



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**EFFECTO DE LA GEOMETRÍA
MOLECULAR EN LA TENSIÓN
SUPERFICIAL. EL CASO DE SISTEMAS
BINARIOS AGUA/ALCOHOL Y
ALCANO/ALCOHOL**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
FRANCISCO JOSÉ TORNER MORALES



MEXICO, D.F.



2002

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profra. GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS

VOCAL: Profra. MARÍA EUGENIA COSTAS BASÍN

SECRETARIO: Profr. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

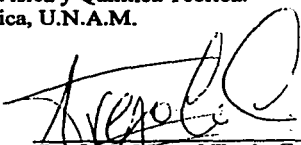
1er. SUPLENTE: Profr. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

2do. SUPLENTE: Profra. MARÍA GUADALUPÉ LEMUS BARAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:


Dr. Luis Miguel Trejo Candelas.

SUSTENTANTE:


Francisco José Torner Morales.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

***A Francisco, Lucía de Lourdes,
Lucía Olvido, Juan José,
María José y José Manuel.***

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme llegar a este momento.

A mis padres por su sacrificio y amor incondicionales.

A mis hermanos por su cariño y apoyo.

A toda mi familia por dar siempre lo mejor de cada uno en todas las circunstancias. Especialmente a mis abuelos María Teresa, Guadalupe, Lepoldo y Luis.

A mis amigos por su compañía y por compartir los momentos buenos y no tan buenos. En especial a Pepe, Heriberto, Jorge Horacio, Julián, Karla, Carlos Francisco, Mauro, Edgar y Gastón. A Domingo y Takeo por ayudarme en un momento crucial de mi vida.

A Luis Miguel Trejo por su tiempo, paciencia, apoyo y amistad.

Al profesor Ángel Piñeiro por su gran ayuda para este trabajo.

A las profesoras Glinda Irazoque, María Eugenia Costas y Guadalupe Lemus por su disposición y ayuda en la mejora de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por permitirme formar parte de ellas.

ÍNDICE

	Página
Introducción	1
Capítulo I Antecedentes	
1.1 Tensión superficial	4
1.2 Relación entre tensión superficial y estructura molecular en líquidos puros	6
1.2.1 Agua	6
1.2.2 Alcanos	8
1.2.3 Alcoholes	9
1.3 Tensión superficial de sistemas líquidos binarios	10
1.3.1 Sistemas normales e inusuales	11
1.3.2 Desviaciones de bulto y desviaciones de superficie	11
1.3.3 Diferencias entre sistemas acuosos y no polares con anfífilos	12
1.4 Propiedades fisicoquímicas de sistemas agua + alcohol	14
1.4.1 Solubilidad	14
1.4.2 Propiedades termodinámicas de exceso	16
1.4.3 Propiedades termodinámicas en la región diluida	19
1.4.4 Agregados de alcoholes en agua	22
1.4.5 Propiedades superficiales	23
1.5 Propiedades fisicoquímicas de sistemas alcano + alcohol	27
1.5.1 Solubilidad	27
1.5.2 Propiedades termodinámicas de exceso	28
1.5.3 Propiedades termodinámicas en la región diluida	30
1.5.4 Tensión superficial	31
Capítulo II Desarrollo Experimental	
2.1 Objetivos	36
2.2 Hipótesis	37
2.3 Diseño del experimento	37

2.4	Reactivos	38
2.5	Medición de la tensión superficial	41
2.6	Tratamiento termodinámico de datos experimentales de sistemas acuosos	44
2.6.1	Energía libre de Gibbs estándar de adsorción	45
2.6.2	Concentración superficial de saturación	47
2.6.3	Área transversal de las moléculas de soluto	48
2.6.4	Diámetro molecular efectivo	49
2.7	Tratamiento termodinámico de datos experimentales de sistemas no acuosos	49
2.7.1	Isotermas de adsorción	50
2.7.2	Tensión superficial de exceso	54
Capítulo III Análisis de Resultados		
3.1	Validación del método de presión máxima de burbuja	56
3.2	Sistemas alcohol C ₄ en agua	58
3.2.1	Resultados experimentales	58
3.2.2	Tratamiento y análisis de resultados	60
3.3	Sistemas alcohol en alcano	72
3.3.1	Resultados experimentales	73
3.3.2	Tratamiento y análisis de resultados	74
Capítulo IV Conclusiones y Recomendaciones		
4.1	Conclusiones	82
4.1.1	Sistemas alcohol en agua	82
4.1.2	Sistemas alcohol en alcano	83
4.1.3	Conclusiones generales	84
4.2	Recomendaciones para trabajos futuros	85
Bibliografía		87
Apéndices		93

FIGURAS

	Página
1.1 Fuerzas de atracción entre moléculas, en la superficie y en el interior del líquido	5
1.2 Estructura molecular del agua líquida que presenta muchos huecos y un empaquetamiento limitado. Las barras son los enlaces puente de hidrógeno entre átomos de oxígeno (grandes) y átomos de hidrógeno (pequeños) (Sastry, 2001)	7
1.3 Conducta típica de σ vs. $\log x$ en disoluciones acuosas de anfífilos (etanol ETOH y 2-butoxietanol C_4E_1) y tensoactivos (dodecil sulfato de sodio DSS) a 25 °C.	13
1.4 Conducta típica de σ vs x en disoluciones no polares de anfífilos en alcanos. El caso del sistema n-heptano + n-propanol a 25 °C (McLure et al, 1982).	14
1.5 Curvas experimentales de presión de vapor vs x_{alcohol} para varios alcoholes + agua a 25 °C donde tC ₄ OH = 2-metil-2-propanol (Gmehlin et al, 1977 & 1981)	16
1.6 H^E en función de x_{alcohol} para varios alcoholes + agua a 25 °C (Kertes, 1987)	17
1.7 H^E en función de x_{alcohol} para butanoles + agua a diferentes temperaturas donde i-BuOH = 2-metil-1-propanol, s-BuOH = 2-butanol & t-BuOH = 2-metil-2-propanol	18
1.8 Volúmenes molares de exceso parciales del alcohol en función de x_{alcohol} de alcoholes en agua a 25°C donde t-BuOH = 2-metil-2-propanol (Kertes, 1987).	19
1.9 Representación microscópica de los clatratos formados por moléculas de terbutanol (O) rodeadas de moléculas de agua () en los intervalos $0 < x < 1/22$ (izq.) y $1/22 < x < 0.16$ (der.) a 297.15 K (Iwasaki et al, 1977).	22
1.10 Tensión superficial σ en función del número de carbonos en la molécula de alcanos y alcoholes lineales, ramificados y cíclicos (Freitas et al, 2000) a 25 °C.	32
1.11 Curvas σ vs x nC ₆ para sistemas n-ROH + nC ₆ a 25 °C (Jiménez et al, 2000)	33
1.12 Curvas σ vs x cC ₆ para sistemas n-ROH + cC ₆ a 25 °C (Trieschmann, 1935)	33
1.13 Concentraciones superficiales del soluto (2) relativas al disolvente (1) ideal ($\Gamma_{2,1}^{\text{id}}$) y real ($\Gamma_{2,1}$) de n-propanol (A) y de n-heptano (S) a 30 °C.(McLure et al, 1982).	34
1.14 $\Gamma_{2,1}$ para los sistemas (a) n-hexano (1) + etanol (2) y (b) +1- propanol(2) a 25 °	35

(Papaioannou et al, 1994).

2.1	Tensiómetro de presión máxima de burbuja diferencial.	41
2.2	Esquema de π vs x en la región más diluida indicando la pendiente $(\partial\pi/\partial X_1)_{x \rightarrow 0}$.	46
2.3	Gráfica de π vs $\ln x$, que indica la pendiente máxima $\partial\pi/\partial \ln X$ posterior a la región diluida.	47
2.4	Conducta de σ^E y σ^E/x_1x_2 vs x_2 del sistema etanol + n-hexano a 25 °C.	55
3.1	Curva de tensión superficial contra composición del sistema n-heptano / 1-propanol a 25°C. }	57
3.2	Resultados obtenidos de tensión superficial contra composición de alcohol de los sistemas n-butanol (1B), 2-butanol (2B), 2-metil-1-propanol (2M1P), 2-metil-2-propanol (2M2P) y ciclobutanol (CB) en agua a 25°C.	59
3.3	Tensión Superficial de butanoles en agua contra composición del alcohol en escala logarítmica.	64
3.4	Estructuras moleculares tridimensionales de 1-butanol (A), 2-butanol (B), 2-metil-1-propanol (C) y 2-metil-2-propanol o terbutanol (D)	66
3.5	Estructura tridimensional del ciclobutanol	68
3.6	Datos experimentales de presión superficial reducida contra fracción volumen del alcohol de sistemas alcohol C_4 en agua a 25°C según el modelo ILE. La línea continua representa la curva de ajuste calculada con los parámetros α y β .	71
3.7	Tensiones superficiales para los nueve sistemas de alcohol C_5 en alcano C_8 a 25°C.	74
3.8	Tensiones superficiales de exceso para los tres sistemas estructuralmente similares de alcohol C_5 en alcano C_8 a 25°C.	79

CUADROS

	Página
1.1 Propiedades termodinámicas del agua líquida a 25 °C (Riddick et al, 1986).	6
1.2 Propiedades termodinámicas de algunos alcanos a 25 °C (Riddick et al, 1986 y para ciclooctano : (ρ, η) Fischer et al, 1986; (P.ebull.) Hegelson et al, 1998; (P.vap.) Anand et al , 1975 y (σ) Freitas et al, 2000).	8
1.3 Propiedades termodinámicas de algunos alcoholes a 25 °C (Riddick et al, 1986 y para cC_4OH y cC_5OH ; (ρ) Anand et al, 1975; (P.ebull. y P.vap.) Ambrose et al, 1987; (σ) Freitas et al, 2000) & (η) Komoroski et al , 1976). (<i>Valor extrapolado</i>)	10
1.4 Sistemas líquidos con conducta normal de σ vs x (Defay et al, 1966).	12
1.5 Solubilidad mutua a 25 °C (en fracción mol), temperatura crítica de solubilidad superior TCSS (en °C) y composición crítica en fracción mol (X_{OH}^c) de alcoholes + agua (Barton, 1984, excepto cC_5OH en Stephen et al, 1963 e <i>interpolado para cC_4OH</i>).	15
1.6 V (cm^3/mol), V^o (cm^3), $V - V^o$ (cm^3) y V_{22} ($cm^3/kg/mol$), de alcoholes en 21 disolución acuosa a 25 °C (Franks et al, 1985 y para cC_4OH y cC_5OH : Edward, 1979).	21
1.7 Fracción mol operacional (x_{op}) de la agregación de alcoholes en disolución 23 acuosa según resultados de fluorescencia (Zana, 1993) densidad y velocidad de sonido (Douheret, 1994 y 1995), entalpías (Tanaka, 96), compresibilidades (Tamura, 1999) y H^E_2 , V^E_2 , Cp^E_2 , etc (Tamura, 2000) a 25 °C.	23
1.8 ΔG_{ads} , ΔH_{ads} y $T\Delta S_{ads}$ (kcal/mol) de alcoholes en agua a 25 °C (Clint et al, 1969).	24
1.9 ΔG_{ads} (kJ/mol) de alcoholes en agua a 25 °C (Aspee et al, 1996 & 1998).	25
1.10 Γ_{sat} (moles/ m^2), a' ($\text{Å}^2/mol\acute{e}cula$) y σ en la saturación σ_{min} (mN/m) de 26 alcoholes en disolución acuosa a 25 °C (Jachimaska et al, 1995 & Aspee et al, 1996 & 1998).	26
1.11 x_{op} de alcoholes en agua a 25 °C (Kahlweit et al, 1991).	26
1.12 TCSS (en °C) y composición crítica (x_{OH}^c) de alcoholes + alcanos (González et al, 1997, para rC_8 y rC_9 (Higashiuchi et al, 1990), y para etanol (Dahlmann et al, 1989).	28

- 1.13 G^E y H^E (J/mol) equimolares de alcoholes + alcanos a 25 °C : 2,2- 29
dimetilbutano [rC_6] (Perez et al, 1985), n-octano + isómeros butanol (Jiménez
et al, 1988), ciclo C_5OH y ciclo C_6OH [H^E a $X_{OH} \sim 0.3$] (González et al, 1996a),
2-metil-2-propanol (González et al, 1996b), 2-propanol y 2-butanol (Gonzalez
et al, 1996c), cicloalcanos (Pifheiro et al, 2001).
- 1.14 V (cm^3/mol), V^o (cm^3) y $V - V^o$ (cm^3) de n-alcoholes en n-alcanos (# de 30
carbonos) a 25 °C (n-heptano : Treszczanowicz et al, 1985 y los demás :
Costas et al, 1987).
- 3.1 Valores de ΔG^o_{ads} de los sistemas de alcohol C_4 en agua experimentales y 61
publicados en la literatura (Aspee et al, 1996 & 1998).
- 3.2 Valores de Γ_{SAT} (mol/m^2) y área de ocupación superficial por molécula (a^s) en 62
 Å^2 de los sistemas de alcohol C_4 en agua experimentales y publicadas en la
literatura (Jachimska et al, 1995 & Aspee et al, 1996).
- 3.3 Valores de volúmenes molares y diámetros moleculares efectivos (véase 69
ecuación 2.12).
- 3.4 Valores de α , β y función objetivo (véase ecuación 2.20) obtenidos del ajuste 70
por computadora de los datos experimentales de los sistemas de alcohol C_4 en
agua aplicados según el modelo propuesto para la isoterma de Langmuir
extendida (ILE).
- 3.5 Valores de α , β y función objetivo obtenidos del ajuste por computadora de los 75
datos experimentales de los sistemas de alcohol C_5 en alcano C_8 aplicados
según el modelo propuesto para la isoterma de Langmuir extendida (ILE). Se
presenta $\Delta\sigma$ que es la diferencia de tensiones superficiales de los compuestos
puros.

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la estructura molecular sobre la tensión superficial en mezclas líquidas binarias a 25°C. Se investigaron solubilidades, estructura molecular y valores de tensión superficial en estado puro de diversos compuestos para determinar las mezclas idóneas a ser manejadas en este estudio. Los sistemas seleccionados fueron Alcoholes C₄ en Agua y Alcoholes C₅ en Alcanos C₈. Se midió la tensión superficial de las mezclas con el método de presión máxima de burbuja. La fracción mol (x) de las mezclas se determinó por pesada en una balanza analítica (incertidumbre $\delta x = 0.001$) a una temperatura de 25°C controlada en ± 0.05 °C. De los datos experimentales acuosos se calcularon parámetros de adsorción por el método clásico, tensiones superficiales de exceso y los parámetros de interacción molecular y adsorción superficial del modelo de isoterma de Langmuir extendida (ILE) (Piñeiro et al., 2001). De los datos experimentales de alcohol en alcano se calcularon tensiones superficiales de exceso y los parámetros del modelo ILE.

A partir de estos tratamientos se obtuvo que en las mezclas acuosas:

El alcohol cíclico es el que presenta una menor adsorción superficial seguido de los alcoholes ramificados y siendo el alcohol lineal el más adsorbido superficialmente.

Como se esperaba, en todas las mezclas acuosas manejadas aquellos componentes de menor tensión superficial presentan adsorción espontánea y desviaciones negativas respecto de la idealidad superficial.

El ciclobutanol presenta una porción alquílica compacta que le permite asociarse mejor en el bulto de la disolución acuosa presentando la menor adsorción superficial.

Se confirma que el compuesto más ramificado en disolución acuosa presenta menor tendencia a la adsorción superficial debido a la disminución de la hidrofobicidad por la reducción del área alquílica de interacción.

En los sistemas alcohol-alcano:

Las variaciones del comportamiento superficial de la mezcla al cambiar la estructura molecular del alcohol, son siempre menores de las obtenidas al variar la estructura molecular del alcano.

Cuando los componentes de la mezcla son de estructura similar, tienden a tener un comportamiento más parecido al de sus componentes puros.

En los alcanos, la tendencia a la adsorción superficial es: cíclico < lineal < ramificado, debido a que la interacción en el bulto se favorece con una estructura alquílica más expuesta.

En los alcoholes, la tendencia a la adsorción superficial es en general: cíclico < ramificado < lineal, es decir, similar a la de su comportamiento en medio acuoso.

Los modelos tradicionales de ajuste de σ , σ^E y π , resultaron ser poco efectivos por la carencia de sentido físico en muchos de los parámetros que involucran. El modelo ILE permitió cuantificar las interacciones moleculares y la actividad superficial en los sistemas manejados alcohol en agua y alcohol en alcano.

INTRODUCCIÓN

Cuando dos líquidos o un líquido y un gas están en contacto uno con otro, los separa una superficie llamada “*interfase*”, cuyas propiedades son diferentes a las de las dos fases. Una propiedad de las interfaces es la tensión superficial, que es una fuerza perpendicular a la superficie del líquido y dirigida hacia el seno de este.

La tensión superficial es producto de las fuerzas intermoleculares. Si dichas fuerzas son grandes y estables, la tensión superficial de una sustancia será mayor; tal es el caso del agua, donde su alta tensión superficial se debe a su organización molecular a través tanto de fuerzas de Van der Waals como de numerosos puentes de hidrógeno que generan fuerzas de cohesión muy grandes entre las moléculas de agua. Otros compuestos como los alcoholes y los alcanos poseen tensiones superficiales menores gracias a que sus fuerzas intermoleculares son más pequeñas.

El estudio de los fenómenos superficiales de los sistemas alcohol-agua y alcohol-alcano es importante a nivel industrial. Tal es el caso de la producción de detergentes, donde los tensoactivos juegan un importante papel. Estos, son compuestos capaces de interactuar en las interfaces líquido-líquido y líquido-gas y permitir que las grasas se disuelvan en agua logrando así remover la suciedad. Diversos tipos de alcoholes son utilizados en la síntesis de tensoactivos o como tensoactivos propiamente y también se usan, al igual que los alcanos, como disolventes. Las disoluciones de alcoholes en agua son usadas en la extracción y manipulación de materiales delicados como las proteínas (Franks & Desnoyers, 1985). Los sistemas ternarios de agua, alcoholes simples e hidrocarburos, debido a su similitud con las microemulsiones, sirven para el estudio de éstas (Lara &

Desnoyers, 1981; Vrbka, 1997). Así pues, estudiar el comportamiento superficial de estos sistemas implica un aporte para el avance en varios campos del conocimiento.

El estudio de la tensión superficial sirve como apoyo para la ampliación del conocimiento de otros fenómenos superficiales como la estabilidad de espumas transitorias cuya investigación es aun escasa y de importancia para muchos procesos industriales.

Las interacciones moleculares son un aspecto determinante en el comportamiento de la tensión superficial y el estudiar las diferencias entre el comportamiento de sistemas isoméricos permite tener una mejor visión del impacto que cambios pequeños en la estructura molecular ocasionan a nivel superficial. Se ha estudiado el efecto en varias propiedades superficiales de ramificar y ciclar la molécula del alcohol en disoluciones acuosas (p. ej. Aspee et al, 1996 & 1998; Jachimska et al, 1995) pero se carece del análisis en mezclas con alcanos.

En las tensiones superficiales de alcoholes y alcanos puros se encuentra que siempre se tiene una mayor tensión superficial en los compuestos cíclicos seguidos de su homólogo lineal y finalmente de los ramificados, donde a mayor ramificación disminuye el valor de la tensión superficial. Esto se explica en función de las interacciones moleculares; la ciclación de un compuesto aplanan la molécula aumentando la exposición de los grupos alquilo respecto de la estructura lineal, por lo que los elementos de la cadena hidrocarbonada se hacen más susceptibles de interactuar con otras moléculas, y en los compuestos puros este fenómeno favorece las fuerzas intermoleculares aumentando la tensión superficial. La ramificación del compuesto implica en cambio una reducción del área de contacto al aumentar la "esfericidad" de la molécula.

Respecto a los sistemas manejados en este estudio, para los sistemas acuosos se utilizaron los butanoles que son los isómeros de los alcoholes de 4 carbonos. Se prefirieron

éstos sobre los propanoles (alcoholes de tres carbonos) para poder disponer del compuesto cíclico, además de que en los butanoles hay más variantes de compuestos ramificados; también se prefirieron en vez de los pentanoles (C_5) debido a que estos últimos presentan una muy baja o en muchos casos nula solubilidad en agua y aunque la solubilidad reportada de los butanoles en agua también es baja, se consideró que era suficiente para obtener un intervalo de tensión superficial vs composición lo suficientemente grande como para observar el comportamiento de esta propiedad en dichos sistemas, lo cuál se confirma en los resultados.

Respecto a los sistemas alcohol - alcano, se usaron los pentanoles (isómeros de alcohol C_5) por tener viscosidades moderadamente altas así como por ser en su mayoría solubles en alcanos y por la disponibilidad de contar con los compuestos tanto cíclico como ramificados. Otra razón para haber elegido los pentanoles obedeció al hecho de que éstos en combinación con ciertos octanos poseen diferencias de tensión superficial suficientemente grandes lo que permite tener una mejor apreciación de los cambios de dicha propiedad en el intervalo de composición.

Se pretende hacer un tratamiento de los resultados experimentales de tensión superficial que permita visualizar los efectos de las diferencias moleculares entre los diferentes sistemas.

Esta tesis está compuesta de cuatro capítulos. En el Capítulo I se presenta información de los fenómenos superficiales así como información termodinámica publicada con anterioridad sobre los compuestos utilizados o similares. El Capítulo II contiene el desarrollo experimental y el tratamiento a utilizar con los datos experimentales. El Capítulo III contiene la presentación y análisis de los datos experimentales y el Capítulo IV expone las conclusiones del estudio y las recomendaciones para futuros trabajos.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Este capítulo incluye la información necesaria para la discusión de los resultados obtenidos. Se presenta la relación de la tensión superficial con la estructura molecular de homólogos vía datos termodinámicos de los compuestos puros, un panorama de la conducta de la tensión superficial de sistemas binarios así como los resultados publicados en la literatura de varias propiedades fisicoquímicas en los sistemas binarios de interés, enfatizando el efecto de la geometría molecular en las propiedades indicadas.

1.1 Tensión superficial

Cuando dos líquidos o un líquido y un gas, están en contacto uno con otro, están separados generalmente por una superficie llamada "*interfase*", de propiedades diferentes a las de las dos fases (Defay et al, 1966). Una propiedad común a estas interfases es la tensión superficial, que es la fuerza perpendicular a la superficie del líquido y dirigida hacia el interior (o bulto) de éste.

La tensión superficial se explica por las fuerzas de corto alcance (como las de Van der Waals, dipolo-dipolo, etc) entre las moléculas de un líquido. El efecto total de estas sobre las moléculas depende de su localización: las que se encuentran en el seno del líquido están sometidas a fuerzas de atracción en todas direcciones que permiten la anulación de fuerzas mutuas (véase figura 1.1), mientras que las que se encuentran en la superficie, son atraídas hacia el seno o bulto de la disolución, produciendo una fuerza contráctil interfacial.

Así, esta propiedad hace que un líquido en pequeñas cantidades tienda a contraerse espontáneamente, reduciendo tanto el área superficial como la energía libre superficial y por consiguiente adoptando formas de mínima superficie como la forma esférica en el caso de gotas de líquidos.

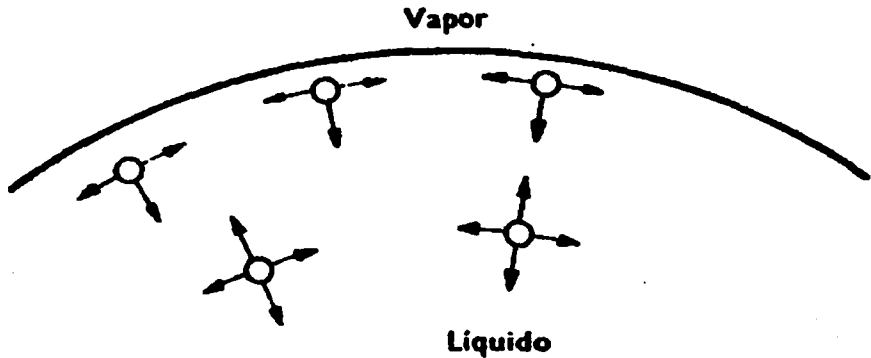


Figura 1.1. *Fuerzas de atracción entre moléculas, en la superficie y en el interior del líquido.*

Para aumentar la superficie del líquido han de moverse moléculas desde el seno del mismo hasta la superficie, contra las fuerzas de atracción intermoleculares. Por consiguiente para aumentar la superficie se realiza trabajo y por tanto se suministra energía; de éste modo, la tensión superficial se define como la energía necesaria para incrementar la interfase de un sistema, o bien, energía libre de superficie por unidad de área. Su magnitud en el sistema internacional es el N/m, pero como ésta es una unidad muy grande se prefiere trabajar con un submúltiplo (mN/m) que es idéntico a la dina/cm (fuerza sobre distancia), que es la unidad tradicional (Hiemenz, 1997).

En general, la tensión superficial disminuye con el incremento de la temperatura, debido a que la energía cinética de las moléculas se incrementa aumentando sus vibraciones y favoreciendo la disminución de las fuerzas de cohesión entre las moléculas.

1.2 Relación entre tensión superficial y estructura molecular en líquidos puros

La tensión superficial es una propiedad característica de cada sustancia y difiere considerablemente de una a otra. En el caso de los líquidos, como regla general, entre mayores sean las fuerzas atractivas entre sus moléculas, 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, 1997).

1.2.1 Agua

De los líquidos estudiados en ésta tesis el agua es la que posee la mayor tensión superficial en estado puro con un valor $\sigma = 71.8 \text{ mN/m}$ a 25°C . Otras propiedades termodinámicas de este líquido se presentan en el cuadro 1.1, donde es evidente señalar su baja presión de vapor y alto punto de ebullición.

Cuadro 1.1 Propiedades termodinámicas del agua líquida a 25°C (Riddick et al, 1986).

$\rho(\text{g/cm}^3)$	P.ebull.($^\circ\text{C}$)	P.vap.(torr)	σ (mN/m)	$(\partial\sigma/\partial T)$	η (cpoise)
0.9970474	100	23.758	71.81	0.1525	0.89025

El alto valor del punto de ebullición del agua (y otros valores anormales considerando su baja masa molar) puede explicarse microscópicamente : La molécula del agua posee una estructura de forma tetraédrica con el átomo de oxígeno en el centro, dos átomos de hidrógeno en dos vértices y dos pares de electrones desapareados en los otros, de manera que puede formar hasta cuatro enlaces tipo puente de hidrógeno. En estado líquido la mayoría de sus moléculas se encuentran totalmente enlazadas por puentes de hidrógeno que dan lugar a una estructura tridimensional (como en el hielo, véase figura 1.2) donde también se presentan regiones de moléculas semi enlazadas, cavidades y moléculas aisladas o monoméricas (Franks, 2000).

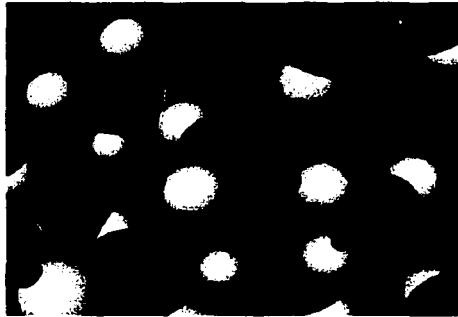


Figura 1.2. Estructura molecular del agua líquida que presenta muchos huecos y un empaquetamiento limitado. Las barras son los enlaces puente de hidrógeno entre átomos de oxígeno (grandes) y átomos de hidrógeno (pequeños) (Sastry, 2001)

Su alta tensión superficial es un reflejo de esta estructura molecular proyectada en la superficie, soportada por fuertes puentes de hidrógeno (Tanford, 1980, Freitas et al, 2000), lo que ha sido comprobado con técnicas espectroscópicas (Richmond, 2001) y de dispersión (Penfold, 2001)

1.2.2 Alcanos

Los alcanos puros son una de las familias de líquidos que presentan las tensiones superficiales más bajas. Esto se debe a que en estos compuestos sólo existen interacciones tipo Van der Waals (VdW).

La conducta de algunas de sus propiedades termodinámicas en función de su tamaño y forma molecular se pueden analizar con los datos del cuadro 1.2. Así, al incrementar la masa molar del alcano aumenta el punto de ebullición, se incrementa la densidad, disminuye la presión de vapor (Hegelson et al, 1998), aumenta la tensión superficial, etc. Y esto puede explicarse considerando que se incrementan las interacciones VdW y así las moléculas aumentan su cohesión entre sí.

Cuadro 1.2 Propiedades Termodinámicas de algunos alcanos a 25 °C (Riddick et al, 1986 y para ciclooctano : (ρ, η) Fischer et al, 1986; (P.ebull.) Hegelson et al, 1998; (P.vap.) Anand et al , 1975 y (σ) Freitas et al, 2000).

Alcano	ρ (g/cm ³)	P.ebull.(°C)	P.vap.(torr)	σ (mN/m)	$\partial\sigma/\partial T$	η (cpoise)
ciclohexano	0.77389	80.73	97.81	24.65	0.1195	0.898
n-hexano	0.65481	68.74	151.3	17.94	0.1022	0.294
2,2-DMB	0.64446	49.74	320	15.81	0.099	0.351
ciclooctano	0.8321	151.14	5.61	29.84		2.263
n-octano	0.69849	125.67	14.0	21.18	0.095	0.515
2,2,4-TMP	0.68781	99.24	49	18.32	0.089	0.476

2,2 DMB = 2,2-dimetilbutano, 2,2,4-TMP = 2,2,4-trimetilpentano

Al ramificar una molécula de alcano su forma geométrica se torna mas esférica lo que hace que disminuyan sus interacciones VdW y así su densidad, punto de ebullición y tensión superficial. Y en sentido opuesto, al ciclar una molécula de alcano, en general, su forma geométrica se aplana lo que hace que aumenten sus interacciones VdW y, por consecuencia, su densidad, punto de ebullición y tensión superficial. Por ejemplo, el cuadro 1.2 muestra que las tensiones superficiales de alcanos cíclicos son mucho mayores que las de los alcanos lineales y que las de estos son a su vez mayores que las de los alcanos ramificados.

1.2.3 Alcoholes

Los alcoholes puros presentan tensiones superficiales mayores que las de los alcanos correspondientes, seguramente porque estos compuestos presentan tanto interacciones Van der Waals como enlaces puente de hidrógeno gracias a su grupo -OH. Este grupo funcional les confiere una moderada polaridad y permite que se auto asocien.

La conducta de sus propiedades termodinámicas en función de su tamaño y forma molecular (cuadro 1.3) es similar a la que presentan los alcanos: al incrementar la masa molar o al ciclar su porción alquilica aumentan su punto de ebullición, densidad, tensión superficial, etc. y disminuye su presión de vapor.

Esta conducta puede explicarse si se considera que las fuerzas intermoleculares en el caso de las moléculas que forman los compuestos cíclicos son más intensas porque hay una mayor área de contacto entre ellas, cosa que disminuye para el caso lineal y aún más para el ramificado, donde la mayor ramificación implica una mayor "esfericidad" en la estructura de la molécula, reduciéndose el área de interacción entre moléculas.

Cuadro 1.3 Propiedades termodinámicas de algunos alcoholes a 25 °C (Riddick et al, 1986 y para C_4OH y C_5OH ; (ρ) Anand et al, 1975; (P.ebull. y P.vap.) Ambrose et al, 1987; (σ) Freitas et al, 2000) & (η) Komoroski et al , 1976). (*Valor extrapolado*)

Alcohol	ρ (g/cm ³)	P.ebull.(°C)	P.vap.(torr)	σ (mN/m)	$(\partial\sigma/\partial T)$	η (cpoise)
ciclobutanol	0.921	120	3.6	32.10		3.97
1-butanol	0.80575	117.725	6.83	24.24	0.086	2.571
2-butanol	0.80241	99.512	17.38	23.00	0.075	2.998
2Me1PrOH	0.7978	107.886	11.45	22.55	0.087	3.333
2Me2PrOH	0.7812	82.347	42.28	19.92	0.102	4.438
ciclopentanol	0.94291	140.42	2.12	33.02		5.97
1-pentanol	0.81080	137.983	2.20	25.16	0.088	3.513
2Me2BuOH	0.8050	102.0	16.7	22.33	0.088	3.548

2Me1PrOH = 2-metil-1-propanol, 2Me2BuOH = 2-metil-2-butanol, etc

Así, respecto a la tensión superficial, se observa que como compuestos puros, conforme aumenta el número de carbonos aumenta la tensión superficial. Y en muchos casos el alcohol lineal presenta una tensión superficial mayor a su isómero ramificado pero mucho menor a la tensión de su homólogo cíclico.

1.3 Tensión superficial de sistemas líquidos binarios

La conducta de las curvas σ vs composición (i. e. en fracción mol x) de sistemas líquidos binarios depende de las σ de los componentes puros, de las interacciones presentes en la mezcla y de la cercanía del sistema a su punto crítico de solubilidad.

1.3.1 Sistemas normales e inusuales

Al comparar la σ y la presión de vapor de los componentes puros se acostumbra clasificar a un sistema líquido binario en "normal" si el compuesto más volátil, de mayor presión de vapor, tiene la menor σ o en "inusual" cuando el compuesto más volátil, de mayor presión de vapor, tiene la mayor σ (Widom, 1977, Bowers et al, 1996).

Los sistemas normales son los más cotidianos (Defay et al., 1966, Riddick et al., 1986) pero los otros no son extremadamente raros, como ocurre en la mayoría de los sistemas tipo agua + anfililo, como el 2-butoxietanol (C_4E_1) (Koga, 1991) o tipo agua + tensoactivo.

Un anfililo es una molécula cuya estructura contiene dos porciones distinguibles, una de carácter polar y otra no-polar. Y un tensoactivo es un anfililo que posee una parte no polar equivalente al menos a ocho grupos metileno.

1.3.2 Desviaciones de bulto y desviaciones de superficie

Para predecir en forma general la conducta σ vs composición de un sistema líquido binario existe una regla cualitativa : "Las desviaciones observadas en la tensión superficial de mezclas son de signo opuesto a las desviaciones en la conducta de la presión de vapor" (Yainik et al, 1926, Defay et al, 1966). Al aplicar esta regla a mezclas líquidas se predice que si 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 $\sigma = \sigma_1x_1 + \sigma_2x_2$) y viceversa. Ejemplos del cumplimiento de esta regla son numerosos (Bikerman, 1958, Defay et al, 1966, Bowers et al, 1996) como se indica en el cuadro 1.4.

Cuadro 1.4. Sistemas líquidos con conducta normal de σ vs x (Defay et al, 1966).

Sistema	Desviación Bulto	Desviación Superficie
$C_6H_6 + CCl_4$	+	-
$CS_2 + CCl_4$	+	-
$C_6H_6 + CH_3COOH$	+	-
$C_6H_6 + CHCl_3$	-	+
$CH_3C_6H_6 + CCl_4$	-	+
Piridina + HCOOH	-	+

1.3.3 Diferencias entre sistemas acuosos y no polares con anfifilos

Este esquema permite diferenciar la conducta de σ vs x de los sistemas binarios acuosos de anfifilos (cuya mayoría es inusual) de disoluciones no polares de anfifilos (cuya mayoría es normal). Sin embargo, existen otras diferencias entre ambos sistemas. Por ejemplo, en las disoluciones acuosas de anfifilos (formados por moléculas cuya estructura contiene dos porciones distinguibles: una parte llamada “cabeza polar”, formada por uno o varios grupos polares y otra parte llamada “cola no polar” que suele ser una cadena hidrocarbonada, como los n-alcoholes) y tensoactivos (anfifilos donde con una cadena alquímica de seis carbonos, como el dodecil sulfato de sodio) se presenta una gran disminución de σ en un intervalo muy reducido de composición. Y este intervalo de x es de al menos un orden de magnitud mayor para los anfifilos que para los tensoactivos (figura 1.3).

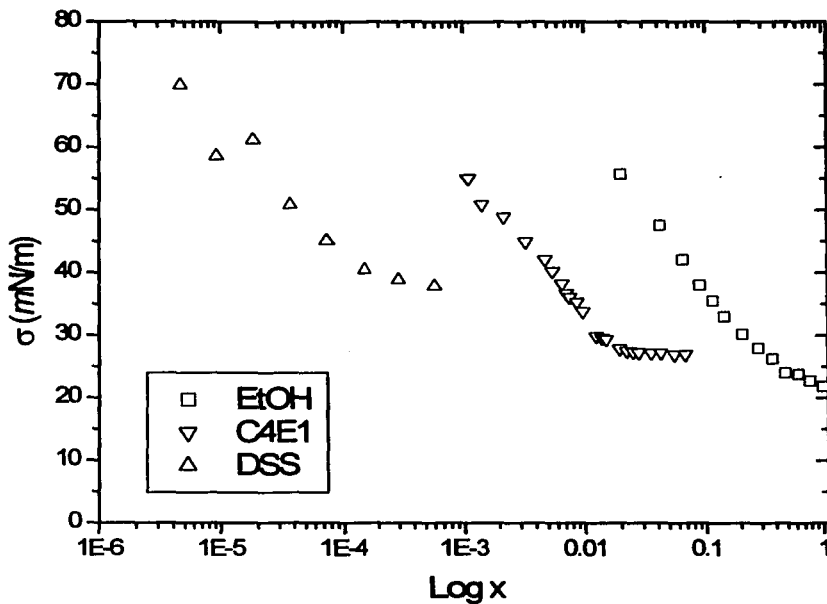


Figura 1.3. Conducta típica de σ vs $\text{Log } x$ en disoluciones acuosas de anfífilos (etanol EtOH y 2-butoxietanol C_4E_1) y tensoactivos (dodecil sulfato de sodio DSS) a 25°C .

En contraste, en las disoluciones no polares de anfífilos apenas ocurre un pequeño cambio de σ en todo el intervalo de x y, en muchas ocasiones, cuando el disolvente es un alcano este generalmente posee un menor valor de σ que el anfílico (Figura 1.4).

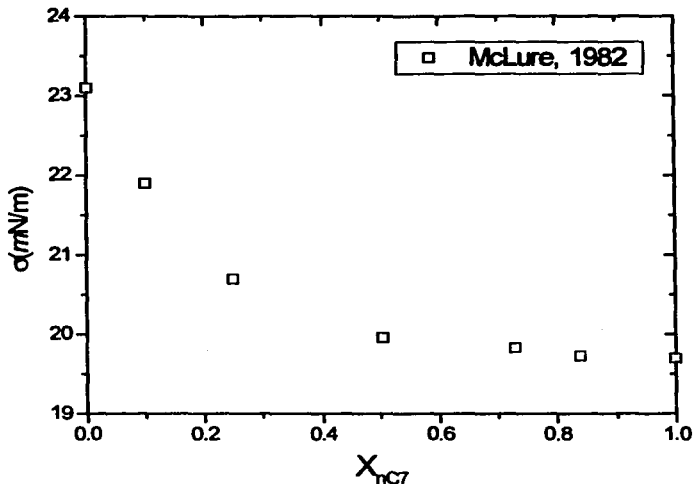


Figura 1.4. Conducta típica de σ vs x en disoluciones no polares de anfifilos en alcanos. El caso del sistema *n*-heptano + *n*-propanol a 25 °C (McLure et al, 1982).

1.4 Propiedades fisicoquímicas de sistemas agua + alcohol

Entre los resultados publicados en la literatura de varias propiedades fisicoquímicas en los sistemas agua + alcohol relacionados con este trabajo destacan los de solubilidad mutua, propiedades termodinámicas, en especial en la región diluida, y de tensión superficial.

1.4.1 Solubilidad

Los alcoholes más pequeños, metanol, etanol y 1-propanol son completamente solubles en agua en el intervalo de 0 a 100 °C y a presión atmosférica. Los *n*-alcoholes mayores a partir

del 1-butanol presentan una solubilidad parcial en agua que disminuye conforme aumenta la cadena de carbonos (véase cuadro 1.5).

Cuadro 1.5. Solubilidad mutua a 25 °C (en fracción mol), temperatura crítica de solubilidad superior TCSS (en °C) y composición crítica en fracción mol (X_{OH}^c) de alcoholes + agua (Barton, 1984, excepto cC_5OH en Stephen et al, 1963 e interpolado para cC_4OH).

Alcohol	X_{OH} en H_2O	X_{H_2O} en OH	TCSS	X_{OH}^c
ciclobutanol	0.02877	?	?	?
1-butanol	0.01905	0.5298	125.35	0.105
2-butanol	0.04321	0.6785	113.8	0.130
2Me1PrOH	0.02097	0.4520	134.1	0.123
ciclopentanol	0.01791	0.1342	?	?
1-pentanol	0.00458	0.3261	?	?
2Me2BuOH	0.02464	0.6032	?	?
ciclohexanol	0.00705	0.4170	184.0	0.083
1-hexanol	0.00106	0.2992	222.2	?

En general, se observa en el cuadro 1.5 que el efecto de ramificar o ciclar la porción alquílica del alcohol es incrementar la solubilidad mutua con respecto al alcohol lineal y así el alcohol 2-metil-2-propanol (*ter*-butanol) es completamente soluble en agua en el intervalo de 0 a 100 °C y a presión atmosférica (Barton, 1984).

No existen datos suficientes para analizar la conducta de la composición crítica con la geometría molecular.

1.4.2 Propiedades termodinámicas de exceso

En el estudio de mezclas se utilizan las funciones termodinámicas de exceso ($A^E = A_{\text{exp}} - A_{\text{ideal}}$, donde A_{exp} y A_{ideal} son las propiedades termodinámicas molares experimentales y de la disolución ideal) ya que expresan muy bien el grado de desviación de la idealidad observado en mezclas líquidas experimentales. Para las mezclas alcohol-agua se ha encontrado que, en general, sus valores equimolares son $G^E > 0$ (i. e. presentan desviaciones positivas a la ley de Raoult, véase figura 1.5), $H^E > 0$ y < 0 , $TS^E < 0$ (y de mayor magnitud que H^E), $V^E < 0$ y $C_p^E > 0$ (Rowlinson et al, 1982).

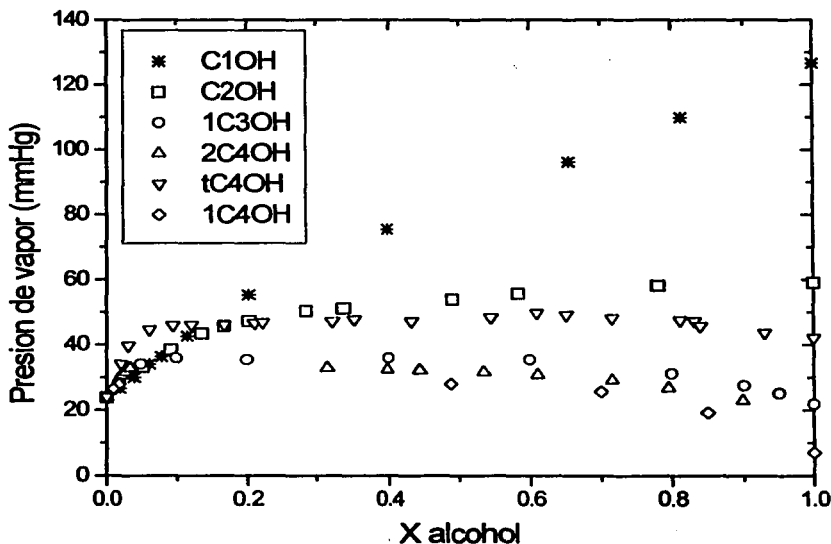


Figura 1.5. Curvas experimentales de presión de vapor vs x_{alcohol} para varios alcoholes + agua a 25 °C donde tC₄OH = 2-metil-2-propanol (Gmehlin et al, 1977 & 1981)

Un análisis más detallado de la entalpía de exceso H^E de los alcoholes más pequeños en agua indica que esta propiedad varía de positiva a negativa dependiendo de la composición presente (figura 1.6) e incluso los alcoholes pequeños presentan H^E negativa.

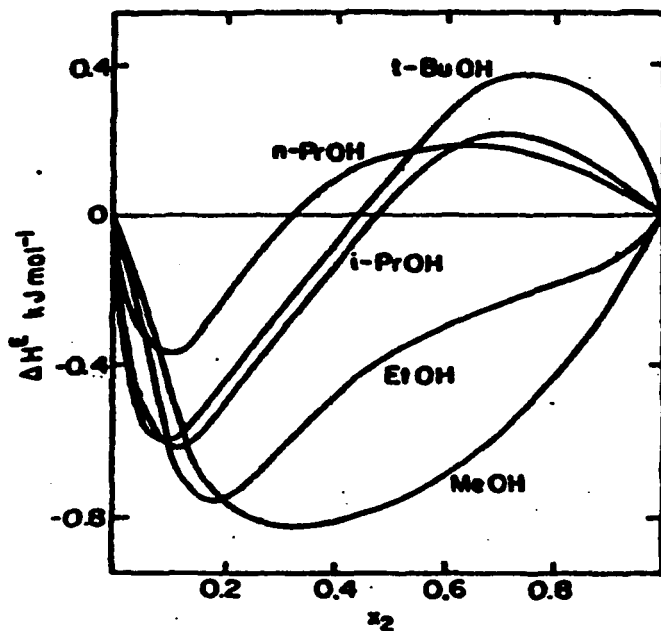


Figura 1.6. H^E en función de $x_{alcohol}$ para varios alcoholes + agua a 25 °C (Kertes, 1987)

Esta conducta se ha explicado considerando que en la zona de alta dilución se favorece principalmente la formación de enlaces agua-agua por el soluto (H^E exotérmica), hasta que pasando por el mínimo, se rompen más puentes de hidrógeno de los que se forman (H^E endotérmica) y la estructura general se destruye progresivamente (Kertes, 1987).

Pequeñas diferencias entre los isómeros del butanol llegan a producir comportamientos considerablemente diferentes en las entalpías de exceso (figura 1.7), lo que nos permite ver la importancia tanto de la colocación del grupo hidroxilo como de la forma de la cadena alquílica en las interacciones de dichos alcoholes en disolución.

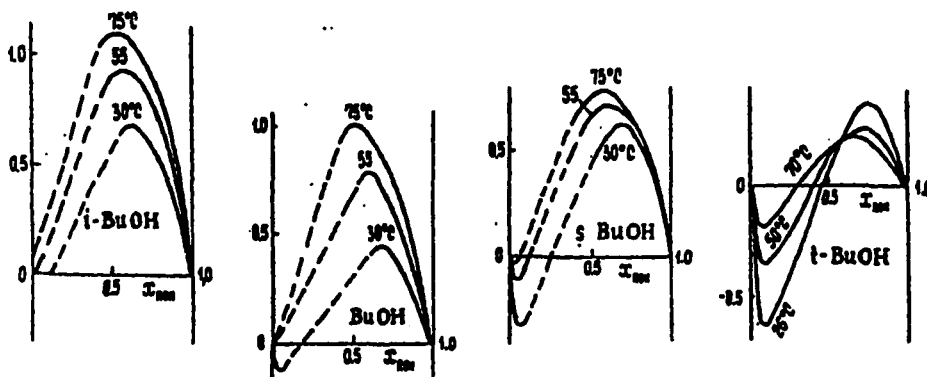


Figura 1.7. H^E en función de $x_{alcohol}$ para butanoles + agua a diferentes temperaturas donde *i*-BuOH = 2-metil-1-propanol, *s*-BuOH = 2-butanol & *t*-BuOH = 2-metil-2-propanol (Belousov et al, 1993).

Sin embargo, las propiedades de estas disoluciones están dominadas por la contribución entrópica, principalmente la degradación del orden tridimensional del agua ($TS^E < 0$). En términos sencillos se considera que los *n*-alcoholes solubles completamente (o parcialmente) en agua actúan, según el modelo de hidratación hidrofóbica que se utilice, como destructores (o promotores) de estructura o de clatratos (Franks et al., 1985).

Y por último, los volúmenes de exceso de los sistemas alcohol-agua son negativos en todo el intervalo de composición, i. e. el volumen al mezclado disminuye

comparativamente con el volumen esperado idealmente, lo que implica algún tipo de agregación molecular (Franks et al, 1985).

1.4.3 Propiedades termodinámicas en la región diluida

Las mezclas alcohol-agua muestran los cambios más abruptos e importantes de sus propiedades en la región diluida del intervalo de composición (Franks et al, 1985). Como las propiedades de exceso A^E atenúan los cambios en la región diluida, se trabaja en esta zona con A^E reducidas, A^E parciales, propiedades molares parciales (A) o aparentes (ϕ_A).

Como representativo de la conducta en este intervalo se seleccionaron datos volumétricos. Así, la figura 1.8 muestra los volúmenes molares de exceso parciales del alcohol (2) V_2^E en función de su fracción mol para varios alcoholes en agua a 25°C.

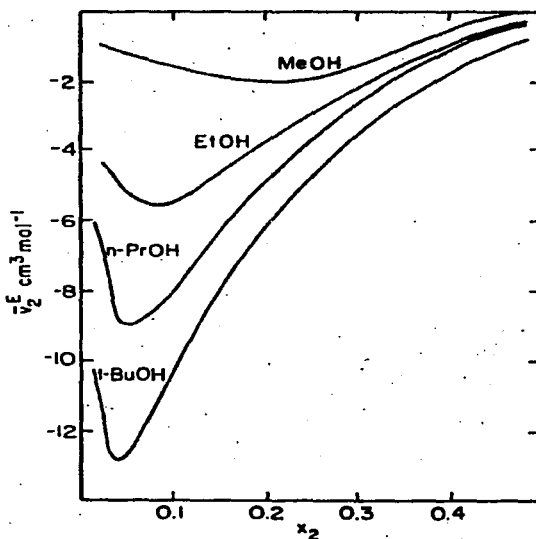


Figura 1.8. Volúmenes molares de exceso parciales del alcohol en función de x_{alcohol} de alcoholes en agua a 25°C donde t-BuOH = 2-metil-2-propanol (Kertes, 1987).

Los valores negativos de V^E_2 implican que el volumen asociado a las moléculas del alcohol disminuye en el proceso de mezclado. La presencia de un mínimo en esta curva se hace más evidente al aumentar la porción alquílica del alcohol ya que se incrementan tanto la pendiente negativa inicial como la pendiente positiva posterior al mínimo y éste se mueve a menores valores de composición, lo que se ha interpretado considerando que los alcoholes con mayor estructura hidrofóbica modifican más la estructura del agua. Esta conducta es extremadamente similar al de los tensoactivos en disolución acuosa que ocurre a un intervalo de concentración mucho menor y es más drástica (Franks et al., 1985).

Para el 2-metil-2-propanol (t-BuOH) alrededor de la fracción mol del mínimo (0.05) estos y otros resultados indican que sus moléculas empiezan a interactuar entre ellas en un ambiente acuoso y que a una fracción mol mayor (0.13) sólo interactúan entre ellas, lo que supone una transición de microfases en $x \sim 0.05$ (Franks et al., 1985).

Si al valor límite (a dilución infinita) de esta magnitud V^E_2 se le suma el valor molar del componente puro se obtiene el volumen molar a dilución infinita V^0 , i. e., el volumen de las moléculas del alcohol rodeadas completamente de agua. El cuadro 1.6 contiene estos valores junto con el volumen molar del líquido puro V , la diferencia $V - V^0$ y la pendiente negativa de la curva de volumen molar parcial $V = V^0 + V_{22} m$ con $m =$ molaridad, donde V_{22} representa el promedio de todas las interacciones volumétricas soluto - soluto.

Se observa que ocurre una contracción del volumen cuando una molécula de alcohol se transfiere de su estado líquido puro a una disolución acuosa en dilución infinita y que ésta disminución de volumen se incrementa con la masa molar del alcohol. Así, isómeros con mayor volumen molar (los ramificados) se contraen más a dilución infinita mientras que los alcoholes cíclicos (de menor volumen molar que los alcoholes lineales) disminuyen menos su volumen en esta situación.

Cuadro 1.6. V (cm^3/mol), V^0 (cm^3), $V - V^0$ (cm^3) y V_{22} ($\text{cm}^3/\text{kg}/\text{mol}$), de alcoholes en disolución acuosa a 25 °C (Franks et al, 1985 y para C_4OH y C_5OH : Edward, 1979).

Alcohol	V	V^0	$V - V^0$	V_{22}
Metanol	40.7	38.2	2.5	- 0.13
Etanol	58.7	55.1	3.6	- 0.51
1-propanol	75.2	70.7	4.5	- 1.06
2-propanol	76.9	71.8	5.1	- 1.07
Ciclobutanol	78.3	75.6	2.7	
1-butanol	92.0	86.5	5.5	- 1.35
2-butanol	92.4	86.6	5.8	
2Me1PrOH	92.9	86.7	6.2	
2Me2PrOH	94.9	87.6	7.3	
ciclopentanol	91.3	88.2	3.1	- 1.50
1-pentanol	108.7	102.4	6.3	- 4.55

El modelo microscópico actual en la región diluida de alcoholes en agua (Franks et al, 1985; Koga, 1999; Zana, et al.,1993) considera estos y otros resultados :

A dilución infinita las moléculas del alcohol tienden a estar dispersas, “envueltas” y comprimidas en la estructura acuosa casi inalterada en virtud de que su porción alquílica no polar promueve las interacciones agua-agua (hidratación hidrofóbica). Por ejemplo, resultados de dispersión luminosa de terbutanol en agua (Iwasaki et al, 1977) han interpretado que a $x < 1/22$ existen en disolución agua líquida estructurada y clatratos de cerca de 20 moléculas de agua englobando a una molécula de terbutanol (figura 1.9 izq).

Posteriormente, en la región diluida los alcoholes forman agregados muy pequeños y muy lábiles, que sólo duran unos segundos. En el caso del terbutanol entre $1/22 < x_2 < 0.16$ existen en disolución trímeros de terbutanol y clatratos unidos en grupos de hasta cinco (figura 1.9 der)

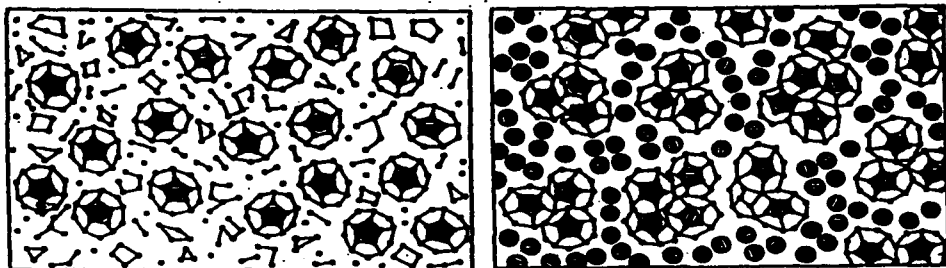


Figura 1.9. Representación microscópica de los clatratos formados por moléculas de terbutanol (O) rodeadas de moléculas de agua () en los intervalos $0 < x < 1/22$ (izq.) y $1/22 < x < 0.16$ (der.) a 297.15 K (Iwasaki et al, 1977).

Y a mayor concentración el agua pierde completamente su red de puentes de hidrógeno y se mezcla dentro de la disolución como una sola molécula. En el caso del terbutanol a $x > 0.16$ los clatratos unidos se rompen gradualmente.

1.4.4 Agregados de alcoholes en agua

Los alcoholes forman agregados en agua similares a las micelas (pero de muy pocos monómeros y que se forman y se rompen muy rápido, Zana et al, 1993) a una composición característica donde se presenta un cambio abrupto en múltiples propiedades fisicoquímicas (fracción mol operacional, x_{op}). El cuadro 1.7 contiene una síntesis de la x_{op} obtenida de datos fisicoquímicos de bulbo para disoluciones acuosas de los alcoholes a 25 °C.

Cuadro 1.7. Fracción mol operacional (x_{op}) de la agregación de alcoholes en disolución acuosa según resultados de fluorescencia (Zana, 1993) densidad y velocidad de sonido (Douheret, 1994 y 1995), entalpías (Tanaka, 96), compresibilidades (Tamura, 1999) y H^E_2 , V^E_2, Cp^E_2 , etc (Tamura, 2000) a 25 °C.

Alcohol	Zana, 93	Douheret, 94-5	Tanaka, 96	Tamura, 99-00
metanol	0.63	0.123 ⁽⁹³⁾	0.16	
etanol	0.257		0.125	
1-propanol	0.091	0.06 ⁽⁹⁴⁾	0.07	
2-propanol	0.12	0.075 ⁽⁹⁴⁾	0.08	
1-butanol	No presenta			No presenta ⁽⁰⁰⁾
2-butanol	No presenta			
2Me2PrOH	0.067		0.045	0.055 ⁽⁹⁴⁾

Estos resultados muestran que, en general y aparte de cierta discordancia actual y la falta de algunos datos (como para ciclobutanol y el 2-metil-1-propanol), parece que la composición de agregación aumenta al disminuir o al ramificar la porción alquílica del alcohol.

En el caso del 1-butanol y del 2-butanol, la presencia de la región de solubilidad parcial enmascara la posible x_{op} , pero si se extrapolan los resultados de las regiones de solubilidad total se predice que sus x_{op} son 0.0251 y 0.0490, respectivamente (Zana et al, 1993).

1.4.5 Propiedades superficiales

Los n-alcoholes están formados por moléculas anfífilas (ya que poseen un grupo polar (OH) y una cadena alquílica no polar) que determinan su conducta superficial en agua.

Existen muchos estudios previos sobre la tensión superficial σ de los n-alcoholes en agua a diversas temperaturas. Un análisis publicado en 1983 (McLure et al.) menciona diez referencias para el caso del metanol, 16 para etanol, cuatro para 1-propanol, uno para 2-propanol, dos para 1-butanol y dos para 2-metil-1-propanol. Estos estudios iniciaron con el trabajo de Traube en 1885, se han perfeccionado con el tiempo y en todos ellos se presenta una disminución importante de la tensión superficial del agua o adsorción (véase figura 1.5). Aquí solo se destacan algunos resultados relevantes :

Con respecto a la adsorción en dilución infinita, Clint et al. calculan los parámetros estándar de adsorción (Cuadro 1.8). Encontraron que la energía de Gibbs es negativa para todos los n-alcoholes (la adsorción es espontánea), que su magnitud aumenta con el peso molecular y que el proceso de adsorción lo controla el término entrópico (Clint et al, 1969).

Cuadro 1.8 ΔG_{ads} , ΔH_{ads} y $T\Delta S_{ads}$ (kcal/mol) de alcoholes en agua a 25 °C (Clint et al, 1969)

n-alcohol	metanol	etanol	1-propanol	1-butanol	1-pentanol
ΔG_{ads}	- 3.61	- 4.27	- 4.95	- 5.58	- 6.22
ΔH_{ads}	- 0.80	- 0.42	- 0.10	- 0.36	- 1.05
$T\Delta S_{ads}$	2.82	3.85	4.86	5.22	5.17

La energía de Gibbs estándar de adsorción se ha calculado recientemente para alcoholes ramificados y cíclicos (Cuadro 1.9). Se observa que al ramificar y al ciclar la porción alquílica de una molécula en relación a la molécula de un alcohol lineal, ambas moléculas se tornan menos hidrofóbicas en esta región de dilución infinita superficial (Aspee et al., 1996 & 1998).

Cuadro 1.9. ΔG_{ads} (kJ/mol) de alcoholes en agua a 25 °C (Aspee et al, 1996 & 1998).

Alcohol	ΔG_{ads}
1-butanol	- 18.5
2-butanol	- 17.5
2Me2PrOH	- 17.7
1-pentanol	- 21.6
Ciclohexanol	- 20.3
1-hexanol	- 25.4
Cicloheptanol	- 23.1
1-heptanol	- 28.8

En relación a la región de saturación superficial se han calculado, vía la ecuación de adsorción de Gibbs y con datos recientes o publicados en la literatura, la concentración superficial de saturación Γ_{sat} y el área transversal α^2 de alcoholes en agua (cuadro 1.10). Es de notar que no se encuentran datos para ciclobutanol, 2-metil-1-propanol, ciclopentanol, etc. Estos datos muestran que la concentración superficial de saturación disminuye (y el área transversal se incrementa) en forma moderada al aumentar la longitud de la cadena alquílica y esto se ha explicado atribuyéndolo a la mayor entropía conformacional y a la movilidad "líquida" de la película superficial del butanol (Aspee et al, 1998). Si se considera la cercanía de estas áreas transversales de los 1-alcoholes a su valor límite en estado sólido ($20 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$, Aspee et al, 1996), se puede suponer que estas moléculas que forman monocapas solubles poco empacadas pueden tener una orientación perpendicular o inclinada (Li et al., 1996) en la interfase y con mucho movimiento.

Cuadro 1.10. Γ_{sat} (moles/m²), d' (Å²/molécula) y σ en la saturación σ_{min} (mN/m) de alcoholes en disolución acuosa a 25 °C (Jachimska et al, 1995 & Aspee et al, 1996 & 1998).

Alcohol	Γ_{sat}	d'	σ_{min}
1-butanol	5.73 ⁽⁹⁵⁾ , 5.20 ⁽⁹⁶⁾	29 ⁽⁹⁵⁾ , 31.9 ⁽⁹⁶⁾	27.7 ⁽⁹⁶⁾
2-butanol	4.65 ⁽⁹⁵⁾ , 5.32 ⁽⁹⁶⁾	35.7 ⁽⁹⁵⁾ , 31.2 ⁽⁹⁶⁾	25.4 ⁽⁹⁶⁾
2Me2PrOH	3.88 ⁽⁹⁵⁾ , 3.79 ⁽⁹⁶⁾	42.8 ⁽⁹⁵⁾ , 43.8 ⁽⁹⁶⁾	23.1 ⁽⁹⁶⁾
1-pentanol	5.60 ⁽⁹⁶⁾	29.6 ⁽⁹⁶⁾	26.3 ⁽⁹⁶⁾
ciclohexanol	4.65 ⁽⁹⁸⁾	35.7 ⁽⁹⁸⁾	36.2 ⁽⁹⁸⁾
1-hexanol	4.90 ⁽⁹⁶⁾	33.8 ⁽⁹⁶⁾	31.1 ⁽⁹⁶⁾
cicloheptanol	4.59 ⁽⁹⁸⁾	36.3 ⁽⁹⁸⁾	38.5 ⁽⁹⁸⁾
1-heptanol	4.68 ⁽⁹⁶⁾	35.5 ⁽⁹⁶⁾	32.8 ⁽⁹⁶⁾

Este mismo cambio, pero más radical, se obtiene al ramificar y al ciclar la porción alquímica de la molécula del alcohol, lo que puede asociarse a su mayor área transversal, sobre todo en el caso de los alcoholes ramificados (Aspee et al, 1996 & 1998).

Con respecto a la agregación Kahlweit et al. analizaron resultados precisos de tensión superficial σ en gráficas σ vs $\log x$ (figura 1.5) y establecieron valores de x_{op} para estos solutos 25 °C (Cuadro 1.11) (Kahlweit et al, 1991).

Cuadro 1.11. x_{op} de alcoholes en agua a 25 °C (Kahlweit et al, 1991).

Alcohol	etanol	1-propanol	1-butanol	2-butanol
x_{op}	0.16	0.07	0.0251	0.049

Por último, en relación a la conducta precisa de σ en todo el intervalo de composición se han publicado recientemente diversos artículos (Vázquez et al., 1995; Glinski et al., 1995, 1998, 2001; Aratono et al., 1997).

1.5 Propiedades fisicoquímicas de sistemas alcano + alcohol

Entre los resultados publicados en la literatura de varias propiedades fisicoquímicas en los sistemas alcano + alcohol relacionados con este trabajo destacan los de solubilidad mutua, propiedades termodinámicas en todo el intervalo de composición y de tensión superficial.

1.5.1 Solubilidad

El número de estudios de solubilidad en los sistemas alcohol + alcano es muy escaso y sólo se limita a los alcoholes más pequeños (Rowlinson et al, 1982, González et al, 1997 & Voutsas et al, 1997). Se observa que, para un alcohol dado, al aumentar el tamaño del alcano o al ciclar su molécula se incrementan su temperatura crítica de solubilidad superior TCSS (como 10 °C por grupo CH₂ y como 15 °C al ciclar) y su composición crítica (en fracción mol del alcohol) X_{OH}^c (véase cuadro 1.12) (González et al, 1997). Mientras que la TCSS y la X_{OH}^c disminuyen radicalmente, para un alcano dado, al incrementar la porción alquímica del alcohol (unos 90 °C por grupo CH₂) y, para un alcohol dado, al ramificar la molécula del alcano (Voutsas, 1997).

Con respecto a la solubilidad mutua de n-alcoholes de mayor tamaño con alcanos, los resultados del cuadro 1.12 indican que deben ser completamente solubles a temperatura

ambiente. Y en relación a la conducta para alcoholes ramificados o cíclicos no es posible hacer predicción alguna porque no se han publicado resultados suficientes para analizar el efecto de ramificar o ciclar la porción alquílica del alcohol en la TCSS de estos sistemas.

Cuadro 1.12. TCSS (en °C) y composición crítica (x_{OH}^c) de alcoholes + alcanos (González et al, 1997, para rC_8 y rC_9 (Higashiuchi et al, 1990), y para etanol (Dahlmann et al, 1989).

Alcohol	nC_6	cC_6	nC_7	cC_7	nC_8	cC_8	rC_8	rC_9	nC_{12}	nC_{14}	nC_{16}	rC_{19}
metanol	33.60,	45.78,	50.91,	67.15,	65.75,	85.30,	47,	60,	111.45,	127.65,	140.15,	
	0.546	0.506	0.610	0.580	0.653	0.640	0.6	0.7	0.789	0.837	0.876	
etanol									12.65,	35.25,	52.95,	0.15,
									0.67	0.74	0.79	0.67

1.5.2 Propiedades termodinámicas de exceso.

Para las mezclas alcohol-alcano se ha encontrado que, en general, sus valores equimolares son $G^E > 0$ (i. e. presentan desviaciones positivas a la ley de Raoult, véase cuadro 1.13) y $H^E > 0$ (que indican ruptura neta de enlaces puente de hidrógeno durante el mezclado). Como $H^E < G^E$ (cuadro 1.13), TS^E es negativa, de menor magnitud que H^E y refleja la degradación del orden bidimensional del n-alcohol puro durante el mezclado (Rowlinson, 1982).

En este cuadro se observa que el número de resultados publicados de propiedades de exceso en los sistemas alcohol + alcano no es completo porque existen, en general, pocos valores medidos de G^E y, en especial, para ciclobutanol y 2,2,4-trimetilpentano, tanto G^E y H^E .

Para un alcohol dado, parece que al aumentar el tamaño del alcano o al ciclar su molécula se incrementan G^E y H^E , indicando una mayor incompatibilidad en la mezcla, mientras que al ramificar la molécula del alcano G^E y H^E disminuyen. I. e. un alcohol es mas soluble con un alcano ramificado que con un alcano lineal que con un alcano cíclico o uno mas grande.

Cuadro 1.13 G^E , H^E (J/mol) equimolares de alcoholes + alcanos a 25 °C: 2,2-dimetilbutano [rC_6] (Perez et al, 1985), n-octano + isomeros butanol (Jimenez et al, 1988), ciclo C_5OH y ciclo C_6OH [H^E a $X_{OH} \sim 0.3$] (Gonzalez et al, 1996a), 2-metil-2-propanol (Gonzalez et al, 1996b), 2-propanol y 2-butanol (Gonzalez et al, 1996c), cicloalcanos (Píñeiro et al, 2001).

Alcohol	nC_6	cC_6	rC_6	nC_8	cC_8
etanol		1355, 637	492		626
1-propanol		1225, 576			614
2-propanol	1088 (30°C), 785	1211 (50°C), 774		1255 (80°C),	
1-butanol		1260	450	660	
2-butanol	1071, 830	1013 (50°C), 931		1016	
2Me1PrOH		1341 (35°C)		800	
2Me2PrOH	864, 829 (30°C),	971 (30°C)		1045 (40°C), 923	
ciclopentanol		1035, 646		779	919
ciclohexanol	661	971, 646		816	
1-hexanol		601	440		

Para un alcano dado, H^E (y tal vez G^E) disminuye al incrementar la porción alquílica del alcohol, pero se incrementa tanto al ramificar como al ciclar la esta misma porción. I. e. un alcano es más soluble con un alcohol de mayor tamaño que con un alcohol lineal que con un alcohol cíclico que con un alcohol ramificado.

1.5.3 Propiedades termodinámicas en la región diluida

Las mezclas alcohol-alcano también muestran los cambios más abruptos e importantes de sus propiedades en la región diluida del intervalo de composición porque reflejan su auto-asociación (Hofman et al, 1996; Kertes et al, 1987).

A dilución infinita el volumen molar estándar V° es mayor al volumen molar del líquido puro V , ya que en este las moléculas se encuentran compactadas debido a la presencia de múltiples enlaces puente de hidrógeno. La diferencia $V - V^\circ$ disminuye al aumentar el tamaño del alcohol. Y al aumentar el tamaño del alcano disolvente parece que V° apenas disminuye (Costas et al, 1987).

Cuadro 1.14. V (cm^3/mol), V° (cm^3) y $V - V^\circ_{(7)}$ (cm^3) de n -alcoholes en n -alcanos (# de carbonos) a 25 °C (n-heptano : Treszczanowicz et al, 1985 y los demás : Costas et al, 1987).

Alcohol	V	V°	$V - V^\circ_{(7)}$
metanol	40.7	50.3 (7), 50.3 (6)	- 9.6
etanol	58.7	66.8 (7), 65.9 (10)	- 8.1
1-propanol	75.2	82.8 (7)	- 7.6
1-butanol	92.0	98.1 (7), 97.5 (10)	- 6.1
1-pentanol	108.7	114.3 (7)	- 5.6

Se observa que no hay datos suficientes para analizar el efecto de la geometría del alcohol o del alcano en este parámetro (Treszczanowicz et al, 1988).

A partir del valor de dilución infinita y al aumentar la composición la conducta de las propiedades molares aparentes, parciales, etc. reflejan la formación secuencial de especies asociadas en disolución (oligómeros lineales y cíclicos, siendo el tetrámero la especie predominante) vía puentes de hidrógeno entre grupos de moléculas del n-alcohol, lo que se llama auto asociación (Kertes et al, 1987; Gupta et al, 1998).

1.5.4 Tensión superficial

Con respecto a la conducta de las curvas σ vs composición de los alcoholes con alcanos primero comparemos las σ de estos compuestos puros en función del número de átomos de carbono de la molécula a 25 °C (figura 1.10). Se observa que la tensión superficial de las familias siguen el orden : alcoholes cíclicos > alcoholes lineales ~ alcanos cíclicos > alcoholes ramificados > alcanos lineales > alcanos ramificados, lo que implica que la mayoría de los sistemas binarios que se elijan con un alcano lineal o ramificado tendrán al alcohol como el componente con la mayor tensión superficial.

Para predecir si la conducta de las mezclas será común o inusual uno puede comparar las presiones de vapor de ambos grupos de compuestos (cuadros 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.

En relación a los resultados publicados de σ para soluciones de n-alcoholes + n-alcanos completamente solubles a 25 °C muestran una conducta negativa a la idealidad superficial (figuras 1.4 y 1.11) (Jiménez et al, 2000; McLure et al, 1982; Papaioannou et al, 1994).

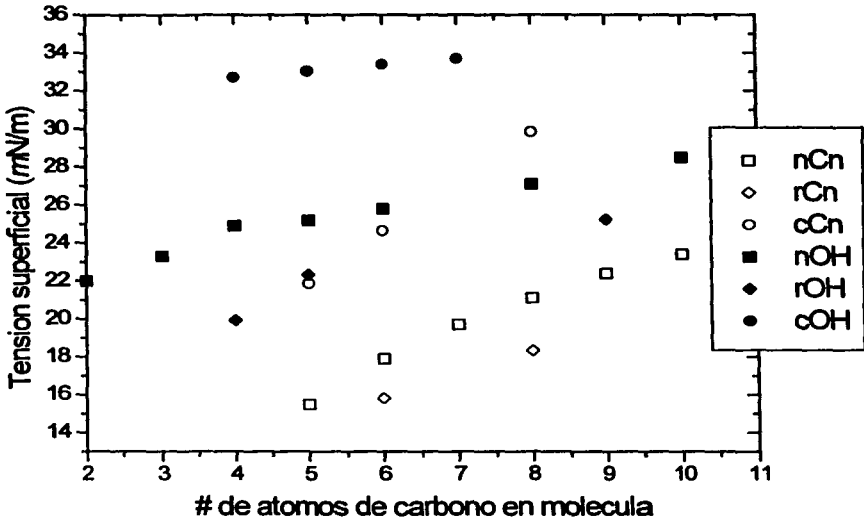


Figura 1.10. Tensión superficial σ en función del número de carbonos en la molécula de alcanos y alcoholes lineales, ramificados y cíclicos (Freitas et al, 2000) a 25 °C.

Esta conducta negativa se mantiene en las mezclas n-alcoholes + ciclohexano donde, además, los sistemas con metanol (que es parcialmente soluble a temperatura ambiente, Campbell et al, 1972) y 1-butanol presentan un valor mínimo de σ (figura 1.12) (Myers et al, 1974; Trieschmann, 1935).

Con estos resultados experimentales de σ vs x se pueden calcular concentraciones superficiales del soluto (2) relativas al disolvente ($\Gamma_{2,1}$) vía la ecuación de adsorción de Gibbs: $\Gamma_{2,1} = - (a/RT)(\partial\sigma/\partial a)_T$, donde a es la actividad del soluto.

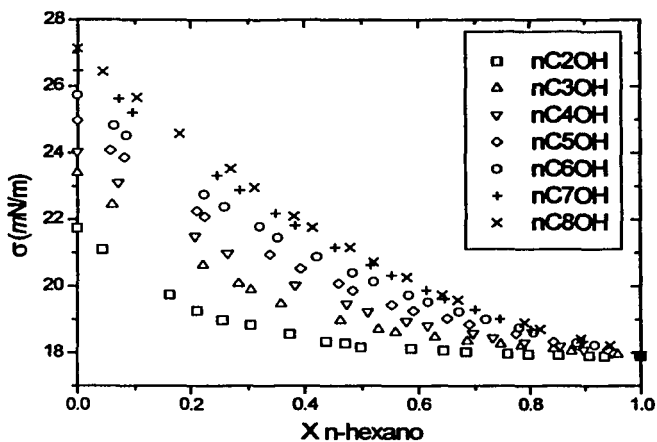


Figura 1.11. Curvas σ vs x nC₆ para sistemas n -ROH + nC₆ a 25 °C (Jiménez et al, 2000)

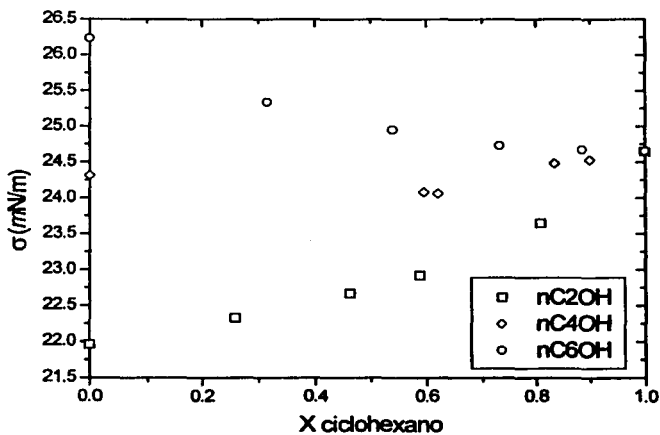


Figura 1.12. Curvas σ vs x cC₆ para sistemas n -ROH + cC₆ a 25 °C (Trieschmann, 1935)

Este cálculo se puede hacer fácilmente si se supone una conducta ideal para que $a = x$, pero esto es una grave aproximación para los sistemas no polares con anfífilos como los de alcoholes y alcanos. Es preferible obtener primero los coeficientes de actividad γ de los sistemas de interés para poder calcular adecuadamente $a = \gamma x$ y esto se ha hecho en pocas ocasiones para estos sistemas (McLure et al, 1982; Papaioannou et al, 1994). La figura 1.13 contiene los valores de $\Gamma_{2,1}$ así calculados para el n-propanol y el n-heptano (McLure et al, 1982) donde se aprecian diferencias entre la $\Gamma_{2,1}^{id}$ ideal y la que considera los coeficientes de actividad $\Gamma_{2,1}$. Se observa que esta magnitud es negativa para el n-propanol y positiva para el alcano que incluso alcanza un máximo alrededor de la composición equimolar, lo que indica que el alcano, de menor σ , se adsorbe mayoritariamente en la superficie. (McLure, 1982).

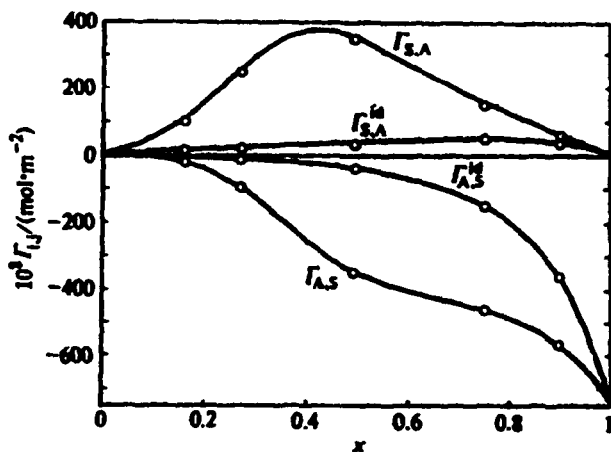


Figura 1.13. Concentraciones superficiales del soluto (2) relativas al disolvente (1) ideal ($\Gamma_{2,1}^{id}$) y real ($\Gamma_{2,1}$) de n-propanol (A) y de n-heptano (S) a 30 °C. (McLure et al, 1982).

Cálculos similares se realizaron para los sistemas etanol + n-hexano, 1-propanol + n-hexano, etanol + n-heptano y 1-propanol + n-heptano (Papaioannou et al, 1994) (figura 1.14 para sistemas con n-hexano).

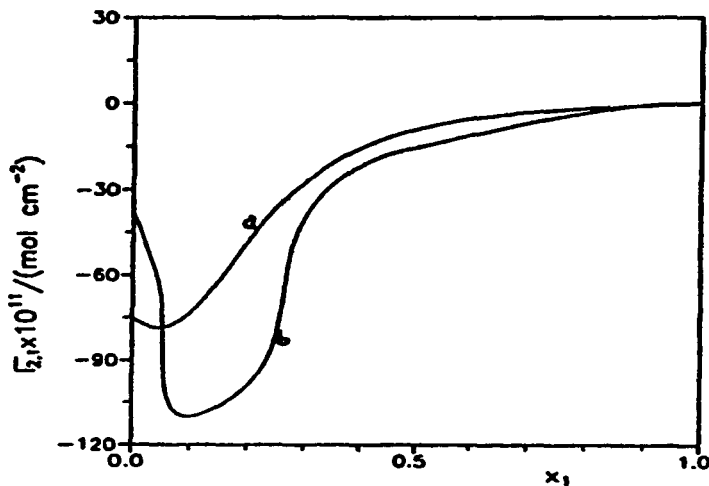


Figura 1.14. $\Gamma_{2,1}$ para los sistemas (a) n-hexano (1) + etanol (2) y (b) 1-propanol (2) a 25 ° (Papaioannou et al, 1994).

Se observan de nuevo los valores negativos de $\Gamma_{2,1}$ para los alcoholes (una gran desorción) al aumentar la composición, en especial en la región diluida, donde aparece un mínimo. Estos resultados se interpretan considerando : i) que el alcano se adsorbe preferentemente porque posee una menor σ y así en la región diluida rompe la estructura superficial del alcohol (que se apoya en valores de H^E positivos en la región diluida); y ii) que en la interfase son más difíciles de establecer las interacciones tipo puente de hidrógeno (Papaioannou et al, 1994).

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se enuncian los objetivos y las hipótesis de este trabajo y se describe la metodología experimental utilizada: se dan a conocer los reactivos utilizados junto con algunas de sus propiedades, se incluye el procedimiento para calcular y preparar las composiciones de las disoluciones empleadas en los diversos experimentos, se menciona el fundamento y la técnica de medición de la tensión superficial y se establece el tratamiento termodinámico que se le dará a los resultados obtenidos en este estudio.

2.1. Objetivos

- a) Determinar el efecto de la topología de la molécula del alcohol (el grado de ramificación o el efecto de ciclar la porción alquílica así como la posición del grupo hidroxílico) en la adsorción superficial de disoluciones acuosas de isómeros del butanol.
- b) Establecer la influencia de la geometría molecular de los componentes en el comportamiento de la tensión superficial de los sistemas binarios de isómeros del pentanol con isómeros del octano a lo largo de todo el intervalo de composición.
- c) Cuantificar las interacciones moleculares y la actividad superficial en los sistemas alcoholes en agua y en alcanos.

2.2. Hipótesis

- a) Se espera confirmar que el orden de adsorción (y de actividad superficial) en los sistemas alcohol en agua sea : alcohol lineal > alcohol cíclico > alcohol ramificado.
- b) Se esperan obtener desviaciones negativas (adsorción positiva) en la conducta tensión superficial vs composición en todos los sistemas alcohol-alcano a estudiar.
- c) Se espera hallar que la conducta de la tensión superficial vs composición de mezclas de alcoholes y alcanos presente menores desviaciones de la idealidad (y menor actividad superficial) si la estructura de ambos componentes es similar.
- d) Se espera encontrar que las interacciones moleculares son igual de importantes para interpretar la conducta superficial en los sistemas acuosos de alcoholes como en los sistemas no polares.

2.3. Diseño del experimento

En el caso de los sistemas acuosos se seleccionó estudiar los isómeros del n-butanol en base a datos de solubilidad de estos alcoholes en agua a 25 ° C obtenidos de la literatura, mediante los cuales se encontró que estos compuestos proporcionarían un intervalo de medición experimental adecuado.

Con respecto a los sistemas de alcoholes en alcanos se seleccionaron sistemas no medidos con anterioridad y que tuvieran diferencias de tensión superficial variadas entre los compuestos puros. Las mezclas seleccionadas fueron los sistemas binarios isómero de pentanol + isómero de octano a 25 ° C en todo el intervalo de composición.

Para garantizar la confianza de la técnica y el método (presión máxima de burbuja) experimentales se planteó primero reproducir en todo el intervalo de composición un sistema alcohol + alcano publicado en la literatura y se seleccionó el sistema n-heptano + 1-propanol a 25 ° C (McLure et al, 1982; Papaioannou et al, 1994).

Una vez realizadas las determinaciones de tensión superficial en función de la composición para cada sistema se realiza el análisis termodinámico adecuado tanto en sistemas acuosos (i. e., ecuación de Gibbs), como no acuosos (i. e. isoterma de Langmuir) para explicar los resultados obtenidos, generar conclusiones y confrontar las hipótesis planteadas.

2.4. Reactivos

Agua (H₂O) Sus propiedades son: Masa molar M.M. 18.0153 g/mol, punto de ebullición P.eb. 100.00 °C, punto de fusión P.f. 0.00 °C y densidad ρ_{25} 0.997047 g/cm³ (Riddick et al, 1986). Se usó agua destilada y luego desionizada en un sistema Nanopure de Barnsted (Dubuque, IA, U.S.A.) con una resistividad específica de 18 M Ω . Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas “bag in a bottle” de Berghof (Concord, C.A., U.S.A.) para mantener su calidad. Se usó como disolvente y como estándar en la medición de tensión superficial de las disoluciones acuosas.

n-Heptano (C₇H₁₆) Propiedades: líquido incoloro, P.eb. 98.42°C, P.f. -90.6°C y η_{25} 0.387 cP (Riddick et al, 1986). Se usó heptano marca Aldrich con una pureza del 99.7 % mol y una densidad de 0.705 g/ml como estándar en la medición de la tensión superficial de los sistemas acuosos.

n-Propanol (C_3H_7OH) Propiedades: líquido incoloro, volátil e inflamable; soluble en agua, etanol, éter, benceno, cetonas y otros disolventes orgánicos. M.M. 60.096 g/mol, P.eb. 97.20 °C, P.f. -127 °C y η_{25} 1.20 cP, (Riddick et al, 1986). El propanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99 % mol y una densidad de 0.804 g/ml. Se utilizó como componente en el sistema a ser medido y comparado con datos de la literatura.

n-Butanol (C_4H_9OH) Sinónimos : alcohol n-butílico, n-propil carbinol, hidroxí butano. Propiedades: líquido incoloro y volátil, poco soluble en agua. M.M. 74.123 g/mol y P.f. -89 °C, (Riddick et al, 1986). El n-butanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.8 % mol y una densidad de 0.81 g/ml.

2-Butanol (C_4H_9OH) Sinónimos : alcohol sec-butílico, metil etil carbinol, 2-hidroxí butano. Propiedades: líquido incoloro y volátil, poco soluble en agua. M.M. 74.123 g/mol y P.f. -114.7 °C (Riddick et al, 1986). El 2-butanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.9 % mol y una densidad de 0.808 g/ml.

2-Metil-1-propanol (C_4H_9OH) Sinónimos : alcohol iso-butílico, isopropil carbinol, 1-hidroxí metil propano. Propiedades: líquido incoloro y volátil, poco soluble en agua. M.M. 74.123 g/mol y P.f. -108 °C (Riddick, 1986). El 2-metil-1-propanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.9 % mol y una densidad de 0.803 g/ml.

2-Metil-2-propanol (C_4H_9OH) Sinónimos : alcohol tert-butílico, trimetil carbinol. Propiedades: líquido incoloro y volátil, miscible completamente en agua. M.M. 74.123 g/mol y P.f. 25.8 °C (Riddick, 1986). El 2-metil-2-propanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.5 % mol y una densidad de 0.776 g/ml.

Ciclobutanol (C_4H_8OH) Sinónimos : alcohol ciclo-butílico, hidroxí ciclo butano. Propiedades: líquido incoloro y volátil, poco soluble en agua. M.M. 72.107 g/mol. El ciclobutanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99.5 % mol y una densidad de 0.921 g/ml.

n-Pentanol ($C_5H_{11}OH$) Sinónimos : alcohol n-pentílico, alcohol n-amílico, n-butílicarbinol, hidroxí pentano. Propiedades: líquido incoloro, volátil e inflamable, insoluble en agua, miscible en etanol y éter, narcótico e irritante. M.M. 88.15 g/mol y P.f. $-78.9\text{ }^\circ\text{C}$ (Riddick et al, 1986). El n-pentanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99+ % mol y una densidad de 0.811 g/ml.

2-Metil-2-butanol ($C_5H_{11}OH$) Sinónimos : alcohol iso-pentílico, alcohol iso-amílico, isopropil metil carbinol. Propiedades: líquido incoloro, volátil e inflamable, miscible en alcoholes, éter y parcialmente en agua. M.M. 88.15 g/mol y P. f. $-9\text{ }^\circ\text{C}$ (Riddick et al, 1986). El 2-metil-2-butanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99+ % mol y una densidad de 0.805 g/ml.

Ciclopentanol (C_5H_9OH) Sinónimos : alcohol ciclo-pentílico, alcohol ciclo-amílico, hidroxí ciclo pentano. Propiedades: líquido incoloro, volátil e inflamable, poco soluble en agua y soluble en alcoholes. M.M. 86.134 g/mol y P. f. $-19\text{ }^\circ\text{C}$ (Riddick et al, 1986). El ciclopentanol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99 % mol y una densidad de 0.949 g/ml.

n-Octano (C_8H_{18}) Propiedades: líquido inflamable, insoluble en agua, miscible en éter y alcoholes. M.M. 114.231 g/mol y P.f. $-56.8\text{ }^\circ\text{C}$ (Riddick et al, 1986). El n-octano utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99 % mol y una densidad de 0.703 g/ml.

2,2,4-Trimetilpentano (C_8H_{18}) Sinónimo : isooctano. Propiedades: líquido inflamable, insoluble en agua, miscible en éter, benceno y cloroformo. M.M. 114.231 g/mol y P.f. - 107.4 °C (Riddick et al, 1986). El 2,2,4-trimetilpentano utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99 % mol y una densidad de 0.692g/ml.

Ciclooctano (C_8H_{16}) Propiedades: líquido inflamable. M.M. 112.215 g/mol y P.f. 14.8 °C (Riddick et al, 1986). El ciclooctano utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99+ % mol y una densidad de 0.834 g/ml.

2.5. Medición de la tensión superficial

La medición de la tensión superficial se realizó con el método de presión máxima de burbuja (MPMB), utilizando un tensiómetro comercial SensaDyne 6000 (figura 2.1) que posee un intervalo de medición de 5 a 10 mN/m, y una incertidumbre de $\delta\sigma \approx 0.1\text{mN/m}$ entre 0 a 100 °C.

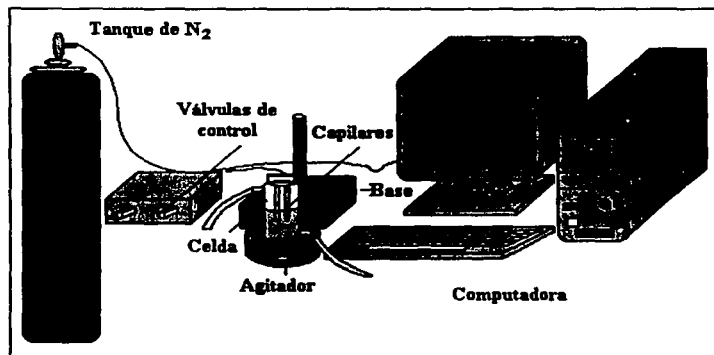


Figura 2.1. Tensiómetro de presión máxima de burbuja diferencial

El equipo de medición emplea dos tubos de acero de 2 mm (r_1) y 0.25 mm (r_2) de radio en su punta, sumergidos a la misma profundidad. El flujo de nitrógeno empleado para formar las burbujas fue aproximadamente de una burbuja / segundo para el tubo de menor diámetro y un flujo un poco menor para el otro tubo. Para el cálculo de la tensión el equipo utiliza un programa que realiza la siguiente operación: en la punta de cada tubo se forman burbujas con una presión máxima representada por

$$P_i^{\max} = 2\sigma_i/r_i + \Delta\rho_i g z_i \quad (2.1)$$

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

$$\Delta P_{2,1}^{\max} = 2\sigma(1/r_2 + \Delta\rho_2 g z_2) - (1/r_1 + \Delta\rho_1 g z_1) \quad (2.2)$$

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

$$\Delta P^{\max} = m\sigma + b \quad (2.3)$$

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

$$\sigma = (\Delta P^{\max}_w - b)/m \quad (2.4)$$

Antes de medir la tensión superficial de cada sistema el equipo se calibra, en general, con agua y heptano (a 25°C se emplean los valores 72.1 dinas/cm para el agua y 19.7 dinas/cm para el heptano).

En el caso de los sistemas alcohol + alcano esta calibración no fue suficiente para obtener resultados reproducibles y entonces se optó por utilizar los compuestos puros de cada sistema como estándares de calibración.

Con respecto a la técnica experimental de medición, se iniciaba con aproximadamente 20 ml. de disolvente (sea el agua en los sistemas acuosos y el alcano o el alcohol en los otros sistemas) pesado en una balanza analítica (Mettler modelo AE240, con incertidumbre de 0.0001 g). Entonces se procedía a agregar, paso a paso, el otro componente con ayuda de una jeringa hasta alcanzar la solubilidad límite o hasta que se alcanzara un llenado del 90 % de la celda experimental. En cada adición la masa agregada del otro componente se determinaba por diferencia de pesos de la jeringa en una balanza analítica. La adición del otro componente se realizaba al inicio en muy pequeñas cantidades (μl) y posteriormente aumentando el volumen (ml) buscando que los puntos medidos de tensión superficial no estuvieran demasiado alejados entre sí. Conociendo las masas del componente añadido y la del disolvente dentro de la celda se calculó la fracción mol x (incertidumbre δx máxima ≈ 0.001) en cada medición de la tensión superficial.

La temperatura de la celda se controla a 25 ± 0.05 °C con un baño termostático Haake modelo D8-GH de precisión 0.01 °C, con ayuda de un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 acoplado a termisores YSI de precisión ± 0.01 °C.

La celda donde se introducen los capilares tiene un diámetro interior de 6.5 cm y una capacidad de 50 mL y posee una camisa de vidrio por donde circula el fluido termostático para el control de temperatura.

Antes de cada medición la mezcla colocada en la celda se agita vigorosamente con un agitador magnético recubierto de teflón para homogenizarla y para termostatizarla. Una vez alcanzado el equilibrio térmico (que se mantiene durante todo el tiempo de la medición experimental) se suspende la agitación y se inicia la medición por medio de un programa de computadora. Una vez obtenido un valor de tensión superficial estable se modifica de nuevo la composición de la mezcla para obtener un nuevo valor de tensión superficial.

2.6. Tratamiento termodinámico de datos experimentales de sistemas acuosos

El conjunto de pares de datos experimentales, composición en fracción mol del soluto x y tensión superficial σ de cada disolución a 25 °C, se utilizan para trazar gráficas de σ vs x y así visualizar la conducta superficial. Para la obtención de parámetros termodinámicos se calcula primero la presión superficial π correspondiente a cada valor de tensión superficial. La presión superficial (π) es la diferencia de la tensión superficial del disolvente puro σ^0 menos la tensión superficial de la disolución en estudio σ :

$$\pi = \sigma^0 - \sigma \quad (2.5)$$

Los pares de datos (π , x) permiten calcular parámetros termodinámicos de superficie para los sistemas anfifilo en agua. Relacionados al proceso de adsorción están : i) el cambio de energía libre de Gibbs estándar de adsorción ΔG_{ads}^0 ii) la concentración superficial de

saturación Γ_{sat} . iii) el área transversal de las moléculas del soluto a' y iv) el pC_{20} que es la concentración a la cual la tensión superficial de la mezcla ha disminuido 20 dinas a partir del valor en estado puro del componente de mayor tensión superficial.

2.6.1 Energía libre de Gibbs estándar de adsorción

El comportamiento de la tensión superficial en las mezclas binarias depende de la actividad superficial de sus componentes, i. e. de su tendencia a situarse en la superficie. En las curvas de tensión superficial σ (o π) vs concentración en fracción mol del soluto (1) se suele relacionar la actividad superficial límite del soluto con la pendiente de dicha curva a dilución infinita $(\sigma/X_1)_{X_1 \rightarrow 0}$ (o $(\pi/X_1)_{X_1 \rightarrow 0}$) (Defay et al, 1966), porque está relacionada con la adsorción de las primeras moléculas de soluto del bulto de la disolución hacia la interfase líquido-vapor de la misma. Así pues, el "cambio de energía libre de adsorción" ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) de las moléculas de soluto a dilución infinita es una medida del grado y espontaneidad de la adsorción del soluto en la superficie de la disolución. $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ se calcula entre el bulto y la superficie al considerar el equilibrio de potenciales químicos:

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \mu_1^{s^\circ} - \mu_1^\circ \quad (2.6)$$

y utilizando la ecuación de adsorción de Gibbs :

$$\Gamma_1 = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{d \ln x_1} \right) \quad (2.7)$$

donde Γ_1 es la concentración superficial del soluto. Luego de un tratamiento algebraico se obtiene la expresión de la energía de Gibbs estándar de adsorción (Rosen, 1989) :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln \left(\frac{\partial \pi}{\partial x_1} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \quad (2.8)$$

Donde T es la temperatura absoluta en kelvin (K) y R es la constante universal de los gases con un valor de 8.3144 J/mol K. El valor de la derivada de la presión superficial respecto a x_1 a dilución infinita se obtiene a partir de la gráfica que relaciona ambas variables en las composiciones de soluto más cercanas a cero (figura 2.2).

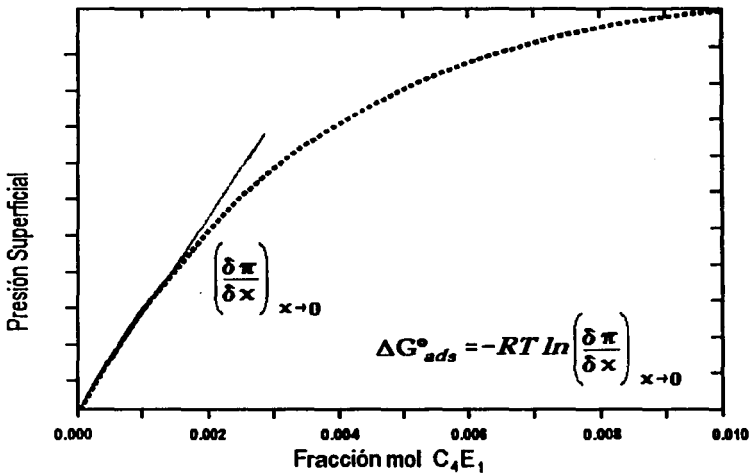


Figura 2.2. Esquema de π vs x en la región más diluida indicando la pendiente $(\partial \pi / \partial x)_{x \rightarrow 0}$.

Como se observa en la figura 2.2, la pendiente de la tangente a la curva (π/x_1) en la región más diluida es constante, pero al aumentar la composición disminuye drásticamente de valor hasta aproximarse asintóticamente a cero en la región de saturación superficial. Este límite no se observa bien en la gráfica común de π vs x_1 , pero resulta visualmente muy claro

en la gráfica de π vs $\ln x$, porque ahora en vez de ser la pendiente π/x , mínima es la pendiente $\pi/\ln x$, máxima (figura 2.3).

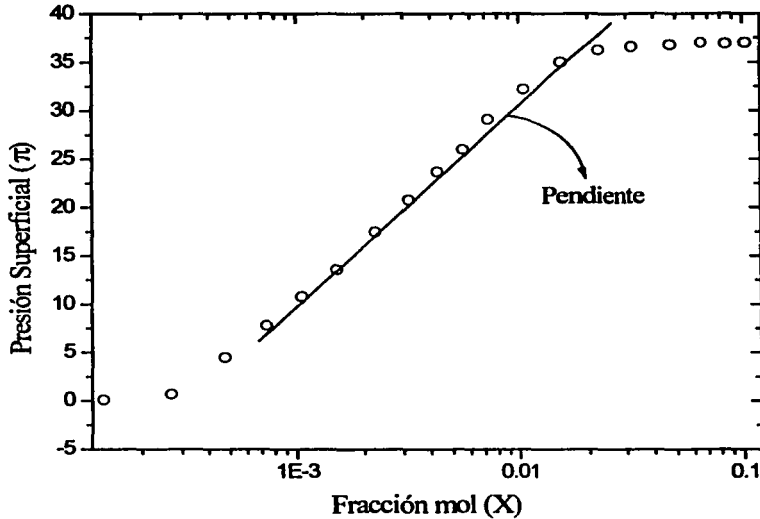


Figura 2.3. Gráfica de π vs $\ln x$, que indica la pendiente máxima $\partial\pi/\partial\ln x$ posterior a la región diluida.

2.6.2 Concentración superficial de saturación

Es posible calcular la concentración superficial del soluto Γ , en todo el intervalo de composición a partir de los datos de π vs x , o π vs $\ln x$, vía la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 2.7). Este procedimiento puede hacerse derivando gráficamente o aplicando la derivada a una expresión que represente la conducta π vs x o su logaritmo

natural. Pero para calcular la concentración superficial de saturación Γ_{sat} se utiliza la pendiente $\partial\pi/\partial\ln x_1$, máxima, posterior a la región diluida (figura 2.2), con la siguiente expresión (Rosen, 1989 & Clint, 1992):

$$\Gamma_{sat} = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{\partial\pi}{\partial\ln x_1} \right)_{MÁXIMA} \quad (2.9)$$

donde Γ_{sat} está en moles/m², π en mN/m, $R = 8.3144$ J/mol K y T en K.

2.6.3 Área transversal de las moléculas de soluto

La concentración superficial de saturación (Γ_{sat}) corresponde a la aquella donde la superficie líquido – vapor de la disolución alcanza su máximo empaquetamiento y en ella las moléculas del soluto se encuentran lo más cerca unas de otras, con sus porciones hidrofílicas inmersas en el disolvente y su sección hidrofóbica emergida sobre la superficie. En estas condiciones su valor inverso se relaciona al área transversal por molécula (a^s) y, comparandose con las dimensiones moleculares obtenidas vía modelos moleculares (Rosen, 1989), nos proporciona información del grado de empaquetamiento y orientación de las moléculas del anfifilo adsorbidas en la interfase líquido-vapor. La ecuación para calcular a^s en Å² por molécula, a partir de Γ_{sat} en moles/m² es :

$$A_1^s = \frac{10^{20}}{N_A \Gamma_{sat}} \quad (2.10)$$

con N_A número de Avogadro = $6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol y 10^{20} es un factor de conversión de m² a Å².

2.6.4 Diámetro molecular efectivo

Una forma de estimar los tamaños de las moléculas de un sistema es a través del diámetro molecular efectivo, el cuál se calcula a partir del volumen molar de la sustancia. Una aproximación usual está en considerar que las moléculas tienen forma esférica (Marcus, 1998) y obtener el diámetro con la ecuación:

$$DM = \left(\frac{6 \cdot V}{\pi \cdot Na} \right)^{1/3} \quad (2.11)$$

donde DM es el diámetro molecular, V es el volumen molar expresado en cm^3/mol y Na es el número de Avogadro. Para mejorar esta ecuación hay que considerar el empaquetamiento de las moléculas en el estado líquido y el espacio vacío entre ellas. Esto se hace por medio de una aproximación: $DM' = 0.834 \cdot DM$, obteniéndose finalmente:

$$DM'(\text{en nm}) = 0.1225 \cdot V^{1/3} \quad (2.12)$$

2.7. Tratamiento termodinámico de datos experimentales de sistemas no acuosos

Los sistemas acuosos y no polares con anfífilos presentan conductas diferentes de tensión superficial en función de la composición (véanse figuras 1.3, 1.4 y sección 1.3.4) y su tratamiento ha sido diferente. Así, por tradición, a los sistemas binarios no acuosos se les ha calculado principalmente la tensión superficial de exceso (Defay et al, 1966; Papaioannou et al, 1994) y en aquellas pocas ocasiones en que existen datos de coeficientes de actividad o equilibrio líquido vapor se ha calculado su concentración superficial (véanse figuras 1.15 y 1.16, McLure et al, 1982 & 1993; Papaioannou et al, 1994).

Recientemente (Pifeiro et al, 2001) se recomienda aplicar a estos sistemas el tratamiento de las isotermas de adsorción, procedimiento común para ajustar los pares de datos (π, x) para obtener los parámetros de adsorción mencionados en la sección 2.6 para los sistemas de anfifilos en agua.

2.7.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son expresiones matemáticas que relacionan la concentración en el bulto de la disolución “ x ” con su concentración superficial “ Γ ”, a una temperatura constante. Se han desarrollado diversos tipos de éstas (Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, etc.) y una de las más utilizadas es la de Langmuir (Lavi et al, 2000).

La isoterma de Langmuir considera el proceso de adsorción como ideal donde la película adsorbida es una monocapa que no presenta interacciones moleculares laterales y la energía de adsorción no depende de la cobertura superficial (Adamson et al, 1997). Su expresión operativa es :

$$\Gamma = \Gamma_{sat} \frac{bX}{1 + bX} \quad (2.13)$$

donde x es la concentración de anfifilo en el bulto de la disolución y b es una constante relacionada a la ΔG°_{ads} que recientemente se ha considerado como una medida de la “liefobicidad” del anfifilo, i. e. la tendencia de los componentes del sistema a ser adsorbidos en la superficie (Pifeiro et al., 2001). Sustituyendo Γ con la ecuación de adsorción de Gibbs (ecuación 2.7) y luego de integrar la expresión resultante se obtiene la ecuación integral de Langmuir-Gibbs : (ecuación 2.14)

$$\pi = \Gamma_{\text{sat}} RT \ln(1 + bx) \quad (2.14)$$

Los resultados experimentales π vs x se ajustan a esta ecuación a través de una regresión no lineal para obtener los valores de $\Gamma_{\text{sat}} RT$ y b . El valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ se obtiene de:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(\Gamma_{\text{sat}} RT b) \quad (2.15)$$

Desafortunadamente la isoterma de Langmuir sólo reproduce los valores reales a concentraciones muy bajas de soluto y presenta desviaciones importantes al comportamiento real alrededor de la saturación (Lavi et al, 2000; Piñeiro et al, 2001).

Para ampliar el intervalo de aplicación de esta isoterma (en sistemas acuosos), el tipo de sistemas donde se emplea (e incluir sistemas no acuosos como las de alcohol-alcanos en todo el intervalo de composición) y además incluir algún parámetro relacionado directamente con las interacciones moleculares se propuso recientemente la isoterma de Langmuir extendida ILE (Piñeiro et al, 2001). Esta modificación considera una disolución de dos componentes, A (disolvente, el componente con la mayor tensión superficial) y B (soluto, el componente de menor tensión superficial), y parte de la famosa expresión de Langmuir:

$$\theta = \frac{\beta X_B}{1 + \beta X_B} \quad (2.16)$$

donde θ es la cobertura superficial y $\beta = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$, es la relación entre las constantes de adsorción y desorción por lo que es interpretada como un parámetro que relaciona las composiciones superficial y de bulto y mide la tendencia del soluto a ser adsorbido por la superficie. La ecuación 2.16 se puede describir utilizando fracciones volumétricas ϕ , como :

$$\phi_B^S = \frac{\beta \left(\frac{\phi_B}{\phi_A} \right)}{1 + \beta \left(\frac{\phi_B}{\phi_A} \right)} \quad (2.17)$$

donde ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i en el bulto y ϕ_i^S es la fracción volumétrica en la superficie. Si $\beta = 1$ entonces $\phi_B = \phi_B^S$ y $\phi_A = \phi_A^S$ y esto implica que la composición en el bulto es la misma que en la superficie. Si $\beta < 1$, entonces $\phi_B > \phi_B^S$ y entonces el componente de mayor tensión superficial A prefiere irse a la superficie y adsorberse. Finalmente, si $\beta > 1$ entonces $\phi_B < \phi_B^S$, esto indica que el componente de menor tensión superficial B se adsorbe más y así su composición en la superficie es mucho mayor a su composición en el bulto.

La tensión superficial de la disolución binaria σ se considera proporcional a las tensiones superficiales de los componentes puros (σ_A y σ_B) y su diferencia ($\pi^0 = \sigma_A - \sigma_B$).

$$\sigma = \phi_A^S \sigma_A + \phi_B^S \sigma_B - \lambda \phi_A^S \phi_B^S \pi^0 \quad (2.18)$$

donde λ es un parámetro de interacción tipo Margules.

La presión superficial $\pi = \sigma_A - \sigma$ se utiliza para calcular una presión superficial "reducida" ($\pi^* = \pi / \pi^0$) con la que se obtiene la siguiente isoterma:

$$\pi^* = \frac{\beta \left[\beta + \alpha \left(\frac{\phi_A}{\phi_B} \right) \right]}{\left[\beta + \left(\frac{\phi_A}{\phi_B} \right) \right]^2} = \phi_B^S (\alpha \phi_A^S + \phi_B^S) \quad (2.19)$$

donde $\alpha = \lambda + 1$, representa los efectos de interacción relacionados a cambios estructurales. Cuando la interacción entre A y B provoca cambios insignificantes en la estructura y en las

fuerzas de cohesión durante el mezclado entonces $\alpha = 1$, y $\pi^* = \phi_B^s$, por lo que β explica todas las desviaciones de la idealidad vía la diferencia entre las afinidades de A y B por la superficie.

Para obtener los parámetros de ajuste α y β de los resultados experimentales (π , x) primero se calculan los parés (π^* , ϕ_B), luego se traza la gráfica π^* vs ϕ y en ésta se ajusta la ecuación 2.19 a través de una regresión no lineal.

Los resultados publicados de sistemas binarios muestran que el modelo se ha aplicado con éxito en mezclas de alcoholes en agua, alcoholes en alcanos, etc. (Pífeiro et al, 2001).

Para el cálculo de estos parámetros, mediante regresiones no lineales a partir de los datos experimentales presentados en ésta tesis, se han utilizado como auxiliares dos programas de computadora (Origin 6.0 y MODLANG4) que permitan la obtención de dichos parámetros para los sistemas manejados. El programa MODLANG4 utiliza a manera de función de desviación una ecuación (función objetivo) que permita establecer la confiabilidad de los parámetros obtenidos en el ajuste con los datos experimentales. A menor valor de dicha función los parámetros ajustan mejor a los datos experimentales.

$$F.O. = \frac{\sum_i^n (abs(\pi_{i(calculada)} - \pi_{i(exp.)}))}{n} \quad (2.20)$$

donde n es el número de datos experimentales y la presión reducida calculada $\pi_{i(calculada)}$ se obtiene a partir de los parámetros ya calculados de α y β de la corrida experimental.

2.7.2 Tensión superficial de exceso

Las propiedades de exceso (M^E) se calculan cotidianamente para las propiedades termodinámicas (entalpía (H), volumen (V), etc.) restando al valor molar de la propiedad de la disolución en cuestión M_{disol} , el producto de la fracción mol y el valor molar del correspondiente componente puro M_1 y M_2 (Van Ness et al, 1982).

$$M^E = M_{\text{disol}} (x_1 M_1 + x_2 M_2) \quad (2.21)$$

Algo similar se ha hecho para la tensión superficial σ^E pero en ella no se calculan los valores molares y entonces, simplemente $\sigma^E = \sigma_{\text{disol}} (x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2)$.

Al trazar las gráficas M^E vs x_2 se hacen evidentes las desviaciones respecto de la idealidad (signo, magnitud y posición, véase figura 2.6) y para obtener una ecuación que reproduzca la conducta M^E vs x_2 se ha empleado la ecuación Redlich-Kister (Redlich et al, 1948),

$$M^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^p A_i (x_2 - x_1)^i \quad (2.22)$$

donde A_i son los parámetros de ajuste, que pueden interpretarse en términos de las interacciones soluto (2) – disolvente (1) de ambos componentes, por lo que se ha apoyado recientemente (Desnoyers et al, 1997) la propuesta añeja (Redlich et al, 1948) de dividir a la M^E por el producto de ambas fracciones mol $x_1 x_2$ para calcular la propiedad $M^E/(x_1 x_2)$ y trazar la gráfica $M^E/x_1 x_2$ vs x_2 , que además es mucho más simple que la de M^E vs x_2 (figura 2.4). Esta variación no se ha aplicado aun extensivamente a datos de tensión superficial.

En esta tesis se utiliza esta forma de representación para determinar los puntos experimentales menos confiables, separarlos del conjunto y proporcionar a los programas

de ajuste de la isoterma de Langmuir extendida (ILE, Piñeiro et al., 2001) un grupo de datos que permitan calcular parámetros de interacción cuya confiabilidad sea suficiente para ser usados como parte del análisis de los sistemas tratados.

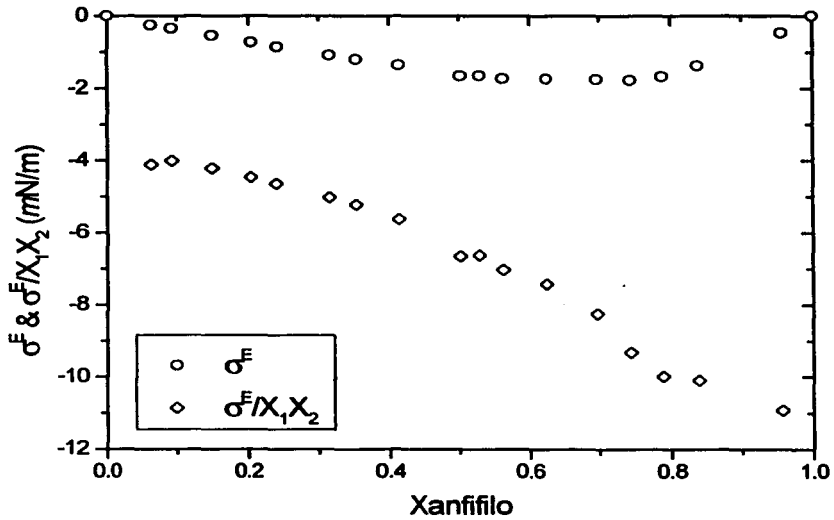


Figura 2.4. Conducta de σ^E y σ^E/x_1x_2 vs x_2 del sistema etanol + n-hexano a 25 °C.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan inicialmente los resultados de la validación experimental del método usado para el resto de las mediciones de tensión superficial. Después se presentan los resultados experimentales de tensión superficial obtenidos en los sistemas alcohol en agua y alcohol en alcano, el tratamiento de los datos experimentales y el análisis de la conducta superficial en función de la geometría molecular de los compuestos integrantes de cada sistema.

3.1 Validación del método de presión máxima de burbuja

Los sistemas alcohol en agua ya han sido medidos con anterioridad en el equipo utilizado para tal fin (Guzmán, 2000; Del Valle, 2002), y se ha visto que los resultados son confiables especialmente cuando el intervalo de composición en el que se mide es el de la región diluida de alcohol. Sin embargo, los sistemas alcohol en alcano manejados son bastante viscosos en la región de composición rica en alcohol y se tuvo la incertidumbre sobre si las mediciones hechas por el equipo serían confiables, por lo que se determinó hacer una prueba con un sistema ya conocido cuya viscosidad fuera también más alta que la del agua. El sistema prueba fue el 1-propanol / n-heptano que se halló publicado en dos artículos (McLure, 1982; Papaioannou, 1994). La figura 3.1 muestra la reproducción experimental de la curva de tensión superficial contra composición a 25°C de este sistema así como los valores encontrados en la literatura.

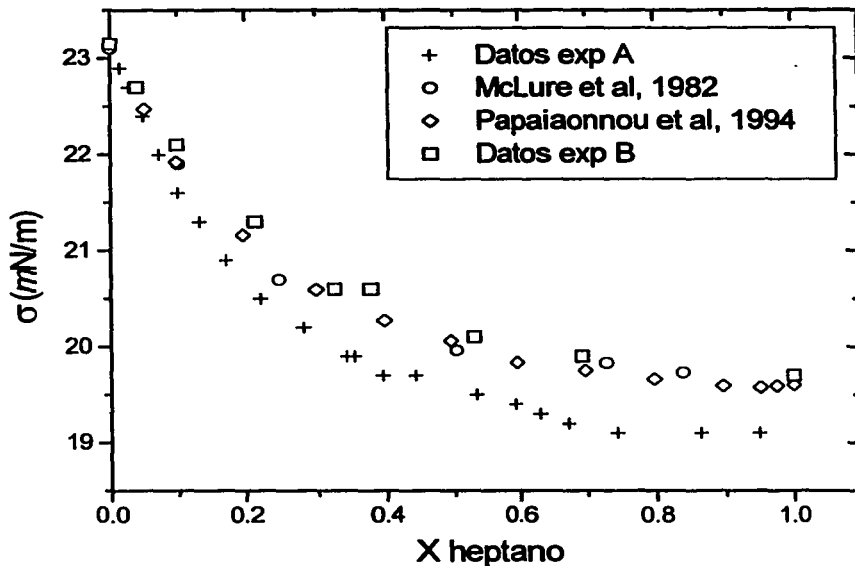


Figura 3.1. Curva de tensión superficial contra composición del sistema *n*-heptano / 1-propanol a 25°C.

Junto con los datos reportados en la literatura se observan dos corridas experimentales, la primera de las cuáles corresponde a una corrida experimental (A) donde se calibró el equipo de tensión superficial con los dos compuestos de mayor y menor tensión de los 6 alcoholes y alcanos utilizados para esta tesis : el ciclopentanol y el 2,2,4-trimetilpentano. Se puede apreciar que esta primera corrida experimental (A) no se apega a las publicadas en la literatura por lo que se optó por calibrar el equipo directamente con los dos compuestos

puros del sistema que se pretendía medir (en este caso n-heptano y 1-propanol) y se obtuvo la segunda corrida experimental (B) que se apega satisfactoriamente a los datos reportados en la literatura. Así, se observó que esta forma de calibración produce resultados experimentales confiables y reproducibles por lo que se utilizó en los 9 sistemas alcohol-alcano.

3.2 Sistemas alcohol C_4 en agua

3.2.1 Resultados experimentales

Usando el método de presión máxima de burbuja en el equipo ya descrito se obtuvieron los valores de tensión superficial para 5 sistemas de alcoholes en agua figurando el n-butanol o 1-butanol (1B), el 2-butanol (2B), el 2-metil-1-propanol (2M1P), el 2-metil-2-propanol (2M2P) y el ciclobutanol (CB). Aunque estos son compuestos más viscosos que el agua (cuadros 1.1 y 1.3), debido a que las mediciones se realizaron en la región diluida de alcohol del intervalo de composición, la viscosidad de todo el sistema no es muy diferente de la del agua por lo que el método experimental no se ve afectado en modo significativo por dicha variable.

Los resultados obtenidos para los cinco sistemas de tensión superficial en función de la composición a 25°C se presentan en la figura 3.2 y el cuadro de los datos experimentales se encuentra, para cada sistema, en el apéndice "A" de ésta tesis. Como se puede apreciar, el intervalo de composición para estos sistemas no está completo, sin embargo este intervalo medido es el que interesa ya que en esta zona se presentan los mayores cambios a nivel superficial (cfr. Sección 1.3.3; véase figura 1.3). A esto se ha de sumar que para los

sistemas 1B, 2B y 2M1P en agua se presenta, cerca del último punto de tensión superficial medido, la separación de fases, lo cuál se corrobora con datos de la literatura (véase Cuadro 1.5), y, que para el caso de el 2M2P se estabiliza la tensión superficial a partir del último punto reportado, en un valor prácticamente constante.

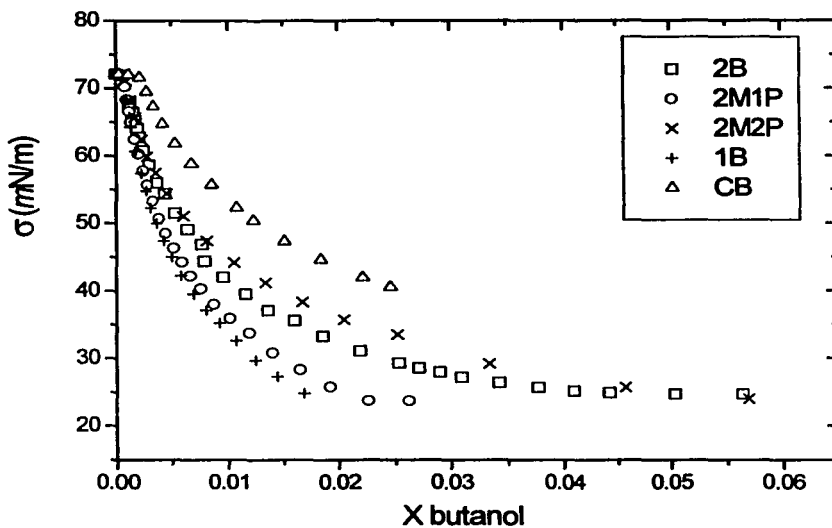


Figura 3.2. Resultados obtenidos de tensión superficial contra composición de alcohol para los sistemas *n*-butanol (1B), 2-butanol (2B), 2-metil-1-propanol (2M1P), 2-metil-2-propanol (2M2P) y ciclobutanol (CB) en agua a 25°C.

Se puede ver que todos los sistemas llegan, a muy bajas composiciones de alcohol, a una caída casi total de la tensión superficial. Se aprecia que el alcohol lineal es el que causa una

caída más dramática en la tensión superficial en su sistema, quedando los tres sistemas de compuestos ramificados en medio y el sistema ciclobutanol en agua es el que presenta el menor abatimiento de tensión superficial; lamentablemente el costo del ciclobutanol limitó las mediciones obtenidas para este sistema, aunque se logró medir gran parte de la trayectoria deseada. El valor de la tensión superficial del ciclobutanol no se obtuvo experimentalmente ni tampoco se encontró en la literatura pero por las tendencias observadas en otros alcoholes cíclicos se presume que su tensión superficial en estado puro debe ser mayor a la de sus homólogos lineal y ramificados, y para efectos del tratamiento de los datos experimentales (i.e. cálculo de tensión superficial de exceso) se utilizó un valor extrapolado (véase cuadro 1.3). En cuestión de solubilidad no se llegó a la separación de fases para el ciclobutanol dentro del intervalo medido.

3.2.2 Tratamiento y análisis de resultados

Considerando únicamente la figura 3.2 se intuye que el alcohol con la mayor adsorción superficial es el alcohol lineal y el que tiende menos a adsorberse superficialmente es el alcohol cíclico. Esto se puede confirmar al obtener, a través del método gráfico (figura 2.2), la energía libre estándar de adsorción para los cinco sistemas y que se presenta en el cuadro 3.1. Se puede ver que todos los sistemas presentan adsorción espontánea ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$) y el sistema de mayor adsorción ($\Delta G^{\circ}_{ads} \ll 0$) es el compuesto lineal y el de menor adsorción es el compuesto cíclico (como se ha publicado en la literatura para alcoholes similares, véase cuadro 1.9).

Cuadro 3.1. Valores de ΔG°_{ads} de los sistemas de alcohol C_4 en agua experimentales y publicados en la literatura (Aspee et al, 1996 & 1998).

SISTEMA	ΔG°_{ads} (kJ/mol) exp	ΔG°_{ads} (kJ/mol) lit	% Error
n-butanol / agua	- 22.0	- 18.5	18.9
2-metil-1-propanol / agua	- 21.8		
2-butanol / agua	- 20.8	- 17.5	18.9
2-metil-2-propanol / agua	- 20.7	- 17.7	17.0
ciclobutanol / agua	- 18.9		

Aunque existen diferencias entre los resultados experimentales y los ya publicados, éstas son prácticamente constantes entre los sistemas que se reportan, por lo que las diferencias en la espontaneidad de la adsorción superficial de los sistemas homólogos permanecen como dignas de consideración para su estudio y no son producto de errores en la experimentación. Por otro lado la diferencia numérica entre los resultados experimentales y los publicados puede deberse a discrepancias en la experimentación y/o en el método de cálculo utilizado (Isoterma de Langmuir, Temkin, Método gráfico, etc.), por ejemplo para el 1-butanol se tiene publicado un valor de ΔG°_{ads} de -23.4 kJ/mol (Clint, 1969).

Respecto a estos resultados de energías de adsorción se puede decir que confirman en parte la hipótesis planteada sobre el orden de adsorción (alcohol lineal > cíclico > ramificados), i. e. el alcohol lineal se adsorbe más que el cíclico y que los ramificados. Sin embargo, el alcohol cíclico resulta ser el menos adsorbido superficialmente, aún menos que su homólogo más ramificado obteniéndose un resultado no contemplado en la hipótesis. Inicialmente se supuso que, independientemente de su valor de tensión superficial como compuesto puro, el ciclobutanol se adsorbería en la superficie más fuertemente que los

alcoholes ramificados debido a que la porción alquílica de la estructura cíclica se ve más expuesta a la red polar del agua favoreciendo su hidrofobicidad (véase cuadro 1.5 de solubilidades).

Un elemento de apoyo para la explicación de estos resultados consiste en analizar la conducta de saturación superficial de estos sistemas determinando Γ_{sat} y a^s (cuadro 3.2). Se utiliza el método gráfico, pero tomando los puntos posteriores a la región de mayor cambio en la tensión superficial (puntos posteriores al pC_{20}) en la gráfica de presión superficial vs logaritmo natural de la composición (véase figura 2.3), de la cuál se obtuvo la pendiente para poder aplicar las ecuaciones 2.9 y 2.10.

Cuadro 3.2. Valores de Γ_{SAT} (mol/m^2) y área de ocupación superficial por molécula (a^s) en Å^2 de los sistemas de alcohol C_n en agua experimentales y publicadas en la literatura (Jachimska et al, 1995 & Aspee et al, 1996).

SISTEMA	$\Gamma_{sat} \times 10^6$ exp	a^s exp	$\Gamma_{sat} \times 10^6$ lit	a^s lit
n-butanol / agua	6.62	25.0	5.73 ⁽⁹⁵⁾ , 5.20 ⁽⁹⁶⁾	29 ⁽⁹⁵⁾ , 31.9 ⁽⁹⁶⁾
2-metil-1-propanol / agua	6.17	26.9		
2-butanol / agua	5.30	31.4	4.65 ⁽⁹⁵⁾ , 5.32 ⁽⁹⁶⁾	35.7 ⁽⁹⁵⁾ , 31.2 ⁽⁹⁶⁾
2-metil-2-propanol / agua	4.97	33.4	3.88 ⁽⁹⁵⁾ , 3.79 ⁽⁹⁶⁾	42.8 ⁽⁹⁵⁾ , 43.8 ⁽⁹⁶⁾
ciclobutanol / agua	5.74	28.9		

Los resultados experimentales tienen una desviación promedio del 18% respecto de los publicados. De los datos del cuadro 3.2 se tiene que:

1. El compuesto lineal es el de mayor concentración de saturación y de el de menor área de ocupación superficial.

2. Se confirma que al ramificar y al ciclar la molécula su área transversal aumenta (véase cuadro 1.10).
3. Se obtienen valores de magnitud similar y que siguen el mismo orden de saturación que diversos datos encontrados en la literatura para 1B, 2B y 2M2P, los cuáles van de menor a mayor área de ocupación superficial en el orden mencionado (Jachimiska et al., 1995. Véase cuadro 1.10).

Respecto a los puntos anteriores se tiene que:

1. El área superficial más pequeña la posee el alcohol lineal gracias a que es su estructura alquílica lineal la que entra en contacto con la capa de aire en posición generalmente perpendicular a la superficie líquida, dejando al grupo hidroxilo interactuando con las moléculas del líquido ocupando así una menor área que los compuestos ramificados, lo que lo lleva a alcanzar una mayor concentración superficial respecto de sus homólogos ramificados.
2. A mayor ramificación del alcohol, mayor área de ocupación superficial.
3. El alcohol cíclico tiene un área de ocupación superficial menor que la de los dos más ramificados y relativamente cercana a la del alcohol lineal.

Además del tratamiento gráfico de los datos experimentales para obtener los parámetros mostrados en los cuadros 3.1 y 3.2 se pudo haber utilizado el tratamiento por medio de isothermas de adsorción (ya sea de Temkin o de Langmuir) o calculado tensiones superficiales de exceso. Sin embargo, no se hizo esto por la limitación de estos métodos

para aportar información adicional o más confiable de los sistemas acuosos trabajados (Lavi et al., 2000).

En cuanto al efecto de ramificación se puede decir lo siguiente:

El 1B y 2M1P tienen curvas de tensión superficial cercanas una de la otra, al igual que pasa con el 2B y el 2M2P. Para la mejor apreciación de esto se presentan los mismos resultados de tensión superficial en escala logarítmica (figura 3.3).

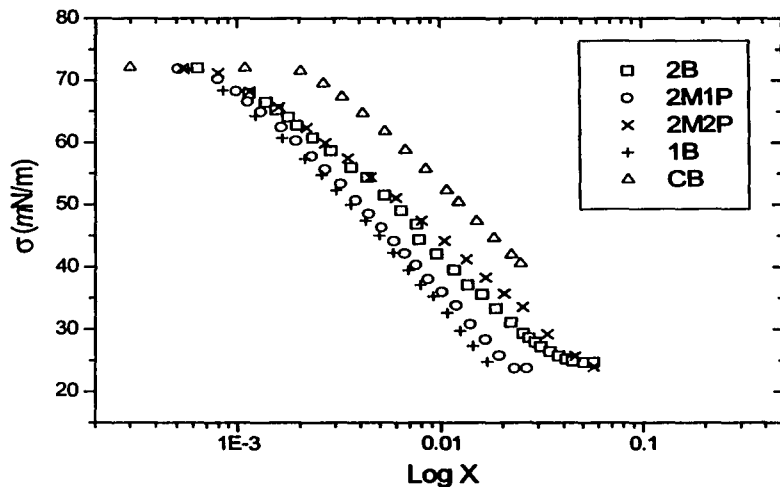


Figura 3.3. Tensión superficial de butanoles en agua contra composición del alcohol en escala logarítmica.

La similitud de comportamiento descrita en el párrafo anterior es visible también en datos de entalpías de mezclado de exceso de los alcoholes lineal y ramificados presentados en la Figura 1.7, donde el comportamiento de dicha propiedad es más similar entre el 2-butanol y el 2-metil-2-propanol y entre el 1-butanol y el 2-metil-1-propanol, siendo en los primeros mencionados donde se presentan los mínimos de mayor magnitud de la entalpía de exceso en la región diluida de alcohol. Considerando las estructuras se observa que la ramificación molecular compacta el área de exposición de la cadena alquílica de la molécula, favoreciendo la interacción con el agua, y se ve que el grado de ramificación ($1B < 2M1P < 2B < 2M2P$) coincide inversamente con su tendencia a la adsorción superficial. (figura 3.4)

Es pues la interacción con el agua lo que determina en gran medida la adsorción del alcohol en la superficie ya que la caída de la tensión superficial se da en la región diluida del alcohol donde éste, como se ha visto, casi no forma agregados (véase cuadro 1.7) y en cambio se encuentra aislado entre las moléculas de agua, tal como lo muestra el modelo de Iwasaki & Fujiyama (véase figura 1.9), por lo que su capacidad de interacción con éstas es lo que determina su preferencia por el bulto o por la superficie. Esto es evidente también si se considera que los alcoholes que se adsorben con mayor rapidez en la superficie son aquellos que presentan los menores valores de solubilidad en agua.

Así pues, el grado de adsorción superficial depende de la capacidad de la molécula de alcohol para interactuar con el agua, y dicha interacción se ve favorecida cuando la parte alquílica de la molécula es más compacta, es decir, más esférica, y es la ramificación la que favorece la “esfericidad” de la parte alquílica de la molécula.

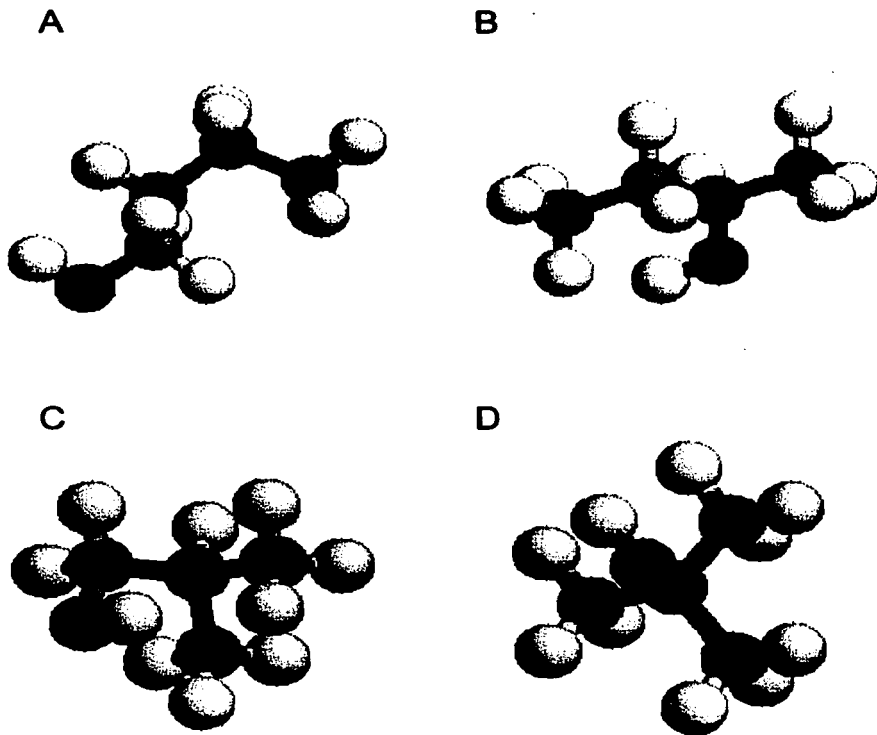


Figura 3.4 Estructuras moleculares tridimensionales de 1-butanol (A), 2-butanol (B), 2-metil-1-propanol (C) y 2-metil-2-propanol o terbutanol (D)

En cuanto al comportamiento del ciclobutanol, se obtiene que se trata del alcohol menos activo superficialmente. La ciclación molecular representa un incremento en la exposición

de los grupos alquilo de la molécula de alcohol, respecto de sus formas lineal y ramificadas debido al aplanamiento de la molécula.

Al ser el alcohol cíclico una molécula plana con un volumen molar bajo y por tanto interacciones moleculares fuertes, se pensaría que tuviera alta hidrofobicidad, sin embargo, al ser el menos adsorbido superficialmente implica que no es así. Estudios recientes (Aspee et al, 1998) han establecido que los compuestos cíclicos tienen una tendencia a adsorberse en la superficie, similar a la de los alcanodios y menor a la de sus homólogos lineales. Un aspecto interesante es el área mínima ocupada por molécula a nivel superficial por varios tipos de alcoholes, donde la menor área corresponde a los compuestos lineales, seguida de los cíclicos y después los ramificados, cuyas áreas son considerablemente mayores (véase cuadro 1.10); y se ha visto que conforme el compuesto cíclico tiene menor número de carbonos, la diferencia de sus áreas con las de sus homólogos lineales disminuye, de tal suerte que los alcoholes cíclicos de bajo peso molecular ocupan áreas superficiales muy similares a la de su homólogo lineal y resultan ser menos hidrofóbicos (Aspee et al, 1998; véase también cuadro 1.10).

Es posible pues que el ciclobutanol, a pesar de poseer interacciones fuertes consigo mismo por su estructura cíclica, tenga un grupo hidroxilo lo suficientemente libre como para interactuar fácilmente con el agua. Esto implicaría poseer una cierta "esfericidad" en su porción alquílica. Conforme hay una mayor esfericidad en las moléculas, el alcohol interactúa más con el agua aumentando su solubilidad y reduciendo su adsorción superficial. Probablemente esto implique que el ciclobutanol sea alquílicamente más compacto que el alcohol más ramificado.

Esta situación es factible considerando que el ciclobutanol tiene un área de ocupación superficial cercana a la del 1B, lo que nos habla de una molécula muy compacta al poseer un área superficial menor que las de los dos alcoholes más ramificados y cercana a la del lineal (compacta a lo ancho) y, que al ser un ciclo, es una molécula compacta en longitud también, por lo que su grado de esfericidad y la libertad de su grupo OH deben ser mayores que para el caso del terbutanol y así se explica su baja hidrofobicidad y por tanto su baja tendencia a la adsorción superficial. (véase figura 3.5)

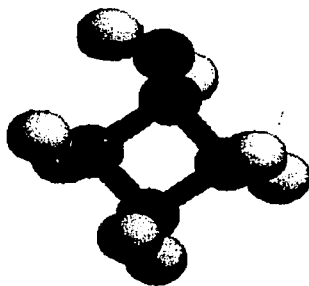


Figura 3.5 Estructura tridimensional del ciclobutanol

Esto es sustentable también si se utilizan datos de diámetros moleculares calculados a partir del volumen molar en estado puro considerando a las moléculas como esferas (véase sección 2.6.4). Los datos presentados en el cuadro 3.3 muestran que si bien los diámetros moleculares no varían mucho entre los alcoholes ramificados y el alcohol lineal, el ciclobutanol sí posee un menor diámetro molecular, lo que respalda la afirmación de que se trata de una molécula más compacta respecto de cualquiera de sus homólogos explicando así la baja adsorción superficial del alcohol cíclico.

Cuadro 3.3. Valores de volúmenes molares y diámetros moleculares efectivos (véase ecuación 2.12).

ALCOHOL	V (cm ³ /mol)	DM'(nm)
n-butanol	92.0	0.553
2-metil-1-propanol	92.91	0.555
2-butanol	92.38	0.554
2-metil-2-propanol	87.0	0.543
ciclobutanol	78.29	0.524

Este recurso utilizado para explicar el caso del ciclobutanol es perfectible, dado que el comportamiento espacial y estructural de los compuestos varía del estado puro al de disolución acuosa, pero permite dar una referencia real de las diferencias en los volúmenes moleculares que los compuestos manejados pueden llegar a presentar.

En un intento por enriquecer lo hecho hasta ahora, se recurre a un análisis de las interacciones tanto en el bulto como en la superficie a través de la aplicación del modelo de isoterma de Langmuir extendida (ILE) (Piñeiro et al.,2001) en los datos experimentales obtenidos, que permite la obtención de dos parámetros que pueden ser interpretados físicamente. Mediante la aplicación de las ecuaciones y ajustes del modelo (cfr. sección 2.7.1) y con una selección de datos hecha a través del tratamiento descrito en la sección 2.7.2, se obtuvieron los parámetros “alfa” y “beta” para los cinco sistemas acuosos (véase cuadro 3.4).

Respecto a estos resultados se puede decir lo siguiente:

1. Todos los valores de β son mayores a 1 lo que indica que el alcohol correspondiente es más afín a adsorberse en la superficie que el agua, situación que resulta ya esperada.

2. Los valores de α presentados coinciden con el orden de adsorción superficial.

Debido a que α representa los cambios que las interacciones provocan en las fuerzas de cohesión durante el mezclado, es el parámetro que más interesa.

De acuerdo a lo obtenido es el alcohol lineal el que provoca los cambios más fuertes a nivel molecular en la estructura acuosa seguido del 2-metil-1-propanol y del 2-butanol cuyos valores de β corresponden del mismo modo a la espontaneidad de adsorción superficial descrita anteriormente.

Cuadro 3.4. Valores de α , β y función objetivo (véase ecuación 2.20) obtenidos del ajuste por computadora de los datos experimentales de los sistemas de alcohol C_4 en agua aplicados según el modelo propuesto para la isoterma de Langmuir extendida (ILE).

SISTEMA	α	β	Función Objetivo	β (fijando $\alpha=1$)	Función Objetivo
n-butanol / agua	2.83	12.07	0.0136	49.09	0.0614
2-metil-1-propanol / agua	2.52	11.85	0.0169	40.98	0.0567
2-butanol / agua	2.27	9.65	0.0094	30.74	0.0517
2-metil-2-propanol / agua	0.71	26.9	0.0171	20.37	0.0172
ciclobutanol / agua	-0.58	72.83	0.0157	19.35	0.0596

Este orden coincide también con el grado de hidrofobicidad del que ya se habló.

El 2-metil-2-propanol (terbutanol) presenta un valor de α pequeño y cercano a la unidad. Esto se explica por su baja hidrofobicidad y su naturaleza polar que inducen a la mezcla a mantener interacciones similares a las de su estado puro, por lo que gran parte del comportamiento superficial del terbutanol se atribuye casi exclusivamente a la diferencia de

afinidad superficial entre este compuesto y el agua, lo que explica su alto valor de β respecto de los otros alcoholes ramificados y del alcohol lineal.

Sin embargo, cuando se comparan los valores β si se fija $\alpha=1$ (véase cuadro 3.4), que corresponde a descartar las interacciones moleculares en el sistema y tomar en cuenta sólo las afinidades superficiales, resulta evidente que en cuestión de mera afinidad superficial es el compuesto lineal el que presenta la mayor magnitud y que se sigue el orden de adsorción superficial que se obtuvo experimentalmente, siendo el compuesto cíclico el de menor afinidad por la superficie.

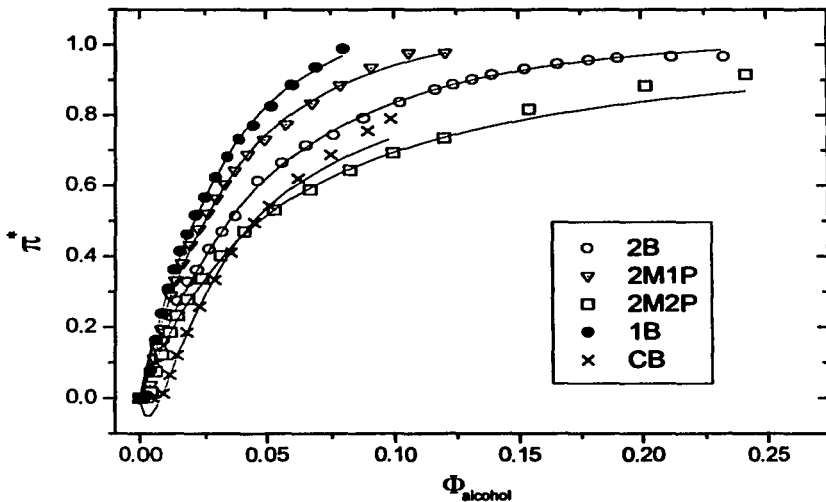


Figura 3.6. Datos experimentales de presión superficial reducida contra fracción volumen del alcohol de sistemas alcohol C_2 en agua a 25°C según el modelo ILE. La línea continua representa la curva de ajuste calculada con los parámetros α y β .

Para éste último, el valor de α y β obtenidos resultan confusos ya al construir con estos parámetros una curva de ajuste (figura 3.6), se observa que en la disolución de ciclobutanol en agua ocurriría un ligero y temporal aumento de la tensión superficial en la región más baja de composición de alcohol, lo cual, si bien es factible observar en disoluciones acuosas con electrolitos fuertes (Becher, 1990), es improbable que el ciclobutanol sea capaz de generar dicho comportamiento, el cual no se presentó en la experimentación. Desde el punto de vista de la mera afinidad superficial (fijando $\alpha=1$), se corrobora que es el compuesto menos afin superficialmente hablando, lo cuál es coherente con el comportamiento experimental, pero no es posible hacer una interpretación satisfactoria de la relación estructura-adsorción superficial en torno al parámetro α obtenido. Para la confirmación y mejora de este análisis se necesita conocer el valor real de la tensión superficial del ciclobutanol, porque hasta el momento se ha utilizado una extrapolación, y se recomienda la obtención experimental de más datos de tensión superficial en su región diluida a fin de afinar en el valor de los parámetros arrojados por el modelo.

3.3 Sistemas alcohol en alcano

Usando el método de presión máxima de burbuja se obtuvieron las curvas de tensión superficial contra composición de 9 sistemas binarios de alcoholes de 5 carbonos en alcanos de 8 carbonos. Dichos sistemas fueron 3 alcoholes (lineal, ramificado y cíclico) combinados cada uno con 3 alcanos (lineal, ramificado y cíclico) y los compuestos utilizados fueron: n-pentanol (nC_5OH), 2-metil-2-butanol (bC_5OH), ciclopentanol (cC_5OH) y para los alcanos el

octano (nC_8), 2,2,4-Trimetilpentano (bC_8) y el ciclooctano (cC_8). El compuesto ramificado para el caso de los alcanos, el 2,2,4-Trimetilpentano se eligió por ser el compuesto de más baja tensión superficial entre aquellos posibles con los que se había planteado trabajar.

3.3.1 Resultados experimentales

La figura 3.7 muestra todos los resultados experimentales y en ella se puede observar que los nueve sistemas presentan adsorción positiva en la interfase líquido-vapor lo cual confirma la hipótesis planteada respecto a ellos. En el apéndice "A" de esta tesis se presentan los datos experimentales de tensión superficial contra composición de alcohol de los nueve sistemas medidos. Para facilitar la presentación, la mayoría de las gráficas concernientes a esta parte se encuentran en los apéndices "B" y "C". Las estructuras tridimensionales de los seis compuestos manejados están en el apéndice "D".

Respecto a los resultados presentados en la figura 3.7 se observa que:

1. Cuando el compuesto de mayor tensión superficial es el alcano no se presenta una caída rápida de tensión superficial conforme aumenta la cantidad de alcohol, mientras que cuando el compuesto de mayor tensión es el alcohol, al agregar pequeñas cantidades de alcano la tensión superficial cae rápidamente, lo que hace ver que el alcano es más propenso a estar en la superficie que el alcohol.
2. Los dos sistemas donde el alcano presenta la mayor tensión superficial, son los que presentan separación de fases en cierta región del intervalo de composición, éstos dos sistemas son los del alcano cíclico (cC_8) con el alcohol lineal (nC_8OH) y con el alcohol ramificado (bC_8OH) respectivamente.

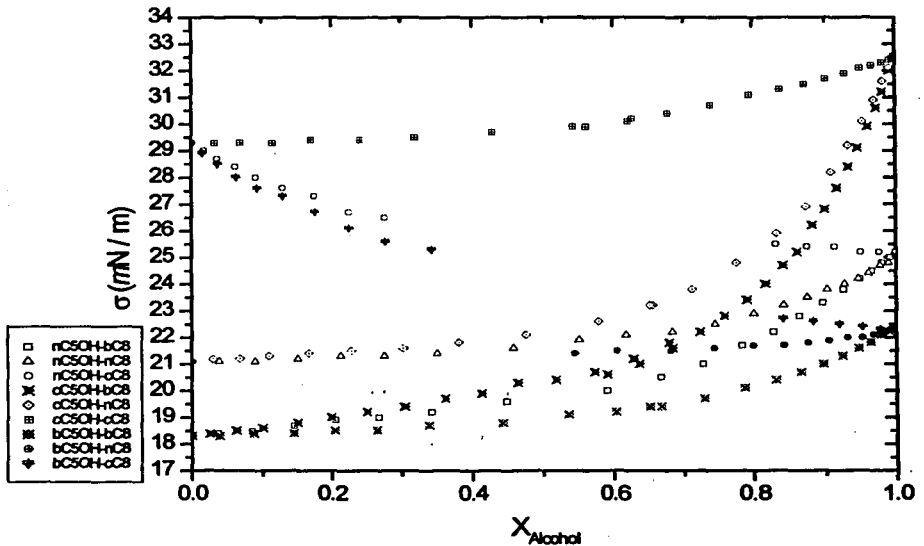


Figura 3.7. Tensiones superficiales para los nueve sistemas de alcohol C_8 en alcano C_8 a 25°C .

3.3.2 Tratamiento y análisis de resultados

Debido al tipo de sistemas manejados en esta parte, no se aplicó el tratamiento termodinámico usado en los sistemas acuosos, sin embargo, sí se recurrió al modelo ILE (Piñeiro et al., 2001) para obtener los parámetros “alfa” y “beta” de cada sistema. Las gráficas de ajuste de cada sistema se presentan en el apéndice “C”. Los parámetros obtenidos se presentan en el cuadro 3.5. Es importante recalcar que estos parámetros están calculados tomando en cuenta como compuesto adsorbido a aquel que posea la menor

tensión superficial, de tal modo que en 7 de los nueve casos la afinidad superficial dada por β se refiere al alcano respecto del alcohol.

Cuadro 3.5. Valores de α , β y función objetivo obtenidos del ajuste por computadora de los datos experimentales de los sistemas de alcohol C_3 en alcano C_8 aplicados según el modelo propuesto para la isoterma de Langmuir extendida (ILE). Se presenta $\Delta\sigma$ que es la diferencia de tensiones superficiales de los compuestos puros.

SISTEMA	$\Delta\sigma$ (mN/m)	α	β	Función Objetivo	β (fijando $\alpha=1$)	Función Objetivo
cC ₃ OH / bC ₈	14.2	0.36	6.32	0.0085	3.41	0.0128
cC ₃ OH / nC ₈	11.4	1.82	1.73	0.0069	3.81	0.0181
cC ₃ OH / cC ₈	3.2	2.02	0.96	0.0047	2.55	0.0251
nC ₃ OH / bC ₈	6.9	0.38	4.4	0.0116	2.26	0.0139
nC ₃ OH / nC ₈	4.1	1.6	1.91	0.0132	3.55	0.0135
nC ₃ OH / cC ₈	4.1*	0.51	9.6	0.0131	5.72	0.0144
bC ₃ OH / bC ₈	4	0.26	6.04	0.0064	3.0	0.0143
bC ₃ OH / nC ₈	1.2	1	3.06	0.0215	3.06	0.0215
bC ₃ OH / cC ₈	7*	1	3.56	0.0042	3.56	0.0042

* Aquí el compuesto de mayor tensión superficial es el alcano.

Debido a la complejidad de un análisis de todos los sistemas a la vez se analizarán los resultados por partes de acuerdo a las variaciones estructurales.

Sistemas de alcanos con alcohol cíclico: no existe un comportamiento similar entre los sistemas en lo que se refiere a los parámetros del modelo ILE. (cuadro 3.5)

Los cambios en las interacciones moleculares son mayores si se mezcla el alcohol cíclico con el alcano cíclico, sin embargo, la diferencia de afinidad superficial entre ambos

compuestos es muy pequeña y aparentemente es el alcohol cíclico (de mayor σ) el que resulta ser ligeramente más afin a la adsorción superficial. Esto puede deberse al hecho de que el alcano cíclico, al poseer una mayor área de contacto, establece más fácilmente interacciones tanto consigo mismo como con el ciclopentanol, cuya agrupación estructural se ve en gran medida alterada por la irrupción del ciclooctano en la mezcla (posee un α mayor a la de los sistemas con alcano lineal y ramificado).

Por el contrario la afinidad del alcano ramificado por adsorberse en la superficie es mucho mayor que la del alcohol, esto se explica por la intensidad de las interacciones moleculares, ya que debido a su esfericidad, el alcano ramificado es una molécula de interacciones más débiles hacia el alcohol por lo que preferirá más la adsorción superficial que la interacción en el bulto y provocará menores cambios en las interacciones (posee un α más cercana a 1). Una manifestación de estas afinidades es la gráfica de σ^E (véase apéndice B, figura A) donde a mayor afinidad superficial por parte del alcano, mayores son las desviaciones de la idealidad superficial.

Es de notar que el alcano lineal es ligeramente menos afin a la adsorción superficial que el alcano ramificado, pero el cambio en las interacciones es similar en ambos sistemas (se desvían similarmente del valor $\alpha = 1$).

Considerando únicamente la afinidad superficial (fijando $\alpha = 1$) el orden en la adsorción superficial sería: alcano lineal > alcano ramificado > alcano cíclico contradiciendo en parte las desviaciones de la idealidad superficial presentadas por estos sistemas (véase apéndice B, figura A), lo que nos hace ver la importancia de la utilización de ambos parámetros del modelo para estos sistemas.

Sistemas de alcanos con alcohol lineal: los cambios en las interacciones son similares cuando está mezclándose con el alcano ramificado o con el alcano cíclico. La afinidad más fuerte por la adsorción superficial se presenta en la mezcla con el alcano cíclico. Por otro lado, el alcano ramificado presenta mayor afinidad superficial que el alcano lineal. Es la separación de fases y la fuerte afinidad del alcohol lineal por la superficie (la mayor de todas) que da una idea de la incompatibilidad entre este y el alcano cíclico, donde la desviación de la idealidad, si bien no se manifiesta tanto en el comportamiento superficial (véase apéndice B, figura B), sí se manifiesta a través de la separación de fases.

Sistemas de alcanos con alcohol ramificado: hay muy pequeños cambios en las interacciones y se presenta una mayor afinidad superficial por parte del alcano ramificado respecto del alcano lineal. En el caso del sistema con alcano lineal llama la atención que a pesar de tener el $\Delta\sigma$ más pequeño, el alcano lineal posee una afinidad superficial respecto del alcohol mayor que la de otros compuestos en otros sistemas siendo que además se trata de un sistema cuyos cambios en interacciones son despreciables ($\alpha=1$) debido a la cercanía en valores de tensión superficial de sus compuestos puros. En el sistema con el alcano cíclico, de acuerdo al modelo, las interacciones no se ven alteradas (a pesar de que este sistema presenta separación de fases) y es el alcohol ramificado, el componente que tiene mayor afinidad por la superficie. No existe una similitud entre estos tres sistemas que pueda establecer alguna conexión importante.

Sistemas de alcoholes con alcano ramificado: se puede apreciar que los valores de α son similares y que los tres poseen una afinidad superficial por parte del alcano considerablemente grande a pesar de tener $\Delta\sigma$ diferentes. Es pues que el tipo de alcano

propicia más cambios en el sistema que el tipo de alcohol. Igualmente para aquellas mezclas con alcano lineal los cambios en las interacciones con alcohol cíclico y lineal son similares así como la afinidad superficial por parte del alcano.

Sistemas de alcoholes con alcano cíclico: las cantidades de α no son comparables. El alcohol lineal es el que más se adsorbe y el alcohol ramificado se adsorbe moderadamente sin cambios en las interacciones. Ambas curvas de σ^E son similares en comportamiento y magnitud (véase apéndice B, figura F).

Respecto a los compuestos de estructura similar, cíclico con cíclico, lineal con lineal, etc., aunque tienen $\Delta\sigma$ parecidas y este comportamiento se puede ver en las gráficas de σ y de σ^E (véanse figuras 3.7 y 3.8) el modelo utilizado no aporta datos que puedan establecer una conexión. Sin embargo, es evidente que la desviación de la idealidad superficial es prácticamente igual para los tres sistemas. La afinidad superficial aumenta en el alcano al ser ramificado.

Es pues la naturaleza del alcano la que determina los mayores cambios en las mezclas. Siendo el alcohol un compuesto que forma puentes de hidrógeno y cuyas interacciones moleculares suelen ser más fuertes que las del alcano, establece autoasociaciones. Dependiendo de la naturaleza del alcano es que ocurrirán o no cambios en la mezcla. Si el alcano tiene un área de interacción compacta (ramificado), su capacidad de interrelación con el alcohol y consigo mismo es menor por lo cuál tiende más a la adsorción superficial. El alcano lineal no dista demasiado de este comportamiento, aunque una mayor área de contacto disminuye ligeramente su afinidad superficial respecto del ramificado.

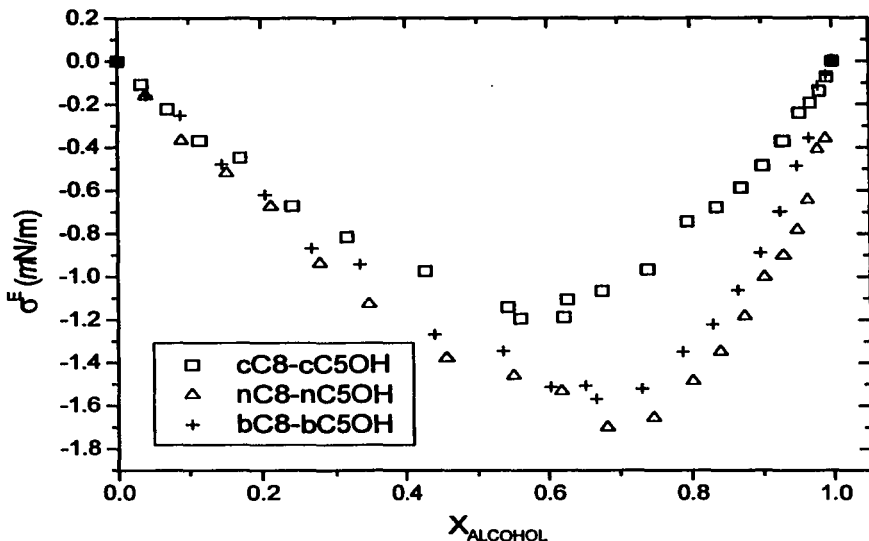


Figura 3.8. Tensiones superficiales de exceso para los tres sistemas estructuralmente similares de alcohol C₈ en alcano C₈, a 25°C.

Es importante señalar aquí, que si se utilizan los valores de β fijando $\alpha = 1$ para este mismo análisis, la situación sería distinta, ya que en este caso sería el alcano lineal el de mayor actividad superficial seguido del ramificado y finalmente del cíclico lo que nos llevaría a una contradicción respecto de la interpretación que se hace cuando se utilizan ambos parámetros independientes por lo que se aconseja este último método.

Por otro lado, el alcano cíclico, debido a su mayor exposición de grupos alquilo, posee fuerzas intermoleculares grandes que resultan poco compatibles con los alcoholes

lineal y ramificado. Sin embargo, no tiene problemas de interacción con el alcohol cíclico debido a la similitud de estructuras que permite una mayor interacción molecular.

Aunque el modelo utilizado es limitado para la explicación del comportamiento de estos sistemas, con base en la información obtenida podemos establecer que el compuesto con menor capacidad de interacción es el ramificado, por lo que una fuerte adsorción del alcano ramificado debe esperarse en la mayoría de los sistemas. Cuando se utiliza un alcano lineal en vez de un ramificado, lo más probable será que su adsorción superficial sea más modesta.

Desde el punto de vista del alcohol, los sistemas alcohol-alcano presentan un orden de adsorción superficial similar a los sistemas alcohol en agua, en el sentido de que el alcohol lineal es el más susceptible de adsorberse en la superficie seguido del alcohol ramificado y finalmente del cíclico. Esto debido probablemente a que en este tipo de mezclas el alcohol utiliza tanto fuerzas de VdW como enlaces tipo PH en sus interacciones y es el compuesto lineal el que presenta una mezcla de desventajas en ambos aspectos, i.e. el alcohol ramificado tiene una porción alquílica que combina tanto libertad del grupo OH como capacidad de interacción, y el alcohol cíclico tiene una mayor exposición de sus grupos metilo y movilidad de interacción en el OH además de una estructura compacta. (véanse estructuras en apéndice D)

Se puede decir también que las variaciones del comportamiento superficial al cambiar la estructura molecular del alcohol en la mezcla son siempre menores de las obtenidas al variar la estructura molecular del alcano, esto debido a que si bien el alcohol puede interactuar con las moléculas a su alrededor de dos formas (vía interacciones Van der

Waals o vía enlaces PH) el alcano sólo puede interactuar del primer modo, por lo cuál un cambio en su estructura es más crítico para su comportamiento en la mezcla.

Teniendo en cuenta la figura 3.8 se puede establecer que cuando los compuestos son de estructura similar, tienden a tener un comportamiento más cercano al de sus componentes puros.

Los datos arrojados por el modelo han sido útiles para cuantificar fenómenos relacionados con el comportamiento superficial de las mezclas, sin embargo, existen algunas inconsistencias en dichos datos que pueden atribuirse tanto a la falta de más datos experimentales como a probables limitaciones del modelo y que están relacionadas con la no idealidad de algunos sistemas como aquellos que presentan separación de fases.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

4.1.1 Sistemas alcohol en agua

1. En todas las mezclas acuosas manejadas los compuestos de menor tensión superficial presentan adsorción espontánea y desviaciones negativas de la idealidad superficial.
2. El compuesto lineal es el más activo a nivel superficial y presenta el área de ocupación superficial más pequeña.
3. A mayor ramificación del alcohol, menor adsorción superficial debido al compactamiento del área alquílica de interacción y a una mayor área de ocupación superficial.
4. La hidrofobicidad del alcohol puede ser un factor importante en soluciones acuosas diluidas para el comportamiento superficial.
5. El ciclobutanol presenta la adsorción superficial más baja y un área de ocupación superficial menor a la de los dos homólogos más ramificados y similar al área superficial del compuesto lineal y del menos ramificado.
6. El ciclobutanol es el alcohol menos activo en la superficie debido probablemente a que presenta la mayor *esfericidad* en su región alquílica, afirmación que se puede sustentar por su baja área de ocupación superficial, por el pequeño tamaño de su ciclo y debido a que posee el diámetro molecular más pequeño en estado puro.

7. La colocación del grupo OH en un carbono intermedio de la molécula, tiene efectos de ramificación mayores a los observables en el cambio de posición de un grupo metilo dentro de la molécula.
8. Para los sistemas estudiados, las isoterms tradicionales de Langmuir o de Temkin no aportan información más confiable ni adicional que la que se puede obtener por método gráfico.

4.1.2 Sistemas alcohol en alcano

1. El comportamiento de la tensión superficial, a lo largo del intervalo de composición, es similar entre mezclas donde tanto el alcohol como el alcano tienen el mismo tipo de estructura (cíclico-cíclico, ramificado-ramificado y lineal-lineal)
2. En los alcanos, la tendencia a la adsorción superficial es: cíclico < lineal < ramificado, debido a que la interacción en el bulto se favorece con una estructura alquilica más expuesta.
3. En los alcoholes, la tendencia a la adsorción superficial es en general: cíclico < ramificado < lineal, es decir, similar a la de su comportamiento en medio acuoso.
4. Las variaciones del comportamiento superficial al cambiar la estructura molecular del alcohol en la mezcla son siempre menores de las obtenidas al variar la estructura molecular del alcano debido a que el alcohol puede interactuar con las moléculas a su alrededor de dos formas: vía interacciones Van der Waals o vía enlaces PH, en cambio, el alcano sólo puede interactuar del primer modo, por lo cuál una modificación en su estructura es más crítica para el comportamiento de la mezcla.
5. Cuando los componentes son de naturaleza similar, tienden a tener un comportamiento más parecido al de su estado puro debido a la similitud de las

- interacciones por lo que la desviación de la idealidad superficial es menor, tal como se supuso en las hipótesis.
- 6. El cálculo de la tensión superficial de exceso es de utilidad únicamente para una mejor visualización de lo que ocurre en ciertos sistemas, pero no aporta información adicional de la que se puede obtener de la curva de tensión superficial.
- 7. Se obtienen, tal como se supuso en las hipótesis, desviaciones negativas en la conducta de tensión superficial vs composición para todos los sistemas.

4.1.3 Conclusiones generales

1. Los modelos de ajuste de propiedades como σ , σ^E , y π , son poco efectivos por la carencia de sentido físico en muchos de los parámetros que involucran. El modelo ILE si bien no es suficiente para explicar lo ocurrido en varios de los sistemas manejados, es un avance importante en obtención de parámetros que se interpreten físicamente. Se considera que los sistemas más alejados de la idealidad como aquellos que presentan dos fases, causan problemas en el desempeño del modelo.
2. Se pueden realizar mediciones de tensión superficial de sistemas binarios con viscosidades moderadamente más altas que la del agua a través del mismo método de presión máxima de burbuja siempre y cuando se haga la calibración con los componentes del mismo sistema.
3. Los alcoholes, tanto en los sistemas acuosos manejados como en las mezclas con alcanos, presentan en general una misma tendencia en la adsorción superficial.
4. El modelo ILE ha permitido cuantificar, de modo perfectible, las interacciones moleculares y la actividad superficial en los sistemas manejados alcohol en agua y alcohol en alcano.

5. Pequeños cambios en la estructura molecular derivan en cambios más grandes en el comportamiento de las mezclas tanto en el bulto como en la superficie.
6. Los compuestos cíclicos muestran una actividad superficial modesta gracias a su capacidad de establecer fuertes interacciones moleculares en el bulto del líquido, las cuáles se rigen más por las interacciones de VdW que por enlaces PH en el caso de los cicloalcoholes.

4.2 Recomendaciones para trabajos futuros

1. El modelo de ILE funciona y puede ser revisado para que se perfeccione y pueda manejar casos de mayor no idealidad. Revisar si el modelo presenta puntos débiles que puedan llevarlo a arrojar inconsistencias en ciertos sistemas.
2. Se recomienda se hagan más mediciones del sistema ciclobutanol – agua así como medir el valor de la tensión superficial de éste alcohol en estado puro con el objeto de aportar información para el avance en el conocimiento de las interacciones de los compuestos cíclicos.
3. Se deben llevar a cabo más mediciones de sistemas isoméricos con alcoholes y alcanos de diferente número de carbonos con el fin de ver si existe una tendencia que pueda ser generalizada.
4. Procurar trabajar también con alcoholes y alcanos de más de doce átomos de carbono, que son muy utilizados en la industria.
5. Buscar el uso de modelos que puedan arrojar datos que se interpreten físicamente evitando el uso de aquellos que no aportan información adicional relevante.

6. Utilizar herramientas que permitan estudiar el comportamiento de las mezclas en su estructura tridimensional tanto en bulto como en superficies para profundizar en el conocimiento de la topología molecular y sus efectos en las diversas propiedades.
7. Profundizar en el tipo de cambios que se pueden dar en las interacciones moleculares en la formación de mezclas para establecer una cuantificación más clara de dichos cambios a través de algún modelo.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamson AW, Gast A Physical Chemistry of Surfaces. 6a ed. Wiley Interscience (1997).
- Ambrose D, Ghiassie NB "Vapor pressures and critical temperatures and critical pressures of C5 and C6 cyclic alcohols and ketones" *J. Chem. Thermodyn.* 19(9) 903-9 (1987)
- Anand SC, Grolrier JPE, Kiyohara O, Halpin CJ, Benson GC "Thermodynamic properties of some cycloalkane-cycloalkanol systems at 298.15K. III" *J. Chem. Eng. Data* 20(2) 184-9 (1975)
- Aratono M, Toyomasu T, Villeneuve M, Uchizono Y, Takiue T, Motomura K, Ikeda N "Thermodynamic study on the surface formation of the mixture of water and ethanol" *J. Colloid Interface Sci* 191 (1) 146-153 (1997)
- Aspee A, Lissi E "Interfacial free energies of alkanols in aqueous solutions. Dependence with hydrophobicity and topology of the solute" *J. Colloid Interface Sci.* 178 (1) 298-302 (1996)
- Aspee A, Lissi E "Interfacial free energies and surface areas of cycloalkanols and α,ω -alkanediols at the air-water interface" *J. Colloid Interface Sci.* 205 482-488 (1998)
- Barton, A.F.M. (ed.) Alcohols with Water en Solubility Data Series A.S.Kertes (ed.) Vol. 15 Pergamon Press (1984).
- Becher P, Robert E Emulsion Krieger Publishing Company, Maladar Florida pp. 22-25 (1990).
- Belousov VP, Iu Panov M Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances CRC Press (1993).
- Bikerman JJ Surface Chemistry 64-76 Academic Press (1958)
- 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)
- Campbell AN; Anand SC "Densities, excess volumes, surface tensions, viscosities, and dielectric constants of the systems, methanol-cyclohexane, acetone-methanol, acetone-cyclohexane, and methanol-cyclohexane-acetone" *Can. J. Chem.* 50, 1109-1114 (1972)
- Clint JH, Corkill JM, Goodman JF, Tate JR "Adsorption of n-Alkanols at the Air/Aqueous Solution Interface" en F.M.Fowkes (ed.) Hydrophobic Surfaces pags180-188 Academic Press (1969).

Costas M, Cáceres-Alonso M, Heintz A "Experimental and Theoretical Study of the Apparent Molar Volumes of 1-Alcohols in Linear Hydrocarbons" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 184-190 (1987).

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)

Defay R, Prigogine I, Bellemans A Surface Tension and Adsorption pp 1-6 & 158-207 Longmans (1966)

Del Valle K, Tesis: "*Propiedades superficiales de sistemas binarios alcanonitrilo o alcohol en agua o formamida*" Universidad Nacional Autónoma de México. (2002)

Desnoyers JE, Perron G "Treatment of excess thermodynamic quantities for liquid mixtures" *J Solution Chem* 26 (8) 749-755 (1997).

Douheret G, Holczer MB, Peyrelie R "Speeds of sound and excess volumetric properties of mixtures of water with 2-propanol and with ethylene-glycol monoisopropyl ether at 298.15-k" *J. Chem. Eng. Data* 39 (4) 868-872 (1994)

Douheret G, Lajoie P, Davis MI, Ratliff JL, Ulloa J, Hoiland H "Volumetric properties of binary-mixtures of water with methoxy(ethoxy)(n) ethanols" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (15) 2291-2298 (1995)

Dymond JH "Vapor-liquid-equilibria in alkan-1-ol plus n-alkane mixtures" *Pure and Applied Chemistry* 66, 553-564 (1994)

Edward JT, Farrell PG, Shahidi F "Partial molar volumes of organic compounds in water. Part I. Ethers, ketones, esters, and alcohols" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 73(5) 705-14 (1977)

Fischer J, Weiss A "Transport properties of liquids. V. Self-diffusion, viscosity, and mass density of ellipsoidal shaped molecules in the pure liquid phase" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 90(10) 896-905 (1986)

Franks F, Desnoyers JE "Alcohol-Water Revisited" en Water Science Reviews I F. Franks (ed.) pags. 171-232 (1985).

Franks F Water : a matrix of life Cambridge RSC (2000)

Freitas AA, Quina FH, Carroll FA "A Linear Free Energy Analysis of the Surface Tension of Organic Liquids. *Langmuir* 16(16) 6689-6692 (2000)

Glinski J, Chavepeyer G, Platten JK "Surface-properties of diluted aqueous-solutions of tert-butyl alcohol" *Journal of Chemical Physics* 102 (5) 2113-2117 (1995)

Glinski J, Chavepeyer G, Platten JK "Surface properties of diluted aqueous solutions of normal propyl alcohol" *Journal of Chemical Physics* 104 (21) 8816-8820 (1996)

Glinski J, Chavepeyer G, Platten JK, Smet P "Surface properties of diluted aqueous solutions of normal short-chained alcohols" *Journal of Chemical Physics* 109 (12) 5050-5053 (1998)

Glinski J, Chavepeyer G, Platten JK "Surface properties of diluted aqueous solutions of solutes containing isopropyl hydrophobic group" *Journal of Chemical Physics* 114 (13) 5702-5706 (2001)

Gmehlin J, Onken U Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous Organic Systems en Chemistry Data Series Vol.1 Part 1 DECHEMA (1977).

Gmehlin J, Onken U, Arlt W Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous Organic Systems (Supplement 1) en Chemistry Data Series Vol.1 Part 1a DECHEMA (1981).

Gonzalez JA, delaFuente IG, Cobos JC "DISQUAC analysis of binary liquid organic mixtures containing cyclic or linear alkanols and cycloalkanes or n-alkanes" *Thermochim. Acta* 278, 57-69 (1996a)

Gonzalez JA, delaFuente IG, Cobos JC, Domanska U "Thermodynamics of branched alcohols .1. Extension of DISQUAC to tert-alcohols-n-alkanes or tert-alcohols-cyclohexane mixtures" *Fluid Phase Equil.* 119 (1-2) 81-96 (1996b)

Gonzalez JA, delaFuente IG, Cobos JC Estimation of DISQUAC interchange energy parameters for linear secondary alcohols plus n-alkanes or plus cyclohexane mixtures *Fluid Phase Equil.* 123 (1-2) 39-57 (1996c)

Gonzalez JA, deLaFuente IG, Cobos JC "DISQUAC behaviour close to critical points application to methanol plus alkane mixtures" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 101, 219-227 (1997)

Gupta RB, Brinkley RL "Hydrogen-bond cooperativity in 1-alkanol plus n-alkane binary mixtures" *AIChE Journal* 44 (1) 207-213 (1998)

Guzmán M, Tesis: "*Tensión superficial de n-alcoholes en formamida a 25°C*" Universidad Nacional Autónoma de México. (2000)

Helgeson HC, Owens CE, Knox AM, Richard L "Calculation of the standard molal thermodynamic properties of crystalline, liquid, and gas organic molecules at high temperatures and pressures" *Geochim. Cosmochim. Acta* 62(6) 985-1081 (1998)

Hiemenz P, Rajagopalan R Principles of Colloid and Surface Chemistry 3r. ed. Marcel Dekker, New York (1997)

- Higashiuchi H, Sakuragi Y, Arai Y, Nagatani M "Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of methanol alkane aromatic compound ternary-systems" *Fluid Phase Equil.* 58 (1-2) 147-157 (1990)
- Hofman T, Barbes B, Casanova C "Thermodynamic properties of n-alcohol-n-alkane mixtures - A comparative study of some group contribution theories" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (19) 3565-3577 (1996)
- Iwasaki K, Fujiyama T "Light-Scattering Study of Clatrate Hydrate Formation in Binary Mixtures of *tert*-Butyl Alcohol and Water" *J.Phys.Chem.* 81, 1908-1912 (1977).
- Jachimska B, Lunkenheimer K, Malysa K "Effect of position of the functional-group on the equilibrium and dynamic surface-properties of butyl alcohols" *J.Colloid Interface Sci.* 176 (1) 31-38 (1995).
- Jimenez J, Valero J, Gracia M, Losa CG "Hme of (an normal-alkane + a butanol isomer)" *J. Chem. Thermodyn.* 20 (8) 931-936 (1988)
- Jimenez 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)
- Kertes, A.S. & C.J.King "Extraction Chemistry of Low Molecular Weigth Aliphatic Alcohols" *Chem. Rev.* 87, 687-710 (1987).
- Koga Y "Fluctuations in aqueous methanol, ethanol, and propan-1-ol: amplitude and wavelength of fluctuation" *Canadian Journal of Chemistry* 77 (12) 2039-2045 (1999)
- Komoroski RA, Levy GC "Effect of molecular parameters on the carbon-13 spin-lattice relaxation behavior in alicyclic compounds" *J. Phys. Chem.* 80(21) 2410-17 (1976)
- Lavi P, Marmur A "Adsorption isotherms for concentrated aqueous-organic solutions (CAOS)" *Journal of Colloid and Interface Science* 230, 107-113 (2000).
- Li ZX, Lu JR, Thomas RK, Rennie AR, Penfold J "Neutron reflection study of butanol and hexanol adsorbed at the surface of their aqueous solutions" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (4) 565-572 (1996)
- Marcus Y, The Properties of Solvents John Wiley & Sons, UK (1998)
- 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)
- McLure IA, Pegg IL. Soares VAM "A Bibliography of Gas-Liquid Surface Tensions for Binary Liquid Mixtures" en D.H.Everett (rep.) Colloid Science Vol.4 The Royal Society of Chemistry Cap. 4, pags. 238-322 (1984)

McLure IA, Soares VAM, Williamson AM "Total surface segregation - a fresh look at the Gibbs adsorption-isotherm for binary-liquid mixtures" *Langmuir* 9 (8) 2190-2201 (1993).

Myers RS & Clever HL "Surface tension and density of some hydrocarbon + alcohol mixtures at 303.15.deg. K" *J. Chem. Thermodyn.* 6, 949-55 (1974)

Papaioannou D, Panayiotou CG "Surface tensions and relative adsorptions in hydrogen-bonded systems" *Journal of Chemical and Engineering Data* 39, 457-462 (1994)

Penfold J "The structure of the surface of pure liquids" *Reports on progress in Physics* 64 (7) 777-814 (2001)

Perez P, Gracia M, Gutierrez Losa C "Hme and Vme for (2,2-dimethylbutane or 2-chloro-2-methylpropane + a monoalcohol)" *J. Chem. Thermodyn.* 17, 1067-1072 (1985)

Piñeiro A, Brocos P, Amigo A, Gracia-Fadrique J, Lemus MG "Extended Langmuir isotherm for binary liquid mixtures" *Langmuir* 17 (14) 4261-4266 (2001).

Piñeiro MM, de Cominges BE, Vijande J, García J, Legido JL "Analysis of the interaction between cycloalkanes and 1-alkanols by means of Nitta Chao group contribution model" *Fluid Phase Equil.* 179 (1-2) 319-337 (2001)

Redlich O, Kister AT "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions" *Industrial and Engineering Chemistry* 40 (2) 345-348 (1948).

Richmond GL "Structure and bonding of molecules at aqueous surfaces" *Annual Rev. Phys. Chem.* 52 357-389 (2001)

Rowlinson, J.S. & Swinton, F.L. Liquids and Liquid Mixtures 3er. Ed. p 167-171 & 174-178 Butterworths (1982)

Sastry S "Water structure - Order and oddities" *Nature* 409 (6818) 300-301 (2001)

Stephen H, Stephen T Solubilities of inorganic and organic compounds Vol. 1 Binary System Part 1 p 417 Pergamon Press (1963).

Tamura K, Osaki A, Koga Y "Compressibilities of aqueous tert-butanol in the water-rich region at 25 degrees C: Partial molar fluctuations and mixing schemes" *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1) 121-126 (1999)

Tamura K, Hu JH, Trandum C, Westh P, Haynes CA, Koga Y "Mixing scheme of aqueous butan-1-ol in the water-rich region at 25 degrees C: Excess chemical potential, partial molar enthalpy, entropy and volume, heat capacity compressibility and thermal expansivity" *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (3) 355-359 (2000)

Tanaka SH, Yoshihara HI, Ho AWC, Lau FW, Westh P, Koga Y "Excess partial molar enthalpies of alkane-mono-ols in aqueous solutions" *Canadian Journal of Chemistry* 74 (5) 713-721 (1996)

Tanford C The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes New York: Wiley-Interscience (1980)

Treszczanowicz AJ, Benson GC "Excess Volumes of Alkanol + Alkane Binary Systems in terms of an Association Model with a Flory Contribution term" *Fluid Phase Equilibria* 23 117-135 (1985).

Treszczanowicz AJ, Benson GC "Prediction of excess volumes of 1-alkanol + branched aliphatic hydrocarbon binary-systems in terms of an association model with a Flory contribution term" *Fluid Phase Equilibria* 41 (1-2) 31-42 (1988)

Treszczanowicz AJ, Treszczanowicz T "Prediction of the excess volume and isobaric thermal expansion for 1-alkanol plus n-alkane systems in terms of an association model with a Flory contribution term" *Fluid Phase Equil.* 135 (2), 179-192 (1997)

Trieschmann HG "Surface tension and solvation" *Z Phys Chem* B29, 328-334 (1935)

Van Ness HC, Abbott MM Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions McGraw Hill (1982).

Vázquez G, Alvarez E, Navaza JM "Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C" *J. Chem. Eng. Data* 40, 611-614 (1995).

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)

Widom B "Noncritical Interface Near a Critical End Point" *J.Chem.Phys.* 67 872-880 (1977)

Yajnik NA, Sharma RK, Bharadawaj MC "The Relation Between Surface Tension and Vapor Pressure of Binary Mixtures" *Quart. J.Ind.Chem.Soc.* 3 63-72 (1926)

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

APÉNDICE A
CUADROS DE DATOS EXPERIMENTALES

Sistema heptano – propanol @ 25°C

Fracción Mol, X	Tensión Superficial, σ (mN/m)		
	Experimental	McLure et al, 1982	Papaloanou et al, 1994
1	19.7	19.7	19.6
0.975			19.59
0.950			19.58
0.897			19.59
0.839		19.73	
0.797			19.66
0.728		19.83	
0.697			19.75
0.692	19.9		
0.596			19.83
0.531	20.1		
0.503		19.96	
0.495			20.06
0.397			20.27
0.379	20.6		
0.325	20.6		
0.298			20.59
0.248		20.7	
0.214	21.3		
0.196			21.16
0.100		21.9	
0.099	22.1		
0.098			21.92
0.050			22.47
0.039	22.7		
0	23.15	23.1	23.15

Sistema n-butanol – agua @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	72.1	0
0.0006	0.0029	71.8	0.3
0.0009	0.0043	68.4	3.7
0.0012	0.0063	64.3	7.8
0.0017	0.0084	60.7	11.4
0.0022	0.0108	57.4	14.7
0.0026	0.0131	54.8	17.3
0.0031	0.0155	52.3	19.8
0.0036	0.0182	50	22.1
0.0043	0.0214	47.4	24.7
0.0050	0.0250	45	27.1
0.0059	0.0291	42.3	29.8
0.0069	0.0341	39.5	32.6
0.0080	0.0393	37.1	35
0.0092	0.0451	35.2	36.9
0.0107	0.0523	32.6	39.5
0.0125	0.0604	29.7	42.4
0.0144	0.0694	27.3	44.8
0.0169	0.0802	24.8	47.3
1	1	24.23	47.87

Sistema 2-butanol – agua @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	72.1	0
0.0006	0.0032	72	0.1
0.0012	0.0058	67.9	4.2
0.0014	0.0070	66.5	5.6
0.0016	0.0079	65.3	6.8
0.0018	0.0089	64.1	8
0.0020	0.0099	62.8	9.3
0.0024	0.0119	60.8	11.3
0.0029	0.0146	58.7	13.4
0.0036	0.0182	56	16.1
0.0044	0.0217	54.4	17.7
0.0053	0.0265	51.5	20.6
0.0064	0.0317	49.1	23
0.0076	0.0375	46.9	25.2
0.0078	0.0386	44.4	27.7
0.0096	0.0468	42	30.1

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0.0116	0.0563	39.5	32.6
0.0136	0.0655	37.1	35
0.0160	0.0764	35.6	36.5
0.0186	0.0879	33.3	38.8
0.0220	0.1026	31.1	41
0.0253	0.1168	29.3	42.8
0.0271	0.1241	28.6	43.5
0.0290	0.1319	27.9	44.2
0.0310	0.1398	27.2	44.9
0.0342	0.1527	26.4	45.7
0.0376	0.1659	25.7	46.4
0.0410	0.1785	25.2	46.9
0.0442	0.1906	24.9	47.2
0.0503	0.2123	24.7	47.4
0.0564	0.2331	24.7	47.4
1	1	23.05	49.05

Sistema 2-metil-1-propanol – agua @ 25 °C

Fración Mol, X	Fración Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	72.1	0
0.0005	0.0026	71.9	0.2
0.0008	0.0041	70.3	1.8
0.0010	0.0050	68.3	3.8
0.0011	0.0057	66.6	5.5
0.0013	0.0067	65	7.1
0.0016	0.0083	62.5	9.6
0.0019	0.0098	60.3	11.8
0.0023	0.0118	57.8	14.3
0.0027	0.0136	55.7	16.4
0.0032	0.0163	53.3	18.8
0.0038	0.0193	50.7	21.4
0.0044	0.0223	48.5	23.6
0.0052	0.0258	46.3	25.8
0.0059	0.0295	44.2	27.9
0.0067	0.0331	42.2	29.9
0.0075	0.0373	40.3	31.8
0.0087	0.0428	38	34.1
0.0101	0.0497	35.9	36.2
0.0119	0.0579	33.8	38.3
0.0140	0.0678	30.8	41.3
0.0165	0.0791	28.3	43.8
0.0192	0.0911	25.8	46.3
0.0227	0.1062	23.7	48.4
0.0262	0.1208	23.7	48.4
1	1	22.54	49.56

Sistema 2-metil-2-propanol – agua @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	72.1	0
0.0005	0.0028	72	0.1
0.0008	0.0042	71.2	0.9
0.0012	0.0061	68.2	3.9
0.0016	0.0084	65.7	6.4
0.0022	0.0115	62.4	9.7
0.0027	0.0142	59.9	12.2
0.0035	0.0183	57.5	14.6
0.0045	0.0235	54.4	17.7
0.0061	0.0312	51	21.1
0.0081	0.0411	47.4	24.7
0.0105	0.0531	44.2	27.9
0.0134	0.0670	41.2	30.9
0.0168	0.0826	38.3	33.8
0.0205	0.0997	35.7	36.4
0.0252	0.1202	33.5	38.6
0.0334	0.1545	29.2	42.9
0.0457	0.2020	25.7	46.4
0.0569	0.2418	24	48.1
1	1	19.56	52.54

Sistema ciclobutanol – agua @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	72.1	0
0.0003	0.0013	72.1	0
0.0011	0.0047	72	0.1
0.0020	0.0088	71.6	0.5
0.0027	0.0114	69.5	2.6
0.0033	0.0141	67.3	4.8
0.0042	0.0178	64.7	7.4
0.0054	0.0228	61.8	10.3
0.0068	0.0287	58.8	13.3
0.0085	0.0358	55.7	16.4
0.0108	0.0452	52.3	19.8
0.0123	0.0513	50.4	21.7
0.0151	0.0624	47.3	24.8
0.0184	0.0752	44.6	27.5
0.0223	0.0898	41.9	30.2
0.0247	0.0987	40.5	31.6
1	1	32.1	40

Sistema ciclopentanol – 2,2,4-trimetilpentano @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	18.3	14.2
0.0260	0.0144	18.4	14.1
0.0634	0.0359	18.5	14
0.1006	0.0579	18.6	13.9
0.1495	0.0881	18.8	13.7
0.1989	0.1202	19	13.5
0.2509	0.1555	19.2	13.3
0.3036	0.1934	19.4	13.1
0.3599	0.2362	19.7	12.8
0.4136	0.2795	19.9	12.6
0.4624	0.3211	20.3	12.2
0.5182	0.3717	20.4	12.1
0.5715	0.4231	20.7	11.8
0.6280	0.4814	21.2	11.3
0.6780	0.5366	21.8	10.7

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0.5899	0.4416	20.6	11.9
0.6358	0.4898	21	11.5
0.6829	0.5422	21.6	10.9
0.7226	0.5889	22.2	10.3
0.7591	0.6341	22.8	9.7
0.7908	0.6752	23.4	9.1
0.8166	0.7100	24	8.5
0.8394	0.7419	24.7	7.8
0.8600	0.7717	25.2	7.3
0.8814	0.8034	26.2	6.3
0.8996	0.8313	26.8	5.7
0.9168	0.8584	27.6	4.9
0.9327	0.8840	28.4	4.1
0.9460	0.9060	29.1	3.4
0.9601	0.9298	29.9	2.6
0.9720	0.9502	30.6	1.9
0.9812	0.9664	31.2	1.3
0.9920	0.9855	32	0.5
1	1	32.5	0

Sistema ciclopentanol – n-octano @ 25 °C

Fración Mol, X	Fración Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	21.1	11.4
0.0306	0.0173	21.2	11.3
0.0685	0.0395	21.2	11.3
0.1096	0.0643	21.3	11.2
0.1669	0.1006	21.4	11.1
0.2281	0.1417	21.5	11
0.3025	0.1950	21.6	10.9
0.3802	0.2552	21.8	10.7
0.4744	0.3353	22.1	10.4
0.5780	0.4335	22.6	9.9
0.6549	0.5146	23.2	9.3
0.6511	0.5105	23.2	9.3
0.7117	0.5796	23.8	8.7
0.7763	0.6597	24.8	7.7
0.8322	0.7347	25.9	6.6
0.8737	0.7944	26.9	5.6
0.9085	0.8473	28.2	4.3
0.9334	0.8868	29.2	3.3
0.9534	0.9195	30.1	2.4
0.9695	0.9467	30.9	1.6
0.9824	0.9690	31.6	0.9
0.9922	0.9862	32.1	0.4
1	1	32.5	0

Sistema ciclopentanol – ciclooctano @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	29.3	3.2
0.0335	0.0228	29.3	3.2
0.0693	0.0479	29.3	3.2
0.1150	0.0806	29.3	3.2
0.1710	0.1221	29.4	3.1
0.2410	0.1765	29.4	3.1
0.3173	0.2387	29.5	3
0.4293	0.3366	29.7	2.8
0.5433	0.4452	29.9	2.6
0.6214	0.5255	30.1	2.4
0.5608	0.4628	29.9	2.6
0.6269	0.5313	30.2	2.3
0.6768	0.5856	30.4	2.1
0.7392	0.6567	30.7	1.8
0.7951	0.7236	31.1	1.4
0.8365	0.7754	31.3	1.2
0.8708	0.8198	31.5	1
0.9013	0.8604	31.7	0.8
0.9284	0.8975	31.9	0.6
0.9501	0.9278	32.1	0.4
0.9668	0.9516	32.2	0.3
0.9809	0.9719	32.3	0.2
0.9920	0.9882	32.4	0.1
1	0	32.5	1

Sistema n-pentanol – 2,2,4-trimetilpentano @ 25 °C

Fracción Mol, x	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	18.3	6.9
0.0375	0.0250	18.4	6.8
0.0858	0.0582	18.5	6.7
0.1441	0.0997	18.7	6.5
0.2044	0.1446	18.9	6.3
0.2689	0.1949	19	6.2
0.3395	0.2527	19.2	6
0.4479	0.3480	19.6	5.6
0.5901	0.4865	20	5.2
0.6661	0.5676	20.5	4.7
0.7270	0.6367	21	4.2
0.7841	0.7050	21.7	3.5
0.8270	0.7588	22.2	3
0.8636	0.8064	22.8	2.4
0.8961	0.8502	23.3	1.9
0.9253	0.8907	23.8	1.4
0.9488	0.9242	24.2	1
0.9658	0.9489	24.5	0.7
0.9802	0.9702	24.8	0.4
0.9914	0.9870	25	0.2
1	1	25.2	0

Sistema n-pentanol – n-octano @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	21.1	4.1
0.0393	0.0266	21.1	4.1
0.0901	0.0621	21.1	4.1
0.1509	0.1062	21.2	4
0.2132	0.1534	21.3	3.9
0.2775	0.2043	21.3	3.9
0.3481	0.2631	21.4	3.8
0.4581	0.3611	21.6	3.6
0.5510	0.4507	21.9	3.3
0.6178	0.5194	22.1	3.1
0.6832	0.5904	22.2	3
0.7455	0.6620	22.5	2.7
0.8015	0.7297	22.9	2.3
0.8412	0.7798	23.2	2
0.8745	0.8233	23.5	1.7
0.9031	0.8617	23.8	1.4
0.9277	0.8956	24	1.2
0.9472	0.9230	24.2	1
0.9619	0.9441	24.4	0.8
0.9779	0.9673	24.7	0.5
0.9902	0.9854	24.8	0.4
1	1	25.2	0

Sistema n-pentanol – ciclooctano @ 25 °C

Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	29.3	0
0.0186	0.0151	29	0.3
0.0372	0.0302	28.7	0.6
0.0623	0.0509	28.4	0.9
0.0914	0.0751	28	1.3
0.1295	0.1072	27.6	1.7
0.1753	0.1465	27.3	2
0.2250	0.1899	26.7	2.6
0.2781	0.2372	26.5	2.8
0.8306	0.7983	25.5	3.8
0.8747	0.8493	25.4	3.9
0.9135	0.8950	25.4	3.9
0.9501	0.9389	25.2	4.1
0.9768	0.9714	25.2	4.1
1	1	25.2	4.1

Sistema 2-metil-2-butanol – 2,2,4-trimetilpentano @ 25 °C

Fracción Mol, x	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, z (mN/cm)
0	0	18.3	4
0.0394	0.0265	18.3	4
0.0879	0.0601	18.4	3.9
0.1444	0.1007	18.4	3.9
0.2047	0.1458	18.5	3.8
0.2668	0.1944	18.5	3.8
0.3355	0.2509	18.7	3.6
0.4421	0.3446	18.8	3.5
0.5363	0.4341	19.1	3.2
0.6030	0.5019	19.2	3.1
0.6512	0.5533	19.4	2.9
0.6668	0.5704	19.4	2.9
0.7295	0.6414	19.7	2.6
0.7873	0.7106	20.1	2.2
0.8300	0.7641	20.4	1.9
0.8656	0.8103	20.7	1.6
0.8972	0.8527	21	1.3
0.9243	0.8901	21.3	1
0.9465	0.9215	21.6	0.7
0.9639	0.9466	21.8	0.5
0.9787	0.9682	22.1	0.2
0.9911	0.9866	22.2	0.1
1	1	22.3	0

Sistema 2-metil-2-butanol – n-octano @ 25 °C

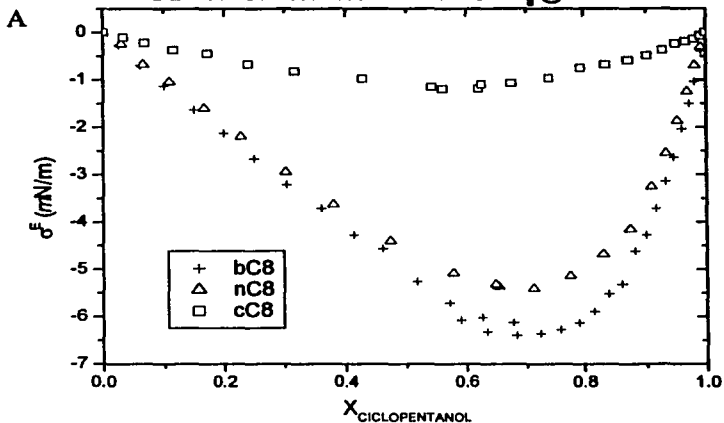
Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Presión Superficial, π (mN/m)
0	0	21.1	1.2
0.5457	0.4474	21.4	0.9
0.6051	0.5080	21.5	0.8
0.6808	0.5897	21.5	0.8
0.7438	0.6618	21.6	0.7
0.8000	0.7294	21.7	0.6
0.8415	0.7816	21.7	0.6
0.8756	0.8259	21.8	0.5
0.9051	0.8654	21.9	0.4
0.9317	0.9019	22	0.3
0.9524	0.9310	22	0.3
0.9685	0.9540	22.1	0.2
0.9822	0.9738	22.2	0.1
0.9930	0.9896	22.3	0
1	1	22.3	0

Sistema 2-metil-2-butanol – ciclooctano @ 25 °C

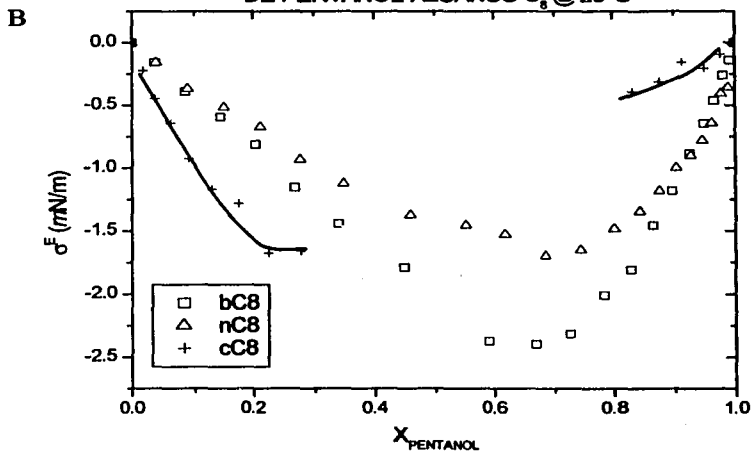
Fracción Mol, X	Fracción Volumen, ϕ	Tensión Superficial, σ (mN/m)	Prestión Superficial, π (mN/m)
0	0	29.3	0
0.0163	0.0133	28.9	0.4
0.0376	0.0308	28.5	0.8
0.0633	0.0521	28	1.3
0.0934	0.0774	27.6	1.7
0.1291	0.1077	27.3	2
0.1760	0.1481	26.7	2.6
0.2255	0.1916	26.1	3.2
0.2792	0.2397	25.6	3.7
0.3400	0.2954	25.3	4
0.8406	0.8110	22.7	6.6
0.8830	0.8600	22.6	6.7
0.9197	0.9031	22.5	6.8
0.9525	0.9423	22.4	6.9
0.9783	0.9735	22.3	7
1	1	22.3	7

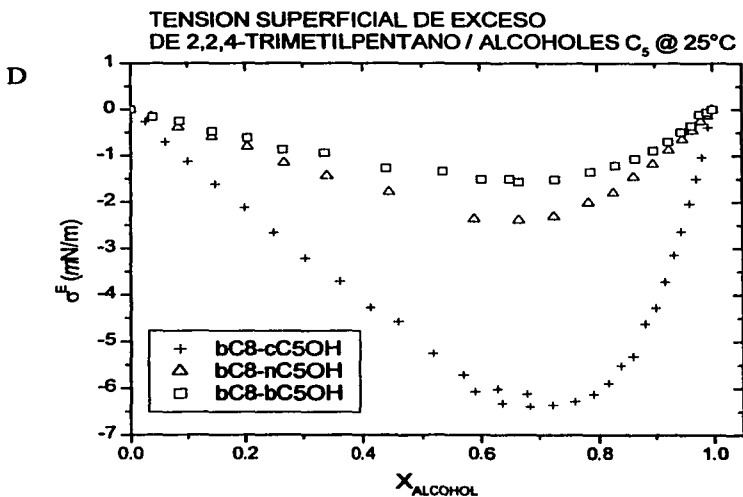
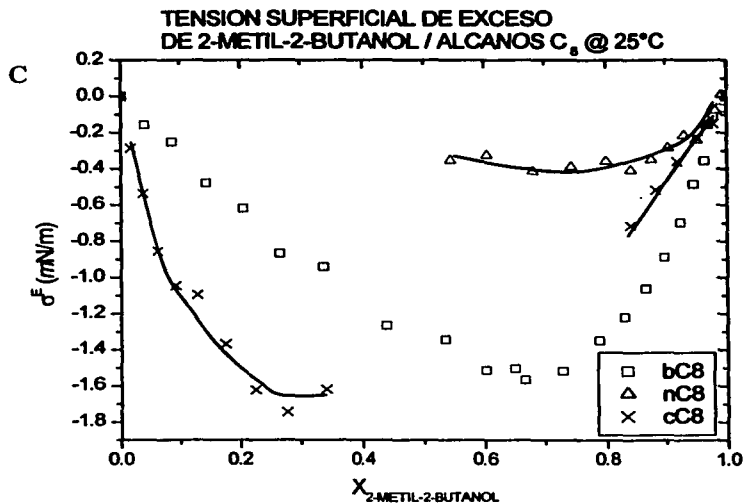
APÉNDICE B
GRÁFICAS DE σ^E vs. x PARA LOS SISTEMAS
ALCOHOL EN ALCANO

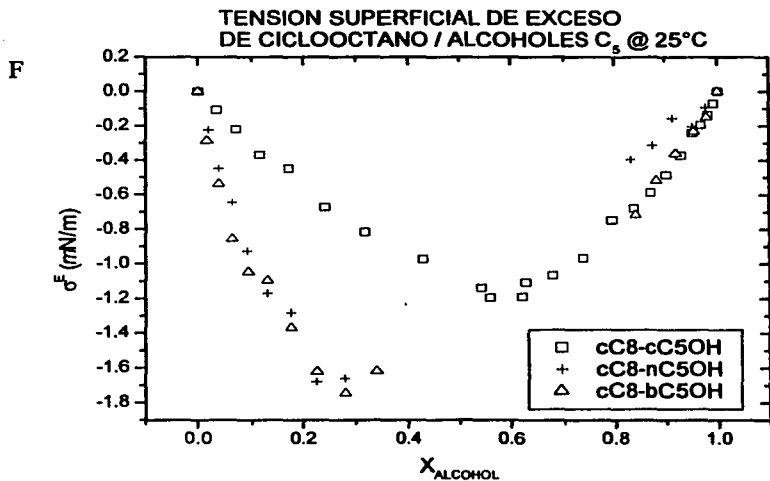
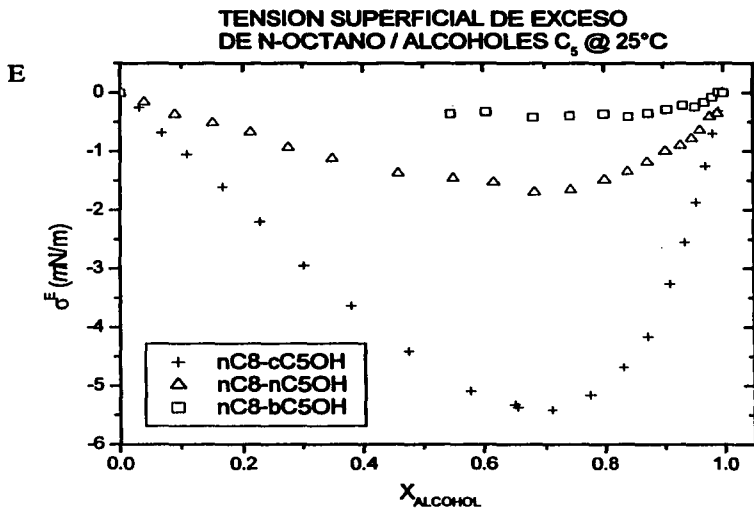
TENSION SUPERFICIAL DE EXCESO
DE CICLOPENTANOL-ALCANOS C_8 @ 25°C



TENSION SUPERFICIAL DE EXCESO
DE PENTANOL-ALCANOS C_8 @ 25°C

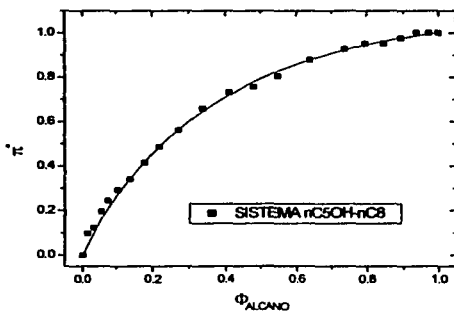
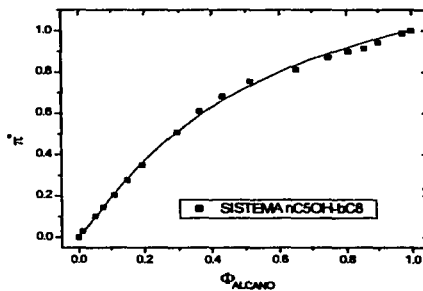
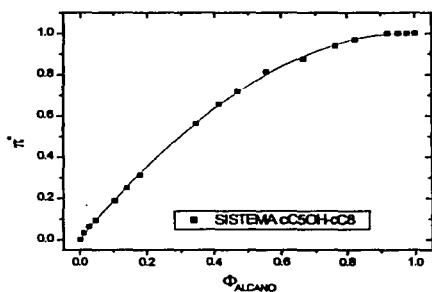
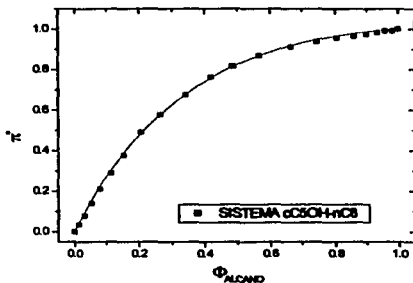
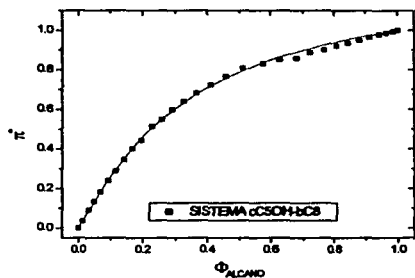


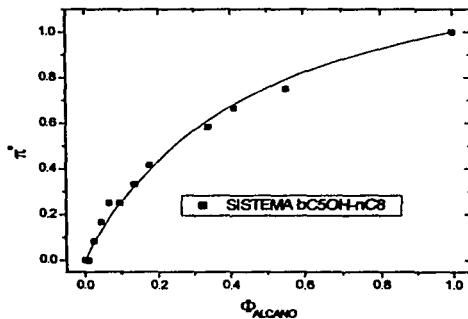
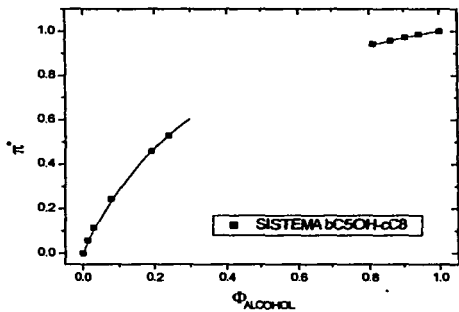
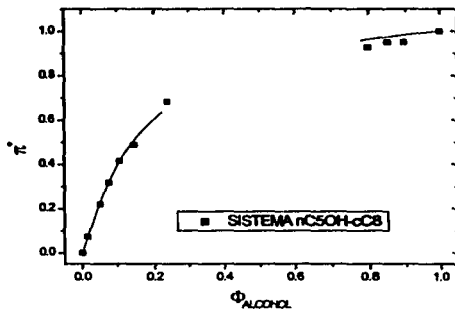
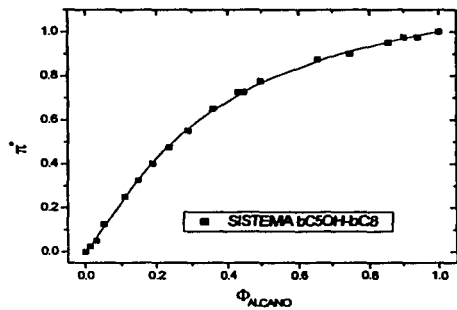




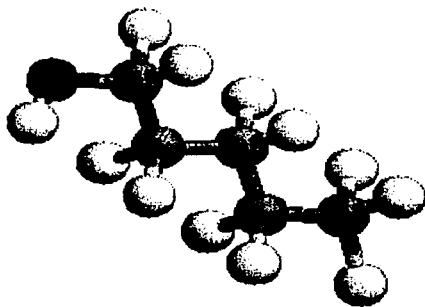
APÉNDICE C

Gráficas de datos experimentales de los sistemas alcohol-alcano con las líneas de ajuste del modelo ILE

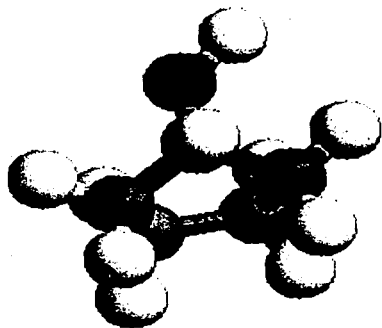




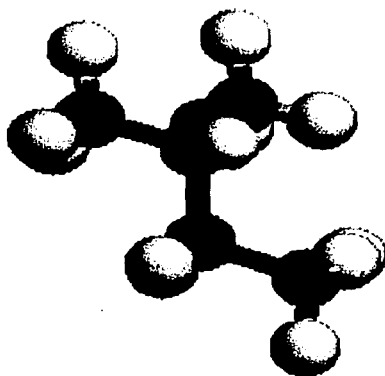
APÉNDICE D
ESTRUCTURAS DE LOS ALCOHOLES C₅ Y ALCANOS C₅.



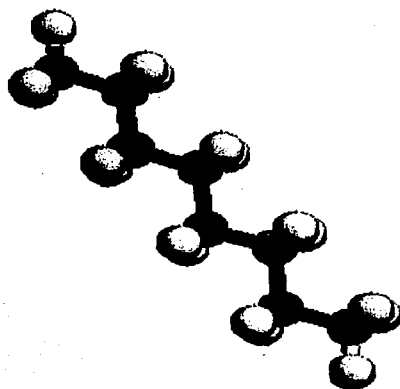
n-pentanol



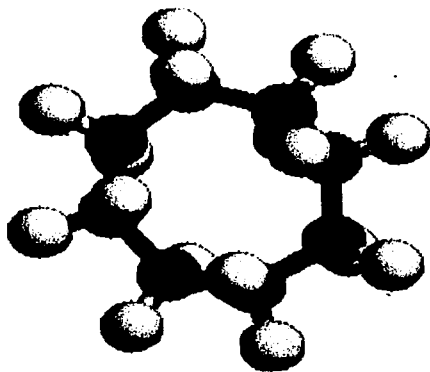
ciclopentanol



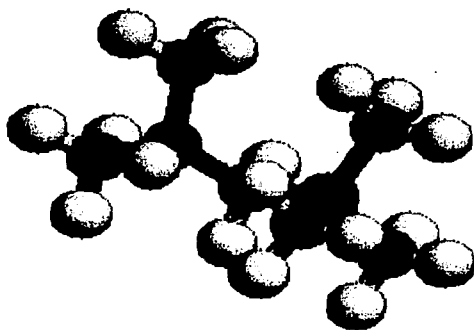
2-metil-2-butanol



n-octano



ciclooctano



2,2,4-trimetilpentano