; L. Boudreau; G. Marangoni & R.Palepu “Effect of  
Microheterogeneity on Bulk and Surface Properties of Binary Mixtures of  
Polyoxyethylene Glycol Monbutyl Ethers With Water” *J. Solution Chem.* **23** 2022  
(1994).
- Sokolowski, A. “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” *Colloid and  
Surfaces* **56** 239-249 (1991).
- 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).

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

---

Tanford, C. **The Hydrophobic effect: Formation of Micelles and Biological**

**Membranes** John Wiley & Sons.(1980).

Temkin, M.I. Zhur. Fiz. Khim 15 296 (1944).

Todd P.P.; W. Kenneth & H. Gilbert "Facilitated Protein Aggregation" *J. Biological Chem.* 271 33669 - 33669 (1996).

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).

Volke, K. "Ein Isothermenschema. Adsorptionsisothermen, Klassifizierung und Überblick" *Tenside Surf. Det.* 28 52-56 (1991)

Winsor, P.A."Hidrotopy, Solubilization and Related Emulsification Processes" *Trans.Faraday Soc.* 44 376-398 (1948).

Xi-KUI Jiang "Hydrophobic-Lipophilic Interactions. Aggregation and Self Coiling of Organic Molecules" *Acc. Chem. Res* 21 362-367 (1988).

Zana, R. & M.J. Eijerabi "Fluorescence Probing Investigation of the Self-Association of Alcohols in Aqueous Solution" *J.Phys.Chem.* 97 11134-11136 (1993)

## APENDICE

## Sistema Metanol – Agua @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	
	Experimental	Teórico
0.0000	72.1	72.01
0.0103	69.4	
0.0201	67.1	
0.0299	65.2	
0.0394	63.6	
0.0488	62.1	
0.0510		62.77
0.0694	58.8	
0.0873	56.4	
0.1040		56.18
0.1042	55.1	
0.1243	52.7	
0.1407	51.2	
0.1580		51.17
0.1739	48.4	
0.2015		47.21
0.2043	46.6	
0.2330	44.2	
0.2500		43.78
0.2593	43.0	
0.2812	42.0	
0.3100		41.09
0.3193	39.4	
0.3336	38.8	
0.3508	38.1	
0.3712	37.7	
0.3928	36.9	
0.3988		36.51

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	
	Experimental	Teórico
0.4194	35.7	
0.4362	34.8	
0.4673	34.1	
0.4966	33.2	
0.5100		32.86
0.5188	32.7	
0.5453	32.0	
0.5740	31.2	
0.6023		29.83
0.6041	30.5	
0.6406	29.7	
0.6826	28.8	
0.7098		27.48
0.7121	28.1	
0.7414	27.6	
0.7766	26.8	
0.8014		25.54
0.8157	25.8	
0.8594	25.0	
0.9105		23.93
0.9257	23.5	
0.9397	23.2	
0.9540	23.1	
0.9688	22.9	
0.9837	22.5	
1.0000	22.2	22.51

Sistema Metanol – Formamida @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.0000	56.9	14.6180
0.0124	55.7	14.8704
0.0246	54.4	15.1209
0.0366	53.3	15.3653
0.0481	52.2	15.5997
0.0594	51.3	15.8314
0.0842	49.4	16.3362
0.1016	48.2	16.6927
0.1206	47.0	17.0802
0.1395	45.9	17.4661
0.1729	43.8	18.1487
0.2039	42.3	18.7802
0.2310	41.4	19.3354
0.2751	39.3	20.2358
0.3087	38.0	20.9210
0.3495	36.5	21.7535
0.3898	35.2	22.5761
0.4214	34.5	23.2221
0.4614	33.1	24.0389
0.4917	32.3	24.6573
0.5274	31.6	25.3854
0.5662	30.7	26.1783
0.6069	29.7	27.0101
0.6558	28.9	28.0075
0.6768	28.4	28.4369
0.7115	27.7	29.1460

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.7506	26.9	29.9429
0.7795	26.3	30.5340
0.8091	25.8	31.1392
0.8412	24.9	31.7942
0.8775	24.2	32.5346
0.8965	24.0	32.9217
0.9180	23.4	33.3617
0.9381	23.1	33.7715
0.9637	22.6	34.2950
0.9755	22.5	34.5349
0.9874	22.3	34.7777
1.0000	22.1	35.0360

Sistema Etanol – Formamida @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.0000	57.5	25.1210
0.0096	55.1	25.2200
0.0187	53.0	25.3141
0.0277	51.2	25.4069
0.0363	50.1	25.4960
0.0562	46.8	25.7016
0.0865	43.5	26.0138
0.1027	42.0	26.1813
0.1158	41.0	26.3169
0.1308	39.9	26.4717
0.1570	38.2	26.7422
0.1810	36.9	26.9900
0.2161	36.2	27.3522
0.2484	34.1	27.6858
0.2788	33.2	27.9997
0.3162	32.1	28.3852
0.3493	31.4	28.7269
0.3872	30.4	29.1181
0.4189	29.8	29.4461
0.4533	29.2	29.8004
0.4846	28.6	30.1243
0.5210	28.2	30.4999
0.5586	27.7	30.8884
0.5825	26.6	31.1342
0.6214	26.0	31.5362
0.6663	25.5	32.0000
0.6990	25.1	32.3370
0.7306	24.7	32.6638
0.7711	24.3	33.0820
0.8172	23.8	33.5575
0.8420	23.6	33.8135

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.8663	23.4	34.0643
0.8923	23.2	34.3331
0.9300	22.8	34.7222
0.9466	22.7	34.8934
0.9632	22.5	35.0655
0.9811	22.4	35.2500
1.0000	22.0	35.4450

## Sistema n-Propanol – Formamida @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.0000	57.0	26.0700
0.0068	53.8	26.1161
0.0072	51.6	26.1192
0.0139	49.6	26.1646
0.0207	47.8	26.2104
0.0341	44.5	26.3018
0.0467	42.5	26.3874
0.0585	41.1	26.4679
0.0539	39.5	26.4365
0.0825	37.8	26.6306
0.1034	35.9	26.7733
0.1244	34.9	26.9155
0.1549	33.4	27.1230
0.1819	32.5	27.3070
0.2064	31.9	27.4731
0.2378	30.9	27.6871
0.2662	30.5	27.8802
0.3006	29.8	28.1134
0.3306	29.4	28.3174
0.3645	29.0	28.5479
0.3992	28.3	28.7841
0.4348	27.9	29.0261
0.4735	27.6	29.2895
0.4986	27.6	29.4600
0.5484	27.2	29.7986
0.5939	26.9	30.1080
0.6307	26.5	30.4938
0.6885	26.2	30.7509
0.7340	25.9	31.0607
0.7872	25.6	31.4222
0.8173	25.5	31.6266

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.8459	25.4	31.8209
0.8864	24.8	32.0964
0.9337	24.5	32.4184
0.9543	24.4	32.5581
0.9768	24.3	32.7111
1.0000	24.1	32.8690

## Sistema n-Butanol – Formamida @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.0000	53.6	29.4320
0.0056	49.2	29.4468
0.0112	45.6	29.4616
0.0167	42.7	29.4761
0.0222	40.3	29.4906
0.0274	38.3	29.5043
0.0398	35.3	29.5371
0.0475	34.1	29.5574
0.0672	30.5	29.6094
0.0857	28.5	29.6583
0.1025	27.2	29.7026
0.1188	26.3	29.7457
0.1450	25.3	29.8149
0.1679	24.7	29.8753
0.1888	24.3	29.9305
0.2175	23.9	30.0063
0.2416	23.7	30.0699
0.2715	23.4	30.1489
0.2972	23.2	30.2167
0.3276	23.0	30.2970
0.3641	23.2	30.3934
0.4052	23.1	30.5019
0.4677	22.9	30.6669
0.5335	22.7	30.8407
0.6210	22.6	31.0717
0.7105	22.3	31.3075
0.7691	22.2	31.4627
0.8363	22.0	31.6402
0.8739	21.9	31.7394
0.9241	21.7	31.8720
0.9481	21.6	31.9354
0.9732	21.6	32.0016
1.0000	21.5	32.0724



## Sistema n-Pentanol – Formamida @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.0000	53.8	29.3400
0.0047	48.0	29.3431
0.0093	43.2	29.3461
0.0138	40.0	29.3491
0.0184	37.3	29.3522
0.0295	33.4	29.3595
0.0379	29.9	29.3651
0.0542	27.4	29.3758
0.0699	25.7	29.3862
0.0987	24.3	29.4053
0.1292	23.7	29.4254
0.1550	23.5	29.4425
0.1669	23.5	29.4503
0.1952	23.6	29.4690
0.2253	23.7	29.4889
0.2667	23.8	29.5163
0.3127	23.9	29.5467
0.3480	23.9	29.5701
0.3985	24.0	29.6034
0.4753	24.1	29.6542
0.5487	24.1	29.7027
0.6148	24.1	29.7464
0.6727	24.1	29.7847
0.7426	24.0	29.8309
0.8262	23.9	29.8862
0.8751	23.7	29.9185
0.9038	23.8	29.9375
0.9343	23.8	29.9577
0.9655	23.9	29.9783
1.0000	23.9	30.0011

## Sistema n-Hexanol- Formamida @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.0000	53.9	30.9940
0.0043	44.1	30.9922
0.0086	37.4	30.9904
0.0129	33.3	30.9886
0.0171	30.7	30.9868
0.0258	25.3	30.9832
0.0350	22.6	30.9793
0.0500	21.7	30.9730
0.0654	21.7	30.9665
0.0926	21.7	30.9551
0.3649	23.0	30.8408
0.4109	23.1	30.8215
0.4543	23.1	30.8033
0.5083	23.1	30.7806
0.5483	23.2	30.7638
0.5990	23.3	30.7425
0.6576	23.1	30.7179
0.6919	23.1	30.7035
0.7336	23.2	30.6860
0.7755	23.2	30.6684
0.8310	23.3	30.6451
0.8600	23.3	30.6330
0.8910	23.3	30.6200
0.9245	23.3	30.6059
0.9611	23.3	30.5905
1.0000	23.3	30.5742

## Sistema n-Heptanol- Formamida @ 25 °C

Fracción mol, X (% mol)	Tensión superficial, $\sigma$ (mN/m)	Presión superficial, $\pi$ (mN/m)
0.0000	56.0	30.9940
0.0035	44.6	30.9925
0.0072	37.4	30.9910
0.0108	33.2	30.9895
0.0143	30.3	30.9880
0.0179	28.1	30.9865
0.0213	26.6	30.9851
0.0248	26.0	30.9836
0.0282	25.9	30.9822
0.0317	25.9	30.9807
0.0350	25.9	30.9793
0.0385	25.9	30.9778
0.6727	26.6	30.7116
0.6887	26.6	30.7049
0.7339	26.5	30.6859
0.7849	26.5	30.6645
0.8143	26.5	30.6522
0.8466	26.5	30.6386
0.8803	26.5	30.6245
0.9176	26.5	30.6088
0.9575	26.5	30.5920
1.0000	26.4	30.5742