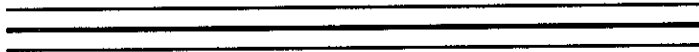


197



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

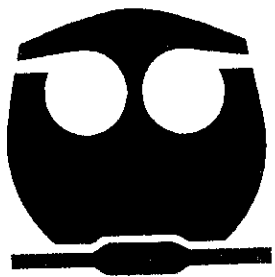


FACULTAD DE QUÍMICA

RELACIÓN ENTRE LA SOLUBILIDAD Y LA ESTABILIDAD DE ESPUMAS TRANSITORIAS EN SISTEMAS BINARIOS ALCOXIALCOHOL O 1,2-DIOL + ALCANO

203,934

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
BLANCA ESTELA SALAS ADAME



MÉXICO, D.F.

2001



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
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 según el tema:

Presidente: Prof. Reynaldo Sandoval González
Vocal: Prof. Glinda Irazoque Palazuelos
Secretario: Prof. Luis Miguel Trejo Candelas
1er. Suplente: Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
2do. Suplente: Prof. María Guadalupe Lemus Barajas

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Termofísica
Departamento de Física y Química Teórica
División de Ciencias Básicas
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor:



Dr. Luis Miguel Trejo Candelas

Sustentante:



Blanca Estela Salas Adame

Cada ser humano se concibe a sí mismo como algo separado del resto. Este delirio viene a ser como una prisión para nosotros. Nuestra tarea es liberarnos de esa cárcel y, a fin de lograrlo, debemos ampliar nuestro círculo de compasión, hasta abarcar al resto de las criaturas vivas y el conjunto de la naturaleza en plenitud.

Albert Einstein

DEDICATORIA

*Este trabajo está **dedicado** a las siguientes personas:*

A los que me dieron el regalo más grande: la vida,
con todo mi cariño y mi respeto

JUAN FRANCISCO Y MARÍA DOLORES

**Gracias, porque siempre me han dado todo
a pesar de que yo no les he dado nada.**

A:

Dr. Rafael Herrera Nájera

AGRADECIMIENTOS

A Juan Francisco y María Dolores, por todo el apoyo y por siempre creer en mí: ¡¡¡gracias mil!!!. A Raúl, Silvia, Rocío y Juan, responsables de la parte buena (y de buena parte ☺) de mi forma de ser. Al H.H. Sr. Rulo: gracias por todo el tiempo no invertido en el fut e invertido en estas *hojillas*.

A Luis Miguel Trejo, con admiración y respeto, por haberme permitido participar con él y explorar una de las áreas más interesantes de la fisicoquímica. Por todo su tiempo, su ayuda, su conocimiento, sus consejos y porque siempre tuvo la respuesta precisa para mí.

A los profesores Reynaldo Sandoval, Glinda Irazoque y Mauricio Castro por el tiempo empleado en la revisión de este trabajo.

A Efrén Hernández y Lupita Lemus, muchas gracias, porque siempre estuvieron dispuestos a cederme parte de su tiempo, a ayudarme y a aclarar mis dudas.

A mis verdaderos amigos, que ni siquiera necesito nombrarlos, en especial, al único *Adventure Team*.

A mi apreciada Facultad de Química, pero sobre todo, a la institución más noble, la más firme y, además, la más efectiva en la formación de los mejores profesionistas (y profesionales) del país: **a mi Universidad Nacional Autónoma de México.**

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Gracias

ÍNDICE

Introducción	1
CAPÍTULO 1	
Antecedentes	4
1.1 Solubilidad	4
1.2 Diagramas de equilibrio de fases líquido-líquido	5
1.3 Métodos para obtener diagramas de equilibrio de fases líquido-líquido	6
1.4 Tensión superficial	7
1.5 Tensión superficial de sistemas líquidos binarios	9
1.6 Métodos para determinar la tensión superficial de líquidos	11
1.7 Espumas transitorias	14
1.8 Preparación y caracterización de espumas transitorias	16
1.9 Factores que controlan la estabilidad de espumas transitorias	19
1.10 Relación entre estabilidad de espuma y diagramas de fase	21
1.11 Información general de los alcanos, alcoxiálcoholes y 1,2-dioles	
a) Alcanos	24
b) Alcoxiálcoholes o anfífilos CmEn	25
c) 1,2-dioles	26
1.12 Estudios previos relevantes en los sistemas alcoxiálcohol	
o 1,2-diól + alcano	
a) Alcoxiálcoholes + alcanos	27
b) 1,2-Dioles + alcanos	34

CAPÍTULO 2

Desarrollo experimental	38
2.1 Selección de sistemas	38
2.2 Reactivos utilizados	39
2.3 Determinación de las curvas de solubilidad	41
2.4 Determinación de las curvas de tensión superficial vs composición a temperatura constante	45
2.5 Determinación de la estabilidad de espumas transitorias	51

CAPÍTULO 3

Resultados y análisis	56
3.1 Pruebas de solubilidad sistemas diol + alcano	56
3.2 Selección de sistemas anfífilo + alcano	59
3.3. Resultados experimentales de curvas de solubilidad	60
3.3.1 Sistemas alcoxiálcohol + alcano	60
3.3.2 Sistemas 1,2-diol + alcano	64
3.4 Resultados experimentales de las curvas de tensión superficial vs composición	68
3.4.1 Sistemas alcoxiálcohol + alcano	68
3.4.2 Sistemas 1,2-diol + alcano	72
3.5 Resultados experimentales de la estabilidad de espuma transitoria vs composición	76
3.5.1 Sistemas alcoxiálcohol + alcano	76
3.5.2 Sistemas 1,2-diol + alcano	82
3.6 Discusión general de resultados	86

CAPÍTULO 4

Conclusiones y recomendaciones

- | | | |
|-----|---------------------------------------|----|
| 4.1 | Conclusiones | 90 |
| 4.2 | Recomendaciones para trabajos futuros | 93 |

Bibliografía **94**

Apéndice A

- | | |
|--|-----|
| Curvas de coexistencia Líquido-Líquido | 102 |
|--|-----|

Apéndice B

- | | |
|--|-----|
| Curvas de tensión superficial (σ) vs fracción mol | 105 |
|--|-----|

Apéndice C

- | | |
|-------------------------------------|-----|
| Estabilidad de espumas transitorias | 109 |
|-------------------------------------|-----|

INTRODUCCIÓN

Una espuma líquida típica es una dispersión de burbujas de gas separadas por una película de líquido llamada lamela, la cual tiene un espesor de 1 a 1000 nm (Schram, 1993). En los últimos 30 años, se han presentado avances significativos en el entendimiento y la aplicación de las espumas. Sin embargo, a pesar del gran número de estudios sobre este sistema, aún existen interrogantes sobre su formación, estabilidad, estructura, comportamiento y propiedades.

Respecto a las aplicaciones, aquellas relacionadas con los procesos industriales han crecido de manera espectacular. Actualmente, las espumas son usadas en recuperación de petróleo y en operaciones de perforación de pozos en la industria petrolera. Su uso es cada vez más frecuente en materiales para construcción y aislamiento (espumas poliméricas). La industria del cuidado personal ha encontrado que las espumas proveen una textura agradable y un buen control reológico. También son usadas en la industria textil y de procesado de papel, donde actúan como vehículos para aditivos y minimizan los requerimientos energéticos de secado (Prud'homme & Kahn, 1996).

Por otro lado, la caracterización de las espumas, con la finalidad de evitarlas, es un área de investigación importante. La industria petroquímica en México ha presentado problemas de baja eficiencia en sus procesos y en el transporte por medio de ductos. Uno de estos problemas, en particular, es la formación de espumas. Por citar algunos ejemplos, la baja eficiencia de un evaporador se debe, comúnmente, a la espuma formada por la presencia de tensoactivos o sólidos finamente divididos en el líquido en evaporación. También se presentan espumas indeseables en columnas de destilación, recipientes agitados y en reactores donde se forman productos gaseosos.

Claramente, el entendimiento de las espumas es de gran importancia tecnológica.

Al margen de las aplicaciones industriales, las espumas poseen gran importancia para la investigación básica. De hecho, se han publicado resultados aplicables tanto a sistemas acuosos como no polares en el campo de la estabilidad de espumas transitorias (las espumas se clasifican comúnmente en : i) persistentes si permanecen por intervalos largos (minutos u horas) y ii) transitorias si permanecen por periodos breves (de sólo segundos). Entre los temas de mayor interés en la actualidad sobre espumas líquidas transitorias, resaltan la formación de espumas en disolventes no acuosos. Una parte de las diferencias entre espumas transitorias acuosas y no polares se observa al comparar las propiedades superficiales que presentan ambos sistemas. Por ejemplo, respecto a la estructura de la lamela, los sistemas acuosos de anfifilos forman películas monomoleculares que en los sistemas no polares respectivos no existen. Así mismo, la conducta de las curvas de tensión superficial vs composición de sistemas acuosos y no polares son muy diferentes.

No obstante su importancia, reflejada a través de los ejemplos anteriores, no existe en México, a la fecha, otro proyecto dedicado a su estudio. Este trabajo pretende continuar con la tradición del Laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química en el estudio de espumas y contribuir a resolver sólo algunas de las múltiples interrogantes actuales. El tema de este estudio se centra en la relación que guarda la solubilidad, de sistemas binarios de anfifilos en alcanos, con la estabilidad de las espumas transitorias. Específicamente, los anfifilos estudiados son los 1,2-dioles y los alcoxi-alcoholes. Estos anfifilos son poco solubles en alcanos, dicha incompatibilidad puede dar lugar a un incremento en la actividad superficial y, posiblemente, a la estabilidad de la espuma transitoria. De ahí, la importancia de correlacionar la solubilidad de un sistema con la estabilidad de su espuma.

Con base en una revisión profunda, en la literatura especializada, sobre los estudios previos que se han llevado a cabo en sistemas no acuosos, se plantearon las siguientes hipótesis:

1. Se espera que todos los sistemas estudiados presenten máximos de estabilidad de espuma transitoria mayores a 20 segundos.
2. Se espera que el máximo de estabilidad ocurra en donde el cambio de tensión superficial estática en función de la composición sea mayor. Esto se asocia con la saturación superficial.

3. Se espera encontrar una relación directamente proporcional entre la estabilidad de espuma transitoria y el gradiente de tensión superficial.

Después de revisar los resultados de estudios previos, las expectativas que se tienen en este trabajo y que esperamos confirmar son:

1. Para un alcano dado, los 1,2-dioles presentan un máximo de solubilidad en C_6 y C_8 .
2. La solubilidad de un sistema 1,2-diol + n-alcano disminuye al incrementar el tamaño del alcano.
3. La temperatura crítica de solubilidad superior TCSS de un sistema 1,2-diol + n-alcano disminuye al ramificar el alcano y aumenta al ciclar el mismo, como ocurre en los sistemas alcohol + alcano.
4. Se espera observar la presencia de la inflexión horizontal alrededor de la composición crítica en las curvas de tensión superficial vs composición.
5. La cercanía de la separación de fases y la disminución de la temperatura favorecen la estabilidad de espumas transitorias.

Este trabajo está dividido en 4 capítulos. El primero de ellos, *Antecedentes*, resume los conceptos básicos necesarios para el desarrollo de la investigación y para la discusión de los resultados experimentales. Puede servir como base de consulta en investigaciones posteriores.

El segundo capítulo, *Desarrollo experimental*, se refiere a la metodología utilizada y a la descripción amplia de las técnicas que se manejaron.

En el tercer capítulo, *Análisis y Resultados*, se presentan y discuten los resultados experimentales con base en los antecedentes. Finalmente, en el cuarto capítulo, se agrupan las conclusiones de este trabajo y se presentan recomendaciones para trabajos futuros que ayuden a complementar esta investigación. En los *Apéndices* se incluyen todos los resultados experimentales, en extenso, obtenidos en este trabajo.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los conceptos termodinámicos y fisicoquímicos necesarios para analizar y discutir los resultados obtenidos en esta tesis. Se incluyen aspectos generales sobre la determinación de la solubilidad, tensión superficial y espumas transitorias así como la relación entre ellas. Se presenta, además, un análisis profundo y actualizado de lo que ha sido publicado en la literatura relativo a estudios de estas propiedades en los sistemas de interés.

1.1 Solubilidad

La solubilidad de una sustancia es la capacidad que tiene para disolverse en un disolvente, a una presión y una temperatura dadas. Microscópicamente se puede percibir como la capacidad que tienen dos o más sustancias de formar espontáneamente una dispersión molecular homogénea sin que exista reacción química (Wyatt *et al*, 1992).

Existen sistemas que son totalmente solubles, por ejemplo: etanol (C_2H_5OH) + agua (H_2O), tetracloruro de carbono (CCl_4) + benceno (C_6H_6), es decir, que presentan una sola fase a una temperatura y presión dadas. Por otra parte, existen sistemas parcialmente solubles, que presentan regiones de solubilidad limitada en sus diagramas de fase a una cierta temperatura o composición dadas (T vs X).

La temperatura es la variable más importante que interviene en la solubilidad de las mezclas líquidas. En el caso más común, que corresponde a los sistemas estudiados en este trabajo, al aumentar la temperatura del sistema, aumenta la solubilidad de la mezcla hasta que se vuelve homogénea y al disminuirla se presentan dos fases que, al ser agitadas, forman una dispersión heterogénea.

1.2 Diagramas de equilibrio de fases líquido-líquido

Para sistemas binarios de líquidos parcialmente solubles, la curva de coexistencia de fases temperatura (T) vs composición (X) (curva binodal, de miscibilidad o de solubilidad) es la forma más completa de conocer y representar la relación que existe entre la solubilidad de ambos líquidos. El caso más común de curva de equilibrio binodal es aquella en la que la solubilidad mutua aumenta con la temperatura (Novak *et al*, 1987). En estos diagramas, la solubilidad de cada fase aumenta con la temperatura y cada pareja de datos (x, T) que se obtiene se une en la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS), a la que corresponde una composición crítica. Sobre ésta, los componentes son miscibles en todas las proporciones. Todo sistema preparado con coordenadas de composición y temperatura al interior de la curva de solubilidad se separa en dos fases líquidas, ricas en cada componente de la mezcla y de composiciones X_1' y X_1'' . En cambio, si se accede a la región por encima de esta curva todos los sistemas serán homogéneos (figura 1.1).

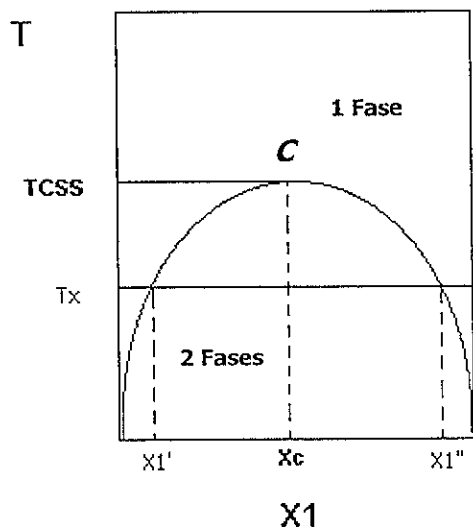


Figura 1.1 Diagrama de coexistencia de fases temperatura vs composición para sistemas binarios líquido-líquido en equilibrio (Novak *et al*, 1987)

El punto C corresponde al punto crítico en donde se tiene la TCSS, que es la temperatura máxima de solubilidad en la cual coexisten dos fases líquidas y a la que le corresponde una composición crítica (X_c).

1.3 Métodos para obtener diagramas de equilibrio de fases líquido-líquido

Para construir la curva de coexistencia es necesario disponer de diferentes puntos de solubilidad (datos de composición y temperatura en el equilibrio de solubilidad total - parcial). Cada pareja de datos (x , T) representa un punto sobre la curva de coexistencia, que es la que divide las zonas de una y dos fases.

Una clasificación de estos métodos, según el tipo de determinación, los divide en analíticos y sintéticos (Wyatt *et al*, 1992). En los métodos analíticos se determina por análisis la composición de una o las dos fases en coexistencia a una temperatura y presión dadas. En general, los líquidos se agitan a una temperatura fija hasta lograr el equilibrio de fases. Después, se espera a que se separen las fases conjugadas hasta que ambas son transparentes. Entonces se toman muestras de cada fase (o de una sola) y se obtienen las composiciones en coexistencia por algún método analítico. Este procedimiento se repite para diferentes temperaturas hasta generar la curva completa.

En general, este método depende básicamente de la técnica e instrumentos de análisis y se utiliza mucho cuando la TCSS está alejada de las condiciones ambientales. No es un método recomendable cuando se opera a temperaturas elevadas o cuando los tiempos de equilibrio son muy grandes.

El método sintético se refiere a un sistema de soluto y disolvente en el que, a composición constante, se varía temperatura o presión, hasta que se disuelva el soluto.

Habitualmente, la mezcla de composición conocida se prepara por pesada dentro de un recipiente cerrado, se mantiene agitado y se lleva rápidamente a la región homogénea, comúnmente calentando. Entonces, se disminuye lentamente la temperatura del sistema hasta observar la aparición de 2 fases. Este proceso se repite varias veces hasta que la temperatura obtenida sea reproducible. El promedio de estas temperaturas se conoce como la temperatura de solubilidad de la muestra a la composición preparada (Wyatt *et al*, 1992). Este procedimiento se repite para diferentes composiciones hasta generar la curva completa (figura 1.2).

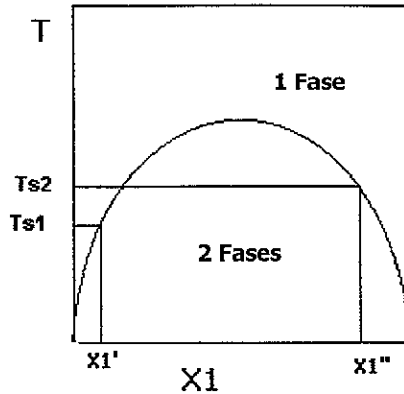


Figura 1.2 Procedimiento para determinar puntos de solubilidad a composición constante con el método sintético.

En general, este método es más sencillo y rápido que el anterior pero es muy impreciso en los extremos laterales de la curva de solubilidad (en las regiones muy diluidas o muy concentradas) porque se dificulta identificar cuando aparece la dispersión heterogénea de una fase en gran cantidad en coexistencia con otra en mucho menor volumen.

1.4 Tensión superficial

La tensión superficial se define como la fuerza que se opone al aumento del área superficial en un líquido. Microscópicamente es un fenómeno explicado por las interacciones intermoleculares de corto alcance (Van der Waals o VdW) entre las moléculas de, por ejemplo, un líquido empaquetadas en su interior (bulto) que permiten la anulación de fuerzas mutuas, excepto por aquellas moléculas superficiales que son atraídas hacia el interior (figura 1.3), las cuales provocan una aparente membrana rígida en la superficie del líquido, que se caracteriza por su tensión superficial σ (Hiemenz *et al*, 1997).

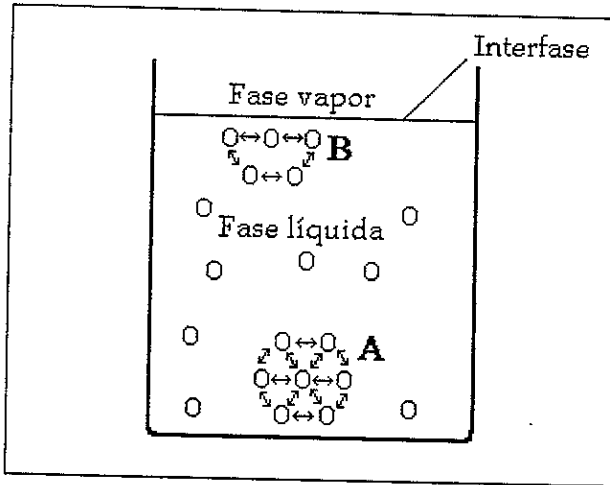


Figura 1.3 Interacciones intermoleculares en el interior y la superficie de un líquido.

La tensión superficial es una propiedad característica de cada líquido y difiere entre unos y otros. Como regla general, entre mayores sean las fuerzas atractivas entre las moléculas de un líquido, es mayor su tensión superficial. Así, los líquidos con puntos de ebullición altos (o baja presión de vapor) tienden a tener una mayor tensión superficial que los líquidos con bajo punto de ebullición (o alta presión de vapor) (Hiemenz *et al*, 1997).

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. En el caso del agua, polialcoholes, formamida, etc, la presencia adicional de interacciones del tipo puente de hidrógeno hace que estos líquidos tengan los valores más altos de tensión superficial. Del mismo modo, los n-alcanos solo presentan fuerzas VdW y, así, sus tensiones superficiales son las menores entre los líquidos.

En general, la tensión superficial de los líquidos puros disminuye con el incremento de la temperatura y esto se debe a que al aumentar la temperatura, la energía cinética de las moléculas (p. ej. sus vibraciones) se incrementa, lo que disminuye sus fuerzas de atracción.

1.5 Tensión superficial de sistemas líquidos binarios

Para predecir la conducta de las curvas σ vs. composición (por ejemplo en fracción mol X) de sistemas líquidos binarios existe una regla cualitativa: "Las desviaciones con respecto a la idealidad observadas en la tensión superficial de mezclas son de signo opuesto a las desviaciones en la conducta de la presión de vapor" (Yajnik *et al*, 1926; Defay *et al*, 1966).

Para utilizar esta regla en las mezclas, primero debemos comparar la σ de los componentes puros. Se habla de una conducta "normal" o "usual", cuando el compuesto más volátil, de mayor presión de vapor, tiene la menor σ (Widom, 1977; Bowers *et al*, 1996) y ésta, como su nombre lo indica, es la conducta más común (Defay *et al*, 1966; Riddick *et al*, 1986). Por otro lado, se habla de una conducta "inusual" cuando el compuesto más volátil, de mayor presión de vapor, tiene la mayor σ y, a pesar del nombre, existen numerosos ejemplos de este tipo, basta mencionar la mayoría de los sistemas agua + anfífilo, como 2-butoxietanol C₄E₁ (Koga, 1991) o tensoactivo (un anfífilo es una molécula cuya estructura contiene dos porciones distinguibles que son, respectivamente, de carácter polar y no-polar, mientras que un tensoactivo es un anfífilo que posee una parte no polar equivalente a, por lo menos, ocho grupos metileno).

Al aplicar esta regla a mezclas normales se predice que si el sistema exhibe desviaciones positivas a la idealidad, i. e. a la ley de Raoult, la curva de σ vs X presentará desviaciones negativas a la conducta ideal superficial (que, en el caso de dos componentes 1 y 2 sería $\sigma = \sigma_1 X_1 + \sigma_2 X_2$) y viceversa. Los ejemplos del cumplimiento de esta regla son numerosos (Bikerman, 1958; Defay *et al*, 1966; Bowers *et al*, 1996) como se indica en la tabla 1.1.

Sistema	Desviación Bulto	Desviación Superficie
C ₆ H ₆ + CCl ₄	+	-
CS ₂ + CCl ₄	+	-
C ₆ H ₆ + CH ₃ COOH	+	-
C ₆ H ₆ + CHCl ₃	-	+
CH ₃ C ₆ H ₆ + CCl ₄	-	+
Piridina + HCOOH	-	+

Tabla 1.1 Sistemas líquidos con conducta *normal* de σ vs X (Defay *et al*, 1966).

A este panorama general falta añadir el efecto de la proximidad a la zona de dos fases en el comportamiento de la curva de σ vs X_1 (Bikerman, 1958; Widom, 1977; Bowers *et al*, 1996): en las cercanías de la temperatura crítica de solubilidad de sistemas binarios (TCS) la curva σ vs X presenta una inflexión horizontal alrededor de la composición crítica.

Este esquema permite diferenciar la conducta de σ vs X entre los sistemas binarios acuosos de anfifilos y los sistemas de disoluciones no polares de anfifilos. Sin embargo, existen otras diferencias entre ambos sistemas. Por ejemplo, en las disoluciones acuosas de anfifilos y tensoactivos se presenta una gran disminución de σ en un intervalo muy reducido de composición. Este intervalo de X es de, al menos, un orden de magnitud mayor para los anfifilos que para los tensoactivos (figura 1.4).

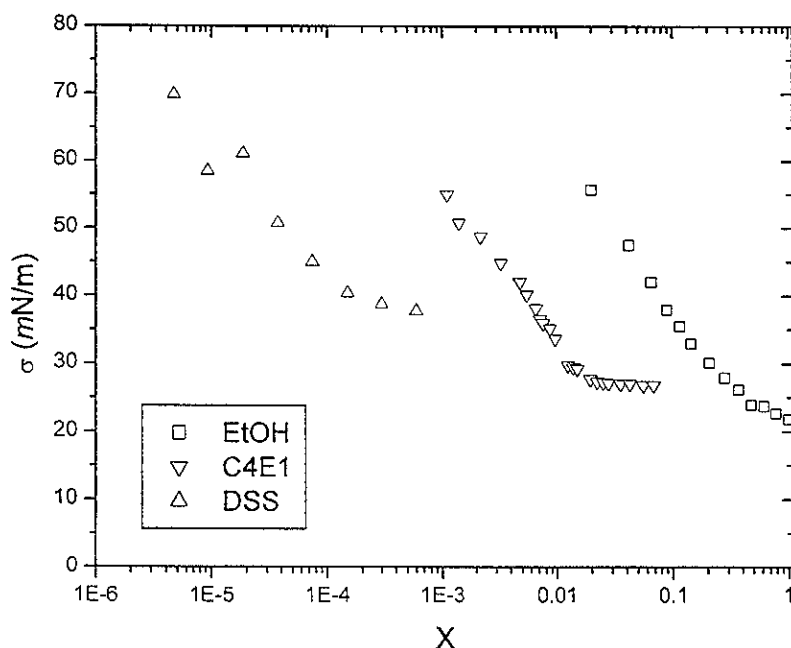


Figura 1.4 Conducta típica de σ vs $\log X$ en disoluciones acuosas de anfifilos (etanol EtOH y 2-butoxietanol C_4E_1) y tensoactivos (dodecil sulfato de sodio, DSS) a 25°C

En contraste, en las disoluciones no polares de anfifilos apenas ocurre un pequeño cambio de σ en todo el intervalo de concentración y, en muchas ocasiones, cuando el disolvente es un alcano, éste generalmente posee un valor menor de σ que el anfifilo (figura 1.5).

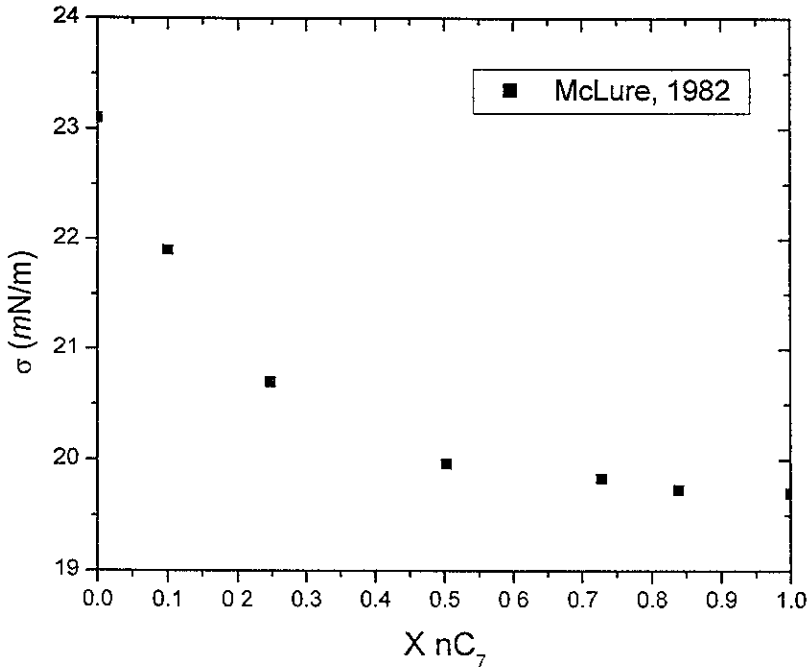


Figura 1.5 Conducta típica de σ vs X en disoluciones no polares de anfifilos en alcanos. El caso del sistema n-heptano + n-propanol a 25°C (McLure *et al*, 1982)

1.6 Métodos para determinar la tensión superficial de líquidos

Existen diferentes métodos para medir la tensión superficial, los cuales se pueden clasificar en estáticos y dinámicos. Los primeros miden la tensión de una superficie estacionaria o que ha sido formada en un tiempo muy largo, de segundos, minutos, horas, etc. Como ejemplo de estos tenemos los métodos de ascenso capilar, los que consideran

la forma de una burbuja, los de desprendimiento como el del anillo, el de presión máxima de burbuja, etc. Mientras que los segundos se aplican a la formación de una superficie en tiempos muy cortos, menores o mucho menores a un segundo. Entre estos, los más tradicionales son los del chorro oscilante y el de ondas superficiales (Couper, 1993). El método de presión máxima de burbuja consiste en la medición de la presión máxima necesaria para formar burbujas de un gas inerte en la punta de un tubo vertical inmerso en el líquido de interés.

Si se considera a la punta del tubo como un orificio cilíndrico vertical AB de radio r , inmerso a una profundidad z en el líquido de estudio, entonces, al soplar un gas dentro del orificio se aumenta la presión P 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. A medida que la burbuja crece, su radio de curvatura pasa a un valor mínimo donde la presión es máxima (figura 1.6).

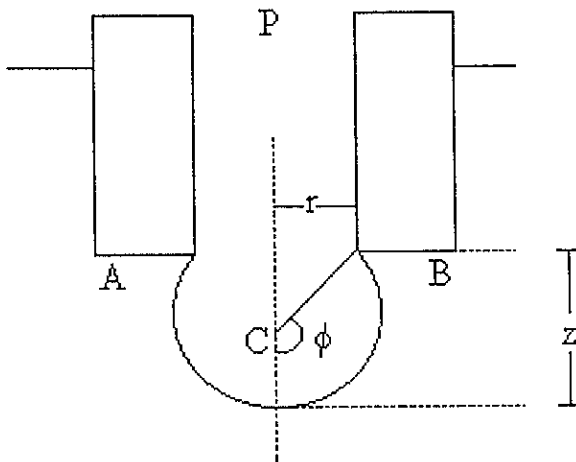


Figura 1.6 Esquema general del método de presión máxima de burbuja (Couper, 1993)

Si el orificio es lo suficientemente pequeño, la burbuja que se forma es hemisférica y el radio mínimo de curvatura corresponde al radio del orificio r . La presión total ejercida en este punto puede aproximarse según la ecuación de Young y Laplace a:

$$P = (D - d)gz + \frac{2\sigma}{r}$$

en la que $(D-d)gz$ es la presión hidrostática requerida para forzar al líquido a bajar por el tubo hasta el nivel z , $(D-d)$ es la diferencia en densidad entre el líquido y el gas utilizado, g es la aceleración de la gravedad y r es el radio del tubo (Couper, 1993).

En este método, el ángulo que se forma entre el líquido y la pared del tubo no afecta la ecuación anterior si no es mayor de 90° (como ocurre en la mayoría de los sistemas entre vidrio o metal y disoluciones 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 del tubo, el líquido humecte sólo el interior del orificio. Este método tiene la ventaja de que la superficie del líquido se forma en cada determinación, lo que disminuye el peligro de contaminación de la superficie (Couper, 1993).

El método de desprendimiento del anillo consiste en medir la fuerza requerida para separar un anillo de platino - iridio de la superficie del líquido en cuestión. A medida que éste se levanta, jala una película de líquido junto con él (figura 1.7).

La fuerza total F_{tot} que se tiene que aplicar para levantar el anillo de la superficie es igual a la fuerza superficial involucrada ($F_{sup} = \sigma \times \text{perímetro} = \sigma \times 2\pi R$, donde R es el radio del anillo) más el peso del anillo F_{peso} y se obtiene comúnmente con una balanza de torsión. Como en este método se rompen dos superficies líquidas adyacentes al anillo (la interna y la externa), la fuerza total involucra dos veces la fuerza superficial, es decir, $2 * F_{sup}$:

$$F_{total} = F_{peso} + 4\pi R\sigma$$

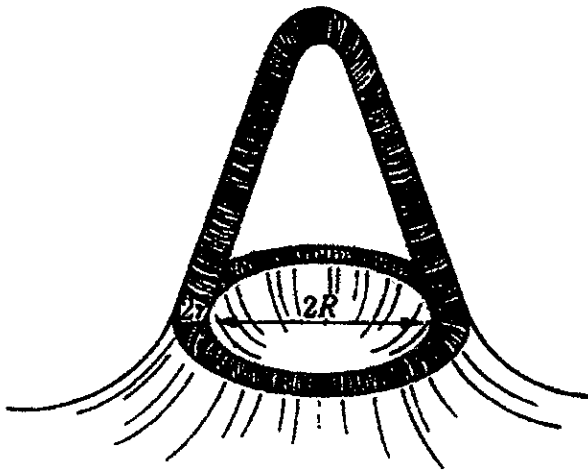


Figura 1.7 Desprendimiento del anillo en una superficie líquida

Como el peso de líquido levantado es difícil de determinar, éste método genera errores de hasta un 25%. Una mejora sustancial al método se logró cuando se analizó que el volumen de líquido levantado dependía de la forma del objeto empleado, de la tensión superficial y de la densidad del líquido. Entonces, se desarrolló un factor de corrección (Harkins *et al*, 1930). Desde entonces, este método es el más utilizado en la industria por ser muy rápido y sencillo.

1.7 Espumas transitorias.

Las espumas son sistemas coloidales fuera de equilibrio que se forman dispersando burbujas de gas en una disolución líquida, de preferencia que contenga anfífilos. Si bien es cierto que una espuma típica es una dispersión de burbujas relativamente grandes, su clasificación dentro de los coloides proviene de la película delgada de líquido llamada lamela que mantiene separadas las fases líquida y gaseosa (Schram, 1993).

Estos sistemas los estudió Boyle en el siglo XVII, Newton en el siglo XVIII, en el siglo XIX por Marangoni y Plateau y en el presente siglo por muchos más (Kitchener, 1964). A pesar de que existe un gran número de estudios sobre este tipo de sistemas coloidales, aún existen muchas interrogantes sobre su formación, estabilidad, comportamiento, propiedades, etc. (Schram, 1994; Prud'homme *et al*, 1996).

Una clasificación muy común (Kitchener, 1964), con base en sus tiempos de vida, las divide en:

- i. Persistentes o estáticas (metaestables, secas) si permanecen por minutos u horas.
- ii. Transitorias o dinámicas (inestables, húmedas, evanescentes) si permanecen por periodos muy breves, de sólo unos segundos (Kitchener, 1964).

La morfología que presentan las burbujas de las espumas permite identificarlas. En general, las burbujas de una espuma persistente son poliédricas porque sus lamelas están adelgazadas y las uniones de éstas (conocidas como bordes de Plateau) contienen poca disolución (figura 1.8).



Figura 1.8 Espuma poliédrica de petróleo crudo (Garrett, 1993).

En contraste, las espumas transitorias consisten principalmente de burbujas esféricas que se aproximan unas a otras, sin perder su forma esférica (figura 1.9).

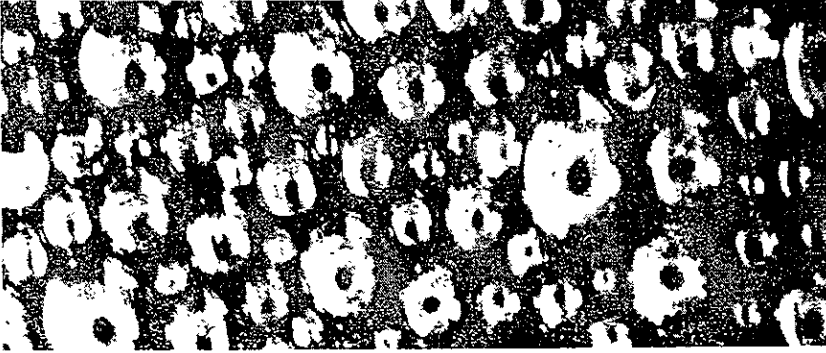


Figura 1.9 Espuma esférica de petróleo crudo (Garrett, 1993).

Cabe señalar que en una columna de espuma de gran tamaño se encuentran ambos tipos de estructuras. Por gravedad, el líquido tiende a descender provocando que las burbujas superiores se sequen y formen estructuras poliédricas; las burbujas inferiores tienden a ser esféricas.

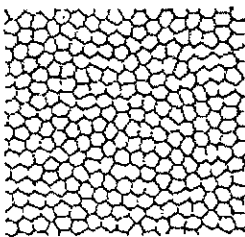
1.8 Preparación y caracterización de espumas transitorias

Los métodos más comunes de preparar espumas son:

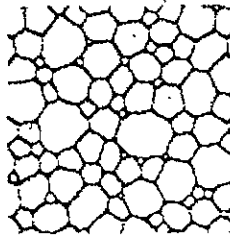
- i) Dispersar un gas dentro de un líquido por un tubo de diámetro muy reducido o vía un objeto poroso (en inglés: *sparging*).
- ii) Agitar o golpear el líquido en presencia de aire.
- iii) Sobresaturar el líquido con un gas para luego dejar a éste nuclear, etc. (figura 1.10) (Weaire *et al*, 1999).

Para caracterizar a una espuma transitoria se requiere conocer (Wilson, 1996):

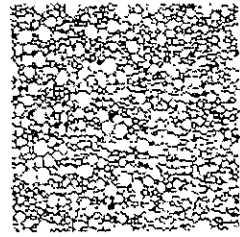
- Su estructura, p. ej. su distribución de tamaños de las burbujas.
- Su espumabilidad o habilidad generadora de espuma, que asocia el volumen del líquido al ser espumado con el volumen final de espuma.
- Su estabilidad o facilidad para permanecer sin colapsarse, es decir, su tiempo de vida, etc.
- Sus propiedades reológicas, como su elasticidad, esfuerzo de corte etc.



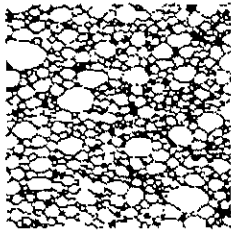
Blowing gas
Gas dispersado



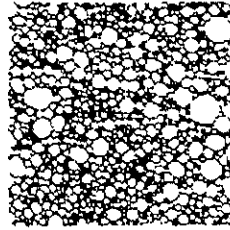
Blowing gas
(turbulent flow)
Gas dispersado (flujo turbulento)



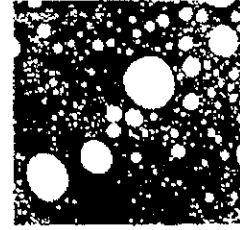
Sparging
Gas esparcido por
medio de un tubo



Blending
Mezclado



Shaking
Agitación



Nucleation of gas
(beer froth)
Nucleación del gas
(Espuma de cerveza)

Figura 1.10 Estructura obtenida de espuma según su método de preparación (Weaire *et al*, 1999).

En el caso de las espumas transitorias, los parámetros que más se han empleado para caracterizarlas son su habilidad (qué tan fácilmente forma espuma un líquido dado) y su estabilidad (Bikerman, 1973).

Para cuantificar la estabilidad de espumas transitorias se han propuesto numerosos parámetros, como el tiempo de colapso de toda la espuma formada luego de agitar la muestra (en inglés: *Time of foam collapse after shaking TCS*), la dilución necesaria para que el sistema deje de presentar espuma bajo agitación, la altura máxima de espuma generada al burbujear aire a través de la disolución, etc. Sin embargo, todos estos resultados publicados no tienen información suficiente para garantizar su reproducibilidad entre diferentes equipos de investigadores.

En 1938, Bikerman recomendó, como unidad de espumabilidad, la relación del volumen de la espuma V con respecto al flujo volumétrico de gas F y la representó con la letra griega sigma Σ (Bikerman, 1938).

$$\Sigma = \frac{V}{F}$$

Dado que es reproducible, este parámetro es adecuado para cuantificar la estabilidad de las espumas dinámicas, ya que da una medida del tiempo promedio que permanece el gas en su viaje dentro de la espuma. Ha probado ser independiente del equipo que se emplee (geometría de la celda, forma de producción de la espuma, cantidad de líquido utilizado, etc.) si se trabaja a flujos pequeños de gas (Bikerman, 1973) y se ha utilizado extensivamente en la literatura (Pugh, 1996; Ross, 1987 & 1996).

En el procedimiento general (llamado "método dinámico de Bikerman"), la espuma se forma continuamente en una celda cilíndrica al introducir burbujas de gas en la disolución líquida por la parte inferior de la celda y se mide la altura, una vez que ésta es constante, a un flujo determinado de gas (figura 1.11). Al aumentar el flujo del gas, la relación (*altura de la espuma*)/(*flujo de gas*) se mantiene constante hasta que se alcanzan flujos mayores y esta relación crece desproporcionadamente.

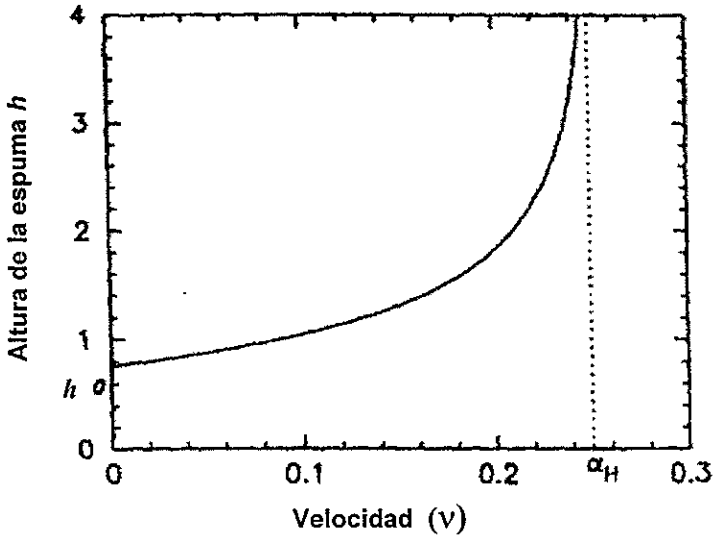


Figura 1.11 Esquema típico de la altura de una espuma transitoria en función del flujo de gas (Weaire *et al*, 1999).

En el primer intervalo lineal altura – flujo de gas, el parámetro Σ representa un equilibrio entre la velocidad de generación de burbujas en la parte inferior de la columna de espuma y la velocidad de su colapso y desaparición en la parte superior (Bikerman, 1973; Weaire *et al*, 1999).

Existen también métodos estáticos para determinar la estabilidad de una espuma transitoria, por ejemplo: vía fotografías, sensores tipo fibras ópticas, mediciones de la presión sobre la espuma formada, por reflexión-transmisión de la luz, etc. (Ross *et al*, 1996).

1.9 Factores que controlan la estabilidad de espumas transitorias

Se considera que la interacción de los fenómenos físicos drenaje, coalescencia y desproporcionación rigen la velocidad de deterioro de una espuma transitoria (Wilson, 1996).

El drenaje involucra el ascenso de burbujas a través de la masa espumosa a la par que la disolución líquida de las lamelas drena bajo la influencia de la gravedad, es decir, el drenado es la separación del líquido del cuerpo de la espuma. La velocidad de drenado depende de la viscosidad de la fase líquida.

La coalescencia implica el adelgazamiento y la ulterior ruptura de la lamela seguida por un reordenamiento para formar una burbuja de mayor tamaño. Este fenómeno ocurre luego de un drenado prolongado.

La desproporción es la pérdida de gas dentro de las burbujas debido a su difusión, desde una burbuja pequeña (alta presión interna) hacia una burbuja mayor (de presión interna baja). Como todas las espumas tienen una distribución de tamaños, este fenómeno ocurre siempre. Este factor depende de la velocidad de difusión del gas en la lamela, del grosor de la lamela y del grosor de los bordes de Plateau.

Para explicar microscópicamente la formación y estabilidad de espumas en disoluciones acuosas de anfifilos se considera que, al adsorberse estos, preferencialmente en la interfase disolución-aire, pueden generar una tensión superficial menor, una mayor elasticidad superficial, la formación de una película monomolecular rígida (figura 1.12a), un incremento en la viscosidad superficial, etc. Todos estos factores hacen más fácil la creación de más burbujas, evitan su colapso e incrementan la estabilidad de la espuma (Pugh, 1996; Tuinier *et al*, 1996; Prins *et al*, 1998).

Una espuma tiende a contraerse en virtud de su tensión superficial y una baja tensión podría esperarse que estuviera acompañada de una buena calidad de formación de espuma. Sin embargo, éste no es el único requisito. Una viscosidad interfacial alta promueve la estabilidad de la espuma, ya que disminuye la velocidad de drenado, adelgazamiento, unión y deformación de la burbuja. En las películas gruesas la ruptura tarda más tiempo en llegar, pero si se eleva la viscosidad, el retardo y la estabilidad serán mayores (Garrett, 1993).

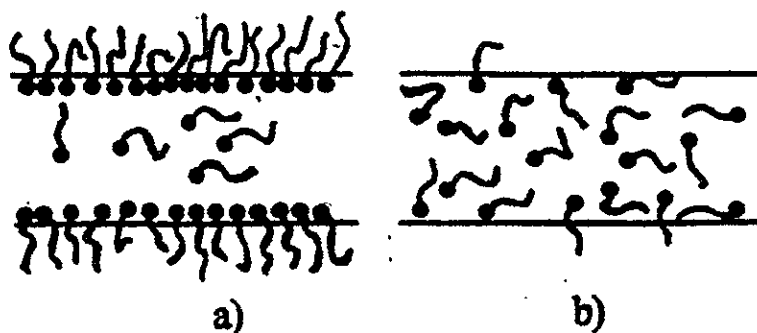


Figura 1.12 Esquema de la estructura superficial de anfifilos en disoluciones acuosas y no polares (Pugh, 1996)

En las disoluciones no polares de anfifilos, estos no necesariamente se adsorben preferencialmente en la interfase disolución-aire porque, en general, la tensión superficial del disolvente es menor que la del anfifilo (ver figura 1.5). Por lo tanto, no modifican radicalmente su elasticidad, viscosidad o estructura superficial (figura 1.12b) y, por ello, otros factores deben afectar en la estabilidad, como por ejemplo, su cercanía a la separación de fases (Ross *et al*, 1987).

1.10 Relación entre estabilidad de espuma y diagramas de fase.

Existen muchos resultados publicados sobre la estabilidad de espumas transitorias en disoluciones de anfifilos acuosas y no acuosas (Bikerman, 1973), pero los primeros estudios sistemáticos del efecto de la cercanía de la separación de fases en la estabilidad de espumas transitorias se realizaron hasta mediados de los 70's (Ross *et al*, 1975, 1976 & la revisión de 1987).

A los sistemas binarios 2,6-dimetil heptan - 4-ol, acetato de metilo + etilénglicol y salicilato de etilo + dietilénglicol (Ross *et al*, 1976), que presentan una TCSS, se les determinó su estabilidad de espuma a diferentes temperaturas y composiciones y con ellos se calcularon los contornos isafroicos (curvas donde Σ es constante, de aphros = espuma en griego).

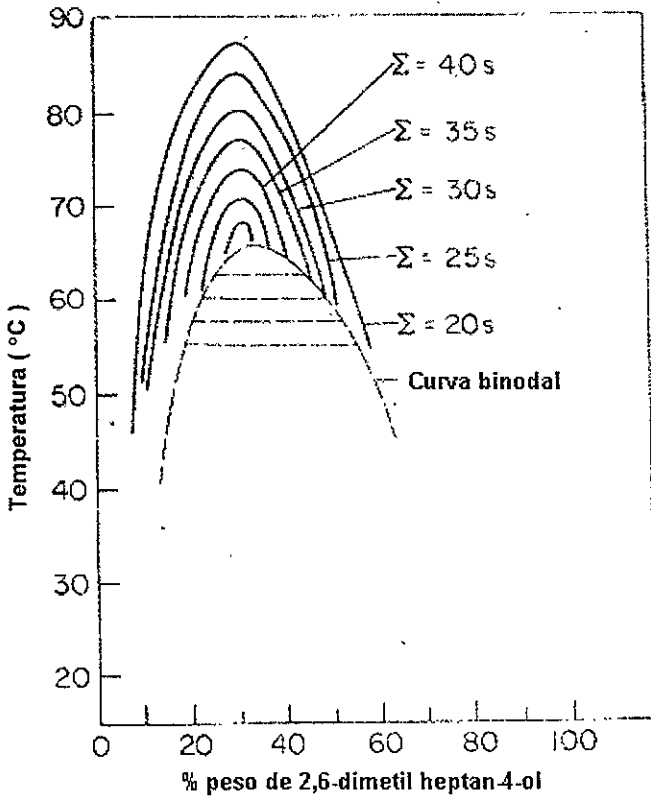


Figura 1.13 Diagrama de fase temperatura vs % peso y curvas isafroicas vs % peso del sistema 2,6-dimetil heptan-4-ol + etilenglicol en la región homogénea (Ross *et al*, 1976).

Del análisis de estos resultados se concluyó que el máximo en la estabilidad de la espuma transitoria se alcanza a la temperatura y composición del punto crítico y que, para la zona homogénea, a temperaturas alejadas de la TCSS, Σ se incrementa notablemente en la cercanía de la separación de fases (figura 1.13).

Ross también estudió la conducta de la estabilidad de espuma en los alrededores del punto crítico del sistema 2-butoxietanol C_4E_1 + agua que presenta una temperatura crítica de solubilidad inferior TCSI. Encontró que no se formaba espuma alguna y la explicó por la carencia de adsorción asociada a una TCSI (Ross *et al*, 1975).

Poco después, se publicó un estudio más completo sobre la estabilidad de espuma transitoria del mismo sistema C_4E_1 + agua, tanto cerca como lejos del punto crítico (TCSI = 49 °C en $X_{ROH} = 0.058$). Se encontró que la altura h de una columna cilíndrica de espuma a flujos volumétricos pequeños (ver figura 1.11) era mayor en condiciones lejanas al punto crítico. Por ejemplo, $h = 33$ seg en $X_{ROH} = 0.025$ a 4°C, y h disminuye en magnitud y se desplaza hacia menores composiciones al aumentar la temperatura (figura 1.14).

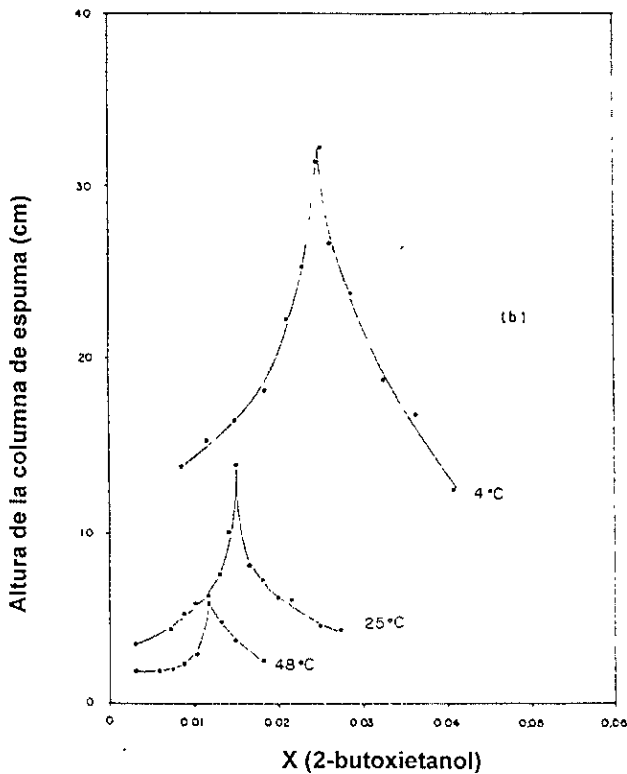


Figura 1.14 Altura de la columna cilíndrica de espuma (h) del sistema 2-butoxietanol + agua en función de la fracción mol del alcohol, a 4°, 25° y 48°C (Elizalde *et al*, 1988).

Esta conducta complementa lo publicado por Ross y se ha explicado por la presencia de agregados de este compuesto alrededor del máximo en espuma (Elizalde *et al*, 1988), lo que se ha corroborado con múltiples mediciones de otras propiedades termodinámicas y fisicoquímicas, por ejemplo: índice de refracción, compresibilidad, energía libre, capacidad calorífica etc. (ver las revisiones de Quirion *et al*, 1990; Koga, 1996).

1.11 Información general de los alcanos, alcohalcoholes y 1,2-dioles.

a) Alcanos

Las propiedades termodinámicas de los alcanos cambian regularmente con su tamaño porque forman una serie homóloga. Este cambio es prácticamente lineal en el caso de los alcanos lineales porque cada grupo metileno adicional proporciona una zona de contacto mayor que aumenta la fuerza total de atracción intermolecular y, por lo tanto, aumenta su temperatura de ebullición T_{eb} , densidad ρ y σ (tabla 1.2). Cuando el alcano se ramifica la molécula se torna más esférica, reduciendo su área de contacto, su atracción molecular y por lo mismo su T_{eb} , ρ y σ . En sentido opuesto, al ciclar un alcano sus moléculas se tornan más planas, es decir, su fuerza de atracción, T_{eb} , ρ y σ se incrementan (Streitwieser *et al*, 1979).

Compuesto	T_{eb} (°C)	P. vap (torr)	ρ (g/cm ³)	σ (mN/m)	η (cPoise)
n-hexano	68.74	151.3	0.6548	17.94	0.294
ciclohexano	80.73	13.04	0.7739	24.65	0.898
n-octano	125.67	14.0	0.6985	21.18	0.515
isooctano	99.24	6.5	0.6878	18.32	0.447
n-hexadecano	287		0.7733	27.0	

Isooctano = 2,2,4-trimetil pentano

Tabla 1.2 Propiedades físicas de algunos alcanos a 25 °C (Riddick *et al*, 1986) & (CRC, 1992 para nC₁₆).

b) Alcoxialcoholes o anfifilos CmEn

Los alcoholes etoxilados o alcoxialcoholes son anfifilos no iónicos de los más versátiles. Se conocen también como éteres monoalquílicos de oligómeros del etilénglico y poseen una fórmula $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{(m-1)}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n \text{OH})$ de abreviatura C_mE_n (C = cadena alifática con m número de carbonos y E = oligómero de óxido de etileno $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ con n de hasta 4 unidades con un hidróxido terminal). De acuerdo al número de grupos metileno m y etóxilo n en estos compuestos, se puede incrementar su carácter hidrofílico (al aumentar n) o hidrofóbico (al aumentar m). Los miembros más sencillos de esta familia (con $n = 0$) son los n -alcoholes.

De esta familia, los elementos con que se trabajará son los que tienen $m \leq 4$ y $n \leq 3$. Son líquidos en condiciones ambientales y sus propiedades termodinámicas cambian regularmente al incrementar tanto m como n . Sus grupos hidróxilo y etóxilo les confieren una moderada polaridad mientras que el primero permite su asociación vía puentes de hidrógeno, que hace que sus densidades, puntos de ebullición y tensiones superficiales sean mayores que los n -alcanos de similar peso molecular (tabla 1.3). Todos estos compuestos son solubles en agua (excepto C_4E_0 que es parcialmente soluble) y muy poco solubles en disolventes no polares (Curme *et al*, 1952).

Compuesto	T eb (°C)	P. vap (torr)	ρ (g/cm ³)	σ (mN/m)	η (cPoise)
C_2E_0	78.29	59.8	0.7850	21.8	1.08
C_4E_0	117.66	6.18	0.8060	24.2	2.57
C_2E_1	135.6	5.3	0.9252	28.2	1.85
C_4E_1	170.2	0.852	0.8946	27.4	3.15
C_2E_2	202.0	0.045	0.9841	29.5	3.85
C_4E_2	230.4	0.02 (a 20°C)	0.952 (a 20°C)		6.49 (a 20°C)
C_4E_3	265-350°C		0.990		

Tabla 1.3 Propiedades físicas de algunos anfifilos C_mE_n a 25 °C (Riddick *et al*, 1986), (Curme *et al*, 1952 para C_4E_2) & (Catalogo Aldrich, 2000 para C_4E_3).

La estructura microscópica del estado líquido puro de estos compuestos depende de los posibles enlaces puente de hidrógeno que se formen. En general los n-alcoholes forman agregados tipo trímeros y tetrameros lineales y cíclicos mientras que en los alcoholes etoxilados forman, principalmente, dímeros o se encuentran como monómeros porque su grupo hidróxilo terminal forma un puente de hidrógeno intramolecular con los grupos etoxilados más cercanos y su sección hidrofílica se arregla en una cadena en forma de zig-zag (Vinogradov *et al*, 1971).

c) 1,2-Dioles

Los dioles son derivados de los alcanos que poseen dos grupos hidroxilo y poseen una fórmula $C_mH_{2m}(OH)_2$ y abreviatura $x,y-C_m$ (donde "x" y "y" son las posiciones de los grupos OH). En nuestro caso estamos interesados en los 1,2 dioles que son líquidos en condiciones ambientales y sus propiedades termodinámicas cambian regularmente (tabla 1.4). Sus dobles grupos hidróxilo les confieren una elevada polaridad y la posibilidad de formar puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, lo que hace que en los dioles más pequeños sus densidades, puntos de ebullición, tensiones superficiales y viscosidades sean mayores que los n-alcoholes correspondientes. Son solubles en agua y muy poco solubles en éter etílico (Wilkinson, 1979).

Compuesto	T eb (°C)	P. vap (torr)	ρ (g/cm ³)	σ (mN/m)	η (cPoise)
1,2-Etanodiol	197.5	0.088	1.1100	48.1	26.1 (a 15°C)
1,2-Propanodiol	187.6	0.133	1.0328	36.5	56 (a 20°C)
1,2-Butanodiol	196		1.002	31.2	53
1,2-Pentanodiol	206		0.971	29.2 (20 °C)	
1,2-Hexanodiol	223		0.951		
1,2-Octanodiol	131/10 mmHg				

Tabla 1.4 Propiedades físicas de algunos 1,2 dioles C_m a 25 °C (C_2 y C_3 en Riddick *et al*, 1986), (P eb y ρ C_4 - C_8 en Catálogo Aldrich, 2000), (σ y η C_4 en Hawrylak *et al*, 1998) y (σ C_5 en Gliński *et al*, 1999)

Estos compuestos presentan una disminución inusual de ρ y σ con el aumento del tamaño. En el caso de los α,ω -dioles, esto se ha explicado considerando que las interacciones con los grupos hidróxilo se hacen cada vez una menor parte de las interacciones totales (Gaines, 1984).

1.12 Estudios previos relevantes en los sistemas alcoxialcohol o 1,2-diol + alcano

a) Alcoxialcoholes + alcanos

Existen numerosos estudios recientes de propiedades termodinámicas y fisicoquímicas (p. ej. Brinkley *et al*, 1998; Carmona *et al*, 1999, 2000 & 2001; González *et al*, 2001; Martínez *et al*, 200; Missopolinou *et al*, 1999; Nishimoto *et al*, 1997; Rubio *et al*, 1998 a y b; Sastry *et al*, 1995, 1996 a y b & 1997; Tamura *et al*, 2000; etc.) así como algunos otros de propiedades superficiales en los sistemas binarios de anfifilos C_mE_n con alcanos (Kuranov *et al*, 1985; Trejo *et al*, 1995 & 1997).

El número de estudios en los sistemas con alcoholes (en particular los n -alcoholes ó C_mE_0) es muy extenso (como se puede notar en las revisiones de Rowlinson *et al*, 1982; Dymond, 1994; González *et al*, 1997 & Voutsas *et al*, 1997). En este trabajo solo se hará mención de algunos resultados que sean relevantes para los sistemas de interés.

Los sistemas alcano + alcohol presentan mayor insolubilidad (por ejemplo, una mayor TCSS), en general, al disminuir el tamaño del alcohol, al incrementar el tamaño del alcano o al ciclar el alcano (González *et al*, 1997). El ramificar el alcano aumenta la solubilidad de la mezcla (Voutsas *et al*, 1997).

La solubilidad de los sistemas alcano + alcoxialcohol o anfifilo C_mE_n depende del balance $m - n$. En general, su TCSS, como se observa en la tabla 1.5, aumenta al incrementar el tamaño del alcano y al disminuir la porción alquílica m o al aumentar la porción hidrofílica n del anfifilo (Francis, 1961; Carmona *et al*, 1999; Martínez *et al*, 2000).

El efecto de ciclar y ramificar el alcano parece ser que incrementa la solubilidad de la mezcla (Francis, 1961; Dolch *et al*, 1986; Carmona *et al*, 1999).

Los anfifilos C_mE_n pueden formar interacciones puentes de hidrógeno inter e intramoleculares (figura 1.15) así como interacciones dipolo-dipolo.

Para estos solutos se ha encontrado (Brinkley *et al*, 1998, Langoor *et al*, 1997) que a partir de dilución infinita se forman preferentemente monómeros asociados intramolecularmente, que alcanzan un máximo alrededor del 10% en porcentaje molar y que permanecen así en el resto del intervalo de composición. Las especies autoasociadas son preferentemente dímeros y empiezan a aparecer alrededor del 1% en porcentaje molar.

Respecto a la conducta de las curvas σ vs. composición de los anfifilos C_mE_n con alcanos lineales, ramificados o cíclicos, primero comparemos las σ de estos compuestos puros (figura 1.16).

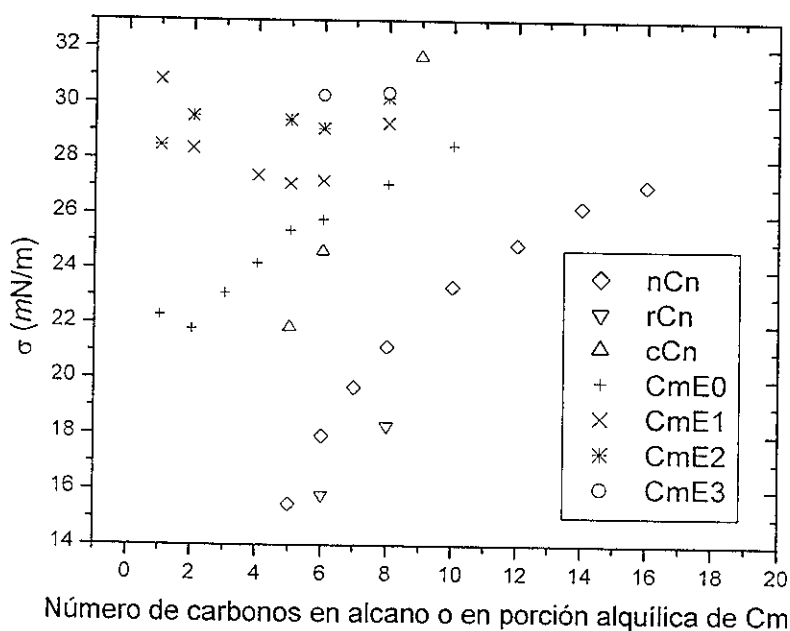


Figura 1.16 Variación de σ con el número de carbonos en la molécula de alcanos lineales, ramificados y cíclicos (Korosi *et al*, 1981; Riddick *et al*, 1986) o la porción alquílica de los anfifilos C_mE_n (Jasper, 1972; Riddick *et al*, 1986) a 25°C.

Se observa que la tensión superficial de las familias sigue el orden : $C_mE_3 > C_mE_2 > C_mE_1 > n\text{-alcoholes } C_mE_0 > \text{alcanos cíclicos} > \text{alcanos lineales} > \text{alcanos ramificados}$, lo que implica que la mayoría de los sistemas binarios que se elijan tendrán al anfitrión C_mE_n como el componente con la mayor tensión superficial. Para predecir si la conducta de las mezclas será "normal" (cuando el compuesto más volátil tiene la menor σ) o "inusual" (cuando el compuesto más volátil tiene la mayor σ) se pueden comparar las presiones de vapor de ambos grupos de compuestos (tablas 1.2 y 1.3), de donde resulta que el compuesto más volátil (alcano) tiene la menor σ y, así, estos sistemas deben presentar una conducta "normal" de σ vs. composición.

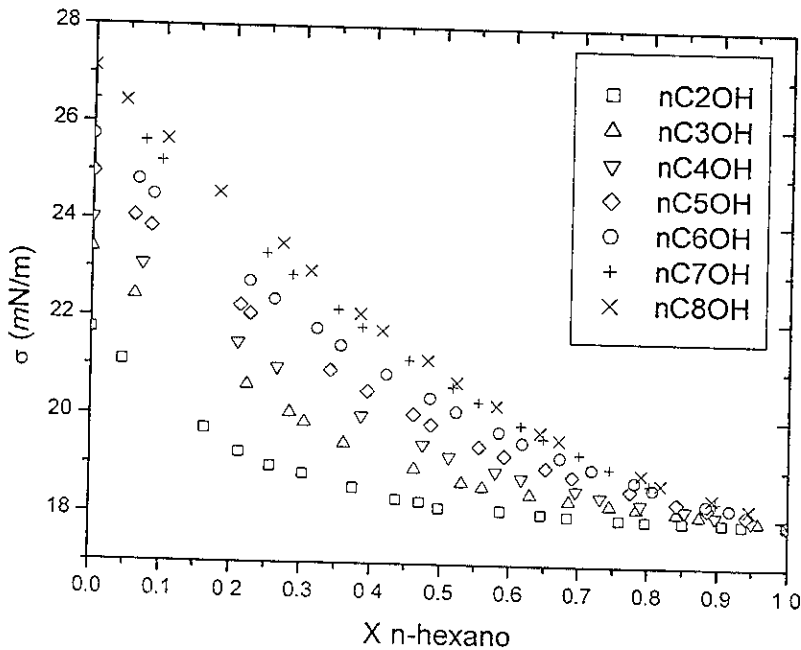


Figura 1.17 Resultados de σ vs X_{nC_6} para sistemas de $n\text{-ROH} + nC_6$ a 25°C (Jiménez *et al*, 2000)

En relación a los resultados publicados de σ para disoluciones de anfifilos C_mE_n + alcanos, primero comentaremos que los estudios realizados con sistemas completamente solubles a temperatura ambiente de n-alcoholes en alcanos lineales muestran una conducta negativa respecto a la idealidad superficial (figuras 1.5 y 1.17) (McLure *et al*, 1982, Papaioannou *et al*, 1994; Jiménez *et al*, 2000).

Existen pocos resultados publicados de σ para disoluciones de anfifilos C_mE_n + alcano. En 1985 se midió la σ en los sistemas C_4E_1 + n-hexano a 25, 35 y 45°C (Kuranov *et al*, 1985). En 1995 se determinaron las σ en las mezclas n-hexadecano + C_4E_0 (conducta lineal), C_4E_1 (mínimo en σ) y C_4E_2 (desviación negativa a la idealidad superficial) a 25°C (figura 1.18).

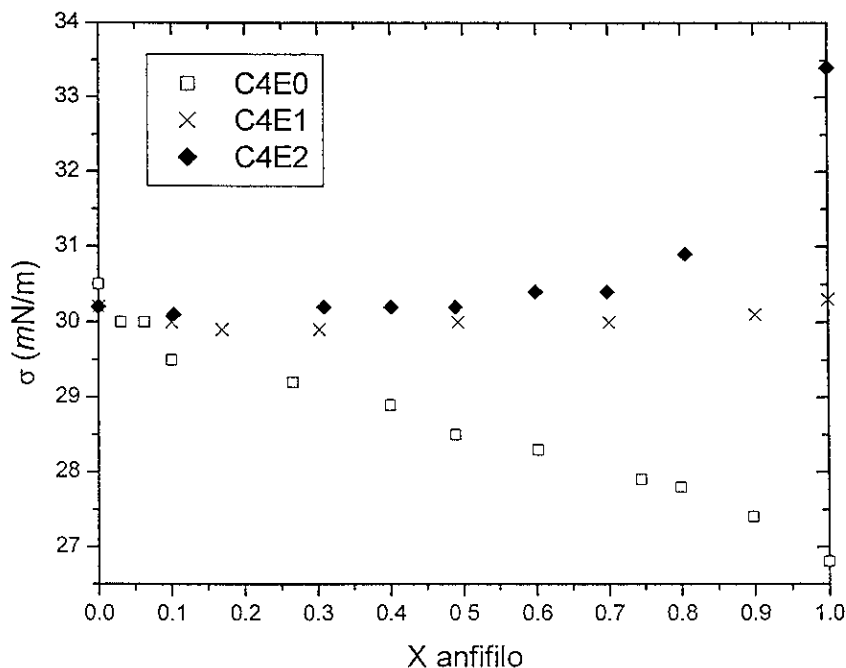


Figura 1.18 Resultados experimentales de σ vs fracción mol del anfifilo para sistemas binarios de n-hexadecano + C_4E_0 , C_4E_1 y C_4E_2 a 25°C (resultados sin corregir con el método del anillo) (Trejo, 1995)

También se obtuvo la estabilidad de espuma transitoria Σ en todo el intervalo de composición y se encontró que el sistema con C_4E_0 no presenta espuma mientras que para los sistemas con los anfifilos C_4E_1 y C_4E_2 presentan un máximo en Σ de 3.3 segundos en $X(C_4E_1) = 0.55$ y 2.7 segundos en $X(C_4E_2) = 0.70$ (Trejo, 1995).

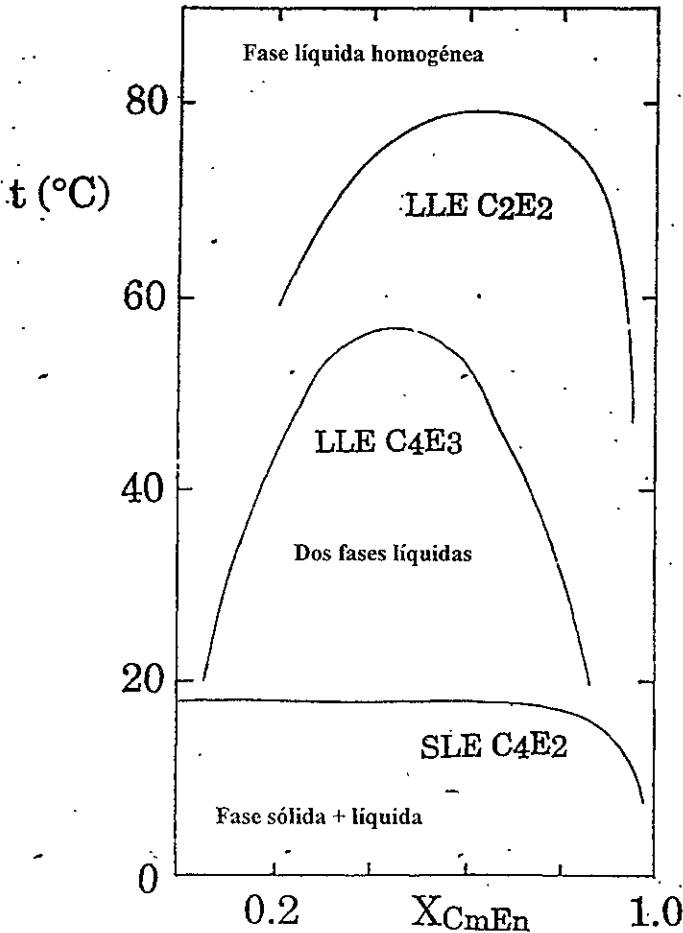


Figura 1.19 Diagrama de fases (temperatura vs X_1) de los sistemas C_2E_2 , C_4E_2 y C_4E_3 con nC_{16} , indicando los equilibrios líquido-líquido (LLE) y sólido-líquido (SLE)

Con estos antecedentes, se realizó un estudio parcial de la conducta de σ y la estabilidad de espuma transitoria Σ para diversas mezclas de anfifilos C_mE_n + alcano (Trejo *et al*, 1997). Primero, se obtuvieron, de manera burda, los diagramas de fases para los sistemas C_2E_2 , C_4E_2 y C_4E_3 + nC_{16} (figura 1.19). Después se midió σ y Σ en la región homogénea para los sistemas C_4E_2 + nC_{16} (figura 1.20) y C_4E_3 + nC_{16} . En ambos sistemas se obtuvieron disminuciones importantes de σ al añadir el alcano al anfifilo (de mayor σ) y aumentos respectivos de Σ en función de la composición hasta alcanzar el límite de solubilidad (C_4E_3) o un máximo en su valor (C_4E_2 , figura 1.20).

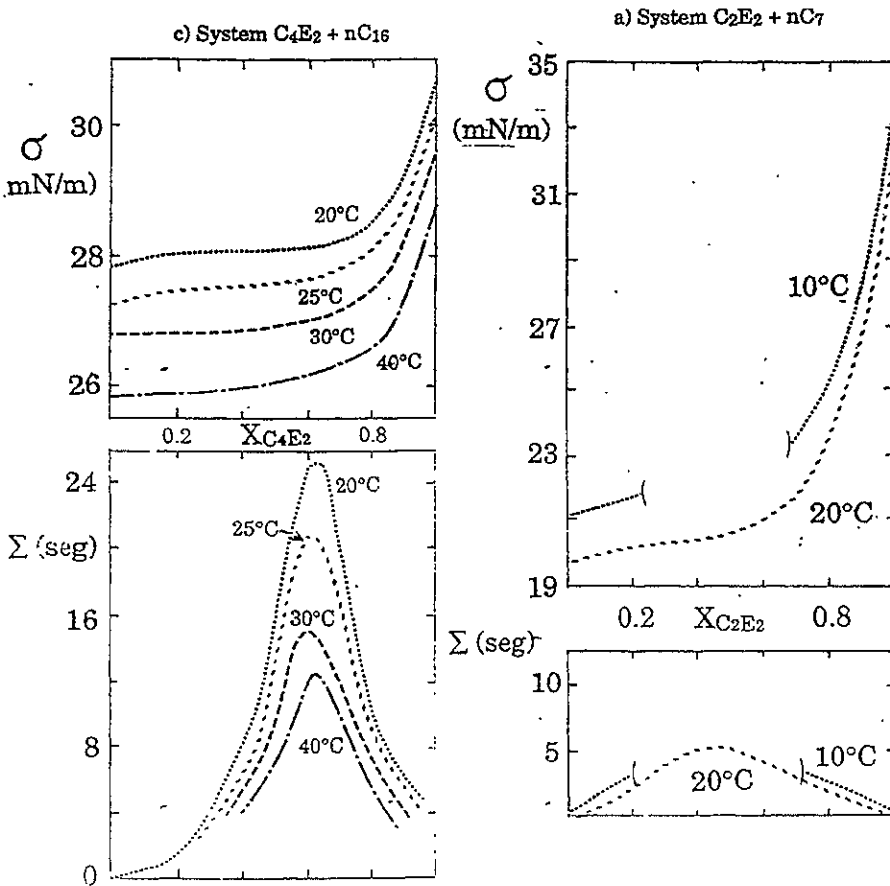


Figura 1.20 Resultados experimentales de σ y Σ vs fracción mol del anfifilo para los sistemas $C_4E_2 + nC_{16}$ y $C_2E_2 + nC_7$ entre 20 y 40°C (Trejo *et al*, 1997).

El sistema $C_4E_2 + nC_{16}$ presenta un equilibrio sólido-líquido alrededor de los 17°C y su conducta de σ en función de la composición exhibe desviaciones negativas respecto a la conducta ideal entre los 20° y los 40°C , incluyendo una inflexión horizontal alrededor de la composición equimolar en 20°C . La disminución máxima de σ que se obtiene es de 2.7 mN/m pero la espuma transitoria que forma es de gran estabilidad con un máximo de $\Sigma = 26$ segundos en $X_1 \approx 0.6$ a 20°C y que disminuye en magnitud al aumentar la temperatura (figura 1.20). En el caso del sistema $C_4E_3 + nC_{16}$ se presenta una mayor caída de la σ de C_4E_3 al añadir nC_{16} hasta el límite de solubilidad ($\Delta\sigma = 5.5 \text{ mN/m}$) y una Σ que aumenta respectivamente hasta alcanzar 24 segundos a 20°C , también en el límite de solubilidad.

Por último, la figura 1.20 también contiene los resultados de σ y Σ del sistema $C_2E_2 + nC_7$ a 10° (solubilidad parcial) y 20°C (solubilidad total). La conducta de σ indica una gran adsorción del alcano (de menor σ) y una gran $\Delta\sigma \approx 13.0 \text{ mN/m}$ aunque la espuma tiene una estabilidad menor en comparación con los sistemas anteriores. En conclusión de este estudio parcial: parece ser que la estabilidad de espumas transitorias en sistemas no acuosos se favorece por un gradiente importante de tensión superficial pero, sobre todo, por la cercanía a la separación de fases.

b) 1,2-Dioles + alcanos

Existen muy pocos estudios de propiedades termodinámicas o superficiales de los sistemas binarios de 1,2-dioles con alcanos en comparación con los publicados para α,ω -dioles en alcanos (p. ej. Doerfler, 1979; Gaines, 1978 & 1984; Rastogi *et al*, 1971; Sørensen *et al*, 1979; Staveley *et al*, 1957) o para 1,2-dioles en agua (p. ej. recientemente Aspée *et al*, 1998; D'Arrigo *et al*, 2000; Gliński *et al*, 1999; Hawrylak *et al*, 1998; Tsierkezos *et al*, 1998), tal vez debido a su baja solubilidad.

Con respecto a esta propiedad la tabla 1.6 muestra los resultados de solubilidad en fracción mol de 1,2-etanodiol en n-heptano y ciclohexano entre 40 y 70°C .

Alcano	X (diol en alcano)	ΔH	ΔS
n-heptano	0.000286	9.60	19.29
ciclohexano	0.000266	10.14	21.18

Tabla 1.6 Solubilidad en fracción mol X a 39.4 °C, y parámetros relacionados ΔH (kcal/mol) y ΔS (cal/mol K) 40 y 70°C para soluciones de 1,2-etanodiol en alcanos (Staveley *et al*, 1957)

Para poder analizar el efecto del tamaño del diol y del alcano en la solubilidad de sistemas se puede hacer uso de los resultados de solubilidad publicados de n-alcanos en α,ω -dioles (Gaines, 1984) (tabla 1.7).

Diol/nCn	C ₃ /C ₁₂	C ₃ /C ₁₆	C ₄ /C ₇	C ₄ /C ₁₂	C ₄ /C ₁₆	C ₅ /C ₇	C ₅ /C ₁₂	C ₅ /C ₁₆
X _{nCn/Diol}	0.0010	0.0002	0.0083	0.0020	0.0006	0.019	0.0036	0.001

Tabla 1.7 Solubilidad en fracción mol X de n-alcanos en α,ω -dioles a 24°C (Gaines, 1984)

En esta tabla se observa que al aumentar el tamaño del diol para un mismo alcano la solubilidad parcial del alcano en el α,ω -diol (y posiblemente la del diol en el alcano) se incrementa, tal vez porque el diol que va a solubilizar al alcano es menos polar y/o hay más interacciones favorables entre las cadenas alquílicas de ambos. En cambio, al aumentar el tamaño del alcano para un mismo diol la solubilidad disminuye, quizá porque ahora el soluto que recibe el diol es mucho menos polar.

Estudios recientes informan que, a temperatura ambiente, la solubilidad del 1,2-etanodiol al 1,2-pentanodiol en n-heptano es muy baja (hasta un 0.3% peso del diol); para el 1,2-hexanodiol esta solubilidad alcanza hasta un 5% peso, del 1,2-octanodiol al 1,2-decanodiol disminuye otra vez la solubilidad (hasta 1% peso) y del 1,2-dodecanodiol al 1,2-hexadecanodiol los sistemas son prácticamente insolubles (Salcedo, 1994).

La última publicación relacionada con solubilidades en estas mezclas indica que el sistema 1,2-octanodiol + n-octano es completamente miscible en todo el intervalo de composición entre 0° y 95°C, mientras que el sistema 1,2-hexanodiol + n-octano presenta una TCSS en ~ 26°C y en una composición de ~ 30% peso del diol (figura 1.21) (Kahlweit *et al*, 1996).

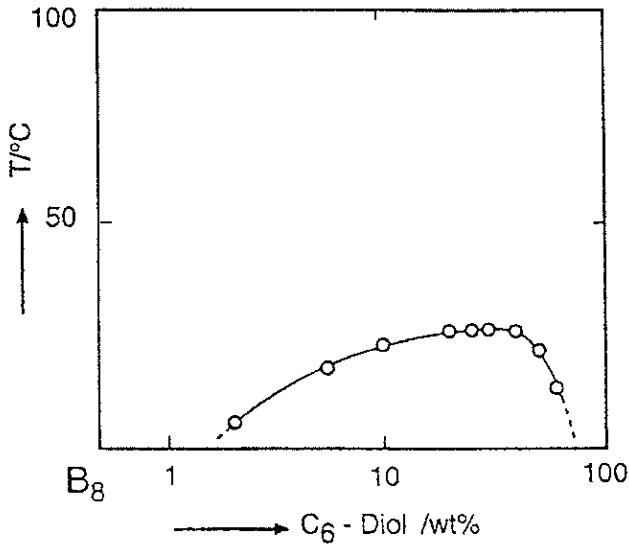


Figura 1.21 Diagrama de fase temperatura vs log % peso del sistema 1,2-hexanodiol + n-octano (Kahlweit *et al*, 1996).

Para poder tener una visión general de las curvas σ vs composición de los 1,2-dioles con alcanos lineales, ramificados o cíclicos, se comparan las σ de estos compuestos puros (figura 1.22).

Del análisis de esta gráfica se observa que en la mayoría de los sistemas de interés, el diol es el componente con la mayor tensión superficial. Para predecir si la conducta de las mezclas será "normal" o "inusual", se pueden comparar las presiones de vapor de ambos grupos de compuestos (tablas 1.2 y 1.4), de donde resulta que el compuesto más volátil (alcano) tiene la menor σ y, así, estos sistemas deben presentar una conducta "normal" de σ vs composición.

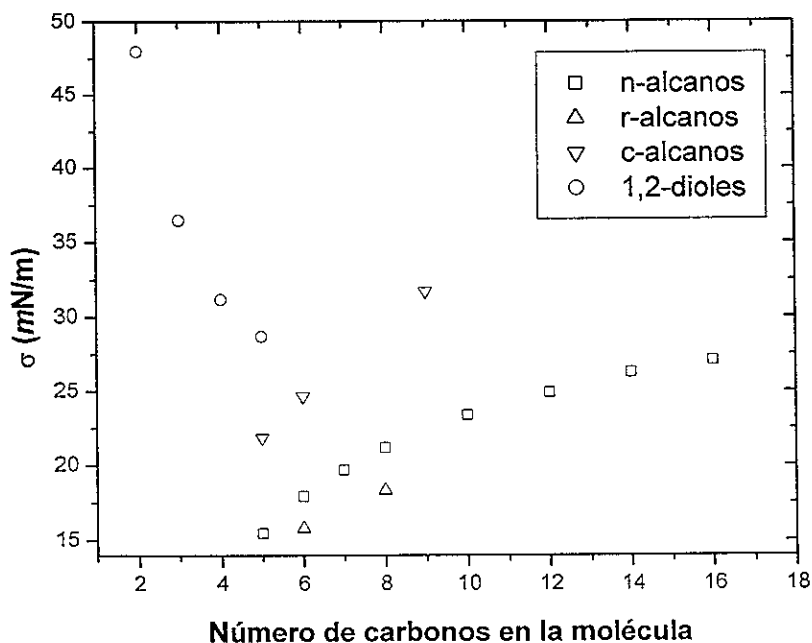


Figura 1.22 Variación de σ con el número de carbonos en la molécula de 1,2-dioles (datos de tabla 1.4) y alcanos lineales, ramificados y cíclicos (Korosi *et al*, 1981; Riddick *et al*, 1986) a 25°C.

Existen muy pocos datos publicados de σ para soluciones de 1,2-dioles y alcanos. Por ejemplo, al medir las σ de las fases en coexistencia del sistema 1,2-etanodiol + n-hexadecano a 24°C (Gaines, 1984), se encontró que la fase rica en diol tenía una $\sigma = 44.7$ mN/m, que implica una ligera disminución con respecto al valor del diol puro ($\sigma = 48.1$ mN/m; Korosi *et al*, 1981), mientras que en la fase rica en el alcano no se detectó un cambio del valor del compuesto puro ($\sigma = 18.7$ mN/m; Gaines, 1984), lo que indica una muy limitada solubilidad y actividad superficial de este diol en el n-hexadecano.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este trabajo estudiaremos la conducta que presenta la solubilidad, la tensión superficial y la estabilidad de espuma transitoria en sistemas binarios de dioles con alcanos y alcoxiálcoholes con alcanos. En especial nos interesa obtener el efecto de la geometría del alcano (lineal, cíclico o ramificado) sobre estas propiedades.

2.1 Selección de sistemas

La primera parte de este trabajo consiste en seleccionar los sistemas con los que se va a trabajar. Los criterios de selección aplicados fueron:

1. Aquellas mezclas que formaran espuma transitoria al agitarlos.

2. Que su posible TCSS se ubicara en el intervalo de 0° a 80°C. Esto es con el propósito de no sobrepasar el límite que impone el medio de enfriamiento/calentamiento usado, en este caso, agua dentro del baño térmico.

Para hacer esta selección se realizaron pruebas de solubilidad de mezclas aproximadamente equivolúmetricas en sistemas diol + alcano, a temperatura ambiente. Aquellos sistemas que presentaban 2 fases a temperatura ambiente fueron calentados a 45°C para ver si su TCSS se encontraba alrededor de dicha temperatura. Incluso, algunos sistemas fueron calentados hasta 75°C para observar si a esta temperatura se seguía presentando un sistema heterogéneo. Los sistemas que presentaban solubilidad total a temperatura ambiente se ubicaron a una temperatura cercana a los 0°C para observar cuándo se presentaba solubilidad parcial.

En todo momento se agitaban los sistemas para propiciar la formación de espumas transitorias.

En el caso de los sistemas alcoخالcohol + alcano seleccionados, la decisión se basó en un estudio parcial y previo de estos sistemas (Trejo *et al*, 1997).

2.2 Reactivos utilizados

Para simplificar la forma de referirse a los componentes de los sistemas a estudiar en este trabajo se plantea utilizar la siguiente nomenclatura:

Dioles

1,2-C₅ : 1,2-Pentanodiol

1,2-C₆ : 1,2-Hexanodiol

Alcoخالcoholes del tipo CmEn (CH₃(CH₂)_{m-1}(OCH₂CH₂)_nOH)

(C = cadena alifática con m número de carbonos y E = oligómero de óxido de etileno OCH₂CH₂ con n hasta 4 unidades con un hidróxido terminal)

C₂E₂ : Éter monoetílico del dietilenglicol ó 3,6-Dioxaoctan-1-ol

C₄E₃ : Éter monobutílico del trietilenglicol ó 3,6,9-Trioxatridecan-1-ol ó 2-(2-(2-Butoxi) etoxi) etoxi) etanol

Alcanos

cC₆ : Ciclohexano

nC₈ : n-Octano

rC₈ : 2,2,4-Trimetilpentano (isooctano)

nC₁₆ : n-Hexadecano

Algunas *propiedades físicas* importantes de los reactivos utilizados se mencionan a continuación.

1. 2,2,4-trimetilpentano (rC₈): (CH₃)₂CHCH₂C(CH₃)₃ ó C₈H₁₈

Marca Aldrich, pureza de 99% reportada en el frasco, líquido incoloro con peso molecular de 104.13 g/gmol, punto de ebullición: 98-99°C, índice de refracción η^{20} : 1.3915, densidad: 0.692 g/mL (a 20°C). Es un líquido inflamable y debe evitarse el contacto y la inhalación.

2. n-Octano (nC₈): CH₃(CH₂)₆CH₃ ó C₈H₁₈

Marca Aldrich, pureza de 99(+)% reportada en el frasco, líquido incoloro con peso molecular de 104.13 g/gmol, punto de ebullición: 125-127°C, punto de fusión: -57°C, índice de refracción η^{20} : 1.3980, densidad: 0.703 g/mL (a 20°C). Es un líquido inflamable, irritante y debe evitarse el contacto y la inhalación.

3. Hexadecano (nC₁₆): CH₃(CH₂)₁₄CH₃ ó C₁₆H₃₄

Marca Aldrich, pureza de 99% reportada en el frasco, líquido incoloro con peso molecular de 226.45 g/gmol, punto de ebullición: 287°C, punto de fusión: 18°C, índice de refracción η^{20} : 1.4340, densidad: 0.773 g/mL. Muy irritante.

4. Ciclohexano (cC₆): C₆H₁₂

Marca Aldrich HPLC, pureza reportada en el frasco 99.9+ %, líquido incoloro de peso molecular 84.16 g/gmol, punto de fusión: \approx 6.5°C, punto de ebullición: 80.7-81°C, índice de refracción η^{20} : 1.4260, densidad: 0.779 g/mL. Es inflamable y muy irritante.

5. 1,2-Pentanodiol (1,2-C₅D): CH₃(CH₂)₂CH(OH)CH₂OH ó C₅H₁₂O₂

Marca Aldrich, pureza de 96% reportada en el frasco, peso molecular de 104.15 g/gmol, punto de ebullición: 206°C, índice de refracción η^{20} : 1.4400, densidad: 0.971 g/mL. Puede producir acción irritante sobre la piel, en los ojos y sobre los órganos respiratorios.

6. 1,2-Hexanodiol (1,2-C₆D): CH₃(CH₂)₃CH(OH)CH₂OH ó C₆H₁₄O₂

Marca Aldrich, pureza de 98% reportada en el frasco, peso molecular de 118.18 g/gmol, punto de ebullición: 223-224°C, índice de refracción η^{20} : 1.4420, densidad: 0.951 g/mL. Líquido irritante.

7. Éter monoetílico del dietilenglicol (C_2E_2): $C_2H_5-OCH_2CH_2O-CH_2CH_2OH$ ó $C_6H_{14}O_3$
Marca Aldrich, pureza de 99+% reportada en el frasco, peso molecular de 134.18 g/gmol, punto de ebullición: 202°C, índice de refracción η^{20} : 1.4270, densidad: 0.999 g/mL. Líquido muy peligroso, irrita los ojos.

8. Éter monobutílico del trietilenglicol (C_4E_3): $C_4H_9-OCH_2CH_2O-CH_2CH_2O-CH_2CH_2OH$ ó $C_{10}H_{22}O_4$
Marca Fluka, pureza de $\approx 80\%$ reportada en el frasco, peso molecular de 206.29 g/gmol, punto de ebullición: 265-350°C, índice de refracción η^{20} : 1.441, densidad: 0.990 g/mL. Puede producir acción irritante sobre la piel, en los ojos y sobre los órganos respiratorios.

2.3 Determinación de las curvas de solubilidad

La segunda parte de este trabajo consistió en determinar las curvas de solubilidad de los sistemas binarios seleccionados (Capítulo 3, Tabla 3.4). El método que se empleó en la elaboración de las curvas de solubilidad es una variante del método sintético. Este método detecta, mediante un láser, el cambio de fase al cambiar la temperatura de una muestra de composición conocida. Al determinar la temperatura de solubilidad para varias composiciones iniciales se obtiene la curva de solubilidad de cada sistema.

La fuente láser de He-Ne de 4 mW se alinea con la celda que contiene la muestra del sistema binario y con una fotocelda se detecta la potencia del haz que atraviesa la celda de lado a lado. La potencia detectada se mide con un medidor de potencia Spectra Physics modelo 404 (figura 2.1).

Para iniciar las determinaciones, se escoge una composición inicial en fracción mol y ésta se prepara por pesada en una celda de vidrio de 12.5 mL de capacidad con ayuda de una balanza analítica METTLER AE240 que tiene una incertidumbre de ± 0.0001 g.

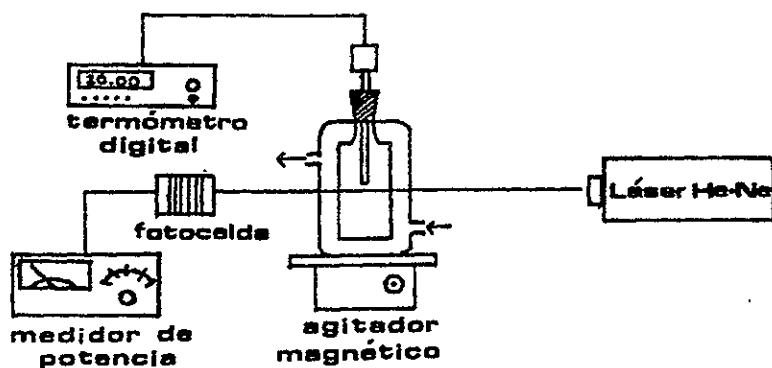


Figura 2.1. Dispositivo experimental para la medición de las temperaturas de solubilidad de muestras de los sistemas seleccionados

Los volúmenes iniciales que se emplearon de cada sustancia se calculan con sus masas molares (M_1 y M_2), sus densidades (ρ_1 y ρ_2), estableciendo el volumen total inicial que se emplea para hacer la primera lectura (≈ 4 mL, ya que es el volumen mínimo necesario para poder llevar a cabo la determinación) y conociendo la composición inicial de trabajo (X_1 ó X_2) según la ecuación:

$$V_1 = \left[\frac{V_T}{1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1}} \right]$$

$$V_2 = V_T - V_1$$

La celda de vidrio utilizada tiene una camisa de vidrio para regular la temperatura. Se sella con un tapón ajustable de teflón tamaño 10/23 para evitar que la disolución se evapore en caso de que los componentes sean muy volátiles o a medida que se aumenta la temperatura. En el termopozo del tapón de la celda se coloca un termistor Cole Parmer Modelo 703 con cubierta de acero inoxidable que se pone en contacto con la muestra preparada (figura 2.2) y se conecta a un termómetro digital Cole Parmer Modelo 8502-20

calibrado con precisión de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. La temperatura del sistema se controla con agua que proviene de un baño térmico Haake K20 FISOONS de precisión $\pm 0.1^\circ\text{C}$.



Figura 2.2 Celda utilizada para la determinación de curvas de solubilidad en un momento de turbidez.

Una vez preparada cada composición, el sistema láser se alinea primero sólo con la fotocelda hasta lograr una lectura máxima (4 mW) y entonces se ubica entre estos dos instrumentos la celda con la muestra recién preparada. La muestra se agita constantemente con ayuda de un agitador magnético. Dependiendo de si la muestra, preparada a temperatura ambiente, presenta una o dos fases, la temperatura del sistema

se aumenta o se disminuye en forma rápida hasta encontrar un cambio de fase. Una vez localizado este punto, la temperatura se aumenta y se disminuye lentamente alrededor de él para determinar con precisión la temperatura de solubilidad.

En la zona de una fase se forma una disolución transparente y homogénea y la potencia que se lee en el medidor de potencia es máxima. Como los diagramas que se estudian presentan una temperatura crítica de solubilidad superior TCSS, entonces cuando se disminuye la temperatura, poco a poco empieza a aparecer una segunda fase y la mezcla se vuelve heterogénea; se forma una dispersión opaca que evita el paso del haz de luz y, en consecuencia, la lectura de la potencia del haz se encuentra en su valor mínimo.

Para cada composición preparada se registran lecturas de temperatura y potencia al aumentar y disminuir la temperatura. Con estos datos se traza una gráfica potencia vs temperatura (figura 2.3) que presenta la forma de una curva bilogarítmica. Como se ha publicado en la literatura (Batchelor *et al*, 1996), es más reproducible el momento en que aparecen dos fases que cuando la disolución se torna transparente y es por ello que se selecciona el punto de inflexión de la curva de disminución de temperatura como la temperatura de solubilidad (T_s) de la muestra de la composición en cuestión.

Después de determinar esta temperatura de solubilidad se modifica la composición del sistema. Esto se realiza agregando cierta cantidad de alguno de los líquidos de la mezcla. En general, el líquido que se agrega es aquel que se encuentra en menor composición y se añade rápidamente, cuidando que no se exceda el volumen total de la celda, así como cerrándola inmediatamente después de la adición.

Para generar la curva de coexistencia es necesario repetir el procedimiento desarrollado para diferentes composiciones.

La determinación de las curvas de solubilidad permite seleccionar las temperaturas de trabajo para cada sistema así como los intervalos de composición de mayor interés.

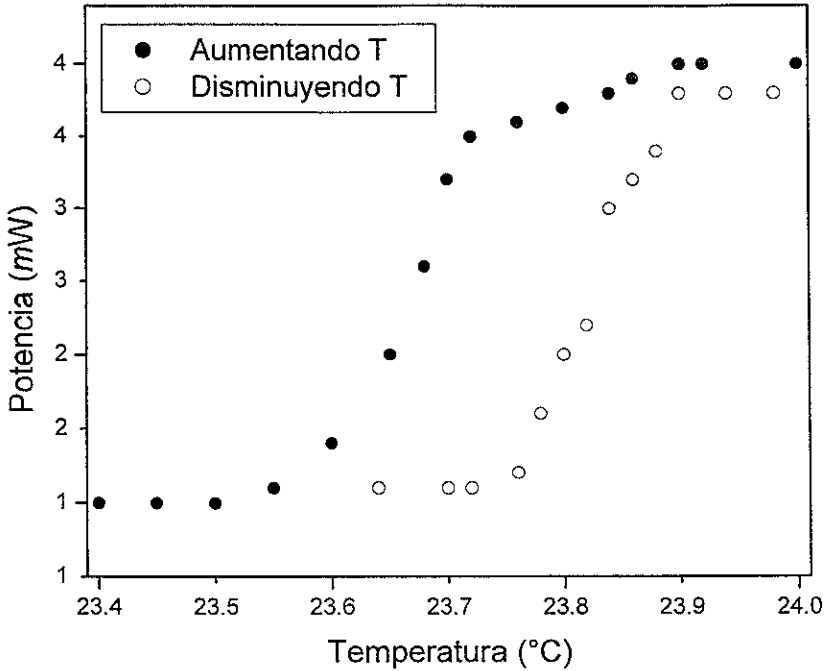


Figura 2.3 Conducta tipo de intensidad de láser en función de la temperatura alrededor de la zona de solubilidad.

2.4 Determinación de las curvas de tensión superficial vs. composición a temperatura constante.

Una vez obtenidos los diagramas de fases, se procedió a medir la tensión superficial σ de los sistemas de interés. Las curvas de tensión superficial se determinaron con el método de presión máxima de burbuja (para los sistemas de baja viscosidad) así como con el método del desprendimiento del anillo (para los sistemas de alta viscosidad) en todo el intervalo de composición, en muestras preparadas por pesada como en el caso de las curvas de solubilidad.

La temperatura se controló por medio de un baño térmico Haake K20 FISIONS con una precisión de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ y cada temperatura seleccionada se midió con el mismo sistema termométrico de la sección anterior.

Cuando se requirió utilizar el método de presión máxima de burbuja se empleó un tensiómetro comercial SensaDyne 6000 (Chem-Dyne Research Corp., USA) que posee un intervalo de medición de 5 a 100 mN/m y precisión $\Delta\sigma \approx 0.1\text{mN/m}$ entre 0 y 100°C . Se emplearon dos tubos capilares de acero inoxidable con radios en su punta de 2 (r_1) y 0.25 mm (r_2), sumergidos a la misma profundidad. El flujo de nitrógeno empleado para formar las burbujas fue ≈ 1 burbuja/segundo para el tubo de menor diámetro y un poco menor para el otro (figura 2.4).

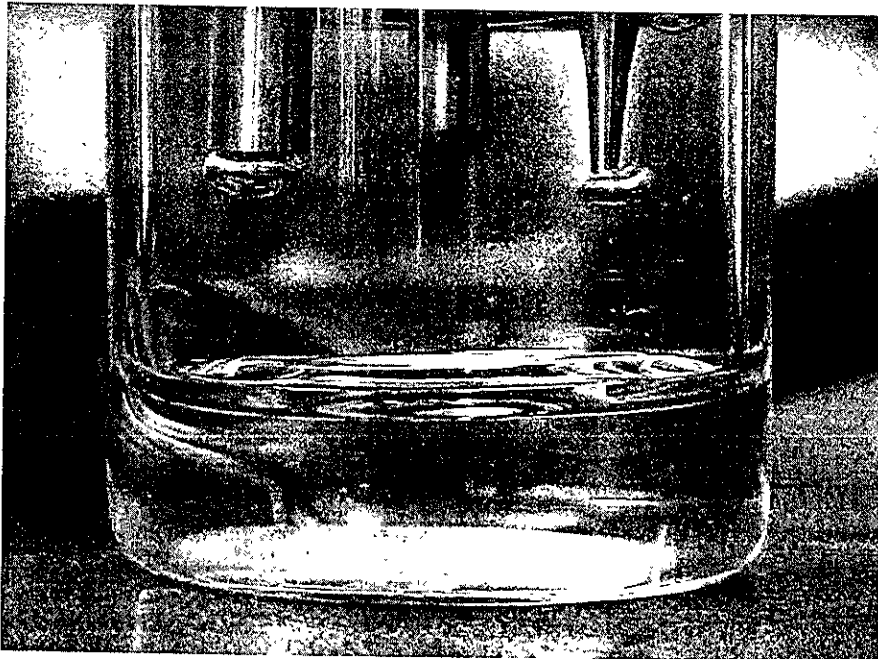


Figura 2.4 Formación de burbujas en el tensiómetro SensaDyne 6000

Para el cálculo de la tensión superficial el equipo utiliza un programa que considera la presión máxima P^{max} que se forma en la punta de cada tubo según la ecuación:

$$P_i^{\max} = \frac{2\sigma}{r_i} + \Delta\rho g z_i$$

en la que $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre el gas y el líquido, z es la profundidad de inmersión en el ápice de la burbuja y g es la aceleración debida a la gravedad.

La diferencia de presiones máximas entre las burbujas de cada tubo ubicadas a la misma profundidad es:

$$\Delta P_{2,1}^{\max} = 2\sigma \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) + \Delta\rho g (z_2 - z_1)$$

donde el término $(\Delta\rho g z)$ se cancela (dado que $z_1 = z_2$) y además se considera que no hay diferencia en la tensión superficial entre los dos tubos ($\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$), como se ha encontrado en líquidos puros o disoluciones con tensoactivos donde se formen las burbujas muy lentamente.

Entonces, la ecuación anterior se simplifica a una ecuación lineal:

$$\Delta P^{\max} = m\sigma + b$$

que es correcta si los tamaños y formas relativas de las burbujas son independientes de la tensión superficial y la densidad (i.e. $b = \Delta\rho g (z_2 - z_1) = \text{constante}$). El aparato se calibra al medir la diferencia de presión máxima con dos líquidos de tensión superficial conocida (se recomiendan agua y n-heptano) y así obtener m y b . La tensión superficial de cualquier líquido desconocido z se obtiene al medir su ΔP^{\max}_z y aplicar

$$\sigma = \frac{(\Delta P_z^{\max} - b)}{m}$$

Para la determinación de la tensión superficial de los sistemas se llevó a cabo un procedimiento análogo al usado para la determinación de las curvas de solubilidad. Se procede a vaciar aproximadamente 20 mL de uno de los componentes de la mezcla en la celda que está hecha de vidrio, tiene forma cilíndrica, camisa de vidrio para regular la temperatura y una capacidad de aproximadamente 50 mL. Para realizar la medición se espera hasta que la temperatura se estabilice. Una vez que la temperatura es constante, se sumergen los capilares en el líquido y se determina la tensión superficial en mN/m .

A continuación, se agrega una pequeña cantidad del otro componente en la celda, la mezcla se agita con la ayuda de un agitador magnético y se espera a que la temperatura se estabilice. El peso del componente agregado se determina por diferencia de pesos con ayuda de una balanza analítica METTLER AE240 en el intervalo de precisión ± 0.0001 g. Entonces se determina la tensión superficial de esta composición. Este procedimiento se realiza varias veces hasta que se obtiene una curva de la tensión superficial en todo el intervalo de composición en la región homogénea.

Como en la región heterogénea de los sistemas parcialmente miscibles a $25^{\circ}C$ no se puede determinar la tensión superficial, cuando se presente el caso, se observará en la gráfica respectiva un hueco que corresponde a esta zona.

Para las mediciones de la tensión superficial con el método de desprendimiento del anillo se empleó un tensiómetro comercial de Du Noüy (Cenco, USA) que utiliza el principio de las balanzas de torsión (figura 2.5). El equipo está calibrado para trabajar sólo con anillos de platino-iridio con circunferencia media $L \approx 6$ cm y permite realizar mediciones en un intervalo de 10 a 90 dinas/cm.

La calibración del equipo se realiza al colocar en el anillo del tensiómetro una masa conocida m y la lectura que indique el tensiómetro P debe coincidir con el valor calculado a través de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{m g}{2 L}$$

en la que g es el valor de la gravedad en la Ciudad de México (997.94 cm/s^2) y m es la masa conocida. En general, se utilizan varias masas que correspondan a diferentes valores de tensión superficial en el intervalo de 0 a 80 mN/m .

Cuando la medición produzca el valor de m calculado con la ecuación anterior, el equipo y el alambre de torsión en su interior están calibrados. Si el valor experimental difiere del calculado, se puede corregir disminuyendo el grosor del alambre (si la desviación es muy grande) o con el sistema de tornillos del equipo (si la desviación es mínima). En caso contrario, es necesario cambiar el alambre de torsión interno y volver a comenzar con la calibración.

El anillo utilizado en este trabajo es de Pt-Ir con los siguientes parámetros: circunferencia media $2 \pi R = 5.992 \text{ cm}$ y relación de radios $R/r = 53.6$ en el que r es la mitad del espesor del anillo.

Para la medición de la tensión superficial con este equipo se vacían aproximadamente de 8 a 10 mL de uno de los componentes en la celda. Se espera al equilibrio térmico, se sumerge el anillo de Pt-Ir y se toma la medición justo cuando el anillo se desprenda del líquido.

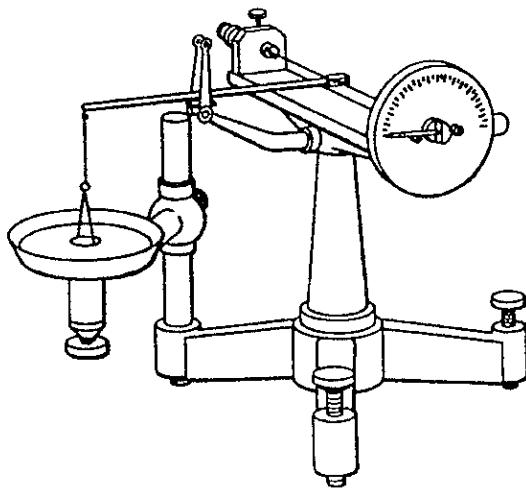


Figura 2.5 Tensiómetro comercial de Du Nouy

Para cada promedio de mediciones realizadas (ya sea para componentes puros o sus mezclas), el valor experimental de la tensión superficial σ_{exp} leído en el tensiómetro debe ser corregido utilizando un factor de corrección empírico f , que toma en cuenta el volumen del líquido levantado por el anillo en el momento de despegarse y también las fuerzas de tensión que no están dirigidas verticalmente. Por tanto, el factor de corrección f depende de las dimensiones del anillo y de la naturaleza del sistema, y se obtiene por medio del siguiente procedimiento.

Se calcula la masa m del líquido levantado por el anillo con la siguiente ecuación:

$$m = \frac{4 \pi R \sigma}{g}$$

y con la densidad ρ de la disolución (o del componente puro en su caso), se obtiene el volumen v del líquido levantado por el anillo:

$$v = \frac{m}{\rho}$$

Con los valores de v y R (obtenido del valor de circunferencia media proporcionado por el fabricante) se obtiene la relación R^3/v que, junto con el cociente R/r , son las coordenadas necesarias para obtener el factor de corrección f de cada medición experimental en las tablas publicadas por Harkins en 1930 (Harkins *et al*, 1930).

De esta manera, el valor de la tensión superficial experimental σ_{exp} se corrige:

$$\sigma = f \sigma_{\text{exp}}$$

Una vez obtenido un valor reproducible se procede a agregar una pequeña cantidad del otro componente en la celda, la mezcla se agita por medio de un agitador magnético y se vuelve a esperar a que la temperatura se estabilice. Entonces se determina la tensión superficial de esta nueva composición que se calcula conociendo las masas de cada componente añadido.

Este procedimiento se realiza varias veces hasta que se obtiene una curva de la tensión superficial en todo el intervalo de composición en la región homogénea. En cada cambio de composición el anillo se lava con etanol y acetona y se calienta al rojo vivo en la parte reductora de una flama para evitar la contaminación de la mezcla.

2.5 Determinación de la estabilidad de espumas transitorias

La estabilidad de las espumas transitorias de los sistemas de interés se determinó con el método de Bikerman (Bikerman, 1973), el cual recomienda usar al parámetro Σ como una medida del índice de

espumabilidad de espumas transitorias producidas con un método dinámico:

$$\Sigma = \frac{V}{F}$$

en la que V es el volumen de la espuma (cm^3) y F es el flujo volumétrico (cm^3/seg).

En este método, se burbujea un gas inerte a través de la disolución a estudiar por medio de un vidrio poroso (ver figura 2.6) y se determina la relación entre el volumen de espuma producido en función del flujo volumétrico de gas. De esta manera el parámetro Σ tiene unidades de tiempo (segundos) y su significado es el tiempo de vida que tiene una burbuja durante el intervalo que atraviesa la espuma formada. Mientras mayor es Σ , mayor es la estabilidad de la espuma en segundos (Bikerman, 1973).

Aunque existen diferentes modos de formar espuma en una disolución (los equipos en donde ella se produce se llaman espumómetros), generalmente se recomienda emplear celdas cilíndricas en cuyo interior se ubica un disco de vidrio poroso por donde pasa el gas y se dispersa. Este es el equipo que se utilizó en este trabajo (figura 2.7).

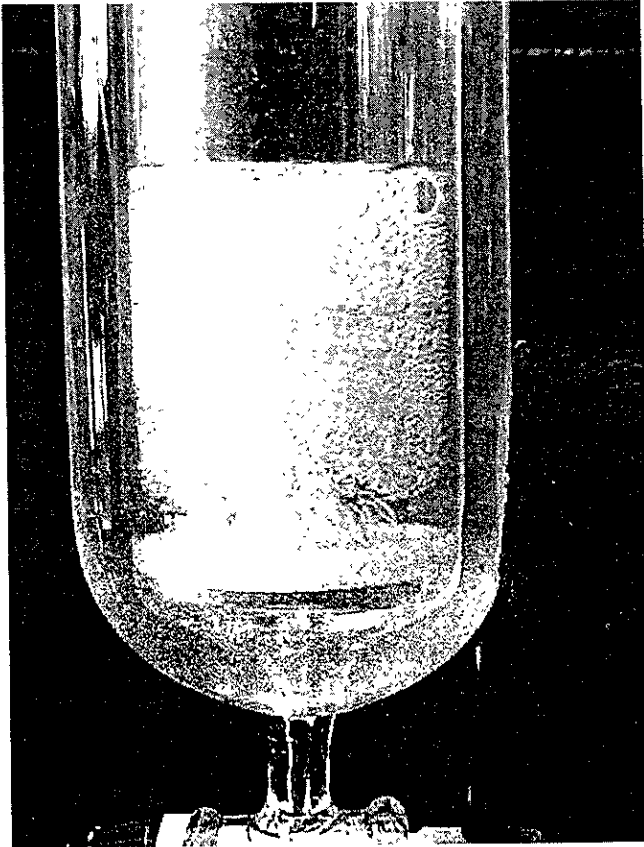


Figura 2.6 Espuma transitoria típica formada en la celda cilíndrica de trabajo.

Como espumómetro se empleó una celda cilíndrica termostatzada con agua como medio de enfriamiento/calentamiento que provenía de un baño termostático Haake K20 FISIONS y estaba controlada con una precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. La celda cuenta con un diámetro de 2.5 cm, altura de 30 cm de longitud y posee en su fondo un disco de vidrio con una porosidad de 2 (tamaño del poro 40-100 μm).

El gas empleado en este estudio fue nitrógeno (Infra de alta pureza) proveniente de un cilindro. Para garantizar el control y medición precisos del flujo durante las mediciones a la salida del tanque se conectó en la entrada a la celda cilíndrica un control digital másico de flujo (Cole-Parmer modelo 33115-41). A la salida de la celda volumétrica, en su parte superior, se ubicó un medidor de flujo digital volumétrico (Cole-Parmer, modelo 32915-

10), de precisión $\partial V = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ que registra el flujo en unidades de cm^3/min , el cual se transforma a unidades de cm^3/seg .

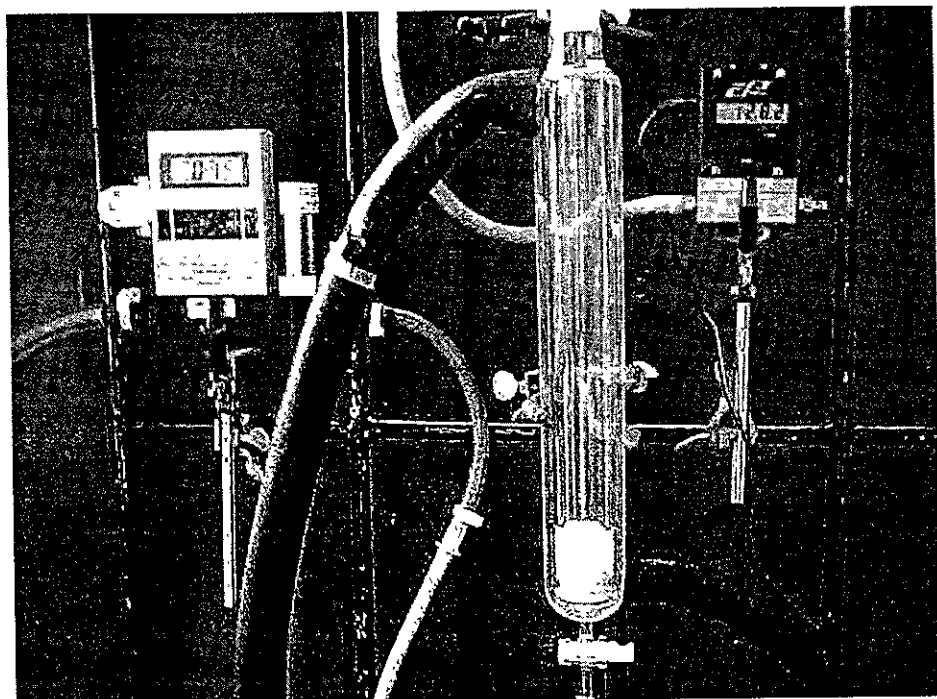


Figura 2.7 Esquema del espumómetro utilizado para la determinación de estabilidad de espumas transitorias

Antes de cada determinación, se lava muy bien la celda interna del espumómetro con acetona y etanol, las veces necesarias para evitar la contaminación de los reactivos por residuos de mezclas anteriores depositados en las paredes de la celda. Una forma de verificar esto es observar que no se presente espuma alguna con la presencia de cualquiera de los componentes puros dentro de la celda.

Para la determinación de la estabilidad de la espuma transitoria de las mezclas en estudio se siguió el siguiente procedimiento:

Primero, se esperó a que el espumómetro alcanzara el equilibrio térmico a la temperatura seleccionada para cada sistema. Después se prepararon una por una las disoluciones de

composición deseada en fracción mol por diferencia de pesos. Se agregaron las cantidades adecuadas de cada componente líquido a la columna por medio de jeringas milimétricas y la disolución se agitó muy bien antes de burbujear nitrógeno a diferentes flujos volumétricos, lo que además garantiza la humectación de las paredes internas de la celda y evita que la espuma se colapse antes de alcanzar el equilibrio.

En cada flujo se debe esperar a que el sistema alcance un régimen estacionario (que se alcanza generalmente en los primeros diez minutos) y entonces se realizan varias lecturas de la altura de la espuma hasta obtener valores reproducibles. Entonces se cambia el flujo y se mide la altura. Este procedimiento se repite hasta que se alcanza un flujo de aproximadamente 200 cm³/min. Para cada sistema se obtienen pares de datos (flujo volumétrico en cm³/min, altura en cm) en cada composición y temperatura seleccionada. La altura h en centímetros de las espumas transitorias se obtiene midiendo con una regla común de precisión $\partial L = 0.05$ mm desde la interfase líquido-gas hasta donde empieza a colapsarse la espuma. Los datos de altura (h en cm) se transforman en valores de volumen V al multiplicar el área de la circunferencia de la celda por la altura de la espuma:

$$V = \pi r^2 h$$

Una vez que ya se tiene una colección de datos de alturas y flujos volumétricos para cada composición, se realiza la determinación de la estabilidad Σ en segundos en forma gráfica: se traza la curva del volumen de espuma en cm³ en función del flujo volumétrico en cm³/seg (figura 2.8) en el intervalo donde se sigue un comportamiento lineal (que generalmente se logra al trabajar a un flujo menor a 100 cm³/min o 1.7 cm³/seg). La estabilidad de espuma transitoria Σ en segundos y su incertidumbre se obtienen de la pendiente de la regresión lineal de los datos.

Al terminar de obtener los pares de datos (flujo volumétrico, altura) para la primera composición de un sistema a una temperatura fija, la concentración se modifica agregando cierta cantidad de uno de los componentes. Se calcula la nueva fracción mol y se realiza el mismo procedimiento anterior para obtener alturas de espuma en función del flujo de gas. Entonces, para esta nueva composición, se obtiene la estabilidad de la

espuma transitoria expresada en segundos a partir del valor de la pendiente de la regresión lineal.

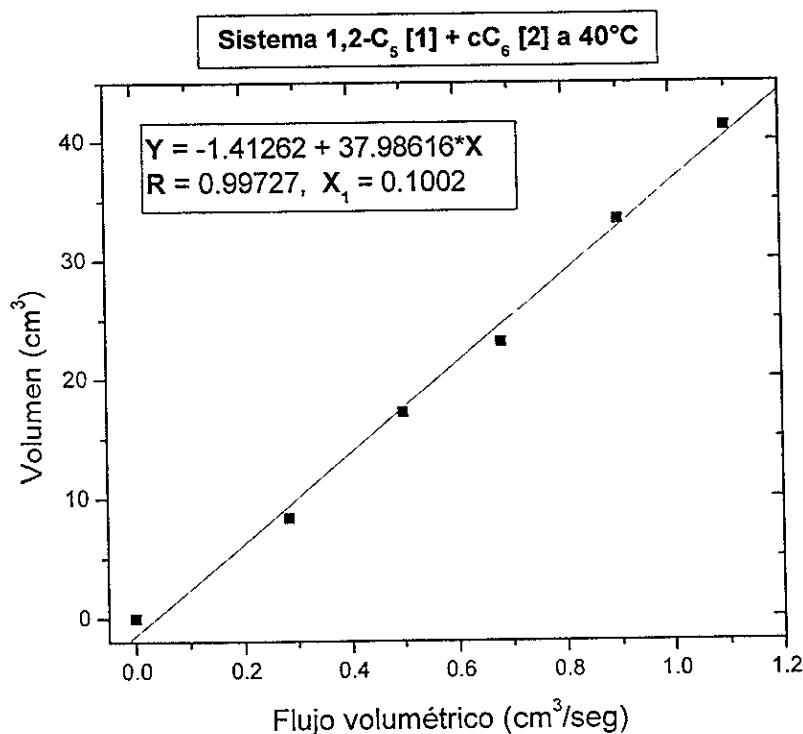


Figura 2.8 Curva típica del comportamiento lineal del volumen de la espuma transitoria en función del flujo volumétrico de gas.

Este proceso se repite para todo el intervalo de composición del sistema en cuestión a la temperatura seleccionada. Con el conjunto de los valores de las composiciones preparadas, se traza la gráfica de la estabilidad de la espuma transitoria en segundos en función de la composición de soluto expresada en fracción mol.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales de los sistemas alcohalcohol + alcano y diol + alcano. Se presentan las pruebas de solubilidad (realizadas sólo en los sistemas diol + alcano), las curvas de equilibrio líquido-líquido, tensión superficial y estabilidad de espuma transitoria de los sistemas elegidos a las temperaturas seleccionadas al considerar el diagrama de fase correspondiente.

3.1 Pruebas de solubilidad sistemas diol + alcano.

La tabla 3.1 contiene los resultados de las pruebas de solubilidad para diversos sistemas binarios diol + alcano a 23°C, indicando los sistemas parcialmente solubles (P), los completamente miscibles (√), los que presentan un equilibrio líquido-sólido que no permite observar la solubilidad líquido-líquido (S) y en los que no se realizaron pruebas (?). Además, se indica cuáles de los sistemas solubles presentan espuma transitoria al agitar (ESP).

↓Diol + Alcano →	n-hexano	ciclohexano	isooctano	n-octano	ciclooctano
1,2-etanodiol	?	P	P	P	?
1,2-propanodiol	?	P	P	P	?
2,3-butanodiol	?	P	P	P	?
1,2-pentanodiol	P	P	P	P	?
1,5-pentanodiol	?	P	P	P	?
1,2-hexanodiol	√ - ESP	√ - ESP	√ - ESP	√ - ESP	√
2,5-hexanodiol	?	P	P	P	?
1,6-hexanodiol	?	S	S	S	?
1,2-octanodiol	√ - ESP	√ - ESP	√ - ESP	√ - ESP	?
1,10-decanodiol	?	S	S	S	?

Isooctano = 2,2,4-trimetilpentano

Tabla 3.1 Resultados de solubilidad de sistemas diol + alcano (volúmenes iguales) a 23°C

El efecto del tamaño molecular del 1,2-diol en la solubilidad de estos sistemas para un alcano dado es determinante : los 1,2-dioles presentan un máximo de solubilidad en C_6 y C_8 , y tanto los dioles más pequeños (hasta 1,2- C_4) como los más grandes (1,2- C_{10}) son prácticamente insolubles. Este comportamiento confirma lo observado anteriormente (Salcedo, 1994): en pruebas de solubilidad de 1,2-dioles con n-heptano y tetracloruro de carbono se presentó una baja solubilidad ($\approx 0.3\%$ en peso) en 1,2-dioles lineales de 4, 5, 12, 14 y 16 carbonos mientras que para los 1,2-dioles de 6 y 8 carbonos su solubilidad fue mayor ($\approx 5\%$ y $\approx 1\%$ en peso respectivamente).

Esta conducta se puede explicar por medio de la teoría simple de disoluciones regulares y su parámetro de solubilidad (δ), utilizando los valores de cada compuesto puro así como sus volúmenes molares (V). Según la definición,

$$\delta = \left[\frac{\Delta H_{VAP} - RT}{V} \right]^{\frac{1}{2}}$$

δ , (donde ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización), es un parámetro que mide la energía cohesiva molecular de un mismo componente. Mientras más similares sean los valores de δ y los volúmenes molares entre dos compuestos diferentes, más soluble será su sistema líquido binario (Hildebrand *et al*, 1970).

Para algunos componentes en estudio, la tabla 3.2 presenta los valores de sus parámetros de solubilidad y volumen molar a 25°C. Se observa que, para dioles pequeños, se presenta la mayor diferencia tanto en δ como en V , consistente con el hecho de que el sistema binario ciclohexano + 1,2-etanodiol sea casi insolubles (ver tabla 1.6). Al aumentar el tamaño del diol, δ disminuye y su V aumenta, acercándose ambos a los valores correspondientes del alcano, lo que provoca que el sistema binario aumente su solubilidad (como entre n-hexano + 1,2-hexanodiol y 1,2-octanodiol). Por último, al seguir aumentando la porción alquílica del diol, su δ disminuye y se acerca más a la δ del alcano, pero ahora su volumen se empieza a alejar con respecto al valor del alcano y el efecto de

esta diferencia de volúmenes entre los componentes predomina, originando solubilidad parcial nuevamente.

Componente	V (cm ³ /mol)	δ (Mpa) ^{1/2}
n-hexano	132	14.7
ciclohexano	109	16.8
n-octano	164	15.3
2,2,4-trimetilpentano	166	14.1
1,2-etanodiol	55.8	29.9
1,2-propanodiol	73.6	25.8
2,3-butanodiol		22.7
1,5-pentanodiol	105.6	23.5
2,5-hexanodiol	123.5	21.1

Tabla 3.2 Parámetro de solubilidad δ y volumen molar V de diversos alcanos y dioles a 25°C (Barton, 1991).

Si queremos determinar, para un diol dado, el efecto del tamaño y la geometría molecular del alcano en la solubilidad de estos sistemas, es necesario realizar pruebas de solubilidad de algunos sistemas binarios en función de la temperatura e, incluso, obtener sus diagramas de fase.

Los sistemas 1,2-pentanodiol + alcano de la tabla 3.1 fueron calentados a 45°C para ver si se solubilizaban y se encontró que sólo la mezcla con ciclohexano se solubilizó completamente a esta temperatura e, incluso, formó espuma transitoria al agitarlo. Los sistemas 1,2-pentanodiol + n-hexano y 1,2-pentanodiol + isohexano (2,2-dimetilbutano) fueron calentados hasta 75°C y, aún a esa temperatura, no presentaron miscibilidad, lo que nos indica que su TCSS está por encima de dicha temperatura. Es decir, para un 1,2-diol dado, el efecto de ciclar la molécula del alcano, incrementa la solubilidad del sistema. Entonces, los sistemas 1,2-hexanodiol y 1,2-octanodiol + alcano de la tabla 3.1 que fueron completamente solubles a 23°C y que presentaron espuma transitoria al agitarlos, fueron ubicados a 4°C para observar si presentaban solubilidad parcial (2 fases). La tabla 3.3 contiene los resultados.

↓Diol + Alcano →	n-hexano	ciclohexano	isooctano	n-octano	ciclooctano
1,2-hexanodiol	√ - ESP	√ - ESP	P	P	√
1,2-octanodiol	P	P	P	P	?

Tabla 3.3 Resultados de solubilidad de algunos sistemas diol + alcano (volúmenes iguales) a 4°C

Con estos resultados, parece ser que, para un 1,2-diol dado, al aumentar el tamaño del alcano, disminuye la solubilidad del sistema, lo que está en desacuerdo con la conducta de los sistemas 1,2-octanodiol + n-hexano (solubilidad parcial, ver figura 1.21) y 1,2-octanodiol + n-octano (solubilidad completa en todo el intervalo de composición entre 0° y 95°C) publicados en la literatura (Kahlweit *et al*, 1996).

3.2 Selección de sistemas anfífilo + alcano.

Con base en los resultados de solubilidad, se seleccionaron los sistemas binarios diol + alcano a estudiar: aquellos que forman espuma transitoria al agitarlos a temperatura ambiente y que su posible TCSS se ubique en el intervalo de 0 a 80°C. La tabla 3.4 nos indica los cinco sistemas escogidos a los cuales se les determinó el diagrama de fases y se caracterizó la conducta de tensión superficial y de estabilidad de espuma transitoria. Además, estos mismos requisitos los cumplen dos sistemas alcohalcohol + alcano (C_2E_2 y C_4E_3 + n-Hexadecano, ver figura 1.19) que también se incluyen en esta tabla porque se les realizó el mismo estudio.

Anfífilo	Alcano
C_2E_2	n-Hexadecano
C_4E_3	n-Hexadecano
1,2-Hexanodiol	2,2,4-Trimetilpentano
1,2-Hexanodiol	n-Octano
1,2-Pentanodiol	Ciclohexano

C_2E_2 = Éter monoetílico del dietilenglicol y C_4E_3 = Éter monobutílico del trietilenglicol

Tabla 3.4 Sistemas binarios anfífilo + alcano seleccionados para su estudio

3.3 Resultados experimentales de curvas de solubilidad.

3.3.1 Sistemas alcoxiálcohol + alcano

Las curvas de solubilidad experimentales de los sistemas alcoxiálcohol C_2E_2 (éter monoetílico del dietilenglicol) y C_4E_3 (éter monobutílico del trietilenglicol) + n-hexadecano se presentan en la figura 3.1 junto con los valores publicados para el sistema con C_2E_2 (Martínez *et al*, 2000).

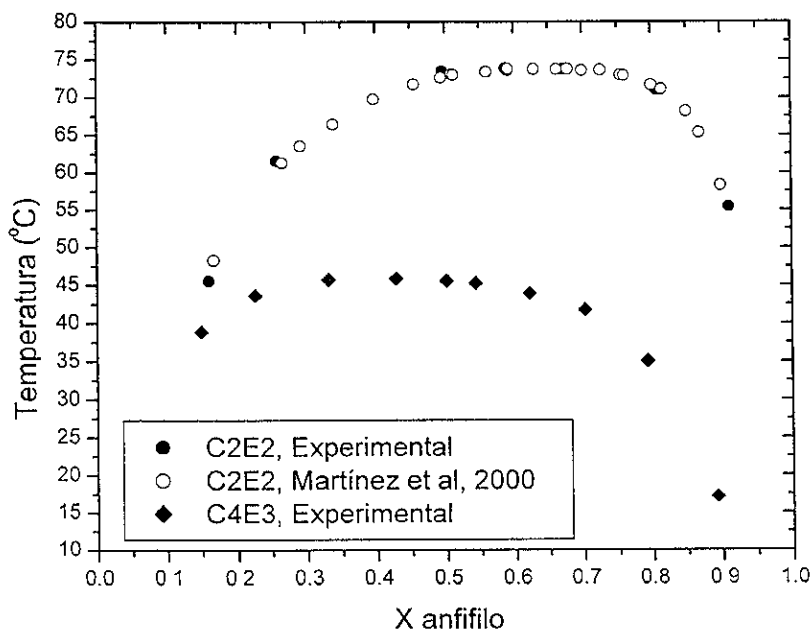


Figura 3.1 Datos experimentales de temperatura de solubilidad vs fracción mol del anfífilo de alcoxiálcoholes C_mE_n + n-hexadecano junto con datos publicados (Martínez *et al*, 2000).

Se observa que, no obstante haber utilizado reactivos comerciales sin purificación adicional (ya que el objetivo primordial de esta medición fue la obtención de las curvas de solubilidad para poder determinar su TCSS y, de esta manera, seleccionar las temperaturas ideales para medir otras propiedades), los resultados experimentales del sistema C_2E_2 (éter monoetílico del dietilenglicol) + n-Hexadecano reproducen excelentemente los valores publicados en la literatura (Martínez *et al*, 2000), lo que le da validez a los diagramas de fase obtenidos en este trabajo.

En ambos sistemas, la región de dos fases a bajas temperaturas cubre la mayoría del intervalo de composición, indicando la poca afinidad de ambos componentes en esta región. A temperaturas mayores a los 45°C, el sistema C_4E_3 + nC_{16} se solubiliza completamente y lo mismo ocurre a temperaturas mayores a los 75°C para el sistema con C_2E_2 .

En estos sistemas no es fácil ubicar, a simple vista, la temperatura crítica de solubilidad superior TCSS y la concentración crítica X_c , ya que se presenta una amplia meseta de solubilidad (también llamada "cima horizontal") donde, a pesar de cambiar la composición de la mezcla, la temperatura de solubilidad no cambia significativamente. Para obtener estos parámetros existen diferentes métodos de análisis estadístico. En este trabajo se procedió, por su sencillez, a ajustar los pares de datos experimentales temperatura de solubilidad - fracción mol del anfífilo ($T - X$) con la siguiente expresión (TRC, 1980):

$$T = T_c + \sum A_i \left\{ \frac{\frac{X}{X_c} - \frac{(1-X)}{(1-X_c)}}{\frac{X}{X_c} + \frac{(1-X)}{(1-X_c)}} \right\}^{2i} \quad (3.1)$$

en la que las temperaturas T y T_c (TCSS) están en Kelvin y A_i son los parámetros de ajuste.

Normalmente, se obtienen T_c , X_c y dos o tres parámetros A_i con un ajuste no lineal por mínimos cuadrados (Eustaquio-Rincón *et al*, 1998; Milewska *et al*, 2001). En este trabajo se utilizó el programa Origin 5.0 que utiliza un algoritmo Marquardt donde todos los datos tienen el mismo peso estadístico (Bevington *et al*, 1991). La tabla 3.5 contiene los resultados de este ajuste para los datos experimentales N de los sistemas estudiados ($C_2E_2 + nC_{16}$ N = 8 y $C_4E_3 + nC_{16}$ N = 10) y para los datos del sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ (N = 24) publicados en la literatura (Martínez *et al*, 2000).

Sistema	T_c (K)	X_c (X anfifilo)	A_1	A_2	σ (K)
$C_2E_2 + nC_{16}$	346.82 ± 0.32	0.625 ± 0.003	3.1134 ± 3.4218	-74.6622 ± 5.6513	0.48
$C_2E_2 + nC_{16}$, (2000)	346.91 ± 0.14	0.634 ± 0.002	-6.5223 ± 1.5542	-54.8286 ± 2.9348	0.41
$C_4E_3 + nC_{16}$	318.46 ± 0.37	0.421 ± 0.006	6.0143 ± 3.1401	-64.8966 ± 4.8732	0.66

Tabla 3.5 Parámetros de ajuste (ecuación 3.1) de los datos de solubilidad de los sistemas C_2E_2 y $C_4E_3 + nC_{16}$ experimentales y publicados anteriormente (Martínez *et al*, 2000).

También se incluye en esta tabla la desviación estándar de cada ajuste definida por :

$$\sigma (T)/K = [\Sigma(T_{exp} - T_{cal})^2/(N-n)]^{1/2} \quad (3.2)$$

donde T_{exp} es la temperatura de solubilidad experimental, T_{cal} es la temperatura de solubilidad del ajuste y n es el número de parámetros ajustados. Se observa que la T_{CSS} y la X_c del sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ obtenida con los datos de este trabajo es muy semejante al ajuste de los datos publicados para este sistema (Martínez *et al*, 2000) y a la que publican estos mismos autores ($T_c = 346.69 \pm 0.03$, $X_c = 0.647 \pm 0.001$ y $\sigma = 0.28$ K).

Para analizar los resultados se pueden considerar las interacciones moleculares que están presentes en estos sistemas al comparar parámetros críticos y datos de solubilidad de los sistemas aquí estudiados con los de sistemas similares, es decir, n-hexadecano con los n-alcoholes correspondientes (tabla 3.6).

Sistema	Tc (°C)	Xc (X anfífilo)	Referencia
C ₂ E ₀ + nC ₁₆	52.95	0.79	Dahlmann <i>et al</i> , 1989
C ₂ E ₁ + nC ₁₆	42.54	0.728	Rubio <i>et al</i> , 1998b
C ₂ E ₂ + nC ₁₆	73.67	0.625	Este trabajo
C ₄ E ₀ + nC ₁₆	completamente	soluble ÷ 17 y 100°C	Trejo <i>et al</i> , 1997
C ₄ E ₁ + nC ₁₆	completamente	soluble ÷ 17 y 100°C	Trejo <i>et al</i> , 1997
C ₄ E ₂ + nC ₁₆	completamente	soluble > 17°C (ESL)	Fig 1.19, Trejo <i>et al</i> , 1997
C ₄ E ₃ + nC ₁₆	45.31	0.421	Este trabajo

Tabla 3.6 Comparación de los parámetros críticos y datos de solubilidad de los sistemas C₂E₀ (etanol), C₂E₁ y C₂E₂ + n-C₁₆ & C₄E₀ (n-butanol), C₄E₁, C₄E₂ y C₄E₃ + n-C₁₆

Así, para el nC₁₆ + C₂E₀, su TCSS = 52.95°C porque las moléculas que forman el etanol (como todos los alcoholes) son polares e interaccionan preferentemente entre sí con puentes de hidrógeno intermoleculares (grupos OH de diferentes moléculas) pero, al aumentar la concentración, forman gradualmente asociados (principalmente tetrámeros cíclicos) que son más afines a los alcanos, aunque estos estén formados por moléculas no polares muy grandes (16 carbonos unidos linealmente para el hexadecano).

Al introducir un grupo etoxilado en el alcohol y formar el anfífilo C₂E₁, la TCSS del sistema C₂E₁ + nC₁₆ disminuye a 42.54°C porque, aun cuando estas moléculas polares interaccionan entre sí con una mayor variedad de puentes de hidrógeno intermoleculares (entre los grupos O y OH de diferentes moléculas) e incluso puentes de hidrógeno intramoleculares (entre los grupos O y OH de una misma molécula, ver figura 1.15) y otras interacciones dipolo - dipolo (entre los grupos O de diferentes moléculas), se asocian preferentemente formando dímeros de mayor afinidad con el alcano (Brinkley *et al*, 1998; Langoor *et al*, 1997; Rubio *et al*, 1998a y b).

Por último, al aumentar otro grupo etoxilado se llega al anfífilo C₂E₂ cuya TCSS, en el sistema con n-hexadecano, aumenta a 73.37°C. Las moléculas anfífilicas (C₂E₂) forman también puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, pero son más polares por la presencia extra de átomos de oxígeno y la proximidad entre los grupos OH y los grupos O, esto ocasiona que sus TCSS sean mayores (Martínez *et al*, 2000). Se presume que la TCSS del anfífilo C₂E₃ + nC₁₆ se encuentre alrededor de 100°C.

Para fines prácticos, la TCSS = 73.37°C del sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ es muy alta para poder hacer mediciones de tensión superficial o estabilidad de espuma arriba de esta TCSS.

En la serie de resultados para los anfifilos del tipo C_4E_n , se encuentra que la mayoría de estos compuestos son completamente solubles con el hexadecano, lo que está de acuerdo con el hecho de que, para un alcano fijo, al aumentar el tamaño de la porción alquímica del anfifilo, la TCSS disminuye (Carmona *et al*, 1999; Voutsas *et al*, 1997).

Además, en el caso del anfifilo C_4E_3 , se trabajó con un reactivo comercial de grado técnico, es decir, de muy baja pureza ($\approx 80\%$ mol) donde es imposible asignar el efecto de las impurezas a la TCSS, en comparación con un compuesto más puro. En este aspecto, es importante señalar que en este trabajo los reactivos empleados se utilizaron sin purificación adicional ya que el objetivo primordial fue la obtención de las curvas de solubilidad de los compuestos comerciales para poder determinar su TCSS y, de esta manera, seleccionar las temperaturas ideales de trabajo. Sin embargo, es sabido que la presencia de impurezas eleva las temperaturas de solubilidad y modifica la composición crítica (Snyder *et al*, 1973; Tveekrem *et al*, 1983).

En el caso del sistema $C_4E_3 + nC_{16}$, la TCSS = 45.31°C permite realizar mediciones por encima y debajo de esta temperatura crítica.

3.3.2 Sistemas 1,2-diol + alcano

Las curvas de solubilidad experimentales de los sistemas 1,2-pentanodiol ($1,2-C_5$) + ciclohexano (cC_6), 1,2-hexanodiol ($1,2-C_6$) + n-octano (nC_8) y 1,2-hexanodiol ($1,2-C_6$) + 2,2,4-trimetilpentano (rC_8) se presentan en las figuras 3.2 y 3.3 (el primero de ellos junto con los valores obtenidos de su equilibrio sólido-líquido y del ajuste de los datos del ELL a la ecuación 3.1; TRC, 1980). Se observa que, a diferencia de los alcoxiálcoholes, los dioles presentan curvas de solubilidad mucho más estrechas (con un pico sobresaliente en donde se localiza la concentración crítica) y desplazada hacia bajas concentraciones del diol.

En la gráfica 3.3 se puede analizar que, al mantener fijo el diol, la curva de solubilidad es mayor (entendiendo por *mayor* que la curva se encuentra desplazada a temperaturas superiores) para el sistema con el alcano lineal en comparación de la curva de solubilidad

del sistema con el alcano ramificado. Entonces, la TCSS en estos sistemas disminuye al ramificar la molécula del alcano. Esta misma conducta se ha encontrado en sistemas similares : alcohol + alcano (Dahlmann *et al*, 1989; Voutsas *et al*, 1997) y alcoxi alcohol C_mE_n + alcano (Carmona *et al*, 1999; Dolch *et al*, 1986) y se ha asignado al hecho de que las moléculas de los hidrocarburos de cadena ramificada son más compactas que las moléculas de los alcanos lineales y, por lo tanto, tienen una superficie de contacto menor (una menor interacción con otros grupos funcionales) que las moléculas de alcanos lineales.

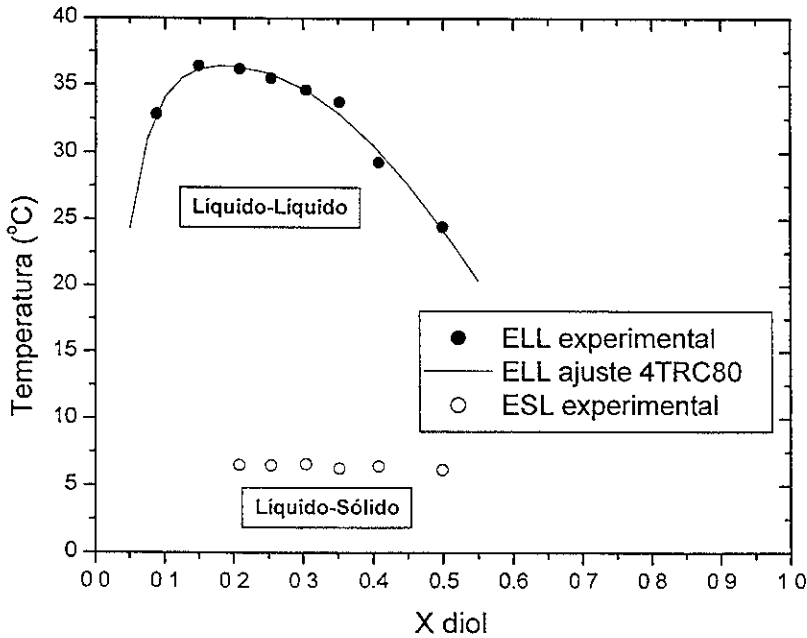


Figura 3.2. Curvas ELL y ESL vs fracción mol del diol de 1,2-pentanodiol + ciclohexano.

El efecto de ciclar la molécula del alcano en la curva de solubilidad de estos sistemas se puede analizar con dos grupos de datos : i) En los sistemas con 1,2-hexanodiol a 4°C se encontró (tabla 3.3) que al mezclar volúmenes similares de este diol con ciclooctano, generaba una disolución homogénea, mientras que a esta temperatura los sistemas con n-

octano y + 2,2,4-trimetilpentano son parcialmente solubles (figura 3.3), y ii) como ya se informó, en los sistemas con 1,2-pentanodiol a 75°C al mezclar volúmenes similares de este diol con n-hexano y 2,2-dimetilbutano no se presenta solubilidad completa, lo que nos indica que sus curvas de solubilidad son mayores en comparación con la que forma el sistema con el alcano cíclico correspondiente (figura 3.2). Entonces, la TCSS, en estos sistemas, disminuye al ciclar la molécula del alcano y esta misma conducta se ha encontrado en los sistemas alcohalcohol C_mE_n + alcano (Carmona *et al*, 1999; Dolch *et al*, 1986). Sin embargo, el comportamiento opuesto (aumento de TCSS al ciclar) es el común para el caso de las mezclas alcohol + alcano (González *et al*, 1997).

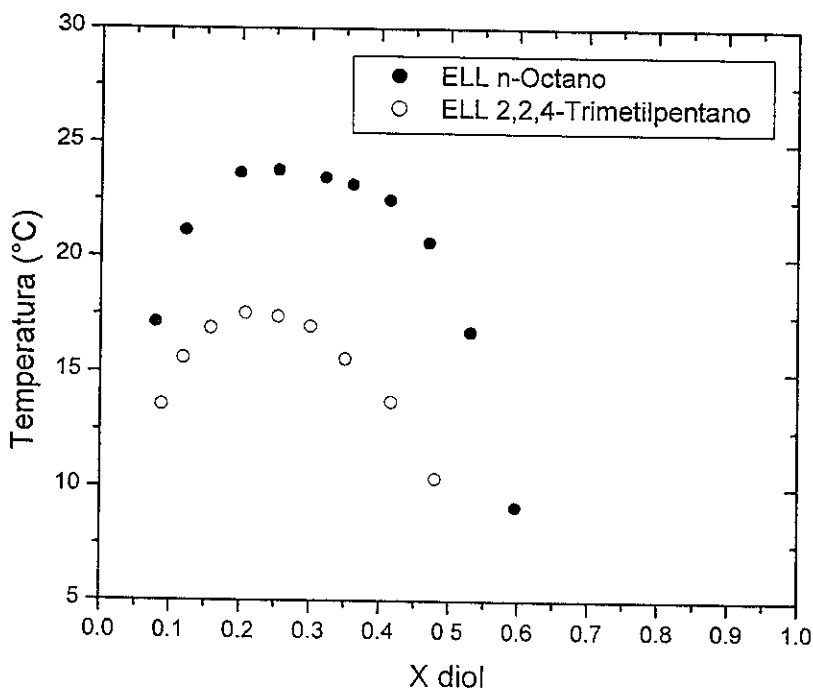


Figura 3.3. Curvas de solubilidad vs fracción mol del diol de 1,2-hexanodiol + nC_8 y rC_8 .

Es difícil establecer por qué se presenta dicha conducta de solubilidad (disminución de TCSS en comparación con los alcanos lineales y ramificados) al ciclar el alcano en las mezclas con 1,2-dioles. Por ejemplo, se puede suponer que esto ocurre porque la geometría de la conformación más estable del ciclooctano (bote-silla) favorece la interacción con el 1,2-diol en comparación de las moléculas del alcano lineal y ramificado.

Los parámetros críticos para estos sistemas se obtuvieron con el mismo procedimiento empleado para los sistemas alcohalcohol C_mE_n + alcano (ecuación 3.1). La tabla 3.7 contiene los resultados de este ajuste para los datos experimentales N de los sistemas estudiados : 1,2-pentanodiol + ciclohexano ($1,2-C_5 + cC_6$, $N = 9$), 1,2-hexanodiol + n-octano ($1,2-C_6 + nC_8^a$, para un sistema con $N = 6$ medido en noviembre de 2000 y $1,2-C_6 + nC_8^b$, para un sistema con $N = 10$ medido en agosto de 2001) y 1,2-hexanodiol + 2,2,4-trimetilpentano ($1,2-C_6 + rC_8^a$, para un sistema con $N = 9$ medido en noviembre de 2000 y $1,2-C_6 + rC_8^b$, para un sistema con $N = 10$ medido en junio de 2001). En general se obtuvieron más y mejores datos de solubilidad en los sistemas medidos recientemente, por lo que se prefiere utilizar los parámetros críticos ajustados con estos datos (así, la TCSS = 36.44°C para $1,2-C_5 + cC_6$, 23.34°C para $1,2-C_6 + nC_8$ y 17.18°C para $1,2-C_6 + rC_8$), aunque ambos grupos de resultados son muy similares.

Sistema	Tc (K)	Xc (X anfífilo)	A ₁	A ₂	σ (K)
1,2-C ₅ + cC ₆	309.59 ± 0.44	0.186 ± 0.006	-14.3937 ± 5.9205	-42.2610 ± 15.5380	0.64
1,2-C ₆ + nC ₈ ^a	297.30 ± 0.35	0.278 ± 0.028	1.3765 ± 12.4774	-137.927 ± 23.416	0.47
1,2-C ₆ + nC ₈ ^b	296.49 ± 0.53	0.235 ± 0.004	8.2690 ± 0.5305	-92.366 ± 16.510	0.82
1,2-C ₆ + rC ₈ ^a	290.61 ± 0.18	0.209 ± 0.005	-10.1988 ± 3.2869	-40.1454 ± 11.3098	0.27
1,2-C ₆ + rC ₈ ^b	290.33 ± 0.06	0.239 ± 0.002	-13.7555 ± 1.0712	-5.1432 ± 3.4223	0.10

Tabla 3.7 Parámetros de ajuste (ecuación 3.1) de los datos de solubilidad experimentales de los sistemas 1,2-pentanodiol (1,2-C₅) + ciclohexano (cC₆) y 1,2-hexanodiol (1,2-C₆) + n-octano (nC₈) y + 2,2,4-trimetilpentano (rC₈).

Un aspecto interesante a señalar es el hecho de que las composiciones críticas se localizan en fracciones mol de diol bajas, es decir, se requieren más moléculas de los alcanos para equilibrar las interacciones moleculares y obtener un sistema soluble.

3.4 Resultados experimentales de las curvas de tensión superficial vs. composición.

Todas las curvas de tensión superficial en función de la composición determinadas en este trabajo exhiben el comportamiento general de un sistema no polar con anfifilos, donde el alcano es el componente con menor tensión superficial (sección 1.5 y figura 1.5 capítulo de Antecedentes). Además, todos los sistemas presentan desviaciones negativas respecto de la idealidad.

3.4.1 Sistemas alcohalcohol + alcano

En la figura 3.4 se muestran los resultados de las mediciones de la tensión superficial (método de presión máxima de burbuja) en función de la composición para la región homogénea del sistema anfifilo éter monoetílico del dietilenglicol (C_2E_2) + n-hexadecano (nC_{16}) a 25° y 50°C, por debajo de su TCSS = 73.37°C. Por esta razón, las curvas de tensión superficial muestran una discontinuidad en la región de 2 fases del sistema.

Con respecto a los valores de σ para los componentes puros, a 25°C se obtuvieron valores de 33.1 y 26.0 mN/m para C_2E_2 y nC_{16} respectivamente, que son similares a los valores publicados en la literatura 29.5 (tabla 1.3) y 27.0 (tabla 1.2). A 50°C estos valores, como se esperaba, disminuyen (σ de 29.6 para C_2E_2 y 24.0 para nC_{16}). De ambas temperaturas se calcula un coeficiente $\partial\sigma/\partial T = -0.14$ mN/m K para C_2E_2 y -0.08 para nC_{16} , que son similares a los valores publicados (-0.047 , Riddick *et al*, 1986 y -0.085 , Jasper, 1972, respectivamente). A 25°C, la diferencia de σ entre ambos componentes es $\Delta\sigma = 7.1$ mN/m.

En el sistema binario se observa una caída de tensión superficial abrupta ($\Delta\sigma \approx 4$ mN/m) en un intervalo reducido de concentración ($\Delta X \approx 0.1$) de C_2E_2 antes de llegar a la región heterogénea ($X_{C_2E_2} \approx 0.9$) en ambas temperaturas, lo que indica una gran adsorción del alcano en este intervalo.

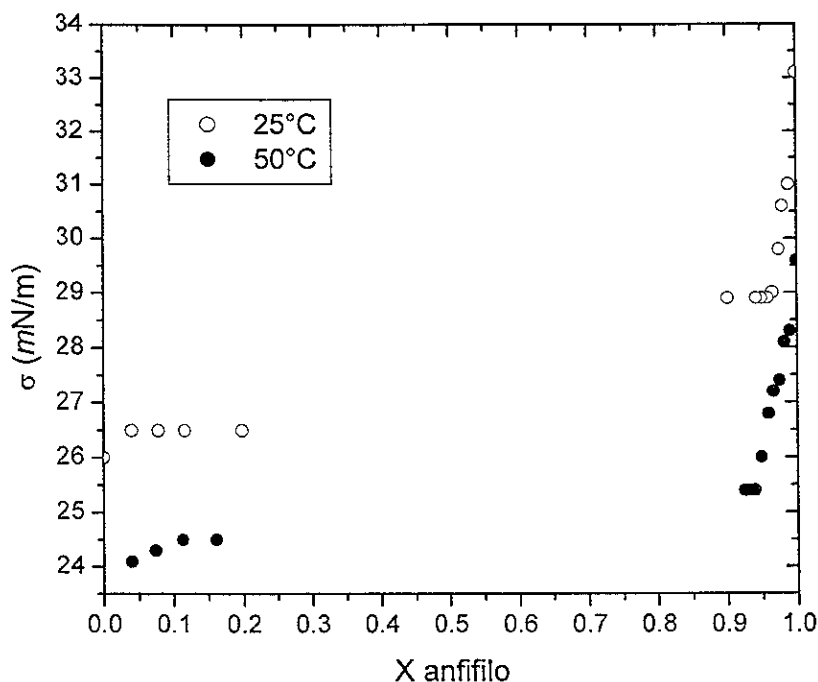


Figura 3.4 Tensión superficial experimental del sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ en función de la composición del anfífilo (C_2E_2) a 25° y 50°C (TCSS = 73.37°C).

En el otro extremo de composición (X de $C_2E_2 < 0.2$), al añadir el anfífilo al alcano hasta antes de la región de dos fases (X $C_2E_2 \approx 0.2$) no se presenta un cambio significativo en la tensión superficial de la disolución. Esto, junto con el resultado anterior, indica que a medida que se agrega el n-hexadecano al anfífilo C_2E_2 , el alcano se acomoda de inmediato en la superficie de la disolución provocando una disminución en la tensión superficial y, en la región de concentración alta del alcano, la superficie está saturada por él mismo y la tensión no cambia o lo hace de forma inapreciable.

La figura 3.5 nos presenta los resultados de tensión superficial (presión máxima de burbuja) en función de la composición para la región homogénea del sistema con el mismo alcano pero ahora mezclado con el anfífilo: éter monobutílico del trietilglicol (C_4E_3) a 25° y 50°C, ésta última temperatura por arriba de su TCSS = 45.31°C. Por lo tanto, se obtuvieron mediciones en todo el intervalo de composición.

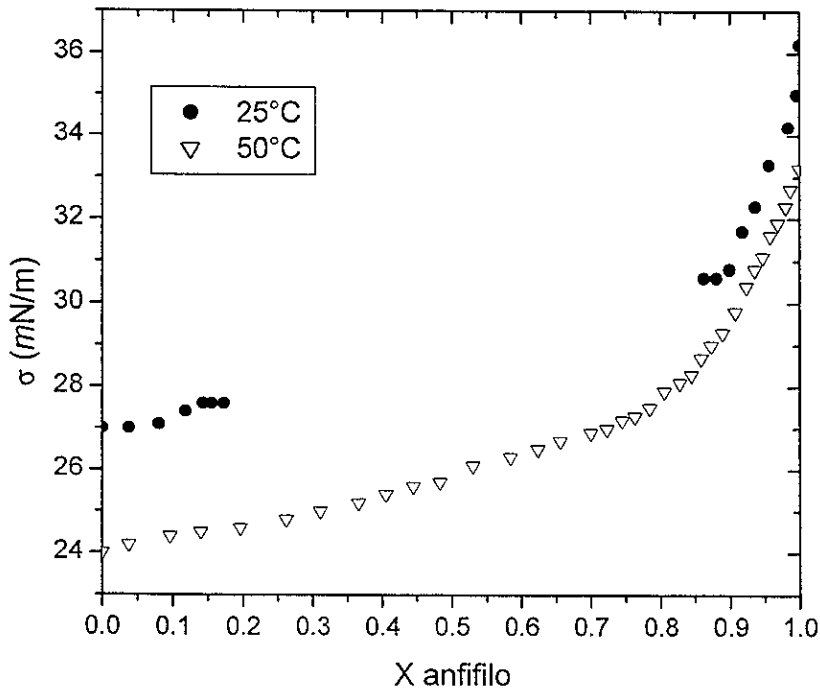


Figura 3.5 Tensión superficial experimental del sistema $C_4E_3 + nC_{16}$ en función de la composición del anfífilo (C_4E_3) a 25° y 50°C (TCSS = 45.31 °C).

Con respecto a los valores de σ para los componentes puros, a 25°C se obtuvieron valores de 36.2 y 27.0 mN/m para, respectivamente, C_4E_3 y nC_{16} . El valor del alcano es el mismo al valor publicado en la literatura (27.0, tabla 1.2). A 50°C estos valores, como se esperaba, disminuyen (σ de 33.2 para C_4E_3 y 24.0 para nC_{16}). De ambas temperaturas se calcula un coeficiente $\partial\sigma/\partial T = -0.12 mN/m K$ para C_4E_3 y -0.12 para nC_{16} que, para el

alcano, es similar al publicado (-0.085 , Jasper, 1972). A 25°C , la diferencia de σ entre ambos componentes es $\Delta\sigma = 9.2 \text{ mN/m}$.

En comparación con el sistema anterior, en esta mezcla a 50°C se observa claramente la disminución drástica de tensión superficial ($\Delta\sigma \approx 6 \text{ mN/m}$) en un intervalo reducido de concentración ($\Delta X \approx 0.2$) en la región concentrada de C_4E_3 , lo que indica, de nuevo, una gran adsorción del alcano en este intervalo.

Si se traza la gráfica de tensión superficial vs el logaritmo de la composición del alcano para los datos a 50°C se puede observar (figura 3.6) un ligero cambio de pendiente en $X_{\text{C}_{16}} \approx 0.2$, $X_{\text{C}_2\text{E}_2} \approx 0.8$, similar en forma al que presentan anfifilos como el etanol en agua (figura 1.4).

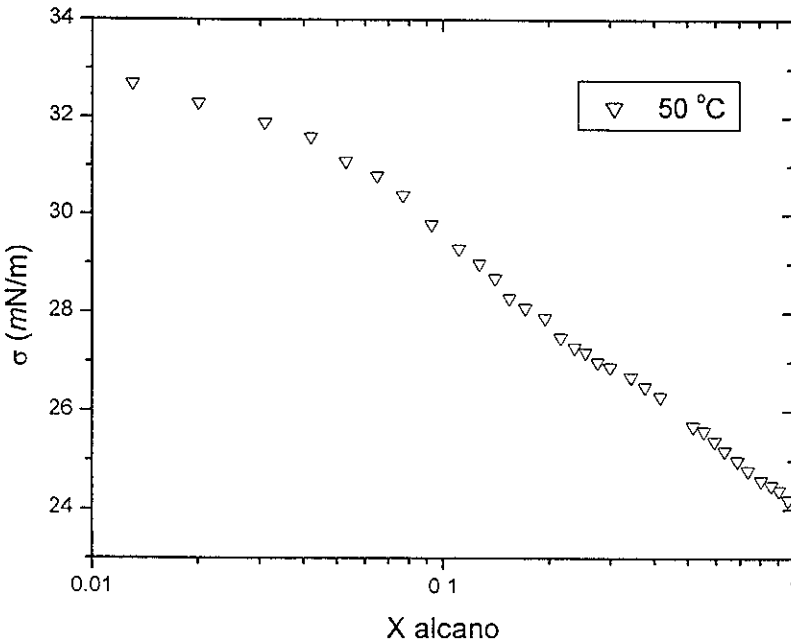


Figura 3.6 Tensión superficial experimental del sistema $\text{C}_4\text{E}_3 + n\text{C}_{16}$ en función del logaritmo de la fracción mol del alcano a 50°C (TCSS = 45.31°C).

3.4.2 Sistemas 1,2-diol + alcano

En la figura 3.7 se presentan los resultados de las mediciones de la tensión superficial (método del anillo de Du Noüy) del sistema 1,2-pentanodiol (1,2-C₅) + ciclohexano (cC₆) en función de la composición del alcano a 40°C, por encima de su TCSS = 36.44°C.

Con respecto a los valores de σ para los componentes puros a 40°C, los resultados experimentales fueron de 30.1 y 24.2 mN/m para 1,2-C₅ y cC₆ respectivamente (su diferencia $\Delta\sigma = 5.9$ mN/m). El valor del alcano es consistentemente mayor al valor extrapolado en la literatura (21.9 mN/m, Riddick *et al*, 1986), si se considera que estos resultados (obtenidos con el método de Du Noüy) no fueron corregidos por carecer de las densidades respectivas en las disoluciones preparadas.

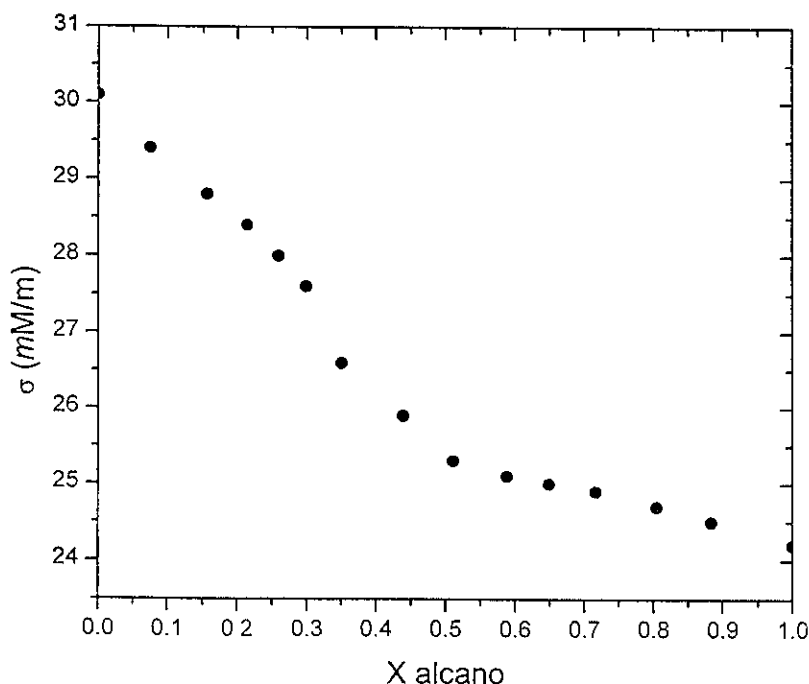


Figura 3.7 Tensión superficial experimental del sistema 1,2-C₅ + cC₆ en función de la composición del alcano a 40°C (TCSS = 36.44 °C).

Podemos observar una disminución gradual de tensión superficial en el sistema binario ($\Delta\sigma \approx 3 \text{ mN/m}$ en $\Delta X \approx 0.3$) en la región concentrada de 1,2- C_5 , lo que indica la adsorción del alcano. Si se traza la gráfica de tensión superficial vs el logaritmo de la composición del alcano (figura 3.8) para estos datos, se encuentra un claro cambio de pendiente en $X_{C_6} \approx 0.5$, más drástico en comparación con el cambio de pendiente que presenta el sistema $C_4E_3 + nC_{16}$ (figura 3.6).

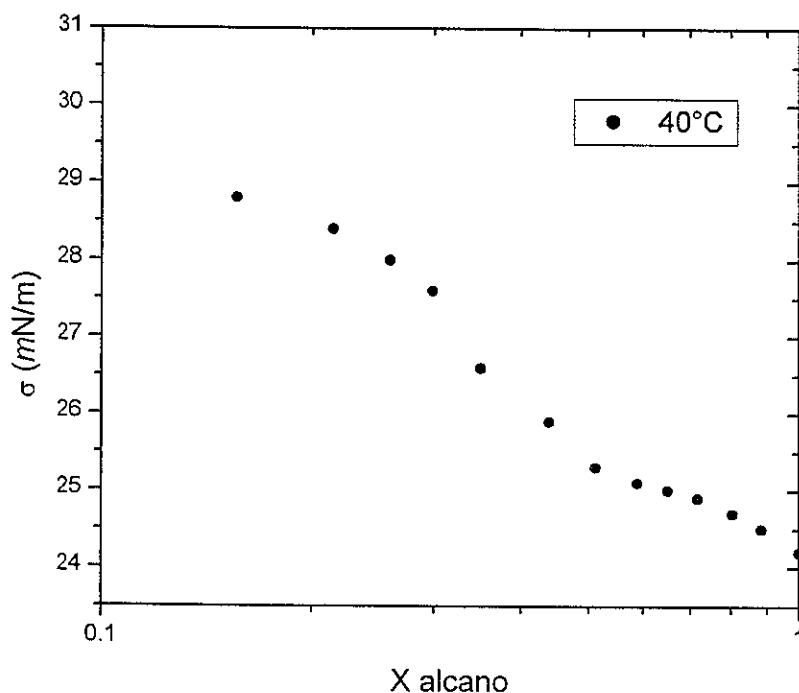


Figura 3.8 Tensión superficial experimental del sistema 1,2- $C_5 + cC_6$ en función de la composición del alcano a 40°C (TCSS = 36.44°C).

Los resultados experimentales de tensión superficial (método del anillo de Du Noüy) de los sistemas 1,2-hexanodiol (1,2- C_6) + n-octano (nC_8) y + 2,2,4-trimetilpentano (rC_8) en función de la composición del alcano a 25°C , por encima de sus TCSS = 23.34° y 17.18°C respectivamente, se presentan en la figura 3.9.

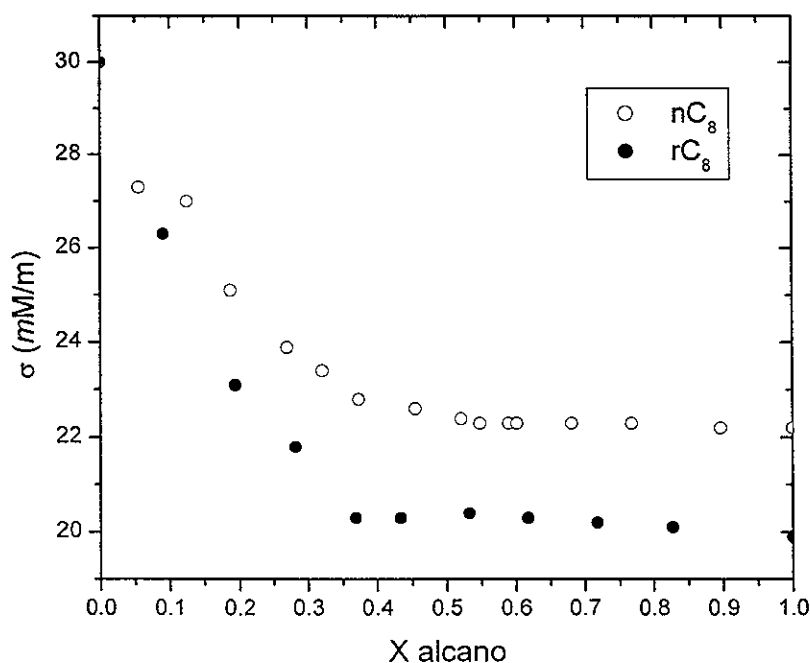


Figura 3.9 Tensión superficial experimental de los sistemas 1,2-C₆ + nC₈ y + rC₈ en función de la composición del alcano a 25°C (TCSS = 23.34° y 17.18°C, respectivamente).

Los valores experimentales obtenidos de σ para los componentes puros a 25°C fueron de 30.0, 22.2 y 19.9 mN/m para 1,2-C₆, nC₈ y rC₈ respectivamente (la diferencia $\Delta\sigma = 7.8$ mN/m para el sistema con n-octano y 10.1 mN/m para el sistema con isooctano). Los valores obtenidos para los alcanos son consistentemente mayores a los valores publicados en la literatura (21.18 mN/m para nC₈ y 18.32 mN/m para rC₈, Riddick *et al*, 1986) porque no fueron corregidos.

Como en los sistemas con alcoxi-alcoholes, los 1,2 dioles son los componentes con la mayor tensión superficial y ésta disminuye gradualmente al agregar el alcano ($\Delta\sigma \approx 7$ mN/m en $\Delta X \approx 0.4$ para el alcano lineal y $\Delta\sigma \approx 10$ mN/m en $\Delta X \approx 0.4$ para el alcano ramificado), lo que indica una gran adsorción del alcano. A partir de esta composición

($X_{\text{alcano}} \approx 0.4$, $X_{1,2-C_6} \approx 0.6$) la tensión superficial de la disolución se mantiene prácticamente constante, lo que puede indicar que la superficie ha sido saturada por el alcano.

Al trazar la gráfica de tensión superficial vs el logaritmo de la composición del alcano para estos datos se observa más claramente el cambio de pendiente en $X_{\text{alcano}} \approx 0.4$ (figura 3.10).

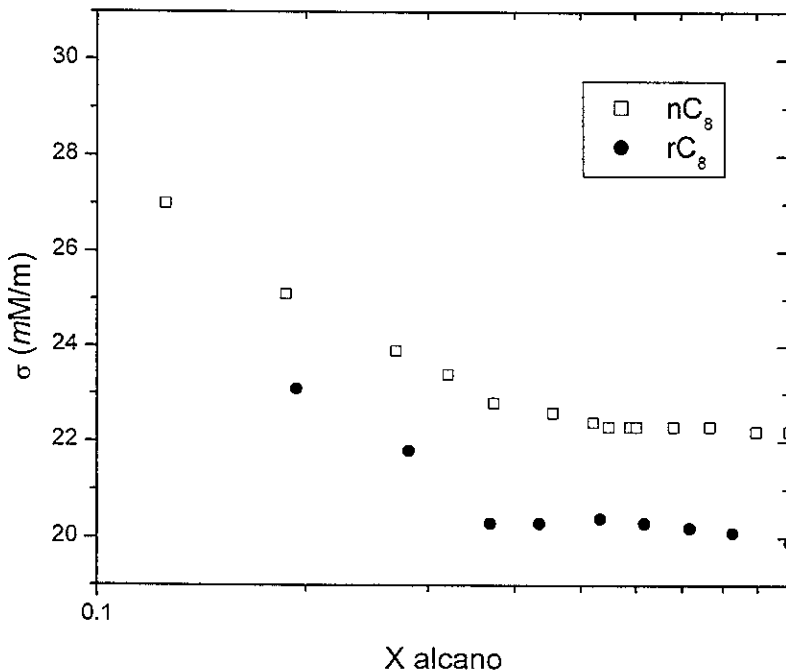


Figura 3.10 Tensión superficial experimental de los sistemas 1,2- C_6 + nC_8 y + rC_8 en función del logaritmo de la composición del alcano a 25°C (TCSS = 23.34° y 17.18°C, respectivamente).

La meseta que se presenta en la gráfica σ vs composición de las figuras 3.9 y 3.10 y que ocurre desde $X_{\text{alcano}} \approx 0.4$ hasta $X_{\text{alcano}} \approx 1.0$ puede deberse a la cercanía al punto crítico.

Se ha publicado (Bikerman, 1958; Widom, 1977; Bowers *et al*, 1996) que la conducta de la curva de σ vs X en las cercanías de la TCSS presenta un punto de inflexión horizontal alrededor de la composición crítica, que en este caso es $X_{1,2-C_6} \approx 0.235$ ($X_{\text{alcano}} \approx 0.765$) para el alcano lineal a 25°C (1.66°C por encima de su TCSS) y $X_{1,2-C_6} \approx 0.239$ ($X_{\text{alcano}} \approx 0.761$) para el alcano ramificado a 25°C (7.82°C por encima de su TCSS). Este punto de inflexión es difícil de ubicar en el sistema $1,2-C_5 + cC_6$ a 40°C (3.56°C por encima de su TCSS) en la figura 3.7.

3.5 Resultados experimentales de la estabilidad de espuma transitoria vs composición.

En virtud de la relación que tiene el comportamiento de tensión superficial y estabilidad de espuma transitoria en función de la composición (figura 1.20, capítulo de antecedentes), los resultados de tensión superficial para cada sistema permitieron fijar el intervalo de composición donde se determina la estabilidad de la espuma transitoria. Para cada sistema binario, se eligió determinar la estabilidad de espuma transitoria alrededor de la composición donde se presentara el mayor cambio en la tensión superficial. Las temperaturas de trabajo fueron las mismas en las que se determinó la tensión superficial.

3.5.1 Sistemas alcohalcohol + alcano

La figura 3.11 nos muestra resultados típicos del volumen de espuma V generado para diferentes flujos volumétricos F de gas, en el intervalo 0 a 2 cm³/seg (120 cm³/min), a diferentes composiciones de un sistema binario, en la región de concentración diluída de alcano.

En este caso, el sistema en cuestión es C₂E₂ + nC₁₆ a 25°C y se presentan resultados en el intervalo de composición rico en el anfillo. Se incluyen en esta gráfica, para dos puntos experimentales, las incertidumbres (+) asociadas al flujo ($\partial F < 1 \text{ cm}^3/\text{min} \approx 0.02 \text{ cm}^3/\text{seg}$) y al volumen ($\partial V < 0.5 \text{ cm}^3$) y se observa que éstas no son más grandes que el cambio observado. También se incluyen en esta figura los ajustes lineales que se realizaron para cada conjunto de datos (líneas rectas que pasan por el origen) y se observa que, en

general, son significativamente diferentes unos de otros. Para cada composición existe una pendiente que representa la conducta encontrada : el volumen de la espuma transitoria aumenta linealmente al incrementar el flujo de nitrógeno suministrado al sistema.

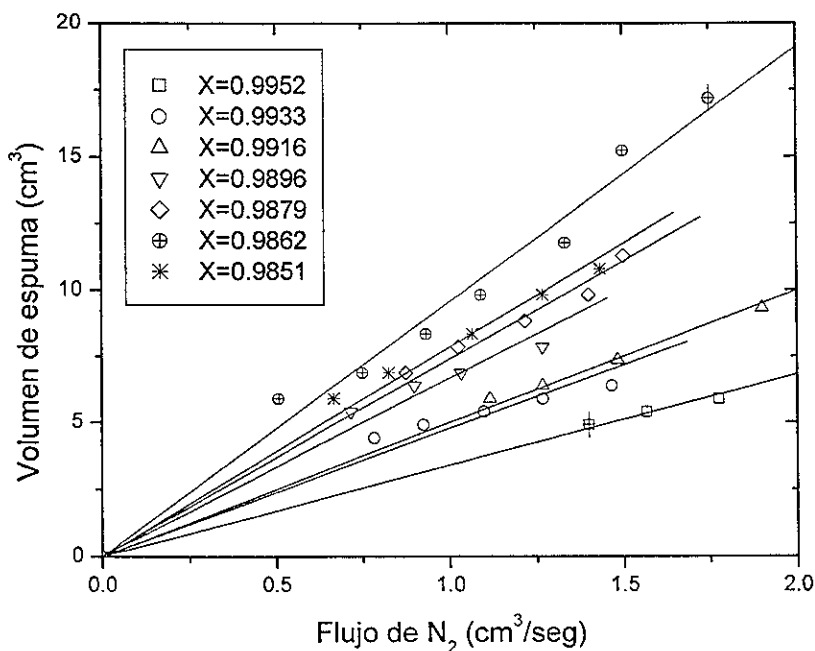


Figura 3.11 Resultados del volumen de la espuma transitoria vs flujo volumétrico de gas a diferentes fracciones mol del anfífilo en su región concentrada (sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ a $25^\circ C$)

Para tener una imagen más clara del tipo de espuma que este sistema forma, se toma el flujo de $1 \text{ cm}^3/\text{seg}$, donde se inyecta un mL de nitrógeno cada segundo a través del disco de vidrio poroso (poros $40\text{-}100\mu\text{m}$) hacia la disolución de composición inicial X. Las burbujas de gas atraviesan la disolución, se enriquecen de los componentes de la mezcla y se depositan temporalmente en su superficie (ver figura 2.6), con el tiempo forman una espuma de altura constante.

Si se analizan los resultados de esta figura se observa que al disminuir la composición del anfífilo (o aumentar la del alcano) el cambio de volumen de espuma es mayor (aunque pequeño) al aumentar el flujo de gas inyectado a la disolución, es decir, la pendiente dV/dF o estabilidad de espuma transitoria Σ expresada en segundos aumenta.

Para este sistema, los resultados de V vs F a la composición $X_{C_2E_2} = 0.9851$ indican un dV/dF menor que para $X_{C_2E_2} = 0.9862$ y esta desviación de la conducta general se debe a que en esta composición, se alcanza la región de solubilidad parcial. Si se intenta espumar en composiciones menores a esta fracción mol, se encuentra que la espuma no es estable.

Para una mejor representación de estos resultados, se traza la gráfica de la pendiente dV/dF o estabilidad de espuma transitoria Σ expresada en segundos en función de la composición del sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ a $25^\circ C$ (figura 3.12). En esta figura se incluyen, para dos puntos experimentales, las incertidumbres asociadas (δ) a la estabilidad de espuma transitoria ($\delta\Sigma < 0.2$ seg) y se observa que éstas no son más grandes que el cambio observado. La incertidumbre asociada a la fracción mol es muy pequeña y no se puede representar ($\delta X < 0.0001$). También se incluyen los resultados de Σ vs X y sus incertidumbres $\delta\Sigma$ para este sistema a $50^\circ C$.

En esta gráfica se observa que el anfífilo puro no espuma ni a 25° ni a $50^\circ C$. En el caso de las disoluciones a $25^\circ C$, la estabilidad de la espuma transitoria Σ aumenta al incrementar la composición del alcano en el sistema hasta un valor de casi 10 segundos en $X_{C_2E_2} = 0.9862$, es decir, al disminuir la composición del anfífilo (o aumentar la del alcano) se alcanza el límite de solubilidad parcial. Si se prepara una disolución de composición contenida dentro de dicho límite, la espuma desaparece.

Al aumentar la temperatura, se observa que Σ también aumenta al incrementar la composición del alcano, pero ahora se presentan magnitudes menores, es decir, menor estabilidad de espuma para una misma composición. Ambos resultados están en concordancia con lo publicado en la literatura (ver antecedentes, sección 1.10: relación entre estabilidad de espuma y diagramas de fase, figuras 1.13, Ross *et al*, 1976).

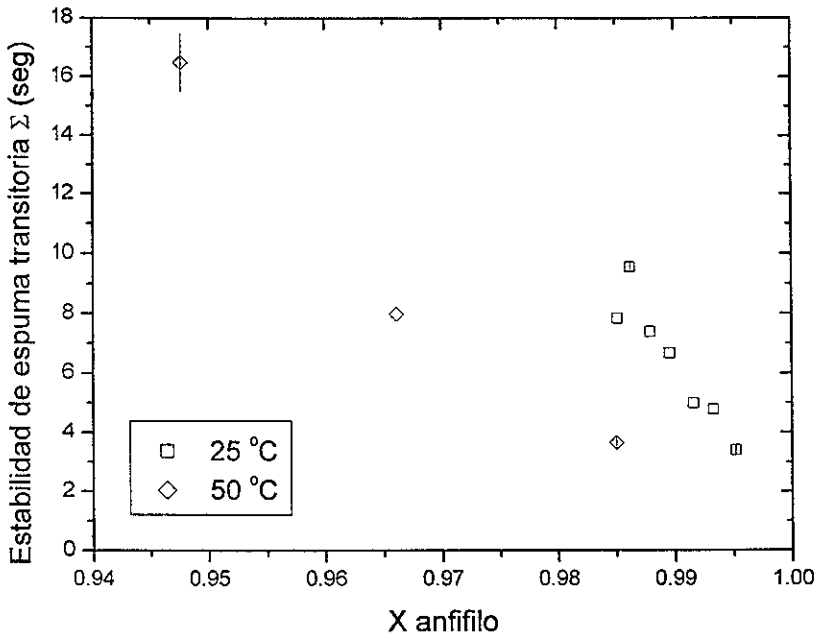


Figura 3.12 Resultados de la estabilidad de espuma transitoria Σ en función de la fracción mol del anfífilo para su región concentrada en el sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ a 25° y 50 °C.

El significado de la estabilidad de espuma transitoria Σ es el tiempo promedio que pasan las burbujas de gas en el interior de la espuma formada. Así, los resultados de la figura 3.12 nos indican que la espuma más estable de este sistema tiene burbujas que permanecen dentro de la espuma por 17 segundos, que es un tiempo común para espumas transitorias (Kitchener, 1964).

En ambas curvas Σ vs X , se lograron determinar pocos puntos de Σ en la región rica en alcohol (diluída en el alcano) debido a su poca solubilidad en las temperaturas de trabajo. Basta ver el diagrama de fases de este sistema (figura 3.1) para notar esto.

Al realizar mediciones con el alcano puro y en la región diluída del alcoخالcohol ($X_{C_2E_2} < 0.1$) a 25°C, no se obtuvo espuma transitoria (Tabla 3.8), como se esperaba por la conducta invariante de la tensión superficial en función de la composición (figura 3.4).

Sistema C_2E_2 (1) + nC_{16} (2) a 25°C		
$X_1=0.0363$	$X_2=0.9637$	NO EXISTE ESPUMA
$X_1=0.0516$	$X_2=0.9484$	NO EXISTE ESPUMA
$X_1=0.0649$	$X_2=0.9351$	NO EXISTE ESPUMA
$X_1=0.0811$	$X_2=0.9189$	SEPARACIÓN DE FASES

Tabla 3.8 Resultados de espumabilidad en la región diluída del alcoخالcohol (concentrada en el alcano) para el sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ a 25°C.

Los resultados de Σ vs X para el sistema $C_4E_3 + nC_{16}$ a 25° y 50°C se presentan en la figura 3.13. A 25°C, este sistema es parcialmente soluble (figura 3.1) y la conducta de su espuma transitoria es muy similar a la del sistema $C_2E_2 + nC_{16}$ (figura 3.12).

Sin embargo, a 50°C, a pesar de que inicialmente se obtienen espumas de menor estabilidad, al aumentar la composición se presenta un máximo en Σ relativamente alto (16 segundos) en forma de pico alrededor de la composición equimolar, que se ubica en las cercanías de la composición crítica de solubilidad ($X_{C_4E_3} = 0.421$).

A la temperatura de 50°C, este sistema se encuentra a menos de cinco grados por encima de su TCSS, la tensión superficial del C_4E_3 es de 33.0 mN/m, de 24.0 mN/m para nC_{16} y de casi 26 mN/m para la disolución de composición equimolar, lo que representa una $\Delta\sigma$ de 7.0 mN/m.

La disminución de la estabilidad de la espuma transitoria con el aumento de temperatura para este sistema puede deberse a la lejanía de la separación de fases (donde se supone que es máxima, Ross et al, 1975, 1976 & 1987) o que, al aumentar la temperatura, se tienen elasticidades y viscosidades superficiales de menor magnitud, mayor evaporación, etc. y el conjunto de dichos factores, producen una espuma menos estable (Prins *et al*, 1998; Pugh, 1996; Tuinier *et al*, 1996).

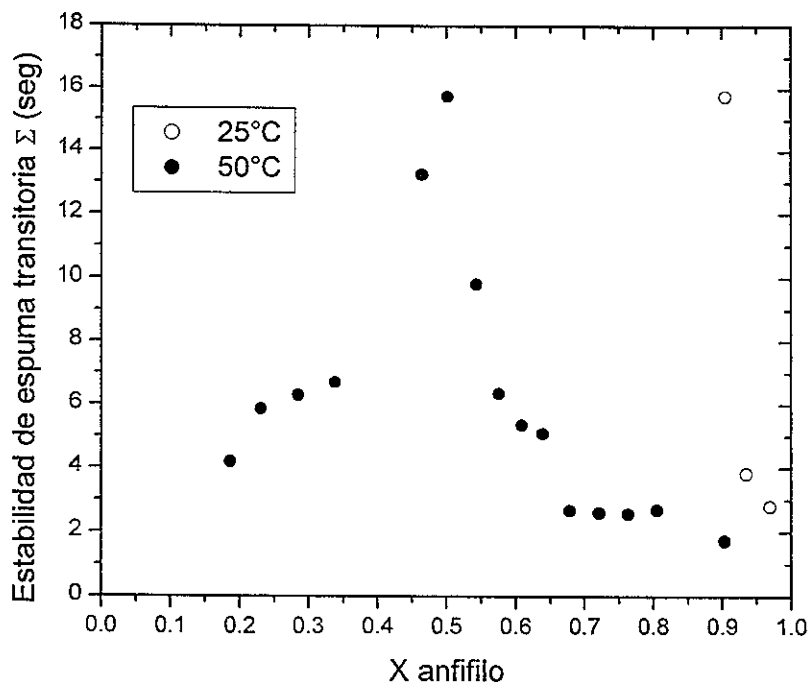


Figura 3.13 Resultados de la estabilidad de espuma transitoria Σ en función de la fracción mol del anfífilo del sistema $C_4E_3 + n-C_{16}$ a 25 y 50°C (TCSS = 45.31 °C).

Al comparar la estabilidad de las espumas de los dos alcoholes estudiados en *n*-hexadecano a 25°C (figura 3.14), se observa que el sistema con el anfífilo C_2E_2 (menos compatible con el alcano y, por lo tanto, de menor solubilidad) presenta una mayor estabilidad de espuma que la del sistema con el anfífilo C_4E_3 (más compatible, de mayor solubilidad) para una misma composición del anfífilo.

Para el primer sistema ($C_2E_2 + nC_{16}$) a 25°C, su espuma más estable medida ($\Sigma=10$ s) se presenta cuando $X C_2E_2 \approx 0.986$, en donde $\sigma \approx 31$ mN/m y su diferencia con el anfífilo puro ($\sigma = 33.1$ mN/m) $\Delta\sigma$ es de apenas 2 mN/m. Mientras que para el segundo sistema ($C_4E_3 + nC_{16}$), su espuma más estable ($\Sigma=16$ s) se presenta a mayor composición de

alcano ($X_{C_4E_3} \approx 0.9$) en donde $\sigma \approx 31 \text{ mN/m}$, a pesar de que su diferencia con el anfífilo puro ($\sigma = 36.2 \text{ mN/m}$) $\Delta\sigma$ sea mayor (5 mN/m).

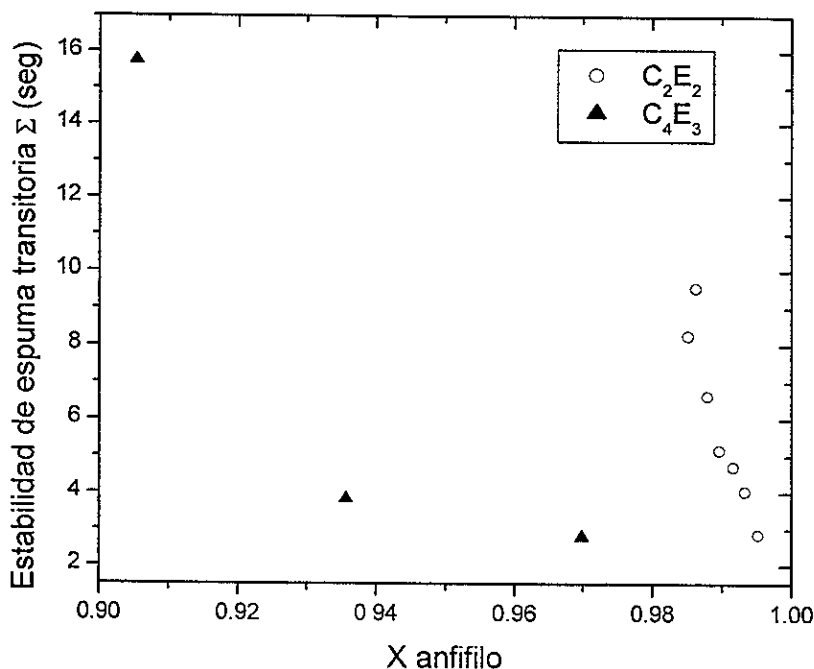


Figura 3.14 Resultados de la estabilidad de espuma transitoria Σ en función de la fracción mol del anfífilo de los sistema $C_2E_2 + n-C_{16}$ y $C_4E_3 + n-C_{16}$ a 25°C

3.5.2 Sistemas 1,2-diol + alcano

La figura 3.15 nos muestra el comportamiento de la estabilidad de la espuma transitoria del sistema $1,2-C_5 + cC_6$ a 40°C en el intervalo de composición rico en alcano. El alcano puro no presenta espuma, pero una pequeña cantidad de diol hace que se formen espumas transitorias que aumentan significativamente su estabilidad al incrementar la composición del diol, hasta que se alcanza un prominente pico máximo en Σ de aproximadamente 43 segundos en la fracción mol $X_{1,2-C_5} \approx 0.11$. Este valor se encuentra

entre los valores máximos de estabilidad de una espuma transitoria publicados en la literatura para sistemas con anfifilo en disolventes no polares (figura 1.13, Ross *et al*, 1975; figuras 1.19 y 1.20, Trejo *et al*, 1997) y en agua (figura 1.14, Elizalde *et al*, 1988).

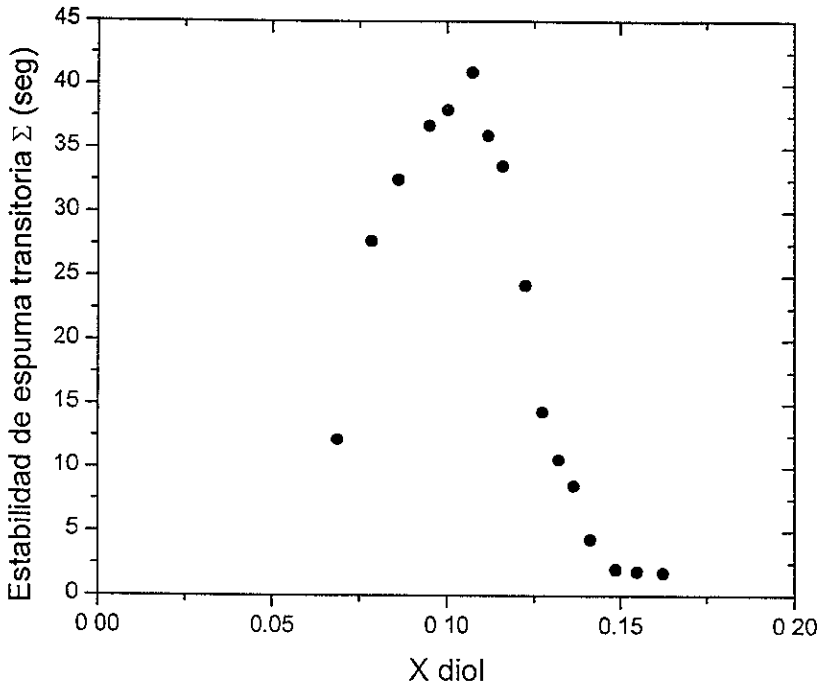


Figura 3.15 Resultados de la estabilidad de espuma transitoria Σ en función de la fracción mol del diol del sistema 12-C₅ + cC₆ a 40 °C (TCSS = 36.44 °C).

Para este sistema, la temperatura de trabajo de 40°C es apenas superior a su TCSS = 36.44°C, la fracción mol donde se presenta el pico máximo ($X_{1,2-C_5} \approx 0.11$) es muy cercana, aunque menor, a la composición crítica de solubilidad ($X_{1,2-C_5} = 0.186$), en donde la tensión superficial a esa composición es de $\sigma \approx 24.5$ mN/m y genera una disminución $\Delta\sigma$ de apenas 0.3 mN/m al compararse con el valor de 24.2 mN/m del alcano puro (y de 5.6 mN/m si se compara con el valor del diol puro, 30.1 mN/m). Estos resultados indican que la poca compatibilidad del diol con el alcano, expresada por su

cercanía a la separación de fases (Ross, 1987), puede ser el factor crucial en la estabilidad de espumas transitorias de sistemas no acuosos, más que la presencia de un gradiente importante de tensión superficial.

Es posible suponer que una pequeña cantidad de diol modifica radicalmente alguno o varios de los factores que incrementan la estabilidad de la espuma transitoria (viscosidad de bullo y superficial, elasticidad superficial, etc.). Por ejemplo, se sabe que el diol posee una viscosidad de bullo mucho mayor que el alcano (tablas 1.2 y 1.4) y tal vez esta propiedad, en el caso de la mezcla, se incrementa mucho en la región diluída del diol en forma similar a como un n-alcohol aumenta rápidamente la viscosidad de sus disoluciones en n-hexano (figura 3.16), provocando un aumento en la viscosidad del sistema y, por lo tanto, una mayor estabilidad de espuma transitoria. Esto podría explicar por qué la mayor Σ se encuentra a altas concentraciones de alcano.

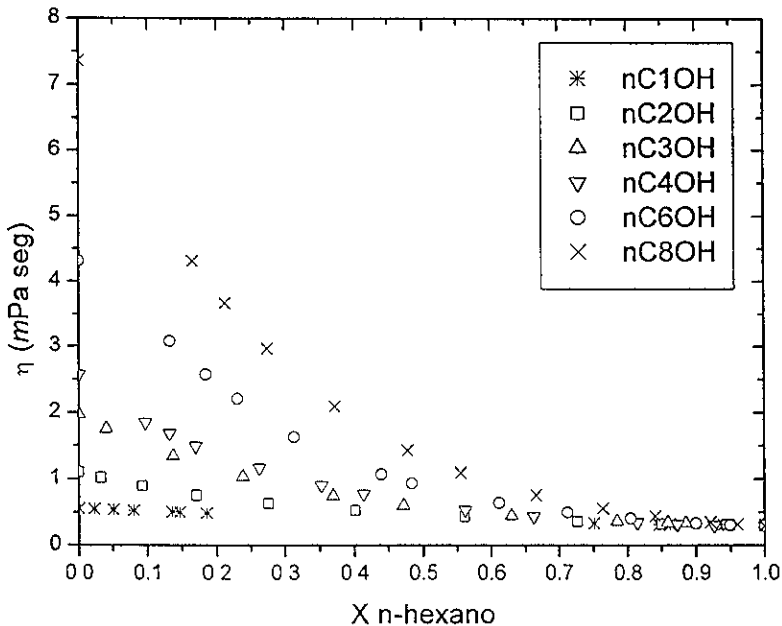


Figura 3.16 η vs X_{nC6} para mezclas n-ROH + nC6 a 25°C
(Franjo *et al*, 1995 & Orge *et al*, 1997)

Los resultados de la estabilidad de la espuma transitoria del diol 1,2-C₆ con dos alcanos (nC₈ y rC₈) a 25°C en todo el intervalo de composición se muestran en la figura 3.17. Se observa que ni el alcano ni el diol puro forman espuma, pero una pequeña cantidad del diol hace que se formen espumas transitorias que aumentan su estabilidad al incrementar la composición del diol, hasta que se alcanza un pico máximo en Σ de aproximadamente 18 segundos en la fracción mol X 1,2-C₆ \approx 0.30 para el sistema con el alcano lineal y de 23 segundos en la fracción mol X 1,2-C₆ \approx 0.35 para el sistema con el alcano ramificado.

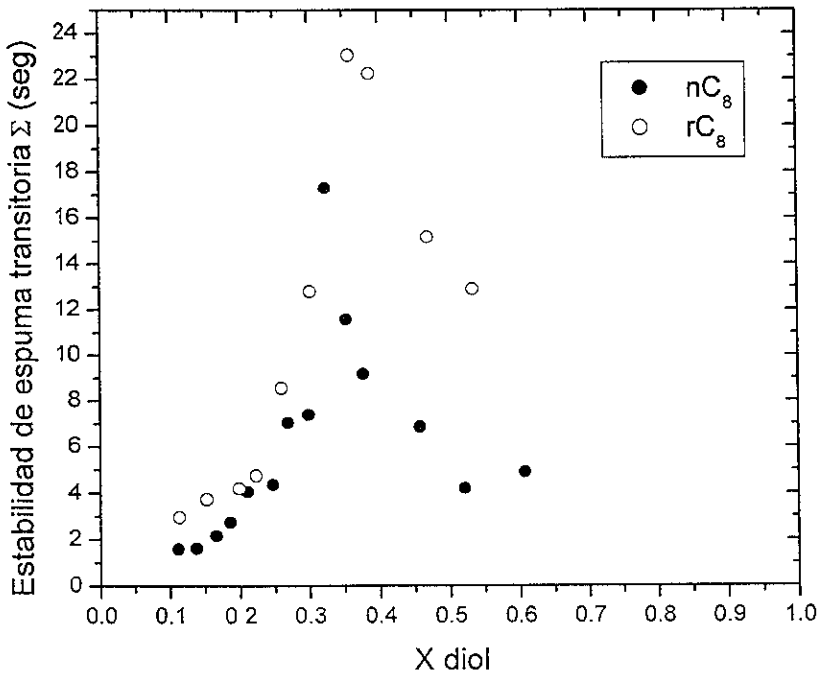


Figura 3.17 Resultados de la estabilidad de espuma transitoria Σ en función de la fracción mol del diol de los sistemas 1,2-C₆ + nC₈ y rC₈ a 25°C (TCSS = 23.34° y 17.18°C, respectivamente).

Para ambos sistemas, la temperatura de medición $T = 25^{\circ}\text{C}$ es apenas superior a su TCSS (23.34°C para el sistema con $n\text{C}_8$ y 17.18°C para el sistema con $n\text{C}_6$). La fracción mol donde se presenta el pico máximo ($X_{1,2-\text{C}_6} \approx 0.3$ para ambas) es muy cercana, aunque mayor, a la composición crítica de solubilidad ($X_{1,2-\text{C}_6} \approx 0.23$ para ambas) y la tensión superficial a esa composición ($\sigma \approx 22 \text{ mN/m}$ para el $n\text{C}_8$ y 20 mN/m para el $n\text{C}_6$) es prácticamente la misma que la de los alcanos puros (figura 3.9) lo que indica, de nueva cuenta, que la poca compatibilidad del diol con el alcano, expresada por medio de su cercanía a la separación de fases (Ross *et al*, 1987), debe ser el factor crucial en la estabilidad de espumas transitorias de sistemas no acuosos cuando no se presenta gradiente alguno de tensión superficial estática.

Para explicar por qué la estabilidad de la espuma transitoria del sistema con el alcano ramificado es más estable que la correspondiente al alcano lineal, uno puede considerar que el gradiente máximo de tensión superficial en el primer sistema ($\Delta\sigma = 10.1 \text{ mN/m}$) es mayor que para el segundo sistema ($\Delta\sigma = 7.8 \text{ mN/m}$), lo cual puede ser un factor importante, mas no determinante, a pesar de que dicha propiedad es de equilibrio, contrariamente a la formación y estabilidad de espumas transitorias, que es un fenómeno dinámico.

El mismo argumento puede aplicarse para explicar por qué los máximos de estabilidad de espuma transitoria, en estos sistemas, se presentan alrededor de una composición ($X_{1,2-\text{C}_6} \approx 0.3$) alejada de aquella donde el cambio de tensión superficial estática es máxima ($X_{1,2-\text{C}_6} \approx 0.6$ para ambas, ver figura 3.10).

3.6 Discusión general de resultados.

Para analizar la relación entre la estabilidad de espuma transitoria, la solubilidad y la tensión superficial de los sistemas aquí estudiados, se presenta, en las tablas 3.9 a 3.11, un resumen de los resultados obtenidos en este trabajo.

La tabla 3.9 incluye, para los sistemas a los que se les realizaron estudios por debajo de la TCSS y en el intervalo de composición rico en el anfifilo (1), los valores de tensión superficial de los componentes puros (σ_1 y σ_2) y su diferencia ($\Delta\sigma^{\circ}$) a la temperatura experimental. También se incluyen, para una misma composición diluida del alcano $X_2 \approx$

0.015, el valor obtenido de Σ y la diferencia entre la tensión superficial del anfifilo puro y la de la disolución σ_{sol} ($\Delta\sigma_{1sol}$).

Sistema (1+2)	T (°C)	TCSS (°C)	σ_1	σ_2	$\Delta\sigma^\circ = \sigma_1 - \sigma_2$ (mN/m)	Σ en $X_2 \approx 0.015$ (seg)	$\Delta\sigma_{1sol} = \sigma_1 - \sigma_{sol}$ en $X_2 \approx 0.015$
$C_2E_2 + nC_{16}$	25	73.37	33.1	26.0	7.1	10	2.3
$C_2E_2 + nC_{16}$	50	73.37	29.6	24.5	5.5	4	1.5
$C_4E_3 + nC_{16}$	25	45.31	36.2	27.0	9.2	2.8	2.0

Tabla 3.9 Análisis de resultados de espumabilidad en la región diluída del alcano y diferencias de tensión superficial para los sistemas C_mE_n (1) + alcano (2) estudiados por debajo de sus TCSS.

Estos resultados confirman que la espuma de mayor estabilidad ocurre a menor temperatura, pero además, se establece que esto ocurre sin importar la diferencia de tensión superficial entre los componentes puros $\Delta\sigma^\circ$ ó entre la disolución y el anfifilo puro a la misma composición diluída $\Delta\sigma_{1sol}$ (que es prácticamente igual para los tres sistemas). Esto hechos indican que la tensión superficial estática (una propiedad de equilibrio) no es un parámetro confiable en la predicción de espumas transitorias (un fenómeno dinámico). La discusión se centra ahora en los sistemas a los que se les realizaron estudios por encima de su TCSS, en un valor $\Delta T = T - TCSS$ y en todo el intervalo de composición. Para continuar el análisis de la relación entre espumabilidad, solubilidad y tensión superficial, la tabla 3.10 contiene los valores de tensión superficial de los componentes puros (σ_1 y σ_2), su diferencia ($\Delta\sigma^\circ$) y el valor máximo Σ a la temperatura experimental. En esta tabla se observa que todos estos sistemas medidos muy cerca de su TCSS presentan espumas transitorias estables (lo que se esperaba), pero su máximo no muestra una relación proporcional con los parámetros $\Delta\sigma^\circ$ ó ΔT , ya que incluso el sistema que presenta la máxima estabilidad es el de menor $\Delta\sigma^\circ$ y no es el que posee la menor ΔT . De nueva cuenta, la presencia de un gradiente importante de tensión superficial entre los componentes puros no garantiza una mayor estabilidad en las espumas transitorias de estos sistemas.

Sistema (1+2)	T (°C)	TCSS (°C)	$\Delta T = T - TCSS$ (°C)	σ_1	σ_2	$\Delta\sigma^\circ = \sigma_1 - \sigma_2$ (mN/m)	Σ máx (seg)
$C_4E_3 + nC_{16}$	50	45.31	4.69	33.0	24.0	9.0	16
$1,2-C_5 + cC_6$	40	36.44	3.56	30.1	24.2	5.9	43
$1,2-C_6 + nC_8$	25	23.34	1.66	30.0	22.2	7.8	18
$1,2-C_6 + rC_8$	25	17.18	7.82	30.0	19.9	10.1	23

Tabla 3.10 Análisis del valor máximo de espumabilidad y diferencias de tensión superficial para los sistemas C_mE_n (1) o 1,2-Diol (1) + alcano (2) estudiados por arriba de sus TCSS.

Con la finalidad de encontrar una correlación entre los valores máximos de Σ y la composición en donde se localiza, la tabla 3.11 presenta, para la composición donde ocurre el máximo en Σ , la diferencia entre la tensión superficial de la disolución con la del alcano puro ($\Delta\sigma_{sol2}$) y la del anfífilo puro con la tensión superficial de la disolución ($\Delta\sigma_{1sol}$). También se incluye la composición crítica del sistema (en términos de la fracción mol del anfífilo X_1) y la composición (en términos de X_1) donde ocurre el mayor cambio de tensión superficial en función de la composición ($\Delta_{max}(\partial\sigma/\partial X)$).

Sistema (1+2)	T (°C)	Tc (°C)	Xc (X_1)	X_1 de $\Delta_{max}(\partial\sigma/\partial X)$	X_1 en Σ máxima	$\Delta\sigma_{sol2} = \sigma_{sol} - \sigma_2$ en X_1 de Σ máx	$\Delta\sigma_{1sol} = \sigma_1 - \sigma_{sol}$ en X_1 de Σ máx
$C_4E_3 + nC_{16}$	50	45.31	0.421	0.8	0.50	2.0	7.0
$1,2-C_5 + cC_6$	40	36.44	0.186	0.5	0.11	0.3	5.6
$1,2-C_6 + nC_8$	25	23.34	0.235	0.6	0.30	≈ 0	≈ 7.8
$1,2-C_6 + rC_8$	25	17.18	0.239	0.6	0.35	≈ 0	≈ 10.1

Tabla 3.11 Análisis de la composición donde ocurre el máximo de espumabilidad y diferencias de tensión superficial para los sistemas C_mE_n (1) o 1,2-Diol (1) + alcano (2) estudiados por encima de sus TCSS.

Se observa que la composición donde ocurre el máximo en Σ : a) es cercana a la composición crítica, en cuyos alrededores se presenta un punto de inflexión horizontal en la curva de tensión superficial estática vs composición (Bikerman, 1958; Widom, 1977; Bowers *et al*, 1996), y b) está alejada de la composición donde ocurre el mayor cambio de tensión superficial estática en función de la composición, es decir, el mayor cambio de elasticidad superficial estática.

Las composiciones donde ocurren los máximos en Σ de estos sistemas se ubican en bajas concentraciones del anfifilo, donde se modifica muy poco o nada la σ estática del alcano $\Delta\sigma_{sol2}$, de mayor concentración.

En resumen, estos resultados confirman que en sistemas binarios de anfifilos con disolventes no polares, la estabilidad de espumas transitorias se favorece en la cercanía de la separación de fases (la incompatibilidad de dos componentes es un buen indicador de actividad superficial) y al disminuir la temperatura, como se ha establecido con anterioridad (Ross *et al*, 1975 y figura 1.20, Trejo *et al*, 1997). Sin embargo, la explicación adecuada del porqué ocurre esto (el posible enriquecimiento de la superficie por parte del componente de menor tensión superficial con la correspondiente modificación de la elasticidad y viscosidad superficial) no es clara aún.

Además, se esclarece la relación entre tensión superficial y espumabilidad en estos sistemas (Trejo *et al*, 1997): la conducta de la tensión superficial estática del sistema binario no permite predecir el comportamiento de las espumas transitorias.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones.

Con respecto a la solubilidad :

- i) Se confirma que, para un alcano dado, los 1,2-dioles presentan un máximo de solubilidad en C_6 y C_8 y esto puede explicarse con la teoría simple de disoluciones regulares.
- ii) La solubilidad líquido-líquido de un sistema 1,2-diol + n-alcano disminuye (es decir, su TCSS es mayor) al incrementar el tamaño del alcano, lo que está en desacuerdo con lo publicado en la literatura (Kahlweit, 1996).
- iii) La temperatura crítica de solubilidad superior TCSS de un sistema 1,2-diol + n-alcano disminuye al ramificar el alcano y disminuye aún más al ciclar el mismo.
- iv) El equilibrio líquido-líquido obtenido para el sistema $C_{12}E_2$ + n-Hexadecano reproduce los resultados publicados en la literatura.
- v) Las composiciones críticas de los sistemas 1,2-diol + alcano se desplazan a una baja fracción mol del diol (menores a 0.3) mientras que para los sistemas C_mE_n + alcano se ubican alrededor de la composición equimolar.

4.2 Recomendaciones para trabajos futuros.

- I) Se propone ampliar el estudio de solubilidad a más sistemas binarios diol + alcano para determinar el efecto del tamaño y la geometría del alcano, así como de la porción alquílica del diol en el equilibrio líquido-líquido de estas mezclas. En particular, los sistemas 1,2-octanodiol + n-octano, 1,2-hexanodiol + ciclooctano, 1,2-hexanodiol + n-hexano, 1,2-hexanodiol + ciclohexano etc.
- II) Se recomienda determinar otros parámetros en los sistemas estudiados, como tensión superficial dinámica, viscosidad de bulto, elasticidad superficial, viscosidad superficial, etc. para poder explicar la conducta de la estabilidad de espumas transitorias.
- III) Se recomienda estudiar la estabilidad de la espuma transitoria en sistema de anfífilos con alcanos donde el alcano sea el componente con la menor tensión superficial (como cicloalcanos + alcoholes) o donde los componentes de la mezcla tengan valores muy similares (como 1,2-hexanodiol (30.1 mM/m) + ciclooctano (29.8 mM/m)).
- IV) Se sugiere determinar el efecto del tamaño y la geometría del alcano en la estabilidad de las espumas transitorias. Para este caso, el estudio realizado puede ampliarse con resultados de sistemas similares, como 1,2-hexanodiol con n-hexano, ciclohexano y ciclooctano, y 1,2-octanodiol con n-hexano, ciclohexano, 2,2-dimetilbutano y n-octano.
- V) Se propone ampliar el estudio realizado en este trabajo, con los mismos sistemas, a diferentes temperaturas para poder trazar las curvas isafroicas (estabilidad de espuma constante) y tener un panorama más amplio de su conducta.

BIBLIOGRAFÍA

- Aspee A, Lissi EA, "Interfacial Free Energies and Surface Areas of Cycloalkanols and α,ω -Alkanediols at the Air-Water Interface", *Journal of Colloid and Interface Science* 205, 482-488 (1998)
- Asprion N, Hasse H, Maurer G, FT-IR spectroscopic investigations of hydrogen bonding in alcohol-hydrocarbon solutions, *Fluid Phase Equilibria* 186, 1-25 (2001)
- Barton AFM, CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, Boca Raton, CRC Press 2nd ed (1991)
- Batchelor HK, Clements PJ, McLure IA, "Thermodynamics of ternary mixtures exhibiting tunnel phase behaviour .1. Cyclohexane-perdeuterocyclohexane-perfluorohexane", *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 92, 2255-2262 (1996)
- Bevington PR, Robinson DK, Data Reductions and Error Analysis for the Physical Sciences, 2a. ed. McGraw-Hill (1991)
- Bikerman JJ, "The unit of foaminess", *Trans. Faraday Soc.* 34, 634-638 (1938)
- Bikerman JJ, Surface Chemistry, 64-76 Academic Press (1958)
- Bikerman JJ, Foams, Springer-Verlag (1973)
- Bowers J, McLure IA, "A Regular Solution Theory Treatment of the Surface Tension of the Noncritical Liquid/Vapor Interface in Mixtures of a Dimethylsiloxane or an Alkane + a Perfluoroalkane near a Critical End Point", *Langmuir* 12, 3326-3333 (1996)
- Brinkley RL, Gupta RB, "Intra- and Intermolecular hydrogen bonding of 2-methoxyethanol and 2-butoxyethanol in n-hexane", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 4823-4827 (1998)

- Carmona FJ, González JA, de la Fuente IG, Cobos JC, "Thermodynamic Properties of N-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. X. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol or 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol and Selected Alkanes", *Journal of Chemical and Engineering Data* 44, 892-895 (1999)
- Carmona FJ, González JA, de la Fuente IG, Cobos JC, Bhethanabotla VR, Campbell SW, "Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols plus organic solvent mixtures. XI. Total vapor pressure measurements for n-hexane, cyclohexane or n-heptane+2-ethoxyethanol at 303.15 and 323.15 K", *Journal of Chemical and Engineering Data* 45, 699-703 (2000)
- Carmona FJ, Bhethanabotla VR, Campbell SW, González JA, de la Fuente IG, Cobos JC, "Thermodynamic properties of (n-alkoxyethanols plus organic solvents). XII. Total vapour pressure measurements for (n-hexane, n-heptane or cyclohexane+2-methoxyethanol) at different temperatures", *Journal of Chemical Thermodynamics* 33, 47-59 (2001)
- Costas M, Patterson D, "Self-association of alcohols in inert solvents - apparent heat-capacities and volumes of linear alcohols in hydrocarbons", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 181, 635-654 (1985)
- Couper A, "Surface tension and its measurement" en Physical Methods of Chemistry 2nd ed, Vol IX Determination of surface properties, Rossiter BW, Baetzold RC (eds.) Wiley Interscience pp. 24-26 (1993)
- Curme GO, Johnston F, Glycols, American Chemical Society (1952)
- CRC Chemical Rubber Company, Handbook of Chemistry and Physics, 73rd. ed. CRC Press (1992).
- Dahlmann U, Schneider GM, "(Liquid + liquid) phase-equilibria and critical curves of (ethanol + dodecane or tetradecane or hexadecane or 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane) from 0.1-mPa to 120.0-mPa", *J. Chem. Thermodyn.* 21 (9) 997-1004 (1989)
- D'Arrigo G, Giordano R, Teixeira J, "Small-Angle Neutron Scattering Studies of Aqueous Solutions of Linear Alkanediols and Triols", *Langmuir* 16, 1553-1556 (2000)
- Defay R, Prigogine I, Bellemans A, Surface Tension and Adsorption, pp 158-207 Longmans (1966)
- Doerfler HD, "Interfacial tension values at liquid surfaces of the hydrocarbon/associated liquid type", *Colloid Polym. Sci.* 257, 387-391 (1979).

- Dolch E, Matovu A, Lichtenthaler RN, "VLE and LLE in binary 2-methoxyethanol/alkane systems", *Fluid Phase Equilibria* 29, 257-64 (1986).
- Dymond JH, "Vapor-liquid-equilibria in alkan-1-ol plus n-alkane mixtures", *Pure and Applied Chemistry* 66, 553-564 (1994)
- Elizalde F, Gracia J, Costas M, "Effect of Aggregates in Bulk and Surface Properties. Surface Tension, Foam Stability, and Heat Capacities for 2-Butoxyethanol + Water", *Journal of Physical Chemistry* 92, 3565-3568 (1988).
- Eustaquio-Rincón R, Ramírez LF, Trejo A, "Experimental liquid-liquid phase equilibria for binary systems: ethanenitrile with several hydrocarbon isomers", *Fluid Phase Equilibria* 149 (1-2) 177-189 (1998)
- Francis AW, Critical Solution Temperatures Advances in Chemistry Series 93; American Chemical Society: Washington D.C. p 3773-3780 (1961)
- Franjo C, Jiménez E, Iglesias TP, Legido JL, Andrade MIP, "Viscosities and densities of hexane plus butan-1-ol, plus hexan-1-ol, and plus octan-1-ol at 298.15-K", *Journal of Chemical and Engineering Data* 40, 68-70 (1995)
- Gaines Jr GL, Gaines III GL, "The interfacial tension between n-alkanes and poly(ethylene glycols)", *Journal of Colloid and Interface Science* 63, 394-398 (1978)
- Gaines Jr GL, "Surface and interfacial tension in systems of α,ω -alkanediols with n-alkanes", *Colloids and Surfaces* 8, 383-389 (1984)
- Garrett PR, Defoaming, Theory and Industrial Applications, Surfactant Science Series, Vol 45, Marcel Dekker, New York (1993)
- Glinski J, Chavepeyer G & Platten J, "Surface Properties of Diluted Aqueous Solutions of 1,2-Pentenediol", *J Chem. Phys.*, 111, 3233-3236 (1999)
- González JA, De La Fuente IG, Cobos JC, "DISQUAC behaviour close to critical points application to methanol plus alkane mixtures", *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 101, 219-227 (1997)
- González JA, Cobos JC, Carmona FJ, De La Fuente IG, Bhethanabotla VR, Campbell SW, "Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols - Part XV. DISQUAC characterization of systems of alkoxyethanols with n-alkanes or cyclohexane", *Physical Chemistry Chemical Physics* 3, 2856-2865 (2001)
- Harkins W, Jordan H, "A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring", *J. Am.Chem. Soc.* 52, 1751-1772 (1930)

- Hawrylak B. *et al*, "Viscosity, Surface Tension, and Refractive Index Measurements of Mixtures of Isomeric Butanediols with Water", *Journal of Solution Chemistry* 27, 827-841 (1998)
- Hiemenz P, Rajagopalan R. Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3ra. ed. Marcel Dekker, New York (1997)
- Hildebrand JH, Prausnitz JM, Scott RL, Regular and related solutions New York, Van Nostrand Reinhold Co. (1970)
- Jasper JJ, "The Surface Tensions of Pure Liquid Compounds", *J.Phys.Chem.Ref.Data.* 1, 841-1009 (1972)
- Jiménez E, Franjo C, Segade L, Legido JL, Andrade MIP, "Viscosities and densities for the 1-propanol plus n-heptane system at several temperatures", *Journal of Solution Chemistry* 27, 569-579 (1998)
- Jiménez E, Casas H, Segade L, Franjo C, "Surface tensions, refractive indexes and excess molar volumes of hexane plus 1-alkanol mixtures at 298.15 K", *Journal of Chemical and Engineering Data* 45, 862-866 (2000)
- Kahlweit M, Busse G, Faulhaber B, "Preparing Nontoxic Microemulsions with Alkyl Monoglucosides and the Role of Alkanediols as Cosolvents", *Langmuir* 12, 861-862 (1996).
- Kitchener JA, Foams and Free Liquid Films, Recent Progress in Surface Science, Vol 1, Academic Press (1964)
- Koga Y, "Vapour Pressures of Aqueous 2-Butoxyethanol Solutions at 25 °C: Transition in Mixing Scheme", *Journal of Physical Chemistry* 95, 4119-4126 (1991)
- Koga Y, "Mixing schemes in aqueous solutions of nonelectrolytes: A thermodynamic approach", *Journal of Physical Chemistry* 100, 5172-5181 (1996)
- Korösi G, Kováts ES, "Density and surface-tension of 83 organic liquids", *Journal of Chemical and Engineering Data* 26, 323-332 (1981)
- Kuranov GL, Kuz'mina AO, "Surface tensions and densities of cellosolve-hexane and cellosolve-alcohol solutions", *Vestnik Leningradskogo Universiteta Seriya Fizika Khimiya* 2, 118-20 (1985)
- Langoor MH, Kroon Batenburg LMJ, Van der Maas JH, "Conformational analysis of alkoxyalcohols - A combined IR and molecular mechanics study", *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 93, 4107-4113 (1997)

- Martínez R, González JA, de la Fuente IG, Cobos JC, "Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols plus organic solvent mixtures. XIV. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol and selected alkanes", *Journal of Chemical and Engineering Data* 45, 1036-1039 (2000)
- McLure IA, Sipowska JT, Pegg IL, "Surface tensions of (an alkanol + an alkane) .1. propan-1-ol + heptane", *J. Chem. Thermodyn.* 14, 733-741 (1982)
- Milewska A, Wolarek Z, Szydłowski J, "Deuterium isotope effects on the miscibility of nitromethane and water", *Fluid Phase Equilibria* 180 265-271 (2001)
- Missopolinou D, Panayiotou C, "On intramolecular and intermolecular hydrogen bonding", *Fluid Phase Equilibria* 156, 51-56 (1999)
- Nishimoto M, Tabata S, Tamura K, Murakami S, "Thermodynamic properties of the mixture of methoxyethanol and cyclohexane: Measurements at the temperatures 293.15, 298.15 and 303.15 K above and below UCST", *Fluid Phase Equilibria* 136, 235-247 (1997)
- Novak JP, Matous J, Pick J, Liquid-Liquid Equilibria, Elsevier Science Publishers, Praga pp 68-70 & 267-273 (1987)
- Orge B, Iglesias M, Rodríguez A, Canosa JM, Tojo J, "Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K", *Fluid Phase Equilibria* 133, 213-227 (1997)
- Papaioannou D, Panayiotou CG, "Surface tensions and relative adsorptions in hydrogen-bonded systems", *Journal of Chemical and Engineering Data* 39, 457-462 (1994a)
- Prins A, Van Kalsbeek HK, "Foaming behaviour and dynamic surface properties of liquids", *Curr. Opin. Colloid In.* 3, 639-642 (1998)
- Prud'homme RK, Kahn SA, Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker (1996)
- Pugh R, "Foaming, Foam Films, Antifoaming and Defoaming", *Adv. Colloid Interface Sc.* 64, 67-142 (1996)
- Quirion F, Magid LJ, Drifford M, "Aggregation and Critical Behavior of 2-Butoxyethanol in Water", *Langmuir* 6, 244-249 (1990).
- Rastogi AK, St. Pierre LE, "Interfacial phenomena in macromolecular systems. V. The surface free energies and surface entropies of polyethyleneglycols and polypropylene glycols", *Journal of Colloid and Interface Science* 35, 16 - 22 (1971)

- Riddick J, Bunger W, Sakano T, Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, 4a ed, Wiley, New York (1986)
- Ross S, Nishioka G, "Foaminess of binary and ternary solutions", *Journal of Physical Chemistry* 79, 1561-1565 (1975)
- Ross S, Nishioka G, "Foaming behavior of partially miscible liquids as related to their phase diagrams" en Akers RJ, Foams, Academic Press, New York 17-31 (1976)
- Ross S, "Foaminess and Capillarity in Apolar Solutions", en Eicke HF, Parfitt GD Interfacial Phenomena in Apolar Media, Surfactant. Science. Series Vol. 21, Cap 1, 1-39 Marcel Dekker, New York (1987).
- Ross S, Nishioka G, "Fundamental methods for measuring foam stability" en Prud'homme RK, Kahn SA Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker 275-285 (1996)
- Rowlinson JS, Swinron FL, Liquids and Liquid Mixtures, Pp 115-199 Buttherworths (1982)
- Rubio MA, González JA, de la Fuente IG, Cobos JC, "Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols plus organic solvents mixtures - VIII. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-methoxyethanol and alkanes (C₆H₁₂ and CH₃-(CH₂)_u-CH₃, u=3, 4, 6, 8)", *Fluid Phase Equilibria* 143, 111-123 (1998a)
- Rubio MA, González JA, de la Fuente IG, Cobos JC, "Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols plus organic solvent mixtures. IX. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-methoxyethanol or 2-ethoxyethanol and selected n-alkanes", *Journal of Chemical and Engineering Data* 43, 811-814 (1998b)
- Salcedo D, Autoasociación de 1,2-Dioles en Heptano y Tetracloruro de Carbono, *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM (1994)
- Sastry NV, Raj MM, "Viscosity behaviour of 2-butoxyethanol-N-hexane and-N-heptane mixtures at 303.15 and 313.15K", *Physics and Chemistry of Liquids* 30, 47-57 (1995)
- Sastry NV, Raj MM, "Dielectric constants, molar polarizations, and refractive indices for 2-butoxyethanol plus hexane and plus heptane at 30 degrees and 40 degrees C", *Journal of Solution Chemistry* 25, 1137-1149 (1996a)
- Sastry NV, Valand MK, "Viscosities and densities for heptane plus 1-pentanol, plus 1-hexanol, plus 1-heptanol, plus 1-octanol, plus 1-decanol, and plus 1-dodecanol at 298.15 K and 308.15 K", *Journal of Chemical and Engineering Data* 41, 1426-1428 (1996b)

- Sastry NV, "Densities, excess volumes, speeds of sound and excess isentropic compressibilities for 2-butoxyethanol plus n-hexane and plus n-heptane mixtures at 303.15 K and 313.15 K", *Fluid Phase Equilibria* 128, 173-181 (1997)
- Schram LL, The Language of Colloid and Interface Science: A Dictionary of Terms, American Chemical Society (1993)
- Schram LL, Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Advances in Chemistry Series, No. 242, American Chemical Society (1994)
- Snyder RB, Eckert CA, "Effect of third component on liquid-liquid critical point", *J. Chem. Eng. Data* 18, 282-285 (1973)
- Sørensen JM, Arit W, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Binary Systems, Chemistry Data Series, Vol V, Part 1, DECHEMA (1979)
- Staveley LAK, Milward GL, "Solutions of alcohols in non-polar solvents. Part IV. Some thermodynamic properties of glycols in benzene, heptane and cyclohexane", *Journal of the Chemical Society (London)* 4369-4337 (1957)
- Streitwieser A, Heatcock CH, Química Orgánica, Ed. Interamericana (1976).
- Tamura K, Osaki A, Murakami S, Laurent B, Grolier JPE, "Thermodynamic properties of binary mixtures $\{x(2\text{-alkoxyethanol})+(1-x)\text{n-octane}\}$: densities at 298.15 and 303.15 K and speeds of sound at 298.15 K", *Fluid Phase Equilibria* 173, 285-296 (2000)
- TRC (Thermodynamics Research Center) *International Data Series, Ser. A*, Thermodynamics Properties of Non-reacting Binary Systems of Organic Substances Table 6a, Liquid-Liquid Equilibrium (1980).
- Trejo LM, "Estudio Termodinámico de la Agregación de Anfífilos no iónicos C_mE_n en Agua y Disolventes no Polares", Tesis Doctoral, Fac. de Química, UNAM (1995)
- Trejo LM, Kronberg B, "Transient Foaminess, Surface Activity and Incompatibility in Non-Aqueous Binary Systems", *Abstracts Book of the Fifth Chemical Congress of North America* 1132-Special Topics in Physical Chemistry (Area 11) (1997).
- Tsierkezos N, Molinou I, "Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15 and 313.15 K", *Journal of Chemical and Engineering Data* 43, 989-993 (1998)
- Tuinier R, Bisperink CGJ, Van den Berg C, Prins A, "Transient foaming behavior of aqueous alcohol solutions as related to their dilational surface properties", *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 327-334 (1996)

- Tveekrem JL, Jacobs DT, "Impurity effects in a near-critical binary-fluid mixture", *Physical Review A* 27 (5) 2773-2776 (1983)
- Vinogradov SN, Linnel RH, Hydrogen Bonding, Van Nostrand Reinhold Co. (1971).
- Voutsas EC, Kontogeorgis GM, Yakoumis IV, Tassios DP, "Correlation of liquid-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon mixtures using the CPA equation of state", *Fluid Phase Equilibria* 132, 61-75 (1997)
- Weaire D, Hutzler S, The Physics of Foams, Clarendon Press (1999).
- Widom B, "Noncritical Interface Near a Critical End Point", *J.Chem.Phys.* 67, 872-880 (1977)
- Wilkinson, SG, "Alcohols" en Comprehensive Organic Chemistry Vol 1, Pt. 4 Alcohols, phenols, ethers and polyhydric alcohols, Barton D, Ollis, WD Pergamon Press 579 - 706 (1979)
- Wilson AJ, "Experimental techniques for the characterization of foams" en Prud'homme RK, Kahn SA Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker (1996)
- Wyatt DK, Grady LT, "Determination of solubility" en Physical Methods of Chemistry 2nd Ed. Vol VI Determination of thermodynamic properties Rossiter BW, Baetzold RC (eds.) Wiley Interscience 283-347 (1992)
- Yajnik NA *et al*, "The Relation Between Surface Tension and Vapor Pressure of Binary Mixtures" *Quart. J.Ind.Chem.Soc.* 3, 63-72 (1926)

APÉNDICE A

Curvas de coexistencia Líquido-Líquido

Todas las composiciones reportadas en los apéndices A,B y C están dadas en fracción mol.

Sistema 1,2-Pentanodiol + Ciclohexano

X_{diol}	T (°C)	$T_{\text{sólido}}$ (°C)
0.408	29.32	6.46
0.499	24.46	6.20
0.352	33.76	6.30
0.304	34.66	6.62
0.253	35.53	6.53
0.208	36.21	6.54
0.149	36.43	
0.111	33.28	
0.088	32.86	
$\delta X < 0.001$	$\delta T < 0.01$	

$T_{\text{sólido}}$ = Temperatura a la cual apareció una fase sólida

Sistema 1,2-Hexanodiol + n-Octano

(Noviembre, 2000)

X_{diol}	T (°C)
0.5962	9.15
0.5056	19.20
0.3933	23.36
0.2999	23.82
0.2594	24.56
0.2086	24.19
$\delta X < 0.0001$	$\delta T < 0.01$

(Agosto, 2001)

X_{diol}	T (°C)
0.5302	16.76
0.4704	20.63
0.4134	22.48
0.3606	23.16
0.5960	9.15
0.3208	23.46
0.2541	23.79
0.1989	23.67
0.1221	21.14
0.0787	17.16
$\delta X < 0.0001$	$\delta T < 0.01$

Sistema 1,2-Hexanodiol + 2,2,4-Trimetilpentano
(Noviembre, 2000)

X_{diol}	T (°C)
0.480	10.37
0.416	13.72
0.350	15.59
0.301	16.99
0.254	17.41
0.207	17.56
0.158	16.90
0.119	15.63
0.088	13.60
$\delta X < 0.001$	$\delta T < 0.01$

(Junio, 2001)

X_{diol}	T (°C)
0.4234	14.82
0.3481	16.32
0.3174	16.62
0.2823	16.97
0.2522	17.12
0.2090	17.06
0.1786	16.76
0.1394	15.87
0.1032	13.83
0.0771	12.04
$\delta X < 0.0001$	$\delta T < 0.01$

Sistema C₄E₃ + n-Hexadecano

X_{C₄E₃}	T (°C)
0.892	17.15
0.793	35.04
0.702	41.77
0.621	43.94
0.543	45.24
0.501	45.53
0.428	45.87
0.331	45.71
0.226	43.63
0.149	38.86
$\delta X < 0.001$	$\delta T < 0.01$

Sistema C₂E₂ + n-Hexadecano

X_{C₂E₂}	T (°C)
0.911	55.45
0.808	71.04
0.673	73.79
0.588	73.87
0.496	73.51
0.16	45.55
0.257	61.58
0.398	72.19
$\delta X < 0.001$	$\delta T < 0.01$

APÉNDICE B

Curvas de Tensión Superficial (σ) vs Fracción mol

Sistema 1,2-Pentanodiol + Ciclohexano

T=40°C

X_{diol}	σ (dinas/cm)
1.0000	30.1
0.9246	29.4
0.8440	28.8
0.7852	28.4
0.7404	28.0
0.7011	27.6
0.6492	26.6
0.5607	25.9
0.4887	25.3
0.4117	25.1
0.3505	25.0
0.2832	24.9
0.1951	24.7
0.1162	24.5
0.0000	24.2
$\delta X < 0.0001$	$\delta \sigma < 0.1$

Sistema 1,2-Hexanodiol + n-Octano

T=25°C

X_{diol}	σ (dinas/cm)
1.0000	30.0
0.9445	27.3
0.8746	27.0
0.8129	25.1
0.7299	23.9
0.6794	23.4
0.6264	22.8
0.5452	22.6
0.4788	22.4
0.4514	22.3
0.4106	22.3
0.3983	22.3
0.3188	22.3
0.2323	22.3
0.1032	22.2
0.0000	22.2
$\delta X < 0.0001$	$\delta \sigma < 0.1$

Sistema 1,2-Hexanodiol + 2,2,4-Trimetilpentano
T=25°C

X_{diol}	σ (dinas/cm)
1.000	30.0
0.910	26.3
0.806	23.1
0.718	21.8
0.631	20.3
0.566	20.3
0.501	20.2
0.467	20.4
0.383	20.3
0.282	20.2
0.173	20.1
0.000	19.9
$\delta X < 0.001$	$\delta \sigma < 0.1$

Sistema C₂E₂ + n-Hexadecano
T=25°C

$X_{\text{C}_2\text{E}_2}$	σ (dinas/cm)
1.000	33.1
0.989	31.0
0.980	30.6
0.975	29.8
0.965	29.0
0.958	28.9
0.950	28.9
0.942	28.9
0.901	28.9
0.198	26.5
0.116	26.5
0.078	26.5
0.040	26.5
0.000	26.0
$\delta X < 0.001$	$\delta \sigma < 0.1$

Sistema C₂E₂ + n-Hexadecano
T=50°C

X_{C₂E₂}	σ (dinas/cm)
1.000	29.6
0.990	28.3
0.982	28.1
0.975	27.4
0.966	27.2
0.959	26.8
0.949	26.0
0.940	25.4
0.933	25.4
0.925	25.4
0.161	24.5
0.113	24.5
0.074	24.3
0.040	24.1
δX<0.001	δσ<0.1

Sistema C₄E₃ + n-Hexadecano
T=25°C

X_{C₄E₃}	σ (dinas/cm)
1.000	36.2
0.996	35.0
0.984	34.2
0.956	33.3
0.936	32.3
0.917	31.7
0.899	30.8
0.880	30.6
0.863	30.6
0.172	27.6
0.155	27.6
0.143	27.6
0.118	27.4
0.080	27.1
0.038	27.0
0.000	27.0
δX<0.001	δσ<0.1

Sistema C_4E_3 + n-Hexadecano
 $T=50^\circ C$

$X_{C_4E_3}$	σ (dinas/cm)
1.000	33.2
0.987	32.7
0.980	32.3
0.969	31.9
0.958	31.6
0.947	31.1
0.935	30.8
0.923	30.4
0.907	29.8
0.889	29.3
0.873	29.0
0.859	28.7
0.845	28.3
0.828	28.1
0.805	27.9
0.784	27.5
0.763	27.3
0.745	27.2
0.723	27.0
0.700	26.9
0.656	26.7
0.624	26.5
0.584	26.3
0.530	26.1
0.483	25.7
0.445	25.6
0.405	25.4
0.366	25.2
0.311	25.0
0.262	24.8
0.196	24.6
0.140	24.5
0.096	24.4
0.038	24.2
0.000	24.0
$\delta X < 0.001$	$\delta \sigma < 0.1$

APÉNDICE C

Estabilidad de espumas transitorias (Σ)

Sistema 1,2-Pentanodiol + Ciclohexano
T=40°C

X_{diol}	Σ (seg)
0.0687	12.20
0.0785	27.71
0.0861	32.51
0.0950	36.73
0.1002	37.99
0.1073	40.97
0.1119	35.98
0.1160	33.58
0.1225	24.30
0.1274	14.41
0.1321	10.64
0.1365	8.58
0.1413	4.36
0.1487	2.04
0.1548	1.88
0.1624	1.76
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema 1,2-Hexanodiol + 2,2,4-Trimetilpentano
T=25°C

X_{diol}	Σ (seg)
0.5340	12.90
0.4697	15.16
0.3879	22.25
0.3589	23.05
0.3020	12.80
0.2603	8.57
0.2232	4.76
0.1990	4.20
0.1528	3.74
0.1135	2.96
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema 1,2-Hexanodiol + n-Octano
T=25°C

X_{diol}	Σ (seg)
0.6074	4.91
0.5207	4.20
0.4574	6.86
0.3767	9.19
0.3533	11.58
0.3243	17.30
0.2993	7.39
0.2690	7.05
0.2471	4.38
0.2108	4.07
0.1866	2.76
0.1660	2.18
0.1381	1.63
0.1120	1.59
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema C₂E₂ + n-Hexadecano
T=25°C

$X_{C_2E_2}$	Σ (seg)
0.9952	2.87
0.9933	4.04
0.9916	4.72
0.9896	5.17
0.9879	6.63
0.9862	9.56
0.9851	8.27
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema C₂E₂ + n-Hexadecano
T=50°C

$X_{C_2E_2}$	Σ (seg)
0.9850	3.22
0.9661	7.21
0.9476	20.51
$\delta X < 0.0001$	$\delta \Sigma < 0.02$

Sistema C₄E₃ + n-Hexadecano
T=25°C

X_{C₄E₃}	Σ (seg)
0.9698	2.80
0.9356	3.83
0.9053	15.76
δX<0.0001	δΣ<0.02

Sistema C₄E₃ + n-Hexadecano
T=50°C

X_{C₄E₃}	Σ (seg)
0.9036	1.73
0.8056	2.69
0.7635	2.57
0.7215	2.60
0.6790	2.67
0.6394	5.08
0.6092	5.36
0.5761	6.35
0.5439	9.81
0.5014	15.74
0.4642	13.25
0.3385	6.70
0.2854	6.29
0.2304	5.86
0.1860	4.18
δX<0.0001	δΣ<0.02