

134



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESPUMABILIDAD Y TENSIÓN
SUPERFICIAL DE SISTEMAS BINARIOS
POLIÉTER + AGUA A 25°C**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
NORA RUTH RODRÍGUEZ ALVARADO



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F.

2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 según el tema:

PRESIDENTE: Prof. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA
VOCAL: Profr. JESUS GRACIA FADRIQUE
SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS
1er. SUPLENTE: Profr. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA
2do. SUPLENTE: Profr. MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

ASESOR:



Dr. Luis Miguel Trejo Candelas.

SUSTENTANTE:



Nora Ruth Rodríguez Alvarado.

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico con mucho cariño a Dios
y a mis abuelos
Josefina Rivera
Rosa María Agraz
Manuel Alvarado
Esteban Rodríguez

Agradecimientos

A Dios por haberme permitido cumplir con cabalidad la promesa hecha

A mis padres y hermanos por la infinita fe ciega que me tienen! ¡¡Me faltan vidas para acabar de agradecerles todo lo que han hecho por mí!!

A Francisco Reyes y Blanca por el apoyo y afecto desinteresado que me han brindado.

A Luis Miguel Trejo con mi más profunda admiración por haberme dado la oportunidad de trabajar con él, por el tiempo, ayuda, consejos, conocimiento y sabiduría que me ha brindado.

A los profesores Jesús Gracia y Joaquín Palacios por sus valiosas aportaciones a éste trabajo

Al inigualable, mejor, único, fantástico y hasta romántico *Adventure Team*

A todos y cada uno de mis amigos, por la calidez de su compañía y el apoyo recibido por parte de cada uno de ustedes.

A mi querida Facultad de Química y en especial a mi alma matter: la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme abierto las puertas a un sinfín de inmejorables experiencias y brindarme la oportunidad de ser su hija.

A todos 1×10^3 Gracias

INDICE

| | Pág. |
|--|-------------|
| Introducción | 1 |
| CAPITULO 1. | |
| Antecedentes | |
| 1.1 Tensión superficial | 3 |
| 1.2 Tensión superficial de soluciones acuosas | 4 |
| 1.3 Determinación de la tensión superficial de líquidos con el método de presión máxima de burbuja | 6 |
| 1.4 Espumas acuosas transitorias | 7 |
| 1.5 Preparación y caracterización de espumas transitorias | 9 |
| 1.6 Algunos resultados de espumas acuosas transitorias | 11 |
| 1.7 Información general de agua y poliéteres | 13 |
| 1.7.1 Agua | 13 |
| 1.7.2 Poliéteres lineales: Glimas | 14 |
| 1.7.3 Poliéteres cíclicos: Éteres corona | 15 |
| 1.8 Estudios previos relevantes en los sistemas poliéter + agua | 17 |
| 1.8.1 Densidad y volumen molar aparente de mezclas poliéter + agua | 17 |
| 1.8.2 Viscosidad de mezclas glimas + agua | 21 |
| 1.8.3 Tensión superficial de mezclas glimas + agua | 24 |
| CAPITULO 2. | |
| Desarrollo Experimental | |
| 2.1 Diseño del experimento | 26 |
| 2.2 Reactivos utilizados | 26 |
| 2.3 Preparación de soluciones | 28 |
| 2.4 Determinación de la tensión superficial | 30 |
| 2.5 Obtención de parámetros superficiales | 33 |
| 2.5.1 Cambio de energía de Gibbs estándar de adsorción (ΔG°_{ads}) | 33 |
| 2.5.2 Concentración superficial de saturación (Γ_{sat}) | 35 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.5.3 | Área transversal de las moléculas de soluto (α^s) | 36 |
| 2.6 | Determinación del índice de la espuma transitoria | 37 |
| 2.7 | Cálculo de la elasticidad superficial | 41 |
| 2.7.1 | Isotermas de adsorción | 41 |
| 2.7.2 | Isoterma de Langmuir | 42 |
| 2.7.3 | Isoterma de Temkin | 43 |
| 2.7.4 | Elasticidad de Gibbs | 43 |

CAPITULO 3.

Resultados y Análisis

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1 | Tensión superficial | 45 |
| 3.1.1 | Validación de la técnica empleada | 45 |
| 3.1.2 | Sistemas poliéteres en agua | 45 |
| 3.1.3 | Parámetros de adsorción | 48 |
| 3.2 | Índice de estabilidad de espumas transitorias | 49 |
| 3.2.1 | Sistemas poliéter en agua | 49 |
| 3.2.2 | Isotermas de adsorción y elasticidades | 53 |
| 3.2.3 | Validación del método de elasticidades | 53 |
| 3.2.4 | Sistemas poliéteres en agua | 55 |

CAPITULO 4.

Conclusiones y Recomendaciones

| | | |
|-----|---------------------------------------|----|
| 4.1 | Conclusiones | 60 |
| 4.2 | Recomendaciones para trabajos futuros | 61 |

Bibliografía

62

Apéndice 1

71

Datos experimentales, ajuste de isotermas, resultados de elasticidades superficiales

Apéndice 2

76

Índice de estabilidad de espumas transitorias

INTRODUCCIÓN

Un anfífilo es una molécula cuya estructura contiene dos porciones distinguibles que son relativamente de carácter polar y no polar. Cuando los anfífilos tienden a acumularse en forma pronunciada en las Interfases (reduciendo drásticamente la tensión superficial) se les conoce como agentes de actividad superficial o tensoactivos, ya que presentan un comportamiento antagónico frente al agua el cual es causado por su estructura formada de dos partes, la primera llamada cabeza polar de carácter hidrofílico (que consta de una entidad polar) y la llamada cola no polar (formada por una cadena alquílica) que tiene un carácter hidrofóbico.

A este contexto general de anfífilos habría que añadir un tercer grupo de compuestos formados por moléculas que son solubles tanto en medios acuosos como no polares, como las glimas lineales (muy utilizadas como solventes en la industria) y los éteres corona (de gran aplicabilidad en síntesis química, separación y transporte de iones, etc.), cuyas moléculas poseen varios grupos etóxilo ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), en principio de carácter hidrofílico. En el caso de las glimas lineales, sus moléculas presentan terminaciones de grupos metóxilo ($\text{CH}_3\text{-O}$) y metilo ($\text{CH}_3\text{-}$).

Una forma muy sencilla de caracterizar un anfífilo en agua es estudiar sus propiedades superficiales de equilibrio (como la tensión superficial) como de no equilibrio (como la espumabilidad). Así, el objetivo de esta tesis es analizar el comportamiento superficial de soluciones acuosas a 25°C de compuestos formados por moléculas cuya estructura no poseen un carácter anfífilo evidente como es el caso de algunos los poliéteres lineales (las glimas monoglima, díglima, triglima y tetraglima) y cíclicos (el caso del p-dioxano, que sería el similar mas pequeño de un éter corona), a quienes se han estudiado algunas de sus propiedades fisicoquímicas en solución acuosa.

Otro aspecto relevante tiene que ver con que en el pasado el estudio de la espuma transitoria (un fenómeno dinámico) se asocio directamente a la conducta de la tensión superficial (un fenómeno de equilibrio), con lo que el esquema macroscópico se podía relacionar al comportamiento molecular en mezclas binarias. Así, este trabajo busca contribuir a esclarecer si existe una relación entre ambas propiedades.

Para desarrollar este trabajo, se realizó una extensa búsqueda bibliográfica y con base en la misma se elaboraron las siguientes hipótesis:

- a. Se espera confirmar que las glimas se comportan como moléculas anfifílicas, i.e. que poseen una actividad superficial que aumenta con su peso molecular.
- b. Se espera encontrar que las soluciones acuosas de las glimas y el dioxano presenten un máximo en su espumabilidad a una composición característica.
- c. Se espera obtener que la mayor espumabilidad la presenta la glima de mayor peso molecular, la mas hidrofóbica: la tetraglima.
- d. Se espera confirmar que la región donde ocurre el máximo en la estabilidad de su espumas transitorias en los sistemas en estudio se presenta antes del mayor cambio de tensión superficial en función de la composición.
- e. Se pretende confirmar que la actividad superficial es mayor en los grupos de éteres lineales respecto a los de cadena cerrada (éteres cíclicos).
- f. Se espera encontrar una relación directamente proporcional entre el gradiente de tensión superficial y la estabilidad de espuma transitoria.

Para mostrar los resultados de esta investigación, se presenta ésta tesis que se ha dividido en cuatro capítulos. En el capítulo I (*Antecedentes*) se presenta una selección de diversa información fisicoquímica que servirá de base para la discusión de los resultados obtenidos en esta tesis. En el capítulo II (*Desarrollo Experimental*) se detalla la metodología experimental utilizada y se describe el manejo de datos para obtención de algunas propiedades superficiales que permitan relacionar los resultados obtenidos con fundamentos fisicoquímicos. En el capítulo III (*Resultados y Análisis*) se presentan y discuten los resultados obtenidos con base en lo expuesto en los Antecedentes y finalmente, en el capítulo IV (*Conclusiones y Recomendaciones*) se reúnen las conclusiones del estudio y se plantean recomendaciones de investigaciones futuras.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan aspectos generales sobre tensión superficial y espumas acuosas transitorias para sustentar los resultados obtenidos y su análisis. También se muestra información fisicoquímica de los compuestos puros y sus mezclas acuosas, en particular resultados experimentales de densidad y viscosidad.

1.1 Tensión superficial

La tensión superficial se refiere a la aparente membrana rígida (tensión) que aparece en el contacto de dos fases (interfase) y que ayuda a explicar la forma de las gotas, el ascenso de líquidos en paredes, etc. Cuando una de las fases es el aire la interfase se llama superficie. En la actualidad el termino correcto es energía superficial.

Para explicar este estado de tensión en la superficie se utiliza el modelo microscópico de un líquido. Este estado se debe a la existencia de las fuerzas atractivas de van der Waals (VdW) entre las moléculas. Las moléculas que están en el interior de un líquido están sometidas a fuerzas iguales en todas direcciones pero las que están en la superficie no están equilibradas y la fuerza neta sobre ellas provoca un empuje hacia el interior del liquido (figura 1.1). Así, ésta propiedad hace que un líquido tienda a contraerse espontáneamente, reduciendo su área superficial, su energía superficial y por consiguiente adoptando la mínima superficie como la forma esférica en el caso de gotas de líquidos.

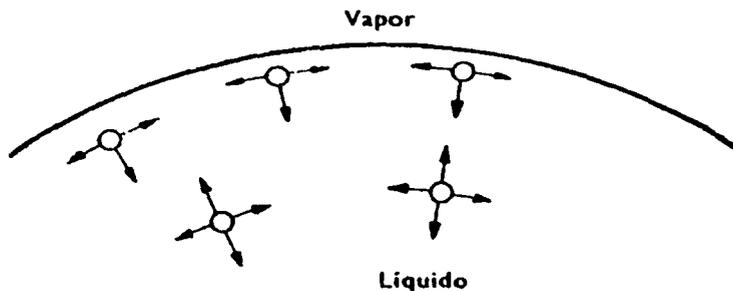


Figura 1.1 Atracciones moleculares en la superficie y en el interior de un líquido.

Para aumentar la superficie del líquido se deben mover moléculas desde su interior hasta la superficie. Para aumentar la superficie ha de realizarse trabajo o suministrarse energía. Por esto la tensión superficial se define como la energía necesaria para incrementar la interfase de un sistema, o bien, la energía libre de superficie por unidad de área. Su magnitud en el sistema internacional es el N/m, pero como esta es una unidad muy grande se prefiere trabajar con un submúltiplo (mN/m) que es idéntico a la dina/cm que es la unidad tradicional (Hiemenz et al, 1997).

Como cada líquido posee una estructura molecular diferente, sus interacciones VdW son de diferente intensidad, y entonces cada líquido tiene su propia tensión superficial. En el caso del agua, polialcoholes, formamida, etc. la presencia extra de enlaces de hidrógeno hace que estos líquidos tengan las mayores tensiones superficiales. Y como los n-alcanos solo presentan fuerzas VdW sus tensiones superficiales son las menores de entre los líquidos comunes.

En general, la tensión superficial de los líquidos puros disminuye con el incremento de la temperatura y esto se debe a que al aumentar la temperatura la energía cinética de las moléculas (p. e., sus vibraciones) se incrementan lo que disminuye sus fuerzas de cohesión (Hiemenz et al, 1997).

1.2 Tensión superficial de soluciones acuosas.

La presencia de un soluto en agua hace que la tensión superficial de ésta se vea afectada debido a que aparecen nuevas interacciones moleculares. En estos casos, el valor final de la tensión superficial será aquella donde el sistema (solvente-soluto) presente la menor energía en su totalidad tanto en el bulto como en la superficie. La figura 1.2 muestra los tres principales comportamientos que se observan al añadir un soluto al agua.

La curva de tipo 2 muestra que la adición de un soluto provoca un ligero incremento en la tensión superficial del solvente, este tipo de comportamientos se observan en solutos como los electrolitos fuertes y azúcares como la sacarosa.

En la curva de tipo 1 se presenta un decremento moderado en la tensión superficial propio de soluciones de no electrolitos o electrolitos débiles en agua.

Finalmente, las curvas del tipo 3, presentan una disminución muy pronunciada en la tensión superficial a muy bajas concentraciones de soluto, a medida que la concentración de soluto se

Incrementa el cambio en la curva es mínimo. Los solutos que muestran este tipo de comportamiento frente al agua son los tensoactivos.

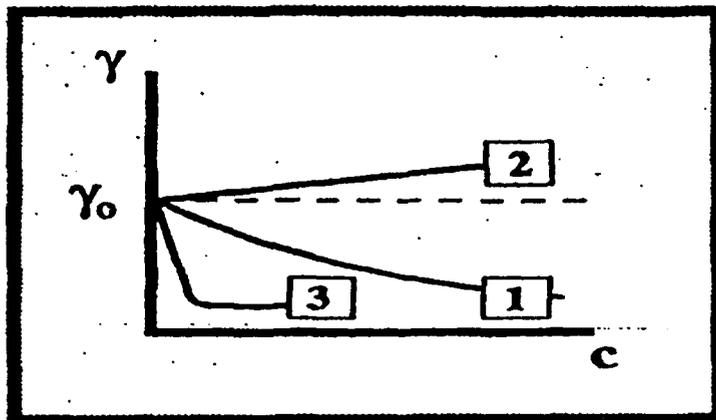


Figura 1.2 Diferentes comportamientos de tensión superficial vs. composición en sistemas acuosos binarios (Hiemenz et al, 1997)

En general, los solutos que generan conductas del tipo 1 y 3 exhiben una actividad superficial positiva y son llamados anfífilos. Estos compuestos están formados por moléculas que constan de dos partes: i) la porción o cabeza hidrofílica o afín al agua, por lo general es pequeña y está formada por grupos o moléculas polares y ii) la porción o cola hidrofóbica o no afín al agua, generalmente es grande y está formada por grupos o moléculas no polares como cadenas alquílicas (Hiemenz et al, 1997)

Los anfífilos alrededor de ocho o más grupos metileno insertados en la cadena alquílica son llamados tensoactivos; el efecto de agregar grupos metileno a la cadena es una gran actividad en la tensión superficial. Los tensoactivos existen en una gran variedad de combinaciones tanto en tamaño, tipo así como arreglo en sus grupos hidrofílicos como hidrofóbicos y dependiendo de éstos arreglos variará la actividad en la tensión superficial.

1.3 Determinación de la tensión superficial de líquidos con el método de presión máxima de burbuja.

Existen diferentes métodos para medir la tensión superficial, los cuales se pueden clasificar en estáticos y dinámicos. Los primeros miden la tensión de una superficie estacionaria o que ha sido formada en un tiempo muy largo, de segundos, minutos, horas, etc. Como ejemplo de éstos tenemos los métodos de ascenso capilar, los que consideran la forma de una burbuja, los de desprendimiento como el del anillo, el de presión máxima de burbuja, etc. Mientras que los segundos se aplican a la formación de una superficie en tiempos muy cortos, menores o mucho menores a un segundo. Entre éstos, los más tradicionales son los del chorro oscilante y el de ondas superficiales (Couper, 1993).

El método de presión máxima de burbuja consiste en la medición de la presión máxima necesaria para formar burbujas de un gas inerte en la punta de un tubo vertical inmerso en el líquido de interés.

Si se considera a la punta del tubo como un orificio cilíndrico vertical AB de radio r , inmerso a una profundidad z en el líquido de estudio, entonces, al soplar un gas dentro del orificio se aumenta la presión P sobre el menisco y éste desciende hacia la punta del tubo, donde se empieza a formar una burbuja cuyo radio de curvatura disminuye con la presión. A medida que la burbuja crece, su radio de curvatura pasa a un valor mínimo donde la presión es máxima (figura 1.3).

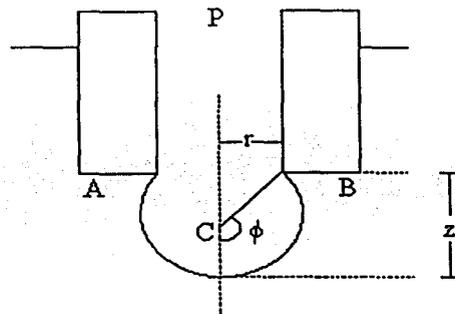


Figura 1.3 Esquema general del método de presión máxima de burbuja (Couper, 1993)

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

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

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

En este método, el ángulo que se forma entre el líquido y la pared del tubo no afecta la ecuación anterior si no es mayor de 90° (como ocurre en la mayoría de los sistemas entre vidrio o metal y disoluciones acuosas u orgánicas). Además, se recomienda que el flujo de gas sea lo suficientemente lento para alcanzar el equilibrio y para que cuando cada burbuja se separe del tubo, el líquido humecte sólo el interior del orificio. Este método tiene la ventaja de que la superficie del líquido se forma en cada determinación, lo que disminuye el peligro de contaminación de la superficie (Couper, 1993).

1.4 Espumas acuosas transitorias.

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

Los líquidos puros no tienen la capacidad de formar espumas debido a que no se presentan lamelas estables y no existen gradientes en la tensión superficial (Bikerman, 1973)

Pero cuando se introducen burbujas a una solución acuosa de un anfífilo su superficie momentáneamente vacía se enriquece poco a poco con las moléculas del anfífilo con su porción hidrofílica en la fase acuosa y su cola hidrofóbica en la fase gas. (figura 1.4). Por su menor densidad, las burbujas ascienden a la superficie y ahí no se colapsan sino que se rodean sin remedio de una segunda película con moléculas adsorbidas de anfífilo con solución líquida

intermedia (lamela). El conjunto de estas burbujas con lamela es una espuma líquida (Bikerman, 1973).

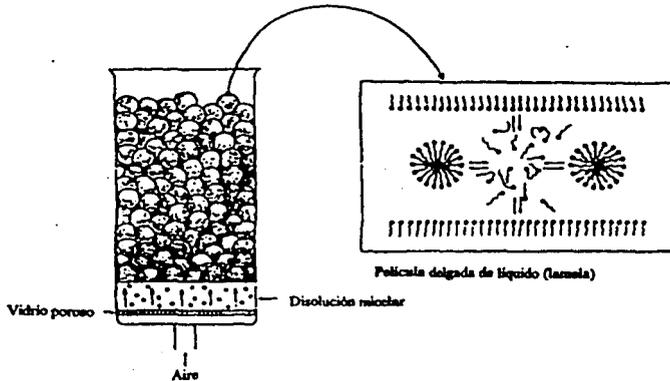


Figura 1.4 Diagrama que presenta la formación de una espuma acuosa en la superficie y en el seno burbujas de aire rodeadas por anfillos.

Desde el siglo XVII con Boyle se han realizado un sinnúmero de estudios de éstos sistemas, sin embargo, poco se ha podido explicar acerca de su comportamiento, formación así como propiedades que las caracterizan (Schram, 1993; Prud'homme et al, 1996)

Una manera sencilla de clasificar a las espumas es con base en sus tiempos de vida. Así pues las espumas son divididas en:

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

Dada la morfología de las mismas, es posible identificar a las espumas de acuerdo a una regla general.

Las burbujas de una espuma persistente son poliédricas debido a que las lamelas se adelgazan y entre sus uniones (o bordes de Plateau) hay muy poca disolución.

A diferencia de las burbujas de espumas persistentes, las burbujas de las espumas transitorias son esféricas y muy aproximadas una de la otra.

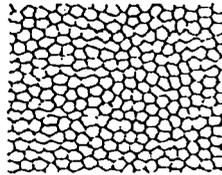
1.5 Preparación y caracterización de espumas transitorias.

Dada la naturaleza coloidal de las espumas, éstas pueden ser preparadas por diferentes vías:

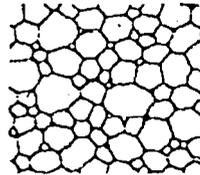
I) Condensación. Aquí se sobresatura el líquido con un gas para asegurar que éste se encuentre disuelto en forma de moléculas disueltas. La nucleación del gas forma burbujas en la solución líquida.

II) Dispersión. Un volumen de gas se mezcla con la solución (por agitación, golpeo del líquido en presencia del gas, sople a través de orificios pequeños de un vidrio poroso) formando la espuma. (Bikerman, 1973; Weaire et al, 1999).

La estructura de una espuma líquida depende en gran medida del método de preparación utilizado. (figura 1.5) El más recomendable es el de la dispersión de gas a bajos flujos ya que con éste método se forman espumas monodispersas. A medida que el flujo de gas se incrementa, los tamaños de burbuja son diferentes (espumas polidispersas).



Gas dispersado



Gas dispersado (flujo turbulento)

Figura 1.5 Estructuras de espumas líquidas por el método de preparación de dispersión de gas (Weaire *et al*, 1999).

En la caracterización de una espuma transitoria es necesario saber a cerca de propiedades como:

a) Estructura (distribución del tamaño de burbuja)

- b) Habilidad para formar espuma. Generalmente se asocia con el volumen del líquido al ser espumado y el volumen final de espuma.
- c) Estabilidad o tiempo de permanencia sin colapsarse (tiempo de vida)
- d) Propiedades reológicas (elasticidad, esfuerzo de corte etc.)

Dentro del grupo de propiedades que caracterizan a una espuma, la habilidad y la estabilidad son las más estudiadas por el carácter práctico que se les ha conferido. (Bikerman, 1973)

En el caso de soluciones acuosas de tensoactivos la habilidad se asocia comúnmente al volumen máximo generado de espuma para un tiempo fijo o dicho de otra manera, a la pendiente volumen de espuma vs. flujo de gas. Y para estos mismos sistemas la estabilidad se determina normalmente fijando un volumen formado y determinando el tiempo medio del colapso de esta columna (Bikerman, 1973).

En el caso de soluciones acuosas de anfífilos la espumabilidad que se mide contiene tanto la habilidad como la estabilidad de la espuma. En 1938, Bikerman propuso como unidad de espumabilidad para estos sistemas a la relación entre el volumen de la espuma V y el flujo volumétrico de gas F representándolo como: (Bikerman 1938)

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

Este parámetro brinda una medida del tiempo promedio que permanece el gas en su viaje dentro de la espuma. Se ha comprobado que dicho parámetro es independiente de la geometría de la celda, cantidad de solución así como de la forma de producir la espuma solamente si se trabaja a flujos pequeños de gas (Bikerman, 1973).

El método dinámico de Bikerman es un procedimiento ampliamente utilizado en la actualidad. Se lleva a cabo inyectando flujos pequeños de gas a través de la parte inferior de una celda cilíndrica la cual contiene dentro una disolución, a un determinado flujo de gas, se espera a que la altura de la espuma formada sea estable y se mide la altura de la misma. La relación (*altura de la espuma*)/(*flujo de gas*) permanece hasta que los flujos de gas aumentan como se puede ver en la figura 1.6. La pendiente del primer intervalo lineal de esta figura es proporcional al parámetro Σ que representa el equilibrio entre la velocidad de generación de burbujas en la parte inferior de la columna de espuma y la velocidad de su colapso y desaparición en la parte superior (Bikerman, 1973; Waltermo *et al*, 1998).

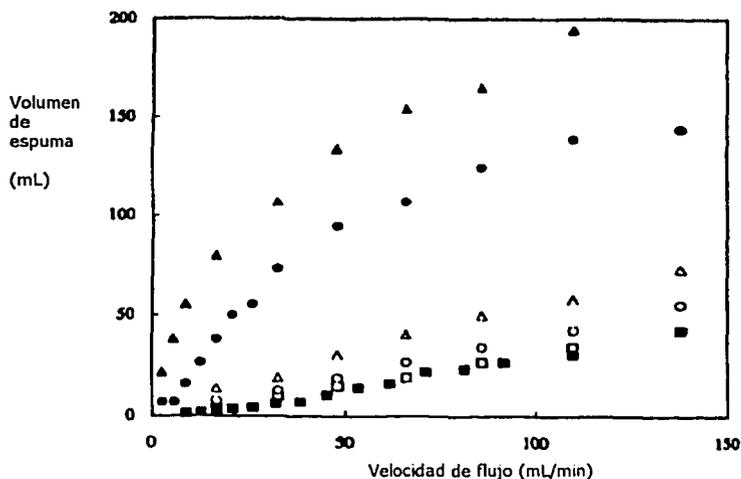


Figura 1.6 Esquema típico de la altura (en cm) de una espuma transitoria en función del flujo de gas (en mL/min) (Waltermo *et al*, 1998).

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

1.6 Algunos resultados de espumas acuosas transitorias.

Las condiciones en las que una espuma líquida se mantiene definen su estabilidad. Por ejemplo, una espuma transitoria de n-heptanol en agua presenta hasta un 30 % promedio de líquido en la espuma, las películas que separan las burbujas en el interior de la espuma son mayores a 100 nm y evitan la coalescencia de las burbujas. Sin embargo, el colapso de la espuma ocurre

en su capa superior (15 mm) que solo posee un 10 % del líquido y tiene películas especiales : i) sus coberturas superficiales no son de equilibrio; ii) están en contacto con la atmósfera, su solución drena y no recibe líquido de capas superiores; iii) resienten choques de presión cuando las películas vecinas se rompen y reciben gotas de aerosol de películas rotas; iv) sufren movimiento y rearreglo por las burbujas que entran a esta capa, etc. La duración de las películas de líquido de la capa superior de la espuma y su habilidad para inducir fuerzas viscoelásticas que amortigüen todas estas condiciones (propiedades superficiales dinámicas de no equilibrio) es lo que determina la estabilidad de la espuma total (Malysa et al, 1995).

Otros factores que afectan la formación y estabilidad de una espumas líquidas son la viscosidad de la fase líquida, la solubilidad del gas en la fase líquida, la temperatura y presión de trabajo, los fenómenos que ocurren en solución, las propiedades interfaciales asociadas a la concentración y tipo de anfífilo, etc (Callaghan, 1989; Wilson, 1996).

Con respecto a resultados previos de espumabilidad de anfífilos en agua, seleccionamos algunos valores publicados para el grupo de los n-alcoholes (tabla 1.1).

Tabla 1.1. Resultados de espumabilidad (índice de espumabilidad Σ en seg y fracción mol del alcohol (X_{max}) donde ocurre la máxima espumabilidad) de n-alcoholes en agua a 25 °C.

| | C10H | C20H | nC40H | Referencia |
|-------------------|-------------|-------------|---------------|----------------------|
| Σ, X_{max} | | 1.6, 0.0205 | 6.2, 0.0025 | Sasaki, 1938 |
| Σ, X_{max} | 4.7, 0.0200 | 8.4, 0.0099 | 24.5, 0.00098 | Gibb et al, 1950 |
| Σ, X_{max} | | | 27, 0.00091 | Townsend et al, 1986 |
| Σ, X_{max} | | 1.0, 0.1434 | 2.8, 0.00105 | Tuinier et al, 1996 |

A pesar de la disparidad de resultados se encuentran conductas claras : la fracción mol donde ocurre la máxima espumabilidad disminuye al aumentar el tamaño del n-alcohol y que la espumabilidad aumenta al aumentar el tamaño del n-alcohol.

Si se comparan las composiciones donde ocurre el máximo de espumabilidad a las composiciones donde aparece un cambio drástico en la conducta de propiedades de bulto y superficie (X operacional, ver tabla 1.2) se observa que las primeras son menores a las segundas.

Tabla 1.2 Resultados de X operacional del n-alcohol (vía resultados de entalpia, 96 y de tensión superficial, 91) de n-alcoholes en agua a 25 °C.

| | C1OH | C2OH | nC3OH | Referencia |
|-------|------|-------|-------|----------------------|
| Xoper | 0.16 | 0.125 | 0.07 | Tanaka, 96 |
| Xoper | | 0.16 | 0.07 | Kahlwelt et al, 1991 |

1.7 Información general de agua y poliéteres

1.7.1 Agua

Uno de los líquidos que presentan un comportamiento fuera de lo común es el agua, dada la relevancia de éste compuesto en ésta investigación, bien vale profundizar a cerca de algunas de sus propiedades mismas que se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Propiedades del agua líquida a 25 °C (Riddick et al, 1986)

| ρ (g/cm ³) | P.ebull. (°C) | P.vap. (torr) | σ (mN/m) | $-(\partial\sigma/\partial T)$ (mN/m K) | η (cPoise) |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------|--|--------------------|
| 0.9970474 | 100 | 23.758 | 71.81 | 0.1525 | 0.89025 |

El agua líquida tiene una estructura pseudo cristalina y difiere de la de un cristal verdadero en que los enlaces de hidrógeno se están rompiendo y rehaciendo e intercambiándose continuamente formando una estructura tridimensional con ciertas regiones de moléculas semi enlazadas y algunas más aisladas. (Figura 1.7)

La importancia de que el agua posea ésta estructura tridimensional se observa en los valores anormales de sus propiedades. Así pues, para su peso molecular, el agua presenta un valor en el punto de ebullición sumamente elevado, al igual que el valor de tensión superficial, además, de un notable bajo valor en la presión de vapor (Glasstone, 1981)

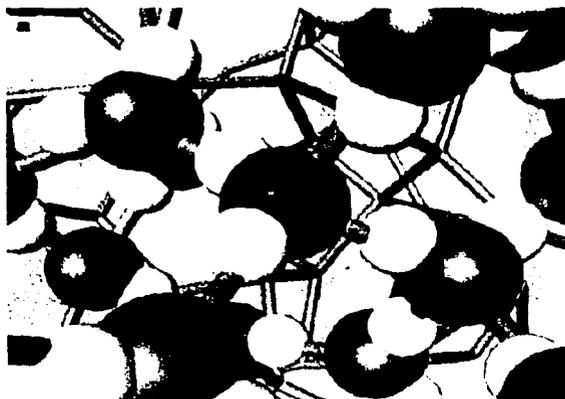


Figura 1.7 Estructura molecular del agua líquida (Sastry, 2001)

1.7.2 Poliéteres lineales: Glimas

Las glimas son poliéteres lineales que contienen uno o más grupos etóxilo ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) y sus grupos terminales son óxido de metilo ($\text{CH}_3\text{-O}$) y metilo (CH_3) (Figura 1.8).

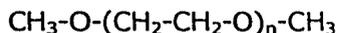


Figura 1.8 Fórmula general de las glimas

Aquí, el grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ es una unidad monomérica que se incrementa hasta formar oligómeros. En general, los éteres son considerados como derivados orgánicos del agua y las glimas no son la excepción, ya que los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por fragmentos orgánicos. La presencia de los átomos de oxígeno electronegativos hacen que las glimas tengan momentos dipolares y por tanto que sus puntos de ebullición y tensiones superficiales sean más altos que los alcanos correspondientes (Tabla 1.4). Y al aumentar su peso molecular estas propiedades aumentan indicando mayor número de interacciones moleculares.

Aunque las glimas son inertes a la mayoría de los reactivos algunas de ellas reaccionan lentamente con el aire para formar peróxidos, compuestos con enlaces O-O. Las glimas lineales son totalmente solubles en agua, alcoholes e hidrocarburos de bajo peso molecular. y se emplean en la fabricación de perfumes y en general en la industria como solventes para lacas, esmaltes y recubrimientos (Grayson et al, 1989).

Tabla 1.4 Propiedades físicas de glimas a 25 °C (G1 y G2 en Riddick et al, 1986; G3 y G4 en Grayson et al, 1989)

| Poliéter | M (g/mol) | ρ (g/cm ³) | P. eb. (°C) | P. vap (KPa) | σ [°C] (mN/m) | η [°C] (cPoise) |
|-----------------|--------------|--------------------------------|----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| Monoglima (G1) | 90.122 | 0.8621 | 84.50 | 6.40 | 24.04 | 0.432 |
| Diglima (G2) | 134.175 | 0.9384 | 162.00 | 0.45 | 29.50 | 0.989 |
| Triglimal (G3) | 178.228 | 0.9795 | 216.00 | | 31.70 | 1.96 |
| Tetraglima (G4) | 222.282 | 1.0047 | 276.00 | | 33.60 | 3.295 |

1.7.3 Poliéteres cíclicos: Éteres corona.

Los éteres corona mas sencillos son poliéteres cíclicos con cuatro o mas grupos etóxilo (CH₂-CH₂-O) (Figura 1.9). Los poliéteres cíclicos similares pero con tres o dos grupos etóxilo (como el 1,4,7-trioxanonano y el 1,4-dioxahexano o p-dioxano) no se consideran éteres corona porque no pueden insertar algún ión dentro de su cavidad.

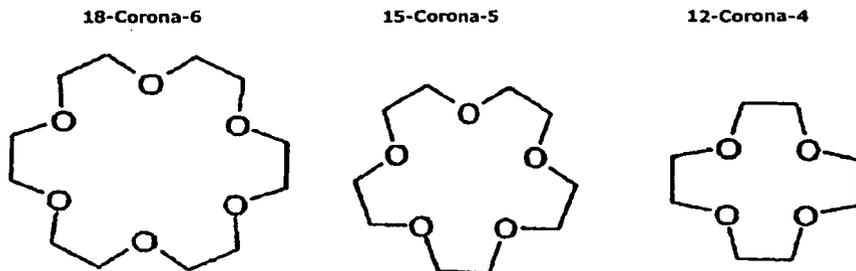


Figura 1.9 Estructura de algunos éteres corona (Bernal et al, 2000)

Sus puntos de ebullición y tensiones superficiales son mas altos que las glimas correspondientes (Tabla 1.5), lo que puede explicarse porque estas moléculas son como discos planos y así incrementan sus interacciones.

Tabla 1.5 Propiedades físicas de p-dioxano y éteres corona a 25 °C (cG4 Hiraoka, 1982; cG1 Riddick et al, 1986; (*)y ()) en Grayson et al a 0.067kPa y a 0.267kPa, 1989; (***) en Pelc et al, 1991 a 323 K; (#) en Douheret et al, 1993)**

| Poliéter | M (g/mol) | ρ (g/cm ³) | P. eb. (°C) | P. vap (KPa) | σ [°C] (mN/m) | η [°C] (cPoise) |
|-------------------|--------------|--------------------------------|---------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| 1,4-Dioxano (cG1) | 88.106 | 1.0279 | 102.00 | 4.95 | 32.80 | 1.1968 |
| 12-Corona-4 (cG3) | 176.212 | 1.1078 [#] | 69.00 [*] | | | |
| 15-Corona-5 (cG4) | 220.266 | 1.102 | 78.00 [*] | | | 28.8 |
| 18-Corona-6 (cG5) | 264.319 | 1.090 ^{***} | 116.0 ^{**} | | | 12.64 ^{***} |

Estos éteres son fuertemente higroscópicos y fácilmente solubles en muchos solventes orgánicos así como también en el agua e hidrocarburos. La solubilidad de éstos incrementa marcadamente cuando se les pone en contacto con alguna sal, preferentemente las alcalinas. La propiedad con la que estos compuestos se caracterizan es su habilidad a formar complejos estables con iones alcalinos, alcalinotérreos así como con iones amonio. (Weber et al, 1989)

1.8 Estudios previos relevantes en los sistemas poliéter + agua

Para los sistemas de Glimas + agua, se han realizado y publicado algunos estudios fisicoquímicos relevantes en todo el intervalo de composición. Se destacan aquí los trabajos realizados para medición de densidades y viscosidades (Wallace *et al*, 1963, 1964, 1967, 1983; Cabani *et al*, 1972; Roux *et al*, 1978; Dethlefsen *et al*, 1985; Daggetti *et al*, 1988; Douheret *et al* 1993; Row *et al*, 1993; Pal *et al*, 1996; Ku *et al*, 2000)

En el caso de los éteres corona, así como el dioxano, los estudios fisicoquímicos relevantes son muy pocos y en su mayoría sólo abarcan la región diluida (Geddes *et al*, 1933; Hovorka *et al*, 1937; Goates *et al*, 1958; Miyazaki *et al*, 1991; Pelc *et al*, 1991; Zielenkiewicz *et al*, 1993; Patil *et al*, 1998; Bernal *et al*, 2000 & 2001).

Como muestra de la conducta fisicoquímica de bulto y superficie de estos sistemas se presentan resultados de densidad, viscosidad y tensión superficial publicados en la literatura.

1.8.1 Densidad y volumen molar aparente de mezclas poliéter + agua.

Los valores de las densidades tanto del agua como de las poliéteres puros son muy similares entre sí (ver tablas 1.1 a 1.3). Sin embargo, sus respectivas mezclas presentan máximos en la región diluida (figuras 1.10 y 1.11).

Dado que la densidad no permite explicar a nivel molecular el comportamiento que se presenta, se efectuaron cálculos del volumen molar aparente de todas las mezclas. En la figura 1.12 se presenta una muestra de dos gráficas empalmadas (G1 y G3) de volumen molar aparente vs. composición. Se observa en ambos casos un mínimo en la región diluida de concentración. En la región diluida se extrapola el volumen molar estándar (a dilución infinita = V^0), que nos indica el volumen de una molécula de soluto completamente solvatada o rodeada por agua y claramente se ve que éste es menor al de su estado puro (ver tabla 1.4).

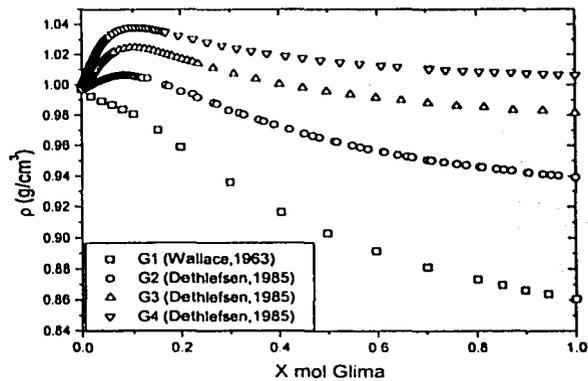


Figura 1.10 Conduta de la densidad de las soluciones de glimas en agua vs. fracción mol a 25°C (Wallace et al, 1963; Dethlefsen et al, 1985)

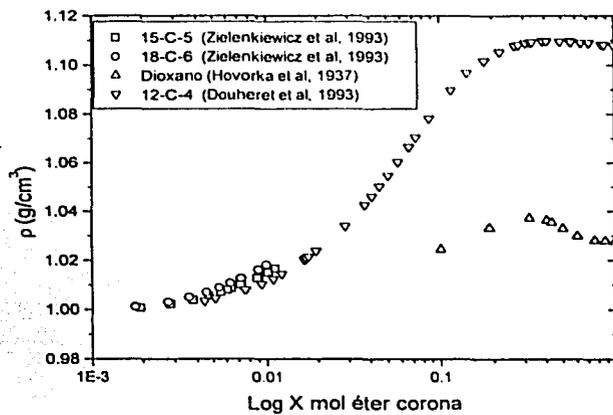


Figura 1.11 Densidades vs. fracción mol en representación logarítmica de éteres corona a 25°C (Hovorka et al, 1937; Zielenkiewicz et al, 1993; Douheret et al, 1993)

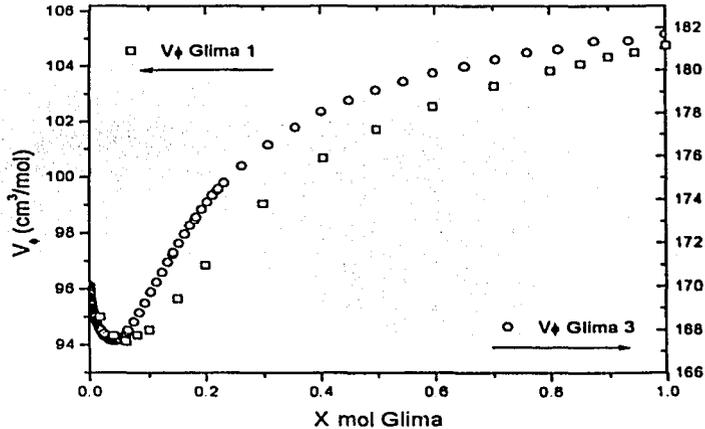


Figura 1.12 Volumen molar aparente de la soluciones de glima 1 y glima 3 en agua respectivamente a 25°C (Wallace et al, 1963; ; Dethlefsen et al, 1985)

Estos mínimos en V_v son muy parecidos a los publicados para solutos hidrofóbicos (como n-alcoholes) y tensoactivos en agua, aunque para estos últimos ocurre a un intervalo de concentración mucho menor y es más drástico (Resenos, 2000). Las glimas pues, modifican de alguna manera la estructura original del agua (Bernal et al, 2001; Dethlefsen et al, 1985).

En la figura 1.13 se muestra el empalme para el dioxano y el 12-Corona-4 de volumen molar aparente vs. composición. Se observa un mínimo para el 12-Corona-4, en el dioxano no se observa con claridad sin embargo este lo presenta en una composición menor que el 12-C-4. análogamente a las glimas lineales, los éteres corona modifican la estructura del agua al incrementarse la composición.

La tabla 1.6 contiene el volumen molar estándar V_v° , el volumen molar del poliéter puro V , su resta y la fracción mol X donde ocurre el mínimo en V_v para todas las glimas y éteres corona en agua. Se observa la contracción del volumen cuando una molécula del poliéter se transfiere de

su estado líquido puro a una solución acuosa en dilución infinita, que esta es mayor para los poliéteres lineales que para los cíclicos y que aumenta con el peso molecular.

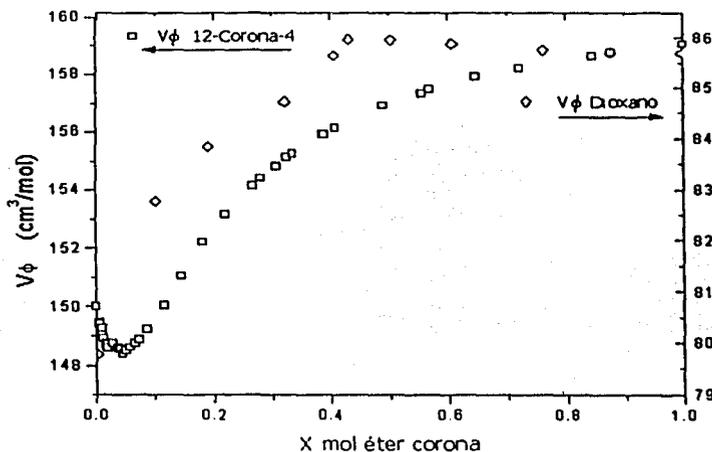


Figura 1.13 Volumen molar aparente de la soluciones de Dioxano y 12-Corona-4 en agua respectivamente a 25°C (Hovorka et al, 1936; Douheret et al, 1993)

La disminución mayor ocurre para la tetraglima (G4) seguido por G3, G2, G1, cG2 y cG1. El mínimo en V_{ϕ} ocurre a una menor composición para la G4 y aumenta a medida que disminuye el peso molecular de la glima. Y al ciclar la glima parece ser que este mínimo se presenta a una composición ligeramente mayor que el de la glima lineal correspondiente. Estos resultados nos llevan a concluir que el carácter hidrofóbico a lo largo de la familia de las glimas está dado de ésta forma $G4 > G3 > G2 > G1$. En el caso de los éteres corona, el carácter hidrofóbico seguramente estará dado por la relación $cG5 > cG4 > cG3 > cG1$.

1.8.2 Viscosidad de mezclas glimas + agua.

Los valores de viscosidad del agua y de monoglima y diglima puros son muy similares entre sí (ver tablas 1.1 y 1.2). Sin embargo, sus respectivas mezclas presentan máximos en la región diluida, así como lo hacen triglima y tetraglima (figura 1.14).

Tabla 1.6 Datos de volúmenes molares puros (V), volúmenes estándar (V°), la resta de ambos ($V-V^\circ$) y la composición a la cual ocurre el mínimo en el volumen de la mezcla. (cG1 Kiyohara et al, 1937; G1 Wallace et al, 1963; G2, G3 y G4 Dethlefsen et al, 1985; Zielenkiewicz et al, 1993; cG3 Douheret et al, 1993 ; cG4 y cG5 Bernal et al, 2000)

| Componente | V (cm^3/mol) | V° (cm^3/mol) | $V - V^\circ$ (cm^3/mol) | X_{mol} mínimo V_f |
|--------------------|-------------------------------------|---|---|----------------------------------|
| Monoglima (G1) | 104.73 | 94.87 | 9.86 | 0.0608 |
| Diglima (G2) | 142.86 | 132.411 | 10.45 | 0.05103 |
| Triglima (G3) | 181.65 | 169.90 | 11.75 | 0.04241 |
| Tetraglima (G4) | 220.89 | 206.88 | 14.01 | 0.03301 |
| 1,4- Dioxano (cG1) | 85.69 | 80.94 | 4.75 | 0.02629 |
| 12-Corona-4 (cG3) | 159.06 | 150.00 | 9.06 | 0.0451 |
| 15-Corona-5 (cG4) | 199.88 | 186.46 | 13.42 | |
| 18-Corona-6 (cG5) | | 223.33 | | |

El notable incremento en la zona diluida se puede deber a formación de puentes de hidrógeno entre agua y los oxígenos de las glimas. La composición a la cual ocurre el máximo difiere de la localizada en el caso de los volúmenes aparentes (Tabla 1.7).

En el caso de los éteres corona, se han realizado y publicado trabajos en todo el intervalo de composición solo para el dioxano y el 18-C-6, mismos que se muestran en la figura 1.15. A pesar de que las viscosidades se encuentran a diferentes temperaturas, se puede observar el efecto de tamaño de los solutos en la viscosidad. A medida que el soluto aumenta su tamaño, la resistencia a fluir disminuirá. Se observan además, máximos en la viscosidad para ambos casos aunque en el 18-C-6 no es muy evidente en la gráfica.

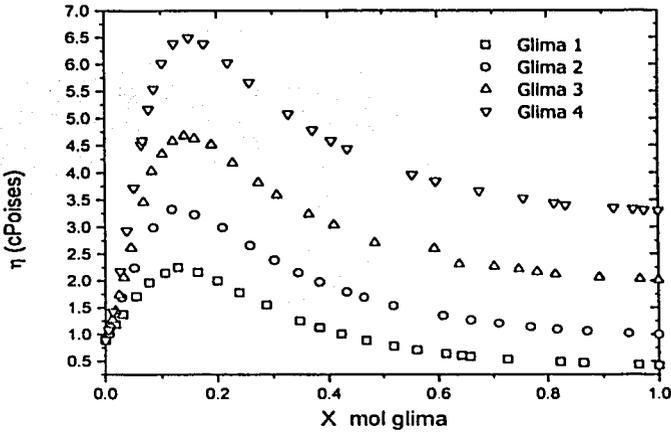


Figura 1. 14 Gráfica viscosidad de glimas lineales vs. fracción mol a 25°C (Pal et,al 1996)

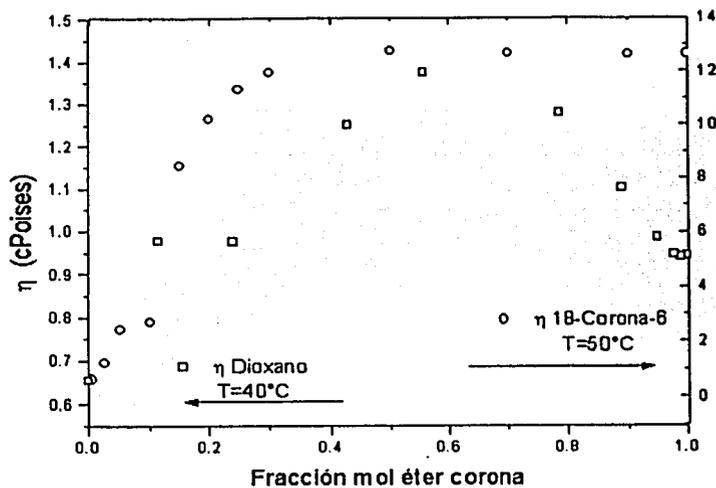


Figura 1.15 Gráfica viscosidad vs. fracción mol para el dioxano a $T=40^\circ\text{C}$ y 18-Corona-6 a $T=50^\circ\text{C}$ (Hovorka et al, 1937 Pelc et al, 1991)

Tabla 1.7 Composición y valor de viscosidad donde ocurre el máximo para los poliómeros seleccionados (cG1 Hovorka, 1937; cG5 Pelc et al, 1991; G1 a G4 Pal et al, 1996)

| Componente | X_{mol} Máximo | η (Centipoises) |
|--------------------|------------------------|-------------------------|
| Monoglima (G1) | 0.1301 | 2.252 |
| Diglima (G2) | 0.1194 | 3.328 |
| Triglima (G3) | 0.1423 | 4.678 |
| Tetraglima(G4) | 0.1510 | 6.493 |
| 1,4- Dioxano (cG1) | 0.5574 ^{40°C} | 1.375 ^{40°C} |
| 18-Corona-6 (cG5) | 0.50 ^{50°C} | 12.760 ^{50°C} |

1.8.3 Tensión superficial de mezclas glimas + agua

Se han realizado y publicado trabajos en tensión superficial para la monoglima en agua en el intervalo diluido de composición a 25 °C (Daghetti et al, 1988) y para el dioxano en agua en todo el intervalo de composición de 10 a 80 °C (Hovorka et al, 1937). En la figura 1.16 se muestra una selección de los datos de tensión superficial vs la fracción mol del dioxano en representación logarítmica. En ésta figura se observa que el dioxano disminuye la tensión superficial del agua y se presenta un cambio de pendiente en una composición característica (X_{op} aproximada en 0.38 en fracción mol del dioxano), independiente de la temperatura.

Para ayudar a explicar la conducta superficial de estos sistemas se han calculado algunos parámetros termodinámicos superficiales, los que se presentan en la tabla 1.8. En esta tabla se observa que la G1 tiene mayor actividad superficial que el dioxano (los valores de ΔG_{ads} y Γ_{sat} son mayores). De los valores calculados de Γ_{sat} se predicen áreas transversales de gran tamaño que pueden explicarse con una conformación molecular arqueada de la monoglima a nivel superficial (figura 1.17) y con una conformación molecular acostada para el caso del dioxano.

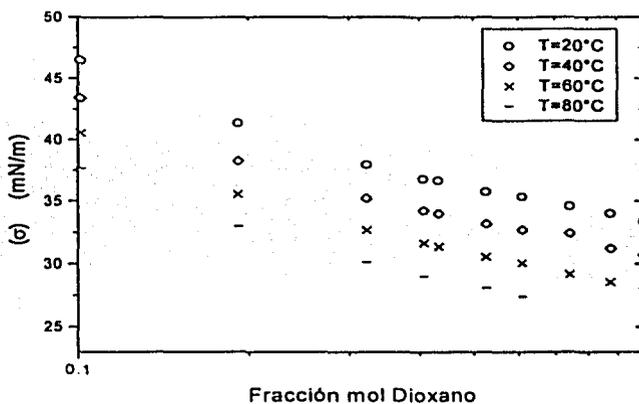


Figura 1.16...Gráfica de tensión superficial vs. fracción mol de dioxano en representación logarítmica a diferentes temperaturas (Hovorka et al, 1937)

Tabla 1.8 ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} ($\times 10^{10}$ moles/cm²), σ^* (Å²/molécula) de algunos poliéteres en agua a 25°C (cG1 Hovorka et al, 1937 & G1 Daggetti et al, 1988).

| Componente | ΔG_{ads} | Γ_{sat} | σ^* |
|--------------------|------------------|----------------|------------|
| Monoglíma (G1) | -16.1 | 4.2 | 40.0 |
| 1,4- Dioxano (cG1) | -8.45 | 2.8 | 59.6 |

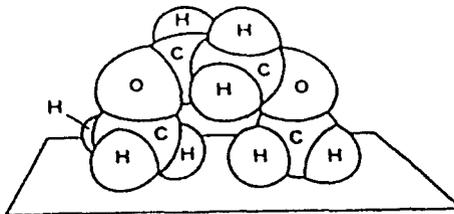


Figura 1.17 Esquema propuesto para la conformación molecular de la monoglíma (Daggetti et al, 1988).

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En éste capítulo se muestra con detalle la técnica efectuada en las mediciones de tensión superficial y el índice de estabilidad de la espuma transitoria de los sistemas de estudio así como también el tratamiento fisicoquímico que se realizó con los datos obtenidos de dichas mediciones.

2.1 Diseño del experimento

La descripción de la secuencia de la investigación realizada se presenta a continuación.

Se efectuó una extensa revisión bibliográfica con el fin de conocer algunas propiedades termodinámicas de los solutos puros así como de sus mezclas acuosas.

Dado que al revisar los datos publicados en la literatura relacionados con la solubilidad, viscosidad y densidad a la temperatura de trabajo de 25°C, se encontró que ninguno de los solutos presentan problema de cambio y/o separación de fase se efectuaron las mediciones de tensión superficial a lo largo de todo el intervalo de composición.

La medición del índice de la espuma transitoria se efectuó, para todos los sistemas, en el intervalo donde se presenta mayor cambio de tensión superficial estática en función de la composición.

Para verificar que tan confiables son la técnica de preparación de composiciones y de medición, así como el equipo utilizado para medir la tensión superficial, se reprodujo la curva de tensión superficial vs. fracción mol del sistema 1,4-Dioxano-agua a 25°C publicado en la literatura (Hovorka et. al, 1936).

Los resultados del índice de la espuma transitoria se compararon con el comportamiento de la tensión superficial y se verifican las hipótesis planteadas.

2.2 Reactivos utilizados

Algunas de las propiedades relevantes para la medición de los reactivos utilizados se muestran en éste apartado.

1. *Agua*: H₂O

Se usó agua destilada y luego deionizada en un sistema Nanopure de Barnsted con una resistividad específica de 18 MΩ. Esta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas "bag in a bottle" para mantener su calidad. Se usó como disolvente para las soluciones acuosas. Su manejo no representa ningún riesgo para la salud. peso molec: 18.0153g/mol, p. de ebullición: 100.0°C, p. de fusión: 0.0°C, densidad: 0.997047g/cm³ (a 25°C), viscosidad: 0.89025cp (a 25°C), tensión superficial: 71.81 dinas/cm (a 25°C) (Riddick et al, 1986).

2. *Éter dimetilico del etilenglicol* (Monoglima (G1) o 2,5-dioxahexano): CH₃OCH₂CH₂OCH₃ Marca Aldrich, pureza de 99% publicada en el frasco, líquido incoloro, altamente higroscópico con peso molecular: 90.122g/mol, p. de ebullición: 84.5°C, índice de refracción η^{25} : 1.3773, densidad ρ^{25} : 0.86208 g/cm³, viscosidad: 0.432cp (a 25°C) Muy irritante y tóxico.

3. *Éter dimetilico del dietilenglicol* (Diglima (G2) o 2,5,8-trioxanonano): CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃ Marca Aldrich, pureza de 99% publicada en el frasco, líquido incoloro, altamente higroscópico con peso molecular: 134.18g/mol, p. de ebullición: 162°C, índice de refracción η^{25} : 1.4057, densidad ρ^{25} : 0.9384g/cm³, viscosidad: 0.989cp (a 25°C) Muy irritante y tóxico.

4. *Éter dimetilico del trietilenglicol* (Triglima (G3) o 2,5,8,11-tetraoxadodecano): CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃ Marca Aldrich, pureza de 99% publicada en el frasco, líquido incoloro, altamente higroscópico con peso molecular: 178.23g/mol, p. de ebullición: 216°C, índice de refracción η^{25} : 1.4209, densidad ρ^{25} : 0.9795g/cm³, viscosidad: 1.96cp (a 25°C) Muy irritante y tóxico.

5. *Éter dimetilico del tetraetilenglicol* (Tetraglima (G4) o 2,5,8,11,15-pentaoxapentadecano): CH₃(OCH₂CH₂)₄OCH₃ Marca Aldrich, pureza de 99% publicada en el frasco, líquido incoloro, altamente higroscópico con peso molecular 222.28g/mol, p. de ebullición: 276°C, índice de refracción η^{25} : 1.4332, densidad ρ^{25} : 1.0047g/cm³, viscosidad: 3.295cp (a 25°C). Muy irritante y tóxico.

6. *1,4-Dioxano* (monogloma cíclica (cG1) o 1,4-dioxaciclohexano): Marca Aldrich, pureza de 99.9% publicada en el frasco, líquido incoloro con peso molecular 88.11g/mol, p.

de ebullición: 100-102°C, índice de refracción n_D^{20} : 1.4220, densidad ρ^{20} : 1.034g/cm³, viscosidad: 1.1968cp (a 25°C). Muy irritante, tóxico y altamente cancerígeno.

2.3 Preparación de soluciones.

Los experimentos realizados se llevaron a cabo comenzando por un volumen fijo de agua (aproximadamente de 15mL tanto para la tensión superficial como para el índice de la estabilidad de espumas transitorias) el cual fue previamente introducido en una jeringa milimétrica de vidrio Hamilton con capacidad de 0.5mL y pesado en una balanza analítica Mettler modelo AE240 (incertidumbre ± 0.0001 g) la masa (m_2) se obtuvo por diferencia de pesos entre la jeringa con solvente y la jeringa vacía.

Para la medición de la tensión superficial, como primer paso, se efectuaron cálculos de la masa de anfifilo necesaria a agregar para obtener una fracción mol inicial de $X_1 \approx 0.001$. Posteriormente, esta masa fue convertida a volumen por comodidad para ser introducida al solvente vía inyección con jeringa milimétrica. Cuando se necesitó obtener concentraciones mayores, se utilizaron jeringas de 2 y 10mL.

Las masas añadidas subsecuentes del soluto (m_1) se obtuvieron por diferencia de peso (su incertidumbre es ± 0.0002 g) de la jeringa antes y después del vaciado en la misma balanza analítica.

Cabe señalar que en muy pocos experimentos de tensión superficial se empezó con un volumen fijo de 20 mL del anfifilo puro y se agregó un volumen de solvente cada vez para producir un cambio en fracción mol de al menos 0.1 o mayor

En el caso de la medición del índice de la estabilidad de la espuma transitoria se calculó la masa de soluto (anfifilo) a agregar para obtener una fracción mol cercana a la composición donde se presenta el mayor cambio de tensión superficial estática en función de la composición.

La masa añadida del soluto (m_1) se obtuvo por diferencia de peso (su incertidumbre es ± 0.0002 g) de la jeringa antes y después del vaciado en la misma balanza analítica. Se usaron jeringas de la misma capacidad que en el caso de la tensión superficial.

Posteriormente, el sistema se somete a agitación y se efectúa la medición, repitiendo todo el procedimiento hasta presentarse un valor constante, es decir, hasta que se alcance un mínimo en la medición después de haber obtenido un máximo.

Al término de cualquier medición se añade un volumen extra del anfilo que genere un cambio en fracción mol de al menos 0.02 o mayor, dependiendo del sistema y su conducta. Su masa se obtiene de nuevo por diferencia de peso.

La masa acumulada total del anfilo para cada medición se registra (m_1) al igual que su incertidumbre acumulada ($\delta m_1 \pm 0.0004$ g, para la segunda adición, $\delta m_1 \pm 0.0006$ g para la tercera, etc.).

Con las masas acumuladas (m_1 y m_2) y las masas moleculares de cada componente en cada composición preparada se realizaron los cálculos de la fracción mol siguiendo la ecuación:

$$X_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

El siguiente paso fue el cálculo de la incertidumbre relativa $\partial X_1/X_1$ de la fracción mol preparada con el procedimiento de propagación de incertidumbres (Taylor, 1982) utilizando para ello, las masas tanto del soluto (m_1) como del solvente (m_2), sus respectivas incertidumbres (δm_1 y δm_2) y las masas moleculares (M_1 y M_2), las incertidumbres de estas ($\delta M_1 = 0.001$ y $\delta M_2 = 0.0001$ g/mol, (I.U.P.A.C, 1994) de acuerdo con la expresión:

$$\frac{\partial X_1}{X_1} = \sqrt{2 \left(\frac{\partial m_1}{m_1} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial M_1}{M_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_2}{m_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial M_2}{M_2} \right)^2}$$

Finalmente, mediante la ecuación anterior se obtuvo un valor promedio de la incertidumbre absoluta de las fracciones mol de todas las soluciones menor a $\partial X \pm 0.0001$.

Considerando el valor de la incertidumbre y dando por sentado que todas las soluciones estaban sometidas a la presión atmosférica del lugar de trabajo así como que los valores de presión de vapor de los líquidos utilizados son bajos a la temperatura de 25°C se puede afirmar que la incertidumbre experimental para todas las composiciones preparadas tiene un valor de $\partial X_1 < 0.0001$.

2.4 Determinación de tensión superficial.

La determinación de la tensión superficial se realizó con el método de presión máxima de burbuja (MPMB), empleando para ello un tensiómetro comercial SensaDyne 6000 (Chem-Dyne Research Corp., USA) que posee un intervalo de medición de 5 a 100 mN/m y precisión $\partial\sigma \approx 0.1mN/m$ entre 0 y 100°C. (figura 2.1)

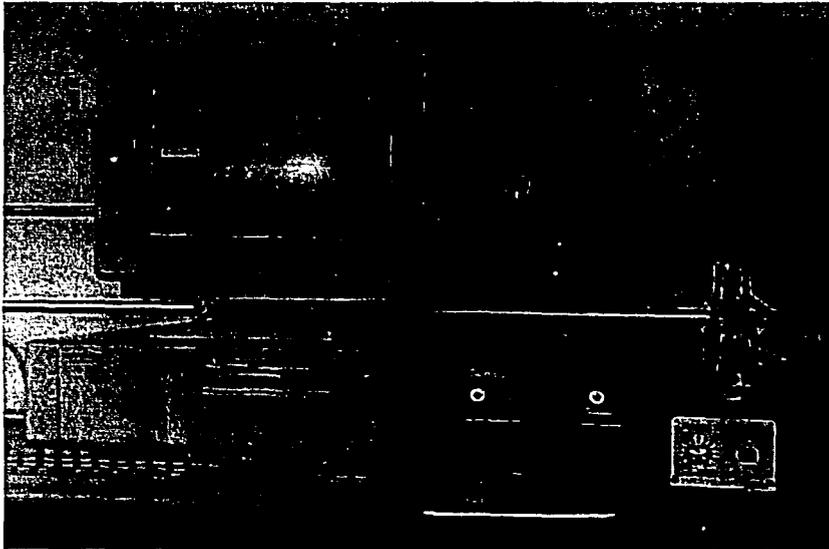


Figura 2.1 Tensiómetro de presión máxima de burbuja diferencial.

Se emplearon dos tubos capilares de acero inoxidable con radios en su punta de 2 (r_1) y 0.25mm (r_2), sumergidos a la misma profundidad. El flujo de nitrógeno empleado para formar las burbujas fue ≈ 1 burbuja/seg para el tubo de menor diámetro y un poco menor para el otro. (figura 2.2)



Figura 2.2 Celda del tensiómetro SensaDyne 6000

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

$$P_1^{\max} = \frac{2\sigma}{r_i} + \Delta\rho g z_i$$

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

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

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

donde el término $(\Delta \rho g z_i)$ se cancela (dado que $z_1 = z_2$) y además se considera que no hay diferencia en la tensión superficial entre los dos tubos ($\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$), como se ha encontrado en

líquidos puros o disoluciones con tensoactivos donde se formen las burbujas muy lentamente (del orden de una burbuja por segundo).

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

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

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

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

La tensión superficial se determinó a lo largo de todo el intervalo de composiciones, mismas que fueron preparadas previamente por el método de pesada, utilizando para ello una balanza digital Mettler modelo PM400 con precisión de 0.0001g. La temperatura se controló a $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ con un baño termostático Haake modelo D8-GH de precisión 0.01°C y un termómetro digital Cole-Parmer modelo 8403 de precisión $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

La celda donde se introducen los capilares y las mezclas de trabajo está hecha de vidrio, de forma cilíndrica, con una capacidad aproximada de 50mL y posee un enchaquetado igualmente de vidrio que permite regular la temperatura.

Para efectuar las mediciones, primeramente se vacían aproximadamente 15mL de uno de los componentes de la mezcla en la celda, se efectúa una agitación homogénea con un agitador magnético para que la temperatura dentro de la celda sea estable, una vez que la temperatura permanece constante, se añade una pequeña cantidad del otro componente en la celda, se vuelve a agitar y esperar a que la temperatura permanezca estable, una vez que la temperatura no cambia de valor, se sumergen los capilares en el líquido y se llevan a cabo las lecturas por triplicado de tensión superficial.

El procedimiento se repite hasta obtener la curva de tensión superficial en todo el intervalo de composición del soluto.

2.5 Obtención de parámetros superficiales.

Los parámetros termodinámicos como i) el cambio en la energía de Gibbs estándar de adsorción (ΔG°_{ads}), ii) la concentración superficial de saturación (Γ_{sat}), iii) el área transversal de las moléculas del soluto (α^s) son difíciles de determinar de manera directa a través de la experimentación, para conocerlos y analizar el comportamiento superficial de las mezclas lo más recomendable es calcularlos indirectamente de los valores de tensión superficial y composición utilizando algunas ecuaciones que puedan describirlos. (Rosen, 1989).

Con el conjunto de pares de datos composición en fracción mol del soluto X y tensión superficial σ a 25 °C, tanto experimentales como publicados en la literatura, se trazan gráficas de σ vs. X para así, visualizar la conducta superficial. Entonces, para los valores experimentales de σ se calcula la presión superficial π , que es la diferencia de la tensión superficial del solvente puro σ^0 menos la tensión superficial de la solución en estudio σ_{sol} .

$$\pi = \sigma^0 - \sigma_{sol}$$

2.5.1 Cambio de energía de Gibbs estándar de adsorción. (ΔG°_{ads})

Las moléculas de los anfífilos presentan una energía superficial menor a la del agua y por ello se acumulan en la superficie aire/agua (proceso de adsorción) minimizando de ésta forma la

energía libre del sistema. El parámetro ΔG°_{ads} es una medida del grado y espontaneidad de la adsorción del soluto en la superficie de la solución, nos da muestra de que tan bien se adsorben las moléculas de soluto desde el bulto de la solución hacia la interfase líquido vapor. (Rosen, 1989)

En las regiones diluidas, la reducción tanto de la tensión superficial así como de la presión superficial varían linealmente con la concentración del soluto, de ésta forma, el tratamiento

termodinámico para calcular la energía libre de adsorción de Gibbs se describe de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln \left(\frac{d\pi}{dx_1} \right)_{x_1 \rightarrow 0}$$

donde T es la temperatura de la solución expresada en escala absoluta (grados Kelvin) y R = 8.3144 J/mol K. El valor de la derivada $d\pi/dx_1$ no tiene unidades debido a que se considera un estado estándar de referencia y se obtiene a partir del trazo de la curva presión de superficie vs. composición en la zona diluida como se observa en la figura 2.2. Las unidades del ΔG°_{ads} estarán dadas en J/mol (Rosen, 1989)

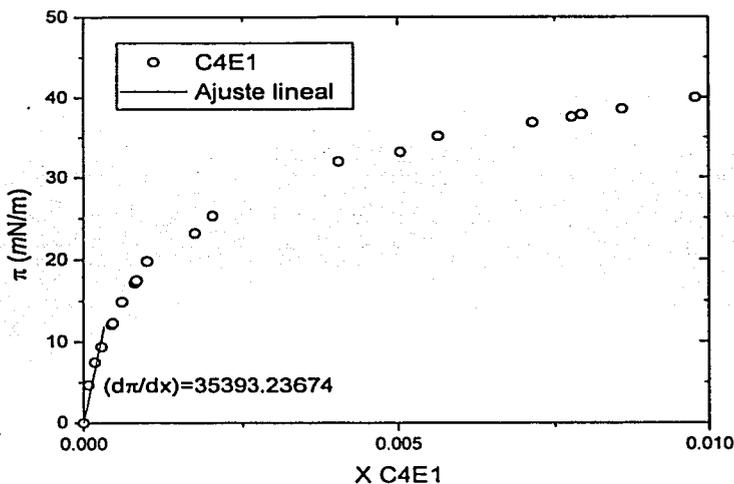


Figura 2.3 Resultados de π vs X para el anfífilo 2-butoxietanol en agua a $T=298.15K$ en la región más diluida. Se muestra la pendiente $(d\pi/dX_1)_{X \rightarrow 0}$ y su valor para este sistema.

2.5.2 Concentración superficial de saturación (Γ_{sat})

La concentración del soluto cuando éste se satura en la interfase líquido-aire y en ella las moléculas del anfífilo se encuentran lo más cerca una de otras con sus porciones hidrofílicas inmersas en el solvente y su sección hidrofóbica emergida sobre la superficie. Este valor se relaciona con la efectividad a la adsorción del soluto, y puede ser calculado a partir de los datos de tensión superficial y composición con el uso de la ecuación de Gibbs como sigue:

$$\Gamma = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{d \ln X_1} \right) = \left(\frac{X_1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{dX_1} \right)$$

$$\Gamma_{sat} = \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\pi}{d \ln X_1} \right)_{Mtx}$$

donde T es la temperatura de la solución expresada en escala absoluta (grados Kelvin) y R = 8.3144×10^7 ergios/mol K. El valor de la derivada $d\pi/d \ln x_1$ tiene unidades de dinas/cm (figura 2.3) y se obtiene a partir del trazo de la curva presión de superficie vs. logaritmo natural de la composición de soluto buscando el valor máximo en la pendiente (posterior a la zona diluida). El valor de la concentración superficial de saturación está dado en unidades de mol/cm² (Rosen, 1989)

2.5.3 Área transversal de las moléculas de soluto (α^S)

El valor inverso de Γ_{sat} se relaciona al área transversal de las moléculas del soluto (α^S) (Rosen, 1989) :

$$\alpha^S (\text{\AA}^2 / \text{molecul\AA}) = \frac{10^{16} (\text{\AA}^2 / \text{cm}^2)}{N_A (\text{mol\AA} / \text{mol}) \Gamma_{sat} (\text{mol} / \text{cm}^2)}$$

donde N_A es el número de Avogadro = 6.022×10^{23} moléculas/mol. Este parámetro proporciona información de la orientación de las moléculas del anfífilo adsorbidas en la superficie líquido vapor si se compara con las dimensiones moleculares obtenidas vía modelos moleculares (Rosen, 1989).

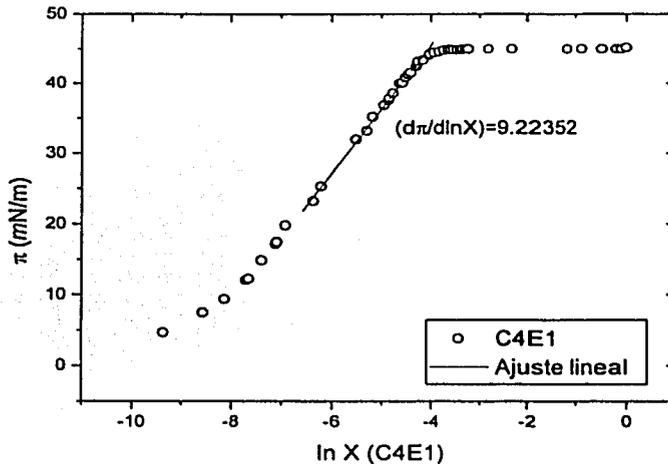


Figura 2.4 Resultados de π vs $\ln X$ para el anfífilo 2-butoxietanol en agua a $T=298.15K$ en todo el intervalo de composición. Se muestra la pendiente $(d\pi/d\ln X)_{\text{MAXIMA}}$ y su valor para este sistema.

2.6 Determinación del índice de la espuma transitoria.

En 1938, Bikerman recomendó usar el parámetro Σ como una medida del índice de espumabilidad en las espumas transitorias producidas a través de un método dinámico:

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

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

Este parámetro es característico de la composición original de una solución que ha sido forzada a mantener una espuma transitoria en estado estacionario. Su unidad en el sistema internacional es el segundo y su interpretación física es el tiempo promedio que permanece una

burbuja dentro de la espuma antes de su colapso en la superficie. Mientras mayor sea Σ mayor es la estabilidad de espuma (Bikerman, 1973)

El espumómetro empleado consta de una celda cilíndrica termostatzada con agua como medio de enfriamiento/calentamiento que provenía de un baño termostático Haake K20 FISIONS y estaba controlada con una precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. La celda cuenta con un diámetro de 2.5cm, altura de 30cm de longitud y posee en su fondo un disco de vidrio con una porosidad de 2 (tamaño del poro 40-100 μm) (ver figura 2.3).

El gas empleado en este estudio fue nitrógeno (Infra) dosificado por un tanque que a su vez se conecta de manera directa con un controlador digital másico de flujo (Cole-Parmer modelo 33115-41) en la entrada a la celda cilíndrica. A la salida de la celda volumétrica, por la parte superior se conectó un medidor de flujo digital volumétrico (Cole-Parmer, modelo 32915-10), de precisión $\partial V = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ mismo que registra el flujo en unidades de cm^3/min . (figura 2.4)

Antes de realizar cualquier medición en el espumómetro, se tuvo sumo cuidado en el lavado de la celda interna con acetona y etanol evitando así cualquier tipo de contaminación de mezclas empleadas con anterioridad. La manera de verificar que el espumómetro se encuentra libre de residuos es no observar formación de espuma al introducir agua y hacer fluir el gas sobre ésta.



Figura 2.5 Celda cilíndrica utilizada como espumómetro para este trabajo.

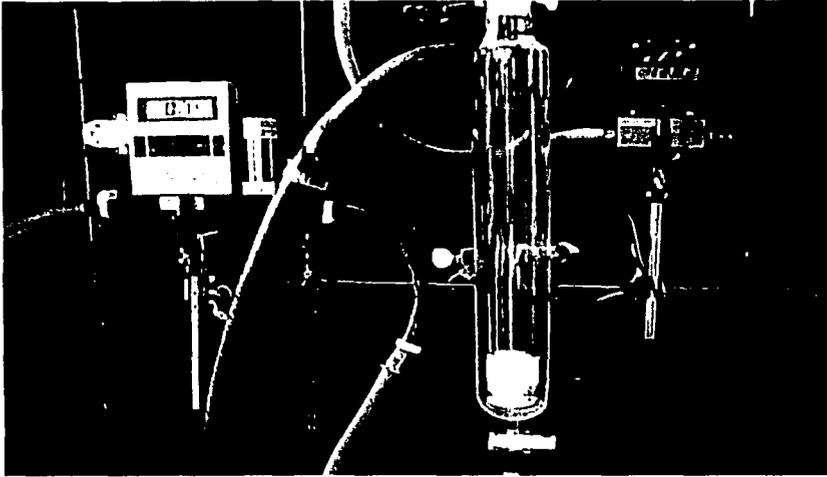


Figura 2.6 Esquema del espumómetro utilizado para la determinación del índice de estabilidad de espumas transitorias

El procedimiento utilizado para determinar el índice de la estabilidad de las espumas transitorias en los sistemas de trabajo es como sigue:

Se verifica que el espumómetro alcance el equilibrio térmico a la temperatura de trabajo (25°C). Se preparan una a una las disoluciones con la composición en fracción mol deseadas a través del método de diferencia de pesos. Se agregan las cantidades preparadas a la columna a través de jeringas milimétricas. La celda se agita perfectamente teniendo cuidado de que las paredes queden humectadas para evitar que la espuma formada se colapse antes de que ésta alcance el equilibrio.

Una vez realizado esto, se fija un flujo de gas, se espera a que el sistema alcance el equilibrio y se mide la altura de la espuma formada utilizando una regla de medición de precisión ± 0.05 mm y midiendo desde la interfase líquido-gas hasta donde empieza a colapsarse la espuma, las mediciones se realizan por triplicado para verificar que el valor es reproducible. Terminado esto, se cambia el flujo de gas y se vuelve a medir la altura. El procedimiento sigue hasta que se alcance un flujo de gas aproximadamente de 200cm³/min. En cada composición de un sistema, se obtienen parejas de datos (flujo volumétrico en cm³/min y alturas en cm) a la temperatura

de trabajo. Los cuales son transformados a pares Flujo volumétrico en cm^3/seg y volumen en cm^3).

El volumen es obtenido a través de la multiplicación del área del cilindro por la altura de la espuma

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

Con las parejas de datos (flujo, volumen) se traza una gráfica volumen de la espuma vs. flujo volumétrico. De esta grafica se seleccionan aquellos datos que se comportan linealmente (figura 2.5) y se ajustan a una línea recta que pase por el origen. El índice de la estabilidad de la espuma transitoria Σ (seg) es la pendiente que se genera con la línea recta $(\partial V/\partial F)$.

Se trazan tantas gráficas como composiciones haya hasta obtener la curva de índice de estabilidad de espuma transitoria vs. composición para cada sistema de trabajo.

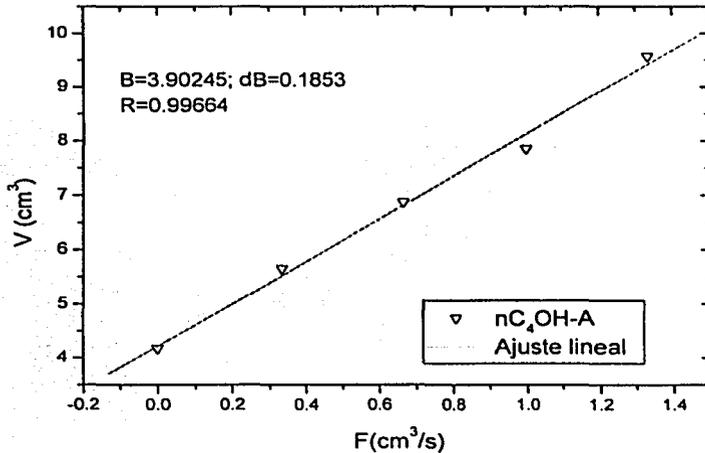


Figura 2.7 Curva típica del comportamiento lineal del volumen V de la espuma transitoria en función del flujo volumétrico F de gas, indicando el valor de $\Sigma = 3.90 \pm 0.18$ de la pendiente (V/F) , para 1-butanol en agua a una composición de $X=0.0043$.

De la regresión lineal se obtiene un error muy pequeño (por la calidad del equipo de medición) asociado al valor de la pendiente, pero este valor no es directamente la incertidumbre de Σ ya que no se ha considerado aún ni la incertidumbre en la altura de cada punto ($\partial H \pm 0.1$ cm) que genera una incertidumbre a cada valor de volumen ($\partial V \pm 0.1$ cm³), ni la incertidumbre en el flujo volumétrico ($\partial F^* \pm 1$ cm³/min). Si se consideran todos los factores relevantes estimamos que la incertidumbre promedio de nuestros datos experimentales de estabilidad de espuma transitoria es $\partial \Sigma \pm 0.2$ seg.

Todo este proceso se repite para cada solución preparada de cada sistema y al final se traza la gráfica de la estabilidad de la espuma transitoria en segundos en función de la composición de soluto expresada en fracción mol.

Para garantizar la limpieza antes de cada experimento se lava el espumómetro con etanol y acetona, las veces necesarias para evitar la contaminación de los reactivos por residuos de mezclas anteriores depositados en las paredes de la celda. Una forma de verificar esto es observar que no se presente espuma alguna en la presencia de agua pura dentro de la celda.

2.7 Cálculo de la elasticidad superficial.

Para calcular la elasticidad superficial primero se ajustan los pares de datos (π , X) a una isoterma de adsorción para garantizar que esta ecuación represente adecuadamente la conducta superficial. Una vez verificado esto se procede al cálculo de la elasticidad.

2.7.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son expresiones matemáticas que relacionan la concentración en el bulbo de la solución "X" con su concentración "I" o bien con la cobertura " θ " superficial (" θ " = $\Gamma/\Gamma_{\text{sat}}$) a una temperatura constante, mientras que las ecuaciones de estado superficiales relacionan la presión superficial " π " con el área superficial α (el inverso de Γ). Ejemplos de ambas son los modelos de Henry (ideal), Volmer, Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, etc. que se diseñaron para diferentes interfases : Sólido-gas, sólido-líquido, etc. (Adamson et al, 1997; Lyklema, 2000).

La adsorción de anfífilos en la interfase agua – aire forma películas solubles (monocapas de Gibbs) a las que se han aplicado todas estas isotermas (Couper, 1984; Lavi et al, 2000) pero no directamente, porque experimentalmente se determinan los datos π y X. Normalmente, si se

conoce la isoterma y si Γ puede despejarse se substituye con la ecuación de adsorción de Gibbs y entonces se integra la expresión resultante para obtener la ecuación integral (o de presión superficial, Couper, 1984) de dicha isoterma en función de π y X (Lavi et al, 2000; Lyklema, 2000). Otra forma de encontrar esta ecuación integral es juntando la isoterma de adsorción con la ecuación de estado superficial.

2.7.2 Isooterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es ideal, considera el área de las moléculas A_0 y no considera interacciones moleculares laterales. En este modelo las moléculas del soluto se encuentran localizadas en la monocapa y la energía de adsorción no depende de θ (Adamson et al, 1997; Lyklema, 2000). Su ecuación de estado superficial es :

$$\pi A = RT \ln \left(\frac{A}{A - A_0} \right)$$

Su isoterma de adsorción es :

$$\Gamma = \Gamma_{sat} \frac{\beta X}{1 + \beta X}$$

Su expresión integral (isoterma de Langmuir-Gibbs) es :

$$\pi = \Gamma_{sat} RT \ln (1 + \beta X)$$

En su desarrollo original $\beta = k_{ads} / k_{des}$, es la relación entre las constantes de adsorción y desorción del soluto en la monocapa.

Para ajustar los resultados experimentales de π vs X a esta isoterma se realiza una regresión no lineal de los valores de $\Gamma_{sat} RT$ y β en la ecuación anterior.

2.7.3 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin considera también un proceso ideal de adsorción y la película adsorbida una monocapa sin interacciones laterales pero aquí la energía de adsorción de las moléculas Q depende de la cobertura superficial $Q = Q_0 (1 + a\theta)$ (Adamson et al, 1997). Su isoterma de adsorción es :

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

Y su ecuación integral (Temkin-Gibbs) es :

$$\ln B + \ln X = g\pi^{1/2} / RT$$

Para ajustar los datos $\pi - X$ a esta isoterma se realiza una regresión lineal en la forma $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$. Con el valor de $g = (2Q_0 a / \Gamma_{sat})^{1/2}$ obtenido de la pendiente se puede calcular Γ en función de π para cualquier composición anterior a $\theta = 1$ via :

$$\Gamma = \frac{2\pi^{1/2}}{g}$$

2.7.4 Elasticidad de Gibbs

La elasticidad superficial la definió Gibbs en 1876 para una película líquida en una solución acuosa de tensoactivo (Gibbs, 1961) como el incremento en tensión superficial σ causado por un aumento pequeño y relativo del área A :

$$E_{Gibbs} = \frac{2d\sigma}{d \ln A}$$

donde el factor 2 refleja la presencia de dos películas superficiales en una lamela. Se puede medir experimentalmente este valor pero para una película superficial es más sencillo calcularlo (Danov et al, 2000) de la variación de la tensión superficial o la presión superficial π de las soluciones en función de la de la concentración superficial del soluto Γ :

$$E_{Gibbs} \equiv -\Gamma \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right) = \Gamma \left(\frac{d\pi}{d\Gamma} \right)$$

Para calcular esta propiedad a partir de los datos experimentales $\pi - X$ se realiza tanto el ajuste de estos a alguna isoterma de adsorción o ecuación de estado superficial que reproduzca con precisión la conducta superficial y además se desarrolla el álgebra necesaria para obtener las expresiones mas sencillas correspondientes de la elasticidad superficial. Esto ya ha sido desarrollado recientemente (Solis, 2001) y las expresiones resultantes para las dos isotermas que aquí se estudiarán son :

$$E_{Gibbs}(\text{Langmuir}) = RT\Gamma \left(\frac{\Gamma_{sat}}{\Gamma_{sat} - \Gamma} \right) = RT\Gamma_{sat} \beta X$$

$$E_{Gibbs}(\text{Temkin}) = 2\pi$$

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se muestran y discuten los resultados experimentales de la tensión superficial de los sistemas de trabajo medidos a lo largo de toda la composición, se analiza el comportamiento observado vía los parámetros termodinámicos de superficie calculados. Se presentan los resultados de los índices de espumabilidad y se realiza un comparativo entre éstos y la conducta en tensión superficial. Finalmente, se ajustan los datos experimentales de tensión superficial a las isotermas de adsorción de Langmuir y Temkin. De estos ajustes se calculan las estabildades superficiales.

3.1 Tensión Superficial.

3.1.1 Validación de la técnica empleada.

Las mediciones de tensión superficial se llevaron a cabo utilizando el método de Presión Máxima de Burbuja (PMB). La confiabilidad de la técnica empleada así como la de los resultados experimentales obtenidos se verificaron al reproducir la curva de tensión superficial vs. fracción mol del sistema dioxano-agua a 25°C publicado en la literatura y que utiliza una técnica similar a la empleada en éste trabajo (Hovorka et al, 1937).

A pesar de que los datos publicados son escasos, se observa que el comportamiento obtenido experimentalmente es muy semejante al de la literatura (figura 3.1) En ambos casos se aprecia una disminución drástica de la tensión a bajas concentraciones y posteriormente un decaimiento suave en la curva. Además, ambos casos presentan una X operacional en X (p-dioxano) ≈ 0.37 .

3.1.2 Sistemas poliéteres en agua

Los resultados experimentales obtenidos de tensión superficial vs. fracción mol para los sistemas glimas así como dioxano en agua respectivamente, se presentan a continuación (figura 3.2). Se observa que la conducta superficial de los sistemas medidos no obedece a un comportamiento homólogo como en el caso de las propiedades de bulto (ver sección antecedentes). Se puede apreciar que el abatimiento más prolongado de la tensión superficial sucede en G1 y para G4, la curva decae suavemente.

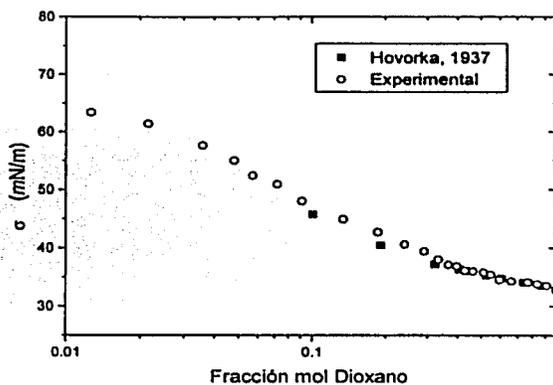


Figura 3.1 Tensión superficial experimental y publicada en la literatura (Hovorka et al, 1937) en función de la fracción mol representada en escala logarítmica para el sistema dioxano+ agua a 25°C

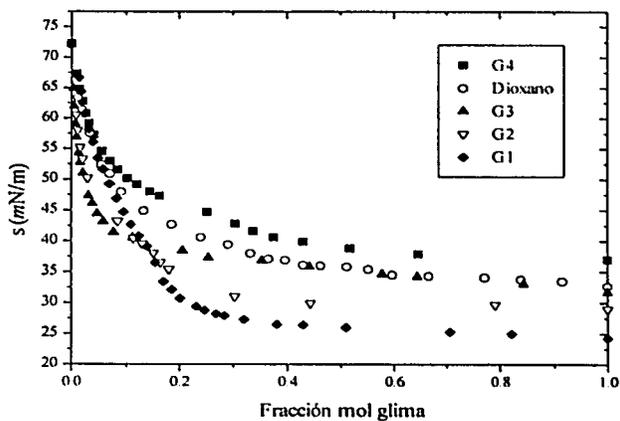


Figura 3.2 Tensión superficial experimental en función de la fracción mol de la glicina para las glicinas + agua a 25°C

Para conocer las composiciones operacionales (cambio de pendiente $d\sigma/dx$) se presentan gráficos σ vs. fracción mol representada en escala logarítmica (figura 3.3). Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.1

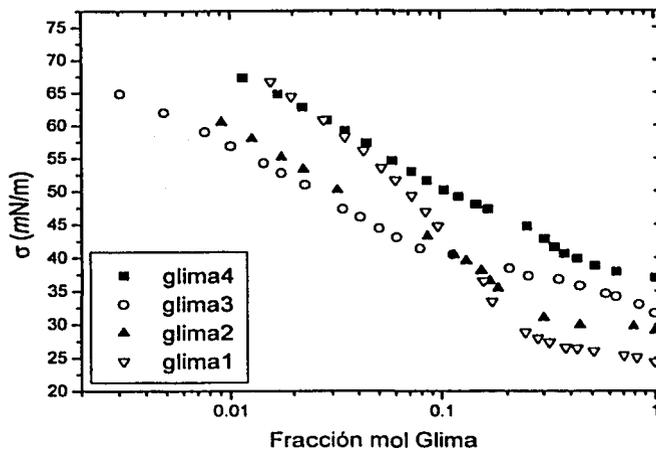


Figura 3.3 Tensión superficial vs. fracción mol de la glima representada en escala logarítmica para los sistemas G1, G2, G3 y G4 a 25°C.

Tabla 3.1 Composiciones operacionales (en fracción mol de la glima) encontradas experimentalmente

| Sistema | Xop |
|-------------------------------|--|
| Monoglima + H ₂ O | 0.29 |
| Diglima + H ₂ O | 0.30 |
| Triglima + H ₂ O | 0.10 |
| Tetraglima + H ₂ O | No presenta |
| Dioxano + H ₂ O | 0.37 (0.38 ^{Ut} Hovorka, 1937) |

En ésta tabla, se puede observar que la monoglima y la diglima presentan una composición operacional (Xop) muy semejante y la triglima muestra una X operacional menor. Para el dioxano se observa un valor por encima de su éter lineal respectivo (G1), ya que esta molécula

es más hidrofílica. Cabe señalar que para éstos casos donde no hay agregación, la X operacional proporciona la composición a la cual la superficie se satura de soluto.

3.1.3 Parámetros de adsorción

Para conocer los valores de los parámetros de adsorción (ΔG_{ads} , Γ_{sat} y α') se trazaron las gráficas de presión superficial en función de la composición así como los cálculos que se indican en la sección del desarrollo experimental. Estos resultados se comparan con los publicados en la literatura en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 ΔG_{ads} (kJ/mol), Γ_{sat} (moles/cm²) y α' (Å²/molécula) experimentales y publicados en la literatura (cG1 Hovorka et al, 1937; G1 Daggetti et al, 1988) de los sistemas de trabajo a 25 °C

| SISTEMA | ΔG_{ADS} | $10^{10} \Gamma_{SAT}$ | α' |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Monoglima + H ₂ O | -13.54 (-16.1 ^{lit}) | 5.47 (4.20 ^{lit}) | 30.35 (40 ^{lit}) |
| Diglima + H ₂ O | -13.58 | 5.52 | 30.07 |
| Triglima + H ₂ O | -13.63 | 5.62 | 29.52 |
| Tetraglima + H ₂ O | -13.89 | No presenta | No presenta |
| p-Dioxano + H ₂ O | -8.53 (-8.45 ^{lit}) | 3.08 (2.80 ^{lit}) | 53.85 (59.6 ^{lit}) |

Se observa en la tabla que los resultados obtenidos concuerdan con los publicados en la literatura y que los valores de ΔG_{ads} son muy parecidos entre las glimas lineales lo que nos refleja cierta similitud en la actividad superficial. Sin embargo, es apreciable que el mayor valor en la energía libre de Gibbs es para la tetraglima seguido por la triglima, diglima y finalmente la monoglima, lo que confirma la mayor hidrofobicidad de G4 y la menor de G1.

Con las Γ_{sat} se calcularon los valores del área transversal mismos que se muestran en la tabla anterior. Se observa que el dioxano tiene el mayor de los valores lo que corrobora que la conformación molecular de éste es en posición horizontal respecto a la superficie (mayor valor del área transversal). Para el caso de las glimas se ve que el área es muy similar entre sí (el orden es G3 < G2 < G1) lo que nos dice que la conformación de todos ellos es como una cadena arqueada en la superficie (figura 1.17). Además, se observa que entre la G1 y su correspondiente cG1 los valores son muy distantes entre sí, lo que refleja que al ciclar la molécula el comportamiento de ésta cambia radicalmente y la actividad superficial decrece de manera dramática.

3.2 Índice de estabilidad de espumas transitorias

3.2.1 Sistemas políeter en agua

La figura 3.4 nos muestra resultados típicos del volumen de espuma V generado para diferentes flujos volumétricos F de gas, en el intervalo 0 a 2 cm^3/seg (120 cm^3/min), a diferentes composiciones del sistema G1 en agua obtenidos.

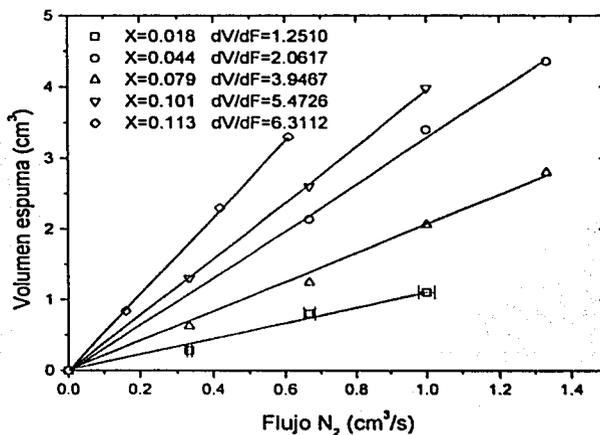


Figura 3.4 Resultados del volumen de la espuma transitoria vs. flujo volumétrico de gas a diferentes fracciones mol de la glicina para el sistema G1 + agua a 25°C donde el valor de pendiente es creciente.

En este caso, la gráfica muestra algunos resultados para el sistema monoglicina + H_2O a 25°C en la zona donde la pendiente dV/dF crece. Se incluye en esta gráfica, para una composición dada ($X=0.018$), las incertidumbres ($| \pm |$) asociadas al flujo ($\hat{c}F < 1 \text{ cm}^3/\text{min} \approx 0.02 \text{ cm}^3/\text{seg}$) y al volumen ($\partial V < 0.5 \text{ cm}^3$). También se incluyen en esta figura algunos de los ajustes lineales que se realizaron para cada conjunto de datos (líneas rectas que pasan por el origen) y se observa que, en general, son significativamente diferentes unos de otros. Para cada composición existe una pendiente que representa la conducta encontrada: el volumen de la

espuma transitoria aumenta linealmente al incrementar el flujo de nitrógeno suministrado al sistema.

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

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

La figura 3.5 muestra los resultados experimentales obtenidos del índice de espumabilidad transitoria contra la fracción mol representada en escala logarítmica de los sistemas de trabajo. Las líneas que acompañan a las gráficas tienen la función de mostrar la tendencia en el comportamiento. En esta figura, claramente se observa que los sistemas con las glimas G3, G2 y G1 presentan un máximo en su índice de espumabilidad (todos mayores a 6 segundos) a una composición característica para cada glima, mientras que los índices de espumabilidad de las espumas formadas por los sistemas acuosos G4 y el dioxano son siempre menores a 2 segundos. La tabla 3.3 contiene estos valores característicos.

Tabla 3.3 Índice de espumabilidad transitoria máximo y composición (en fracción mol de la glima) a la que ocurre para los sistemas de trabajo a 25°C

| Sistema | $\Sigma_{\text{MÁX}}(\text{seg})$ | $X_{\text{MÁX}}$ |
|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Monoglima + H_2O | 6.31 | 0.1128 |
| Diglima + H_2O | 8.05 | 0.0464 |
| Triglima + H_2O | 8.47 | 0.0169 |
| Tetraglima + H_2O | 1.55 | 0.0343 |
| p-Dioxano + H_2O | 1.55* | Meseta |

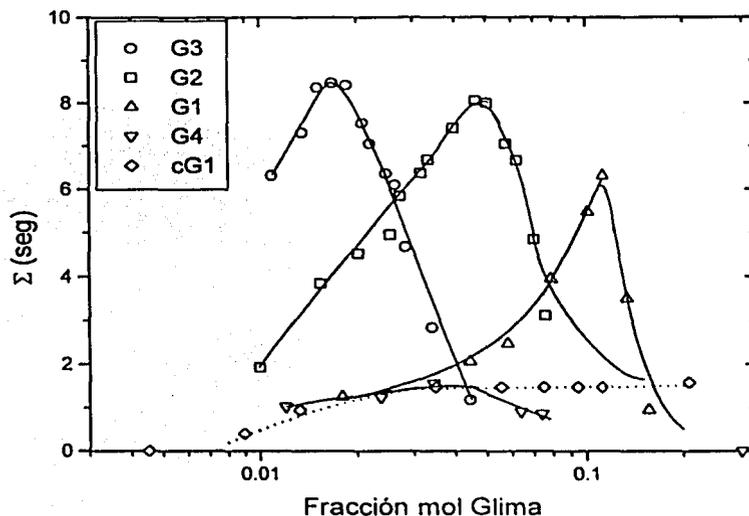


Figura 3.5 Resultados experimentales del índice de espumabilidad transitoria (seg) vs. fracción mol del anfífilo representada en escala logarítmica a 25°C

Al analizar la figura 3.5 y la tabla 3.3 se observa que el índice de espumabilidad de G3 es el mayor y así forma las espumas más estables. Le siguen G2 y G1, y este orden confirma su conducta superficial. La composición a la que se obtienen los máximos de espuma es menor para G3, seguida de G2 y de G1. Esto corrobora el mayor carácter hidrofóbico de G3.

También es importante notar que la composición donde ocurre el máximo del índice de espuma en estos sistemas es mucho menor al de la fracción mol operacional donde ocurre el máximo cambio de tensión superficial en función de la composición. Este hecho confirma que para moléculas "anfífilas" pequeñas no existe una correlación entre estas composiciones (Ver tablas 1.1 y 1.2), como se ha confirmado recientemente (Del Valle, 2002).

Si se compara la conducta de la monoglisma (con un índice máximo de estabilidad de espuma Σ de 6.3 segundos a una composición $X \approx 0.113$) y para el p-Dioxano (que presenta un índice casi

constante y menor a 2 segundos) se aprecia que el efecto de ciclar la molécula cambia radicalmente el comportamiento de la misma. Esto puede deberse a que no obstante de saturar la superficie su orientación en la superficie (molécula acostada) hace que esta sea rígida y no favorezca su elasticidad y, por consiguiente, una espuma transitoria estable.

Con respecto a G4 se observa que posee un índices de espumabilidad muy pobre (menor a 2 segundos). Es posible argumentar que esto se debe a que este sistema nunca alcanza la saturación superficial porque en su molécula la "porción" alquílica es importante pero también el número de oxígenos ("porción hidrofílica") que posee y, tal vez, a nivel molecular se lleve a cabo una competencia entre ambas. Evidentemente, los resultados expuestos nos dejan ver que el carácter hidrofílico es el que se impone en la conducta superficial y como consecuencia no presenta las características que los demás miembros de ésta familia estudiados. Sin embargo, cabe resaltar que las glimas presentan una dispersión de pesos moleculares de sus homólogas de mayor y menor peso debido a que son polimerizaciones, la presencia de un numero importante de éstas entidades puede estar contaminando el reactivo e interfiriendo en los resultados expuestos.

Finalmente, en la tabla 3.4 se realiza un comparativo entre la composición a la cual se presenta el máximo índice de estabilidad de espuma transitoria y el valor de la presión superficial a esa composición a manera de comparar lo obtenido en ambos casos.

Tabla 3.4 Valor máximo del índice de espumabilidad transitoria, composición a la cual ocurre este máximo y valor de presión superficial a esta composición para los sistemas de trabajo con índices de espuma > 6 segundos a 25°C.

| Sistema | $\Sigma_{MAX}(\text{seg})$ | π (mN/m) | X_{MAX} |
|------------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------|
| Monoglima + H ₂ O | 6.31 | 31.6 | 0.1128 |
| Diglima + H ₂ O | 8.05 | 21.9 | 0.0464 |
| Triglima + H ₂ O | 8.47 | 19.3 | 0.0169 |

En ésta tabla, se observa que un mayor máximo en la espuma transitoria de estos sistemas se presenta a una menor presión superficial de equilibrio, en contraste con lo esperado : a mayor disminución de tensión superficial mayor es la posibilidad de tener elasticidades superficiales de magnitud tal que garanticen la formación de espumas transitorias estables.

3.2.2 Isotermas de adsorción y elasticidades

En esta sección se presenta el ajuste a los datos de σ estática obtenidos experimentalmente para los sistemas de estudio a diferentes ecuaciones de las isotermas de adsorción (Langmuir y Temkin) y de los ajustes se calcula la elasticidad superficial de dichas isotermas.

3.2.3 Validación del método de módulo de elasticidad

Para validar el procedimiento de cálculo de las elasticidades superficiales de Gibbs se intentó reproducir resultados experimentales de esta propiedad publicados como datos, como los del sistema tensoactivo docecil sulfato de sodio en agua antes de su concentración micelar crítica (Djabbarah et al, 1982). Primero se ajustan los datos de tensión superficial estática publicados como datos por el mismo grupo (Djabbarah et al, 1985) para este sistema diferentes de isotermas de adsorción (figura 3.6).

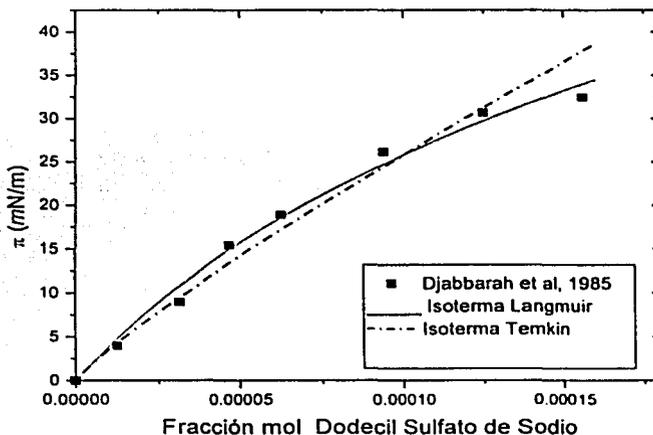


Figura 3.6 Resultados experimentales de presión superficial π vs. la fracción mol de docecil sulfato de sodio en agua a 25°C antes de su cmc ($X \approx 0.00015$) (Djabbarah et al, 1985) y curvas de ajuste de las isotermas de adsorción estudiadas.

Se observa que ambas isotermas reproducen adecuadamente la conducta superficial de este sistema, y análisis más detallados (Solís, 2001) revelan que éstas son las mejores de entre las isotermas más sencillas. Un esquema comparativo de las isotermas de adsorción de Langmuir y Temkin utilizadas para el ajuste de los datos π vs. fracción mol se muestra en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Expresiones de las isotermas de Langmuir y Temkin empleadas y tipo de ajuste realizado.

| Isoterma | Expresión | Ajuste |
|----------|---|--------------------------------|
| Langmuir | $\pi = \Gamma_{\text{sat}} RT \ln(1 + \beta X)$ | No lineal |
| Temkin | $\ln X = g\pi^{1/2} / RT - \ln B$ | Lineal: $\ln X$ vs $\pi^{1/2}$ |

Para calcular las elasticidades de Gibbs se utilizaron estos ajustes y las ecuaciones correspondientes (ver capítulo de desarrollo experimental). La figura 3.10 muestra estas predicciones antes de la cmc junto con los resultados experimentales de las Elasticidades de Gibbs superficial para este sistema obtenidos de mediciones independientes de tensión superficial y concentración superficial antes y después de su cmc ($X \approx 0.00015$) (Djabbarah et al, 1982).

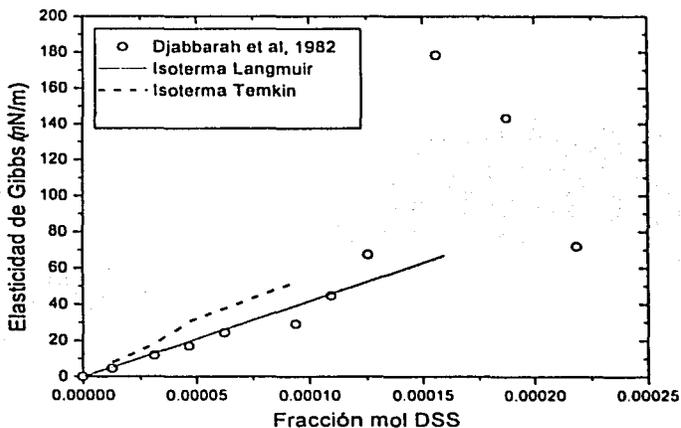


Figura 3.10 Módulo de elasticidad de Gibbs superficial experimental (Djabbarah et al, 1982) y calculada vía los ajustes de las isotermas de Langmuir y Temkin vs X del docecil sulfato de sodio en agua a 25°C .

Se observa que ambas isotermas generan valores adecuados antes de la cmc, y los valores calculados mayores perteneces a la isoterma de Temkin.

3.2.4 Sistemas poliéteres en agua

Utilizando las expresiones para calcular las isotermas de adsorción para cada sistema, se efectuó el ajuste correspondiente, lineal y no lineal según el caso. En la figura 3.10 se presenta el ajuste no lineal para obtener la isoterma de Langmuir utilizando los resultados experimentales para el sistema G3 + agua a 25°C

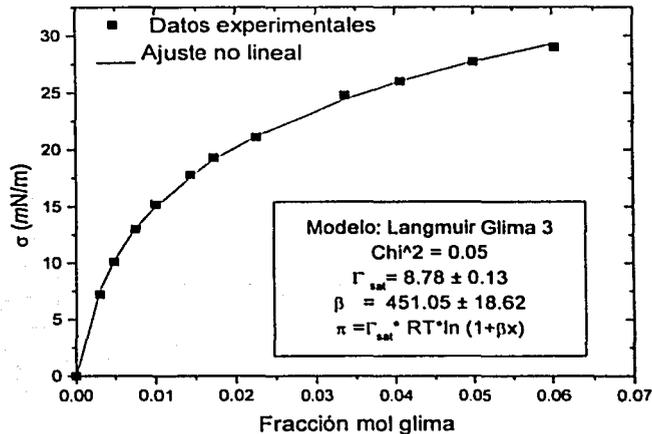


Figura 3.10 Ajuste no lineal realizado para obtener los parámetros Γ_{sat} y β de la isoterma de Langmuir del sistema G3 + agua a 25°C

Se observa que el ajuste tiene una aproximación muy buena, ya que la curva sólida (ajuste) se empalma de manera aceptable con los datos experimentales obtenidos.

Para el caso de la isoterma de Temkin, se trazó un gráfico $\pi^{1/2}$ vs. $\ln x$ para obtener el ajuste lineal correspondiente. La figura 3.11 muestra el ajuste realizado para el sistema G1 + agua a 25°C.

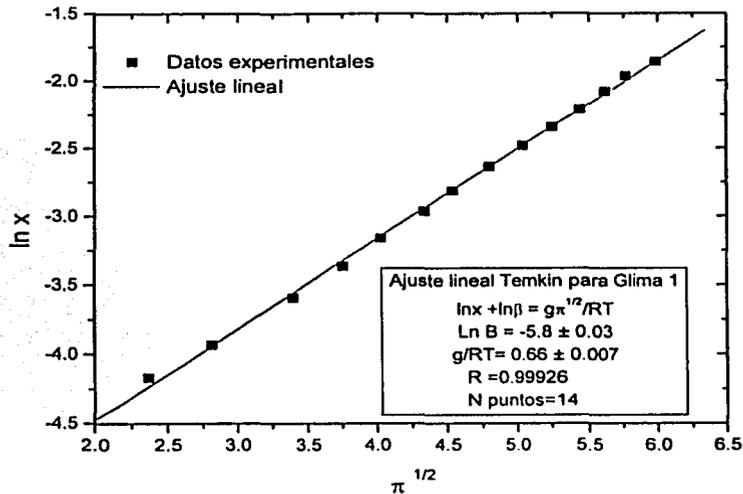


Figura 3.11 Ajuste lineal realizado para obtener los parámetros g y $\ln b$ de la isoterma de Temkin del sistema G1 + agua a 25°C

Al igual que en el caso del ajuste En ésta gráfica se observa que el ajuste (línea sólida) es muy bueno.

Las tabla 3.6 y 3.7 muestran los parámetros de ajuste a las isotermas de Langmuir y Temkin de los datos experimentales π vs. fracción mol de glima en todo el intervalo de composición de los sistemas en agua a 25°C. La desviación estándar DE del ajuste se calcula de :

$$DE \text{ (mN/m)} = \left[\frac{\sum (\pi_{\text{exp}} - \pi_{\text{calc}})^2}{N - n} \right]^{1/2}$$

donde N es el numero de puntos experimentales ajustados y n es el números de parámetros ajustados que para ambos casos es igual a 2.

Tabla 3.6 Parámetros de ajuste de las isotermas de Langmuir a los datos experimentales a 25°C

| Sistema | β | $\Gamma_{\text{sat,RT}}$ | DE [N] & (R) |
|-------------------------------|--------------------------|---|--|
| Monoglisma + H ₂ O | $\beta = 19.3 \pm 2.1$ | $\Gamma_{\text{sat,RT}} = 26.2 \pm 1.7$ | N = 18 ; Chi ² = 0.95 DE=0.61 |
| Diglima + H ₂ O | $\beta = 224.4 \pm 11.6$ | $\Gamma_{\text{sat,RT}} = 10.4 \pm 0.3$ | N = 6 ; Chi ² = 0.01 DE=0.17 |
| Triglima + H ₂ O | $\beta = 451.1 \pm 18.6$ | $\Gamma_{\text{sat,RT}} = 8.8 \pm 0.1$ | N = 12 ; Chi ² = 0.05 DE=0.22 |
| Tetraglima + H ₂ O | $\beta = 76.0 \pm 9.5$ | $\Gamma_{\text{sat,RT}} = 9.9 \pm 0.5$ | N = 14 ; Chi ² = 0.45 DE=0.67 |
| p-Dioxano + H ₂ O | $\beta = 9.5 \pm 0.4$ | $\Gamma_{\text{sat,RT}} = 112.6 \pm 13.9$ | N = 11 ; Chi ² = 0.52 DE=0.72 |

En la isoterma de Langmuir la magnitud del parámetro β puede considerarse como una medida de la hidrofobicidad de la molécula. Así, el mayor valor es de triglima, seguida de diglima, lo que confirma lo encontrado aplicando la termodinámica de superficies. Se observa que todos los ajustes para ambas isotermas son de buena calidad.

Tabla 3.7 Parámetros de ajuste de las isotermas de Temkin a los datos experimentales a 25°C.

| Sistema | Pendiente B | Ordenada al origen A | DE [N] & (R) |
|-------------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Monoglisma + H ₂ O | $g/RT = -5.8 \pm 0.03$ | $\ln B = 0.65 \pm 0.0073$ | N=14 R=0.99926 DE=0.09 |
| Diglima + H ₂ O | $g/RT = -8.7 \pm 0.21$ | $\ln B = 1.15 \pm 0.04$ | N=7 R=0.99591 DE=0.72 |
| Triglima + H ₂ O | $g/RT = -8.9 \pm 0.11$ | $\ln B = 1.13 \pm 0.02$ | N=12 R=0.99757 DE=0.62 |
| Tetraglima + H ₂ O | $g/RT = -0.40 \pm 0.05$ | $\ln B = 0.85 \pm 0.01$ | N=8 R=0.99901 DE=0.26 |
| p-Dioxano + H ₂ O | $g/RT = -7.5 \pm 0.18$ | $\ln B = 1.08 \pm 0.04$ | N=11 R=0.99462 DE=0.94 |

A manera de visualizar el alcance de las isotermas calculadas, en la figura 3.12 se muestra una gráfica para G3 utilizando los resultados experimentales y ambos ajustes a los mismos datos

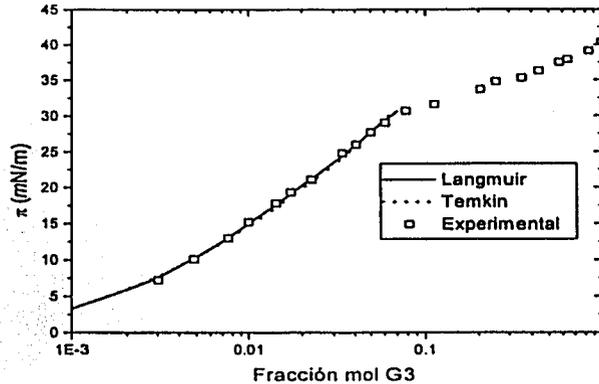


Figura 3.12 Gráfica de π vs. fracción mol para la G3 representada en escala logarítmica donde se muestra el alcance de las isothermas estudiadas.

Para el cálculo de las elasticidades, se utilizaron las ecuaciones expuestas anteriormente. En la figura 3.13 se muestra la gráfica de elasticidades de Gibbs vía Isoterma de Langmuir para los cinco sistemas de trabajo en agua en función de la fracción mol de la glima a 25°C. En esta gráfica se observa que las elasticidades de cada sistema son prácticamente líneas rectas, que el orden de estas curvas es $G3 > G2 > cG1 > G4 > G1$, y que los valores calculados van de 50 a 300 mN/m , que son magnitudes muy por encima de las encontradas en la literatura (Djabbarah et al, 1982; Malysa et al, 1995; Langevin, 2000), lo que nos permite decir que esta isoterma no genera valores adecuados para los sistemas de interés.

En contraste, las elasticidades calculadas con los ajustes de la isoterma de Temkin (figura 3.14) son de magnitudes más aceptadas. Aquí se exponen para todos los sistemas en función de la representación logarítmica de la fracción mol de la glima. Se observa que son lineales en este formato y que siguen el orden $G3 > G2 > G1 \sim G4 \sim cG1$. Este orden es similar al encontrado a la espumabilidad.

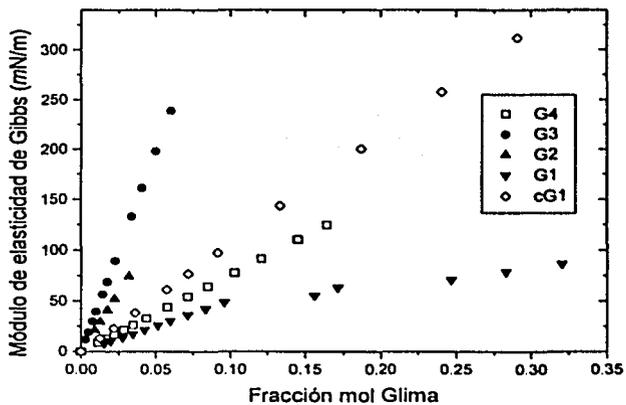


Figura 3.13 Módulos de elasticidad de Gibbs vía Isoterma de Langmuir para los sistemas de trabajo a 25°C

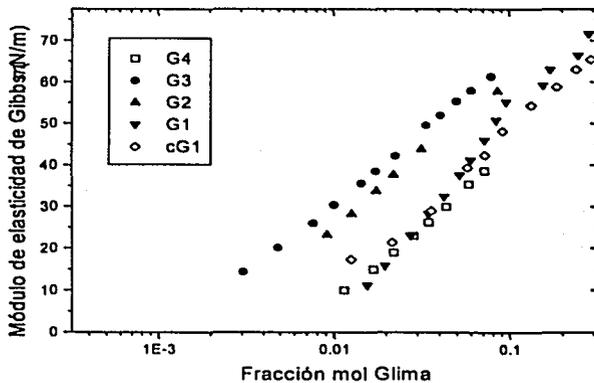


Figura 3.14 Módulos de elasticidad de Gibbs vía Isoterma de Temkin para los sistemas de trabajo a 25°C

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

1. Se confirma que para los casos G1, G2 y G3 al aumentar el peso molecular sus moléculas se tornen más activas superficialmente en la interfase líquido-vapor (ΔG_{ads} más negativo, Γ_{sat} mayor, Xop menor, mejores espumas, etc). Sin embargo, G4 es menos activa que G1. Es posible argumentar que esto se debe a que este sistema nunca alcanza la saturación superficial porque en su molécula la "porción" alquílica es importante pero también el número de oxígenos ("porción hidrofílica") que posee y, tal vez, a nivel molecular se lleve a cabo una competencia entre ambas. Cabe resaltar que no se efectuó un análisis de dispersión de pesos moleculares para G4 donde probablemente estén compitiendo otras entidades e interfirieran en los resultados.
2. Se establece que para los sistemas estudiados, el efecto de ciclar la molécula como en el caso de G1 y su correspondiente cG1, hace que el comportamiento a nivel superficial disminuya.
3. Se obtuvo que los sistemas con las glimas G3, G2 y G1 presentan un máximo en su índice de espumabilidad (todos mayores a 6 segundos) a una composición característica en contraste con los índices de espumabilidad encontrados para los sistemas con G4 y dioxano donde son siempre menores a 2 segundos y prácticamente constantes.
4. Se corrobora que la composición donde ocurre el máximo del índice de espuma en estos sistemas es mucho menor al de la fracción mol operacional donde ocurre el máximo cambio de tensión superficial en función de la composición, confirmando así que para moléculas "anfifílicas" pequeñas no existe una correlación entre estas composiciones
5. Se encontró que para los sistemas estudiados, los ajustes obtenidos de las isoterms de Langmuir y Temkin reproducen de manera adecuada los datos experimentales en un intervalo dado.

6. Se establece que para los sistemas de trabajo, los módulos de elasticidad de Gibbs obtenidos por la isoterma de Langmuir generan valores mayores en órdenes de magnitud a los esperados y que, en contraste, los módulos de elasticidad de Gibbs obtenidos por la isoterma de Temkin representan más adecuadamente la conducta obtenida (órdenes de magnitud de decenas).

4.2 Recomendaciones para trabajos futuros.

Completar el estudio de la conducta en solución de las glimas en agua a través de la medición de propiedades termodinámicas de bulto no medidas, como la presión de vapor y capacidad calorífica. Estos resultados pueden ayudar a entender mejor el efecto hidrofóbico de estos solutos en el agua.

Caracterizar más ampliamente la espuma transitoria formada en los sistemas de estudio a través de la determinación del índice de espuma y otras medidas de espumabilidad en función de la temperatura, el tamaño de sus burbujas, el porcentaje de liquido y gas en el sistema, el grosor de la lamela, el tiempo de colapso de la espuma en total, el cambio de presión durante el colapso, etc.

Medir o calcular parámetros dinámicos superficiales reológicos (elasticidad y viscosidad dilatacionales) y de adsorción (tensión superficial dinámica), así como dinámicos de bulto (viscosidad dinámica y cinemática) en los sistemas estudiados para ayudar a explicar mejor la conducta de la espuma transitoria obtenida.

Ampliar los estudios realizados en la medición superficial y de bulto de sistemas similares como soluciones acuosas de éteres corona y otras familias de éteres, o bien en sistemas ternarios que contengan estos y/o las glimas para confirmar los resultados generados en ésta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamson AW, Gast A Physical Chemistry of Surfaces 6a ed. Wiley Interscience (1997).
- Barnes AC, Bleze TWN, Enderby JE, Leyte JC "Dynamics of water in the poly(ethylene oxide) hydration shell - a quasi-elastic neutron-scattering study" *Journal of Physical Chemistry* (1994) 98, 44: 11527-11532
- Bedrov D, Borodin O, Smith GD. "Molecular dynamics simulation of 1,2-dimethoxyethane/water solutions." *Journal of Physical Chemistry B* (1998) 102, 47: 9565-9570
- Begum R, Matsuura H "Conformational properties of short poly(oxyethylene) chains in water studied by IR spectroscopy" *Journal. of the Chemical Society-Faraday Transactions* (1997) 93; 21: 3839-3848
- Begum R, Yonemitsu T, Matsuura H "Conformational behaviour of cyclic and open-chain poly(oxyethylene) compounds in water studied by infrared spectroscopy" *Journal of Molecular Structure* (1998) 447;1-2: 111-117
- Beneventi D, Carre B, Gandini A "Role of surfactant structure on surface and foaming properties" *Colloids and Surfaces A* (2001), 189: 65-73
- Bernal P, Bunn A Logan J, McCluan J. "Apparent molar volumes and adiabatic compressibilities of crown ethers and glymes in aqueous solutions at various temperatures." *Journal of Solution Chemistry* (2000) 29; 7: 651-665
- Bernal P, McCluan J. "Apparent molar volumes and adiabatic compressibilities of crown ethers and glymes in H₂O & D₂O at 25°C." *Journal of Solution Chemistry* (2001) 30; 2: 119-131
- Bleze AC, Barnes CJM, Huige JE, Enderby, Leyte JC. "Distribution of water around poly(ethylene oxide)" *Journal of Physical Chemistry* (1994) 98; 26: 6568-6576
- Bikerman JJ "The unit of foaminess" *Transactional Faraday Society* (1938) 34: 634-638
- Bikerman JJ Foams Springer-Verlag (1973)
- Biros J, Pouchly J, Zivny A. "A calorimetric investigation of interactions in aqueous solutions of poly(oxyethylene) Heats of mixing of oligomeric models." *Makromol Chemisty* (1987) 188; 2: 379-94
- Blandamer MJ, Davis MI, Douh ret G, Reis JC. "Apparent molar isentropic compressions and expansions of solutions" *Chemical Society Reviews* (2001) 30: 8-15
- Blandamer MJ. "Equilibrium, frozen, excess and volumetric properties of dilute solutions" *Chemical Society Reviews* (1998) 27: 73-83
- Branca C, Faraone A, Magazu S, Maisano G, Migliardo P, Villari V. "Polyethylene oxide: a review of experimental findings by spectroscopic techniques" *Journal of Molecular Liquids* (2000) 87; 1: 21-68

- Briels WJ, Leuwerink F. "Diffusive motions in liquid 18-crown-6" *Journal of Chemical Physics* (1997) 106; 19: 8140-8148
- Cabani S, Lepori I, Conti G. "Volumetric properties of aqueous-solutions of organic compounds" *Journal of Physical Chemistry* (1972) 76;9: 1338-1339
- 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* pags 180-188 Academic Press (1969).
- Conesa A, Shen S, Coronas A. "Liquid densities, kinematic viscosities, and heat capacities of some ethylene glycol dimethyl ethers at temperatures from 283.15 to 423.15 K" *International Journal of Thermophysics* (1998) 19; 5: 1343-1358
- Couper A "Surface tension and its measurement" en *Physical Methods of Chemistry 2nd ed. Vol IX Determination of surface properties*, Rossiter BW, Baetzold RC (eds.) Wiley Interscience (1993)
- Couper A "Thermodynamics of surfactant solutions" en Tadros TF (ed.) *Surfactants* Academic Press, pags. 19-52 (1984)
- Czarnecki J, Malysa K, Pomianowski A "Dynamic frothability index" *Journal of Colloid Interface Science* (1982) 86 ;2: 570-572
- Daghetti A, Trasatti S, Zagorska I, Koczorowski M. "Adsorption of dialkyl ethers of ethylene glycol (dialkoxyethane) at the free surface of water and at the mercury-water interface." *Electrochimica Acta* (1988) 33; 12: 1705-11.
- Danov KD, Kolev VL, Kralchevsky PA, Broze G, Mehreteab A "Adsorption kinetics of ionic surfactants after a large initial perturbation. Effect of surface elasticity" *Langmuir* (2000) 16, 6: 2942-2956
- D'Aprano A, Donato ID, Caponetti E, Agrigento V. "Viscosity studies of solutions of water in n-aliphatic alcohols at various temperatures" *Journal of Solution Chemistry* (1979) 8: 793-800
- Del Valle K. Propiedades superficiales de sistemas binarios alcanonitrilo o alcohol en agua o formamida Tesis licenciatura, Fac. Química, UNAM (2002)
- Dohnal V, Roux AH, Hynek V. "Limiting partial molar excess enthalpies by flow calorimetry: some organic solvents in water" *Journal of Solution Chemistry* (1994) 23; 8: 889-900
- Domingo X, Fiquet L, Meijer H "Foam ability/stability of surfactants : CESIO working group test methods for surfactants - Report R1-90" *Tenside, Surfactants, Detergents* (1992) 29; 1: 16-22
- Douheret G, Davis MI, Hernandez ME, Flores H. "Excess Molar Volumes of Some Polyether + Water Systems." *Journal of Indian Chemical Society* (1993) 70 : 395-401

- Engkvist O, Astrand PO, Karlstrom G "Intermolecular potential for the 1,2-dimethoxyethane-water complex" *Journal of Physical Chemistry* (1996) 100; 17: 6950-6957
- Engkvist O, Karlstrom G. "A Monte Carlo simulation study of the temperature dependence for the conformation distribution of 1,2-dimethoxyethane in water" *Journal of Chemical Physics* (1997) 106; 6: 2411-2417
- Esseffar M, El MM, Abboud JL, Elguero J, Liotard D. "AM1 theoretical study of the proton affinity of cyclic (crown ethers) and noncyclic (glymes) polyethers" *Canadian Journal of Chemistry* (1991) 69; 12: 1970-5
- Esteve X, Patil KR, Fernandez J, Coronas A. "Prediction of density and excess volume for the ternary mixture: " *Journal of Chemical Thermodynamics* (1995) 27;3: 281-92
- Evans DF, Wennerstrom H. The colloidal domain. Where physics, chemistry, biology, and technology meet pages 24-33 VCH Pub. Inc. New York, E.U.A. (1994).
- Fukuhara K, Tachikake M, Matsumoto S, Matsuura H. "Raman-spectroscopic study of the hydrates of 18-crown-6" *Journal of Physical Chemistry* (1995) 99; 21: 8617-8623
- Fukushima K, Ito M, Sakurada K, Shiraishi S. "Raman spectral change of crown ethers and related polyethylene glycol dialkyl ethers due to accommodation of water." *Chemistry Letters* (1988) 2: 323-326
- Gibbs JW Collected Works vol. 1, Dover Publishing Co. Inc, New York pag 301 (1961).
- Glasstone S. Tratado de Química Física cap. VII El estado líquido pág. 434-473 Aguilar Pub. Madrid Es. (1981)
- Gniazdowska E, Narbutt J "Hydration of dioxalkanes in aqueous solutions" *Journal of Molecular Liquids* (2000) 84; 3: 273-278
- Goates JR, Sullivan RJ. "Thermodynamic properties of the System Water-p-Dioxane" *Journal of Physical Chemistry* (1958) 62; 2: 188-190
- Goutev N, Ohno K, Matsuura H. "Raman spectroscopic study on the conformation of 1,2-dimethoxyethane in the liquid phase and in aqueous solutions" *Journal of Physical Chemistry A* (2000) 104; 40: 9226-9232
- Grayson M, Eckroth D. "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd ed., 9 pag. 11-18 John Wiley and Sons New York, USA (1980)
- Hiemenz PC, Rajagopalan R. Principles of Colloid and Surface Chemistry Marcel Dekker, USA (1997).
- Hiraoka M Crown compounds. Their characteristics and applications Elsevier, USA (1982).
- Hovorka F, Schafer RA, Dreisbach D. "The System Dioxane + Water" *Journal of American Chemical Society* (1936) 58: 2264-2267

- I.U.P.A.C. Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances "Atomic Weights of The Elements 1991" *J.Phys.Chem.Ref.Data* 22, 1571-1584 (1994).
- Jagannadh B, Jagarlapudi AR, Sarma P. "Searching the Conformational Space of Cyclic Molecules: A Molecular Mechanics and Density Functional Theory Study of 9-Crown-3" *Journal of Physical Chemistry A* (1999) 103: 10993-10997
- Jiménez E, Cabanas M, Segade L, Garcia-Garabal S, Casas H. "Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures" *Fluid Phase Equilibra* (2001) 180: 151-164
- Kahlweit M, Busse G, Jen J. "Adsorption of amphiphiles at water/air interfaces" *Journal of Physical Chemistry* (1991) 95: 5580-5586.
- Kertes AS, Gutmann H. "Surfactants in organic solvents : The physical chemistry of aggregation and micellization" en Matijevic E(ed.) Surface and Colloid Science. Vol. 8 cap. 3 pags. 193-295 John Wiley & Sons (1976)
- Khosla P, Krishnan C, Elliott JR, Berty J. "Binary and multicomponent vapor-liquid equilibria of synthesis gas components, methanol and water with tetra ethylene glycol dimethyl ether (tetraglyme)." *Journal of Molecular Chemical Engineering Community* (1991), 102: 35-46
- Kitchener JA "Foams and Free Liquid Films" en Recent Progress in Surface Science Vol. I. pags. Academic Press (1964).
- Kiyohara O, Perron G, Desnoyers JE. "Volumes and heat-capacities of dimethylsulfoxide, acetone, and acetamide in water and of some electrolytes in these mixed aqueous solvents" *Canadian Journal of Chemistry* (1975) 53, 21: 3263-3268
- Kowall T, Geiger A. "Molecular-dynamics simulation study of 18-crown-6 in aqueous-solution" *Journal of Physical Chemistry* (1994) 98; 24: 6216-6224
- Kowall T, Geiger A. "Molecular-dynamics simulation study of 18-crown-6 in aqueous-solution" *Journal of Physical Chemistry* (1995) 99; 15: 5240-5246
- Krumbeck M, Schulz S. "Excess enthalpies of binary polar mixtures." *Thermochimica Acta* (1989) 151: 109-30.
- Ku HC, Tu CH. "Densities and viscosities of seven glycol ethers from 288.15 K to 343K". *Journal of Chemical Engineering Data* (2000) 45; 2: 391-394
- Langevin D "Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties" *Advanced Colloid Interface Science.* (2000),88: 209-222
- Lavi P, Marmur A "Adsorption Isotherms for Concentrated Aqueous-Organic Solutions (CAOS)" *Journal of Colloid and Interface Science* (2000) 230, 107-113

- Leuwerink FT, Briels W. "Dielectric constant and structure of liquid 18-crown-6 calculated from molecular dynamics simulations" *Journal of Physical Chemistry B* (1997) 101; 6: 1024-1034
- Lyklema J Fundamentals of Interface and Colloid Science Volume III Liquid-Fluid Interfaces Academic Press (2000)
- Lopez ER, Garcia J, Legido JL, Coronas A, Fernandez J. "Experimental and predicted excess enthalpies of the 2,2,2-trifluoroethanol-water-tetraethylene glycol dimethyl ether ternary system using binary mixing data." *Journal of the Chemical Society- Faraday Transactions*(1995) 91; 14: 2071-9
- Machida K, Miyazawa T. "Infrared and Raman spectra of polyethyleneglycol dimethylethers in the liquid state" *Spectrochimica Acta* (1964) 20; 12: 1865-1873
- Magid L. "Solvent effects on amphiphile aggregation" en Mittal KL (ed.) Solution Chemistry of Surfactants Vol. I pags. 427-453 Plenum Press (1979).
- Malysa K, Pawlikowska-Czubak J. "Frothability and surface elasticity of aqueous-solutions of some frothers" *Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences-Serie des Sciences Chimiques* (1975) 23;5: 423-427
- Malysa K, Lunkenheimer K, Miller R, Hempt C. "Surface elasticity and dynamic stability of wet foams" *Colloids Surface* (1985) 16; 1: 9-20
- Malysa K, Miller R, Lunkenheimer K. "Relationship between foam stability and surface elasticity forces: fatty acid solutions" *Colloids Surface* (1991) 53; 1-2: 47-62
- Marcus Y. The Properties of Solvents John Wiley and Sons, UK (1998)
- Maron SH. Fundamentos de Fisicoquímica Limusa, México (1984).
- Matsuura H, Sagawa T. "Anomalous conformational behavior of short poly(oxyethylene) chains in water" *Journal of Molecular Liquids* (1995) 65/66: 313-16
- Mcgee RI, Wallace WJ, Rataiczak RD. "Densities, Viscosities, Refractive Indexes, and Molar Refractions of the binary system Tetraethylene glycol dimethyl ether-water at 25°C" *Journal of Chemical Engineering Data* (1983) 28; 3: 305-7
- McLure IA, Pegg IL, Soares VA. "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)
- Merck, The Merck Index 12th ed., Budavari S (ed) Whitehouse Station, NJ, Merck (1996)
- Miyazaki Y, Matsuura H. "Hydration of cyclic Oligo(oxyethylene) Compounds. Ultrasonic Velocities and Compressibilities of Binary Systems of Water with 12-Crown-4, 15-Crown-5 and 18-Crown-6" *Chemical Society of Japan* (1991) 64; 1: 288-290

- Muhammad AS, Shamim AM, Shamsuddin A, Mohammad HU. "Viscosities of Aqueous Solutions of Dimethylsulfoxide, 1,4-Dioxane and Tetrahydrofuran" *Physics and Chemistry of Liquids*, An International Journal 2000.
- Nickolov ZS, Ohno K, Matsuura H. "FTIR-ATR studies of the hydration of 15-crown-5 and 18-crown-6 in aqueous solutions" *Journal of Physical Chemistry* (1999) 103; 37: 7544-7551
- Nishioka GH, Ross S, Kornbrekke RE. "Fundamental methods for measuring foam stability" en Prud'homme RK, Kahn SA (eds.) Foams: Theory, Measurements and Applications Surfactant Science Series Vol 57 pags 275-285 Marcel Decker (1996).
- Olive F, Patil KR, Fernandez J, Coronas A. " Excess volumes and viscosities of the ternary system water-trifluoroethanol-tetraethylene glycol dimethyl ether at 303.15K." *Thermochimica Acta* (1995) 259;1: 57-70
- Pal A, Singh YP. "Viscosity in water plus ethylene glycol dimethyl, plus diethylene glycol dimethyl, plus triethylene glycol dimethyl, and plus tetraethylene glycol dimethyl ethers at 298.15 K" *Journal of Chemical Engineering Data* (1996) 41; 5: 1008-1011
- Patil KJ, Pawar RB, Gokavi GS "Studies of partial molar volume of 18-Crow-4 in water at 25°C" *Journal of Molecular Liquids* (1998) 75: 143-148
- Patil KJ, Kirschgen TM, Holz M, Zeidler MD. "Nuclear magnetic relaxation studies for investigating the hydration of 15-crown-5 and 18-crown-6 ethers in aqueous and aqueous salt solutions" *Journal of Molecular Liquids* (1999) 81;3: 201-212
- Patil K, Pawar R "Near-infrared spectral studies for investigating the hydration of 18-crown-6 in aqueous solutions" *Journal of Physical Chemistry B* (1999) 103; 12: 2256-2261
- Patil KJ, Pawar RB, Patil PD. "The studies of viscosity behaviour in aqueous 18-crown-6 solutions at 25°C" *Journal of Molecular Liquids* (2000) 84; 2: 223-233
- Pelc HW, Hempelmann R, Prager M, Zeidler MD. "Dynamics of 18-Crown-6 Ether in Aqueous Solution Studied by Quasielastic Neutron Scattering" Berlin Bunsenges Physical Chemistry (1991) 95; 5: 592-598
- Pineiro A, Brocos P, Amigo A, Gracia-Fadrique J, Lemus MG "Extended Langmuir Isotherm for Binary Liquid Mixtures" *Langmuir* (2001) 17, 14: 4261-4266.
- Pingale SS, Gadre SR, Bartolotti L. "Electrostatic insights into the molecular hydration process: A case study of crown ethers" *Journal of Physical Chemistry A* (1998) 102 ;49: 9987-9992
- Pugh R "Foaming, Foam Films, Antifoaming and Defoaming" *Adv. Colloid Interface Sc.* 64, 67-142 (1996)
- Prins A, van Kalsbeek HK "Foaming behaviour and dynamic surface properties of liquids" *Curent Opinion Colloid Interface.* (1998) 3: 639-642
- Prud'homme RK, Kahn SA Foams: Theory, Measurements and Applications, Surfactant Science Series Vol 57 Marcel Decker (1996)

- Reis JCR. "New thermodynamic relations concerning apparent molar isentropic compression and apparent and partial isentropic compressibilities" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* (1998) 94; 16: 2385-2388
- Resenos HN. Volumen Molar Aparente de anfilos C4En en solventes polares no acuosos. Tesis licenciatura, Fac. Química, UNAM (2000)
- Riddick JA, Bunger WB, Sakano TK Organic solvents : physical properties and methods of purification 4a ed. New York, Wiley (1986)
- Robert M, William JR, Raymond DJ. "Densities, viscosities, refractive indexes, and molar refractions of the binary system tetraethylene glycol dimethyl ether-water at 25°C." *Journal of Chemical Engineering Data* (1983) 28; 3: 305-307
- Rosen MJ Surfactants and Interfacial Phenomena pp. 65-69, 90-93 & 154-155, Wiley-Interscience (1989)
- Ross S, Nishioka G "Foaminess of binary and ternary solutions" *Journal of Physical Chemistry* (1975) 79: 1561-1565
- Ross S, Suzin Y. "Measurement of dynamic foam stability" *Langmuir* (1985) 1;1: 145-149
- Rowe RC, Mckillop AG. "Molecular weight dependence of the heats of hydration of some oligomeric ethylene oxides and their methoxyl derivatives" *Journal of Apply Polymer Science* (1993) 50; 2: 321-326
- Rusanov AI, Krotov VV, Nekrasov AG. "New methods for studying foams: Foaminess and foam stability" *Journal of Colloid Interface Science* (1998) 206; 2: 392-396
- Sallaja D, Raju KN, SanthaDevi GS, Subbarangaiah K. " Ultrasonic behaviour of aqueous solutions of polyethylene glycols on the temperature of adiabatic compressibility minimum of water" *European Polymer Journal* (1998) 34; 7: 887-890
- Salas BE. Relación entre la solubilidad y la estabilidad de espumas transitorias en sistemas binarios alcoxialcohol o 1,2-Diol + Alcano. Tesis licenciatura, Fac. Química, UNAM (2001)
- Sastry S. "Water structure - Order and oddities" *Nature* (2001), 409; 6818: 300-301
- Schram LL The Language of Colloid and Interface Science : A Dictionary of Terms American Chemical Society (1993).
- Smith S, Wiseman P, Boudreau L, Marangoni G, Palepu R. "Effect of microheterogeneity on bulk and surface properties of binary mixtures of polyoxyethylene glycol monbutyl ethers with water" *Journal of Solution Chemistry* (1994) 23: 2022-20228
- Solis G. Estabilidad de la espumas transitoria formado por dioles en agua a 25°C. Tesis licenciatura, Fac. Química, UNAM (2002)

- Tanaka Y , Ohta K, Kubota H, Makita T "Viscosity of aqueous solutions of 1,2-ethanediol and 1,2-propanediol under high pressures" *International Journal of Thermophysics* (1998)9: 511-522
- Trouw F, Bedrov D, Borodin O. "Diffusion in aqueous solutions of 1,2-dimethoxyethane" *Journal of Chemical Physics* (2000) 261 ; 1/2: 137-148
- Tsujii K Surface Activity Academic Press, USA (1998).
- Tuinier R, Bisperink CGJ, Van den Berg C, Prins A "Transient foaming behavior of aqueous alcohol solutions as related to their dilational surface properties" *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 327-334 (1996)
- Wahab SA, Matsuura H. "Temperature dependence of the anomalous conformational behavior of a short-chain poly(oxyethylene) in water studied by Raman spectroscopy" *Chemistry Letters* (2001); 3: 198-199
- Wallace WJ, Mathews AL. "Densities, Refractive Indices, Molar Refractions, and Viscosities of ethylene glycol dimethyl ether-water solutions at 25°C" *Journal of Chemical Engineering Data* (1963) 8; 4: 496-498
- Wallace WJ, Shephard CS, Underwood C. "Densities Refractive indices Molar Refractions Viscosities and Dielectric constants of Triethylene glycol dimethyl ether-water solutions at 25°C" *Journal of Chemical Engineering Data* (1968) 13; 1: 11-14
- Wallace WJ, Vellenga TJ "Heat of mixing of water and Diethylene glycol dimethyl ether" *Journal of Chemical Engineering Data* (1971) 16; 3: 331-332
- Walthermo A, Claesson PM, Simonsson S, Manev E, Johansson I, Bergeron V. "Foam and Thin-Liquid-Film Studies of Alkyl Glucoside Systems" *Langmuir* (1996) 12: 5271-5278
- Wang H, Borguet E, Yan ECY, Zhang D, Gutow J, Eisenthal KB. "Molecules at liquid and solid surfaces" *Langmuir* (1998) 14; 6: 1472-1477
- Wantke K, Malysa K, Lunkenheimer KA. "Relation between dynamic foam stability and surface elasticity" *Colloid Surface A* (1994) 82; 2: 183-191
- Weber F, Toner JL, Goldberg I. Crown Ethers and Analogous John Wiley and Sons UK (1989)
- Weaire D, Hutzler S The physics of foams Clarendon Press (1999)
- Wilson AJ. "Experimental techniques for the characterization of foams" en Prud'homme RK, Kahn SA (eds.) Foams: Theory, Measurements and Applications Surfactant Science Series Vol 57 pages 243-274 Marcel Decker (1996).
- Zagorska I, Koczorowski Z, Trasatti S "Surface and interfacial behavior of isomeric butanediols" *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1994) 366,1/2: 211-218
- Zana R. "Micellization of amphiphiles" *Colloid Surface A* (1997)123:27-35

- Zhang D, Gutow JH, Elsenthal KB. "Structural phase transitions of small molecules at air/water Interfaces" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* (1996) 92; 4: 539-543
- Zielenkiewicz W, Kullikov OV, Kulis-Cwikla I. "Excess enthalpies and Apparent Molar Volumes of Aqueous Solutions of Crown Ethers and Cryptand (222) at 25°C" *Journal of Solution Chemistry* (1993) 22;11: 963-973
- Zivny A, Biros J, Pouchly J. "A calorimetric investigation of interactions in aqueous solution of poly(oxyethylene)." *Makromol Chemistry* (1989) 190; 6: 1345-59

APENDICE 1

Sistema: Dioxano + H₂O
T= 25 °C

Datos experimentales, ajuste isotermas de adsorción y resultados del cálculo de elasticidades superficiales

| X _{Dioxano} | σ (mN/m) | π (mN/m) | π (mN/m) Isoterma Langmuir | π (mN/m) Isoterma Temkin | Elasticidad Gibbs via Langmuir (mN/m) | Elasticidad Gibbs via Temkin (mN/m) |
|----------------------|-----------------------|--------------------|---|---------------------------------------|--|---|
| 0.000 | 72.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.012 | 63.4 | 8.7 | 8.4 | 8.5 | 13.4 | 17.4 |
| 0.022 | 61.4 | 10.7 | 11.7 | 11.7 | 23.1 | 21.4 |
| 0.036 | 57.6 | 14.5 | 15.4 | 15.1 | 38.6 | 29.0 |
| 0.057 | 52.4 | 19.7 | 19.1 | 18.7 | 61.6 | 39.4 |
| 0.072 | 50.9 | 21.2 | 21.0 | 20.5 | 77.1 | 42.4 |
| 0.091 | 48.0 | 24.1 | 23.1 | 22.6 | 98.0 | 48.2 |
| 0.134 | 44.9 | 27.2 | 26.4 | 26.1 | 143.7 | 54.4 |
| 0.187 | 42.7 | 29.4 | 29.4 | 29.3 | 200.3 | 58.8 |
| 0.241 | 40.6 | 31.5 | 31.7 | 31.9 | 257.8 | 63.0 |
| 0.291 | 39.4 | 32.7 | 33.5 | 34.0 | 311.8 | 65.4 |
| 0.332 | 38.0 | 34.1 | | | | |
| 0.366 | 37.1 | 35.0 | | | | |
| 0.396 | 36.9 | 35.2 | | | | |
| 0.429 | 36.1 | 36.0 | | | | |
| 0.463 | 36.0 | 36.1 | | | | |
| 0.511 | 35.8 | 36.3 | | | | |
| 0.550 | 35.4 | 36.7 | | | | |
| 0.596 | 34.5 | 37.6 | | | | |
| 0.664 | 34.3 | 37.8 | | | | |
| 0.771 | 34.1 | 38.0 | | | | |
| 0.840 | 33.8 | 38.3 | | | | |
| 0.914 | 33.5 | 38.6 | | | | |
| 1.000 | 32.7 | 39.4 | | | | |
| $\delta X < 0.001$ | $\delta \sigma < 0.1$ | $\delta \pi < 0.1$ | DE=0.7196 | DE=0.9429 | | |

Sistema: Monoglina + H₂O
T = 25 °C

Datos experimentales, ajuste isotermas de adsorción y resultados del cálculo de elasticidades superficiales

| X_{G1} | σ (mN/m) | π (mN/m) | π (mN/m) Isoterma Langmuir | π (mN/m) Isoterma Temkin | Elasticidad Gibbs vía Langmuir (mN/m) | Elasticidad Gibbs vía Temkin (mN/m) |
|---------------------|-----------------------|--------------------|---|---------------------------------------|--|--|
| 0.0000 | 72.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.0155 | 66.7 | 5.6 | 6.8 | 6.1 | 7.8 | 11.2 |
| 0.0196 | 64.4 | 7.9 | 8.4 | 8.0 | 9.9 | 15.8 |
| 0.0275 | 60.8 | 11.5 | 11.1 | 11.2 | 13.9 | 23.0 |
| 0.0346 | 58.2 | 14.1 | 13.4 | 13.6 | 17.5 | 28.2 |
| 0.0424 | 56.1 | 16.2 | 15.6 | 16.0 | 21.4 | 32.4 |
| 0.0515 | 53.5 | 18.8 | 18.1 | 18.5 | 26.0 | 37.6 |
| 0.0599 | 51.7 | 20.6 | 20.1 | 20.5 | 30.2 | 41.2 |
| 0.0716 | 49.3 | 23.0 | 22.7 | 23.0 | 36.2 | 46.0 |
| 0.0836 | 46.9 | 25.4 | 25.1 | 25.3 | 42.2 | 50.8 |
| 0.0961 | 44.7 | 27.6 | 27.5 | 27.5 | 48.5 | 55.2 |
| 0.1058 | 36.5 | 29.6 | 29.7 | 29.6 | 55.3 | 59.2 |
| 0.1113 | 33.4 | 31.6 | 32.1 | 31.9 | 63.1 | 63.0 |
| 0.1469 | 28.8 | 33.2 | 34.3 | 33.9 | 70.9 | 66.4 |
| 0.2831 | 27.9 | 35.8 | 36.3 | 35.8 | 78.7 | 71.6 |
| 0.3203 | 27.3 | 38.9 | 38.2 | | 86.5 | |
| 0.3806 | 26.5 | 40.2 | | | | |
| 0.4290 | 26.4 | 41.6 | | | | |
| 0.5093 | 26.0 | 42.9 | | | | |
| 0.7056 | 25.3 | 43.5 | | | | |
| 0.8220 | 25.0 | 44.1 | | | | |
| 1.0000 | 24.3 | 48.0 | | | | |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \sigma < 0.1$ | $\delta \pi < 0.1$ | DE=0.612 | DE=0.0990 | | |

Sistema: Diglima + H₂O
T= 25 °C

Datos experimentales, ajuste isotermas de adsorción y resultados del cálculo de elasticidades superficiales

| X_{G2} | σ (mN/m) | π (mN/m) | π (mN/m) Isotherma Langmuir | π (mN/m) Isotherma Temkin | Elasticidad Gibbs vía Langmuir (mN/m) | Elasticidad Gibbs vía Temkin (mN/m) |
|---------------------|-----------------------|--------------------|--|--|--|--|
| 0.0000 | 72.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.0091 | 60.5 | 11.6 | 11.6 | 12.2 | 21.3 | 23.2 |
| 0.0126 | 58.0 | 14.1 | 14.0 | 14.3 | 29.5 | 28.2 |
| 0.0174 | 55.2 | 16.9 | 16.6 | 16.5 | 40.8 | 33.8 |
| 0.0222 | 53.3 | 18.8 | 18.7 | 18.2 | 52.0 | 37.6 |
| 0.0317 | 50.2 | 21.9 | 21.9 | 20.9 | 74.3 | 43.8 |
| 0.0852 | 43.2 | 28.9 | | 29.5 | | 57.8 |
| 0.1143 | 40.4 | 31.7 | | 32.3 | | 63.4 |
| 0.1309 | 39.5 | 32.6 | | | | |
| 0.1529 | 38.0 | 34.1 | | | | |
| 0.1660 | 36.5 | 35.6 | | | | |
| 0.1817 | 35.4 | 36.7 | | | | |
| 0.3027 | 31.0 | 41.1 | | | | |
| 0.4431 | 29.9 | 42.2 | | | | |
| 0.7903 | 29.7 | 42.4 | | | | |
| 1.0000 | 29.0 | 43.1 | | | | |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \sigma < 0.1$ | $\delta \pi < 0.1$ | DE=0.1677 | DE=0.1829 | | |

Sistema: Triglima + H₂O
T= 25 °C

Datos experimentales, ajuste isotermas de adsorción y resultados del cálculo de elasticidades superficiales

| X_{G3} | σ (mN/m) | π (mN/m) | π (mN/m) Isoterma Langmuir | π (mN/m) Isoterma Temkin | Elasticidad Gibbs vía Langmuir (mN/m) | Elasticidad Gibbs vía Temkin (mN/m) |
|---------------------|-----------------------|--------------------|---|---------------------------------------|--|--|
| 0.0000 | 72.1 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.0030 | 64.9 | 7.2 | 7.6 | 7.7 | 12.0 | 14.4 |
| 0.0049 | 62.0 | 10.1 | 10.2 | 10.2 | 19.3 | 20.2 |
| 0.0076 | 59.1 | 13.0 | 13.1 | 12.9 | 30.1 | 26.0 |
| 0.0100 | 56.9 | 15.2 | 15.0 | 14.7 | 39.7 | 30.4 |
| 0.0143 | 54.3 | 17.8 | 17.6 | 17.2 | 56.7 | 35.6 |
| 0.0174 | 52.8 | 19.3 | 19.1 | 18.7 | 68.9 | 38.6 |
| 0.0226 | 51.0 | 21.1 | 21.2 | 20.8 | 89.6 | 42.2 |
| 0.0337 | 47.3 | 24.8 | 24.4 | 24.1 | 133.3 | 49.6 |
| 0.0407 | 46.1 | 26.0 | 26.0 | 25.8 | 161.3 | 52.0 |
| 0.0500 | 44.4 | 27.7 | 27.7 | 27.7 | 198.1 | 55.4 |
| 0.0604 | 43.1 | 29.0 | 29.3 | 29.5 | 239.1 | 58.0 |
| 0.0784 | 41.4 | 30.7 | | 32.1 | | 61.4 |
| 0.1130 | 40.5 | 31.6 | | | | |
| 0.2060 | 38.4 | 33.7 | | | | |
| 0.2540 | 37.3 | 34.8 | | | | |
| 0.3531 | 36.8 | 35.3 | | | | |
| 0.4409 | 35.8 | 36.3 | | | | |
| 0.5765 | 34.6 | 37.5 | | | | |
| 0.6424 | 34.2 | 37.9 | | | | |
| 0.8444 | 33.0 | 39.1 | | | | |
| 1.0000 | 31.7 | 40.4 | | | | |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \sigma < 0.1$ | $\delta \pi < 0.1$ | DE=0.2237 | DE=0.6218 | | |

Sistema: Tetraglima + H₂O
T= 25 °C

Datos experimentales, ajuste isotermas de adsorción y resultados del cálculo de elasticidades superficiales

| X_{G4} | σ (mN/m) | π (mN/m) | π (mN/m) Isoterma Langmuir | π (mN/m) Isoterma Temkin | Elasticidad Gibbs vía Langmuir (mN/m) | Elasticidad Gibbs vía Temkin (mN/m) |
|---------------------|-----------------------|--------------------|---|---------------------------------------|--|--|
| 0.0000 | 72.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.0114 | 67.3 | 5.0 | 6.2 | 5.2 | 8.7 | 10.0 |
| 0.0168 | 64.8 | 7.5 | 8.2 | 7.5 | 12.8 | 15.0 |
| 0.0221 | 62.8 | 9.5 | 9.8 | 9.3 | 16.7 | 19.0 |
| 0.0285 | 60.8 | 11.5 | 11.5 | 11.3 | 21.6 | 23.0 |
| 0.0348 | 59.2 | 13.1 | 12.9 | 12.9 | 26.4 | 26.2 |
| 0.0436 | 57.3 | 15.0 | 14.6 | 14.9 | 33.1 | 30.0 |
| 0.0579 | 54.6 | 17.7 | 16.8 | 17.6 | 43.9 | 35.4 |
| 0.0717 | 53.0 | 19.3 | 18.6 | 19.8 | 54.4 | 38.6 |
| 0.0851 | 51.6 | 20.7 | 20.1 | | 64.6 | |
| 0.1027 | 50.2 | 22.1 | 21.7 | | 77.9 | |
| 0.1208 | 49.2 | 23.1 | 23.2 | | 91.6 | |
| 0.1457 | 48.0 | 24.3 | 24.9 | | 110.5 | |
| 0.1642 | 47.3 | 25.0 | 26.0 | | 124.6 | |
| 0.2520 | 44.7 | 27.6 | | | | |
| 0.3041 | 42.8 | 29.5 | | | | |
| 0.3368 | 41.6 | 30.7 | | | | |
| 0.3748 | 40.6 | 31.7 | | | | |
| 0.4292 | 39.9 | 32.4 | | | | |
| 0.5168 | 38.8 | 33.5 | | | | |
| 0.6443 | 37.9 | 34.4 | | | | |
| 1.0000 | 37.0 | 35.3 | | | | |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \sigma < 0.1$ | $\delta \pi < 0.1$ | DE=0.6705 | DE=0.2311 | | |

APENDICE 2
Índice de estabilidad de espumas transitorias (Σ) y su composición (x)
Sistema: Dioxano+ H₂O
T= 25 °C

| X_{DIOXANO} | Σ (SEG) |
|----------------------------|----------------------------------|
| 0.0000 | 0.0 |
| 0.0045 | 0.0 |
| 0.0089 | 0.4 |
| 0.0133 | 0.9 |
| 0.0348 | 1.5 |
| 0.0554 | 1.5 |
| 0.0751 | 1.5 |
| 0.0940 | 1.5 |
| 0.1122 | 1.5 |
| 0.2074 | 1.6 |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \Sigma < 0.2$ |

Sistema: Monoglimala+ H₂O
T= 25 °C

| X_{G1} | Σ (SEG) |
|-----------------------|----------------------------------|
| 0.0000 | 0.0 |
| 0.0180 | 1.2 |
| 0.0443 | 2.1 |
| 0.0580 | 2.5 |
| 0.0790 | 3.9 |
| 0.1012 | 5.5 |
| 0.1128 | 6.3 |
| 0.1351 | 3.5 |
| 0.1564 | 0.9 |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \Sigma < 0.2$ |

Sistema: Diglima+ H₂O
T= 25 °C

| X_{G2} | Σ (SEG) |
|-----------------------|-----------------------|
| 0.0000 | 0.0 |
| 0.0099 | 1.9 |
| 0.0155 | 3.8 |
| 0.0202 | 4.5 |
| 0.0254 | 4.9 |
| 0.0273 | 5.8 |
| 0.0315 | 6.4 |
| 0.0332 | 6.7 |
| 0.0397 | 7.4 |
| 0.0464 | 8.0 |
| 0.0503 | 8.0 |
| 0.0576 | 7.0 |
| 0.0622 | 6.7 |
| 0.0701 | 4.8 |
| 0.0756 | 3.1 |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \Sigma < 0.2$ |

Sistema: Triglima+ H₂O
T= 25 °C

| X_{G3} | Σ (SEG) |
|-----------------------|-----------------------|
| 0.0000 | 0.0 |
| 0.0109 | 6.3 |
| 0.0136 | 7.3 |
| 0.0152 | 8.4 |
| 0.0169 | 8.5 |
| 0.0186 | 8.4 |
| 0.0208 | 7.5 |
| 0.0220 | 7.0 |
| 0.0247 | 6.4 |
| 0.0263 | 6.1 |
| 0.0283 | 4.7 |
| 0.0341 | 2.8 |
| 0.0444 | 1.2 |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \Sigma < 0.2$ |

Sistema: Tetraglima+ H₂O
T= 25 °C

| X_{G4} | Σ (SEG) |
|-----------------------|-----------------------|
| 0.0000 | 0.0 |
| 0.0121 | 1.0 |
| 0.0237 | 1.2 |
| 0.0343 | 1.6 |
| 0.0637 | 0.9 |
| 0.0738 | 0.9 |
| 0.2971 | 0.0 |
| $\delta X < 0.0001$ | $\delta \Sigma < 0.2$ |